#### Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU



# Faculté de Génie Electrique et d'Informatique

# Département d'Electronique

# Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité: Electronique

**Option**: Microélectronique

Présentée par

# M<sup>lle</sup> OUSSIDHOUM Samira

#### Sujet :

#### Elaboration et caractérisation des structures silicium poreux/silicium en vue

# d'une application photovoltaïque

Soutenue le :	10/11/2020	devant le jui	ry	y d'examen	com	oosé de	::

LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Président
BENSIDHOUM MohandOutahar	Professeur	UMMTO	Rapporteur
HOCINE Dalila	MCA	UMMTO	Co-Rapporteur
SAM Sabrina	Directrice de recherche	CRTSE, Alger	Examinatrice
TALAIGHIL Razika	Professeur	UMBB, Boumerdès	Examinatrice
ADNANE Mohamed	Professeur	USTO, Oran	Examinateur
CHAUMONT Denis	MCF - HDR	Université de Bourgogne, Dijon	Invité

# REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté de faire ce présent travail.

J'exprime vivement mes remerciements au professeur Med OuTahar Bensidhoum, vice -Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'UMMTO, d'avoir assuré la direction de cette thèse, pour la confiance qu'il a placée en moi et pour ses précieux conseils durant toute la préparation de ma thèse.

Je tiens à adresser également mes profonds remerciements à Madame Dalila HOCINE, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, d'avoir assurée la codirection de cette thèse. Je la remercie pour sa totale disponibilité, ses conseils et discussions scientifiques.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur LAGHROUCHE Mourad, Vice-Doyen à la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le jury de ma thèse.

Je tiens aussi à remercier vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail : Monsieur ADNANE Mohamed, Professeur à l'USTO Université d'Oran, Madame TALAIGHIL Razika, Professeur à l'UMB Université de Boumerdès et Madame SAM Sabrina, Directrice de recherche au Centre de Recherche En Technologie des Semi-Conducteurs Pour l'Energétique, Alger (CRTSE).

J'adresse mes vifs remerciements au Monsieur El-Bay BOURENNANE, Professeur à l'Université de Bourgogne (Dijon) ainsi qu'à Monsieur BAKIR Toufik, Maître de Conférence HDR à l'Université de Dijon, pour l'accueil chaleureux, leurs soutiens et orientations.

Je tiens à remercier Monsieur Denis CHAUMONT, Maître de Conférence HDR, du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB de l'Université de Bourgogne (Dijon), pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je le remercie sincèrement pour l'accueil chaleureux, ses conseils et encouragements ainsi que pour tous les efforts qu'il a faits pour réussir mes stages. Je remercie aussi Messieurs Nicolas GEOFFROY, Olivier HEINTZ et Eric LESNIEWSKA pour les analyses DRX, XPS, AFM, MEB/EDX. Un grand merci à Maxime GUERINEAU, Olivier HEINTZ, Nicolas POCHOLLE, Cedric CLERC et Reinaldo-Augusto CHACON-HEVIA pour leurs assistances lors des caractérisations SEM/EDX, Raman, absorption and Photoluminescence.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur Abderrahmane MOUSSI, Directeur de Recherche au CRTSE (Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique) pour son accueil au sein de son laboratoire et son assistance dans l'élaboration du silicium poreux. Je le remercie également pour les caractérisations de Réflectivité et quatre pointes effectuées au sein de son laboratoire sans oublier Mr Samir MEZIANI et Mr Sofiane CHAOUCHI pour leur aimable assistance.

Mes vifs remerciements vont aussi Madame Sam Sabrina Directrice de recherche au CRTSE (Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique) pour son

accueil chaleureux au sein de son laboratoire et qui m'a fait apprendre la pratique de fabrication du silicium poreux par voie électrochimique.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de recherche du Laboratoire de Physique et de Chimie des Matériaux (L.P.C.M) de l'Université Mouloud Mammeri, personnels et doctorants pour leur sympathie de tous les jours, leur soutien et leur accueil chaleureux pendant la réalisation d'une grande partie expérimentale de ce travail de thèse. Plus particulièrement, je remercie Docteur Salem BOUDINAR de m'avoir porté aide, assistance et encouragements pendant la période de travail au sein l'équipe L.P.C.M dont il fait partie. Je lui souhaite une très grande réussite personnelle et professionnelle.

Je suis profondément reconnaissante à la Faculté de Génie Electrique et Informatique de l'UMMTO pour le financement de ce travail de thèse.

Enfin, grand merci à tous les collègues : doctorants et enseignants du Laboratoire LATAGE ainsi que les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens, grand merci.

Introduction générale	11	
I. Etat de l'art sur les matériaux utilisés		
I.1. Contexte énergétique	15	
I.2. La cellule photovoltaique en silicium	16	
I.2.1 Rayonnement solaire	16	
I.2.2 L'effet photovoltaïque	17	
I.2.3 Cellule solaire	17	
a. Les semi-conducteurs	18	
b. Jonction PN	18	
c. Modélisation électrique d'une cellule solaire	20	
d. les pertes limitant le rendement de conversion	23	
e. Méthodes d'amélioration des performances des cellules solaires	23	
I.3. Le silicium comme matériau de base dans les cellules solaires	25	
I.3.1. Description générale de silicium	25	
I.3.2. Différents types de silicium	26	
I.3.3. Le silicium poreux	28	
a. Historique	29	
b. Caractéristiques de silicium poreux	29	
c. Les différentes méthodes d'élaboration du silicium poreux	32	
d. Les Propriétés du silicium poreux	35	
e. Les domaines d'application du silicium poreux	39	
I.3.4. L'oxyde de titane TiO <sub>2</sub>	40	
a. La Structure cristalline de dioxyde de titane	41	
b. Les Propriétés du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	43	
I.3.5. L'oxyde de bismuth Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	
a. Les phases d'oxyde de bismuth	45	
b. Les propriétés d'oxyde de bismuth Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46	
c. Les domaines d'applications de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	
Conclusion	47	
II. Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation		
employées		
Introduction	49	
II.1. Processus d'élaboration du silicium poreux	49	
II.1.1Méthode Stain etching	49	
II.1.2Voie électrochimique	50	
II.1.3 Préparation et nettoyage des échantillons	51	
<b>II.2</b> Techniques expérimentales de dépôts de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et TiO <sub>2</sub> employées 5		
<b>II.2.1 Dépôt de nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le silicium poreux</b>		
a. Dispositif expérimental et mode de dépôt électrochimique 52		
b. Composition de la solution utilisée		
<b>II.2.2 Dépôt de nanoparticules de</b> TiO <sub>2</sub> <b>sur le silicium poreux</b>	55	
a. Conditions expérimentales de dépôt 55		

# Sommaire

II.3. Les techniques de caractérisations utilisées	
II.3. 1Techniques de caractérisation morphologiques et physico-chimiques	55
a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
b. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	57
c. La spectroscopie a force atomique AFM	57
II.3. 2Techniques de caractérisation structurale	58
a. Diffraction de rayon X (DRX)	59
b. Spectroscopie Raman	60
c. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)	61
II.3.3 Techniques de caractérisation optiques	62
a. spectrophotomètre (UV-Vis-NIR)	62
h. Réflectivité	63
c. spectroscopie photoluminescence (PL)	64
Conclusion	65
III. Résultats de caractérisation du silicium poreux (PSi) élaboré	
Introduction	67
III 1 Caractérisation des échantillons élaborés par voie chimique (PSi1)	
III.1. Caractérisation des conunctions embores par voie chimique (1911) III.1.1. Caractérisation structurale des échantillons élaborés par voie chimique	67
(PSi1)	0.
$\Delta$ nalyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	67
h La spectroscopie Raman	68
III 1 2 Caractárisation morphologique du silicium persuy (PSi1)	60
Der Spectroscopie Electropique à Palee (MEP)	60
a. Pai Spectroscopie Electronique à Balae (MEB)	60
UL 1.2 Comptéries sharing de files de silision server PS:1	09 71
III.1.3 Caracterisation physico-chimique des films du silicium poreux PS11	/1
III.1.4 Caracterisation optique des films du silicium poreux elabore par vole	/1
chimique (PS11)	70
a. Mesure d'absorption et de reflexion	72
b. La spectroscopie de photoluminescence	73
III.2 Caractérisation des échantillons élaborés par voie électrochimique (PSi2)	74
III.2.1 Caractérisation structurale des échantillons élaborés par voie	74
électrochimique (PSi2)	
a. Analyses DRX	74
b. La spectroscopie Raman	75
III.2.2 Morphologie du silicium poreux élaboré par méthode électrochimique	76
a. Caractérisation du silicium poreux (PSi2) par microscopie électronique	
à balayage	76
b. Caractérisation du silicium poreux (PSi2) par microscopie à force	
atomique	79
III.2.3 Caractérisation optique de silicium poreux élaboré par voie	
électrochimique PSi2	80
a. Mesures d'absorption	80
b. Analyse par spectroscopie de photoluminescence	81
Conclusion	82

IV. Résultats de caractérisation des échantillons de TiO <sub>2</sub> /PSi et Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PSi élaborés	84		
Introduction			
IN 1 Lo atmostrano DS://T:O. noncomistallin	85		
IV.I La structure PSI/ IIO2 nanocristanin	0J 05		
IV.1.1 Caracterisation structurale par diffraction des rayons X (DKX)	85		
<b>IV.1.2</b> Caracterisations physico-chimique de la structure $PS1/11O_2$	07		
nanocristallin (EDX)	8/		
IV.1.3 Caractérisations morphologique de la structure PSi /TiO <sub>2</sub>	88		
nanocristallin			
a. Caractérisation morphologique avec le microscope électronique à balayage (MEB)	88		
b. Caractérisation morphologique avec le microscope à force atomique (AFM)	89		
IV.1.4 Caractérisations optiques de la structure PSi /TiO <sub>2</sub> nanocristallin	91		
a. Caractérisation par photoluminescence	91		
b. Mesures d'absorption par spectroscopie UV-Vis	92		
IV.2 La structure PSi /Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticules	93		
IV.2.1 Caractérisations structurales de la structure PSi /Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticules	93		
a. Caractérisations structurale par diffraction des rayons (DRX)	93		
h. Résultats des analyses XPS	94		
c Spectre Raman de la structure PSi /Ri2O2	96		
IV 2.2. Caractérisations physico-chimiques de la structure PSi /Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (EDX)	97		
IV 2.3 Caractérisations morphologiques de la structure PSi /Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98		
nononorticulo	70		
a Caractárisation morphologique par microscopie électropique à balavage	98		
(MEB)	70		
b. Caractérisation microstructurale par microscopie à force atomique	98		
(AFM)	10		
IV 2.4 Caractérisations ontiques de la structure PSi/ Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nanonarticules	100		
a Mesures	100		
ráflactivitá	100		
h Mesures d'absorntion	101		
c Snactrosconia da nhotoluminascanco	102		
Conclusion	102		
Conclusion générale			
Conclusion generale			
References bibliographique			

# Liste des figures

# Chapitre I

Figure I.1.	Evolution de la consommation énergétique mondiale des différentes énergies	14
Figure I.2.	Définition de l'Air Masse, le spectre solaire AM0 et AM 1.5	15
Figure I.3.	Cellule photovoltaïque	16
Figure I.4.	Diagramme de bandes d'énergie de la jonction PN à l'équilibre thermodynamique après et avant contact	18
Figure I.5.	Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	18
Figure I.6.	Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale	19
Figure I.7.	Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle.	19
Figure I.8.	Caractéristique courant tension J (V) d'une cellule PV	20
Figure I.9.	Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium avec les méthodes d'amélioration du rendement couramment utilisé.	23
Figure I.10.	Structure de la maille de diamant du silicium	24
Figure I.11.	Structure de bandes d'énergie de silicium	25
Figure I.12.	Plaque de silicium multicristallin élaborée au de centre de recherche CRTSE.	26
Figure I-13.	Images MET de Si (a) nano- (b) méso- et (c) macroporeux	28
Figure I-14.	Vue en tranche d'une couche du Si poreux élaborée par voie électrochimique	29
Figure I.15.	Schéma de la cellule utilisée lors de la dissolution chimique de Si.	31
Figure I.16.	Cellule d'anodisation (a) à simple réservoir, (b) à double réservoirs [56]	32
Figure I.17.	Illustration du mécanisme de l'attaque de la couche Si-H par les ions F <sup>+</sup> et l'apport de trou [58].	33
Figure I.18.	Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si et libération d'atomes d'hydrogène sous forme gazeuse.	33
Figure I.19.	Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si et libération d'atomes d'hydrogène sous forme gazeux.	34
Figure I.20.	Paramètres influents sur la morphologie, la forme, la taille et la profondeur des pores.	35
Figure I.21. Figure I.22.	Spectroscopie PL pour silicium p et n orientés (100) et (111) [64,65]. Spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux de porosités voisines réalisés à partir de substrats de types P et P <sup>+</sup> , comparés à celui du silicium massif (en trait plein) [67].	36 38
Figure I.23. Figure I.24.	Structure de la phase rutile du TiO <sub>2</sub> . Structure de la phase anatase du TiO <sub>2</sub>	41 42

Figure I.25.	Structure de la phase brookite du TiO <sub>2</sub> .	42
Figure I.26.	Transmission et Absorbance du dioxyde de titane [89].	43
Figure I.27.	Schéma de la maille cristalline de la phase $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	45
Figure I.28.	Conductivité des différentes phases de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fonction de la température	45
Chapitre II		
Figure II.1.	Dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration du PSil par stain- etching.	49
Figure II.2.	Dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration du PSi par voie électrochimique [100]	50
Figure II.3.	Schéma réel de la cellule d'anodisation utilisée (à droite), schéma du montage potentiostatique à trois électrodes utilisé lors de nos expériences (à gauche).	52
Figure II.4.	Photographie de l'installation MOCVD (labo ICB)	53
Figure II.5.	Microscope électronique à Balayage utilisé (JOEL. JSM 6500F).	55
Figure II.6.	Photographie du microscope électronique à balayage/EDX utilisé.	56
Figure II.7.	Microscope à Force Atomique utilisé AFM (de l'ICB).	57
Figure II.8.	Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et 1 [106].	58
Figure II.9.	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.	59
Figure II.10.	Schéma synoptique de spectroscopie Raman utilisée	60
Figure II.11.	Chambre de préparation et d'analyse XPS [109]	61
Figure II.12.	Synoptique du dispositif OL 750 utilisé [110].	62
Figure II.13.	Spectroscopie UV-Visible utilisé et son schéma synoptique	63
Figure II.14.	Schéma explicatif du banc de mesure de Photoluminescence,(b) principe de la photoluminescence [113]	64
Chapitre III		
Figure III.1.	Spectre DRX de silicium poreux élaboré par voie chimique (PSi1).	66
Figure III.2.	Spectre Raman de silicium poreux élaboré par voie chimique (PSi1)	67
Figure III.3.	Image MEB du silicium poreux (PSi1) élaboré par stain-etching	68
Figure III.4.	Silicium poreux PSi1 élaboré par la méthode chimique avec une solution HF et HNO <sub>3</sub> pendant 18 s : (a) image en 2D, (b) image en 3D	69
Figure III.5.	Spectre EDX du silicium poreux PSi1 élaboré par voie chimique.	70
Figure III.6.	Mesure d'absorption de la lumière du silicium et silicium poreux élaboré par voie chimique PSi1.	71
Figure III.7.	Spectrophotométrie UV-Vis par réflexion du Si et PSi1.	71

Figure III.8.	Spectre de photoluminescence des couches PSi1 élaborées par voie chimique	72
Figure III.9.	Diffractogramme DRX de silicium poreux élaboré par voie électrochimique (PSi2)	73
Figure III.10.	(a) Spectre Raman de silicium et de silicium poreux élaboré par voie électrochimique (PSi2), (b) Zoom des pics Raman du Si, PSi1 et PSi2.	74
Figure III.11.	Image MEB du silicium poreux (PSi2) élaboré par voie électrochimique: a) Vue en surface, b) Vue en clivage.	75
Figure III.12.	Images SEM/EDX de PSi2 en clivage.	76
Figure III.13.	Micrographies MEB d'une série de couches PSi2 élaborées par différentes concentration de HF: (a) à 37%, (b) à 24%, (c) à 6%.	77
Figure III.14.	Images AFM 2D et 3D d'une couche de silicium poreux élaborée par voie électrochimique (PSi2), ayant une épaisseur de 160 nm et une porosité de 65-70%.	78
Figure III.15.	Mesure d'absorption de la lumière du silicium et silicium poreux élaboré par voie électrochimique (PSi2).	79
Figure III.16.	Mesure d'absorption de la lumière du silicium et silicium poreux à différents taux de porosité.	80
Figure III.17.	Spectre de photoluminescence de silicium poreux élaboré par voie électrochimique (PSi2).	81
Chapitre VI		
Figure IV.1.	Diffractogramme de la couche TiO2 nanoparticules déposé sur le silicium poreux (à 5,10 et 15 min	84
Figure IV.2.	Spectre EDAX des films deTiO2 nanoparticules, (a) 5min, (b) 10min et (c) à 15 min	86
Figure IV.3.	Images MEB des films de TiO2 nanoparticules élaborés par MOCVD à des temps de dépôt de : (b) 5 min; (c) 10 min; and (d) 15 min.	87
Figure IV.4.	Image MEB transversale de la structure PSi/TiO <sub>2</sub> obtenue à 550°C.	88
Figure IV.5.	Images AFM (3D) des échantillons PSi et $TiO_2/PSi$ déposés à : (b) 5min, (c) 10 min et (d) 15 min.	89
Figure IV.6.	Schéma explicatif de dépôt du TiO <sub>2</sub> sur le silicium poreux.	70
Figure IV.7.	Spectre de photoluminescence des différents échantillons TiO <sub>2</sub> /PSi élaborés en fonction du temps de dépôt.	91
Figure IV.8.	Spectres d'absorption des échantillons PSi et $PSi/TiO_2$ nanocristallin à différents temps de dépôt (5,10 et 15 min).	92
Figure IV.9.	Diffractogrammes de rayons X du PSi et Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PSi	93
Figure IV.10.	Spectre large d'XPS de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur le silicium poreux	94
Figure IV.11.	a) Spectre large d'XPS de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur le silicium poreux, b) Zooms sur les positions du Bi et O dans l'échantillon déposé: Bi4f7, Bi4f5 et	95

Figure IV-12.	O1s. Les spectres Raman du silicium, silicium poreux et nanoparticules de $Bi_2O_3$ sur silicium poreux.	96
Figure IV.13.	Spectre EDX des nanoparticules de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déposées sur le PSi.	96
Figure IV.14.	Images MEB en surface des couches : a) SiP , b) PSi/ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	97
Figure IV.15.	Images AFM de couches poreuses de PSi (a,b) à deux dimensions, et à trois dimensions respectivement ; (c,d) $Bi_2O_3/PSi$ à deux dimension et à trois dimension respectivement.	98
Figure IV.16	Spectres de réflexion des structures Si, PSi, Si/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et PSi/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à une température ambiante.	99
Figure IV.17	Gap optique du Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
Figure IV.18	Spectres d'absorption des structures Si, PSi, Si/Bi $_2O_3$ et PSi /Bi $_2O_3$ à une température ambiante.	101
Figure IV.19	Spectres PL de (a) PSi et (b) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PSi.	102

# <u>Résumé</u>

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés, dans une première partie, à l'élaboration et caractérisation des structures silicium/silicium poreux obtenues par deux méthodes chimique et électrochimique en utilisant des substrats de silicium monocristallin pour une application en cellules solaires.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des propriétés de ces structures silicium/silicium poreux par le dépôt de nanoparticules d'oxyde de bismuth  $(Bi_2O_3)$  et de films minces de dioxyde de titane  $(TiO_2)$  nanocristallin dans le but d'améliorer leurs performances pour une application photovoltaïque.

Nous avons caractérisé les propriétés des couches élaborées par différentes méthodes de caractérisation morphologiques, structurelles et optoélectroniques : MEB/EDX, AFM, spectroscopie RAMAN, DRX, XPS, photoluminescence (PL), réflectivité et absorption (UV-Vis-IR) et mesures de résistivités par la méthode des quatre pointes.

Les résultats de caractérisation des échantillons  $Bi_2O_3$ /PSi indiquent une diminution significative de la réflectivité combinée à une passivation de la surface du silicium poreux. Ceci confirme le potentiel important des couches antireflet  $Bi_2O_3$ /PSi dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires.

Le dépôt des films minces de  $TiO_2$  nanocristallin sur la surface du silicium poreux par la technique MOCVD permet une augmentation importante de l'absorption optique du silicium poreux. Ceci montre les potentialités de la méthode MOCVD, en tant que technique reproductible, pour l'élaboration des couches de  $TiO_2/PSi$  avec des propriétés intéressantes pour applications photovoltaïques.

Mots-clés : silicium poreux, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, cellule solaire, MOCVD.

#### Abstract

In this work, we were interested, in a first part, in the elaboration and characterization of porous silicon/silicon structures obtained by two chemical and electrochemical methods using monocrystalline silicon substrates for application in solar cells.

In the second part, we focused on the optimization of properties of these porous silicon/silicon structures by deposition of nanoparticles of bismuth oxide  $(Bi_2O_3)$  and thin films of nanocrystalline titanium dioxide  $(TiO_2)$  in order to improve their performance for a photovoltaic application.

We characterized the properties of the elaborated layers by morphological, structural and optoelectronic characterization methods: SEM/EDX, AFM, RAMAN spectroscopy, DRX, XPS, photoluminescence (PL), reflectivity and absorption (UV-Vis-IR) and resistivity measurements by the four-point probe.

The deposition of thin films of nanocrystalline  $TiO_2$  on the surface of porous silicon by the MOCVD technique allows a significant increase in the optical absorption of porous silicon. This shows the potential of the MOCVD method as a reproducible technique for the production of  $TiO_2/PSi$  layers with interesting properties for photovoltaic applications.

The characterization results of the  $Bi_2O_3/PSi$  samples indicate a significant decrease in reflectivity combined with a passivation of the porous silicon surface. This confirms the important potential of  $Bi_2O_3/PSi$  antireflective layers in improving the conversion efficiency of solar cells.

# **Introduction générale**

L'énergie a toujours été le moteur de l'activité humaine, elle joue un rôle très important dans la vie quotidienne et dans le développement des nations. Cette énergie est principalement produite à partir de sources fossiles non renouvelables (pétrole, gaz, charbon). La raréfaction et la pollution provoquées par ces sources ainsi que la crise énergétique des années 70 [1], ont amené les pays à grande consommation d'énergie à se recourir aux énergies renouvelables.

Les énergies renouvelables se définissent selon l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, vent, marée...), et qui contrairement aux énergies fossiles sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. La palette des énergies renouvelables est variée. On peut citer l'énergie éolienne, géothermique, hydraulique, marémotrice ou encore l'énergie photovoltaïque (PV).

L'énergie solaire photovoltaïque est la source d'énergie la plus prometteuse parmi les énergies renouvelables. L'électricité photovoltaïque est une transformation directe de l'énergie du rayonnement solaire en électricité au moyen de cellules solaires photovoltaïques.

Les cellules solaires photovoltaïques les plus répandues sont constituées de matériaux semiconducteurs, principalement à base de silicium (Si) [2] et plus rarement d'autres semiconducteurs tels que le séléniure de cuivre et d'indium (CuIn(Se)<sub>2</sub> ou CuInGa (Se)<sub>2</sub>), tellurure de cadmium (CdTe) [3]. Cependant, l'électricité ainsi obtenue reste assez chère par rapport à celle produite par les sources classiques en raison de leurs coûts de production qui restent assez élevés.

Le silicium poreux a vu le jour en 1956 au laboratoire de Bell Labs [4] pendant qu'une équipe de chercheurs travailla sur le polissage de la surface de silicium. En 1990 Canham [5] a découvert la photoluminescence du silicium poreux, et ainsi, il était devenu l'un des matériaux les plus prometteurs pour les applications en cellules solaires. Depuis sa découverte, une large attention a été portée sur ses propriétés intéressantes notamment pour des applications en cellules solaires telles que : une bonne absorbance (plus élevée que celle du silicium), faible réflectivité comme couche antireflet, bande interdite large et directe (1.8 à 2.2 eV) comparativement au silicium cristallin.

Cependant, le silicium poreux (PSi) est aussi sujet à une dégradation rapide qui est due principalement à son oxydation à l'air ou dans un environnement ouvert. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour réaliser un changement de la composition superficielle de ce matériau pour un meilleur contrôle chimique, telles que l'oxydation de la surface de silicium, le dépôt d'un polymère ou d'une couche d'oxyde métallique...

L'objectif de notre travail est double :

- L'élaboration et la caractérisation des structures silicium/silicium poreux en utilisant deux méthodes : chimique et électrochimique.

 L'optimisation des propriétés de ces structures silicium/silicium poreux par le dépôt de nanoparticules d'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de films minces de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dans le but d'améliorer leurs performances pour une application photovoltaïque.

En effet, le  $Bi_2O_3$  et le  $TiO_2$  sont des matériaux très intéressants et très utilisés dans des applications en cellules solaires.

Les nanoparticules d'Oxyde de Bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont récemment attiré l'attention des scientifiques en raison de ses propriétés uniques et significatives. On peut noter leur intégration facile dans différentes structures de cellules solaires permettant l'amélioration de leurs rendements de conversion [6]. De plus, ce matériau non toxique présente un gap direct, un indice de réfraction élevé, une très bonne absorption et photoluminescence [7]. Considérant ses propriétés cristallographiques, le Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède six phases cristallines :  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\omega$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\epsilon$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parmi les quelles  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la phase la plus fréquemment citée et utilisée ; ceci est dû au fait que le  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la forme la plus stable à basse température et la plus facile à synthétiser.  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type p avec un gap de 2.8 eV [7].

Le TiO<sub>2</sub> est une un oxyde transparent conducteur (TCO) qui présente des propriétés optiques, électroniques, physicochimiques, mécaniques très intéressantes. Il possède un indice de réfraction élevé de 2.6 avec une excellente transmittance dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Il a une bande interdite de  $E_{gap}$ = 3,2 eV, ce qui fait de ce matériau un bon candidat pour l'élaboration des couches antireflets pour cellules solaires. De plus, le TiO<sub>2</sub> est un semiconducteur qui a une conductivité de type n permettant la réalisation des diodes à hétérojonctions lorsqu'il est déposé sur du silicium de type p [8].

Cette thèse comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique approfondie sur les matériaux utilisés dans notre travail de thèse à savoir : le silicium cristallin (c-Si), le silicium poreux (PSi), l'oxyde de bismuth ( $Bi_2O_3$ ) et le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). Nous détaillons alors leurs propriétés structurelles, optiques et électroniques pour des applications photovoltaïques. Nous présentons également quelques notions de base sur les cellules photovoltaïques incluant les méthodes d'amélioration de leurs performances.

Le chapitre II expose en premier lieu les différentes techniques utilisées pour l'élaboration des structures silicium/silicium poreux (voies chimique et électrochimique) ainsi que les méthodes de dépôt du Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> sur le silicium poreux. Nous décrivons en second lieu les techniques de caractérisation employées afin d'analyser les propriétés des échantillons obtenus telles que : la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dispersive en énergie X (EDX), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie photoélectronique X (XPS), photoluminescence (PL), réflectivité, absorption (UV-Vis-IR).

Le troisième chapitre présente les résultats de caractérisations morphologiques, structurelles, optiques et électriques des structures silicium/silicium poreux élaborées par différentes techniques : chimique et électrochimiques.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'optimisation des structures silicium/silicium poreux dont les résultats sont regroupés en deux parties :

Dans *la première partie* nous présentons et discutons les résultats de caractérisation obtenus après le dépôt des nanoparticules du Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le silicium poreux en précisant l'apport de cet oxyde métallique sur les performances de ces structures silicium/silicium poreux.

Dans *la seconde partie* nous analysons les résultats obtenus après le dépôt du  $TiO_2$  nanocristallin sur le silicium poreux par MOCVD. L'apport du  $TiO_2$  sur les propriétés du silicium poreux sera également mis en évidence.

Nous terminons notre manuscrit avec une conclusion générale et des perspectives.

# **Chapitre I**

# ETAT DE L'ART SUR LES MATERIAUX UTILISES

#### Introduction

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur les différents éléments utilisés durant notre travail telsque la cellule solaire, les semi-conducteur, le silicium et le silicium poreux ainsi que les différentes propriétés chimiques et physiques des oxydes de bismuth et le dyoxide de titane. Un bilan sur les méthodes d'élaboration de silicium poreux sera présenté. Les différentes applications des matériaux utilisés seront aussi développées.

#### I.1 Contexte énergétique

Actuellement, la production de l'énergie provient essentiellement des ressources fossiles (charbon, gaz et pétrole), avec une consommation qui ne cesse de croitre vue l'émergence des pays en développements (Figure I.1). La demande énergétique mondiale pourrait augmenter de plus de 50% d'ici à 2050 en l'absence de politiques publiques en ce domaine, d'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) [9]. Durant les années 70, les énergies nucléaires ont été identifiées et sponsorisées comme une source alternative. Après la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, un grand intérêt s'est porté sur le développement des autres sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques majeurs tel que le soleil, le vent, la chaleur de la terre et les chutes d'eau [10]. L'énergie que nous envoie le soleil représente une source inépuisable, équivalente à plus de 5000 fois l'énergie consommée sur terre [11]. A titre d'exemple, la qualité du rayonnement solaire algérien permet à l'Algérie de se classer parmi les trois pays qui disposent des meilleurs gisements solaires dans le monde [12], ce qui a motivé plusieurs firmes étrangères et nationales de se lancer dans le domaine photovoltaïque. En effet l'énergie solaire présente un potentiel très important et pourrait devenir l'une des principales sources d'énergie à long terme. Néanmoins, le domaine du photovoltaïque a de nombreux avantages : l'énergie solaire est disponible sur toute la surface du globe et le maximum de production d'électricité photovoltaïque coïncide avec les pics de consommation (journée). De plus les dispositifs nécessitent peu d'entretien, sont fiables, modulables, non polluants et silencieux.



Figure I.1. Evolution de la consommation énergétique mondiale des différentes énergies [9]

La consommation mondiale en énergie est en constante augmentation. Les ressources étant illimitées, il faut optimiser les méthodes de conversion d'énergie. Pour cela les panneaux solaires sont une des solutions les plus prometteuses à l'heure actuelle dans le domaine des énergies renouvelables.

#### I.2.La cellule photovoltaïque en Silicium

#### I.2.1 Le rayonnement solaire

Le principe des convertisseurs photovoltaïques consiste à transformer l'énergie solaire en une énergie électrique. La connaissance du spectre solaire qui arrive sur la terre est donc indispensable.



**Figure I.2**. Définition de l'Air Masse, représentation graphique du spectre solaire AM0 et AM 1.5 [13]

La constante solaire est la densité d'énergie qui atteint la frontière externe de l'atmosphère. Sa valeur est communément prise égale à 1366.1 watts par mètre carré [14- 15-16]. Mais à la traversée de cette atmosphère, le spectre solaire subit une atténuation et une déformation. En effet, la couche d'ozone absorbe une grande partie du rayonnement ultraviolet. Le spectre solaire subit également l'influence d'autres molécules présentes dans l'atmosphère (O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O...) [17,18]. Lorsqu'il arrive à la surface de la terre il dépend de la couche d'air qu'il a traversée et donc de l'angle d'incidence. Face au soleil, on le voit à une certaine hauteur qu'on appelle 'hauteur apparente'. Celle-ci est l'angle h que fait le plan horizontal avec une droite pointée vers le soleil (figure (I.2)). La quantité h permet de déterminer la distance parcourue par les rayons du soleil à travers l'atmosphère. On introduit alors un nombre m, qu'on appelle Air Masse (AMm) et qui représente cette distance calculée en multiples de la distance parcourue si le soleil était à la verticale du lieu (m=1/sin(h)).

AM0 : Hors atmosphère (applications spatiales)

AM1: Soleil au zénith du point d'observation.

AM1.5 : Soleil à 45°.

On appelle STC (Standard Test Conditions), des conditions normalisées de test de panneaux solaires. Celles-ci sont caractérisées par un rayonnement de 1000W/m<sup>2</sup>, un spectre solaire AM1.5 et 25°C.

L'énergie solaire est émise sous forme de rayonnement électromagnétique qui couvre un très large intervalle de longueurs d'onde, depuis les rayons X jusqu'à l'infrarouge lointain.

#### I.2.2. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est le phénomène physique permettant la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique, ce phénomène a été découvert en 1839 par un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel en irradiant une électrode en argent dans un électrolyte, il obtint une tension électrique. En 1875, le physicien Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs [19]. Apres cette découverte, plusieurs recherches se sont succédées aboutissant à l'observation de l'effet photovoltaïque dans divers matériaux semi-conducteurs. Le composant principal assurant cette conversion est appelée cellule solaire.

#### I.2.3. La cellule solaire photovoltaïque

Une cellule solaire (Figure I-3) est un dispositif électronique capable de transformer l'énergie solaire en énergie électrique [20].la figure I.3 représente l'architecture principale d'une cellule solaire.



Figure I.3. Cellule photovoltaïque.

Actuellement, les cellules solaires photovoltaïques les plus répandues sont constituées de matériaux semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) [21,22] et plus rarement d'autres semi-conducteurs tels que les séléniure de cuivre et séléniure d'indium (

CuIn(Se)<sub>2</sub>) [23,24] ou (CuInGa(Se)<sub>2</sub>) [25,26], tellurure de cadmium (CdTe) [27]. Plus récemment des recherches se sont orientées vers l'étude d'autres types de matériaux semiconducteurs moins couteux, non toxiques et plus faciles à mettre en œuvre, susceptibles de remplacer le silicium tels que les polymères, les matériaux organiques [28,29].

# a. Semi –conducteurs

Un semiconducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de la température, l'éclairement et La présence d'impuretés (dopage).

Dans un semiconducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé largeur de bande interdite (Energy band gap), ou tout simplement gap noté Eg, dans le quel, un porteur de charge ne peut se retrouver.

# Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur : il ne comporte aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défauts structurels ou impuretés chimiques. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin.

# Semi-conducteurs de type p

Un semi-conducteur de type P est obtenu avec l'introduction de défauts de type accepteurs dans la structure du matériau, ce qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

# Semi-conducteur de type N

Un semi-conducteur de type N est obtenu avec l'introduction de défauts de type donneurs dans la structure du matériau, ce qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

# b. La jonction P-N

Une jonction P-N est créée par la mise en contact d'un semi-conducteur dopé N et d'un semiconducteur dopé P (voir la Figure I.4). La jonction entraîne l'égalisation des niveaux de Fermi par décalage des bandes. On parle d'homojonction si les deux parties sont du même matériau semi-conducteur et d'hétérojonction lorsqu'elles sont différentes. Son principe de fonctionnement repose sur la transformation de signal alternatif en signal unipolaire [16]. Cette fonction est largement utilisée dans les systèmes électroniques.



**Figure I.4.** Diagramme de bandes d'énergie de la jonction PN à l'équilibre thermodynamique après et avant contact

La cellule photovoltaïque classique en silicium est constituée d'une jonction P/N (Figure I-5). Cette dernière est la juxtaposition de deux zones, l'une comportant un fort excès d'électrons libres : partie N, et l'autre comportant un fort défaut d'électrons libres (ou excès de trous), partie P.

La figure I-5 illustre le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque



Figure I.5. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La jonction PN engendre un champ électrique dans la zone de charge d'espace, à l'interface des deux zones N et P. Les photons incidents créent des porteurs dans les zones N et P et dans la zone de charge d'espace. Ces porteurs ont un comportement différent suivant la région où ils sont générés :

 Dans la zone N ou P, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone P (pour les trous) ou dans la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion (I<sub>ph diffusion</sub>).  Dans la zone de charge d'espace, les paires électron/trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région N, les trous vers la région P. On aura un photo-courant de génération (I<sub>ph génération</sub>).

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photo-courant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

$$I_{ph} = I_{phdiffusion} + I_{phgénération}$$
(I-1)

#### c. Modélisation électrique d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma électrique équivalent ci-dessous [6,7]. Nous pouvons considérer le cas d'une cellule solaire idéale comprenant une source de courant et une diode en parallèle. La source de courant  $J_{ph}$  modélise le courant photo-généré.



FigureI.6. Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale

La cellule réelle a un comportement similaire à celui de la cellule idéale mais modifié par certains paramètres tels que : le facteur d'idéalité de la diode (n qui est supérieur à un dans le cas de la cellule réelle). La figure I-7 illustre le circuit équivalent d'une cellule solaire réelle.



Figure I.7. Circuit équivalent d'une cellule solaire réelle.

De plus nous devons tenir compte des pertes d'énergie en introduisant une résistance série  $(R_s)$  et une résistance de fuite  $(R_{sh})$  au circuit équivalent.

La fonction des éléments du circuit est :

**D** : est une diode

 $R_{sh}$ : est une résistance shunt qui prend en compte les fuites inévitables de courant (pertes dues aux impuretés et aux défauts).

 $R_s$ : est une résistance série qui est due aux différentes résistances électriques que le courant rencontre sur son parcours (résistance intrinsèque des couches, résistance des contacts).

 $R_c$ : est l'impédance du récepteur qui impose le point de fonctionnement de la photopile en fonction de sa caractéristique I (V) sous l'éclairement considéré.

Le courant délivré par une cellule photovoltaïque éclairée sur une charge s'écrit :

$$J(V) = J_{ph} + J_{obc}(V)$$
(I-2)

Où :

 $J_{ph}$  : densité de courant photonique  $J_{obs}$  : densité de courant d'obscurité

La caractéristique I-V d'une cellule solaire sous et en l'absence de l'éclairement est représentée dans la figure ci-dessus (Figure I-8),  $J_{cc}$  est la densité de courant de court-circuit,  $V_{co}$  la tension de circuit ouvert, et  $P_m$  le point de puissance maximale.



Figure I.8. Caractéristique courant tension J (V) d'une cellule PV

La caractéristique courant-tension I (V) est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - I_0 \left( \exp\left(\frac{q \left(V + I.R_S\right)}{nkT}\right) - 1 \right) - \left(\frac{V + I.R_S}{R_{sh}}\right)$$
(I-3)

Avec :

R<sub>s</sub> : résistance série.

 $R_{sh}$  : résistance shunt.

n: facteur d'idéalité; il dépend des propriétés physiques et technologiques de la cellule solaire.

Cette caractéristique nous permet de déduire les paramètres photovoltaïques spécifiques de la cellule solaire notamment :

- Le courant de court-circuit  $I_{cc}$  : obtenu pour V=0.
- La tension de circuit ouvert V<sub>co</sub> : obtenue pour une résistance de charge infinie (ou I=0).
- Le facteur de forme FF.
- Le rendement de conversion photovoltaïque ŋ.

#### **>** Le courant de court-circuit I<sub>cc</sub> :

C'est le courant qui circule dans une cellule soumise à un flux de photons  $F(\lambda)$  sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement. On le mesure en branchant les bornes de la cellule directement à un ampèremètre et il s'exprime par la relation suivante :

$$I_{CC} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) \left[ 1 - R(\lambda) \right] r_s d\lambda$$
 (I-4)

La réponse spectrale  $r_s$  ou le rendement quantique de la cellule dépend de la longueur d'onde. Il exprime le nombre de porteurs créés par chaque photon incident, il est donné par :

$$r_{S} = \frac{J_{ph}}{qF(\lambda)[1-R(\lambda)]}$$
(I-5)

J<sub>ph</sub> : Densité de photo-courant fournie par la cellule.

 $F(\lambda)$ : Le flux de photons reçu par la cellule.

 $R(\lambda)$ : Le coefficient de réflexion de la surface de la cellule.

F ( $\lambda$ ) [1- R( $\lambda$ )]: Le flux de photons qui participe à l'effet photovoltaïque.

#### La tension de circuit ouvert V<sub>co</sub>

Si on place une photopile sous une source lumineuse constante, sans aucun récepteur, on obtient à ces bornes une tension continue, dite tension de circuit ouvert. On la mesure à l'aide d'un voltmètre. Cette tension est de l'ordre de 0.5 à 0.7 V pour les cellules élémentaires (elle varie avec la technologie et l'éclairement). On obtient cette tension en annulant le courant (I)

$$I = 0 \Rightarrow Is\left[exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1\right] - I_{PH} = 0 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} Ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right)$$
(I-6)

Pour un fort éclairement :

$$\frac{I_{ph}}{I_s} >> 1 \Rightarrow V_{co} = \frac{KT}{q} Ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right)$$
(I-7)

#### La puissance maximale P<sub>m</sub>:

Suivant la formule : P = V.I

Pour que P soit maximale, il faut que le produit V.I soit maximal : c'est le point de charge idéal de la photopile.

#### > Le facteur de forme FF:

Le facteur de forme est un paramètre qui caractérise la qualité électrique d'une cellule solaire et son degré d'idéalité, il est défini par le rapport de la puissance maximale générée à la puissance optimisée.

$$FF = \frac{P_m}{J_{cc} \cdot V_{co}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{cc} \cdot V_{co}}$$
(I-8)

#### Le rendement de conversion η:

Le rendement de conversion d'une cellule est un paramètre qui traduit la capacité de la cellule solaire à convertir l'énergie lumineuse qui la percute et il est souvent utilisé pour comparer les performances des cellules solaires. Ce paramètre est défini comme le rapport de la puissance maximale fournie par la cellule à la puissance incidente sur sa surface :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_i} = \frac{J_{cc} \cdot V_{co}}{P_i} \cdot FF$$
(I-9)

#### d. Les pertes limitant le rendement de conversion :

La conversion énergétique de la lumière par la cellule photovoltaïque n'est pas totale. Il existe différentes limites menant à des pertes de rendements. Elles peuvent être dues aux matériaux ou bien aux technologies utilisées, parmi ces pertes :

- > pertes énergétiques par non absorption de la lumière :
  - par excès d'énergie des photons ;
  - par perte de transmission ;
  - par réflexion.
- pertes de puissances électriques :
  - Par recombinaison des porteurs (Auger, radiative, en surface ...) ;
  - Par le taux d'ombre de la surface exposée au rayonnement.
- Les pertes par résistances séries et en parallèle.

#### e. Méthodes d'amélioration des performances des cellules solaires

La recherche et les techniques actuelles ont permis de réduire, parfois significativement, les pertes de rendement. La figure I-9 représente le schéma d'une cellule photovoltaïque, qui comprend les optimisations industrielles couramment utilisées.



Figure I.9. Structure d'une cellule photovoltaïque en silicium avec les méthodes d'amélioration du rendement couramment utilisé.

#### > Texturation de la surface

La réflexion est à l'origine de pertes importantes pour la cellule. La texturisation est utilisée pour diminuer la réflectivité surfacique de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique ou nanométrique, généralement de forme pyramidale et poreuse [30]. Le relief créé permet d'augmenter le parcours des rayons en induisant des réflexions multiples sur les facettes des pyramides. La texturisation poreuse assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité [31]. Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation : texturisation mécanique et l'attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), tel que la méthode que nous avons étudiée et utilisée dans le cadre de cette thèse. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effectivité effective de 39% à moins de 10% [32].

#### Couche anti reflet

Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces (voir insertion sur la figure I-9). Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

dcar = 
$$\frac{(2.N+1)\lambda}{4.ncar}$$
, N = 0,1,2,3 (I-10)

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'interface air/CAR et CAR/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents) [31]. Différentes matériaux sont utilisés comme couche antireflet, exemple :  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , ZnS,  $MgF_2$ ,  $SiN_x$ , etc [32,33]

#### Réflecteur arrière (BSF)

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction  $p^+$ -p) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base (voir l'insertion sur la figure I-9). Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée [34]. Le BSF fait encore l'objet de nombreuses recherches car l'épaisseur des plaques est constamment réduite afin de réaliser une économie de matière première et le silicium multicristallin présente désormais des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires élevées (environ 200 µm pour le Polix).

#### > Passivation de la face avant et de la face arrière

La surface des semiconducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO<sub>2</sub>) [33,35] et le nitrure de silicium hydrogéné (SiN<sub>2</sub>:H) [36].

#### I.3. Le silicium comme matériau de base dans les cellules solaires

#### I.3.1. Description générale de silicium

Le silicium est un semi-conducteur simple qui appartient à la colonne IV de la classification périodique des éléments. À température ambiante, il se cristallise dans une structure diamant dans laquelle chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes dans un réseau cubique à faces centrées [37]. La structure de silicium est représentée sur la figure I-10.



Figure I.10. Structure de la maille de diamant du silicium.

Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé et le plus répondu dans le domaine du photovoltaïque. On peut dire que plus de 99% des équipements photovoltaïques utilisent le silicium comme matériau de base ; cela revient à son abondance sur Terre, et au fait qu'il n'est pas toxique et chimiquement stable dans le temps. Son seul inconvénient est son gap indirect, qui signifie que le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) ne coïncident pas dans l'espace du vecteur d'onde k (Figure I.11). Il est d'une valeur égale à 1,12 eV. Jusqu'à aujourd'hui, le silicium n'a pas rencontré de concurrent qui puisse lui faire de l'ombre.



Figure I.11. Structure de bandes d'énergie de silicium.

L'énergie de gap du silicium varie en fonction de la température, cette dernière influence sur le maximum et le minimum des bandes.  $E_g$  est donné par :

$$E_q(T) = E_{q0} - AT^2 / (T+B)$$
(I-11)

Où  $E_{g0}$  est la valeur de l'énergie de gap à 0 K, T température en Kelvin et A, B sont des constantes [38].

#### I.3.2. Différents types de silicium

Le silicium se présente sous différentes formes, les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium multicristallin et le silicium amorphe. Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quel que soit sa forme.

#### Silicium monocristallin

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Il est généralement élaboré par tirage selon le procédé de « Czochralski » ou par fusion de zone.

Le silicium polycristallin cassé en morceau est comme le creuset, décapé, lavé, séché pour enlever toutes traces d'oxydation superficielle. On met les morceaux de silicium dans le creuset, on ferme la machine. Le four est porté jusqu'à 1500°C. Le creuset tourne en sens inverse de la tige pour une meilleure homogénéisation de la température. Le silicium fond, on introduit les produits dopants. On descend régulièrement la température jusqu'à obtenir un début de cristallisation à la surface du bain. On fixe un germe de silicium à l'extrémité de la tige qui va permettre de tirer un lingot monocristallin. Après obtention de ces lingots, sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 µm d'épaisseur. ces derniers Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique. L'étape de découpage 50 %. En importante de matériau, jusqu'à entraîne une perte plus de la méthode d'élaboration, ces pertes rendent le matériau très coûteux.

La structure monocristalline est définie comme étant un arrangement ordonné et périodique d'atomes au sein d'un réseau cristallographique (une seule orientation cristallographique) dont l'élément élémentaire est appelée maille.

La structure monocristalline est la forme du silicium qui autorise le meilleur rendement de conversion photovoltaïque, à savoir 15 à 20 %. Cependant, son prix très élevé limite son utilisation.

# > Silicium multicristallin

est fabriqué à partir des résidus provenant de la fabrication du Le silicium multicristallin silicium monocristallin. Il a été introduit dans l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970, afin de réduire les couts de production. Il se présente une nouvelle fois sous forme de lingots de silicium, ce dernier étant constitué de grains d'une taille qui varie de quelques millimètres à quelques centimètres. Les premiers matériaux mc-Si ont été produits par le Silso de Wacker en Allemagne dès 1975 [39], suivi en France par le Polix de Photowatt. Aux Etats-Unis, les matériaux les plus connus sont le Semixde Solarex (devenu BP-Solar) et le HEM de Crystal Systèmes [40]. Le silicium multicristallin se présente aussi sous forme de lingot qui nécessite une étape de découpe en fines plaquettes, cette étape reste onéreuse et conduit à une perte non négligeable de matière, d'où son évolution vers des plaquettes ultraminces (200µm). Malgré sa moindre pureté par rapport au silicium monocristallin, ce matériau est utilisé dans l'industrie du photovoltaïque grâce à son coût avantageux et son efficacité qui ne cesse de croitre, qui était de l'ordre de 8 à 10 % avant les années 80 et qui est actuellement de 16 à 17% pour de grande plaquettes de 10x10 ou 15x15 cm<sup>2</sup> [41]. Ces progrès s'expliquent par l'amélioration constante de la qualité des matériaux et par l'accroissement des connaissances des défauts et des impuretés résiduelles. La figure I.12 représente le silicium multicristallin élaboré au centre CRTSE.



Figure I.12. Plaque de silicium multicristallin élaborée au de centre de recherche CRTSE (Alger).

# ➢ Le silicium Amorphe

Par l'analyse de données de diffraction électronique, il a été montré que même si on définit le silicium amorphe comme un empilement aléatoire des atomes, il conserve quelques caractéristiques du silicium cristallin.

Depuis 1975, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, à l'état amorphe, dont les liaisons pendantes sont saturées par hydrogénation. Ce matériau présente trois avantages majeurs :

- Un fort coefficient d'absorption ce qui autorise de très faibles épaisseurs de l'ordre du micron diminuant ainsi le risque de pénurie de silicium,
- Une faible consommation énergétique durant le cycle de production avec un temps de retour énergétique inférieur à un an,
- Une aptitude à être déposé en grandes surfaces unitaires de l'ordre du m<sup>2</sup> d'un seul tenant.

Le silicium amorphe présente deux inconvénients ; le rendement de conversion et la dégradation sous lumière (instabilité dite de Staebler-Wronski) qui sont de mieux en mieux surmontés par des artifices technologiques, en particulier par une superposition de deux structures p-i-n en "tandems" ou de trois couches actives très minces. On a réduit ainsi la dégradation sous lumière de 30 à 10 % [42].

# I.3.3. Le silicium poreux

Le silicium poreux est une forme nanostructurée de silicium, assimilée à un matériau à morphologie colonnaire ou branchée (figure I.13), constitué par des pores interconnectés par des cristallites dont la taille peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. On parlera de silicium :

- Nano-poreux : cristallites entre 1 et 15 nm
- Méso-poreux : cristallites entre 10 et 100 nm
- Macro-poreux : cristallites entre 100 nm et 1µm

La figure I-13 représente l'image MET des différents types de silicium poreux.



Figure I.13. Images MET de Si (a) nano- (b) méso- et (c) macroporeux, d'après [43].

# a. Historique

Grace à Uhler puis Tuner, le silicium poreux est rentré dans l'histoire, il y a près d'un demisiècle, lorsque ces deux derniers observent un film coloré de nature inconnue sur la surface de silicium lors du polissage des échantillons. Tuner supposa que ce dépôt était un sub-oxyde de silicium. Pendant les années suivantes, plusieurs auteurs parlèrent d'une couche similaire à celle d'Uhlir [44], mais sa nature resta inexpliquée. C'est Turner et Watanabe [45] qui introduisirent l'idée de la nature poreuse de cette couche et leurs études ont permis de conclure que ce n'était pas un dépôt de silicium en surface, mais qu'il s'agissait d'une dissolution localisée du substrat de silicium.

Ce matériau a d'abord été destiné à des applications d'isolation, électrique ou thermique. En 1990, la découverte des propriétés de luminescence à température ambiante par Canham [46] lui permettent des applications en cellules solaires.

Le silicium poreux a également su trouver une place dans le domaine photovoltaïque grâce à son indice de réfraction modulable avec sa porosité [47].

# b. Caractéristiques de silicium poreux

Une couche de Si poreux peut être caractérisée par quatre paramètres structuraux tels que : épaisseur, porosité, la taille des pores et des cristallites ainsi que la surface spécifique.

Épaisseur : L'épaisseur d'une couche de Si poreux peut être déterminée soit par observation à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) après clivage de l'échantillon (figure I.13) soit par pesée de l'échantillon en utilisant la formule suivante :

$$d = {(m_1 - m_2)} / \rho_{Si} A$$
 (I-12)

d:épaisseur de la couche poreuse

**ρ**<sub>*Si*</sub>: Densité du silicium

A : aire de la surface porosifiée

 $m_1$ : masse de l'échantillon avant anodisation

 $m_2$ : masse de l'échantillon après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude.

La figure I-14 montre une vue de coupe d'une couche de silicium poreuse prise par un microscope électronique à balayage.



Figure I.14. Vue en tranche d'une couche du Si poreux élaborée par voie électrochimique.

La porosité : La porosité est définie comme la fraction volumique de l'espace vide (inoccupé) dans une couche de silicium poreux, cette porosité varie en fonction des paramètres d'élaboration de 15 à 95%.

$$\rho = \frac{(\rho_{\rm Si} - \rho_{\rm PSi})}{\rho_{\rm Si}} \tag{I-13}$$

Où :

**p**si: La densité de silicium

 $\rho_{PSi}$ : La densité de silicium poreux

elle peut être mesurée en utilisant la BET (adsorption des gaz) ou par gravimétrie à l'aide de la formule suivante :

$$p = \frac{(m1 - m2)}{(m1 - m3)}$$
(I-14)

Où :

m1: la masse initiale de l'échantillon (avant la porosification)

m2: la masse du silicium après la porosification

m<sub>3</sub>: masse de l'échantillon après enlèvement de la couche poreuse par une dissolution totale dans la soude.

# Morphologie et géométrie :

Le diamètre moyen des pores et la distance moyenne entre les pores représente la géométrie des pores. La morphologie est représentée par l'orientation et l'interconnexion des pores, ce qui est indépendant de la géométrie.

Il existe une grande variété de pores. Des morphologies de forme spongieuse à des cylindres parfaits sont rencontrées. Selon la nomenclature IUPAC on distingue trois grandes catégories selon la géométrie des pores.

La taille des pores et des cristallites est considérée comme caractéristique principale utilisée lors de la classification du silicium poreux, on trouve plusieurs dimensions allant de 1 nm à 10  $\mu$ m. Le tableau I.1 présente les différents types de silicium poreux en fonction de la taille des pores, selon la nomenclature IUPAC. Ces trois catégories peuvent être obtenues en fonction des conditions d'élaboration et avec différentes morphologies.

Dénomination	Dimension des pores	Dimension des cristallites
Microporeux	$D_{pore} \le 5 nm$	$D_{cr} \le 5 \text{ nm}$
Méso-poreux	$5 \text{ nm} \le D_{\text{pore}} \le 50 \text{ nm}$	$5 \text{ nm} \le D_{cr} \le 50 \text{ nm}$
Macroporeux	$D_{pore} \ge 50 \text{ nm}$	$D_{cr} \ge 50 \text{ nm}$

**Tableau I.1 :** Classification du silicium poreux en fonction de la taille des pores et des cristallites.

# Surface spécifique :

La surface spécifique appelée aussi « surface développée » d'une couche poreuse. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. La valeur de la surface spécifique est généralement déterminée à partir de mesures d'adsorption de gaz. La surface spécifique de Si poreux peut varier de 50 jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, la technique la plus utilisée pour la détermination de cette surface spécifique est la BET ainsi que la réflectométrie X (reflexion en surface rasante) où la surface de l'échantillon doit être à 100% poli.

# C. Les différentes méthodes d'élaboration du silicium poreux

Les méthodes principales permettant la fabrication de silicium poreux sont les suivantes :

- Méthodes humides : anodisation électrochimique [48], gravure chimique [49,50], gravure photochimique et gravure chimique assistée par un métal [51].
- Méthodes sèches : ablation laser, pulvérisation cathodique [52], LPCVD [53], pulvérisation réactive (« sputtering »), Impulsion électriques (procédé Sparc).

Les deux principales méthodes couramment utilisées sont: la dissolution chimique (stain etching) et l'anodisation électrochimique.

# - Stain etching

Le principe de fonctionnement de cette technique se base sur l'immersion d'une plaquette de silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et  $HNO_3$  (HF/HNO<sub>3</sub>) et une quantité d'eau (H<sub>2</sub>O).

Cette dissolution chimique se fait dans un bécher en Téflon (figure I.15) à une température ambiante. Durant la réaction, un dégagement de gaz est observé sur la surface ainsi qu'un changement de couleur sur la surface de silicium, ce qui a été observé même par [54], d'où le nom de « stain-etching » qui signifie un décapage surfacique coloré.



Figure I.15 Schéma de la cellule utilisée lors de la dissolution chimique de Si.

La dissolution chimique du silicium peut être considérée comme un processus électrochimique localisé. Des sites d'anode et de cathode locales se forment sur la surface attaquée avec des courants des cellules locales circulant entre les sites durant le décapage.

Les réactions chimiques proposées sur les sites d'anode et de cathode locale sont données comme suit [55] :

Cathode: 
$$HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3e^+$$
  
Anode:  $ne^+ + Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4 - n)e^-$   
 $SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$ 

Le HNO<sub>3</sub> agit comme une cathode et fournit des trous permettant au silicium de s'anodiser puis se dissocier dans l'eau. La formation de la couche poreuse dépend de la nature du substrat, de la composition et la concentration de l'électrolyte et de la résistivité initiale de substrat, cette technique présente des intérêts tels que la rapidité et la facilité d'utilisation à un coût réduit, comme elle présente aussi deux inconvénients :

- (i) La gravure autolimitée, c'est-à-dire que les réactions chimiques s'arrêtent après quelques centaines de secondes,
- (ii) La gravure n'est pas uniforme puisque les réactions chimiques se produisent aussi bien sur une face que sur l'autre du silicium.

Cette méthode peut être très utile pour certains besoins technologiques et scientifiques car elle ne nécessite aucun appareillage spécifique.

# - Anodisation électrochimique du silicium

Cette technique consiste en la formation du silicium poreux dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol. La dissolution peut être effectuée, soit à courant, soit à tension constants. L'anodisation à courant constant est souvent préférée car elle permet de mieux contrôler la porosité et l'épaisseur de la couche et assure une meilleure reproductibilité de la morphologie des couches formées.

# - Cellules d'anodisation :

Les cellules d'anodisation couramment utilisées sont représentées sur la figure I-16. Une cellule à simple réservoir et une autre à double réservoir sont utilisées en fonction des besoins technologiques. Ces dernières sont conçues à base du téflon, matériau inerte face à l'acide fluorhydrique.



Figure I.16. Cellule d'anodisation (a) à simple réservoir, (b) à double réservoirs [56]

# - Mécanisme de dissolution du Si

Le mécanisme de dissolution du silicium dans l'acide fluorhydrique reste un sujet de discussion à ce jour-là. Le modèle le plus cité est celui présenté par Lehman et Goseile en 1991 [57].

La dissolution de silicium est possible qu'en présence d'un courant électrique, qui délivre des trous. Le silicium se dissout rarement dans la solution électrolytique car une couche de passivation par l'hydrogène est vite créée une fois que le silicium est immergé dans l'HF. La dissolution de silicium passe par plusieurs étapes telles que (Figure I.17):





**Figure I.17**. Illustration du mécanisme de l'attaque de la couche Si-H par les ions F<sup>+</sup> et l'apport de trou [58].

Le départ de la réaction se fait à partir de la surface hydrogénée du silicium face à la solution riche en ions  $H^+$  et F<sup>-</sup> (figure I.18). L'application d'un champ électrique amène un trou électronique à venir polariser l'une des deux liaisons Si-H de surface. Cette polarisation affaibli la liaison Si-H au profit de la formation d'une liaison Si-F dont l'énergie de liaison est plus forte. La nouvelle liaison Si-F a un effet polarisant sur la seconde liaison Si-H restante, qui cède de la même façon au profit d'une nouvelle liaison Si-F.

Etapes C et D :



**Figure I.18**. Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si et libération d'atomes d'hydrogène sous forme gazeuse.

Cette partie de la réaction provoque deux libérations : l'une d'un électron attiré dans le substrat par la polarisation ambiante et l'autre d'une molécule de dihydrogène gazeux dans la solution d'HF. Les deux liaisons Si-Si sont à présent déstabilisées par la polarisation due aux deux nouvelles liaisons Si-F, ce qui entraîne leur attaque par le HF et H<sub>2</sub>O.
Etape E :

(E)



1

Figure I.19. Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si et libération d'atomes d'hydrogène sous forme gazeux.

Nous avons donc à ce stade la formation d'une molécule de SiF4 et chacune des ruptures des liaisons Si-Si va libérer un ion H<sup>+</sup> qui va se lier avec la liaison pendante de l'atome de Si. Cela justifie le fait que l'on se retrouve par la suite, à nouveau avec une surface hydrogénée de silicium. La molécule de SiF<sub>4</sub> est ensuite stabilisée sous forme d'un anion de SiF<sub>6</sub><sup>-2</sup> par l'HF. Une lacune de la dimension d'un atome de Si est donc créée à la surface du substrat. La

modification de surface va changer la répartition du champ électrique local de telle façon que le transfert de trous aura lieu préférentiellement sur la zone déjà attaquée.

La morphologie de silicium poreux lors de l'élaboration dépend de plusieurs paramètres tels que :

- Le type (n, p) et le dopage de substrat
- L'orientation cristallographique
- La densité de courant et la concentration de l'électrolyte
- Le temps d'anodisation

#### D. Propriétés du silicium poreux

#### Propriétés structurales

Le silicium poreux garde toujours sa structure atomique cristalline à savoir la disposition de la maille diamant, seule la périodicité et/ou la continuité est rompue à cause de la gravure anodique. Les substrats de silicium utilisés durant la formation du silicium poreux sont de type p ou n avec des concentrations qui peuvent aller de  $10^{14}$  jusqu'à  $10^{20}$ .

Les principaux paramètres qui influent sur les propriétés structurales du silicium poreux lors de son élaboration sont : la forme et la taille des pores ainsi que la profondeur (sont présentés sur la figure I.20). Nous avons constaté que dans les deux méthodes d'élaboration du silicium poreux stain-etching et l'anodisation électrochimique, la concentration de l'électrolyte joue un rôle très important puisqu'une forte concentration a tendance à graver les pores d'une manière isotrope par contre une faible concentration avec une densité de courant donnée favorise une gravure anisotrope. L'orientation cristallographique peut accentuer à son tour la taille et la forme des pores.



Figure I.20. Paramètres influents sur la morphologie, la forme, la taille et la profondeur des pores.

## Les propriétés optiques

L'effet de silicium poreux sur les performances de la cellule solaire a été examiné en détail dans plusieurs travaux [59] où l'effet de l'épaisseur de la couche sur les performances de la cellule solaire a été étudié. D'autres chercheurs [60] ont étudié également l'effet du taux de porosité sur la caractéristique courant-tension de la cellule solaire et d'autres ont pu montrer l'intérêt que le silicium poreux apporte aux cellules solaires.

On peut dire que les parois des pores de silicium poreux se comportent comme une grande surface fonctionnelle qui contribue à l'augmentation de l'absorption du spectre lumineux, en particulier dans la gamme du visible. La lumière incidente qui arrive sur les parois de la couche poreuse va être piégée et guidée vers l'interface PSi/Si.

Le silicium poreux joue le rôle d'une couche tampon avec le substrat Si, ce qui engendre une diminution de la réflexion de la lumière incidente, et cela grâce à son indice de réfraction, ayant une valeur entre 1 et 3. La couche de silicium poreux présente un coefficient d'extinction très faible dans le visible, ce qui permet de transmettre le flux incident vers la couche absorbante [61].

Pour ce qui est du gap optique, le silicium poreux est caractérisé par une bande d'énergie interdite directe de 1.5 - 2.2 eV [62], une valeur qui est bien supérieure à celle du silicium. Le confinement quantique est à l'origine de cette augmentation du gap dans le cas du silicium poreux [63].

Plusieurs méthodes de calcul de la bande interdite sont proposées dans la littérature, Zunger-Wang [63] et Allan-Delerue-Lannoo ont considéré le cas de l'îlot en forme sphérique, ils donnent l'expression de la largeur de la bande interdite  $E_g$  (eV) en fonction du diamètre d (nm) de l'îlot :

$$E_g = 1.167 + \frac{3.77}{d^{1.37}}$$
 ou bien  $E_g = 1.167 + \frac{3.73}{d^{1.39}}$  (I-15)

Lorsque le semi-conducteur absorbe un photon de longueur d'onde  $\lambda(\mu m)$ , l'indice de réfraction (n) du silicium poreux et son gap optique (Eg) peuvent être reliés par plusieurs équations linéaires, qui ne dépendent ni de la température ni de la longueur d'onde, d'après [63] :

$$n = \left(\alpha + \beta E_g\right)^{1/2} \tag{I-16}$$

où  $\alpha$ =4.048 et  $\beta$ =0.62 eV<sup>-1</sup>

#### Propriétés de photoluminescence du silicium poreux

La photoluminescence (PL) est l'un des phénomènes les plus étudiés dans le Si poreux, pourtant ses mécanismes et certaines de ses caractéristiques ne sont pas clairement compris. En 1990, Canham a rapporté une démonstration de l'efficacité de la structure PSi à émettre de la photoluminescence à température ambiante [46]. Khaldoun et al [64] ont élaboré du silicium poreux sur du silicium de type p et n orientés (100) et (111) en utilisant la méthode électrochimique. La figure ci-dessous I.21a présente la photoluminescence (PL) dans le visible obtenue lors de la caractérisation PL. L'excitation est effectuée par un laser He-Cd 325 nm à température ambiante. L'intensité de la photoluminescence augmente avec la porosité. Le pic de photoluminescence observé pour Si type (n) est autour de 1.94 eV, couche caractérisée par une densité de porosité élevée. D'après [65], le silicium poreux de type (n) ayant une orientation cristallographique (100) semble le plus favorable pour l'obtention d'une intensité importante de la PL.



Figure I.21. Spectroscopie PL pour silicium p et n orientés (100) et (111) [64,65].

La Figure I.21b montre les spectres de photoluminescence obtenus avec un échantillon de silicium poreux réalisé sur un substrat de type p et pour lequel la porosité a été changée en laissant la couche dans une solution d'acide pendant 1, 2 ou 6 heures[65]. Le spectre de luminescence se situe dans le visible avec une largeur de bande de 200 nm à mi-hauteur ; sa position spectrale dépend de sa porosité : elle montre un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. Canham explique l'émission du silicium poreux par un phénomène de confinement des porteurs dans les cristallites qui constituent la structure poreuse. La variation de la dimension des cristallites, en jouant sur les conditions de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nano-cristal. La formation des couches de silicium poreux, permet d'expliquer le fait que l'énergie d'émission puisse varier du proche infrarouge au vert-bleu du spectre visible. Le confinement quantique dans les cristallites explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium cristallin. Selon ce modèle, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nano-cristal.

#### Propriétés électriques

Les propriétés électriques du silicium poreux sont celles d'un semi-conducteur. Pour un faible dopage du substrat du silicium, le PSi se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque, alors que pour un dopage important il est modérément dopé.

Le contact métal/PSi est une jonction Schottky avec la présence d'une zone de charge d'espace du côté PSi et la présence d'états d'interface entre métal/PSi et PSi/c-Si [66].

Le silicium poreux possède une grande surface spécifique caractérisée par la présence de liaisons pendantes de type Si-O ou Si-H. Les états d'interface existent sur la surface du silicium poreux. Ces états jouent un grand rôle dans le phénomène de transport.

#### Le coefficient d'absorption du silicium poreux

L'analyse des spectres d'absorption du silicium poreux permet d'expliquer l'origine physique de la luminescence du silicium poreux dans le visible. Généralement, le confinement quantique est considéré comme responsable de la luminescence. Différentes études ont été menées sur l'étude de coefficient d'absorption [67,68], soit par des mesures de transmission ou par de photoconductivité.

H. Diesenger et al ont montré dans [67], que l'utilisation des substrats de type P présente une forte diminution de coefficient d'absorption dans le domaine des basses énergies, contrairement aux substrats de type P<sup>+</sup>, ce qui a été attribué aux effets de phénomènes quantiques remarquables sur les substrats de silicium de type P, qui sont constitués de cristallites de silicium de faibles démentions.

La figure I-22 représente les spectres d'absorption de silicium poreux (P et P<sup>+</sup>) et du silicium massif.



**Figure I.22.** Spectres d'absorption d'échantillons de silicium poreux de porosités voisines réalisés à partir de substrats de types P et P<sup>+</sup>, comparés à celui du silicium massif (en trait plein) [67].

M. Guendouz et al [68], ont montré que l'effet d'oxydation de silicium poreux, entraine une diminution remarquable de son coefficient d'absorption dans le visible et peut être même négligeable dans l'Infra-Rouge.

#### Les domaines d'application du silicium poreux

Le silicium poreux a été introduit dans de nombreuses applications de divers domaines, cela revient à ses différentes propriétés morphologiques, physiques et chimiques.

Pendant une vingtaine d'années et jusqu'au début des années 80, les applications de SiP se limitaient à l'utilisation du matériau oxydé comme isolant dans les circuits électroniques. Mais, depuis la découverte de ses propriétés de luminescence, le PSi a suscité un engouement particulier de la part de la communauté scientifique. Parmi ces applications on trouve :

#### Les Cellules solaires :

Grâce aux propriétés modulables de la couche poreuse telles que la surface spécifique, l'épaisseur de la couche et sa porosité qui sont en relation directe avec le gap optique et l'indice de réfraction ainsi que la PL, le silicium poreux est utilisé dans les cellules solaires comme couche antireflet sur la surface de silicium et dans les hétérojonctions PSi/Si comme absorbeur, ce qui offre une zone d'absorption supplémentaire à la cellule solaire.

- Couche antireflet :

Le silicium poreux est souvent utilisé sur les faces avant des cellules solaire en silicium afin d'augmenter la probabilité de la collecte des porteurs minoritaires ainsi que la réduction de la vitesse de recombinaison de surface [69 - 71]. L'utilisation de silicium poreux comme couche

antireflet augmente l'absorbance et diminue la réflectance à 10 % sur une large bande à longueur d'onde de 450 à 800 nm, l'indice de réfraction de la couche PSi est d'environ 1,7.

- Couche absorbante

L'utilisation de silicium poreux dans les cellules solaires engendre une augmentation du rendement d'une manière significative par rapport aux cellules solaires en Si cristallin. Cette augmentation revient à une amélioration de l'efficacité quantique dans l'UV et une réémission dans le rouge ainsi qu'une amélioration de la passivation de surface [72, 73].

## Les Capteurs :

Le Silicium poreux est utilisé comme élément sensible pour des capteurs de gaz [74], d'humidité [75], de vapeurs d'acides [76] et aussi dans des capteurs biologiques (enzymatique, puce ADN...) [77], chimiques, immunologiques et cela revient à sa forme poreuse, à sa large surface spécifique et à sa rugosité de surface.

## Les Autres applications :

Le Silicium poreux est utilisé dans les photo-détecteurs, où une jonction Métal/PSi est formée par un contact métallique déposée par évaporation ou radio fréquence sur la couche PSi [78].

Le SiP a connu d'autres applications spectaculaires en tant que support pour des applications chimiques (spectroscopie de masse, support hétérogène pour la croissance catalytique de nanotubes de carbone).

Vu sa biocompatibilité, le SiP est également utilisé comme support pour la délivrance ciblée de médicaments dans le corps humain, ou comme support pour la croissance de tissus animaux et de neurones [79].

## I.3.4. Le Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>)

C'est un matériau abondant sur Terre sous forme d'ilménite (oxyde de titane et de fer) et de rutile. Le  $TiO_2$  est obtenu par traitement du minerais ilménite par le procédé sulfate directement ou par le procédé au chlore (pour les minerais rutile), procédés assez simples et moins couteux d'après [80].

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) présente des propriétés intéressantes qui englobent une large bande interdite (3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques. De plus, le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications diverses, tels que: application comme couche antireflet [81], photo détecteur [82], les cristaux photoniques [83] ainsi que les capteurs [84].

Le dioxyde de titane est très utilisé en tant que couche antireflet dans les cellules solaires, vu son indice de réfraction élevé, de l'ordre de 2.5 pour l'anatase et 2.7 pour le rutile à 600 nm, combiné à une excellente transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge [85].

#### a. Structure cristalline de dioxyde de titane

Le TiO<sub>2</sub> existe sous trois phases cristallographiques, le rutile, l'anatase et le brookite. La nature de la phase cristalline du TiO<sub>2</sub> déposé peut être affectée par plusieurs paramètres, les plus importants sont : la technique de dépôt, la température de dépôt, la température de recuit, la pression de dépôt, le taux de dépôt, le type de précurseur ainsi que le type de substrat. La phase rutile du TiO<sub>2</sub> considérée comme la plus stable est produite à des hautes températures ( $\geq 800^{\circ}$ C) [86]. L'anatase se forme à des basses températures allant de 350 – 700°C, et la phase brookite, difficile à synthétiser en laboratoire est peu abondante et se forme à de très basses températures.

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions  $O^{2^-}$ . Chaque octaèdre est une structure TiO<sub>6</sub> centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents phases de TiO<sub>2</sub> diffère par la façon dont sont arrangés ces octaèdres TiO<sub>6</sub>, qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations  $Ti^{+4}$ , tétravalents, et les anions  $O^{2-}$ , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement.

Comme la brookite est difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont quadratiques.

Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane [86].

#### ➤ La phase rutile

La rutile est la phase la plus stable du TiO<sub>2</sub> à hautes températures et hautes pressions. Des variations à la stœchiométrie peuvent être obtenues par un traitement thermique à hautes températures (>500°C) sous vide ou dans une atmosphère réductrice sous l'action d'un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). La structure élémentaire du rutile est tétragonale (Figure I.23). Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal avec les paramètres : a = b = 4.584 Å, et c = 2.953 Å. Dans cette forme, il a une bande interdite de 3,06 eV [87].



Figure I.23. Structure de la phase rutile du TiO<sub>2</sub>.

#### > La phase anatase

La structure d'anatase est tétragonale avec des paramètres de réseau : a = 3.7845 Å, c=9.5143 Å. Les cristaux sont de forme allongée souvent bipyramidale (Figure I.24). Ils sont de couleur gris-noir, ils peuvent être transparents. L'anatase possède un indice de réfraction élevé. Dans sa forme stœchiométrique, l'anatase possède une bande interdite de 3,3 eV [88]. La phase anatase est la plus stable des phases à des températures et pressions basses. Cette phase peut se transformer en rutile à une température de 850°C.



Figure I.24. Structure de la phase anatase du TiO<sub>2</sub>

#### > La phase brookite

La troisième forme cristalline métastable du TiO<sub>2</sub> est la brookite de structure orthorhombique (Figure I.25), ses paramètres de maille sont : a = 0,546 nm; b = 0,918 nm ; c = 0,514 nm. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. Cette phase possède la même composition chimique que le rutile et l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique dm = 4.12 g/cm<sup>3</sup>, intermédiaire entre celle de l'anatase (dm = 3.89 g/cm<sup>3</sup>) et du rutile (dm = 4.25 g/cm<sup>3</sup>).



Figure I.25. Structure de la phase brookite du TiO<sub>2</sub>.

## b. Propriétés du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

## > Propriétés optiques

Le dioxyde de titane est connu pour ses excellentes propriétés optiques, parmi lesquelles une absorption importante dans le domaine UVA et UVB (315-400 et 280-315 nm, respectivement). La figure I.26 (b) montre le spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> enregistré dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 280 et 800 nm. Il est aussi très intéressant de signaler que le TiO<sub>2</sub> présente un indice de réfraction très élevé, de l'ordre de 2.05 pour la phase anatase et 2.7 pour la phase rutile [88], une excellente transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. La figure I.26 (a) présente le spectre de transmission de TiO<sub>2</sub> de phases anatase et rutile, ainsi que le spectre d'absorption dans la phase anatase

Tableau 2: Indices de réfraction des polymorphes de TiO<sub>2</sub>, diamant et ZnO [89].

Indice de	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnO
réfaction	2.61-2.89	2.48-2.56	2.58-2.70	2.45	2.2



Figure I.26. (a)Transmission, (b)Absorbance du dioxyde de titane [89].

#### > Propriétés électriques

Le TiO<sub>2</sub> est classé parmi les semi-conducteurs de type n avec un gap relativement large de 3.05 - 3.5 eV, au même titre que ZnO (3.3 eV) et CdS (2.7). La conductivité du TiO<sub>2</sub> augmente considérablement suite à des écarts à la stœchiométrie qui peuvent être obtenus par recuit à haute température (>500°C) sous ultra-vide (Ultra High Vacuum : UHV) ou sous atmosphère de particules chargées (électrons ou ions) [90]. Ceci conduit à la création de défauts ponctuels qui se présentent soit sous la forme d'ions du titane interstitiels, soit sous la forme de lacunes d'oxygène [90]; ce qui rend le dioxyde de titane semiconducteur de type n [91]. L'augmentation considérable des lacunes d'oxygène dans la structure de TiO<sub>2</sub> engendre une bonne propriété d'absorbance dans la plage des longueurs d'onde de 200 à 1000 nm [91,92].

## I.3.5. L'Oxyde de Bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le bismuth a été découvert en 1753 par Claude Geoffroy le Jeune, son numéro atomique est 83. Il se caractérise par une structure cristalline, fragile et relativement lourde (d=9.780). Le bismuth présente quatre degrés d'oxydation différents ; le degré II, III, IV et V, avec respectivement  $Bi^{+2}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Bi^{+4}$  et  $Bi^{+5}$ , on trouve par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degré d'oxydation (voir tableau 3). Les degrés d'oxydation les plus stables sont II et III. De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stœchiométrie, ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

Tableau 3: Différents degrés d'oxydation présentés par le Bismuth et ses oxydes correspondants.

Nombre	Composé
d'oxydation	stæchiométrique
+2	BiO
+3	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+3, +5	Bi <sub>4</sub> O <sub>7</sub>

+4	Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
+5	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

#### IV.1. Les phases d'oxyde de bismuth (III)

L'oxyde de bismuth le plus stable est celui qui possède le degré III, il se présente sous la forme Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En 1937, Sillen et al dans [93], ont étudié la structure de l'oxyde de bismuth par diffraction des rayons X. Ils ont mis en évidence le polymorphisme de ce dernier, où ils ont montré l'existence de quatre (04) phases cristallographiques différentes :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

Les phases  $\alpha$  et  $\delta$  sont les plus stables: la phase  $\alpha$  est stable à basse température et la phase  $\delta$  à haute température, la transition  $\alpha$  vers  $\delta$  s'effectue à une température de 729°C. Les phases  $\gamma$  et  $\beta$  sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase  $\delta$ , elles se transforment en phase  $\alpha$  à basse température. La figure suivante (figure I.27) représente le domaine de stabilité des différentes phases de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température.

La phase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase  $\alpha$  se cristallise dans un réseau de type monoclinique, sa maille est représentée sur la Figure 27, les paramètres de la maille primitive sont : a = 5,83 Å, b = 8,14 Å, c = 13,78 Å et  $\beta = 113^{\circ}$  [94]. Cette structure peut être décrite plus simplement par un empilement de différentes couches composées d'atomes de bismuth et d'oxygène. Les couches d'ions bismuth parallèles au plan (100) de la maille monoclinique sont séparées par des couches d'ions oxygène ; la structure est une structure fluorite lacunaire ordonnée avec un quart des sites d'oxygène libres. La figure I-27 représente la structure cristalline de  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figure I.27. Schéma de la maille cristalline de la phase  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### IV.2. Les propriétés électriques de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth ont été étudiées par Harwig et Gerards dans les années 1980 [95], ces travaux restent une référence en la matière. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure I-28, qui représente la conductivité des différentes phases de  $Bi_2O_3$  en fonction de la température. Ils ont conclu que la conductivité de  $Bi_2O_3$  dépend de sa structure.



Figure I.28. Conductivité des différentes phases de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température.

Les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth ont été également étudiées par Takahashi et al [96] en 1972, ils ont observé une conductivité électronique à basse température, et une conductivité principalement ionique pour la phase à haute température. Il apparait clairement que la conductivité de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend fortement de sa structure. Harwig et al [97] ont déterminé le type de conductivité de chaque phase et ont conclu que :

La conductivité totale de la phase de  $Bi_2O_3$  est dominée par la conductivité électronique; les trous sont des porteurs majoritaires des charges mobiles. Les concentrations de défauts sont déterminées par les impuretés. Ces propriétés ont été observées à partir de la température ambiante jusqu'à la transition de phase de  $\alpha$  vers  $\delta$ . Dans la gamme des températures 650-729°C, une rapide augmentation du taux de lacunes en oxygène conduit à un accroissement de la conductivité ionique.

La phase  $\alpha$  possède une conductivité de type électronique (type p). Cette phase ne montre pas de conductivité ionique. L'oxyde de bismuth possède aussi une permittivité diélectrique élevée, un indice de réfraction important et une largeur de sa bande interdite de 2.85 eV.

#### IV.2.2. Les propriétés optiques de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de bismuth en particulier, le monoclinique ( $\alpha$ -Bi2O3) possède des propriétés optiques intéressantes et, par conséquent, son comportement de photoluminescence (PL) a été de plus en plus étudié [94].Le comportement de la photoluminescence (PL) de  $\alpha$ -Bi2O3 a été largement exploré car la variation de ses propriétés optiques permet un large éventail d'applications. Les spectres PL des microcristaux de  $\alpha$ -Bi2O3 montrent généralement une

bande à environ 2,8 eV qui a été attribuée à une recombinaison entre les bandes de valence et de conduction [98].

## IV.3. les domaines d'applications de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de bismuth est généralement utilisé dans différentes applications telles que :

- Cellule solaire [94,99]
- Piles à combustible de type SOFC [100]
- Réduction catalytique sélective [101]
- ➢ capteur de gaz [102]
- ➢ Filtration d'air [103]
- Photo-catalyseur [104]

## V. Conclusion

Après avoir introduit le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, nous avons vu que son optimisation est une chose nécessaire et que chaque étape de réalisation devait faire l'objet de précautions particulières pour ne pas pénaliser les performances finales. Parmi ces étapes, le dépôt de la couche antireflet jouant un rôle primordial : l'utilisation de matériaux adéquats permet d'obtenir une couche antireflet de qualité. Toutefois, nous avons vu que le choix de la couche antireflet seule est insuffisant, et que les recombinaisons en surface peuvent dégrader les performances de la cellule solaire, d'où la nécessité de passiver la

# **Chapitre II**

Techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation employées

## Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées durant cette thèse pour l'élaboration du silicium poreux (PSi), du  $Bi_2O_3$  et TiO<sub>2</sub>. Dans la première partie, nous décrivons successivement les équipements utilisés lors de l'élaboration du silicium poreux ensuite lors du dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  et le TiO<sub>2</sub> nanocristallin sur le silicium poreux, et dans la deuxième partie, les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Deux techniques d'élaboration de silicium poreux sont utilisées : la méthode électrochimique et la méthode chimique (stain-etching).

Dans la technique stain-etching, utilisant une solution à base d'acide fluorhydrique (HF) et le HNO<sub>3</sub> ainsi que le H<sub>2</sub>O, le substrat de silicium est maintenu à température ambiante afin de garantir une gravure anisotrope. Cette technique à l'avantage d'attaquer une grande surface de silicium (un wafer complet) et elle est facile à mettre en œuvre. La deuxième technique utilisant la méthode de gravure électrochimique, où un courant électrique est appliqué, présente des conditions expérimentales aisément contrôlées. Ces conditions expérimentales utilisées seront détaillées dans ce chapitre.

## II.1 Processus d'élaboration du silicium poreux

Dans notre travail, nous avons élaboré le silicium poreux par deux méthodes différentes, afin de voir et d'étudier l'intérêt de chacune de ces méthodes.

## II.1.1 Voie chimique (stain etching)

Cette méthode ne nécessite pas de dispositif performant, on se limite en l'utilisation d'un bécher en Téflon représenté sur la figure II.1, d'une dimension de 300 à 500 ml. Cette technique s'effectue sous une hôte qui absorbe les gaz nocifs. La solution utilisée pour la formation du silicium poreux par stain-etching est composée de l'HF, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O désionisée. Cette solution a été étudiée pendant longtemps par Mr Moussi et al [49]. Les wafers de silicium ont été émergés dans le bécher contenant la solution pendant un temps de 18 secondes sous une température ambiante. Après l'attaque chimique des wafers, ces derniers seront rincés avec une eau désionisée pendant 2 min et séchés ensuite par un jet d'azote. Les caractéristiques du silicium utilisé sont regroupées dans le tableau suivant :

Matériau	Silicium monocristallin (p)
Orientation cristallographique	(100)
Epaisseur du wafer	350-350 μm
résistivité	0.5-5 Ω.cm

Tableau II.1 propriétés du silicium utilisé.



Figure II.1. Dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration du PSi1 par stain-etching.

## II.1.2 Voie électrochimique

La deuxième méthode utilisée pour l'élaboration des nanopores sur le substrat de silicium est l'anodisation électrochimique. L'appareillage principal utilisé sera décrit ci-dessous :

## a. Dispositif d'anodisation

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est représentée dans la figure II.2. Elle consiste en une cuve en téflon qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique ; elle est conçue pour pouvoir contenir le substrat de silicium, qui constitue l'anode, en position horizontale placé au bas de la cellule. La face arrière du substrat par laquelle le contact électrique est pris, est plaquée contre un contact en cuivre(le contact est realisé avec l'indium-galium). La face avant est exposée à l'électrolyte constituée d'un mélange HF/éthanol et H<sub>2</sub>O. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en Viton qui délimite une surface utile de 0.8 cm<sup>2</sup>. La cathode est une électrode en platine (inattaquable par l'HF) sous forme de grille plongée dans l'électrolyte face au substrat de silicium. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation. Dans cette configuration, une bonne homogénéité de la densité de courant est assurée permettant d'obtenir des couches poreuses uniformes.

Comme Sources de courant nous avons utilisé pour la réalisation de l'anodisation électrochimique un potentiostat de type (Princeton Applied Research, Model 362) relié à un système d'acquisition piloté par le logiciel (LabView).



**Figure II.2.** Dispositif expérimental utilisé lors de l'élaboration du PSi par voie électrochimique [100]

#### b. Préparation et nettoyage des échantillons

Le silicium poreux est obtenu par voie électrochimique à partir de plaquettes de silicium monocristallin, les différentes caractéristiques de substrat utilisé sont regroupées dans le Tableau II.2. La couche de silicium poreux est formée par anodisation dans une cellule électrochimique (figure II.2), contenant une solution d'acide fluorhydrique HF 24% dilué dans l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) avec un rapport en volume de 50/50 et 75/25. La densité de courant appliqué est de 20 mA/cm<sup>2</sup>, pendant des temps de (10, 30, 60, 90 et 120 sec), respectivement.

Tableau II.2: caractéristiques de silicium monocristallin utilisé	
ableau 11.2: caracteristiques de silicium monocristalin utilise	

Matériau	Silicium monocristallin (p)
Orientation cristallographique	(100)
Epaisseur du wafer	450-550 μm
résistivité	1-10 Ω. cm
Cathode	Platine

Les échantillons de silicium utilisés sont découpés en forme de carrée de  $(1.4 \times 1.4) \text{ cm}^2$ , et nettoyés afin d'éliminer les traces d'impuretés, ce dégraissage se fait en plongeant les échantillons dans une série de solvants selon les étapes suivantes :

-Trichloréthylène à chaud pendant 5 min ;

-L'Acétone à chaud 5 min ;

-Ethanol à chaud 5 min ;

-Rinçage abondant à l'eau dés ionisée H<sub>2</sub>O (EDI) ;

-Séchage sous azote sec.

Une fois nettoyés, les échantillons de silicium sont prêts à l'attaque électrochimique, cette dernière se fait, dans une cellule électrochimique en téflon (Figure II-2). Après élaboration, les échantillons sont soumis à des différentes techniques de caractérisations, qui seront développées dans la partie qui suit.

#### II.2 Techniques expérimentales de dépôts de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> employées

Dans ce qui suit, nous présentons les deux méthodes utilisées, ainsi que les conditions expérimentales employées lors du dépôt des nanoparticules d'oxyde de bismuth  $(Bi_2O_3)$  et les films minces de dioxyde de titane  $(TiO_2)$  sur le silicium poreux.

#### II.2.1 Dépôt de nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le silicium poreux

Il existe plusieurs méthodes de dépôt des nanoparticules et d'élaboration du  $Bi_2O_3$ , tels que : sol gel [101], spray pyrolyse [102], deep coating [103], ainsi que la méthode électrochimique [104,105]. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. De ce fait, la voie électrochimique s'avère une des méthodes les plus prometteuses, moins couteuse et beaucoup plus simplifiée pour le dépôt de certains matériaux. Depuis quelques années, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour le dépôt des nanoparticules. Dans notre travail, nous avons utilisé la voie électrochimique pour le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$ sur le silicium poreux.

#### a. Dispositif expérimental et mode de dépôt électrochimique

Nous avons utilisé une cellule électrochimique classique qui comprend trois électrodes (Figure II.3):

Une électrode de travail : cette électrode correspond dans notre travail aux échantillons de silicium et silicium poreux PSi (100) (où se fait le dépôt des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Une contre-électrode: elle assure le passage du courant dans le circuit, elle peut être en carbone ou en platine (CE), dans notre cas nous avons utilisé une électrode de platine.

Une électrode de référence (RE) au calomel saturé, le potentiel standard de cette électrode est de  $E_{ecs}$ =0.242 V/ECS.

L'ensemble est piloté par ordinateur et les données expérimentales sont acquises par un programme fourni par le fabricant, moyennant une carte d'acquisition. La figure II.3 représente l'ensemble des éléments utilisés lors du dépôt.

Nous avons utilisé ce dispositif pour réaliser des dépôts en mode potentiostatique. L'électrodéposition du  $Bi_2O_3/PSi$  (100) a été effectuée à température ambiante (300 K) et à pression atmosphérique.



**Figure II.3**. Schéma réel de la cellule d'anodisation utilisée (à droite), schéma du montage potentiostatique à trois électrodes utilisé lors de nos expériences (à gauche).

## b. Composition de la solution utilisée

La solution électrolytique est composée de 0.001M de Bi $(NO_3)_3/5H_2O$ , 1M/L<sup>-1</sup> de NaOH et 0.25 M d'acide tartrique avec un PH =12, sous un potentiel V=-1.5V/ECS. Le temps de dépôt est de 30 min[131].

Dans cette partie de travail nous avons effectué plusieurs dépôts sur des substrats de silicium monocristallin et des substrats en silicium poreux.

## II.2.2. Dépôt du TiO2 nanocristallin sur silicium poreux

L'équipement utilisé pour le dépôt de  $TiO_2$  sur silicium poreux est un équipement MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) qui est entièrement conçu et réalisé au laboratoire ICB (Université de Dijon). La figure II.4.presente une image photographique du dispositif qui a été complètement réhabilité et optimisé par Andreea CRISBĂŞAN.

Cette installation MOCVD-Nanoform est composée (de gauche à droite) : des sources de précurseur (ligne 2 : isopropoxide de titane, TIP) et catalyseurs (lignes 4 et 6 : ferrocène, nickelocène) entrainées par le gaz vecteur (ligne 1 : N2), vers le réacteur contenant

l'échantillon placé sur un suscepteur chauffé par induction et d'un système de pompage qui assure un vide primaire dans le réacteur. Le système comprend également une ligne de nitruration (ligne 5 : utilisant  $NH_3$ ) pour former  $TiN_xO_{1-x}$ .

Le précurseur de titane utilisé dans notre travail est l'isopropoxide de titane, TTIP ou TIP, ayant la formule chimique Ti(OC3H7)4 (99.999% metals basis) de Sigma Aldrich. C'est un métal-organique vu que l'atome de titane n'est pas directement lié à un carbone. Mais il rentre tout de même dans la catégorie de précurseurs de MOCVD. C'est le précurseur, à la fois, du titane mais aussi de l'oxygène, il peut donc être utilisé seul.

## Décomposition de isopropoxide de titane (TIP) en phase gazeuse

Le Ti $(OC_3H_7)_4$  se décompose thermiquement à proximité du substrat lors du dépôt, en donnant des molécules de TiO<sub>2</sub> ou des radicaux selon cette réactio [86]:

 $Ti(OC_3H_7)_4$  gaz  $\longrightarrow$   $TiO_2$  solide +  $4C_3H_6 + 2H_2O$ 

Dans ce cas, les molécules de  $TiO_2$  vont se recombiner pour former le dépôt de  $TiO_2$  sur le substrat.



Figure II.4. Photographie de l'installation MOCVD (labo ICB)

### Conditions expérimentales de dépôt

Les conditions expérimentales générales du système MOCVD-Nanoform pour la réalisation des couches minces et nanostructures de TiO<sub>2</sub> sont présentées dans le tableau suivant (Tableau II.3)[87].

Précurseur (Source d'oxyde de titane)	Ti (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> TTIP		
Gaz porteur	N <sub>2</sub>		
Débit gaz / ligne	0,6 L/min		
Pression réacteur	-720 mm/Hg (pression relative) ou 5,33 10 <sup>3</sup> Pa		
Température du précurseur TTIP	40°C		
Température du précurseur Ferrocène	50°C		
Source chaleur	Induction		
Substrats	Métaux, Oxydes, Verres		
Température	300 – 550°C		
Temps	5 – 15 min		

**Tableau II.3.** Paramètres expérimentaux de dépôt du TiO<sub>2</sub> par MOCVD.

La température de dépôt varie entre 300°C et 750°C. En dessous de 300°C, la formation de dépôts de TiO<sub>2</sub> est quasiment nulle. Dans notre travail le temps de dépôt varie de 5 à 15 mn, afin d'avoir des couche de l'ordre du nanomètre, par contre dans le travail d'Andréa Crisbasan dans [86], le temps de dépôt est de 3 mn pour analyser les premiers instants de la croissance de dépôt des nanostructures jusqu'à une limite de 100 nm ; cela a permis d'observer le degré de saturation des nanostructures de TiO<sub>2</sub> sur un échantillon.

## II.3 Les techniques de caractérisations utilisées

## II.3.1 Microscopie électronique à balayage

L'état de surface des échantillons est d'un intérêt primordial, d'où l'utilisation du microscope électronique à balayage, ce dernier constitue une technique performante dans le domaine des sciences des matériaux. Cette technique permet une imagerie morphologique des surfaces, et éventuellement des analyses chimiques lors de l'utilisation du MEB/EDX.

Dans notre travail nous avons utilisé deux microscopes, un MEB et un MEB/EDX (avec analyses chimiques).

#### a. Microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique que nous avons utilisé est celui du laboratoire ICB de l'université de Bourgogne (Dijon) de type JOEL. JSM 6500F. Son principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons produits par une cathode. Sous l'impact de ce faisceau d'électrons accélérés, qui perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, il y'a essentiellement émission d'électrons secondaires provenant de l'ionisation des atomes du matériau, rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons Auger et de rayons X caractérisant les éléments présents dans l'échantillon. Ces particules émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont recueillis sélectivement et de manière synchrone par des détecteurs qui génèrent un signal servant à reconstruire l'image en modulant la brillance d'un tube cathodique. La figure Fig. II.5 montre une photographie du microscope électronique (JOEL. JSM 6500F) utilisé pour la caractérisation morphologiques.



Figure II.5. Microscope électronique à Balayage utilisé (JOEL. JSM 6500F).

## b. SEM/EDX

Cette technique permet l'imagerie morphologique des surfaces, et éventuellement leur analyse chimique lorsque le microscope est couplé à un système d'analyse X (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDX).

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos matériaux est un microscope électronique à balayage numérique de type HTACHI SU8230 piloté par le logiciel SU8220. Ce microscope possède deux types de détecteurs : un détecteur de collecte d'électrons secondaires formé d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur, permettant d'observer la topographie (image) de la surface à des agrandissements allant de 20 à 300 000 fois. L'autre détecteur utilise des électrons rétrodiffusés. Il permet d'obtenir une image en contraste chimique de la surface de l'échantillon. Ce dernier est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Les images présentées dans cette thèse sont prises avec le microscope électronique à balayage disponible au sein du laboratoire ICB (Figure II.6).



Figure II.6. Photographie du microscope électronique à balayage/EDX utilisé.

## **II.3.2** Le microscope à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est l'une des techniques de caractérisation de surfaces qui peut être appliquée aux matériaux conducteurs et non conducteurs. Cette technique appartient à la famille des techniques à balayage de sonde (Scanning Probe Techniques, SPM). Elle constitue une variante de la microscopie à effet Tunnel. La technique permet notamment la caractérisation de la topographie d'une surface ainsi que ses propriétés physiques, et ce avec une précision de l'ordre du nanomètre.

Le principe de la microscopie à force atomique repose sur l'interaction d'une pointe très fine et flexible avec les atomes constituant l'échantillon. Cette technique s'appuie sur la détection des forces inter-atomiques de type wander waals qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon (figure II.7). Dans le cadre de cette thèse, nous avons exploité l'AFM de type (Ando model — HS-AFM 1.0 with PID feedback 2.0) afin de confirmer la formation des pores sur les échantillons en silicium ainsi que le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  et les films de  $TiO_2$ .



Figure II.7. Microscope à Force Atomique utilisé AFM (de l'ICB).

Les différents modes d'utilisation de l'AFM ont été développés. Nous citons les plus courants :

Le mode contact utilise les forces répulsives. La pointe appuie légèrement sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est infléchi. L'appareil mesure alors la déviation, ce qui donne accès à la hauteur de l'échantillon et permet d'effectuer la rétroaction. En pratique, le signal de rétroaction est souvent utilisé pour garder le levier à une position constante.

Le mode contact intermittent ou *tapping* est le plus utilisé : il s'agit de faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de 50-100 kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure cette différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'échantillon à analyser comme sa hauteur locale par exemple. Un rétrocontrôle est ensuite effectué pour ajuster la hauteur de l'échantillon et poursuivre les mesures afin de minimiser l'usure de la pointe.

Le mode non contact ou modulation de fréquence utilise les forces attractives. La pointe ne touche pas l'échantillon et le levier oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier

n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et l'échantillon. C'est un mode de fonctionnement essentiellement utilisé sous vide.

#### II.3.3 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique clé pour déterminer la phase et la structure cristalline des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils. Elle permet également de déterminer les paramètres du réseau et la taille moyenne des cristallites.



**Figure II.8**. Principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [106].

La DRX est une technique non destructive, son principe est basé sur l'irradiation des rayons X monochromatiques les plans atomiques parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) des cristaux de l'échantillon à certains angles (la figure II.8 montre le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l). Les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée suivant la relation (1)

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad \qquad \text{II.1}$$

Avec :

d est la distance interréticulaire,

 $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X (entre le faisceau incident et le détecteur),

n est un entier qui indique l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X. La relation de Debye-Scherrer [107] permet de calculer la taille moyenne des cristallites (figure II.8):

$$D = K \frac{\lambda}{\beta cos \theta}$$
 II.2

Dans ce cas, le pic le plus intense est pris en considération pour calculer la taille des cristallites (Figure II.9), avec :

- D: la taille moyenne des cristallites
- $\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X
- β: la largeur à mi-hauteur
- K: constante = 0.9

θ: angle de diffraction en radian (position du pic considéré)



Figure II.9. Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

La comparaison des positions des raies expérimentales de diffraction avec les positions théorique des fiches ASTM (American Society of Testing Materials) permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille des grains [107].

## II.3.4 Spectroscopie RAMAN

Nous avons également effectué des caractérisations par spectroscopie Raman. Cette dernière a été effectuée sur les différents échantillons et dépôts élaborés.

Le spectromètre utilisé est de type Andor Shamrock SR-163 avec une caméra Andor iDus DU401A-BR-DD. Le spectre Raman est enregistré à une température ambiante dans la gamme de nombre d'onde allant de 400 cm<sup>-1</sup> à 1400 cm<sup>-1</sup>.

La spectrométrie Raman est une technique de spectroscopie optique qui permet de déterminer les mouvements rotationnels et vibrationnels de la molécule. Le principe de la technique repose sur l'interaction entre un échantillon et un faisceau monochromatique de lumière Laser de fréquence  $v_0$ . L'échantillon diffuse de la lumière, si cette lumière change de fréquence par rapport au rayonnement incident, on parle de l'effet Raman (stokes ou antistokes) par contre lorsque la lumière diffusée est de même fréquence que le rayonnement incident, on parle de la diffusion Rayleigh. Un spectre Raman représente des bandes dont la position est liée à la fréquence du mode de vibration considéré et dont l'intensité est liée au nombre de photons correspondant à ce mode de vibration [108]. Le spectre représente l'intensité de la diffusion (en arb.unit) par rapport au nombre d'onde des vibrations (en cm<sup>-1</sup>). La figure II.10 représente le schéma synoptique de la spectroscopie utilisée lors de nos mesures.



Figure II.10. Schéma synoptique de spectroscopie Raman utilisée

#### II.3.5 Spectroscopie des photoélectrons sous excitation X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par des rayons X (appelée XPS) permet de mesurer les énergies des liaisons présentes dans un échantillon sur une profondeur de quelques nanomètres. Dans une expérience XPS, l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, ce qui émet un photoélectron qui est par la suite détecté. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Cette technique permet aussi d'obtenir des informations sur la structure. La figure II.11 représente un schéma de principe de la spectroscopie XPS. Pour une analyse qualitative, l'élément doit avoir une concentration plus élevée que 0,1 %, tandis qu'une analyse quantitative peut être effectuée si 5 % de l'élément est présent [109].



Figure II.11. Chambre de préparation et d'analyse XPS [109]

L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant une spectrométrie de photoélectrons XPS (Source. ICB Dijon) en utilisant l'émission Al K $\alpha$  de longueur d'onde 1486.7 eV. Le spectre a été recalé sur le pic C 1s de l'XPS (284.7 eV). Les résultats obtenus seront présentés sous forme de spectres dans le chapitre 4.

## II.3.6 La spectroscopie d'absorption UV-Visible

L'absorption optique des différents échantillons est réalisée par un système de mesure spectroradiométrique automatisé OL 750 disponible à l'université de Bourgogne, connecté à un PC via une interface RS-232.

L'OL 750 est un système de mesure spectroradiométrique extrêmement polyvalent capable d'effectuer une variété de mesures de rayonnements optiques de haute précision sous contrôle informatique dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. L'approche modulaire de l'OL 750, associée à un vaste choix d'accessoires et de puissants progiciels d'application, permet à l'utilisateur d'adapter un système clé en main à ses besoins précis et d'assurer son évolutivité à l'avenir [110]. La Figure II.12 représente le schéma synoptique de système automatique OL 750M.



Figure II.12. Synoptique du dispositif OL 750 utilisé [110].

Nous avons déterminé la valeur du gap optique des couches élaborées à partir des mesures d'absorption. Pour se faire, La relation de Bouguer-Lambert-Beer [111] a été utilisée.

#### II.3.7 Réflectivité

Les mesures de réflexion ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre "VARIAN Cary 500 Model ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) équipé d'une sphère intégrante disponible au CRTSE (Alger). Cette dernière à un diamètre de 6 cm et celui de ses ouvertures est de 1 cm. La source lumineuse est une lampe de tungstène-halogène de 24 volts. Quant au spectromètre, il peut mesurer la variation des grandeurs optiques (réflexion, transmission, absorption) pour des longueurs d'ondes qui varient entre 200 et 1100 nm. L'acquisition et le traitement des mesures sont réalisés par le logiciel Avantes.

Le principe de fonctionnement de cette sphère repose sur l'utilisation d'une source lumineuse associée à une sphère creuse avec une paroi couverte d'un revêtement diffusant blanc (Figure II.13). Elle est dotée à l'intérieur d'un capteur qui transmet la quantité de la lumière transmise ou réfléchie par l'échantillon (lumière piégée par la sphère). Ces données sont représentées sur un logiciel lié à la sphère puis tracées sur Excel [112].



Figure II.13. Spectroscopie UV-Visible utilisé et son schéma synoptique

#### II.3.8 La spectroscopie photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique très intéressante pour la caractérisation des semi-conducteurs car elle est non-destructive, et en plus elle ne requit pas une préparation spéciale du matériau. Nous avons la possibilité d'exciter des matériaux de très grande résistivité sous l'effet du rayonnement. Il y a création de paires électron-trous qui se recombinent par la suite pour donner des spectres d'émission dépendant du niveau d'excitation initial. Nos mesures de PL ont été effectuées à l'université de Bourgogne au laboratoire ICB en utilisant un spectromètre à fluorescence (Andor Shamrock SR-i, Detector: Camera Andor Newton 920). La figure II.14(a) montre la configuration du banc de manipulations utilisé pour les analyses de PL et (b) le principe de photoluminescence.





Figure II.14. (a) Schéma explicatif du banc de mesure de Photoluminescence, (b) principe de la photoluminescence [113]

Le dispositif expérimental se compose d'un laser de krypton de la longueur d'onde d'émission 515 nm de puissance 22.3 mW/cm<sup>2</sup>. Le faisceau laser est ensuite acheminé vers l'échantillon par des jeux de miroirs. L'échantillon se trouve sur un porte échantillon pouvant être placé dans un cryostat pour des études à basse température. La lumière émise converge ensuite via des lentilles vers un monochromateur puis un photomultiplicateur. Le signal sortant de ce dernier peut ensuite être analysé via un ordinateur ou un oscilloscope.

#### Conclusion

Les différents équipements et méthodes utilisés pour l'élaboration du silicium poreux et les dépôts (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSi et TiO<sub>2</sub>/PSi) ainsi que la caractérisation des couches élaborées ont été présentés. Les différents résultats obtenus vont être présentés, dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

## **Chapitre III**

# Résultats de caractérisation du silicium poreux (PSi) élaboré

# **Chapitre VI**

## Résultats de caractérisation des échantillons de TiO<sub>2</sub>/PSi et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSi élaborés

#### Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus après la caractérisation des propriétés morphologiques, structurelles, physicochimiques et optiques des différents échantillons réalisés lors de ce travail. Nous allons commencer par les résultats concernant le dépôt de TiO<sub>2</sub> nanocristallin sur le silicium poreux réalisés avec la méthode MOCVD. Cette technique a été optimisée en fonction des paramètres de dépôt et les résultats expérimentaux donnés sont représentatifs de plusieurs échantillons élaborés. Nous allons ensuite présenter ceux du Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé sur le silicium poreux, élaborés par la méthode chimique.

#### IV.1 La structure PSi/TiO2 nanocristallin

#### IV.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX du silicium poreux et des structures PSi/TiO<sub>2</sub> nanocristallin préparés à différentes périodes de dépôt (5 min, 10 min et 15min) sont représentés sur la figure VI.1. Le spectre DRX du film PSi présente un seul pic qui correspond au silicium poreux, aucun autre pic de diffraction n'est enregistré. Les spectres DRX des films de TiO<sub>2</sub> nanocristallin déposé à 5 min, 10 et 15 min, présentent les mêmes pics de diffraction des rayons X. Comme nous pouvons le voir aussi sur la figure IV-1, l'intensité des pics de nos couches augmente en fonction du temps de dépôt ; nous constatons que l'intensité du pic DRX relatif au film déposé à 15 min est plus élevée en le comparant avec les deux autres (5 et 10 min), ce qui signifie que la cristallinité des films déposés à 15 min est meilleure.



**Figure IV-1.** Diffractogramme du TiO<sub>2</sub> nanocristallin déposé sur le silicium poreux (à 5, 10 et 15 min).

Pour l'identification des phases obtenues, nous avons utilisé le logiciel EVA ayant les bases de données JCPDS (référence PDF carte n° : 00-021-1272, carte PDF de référence n° 00-027-1402) qui nous a permis de mettre en évidence la présence de la phase anatase pour les films déposés à 5, 10 et 15 min qui se situe à la position  $2\Theta = 25.3^{\circ}$ , ces pics correspondent aux plans (101) et le pic situé à  $2\Theta = 56.12^{\circ}$  est assigné au silicium. Les positions des pics ( $2\Theta$ ), leurs phases et leurs indices hkl sont représentés sur le tableau IV.1.

échantillon	Position 20	hkl	Phase
PSi	56.12°	(100)	-
PSi/TiO <sub>2</sub> (5 min)	25°	(101)	Anatase
PSi/TiO <sub>2</sub> (10 min)	25°	(101)	Anatase
PSi/TiO <sub>2</sub> (15 min)	25.3°	(101)	Anatase

Tableau IV-1. Représentation des positions des pics (2  $\Theta$ ), des phases et des indices hkl des films de TiO<sub>2</sub> nanocristallin déposé à 5,10 et 15 min.

#### IV.1.2 Caractérisations physico-chimique de la structure PSi /TiO2 nanocristallin (EDX)

La figure IV.2 représente les images MEB des zones analysées sur les trois dépôts effectués (5, 10 et 15 min) ainsi que les spectres EDX correspondant pour chaque zone analysée.




**Figure IV.2**. Spectres EDX des films de  $TiO_2$  nanocristallin déposé à : (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 15 min.

L'analyse EDX des trois films élaborés par MOCVD révèle l'existence des éléments chimiques suivants : l'oxygène, le titane et le silicium ainsi que l'aluminium.

La présence du titane dans les différents spectres confirme la formation de l'oxyde de titane. Le pic qui correspond au Si confirme l'utilisation du silicium comme substrat. La présence des atomes d'aluminium est due au creuset utilisé lors de la fabrication du silicium. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats obtenus par l'analyse DRX.

L'analyse quantitative de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie EDX des dépôts montre que les films analysés sont composés de 12.81 At % en Titane et de 60.69 At% d'oxygène et 26.63At% de silicium pour l'échantillon déposé à 15 min, de 8.52 At% de Ti, de 20.41 At% de silicium et de 68.72 At% d'oxygène pour l'échantillon déposé à 10 min, et de 5.35At% de Ti, 18.96At% de silicium et 75.70At% d'oxygène pour l'échantillon déposé à 5 min. Le pic intense de silicium indique que la couche déposée est fine, un autre pic de carbone apparait, il pourrait provenir du précurseur utilisé.

## IV.1.3 Caractérisations morphologique de la structure PSi /TiO2 nanocristallin

# c. Caractérisation morphologique avec le microscope électronique à balayage (MEB)

La figure IV.3 montre les images MEB des films de  $TiO_2$  nanocristallin déposés sur des substrats de silicium poreux élaborés par voie chimique par la méthode MOCVD pendant un temps de (5,10 et 15 min) sous une température de 550°C.

L'analyse microscopique des dépôts d'oxydes de titane déposés sur le substrat de silicium poreux, montre une morphologie granulaire et homogène sur toute la surface comme le montre la figure IV.3 (b, c et d), les grains ont des tailles légèrement différentes, cette différence est liée à la durée de dépôt. Tous les films présentent des surfaces lisses, mais le  $TiO_2$  déposé à 15 min montre une meilleure morphologie. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'amélioration de la qualité de la cristallisation due à l'effet thermique favorisé par l'augmentation du temps de déposition. Les épaisseurs des films de  $TiO_2$  sont mesurées par des images MEB en coupe transversale et sont estimées à 120, 170 et 200 nm pour des temps de dépôt de 5, 10 et 15 min, respectivement.



**Figure IV.3.** Images MEB des films de TiO<sub>2</sub> nanocristallin élaborés par MOCVD à des temps de dépôt de : (b) 5 min; (c) 10 min; et (d) 15 min.



Figure IV.4. Image MEB transversale de la structure PSi/TiO<sub>2</sub> obtenue à 550°C.

La figure IV-4 montre une image de la coupe transversalle d'un échantillon  $PSi/TiO_2$  nanocristallin. On peut observer une structure en sandwich  $TiO_2/PSi/Si$ . Cette figure montre la bonne adhérence du  $TiO_2$  des nanocristaux sur du silicium poreux formant avec le silicium un matériau composite. Le MOCVD est donc un moyen approprié pour le dépôt de  $TiO_2$  nanocristallin sur des substrats poreux.

## a. Caractérisation morphologique avec le microscope à force atomique (AFM)

L'analyse AFM nous a permis d'avoir des informations sur l'état de surface des films de  $TiO_2$  déposés sur le silicium poreux. La figure IV-5 présente des images AFM à trois dimensions des films de  $TiO_2$  élaborés à différents temps de dépôt.





Figure IV.5. Images AFM (3D) des échantillons PSi et TiO<sub>2</sub>/PSi déposés à : (b) 5min, (c) 10 min et (d) 15 min.

Cette figure illustre des surfaces homogènes des films minces de  $TiO_2$  déposés sur des substrats de silicium poreux. Nous pouvons remarquer que la densité et l'uniformité des dépôts augmentent au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente.

La rugosité de la surface augmente avec la taille des particules et l'épaisseur du film, comme l'indiquent les résultats donnés dans le tableau IV-2.

Cependant, les faibles valeurs de rugosité RMS confirment que les trois dépôts de  $TiO_2$  sont relativement lisses.

Le tableau IV-2 présente un récapitulatif des	s valeurs de	e rugosité	des é	chantillons	et le	s tailles
des grains en fonction du temps de dépôt.						

paramètres	Taille moyenne des grains	RMS Roughness (nm)
	(nm)	
Temps de déposition		
PSi	-	5.52
PSi/TiO <sub>2</sub> (5 min)	pprox 20	6.53
PSi/TiO <sub>2</sub> (10 min)	$\approx 25$	6.92
PSi/TiO <sub>2</sub> (15 min)	$\approx 30$	7.73

Nous avons constaté que les nanoparticules de  $TiO_2$  pénètrent dans les pores du silicium poreux, ce qui a été confirmé par la topographie de la surface obtenue lors de la caracterisation par spectroscopie AFM (Figure IV-5). Une fois les pores sont remplis, les nanoparticules se déposent sur la surface du PSi et forment un film mince de  $TiO_2$  avec une épaisseur qui dépend du temps de dépôt (Figure IV-6).

 Pore
 Image: Construction of the second s



**Figure IV.6**. Schéma explicatif de dépôt du TiO<sub>2</sub> sur le silicium poreux.

# IV.1.4 Caractérisations optiques de la structure PSi /TiO2 nanocristallin

# a. Caractérisation par photoluminescence

La photoluminescence est une méthode de caractérisation optique des matériaux semiconducteurs et des isolants. Dans notre travail, les mesures de PL ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de luminescence (de type Andor Shamrock SR-i, Detector: Camera Andor Newton 920) équipé d'une lampe en Xénon de longueur d'onde d'excitation de 325 nm, du laboratoire ICB (Dijon). Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur des échantillons de TiO<sub>2</sub>/PSi à la longueur d'onde d'excitation de 325 nm correspondant à 3,8 eV qui dépasse la bande interdite du titane (3,0 - 3,2 eV).

Les spectres de la photoluminescence (PL) obtenus sont présentés sur la figure IV-7 pour la couche PSi et les différentes couches de TiO<sub>2</sub> déposées sur le silicium poreux en fonction du temps de dépôt. Les mesures de la PL sont effectuées à température ambiante ( $25^{\circ}$ C). Les pics de la PL sont observés à 685 nm pour le silicium poreux et à 580 nm pour le TiO<sub>2</sub>, respectivement.



Figure IV.7. Spectre de photoluminescence des différents échantillons TiO<sub>2</sub>/PSi élaborés en fonction du temps de dépôt.

D'après la figure IV-7, nous observons une diminution de la photoluminescence du silicium poreux après le dépôt du  $TiO_2$  sur sa surface, cela est dû à la saturation de la surface du silicium poreux par les nanoparticules du  $TiO_2$ .

La diminution de l'émission PL du PSi après le dépôt de films de  $TiO_2$  indique une réduction de l'activité recombinante des porteurs de charge.

#### a. Mesures d'absorption par spectroscopie UV-Vis

Les mesures optiques de silicium poreux élaboré et des dépôts réalisés ont été enregistrées par un spectrophotomètre doté d'un système de mesure spectro-radiométrique automatisé OL750 (Figure IV-8). D'après ces résultats nous pouvons remarquer que l'absorption de la lumiere est beaucoup plus élevée dans les échantillons contenant le TiO<sub>2</sub> que celle dans le silicium poreux. En comprant l'absorption de la lumiere dans les échantillons de TiO<sub>2</sub>/PSi avec différentes épaisseurs, on remarque une augmentation de l'absorbance avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>. La meilleure absorption est observée pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> ayant une épaisseur de 200 nm déposés pendant 15 min.



Figure IV.8. Spectres d'absorption des échantillons PSi et PSi/TiO<sub>2</sub> nanocristallin à différents temps de dépôt (5,10 et 15 min).

## IV.2 La structure PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticules

Les matériaux à base d'oxydes métalliques ayant des valeurs de conductivité ionique élevées sont un sujet intéressant et d'actualité pour la génération d'énergie.

Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations structurales, morphologiques, physicochimiques et optiques des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  déposées sur le silicium poreux élaboré par voie chimique.

## IV.2.1 Caractérisations structurales de la structure PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticules

## IV.2.1.1 Caractérisations structurale par diffraction des rayons (DRX)

La figure IV-9 représente les diffractogrammes des rayons X du silicium poreux et celui de la structure PSi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticules. Pour le diffractogramme de PSi, nous n'avons observé aucun pic hors celui du silicium sur  $2\Theta$ =56,12° correspondant à l'orientation cristallographique (100) selon la référence PDF card no. 00-027-1402. Le diagramme de la structure PSi/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente deux pics sur des angles différents tels que  $2\Theta$  = 44.29° et 37.64° correspondant respectivement à l'orientation (040) et (22-1) des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (selon la référence PDF card no. 98-009-4230). Ce qui signifie la présence des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour l'identification des phases obtenues, nous avons utilisé le logiciel EVA ayant la base de données JCPDS qui nous a permis de mettre en évidence la présence des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de phase  $\alpha$  sur le silicium poreux.



Figure IV.9. Diffractogrammes de rayons X du PSi et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSi.

Afin de connaitre les dimensions des nanoparticules obtenues lors du dépôt, nous avons exploité le diffractogramme des rayons X en utilisant la loi de Scherrer, ce qui nous a permis de trouver que la taille des nanoparticules est de  $\approx 20$  nm.

#### IV.2.1.2 Résultats des analyses XPS

Ces analyses ont été effectuées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) utilisant l'émission Al K $\alpha$  de longueur d'onde 1486.7 eV. Le spectre a été recalé sur le pic C 1s de l'XPS (284.7 eV).

La figure IV-10 représente le spectre XPS de  $Bi_2O_3$  déposé sur le silicium poreux par la méthode électrochimique à une température ambiante, ce spectre s'étale sur une plage d'énergie de 0 à 1400 eV. Sur ce spectre apparaissent les éléments constitutifs d'une couche de  $Bi_2O_3$ : Bismuth (Bi) et l'oxygène (O) ainsi que le carbone C qui est considéré comme un élément contaminant la surface.

Les spectres sont réalisés pour les domaines d'énergie de liaison correspondant aux raies : Bi4f7 et Bi4f5 ainsi que l'oxygène. Les pics obtenus situés à 159,47 eV et 164,83 eV correspondent à l'énergie de liaison des électrons de Bi4f7 et Bi4f5 respectivement, ce qui confirme la formation du  $Bi_2O_3$ .

Le pic de l'énergie de liaison situé à 532,30 eV est attribué à l'état électronique O1S qui correspond aux bandes Bi-O, ce qui démontre la formation du  $Bi_2O_3$ .



Figure IV.10. Spectre large d'XPS de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le silicium poreux

Les spectres de positions de Bi et de l'oxygène pour les échantillons étudiés ont été représentés sur la Figure IV-11 (b,c).



**Figure IV-11**. a) Spectre large d'XPS de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le silicium poreux, b) Zooms sur les positions du Bi et O dans l'échantillon déposé: Bi4f7, Bi4f5 et O1s.

#### IV.2.1.3 Spectre Raman de la structure PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Afin de confirmer encore la présence des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  dans le silicium poreux, nous avons effectué une analyse par spectroscopie Raman, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-12. Concernant les spectres de Si et PSi, nous avons observé une différence dans l'intensité et la largeur du pic qui est due aux nono-cristallites du silicium poreux, après sa formation. L'intensité du pic Raman varie inversement avec la densité du silicium et proportionnellement avec la longueur de pénétration des photons dans le matériau. [24,25]. Les modes de vibration Raman sur l'échantillon PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont enregistrés à 530, 540 et 543 cm<sup>-1</sup>, ces pics correspondent à la vibration des molécules (Bi-Bi). Ces bandes sont en bon accord avec celles que l'on trouve dans la littérature pour  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [121, 122].



**Figure IV-12**. Les spectres Raman du silicium, silicium poreux et nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur silicium poreux.

#### IV.2.2 Caractérisations physico-chimiques de la structure PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (EDX)

La figure IV.13 représente le spectre EDX des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  déposées sur le silicium poreux par méthode électrochimique à température ambiante. Les pics présents dans ce spectre sont ceux caractéristiques du bismuth (Bi), de l'oxygène (O) ce qui correspond aux constituants du film de **Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** déposé. Les atomes de carbone (C), de fluor (F) sont dus à la solution utilisée lors de l'élaboration. La présence de l'Aluminium dans ce film est certainement due au creuset utilisé pour la fabrication du silicium.



Figure IV.13. Spectre EDX des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposées sur le PSi.

## IV.2.3 Caractérisations morphologiques de la structure PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticule

#### IV.2.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB obtenues en surface pour le PSi avant et après le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  pour une durée de 20 min sont présentées sur la figure IV-14. Elles montrent clairement une modification des contrastes attribuée à la présence des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  (en contraste clair) ayant une forme quasi arrondie et une taille moyenne de l'ordre de 40 et 30 nm pour une surface polie et rugueuse, respectivement.



Figure IV.14. Images MEB en surface des couches : a) SiP , b) PSi/ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous devons signaler que dans notre travail, nous avons travaillé avec des épaisseurs de  $Bi_2O_3$  faibles afin d'exploiter l'effet de la porosité de PSi. Sinon une couche épaisse de  $Bi_2O_3$  pourrait obstruer les pores et on perdrait dans ce cas l'avantage de la large surface spécifique de la couche poreuse.

#### IV.2.3.2 Caractérisation microstructurale par microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie électronique à balayage nous a permis de caractériser la morphologie de surface du silicium poreux avant et après le dépôt des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par ailleurs, cette analyse ne permet pas d'évaluer la rugosité de surface. Afin d'avoir une estimation de celle-ci, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM). La figure IV-15 illustre des images topographiques (à deux et à trois dimensions) qui correspondent à des surfaces de PSi avant (figure IV-15 a,b) et après le dépôt de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure IV-15 c,d).

L'image AFM d'une surface de PSi a révélé la présence de deux contrastes. En effet, nous pouvons distinguer des zones sombres que nous avons attribuées aux pores et d'autres zones claires probablement représentatives des nano-cristallites de silicium oxydé. Après le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  ayant une taille estimée à 40 nm sur la couche de PSi, nous constatons une disparition presque complète des zones sombres attribuées précédemment aux pores.

Ceci peut indiquer une distribution presque homogène des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  sur la surface de PSi. Cette interprétation est en accord avec les observations MEB. La rugosité déduite des images correspondantes a légèrement augmenté après le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$ ; elle passe de 5.33 nm à 5.49 nm. Nous en avons déduit que le dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  a suivi la forme de surface du substrat. En effet, le dépôt a été effectué non seulement sur les facettes mais probablement sur les vallées, ce qui peut être à l'origine de l'augmentation de la rugosité de surface.



Figure IV.15. Images AFM de couches poreuses de PSi (a,b) à deux dimensions, et à trois dimensions respectivement ; (c,d)  $Bi_2O_3/PSi$  à deux dimension et à trois dimension respectivement.

Nous soulignons que la rugosité de surface peut être encore modifiée en variant les épaisseurs de la couche de  $Bi_2O_3$ . La variation de la rugosité de surface aura probablement un effet sur l'intensité Raman de l'échantillon.

## IV.2.4 Caractérisations optiques de la structure PSi/ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticules

## IV.2.4.1 Mesures de réflectivité

Afin d'étudier l'impact optique des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  sur le silicium Si et le silicium poreux PSi, nous avons procédé à une série de mesures optiques par un spectrophotomètre UV-VIS (carry 500).

La figure IV-16 présente les spectres de réflexion de : Si, PSi, Si/  $Bi_2O_3$  nanoparticules et PSi/  $Bi_2O_3$  nanoparticules.

A partir des valeurs de réflexion de ces structures, nous avons constaté que l'échantillon  $PSi/Bi_2O_3$  présente la plus basse valeur de réflectivité de 3.5% à 550 nm par rapport aux autres échantillons.



**Figure IV.16**. Spectres de réflexion des structures Si, PSi, Si/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une température ambiante.

Le gap optique  $E_g$  du  $Bi_2O_3$  a été déterminé en utilisant deux méthodes : la première repose sur un calcul par la formule utilisant la longueur d'onde extraite des spectres d'absorption UV-Vis [122] du  $Bi_2O_3$ ; la deuxième est la méthode proposée par Karvaly and Hevesi [123] utilisant la fonction Schuster-Kubelka-Munk function, F(R) (Figure IV-17); dans ce cas, le gap optique est extrait des données de réflectances des échantillons de  $Bi_2O_3$ . Il est estimé à 2.84 eV (en utilisant les deux méthodes), ce qui correspond à la valeur indiquée dans la littérature pour la phase monoclinique  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [124,125].



Figure IV-17. Gap optique du Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## IV.2.4.2 Mesures d'absorption

L'effet des nanoparticules du  $Bi_2O_3$  sur le PSi en terme d'absorption de la lumière du visible et du proche IR a été étudié en utilisant un système de mesure spectroradiométrique automatisé OL 750 (labo ImVia Bourgogne). Comme le montre la figure IV-18, les échantillons  $Bi_2O_3/PSi$  présentent l'absorption optique la plus élevée dans la gamme 600 – 1000 nm comparativement au silicium monocristallin et silicium poreux.

Cette absorption accrue est principalement attribuée à la présence de nanoparticules  $Bi_2O_3$ , qui sont connues pour leur forte absorption de la lumière visible [124-126], combinée au piégeage de la lumière par effet de diffusions multiples du PSi [127].



**Figure IV-18**. Spectres d'absorption des structures Si, PSi, Si/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PSi /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une température ambiante.

#### IV.2.4.3 Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence typiques (PL) du silicium poreux avant et après le dépôt des nanoparticules de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentés sur la figure IV-19. Les mesures sont menées à température ambiante (300 K). Les courbes spectrales de PL suivent une allure gaussienne dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 500 à 1000 nm.

Le dépôt des nanoparticules  $\alpha$ - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le PSi a entrainé à une diminution de l'intensité PL du silicium poreux et cela est dû à la saturation des pores du silicium poreux par ces nanoparticules. Cette diminution de l'émission PL après l'insertion des nanoparticules d'oxydes de bismuth indique une réduction de la recombinaison des porteurs de charge.

En fait, le spectre d'émission PL résulte de l'émission causée par la recombinaison d'électrons et trous photo-induits [128] et un faible signal PL révèle une recombinaison radiative réduite, comme rapportée par [129].



Figure IV-19. Spectres PL de (a) PSi et (b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSi.

## Conclusion

Les résultats expérimentaux montrent l'impact positif du dépôt des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  sur le silicium poreux notamment en termes de passivation de surface et réduction de réflectivité de surface qui ferait de ces échantillons  $Bi_2O_3/PSi$  des couches antireflets efficaces pour les cellules solaires.

Ces résultats de caractérisation montrent également l'intérêt du dépôt des films minces de  $TiO_2$  nanocristallin sur la surface du silicium poreux par la technique MOCVD notamment en termes d'augmentation d'absorption optique du silicium poreux ; ce qui est très important pour leur application en tant que couches actives dans les cellules solaires.

# **Conclusion générale**

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés, dans une première partie, à l'élaboration et caractérisation des structures silicium/silicium poreux obtenues par deux méthodes : chimique (Stain Eching) et électrochimique en utilisant des substrats de silicium cristallin de type p d'une orientation cristallographique (100).

Dans la deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation de ces structures silicium/silicium poreux dans le but d'améliorer leurs performances pour une application photovoltaïque et ce, par le dépôt de nanoparticules d'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de films minces de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) nanocristallin sur la surface du silicium poreux.

Nous avons caractérisé les couches élaborées par des méthodes variées : microscopie électronique à balayage (MEB), analyse dispersive en énergie X (EDX), la microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie photoélectronique X (XPS) pour étudier leurs propriétés structurelles et morphologiques. Les techniques de : photoluminescence (PL), réflectivité et absorption (UV-Vis-IR) ont été employées pour étudier les propriétés optiques des couches obtenues. La caractérisation électrique de ces couches a été effectuée par les mesures de résistivités par la méthode des quatre pointes.

Les caractérisations structurelles (DRX) ont confirmé que les couches poreuses (PSi) élaborées ont gardé la même orientation cristallographique des substrats de silicium cristallin utilisés (100).

Les caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à force atomique (AFM) ont révélé la formation des structures poreuses de type méso et nano-poreuse, avec des tailles des pores et des nano-cristallites qui varient de 5 à 50 nm. Les épaisseurs des couches poreuses sont comprises entre 160 et 1000 nm et cela dépend des paramètres d'élaboration, voir la concertation des solutions utilisées et le temps d'anodisation ou d'attaque chimique ainsi que la densité du courant électrique. Les mesures de photoluminescence PL donnent l'énergie de gap des couches PSi (1.8 eV), une valeur bien supérieure au gap du silicium cristallin.

Nous avons décrit en détail les techniques de dépôt des nanoparticules d'oxyde de bismuth (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par méthode électrochimique et de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par MOCVD sur la surface du silicium poreux élaboré. Nous avons ensuite étudié les propriétés des structures obtenues Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /PSi et TiO<sub>2</sub> /PSi par des méthodes d'analyse structurelles, morphologiques et optiques.

D'une part, les résultats de caractérisation des échantillons  $Bi_2O_3$ /PSi par DRX et spectroscopie Raman ont confirmé la formation de la phase  $\alpha$  du  $Bi_2O_3$  étant la forme la plus

stable et la plus intéressante pour une application PV. De plus les analyses XPS ont démontré la haute pureté et la stabilité des nanoparticules d'oxyde de bismuth.

Un impact positif des nanoparticules de  $Bi_2O_3$  sur les structures silicium/silicium poreux a été confirmé par une étude comparative de leurs propriétés optiques avant et après le dépôt de ces nanoparticules. Une diminution significative de la réflectivité combinée à une passivation de la surface du silicium poreux avec un faible taux de recombinaison des porteurs de charge sont observées suite à l'insertion des nanoparticules de  $Bi_2O_3$ . Sur la base de ces résultats, nous avons montré le potentiel important des couches antireflet  $Bi_2O_3$ /PSi dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires.

D'autre part, nous avons montré l'intérêt du dépôt des films minces de  $TiO_2$  nanocristallin sur la surface du silicium poreux par la technique MOCVD.

Les films de TiO<sub>2</sub> ont été déposés à différentes périodes (5, 10 et 15 min) pour optimiser l'épaisseur du TiO<sub>2</sub> puisque la technique MOCVD permet de contrôler l'épaisseur en fonction du temps de dépôt. On a observé une différence d'absorption des films de TiO<sub>2</sub> entre les couches déposées à 5, 10 et 15 min. Les échantillons déposés pour une durée de 15 minutes ayant une épaisseur de 200 nm présentent une meilleure microstructure et une absorption plus élevée. En effet, le développement des couches de TiO<sub>2</sub>/PSi hautement absorbantes est très intéressant pour son application en tant que couche active pour la fabrication des cellules solaires. L'augmentation de l'absorption optique du semiconducteur induit une augmentation de se paires électron-trou photogénérés, ce qui engendre une augmentation du courant photogénéré et par conséquent du rendement de conversion photovoltaïque.

Nous pouvons conclure que la MOCVD, en tant que technique reproductible, est bien adaptée pour l'élaboration des couches de TiO<sub>2</sub>/PSi avec des propriétés intéressantes pour applications photovoltaïques.

# **Références**

- [1] FRESSOZ, Jean-Baptiste. POUR UNE HISTOIRE DÉSORIENTÉE DE L'ÉNERGIE., 2014
- [2] KHELIFI, Rim. Synthèse par faisceaux d'ions de nanocristaux semi-conducteurs fonctionnels en technologie silicium. 2015. Thèse de doctorat.
- [3] SHIRAKATA, Sho et NAKADA, Tokio. Near-band-edge photoluminescnce in Cu (In, Ga) Se2 solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 2011, vol. 95, no 1, p. 219-222.
- [4] JACKSON, Philip, WUERZ, Roland, HARISKOS, Dimitrios, et al. Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se2 solar cells with efficiencies up to 22.6%. physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, 2016, vol. 10, no 8, p. 583-586.
- [5] SMITH, R. L. et COLLINS, S. D. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 71, no 8, p. R1-R22.
- [6] KAMEL, Reham I., AHMED, Duha S., et NAYEF, Uday M. Synthesis of Bi2O3 nanoparticles by laser ablation on porous silicon for photoconversion application. *Optik*, 2019, vol. 193, p. 163013.
- [7] SCHMIDT, Samara, KUBASKI, Evaldo T., LI, Máximo Siu, *et al.* Blue or red photoluminescence emission in α-Bi2O3 needles: Effect of synthesis method. *Luminescence*, 2018, vol. 33, no 7, p. 1281-1287.
- [8] NOWOTNY, M. K., BAK, T., et NOWOTNY, J. Electrical properties and defect chemistry of TiO2 single crystal. I. Electrical conductivity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no 33, p. 16270-16282.
- [9] <u>https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo\_infographics\_1.pdf</u>
- [10] BENSMAIN, Asmaa, et al. Investigation de l'ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonction a\_Si: H/c-Si: Modélisation et simulation numérique.
   2018. Thèse de doctorat.
- [11] RAP, Carole. Ombre passagère sur le photovoltaïque. *Systèmes solaires (Revue)*, 2009, no AVR.
- [12] <u>https://www.algerie-focus.com/2014/12/le-gisement-solaire-de-lalgerie-est-parmi-les-trois-meilleurs-gisements-dans-le-monde/?cn-reloaded=1</u>
- [13] BOUSSOUM, Ouiza. *Etude et réalisation d'hétérostructures semiconducteurs photovoltaïques multicouches*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.2019
- [14] KURUCZ, R.-L\_. ATLAS9 Stellar Atmosphere Programs and 2km/s grid. *Kurucz CD-Rom*, 1993, vol. 13.
- [15] <u>www.NREL.com,</u> <u>https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-astm-</u> e490.html. Mai 2019
- [16] GREEN, Martin A. Solar cells: operating principles, technology, and system applications. *ph*, 1982.
- [17] ROTHWARF, A. et BÖER, K. W. Direct conversion of solar energy through photovoltaic cells. *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, vol. 10, p. 71-102.
- [18] <u>www.industrie des énergies décarbonées.com</u>

- [19] A. Einstein, «Une ponction faciale heuristique affectant la génération et la transformation de la lumière », Annalen der Physik, vol. 322, p. 132–148, 1905.
- [20] MATHIEU, Henry et FANET, Hervé. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés. Dunod, 2009.
- [21] GREEN, Martin A. The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2009, vol. 17, no 3, p. 183-189.
- [22] ANDREANI, Lucio Claudio, BOZZOLA, Angelo, KOWALCZEWSKI, Piotr, et al. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. Advances in Physics: X, 2019, vol. 4, no 1, p. 1548305.
- [23] SOYDAN, Ali Murat, YILMAZ, Pinar, et TUNABOYLU, Bahadır. Synthesis of CIS (CuInSe2) based materials for solar applications. *Journal of Chemistry*, 2018, vol. 2018.
- [24] ZHANG, Yan, ZHANG, Zhenlong, LIU, Yanyan, *et al.* An inorganic holetransport material of CuInSe2 for stable and efficient perovskite solar cells. *Organic Electronics*, 2019, vol. 67, p. 168-174.
- [25] BIRANT, Gizem, DE WILD, Jessica, MEURIS, Marc, *et al.* Dielectric-based rear surface passivation approaches for Cu (In, Ga) Se2 solar cells—A review. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no 4, p. 677.
- [26] EDOFF, Marika, JOEL, Jonathan, VERMANG, Bart, *et al.* Back contact passivation effects in Bi-facial thin CIGS solar cells. In : 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, 2016. p. 3527-3530.
- [27] SIEGLER, Timothy D., SHIMPI, Tushar M., SAMPATH, Walajabad S., *et al.* Development of wide bandgap perovskites for next-generation low-cost CdTe tandem solar cells. *Chemical Engineering Science*, 2019, vol. 199, p. 388-397.
- [28] LARRAIN, Felipe A., FUENTES-HERNANDEZ, Canek, CHOU, Wen-Fang, et al. Stable solvent for solution-based electrical doping of semiconducting polymer films and its application to organic solar cells. Energy & Environmental Science, 2018, vol. 11, no 8, p. 2216-2224.
- [29] MENG, Lingxian, ZHANG, Yamin, WAN, Xiangjian, *et al.* Organic and solutionprocessed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science*, 2018, vol. 361, no 6407, p. 1094-1098.
- [30] YOUSSEF, G. M., EL-NAHASS, M. M., EL-ZAIAT, S. Y., et al. Effect of porosity on the electrical and photoelectrical properties of textured n+ p silicon solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 39, p. 457-466.
- [31] HICHEM, Bencherif, LAKHDAR, Dehimi, LAMIR, Saidi, *et al.* Analytical Modeling of Amorphous Silicon-Germanium Heterojunction Solar cell including Double Layer Antireflection Coating Effects. In : 2018 International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE). IEEE, 2018. p. 1-4.
- [32] ABBASIYAN, Amin, NOORI, Mina, et BAGHBAN, Hamed. Efficiency enhancement in Si solar cell using 1D quasi-periodic antireflection coating. *Optical and Quantum Electronics*, 2019, vol. 51, no 10, p. 338.

- [33] HUANG, Jung-Jie, LIN, Che-Chun, et WUU, Dong-Sing. Antireflection and passivation property of titanium oxide thin film on silicon nanowire by liquid phase deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 320, p. 252-258.
- [34] YANG, Xueliang, CHEN, Bingbing, CHEN, Jianhui, *et al.* ZnS thin film functionalized as back surface field in Si solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, vol. 74, p. 309-312.
- [35] LELIÈVRE, Jean-François, KAFLE, Bishal, SAINT-CAST, Pierre, *et al.* Efficient silicon nitride SiNx: H antireflective and passivation layers deposited by atmospheric pressure PECVD for silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2019, vol. 27, no 11, p. 1007-1019.
- [36] LELIÈVRE, Jean-François, KAFLE, Bishal, SAINT-CAST, Pierre, *et al.* Efficient silicon nitride SiNx: H antireflective and passivation layers deposited by atmospheric pressure PECVD for silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2019, vol. 27, no 11, p. 1007-1019.
- [37] GOETZBERGER, Adolf, HEBLING, Christopher, et SCHOCK, Hans-Werner. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2003, vol. 40, no 1, p. 1-46.
- [38] REZGUI, Béchir. Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement. 2010. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [39] <u>https://encyclopedie\_universelle.fracademic.com/16242/photopiles\_solaires</u>
- [40] CARLSON, David E. The status and outlook for the photovoltaics industry. *American Physical Society, One Physics Ellipse College Park, MD*, 2006, vol. 20740.
- [41] KLEIN, R. Solar Energy Industries Association (SEIA), 777 North Capitol Street, NE, Suite 805, Washington, DC 20002-4226. *Photovoltaic Su FY 1991*, p. 279.
- [42] OUSSIDHOUM, Samira. *Etude comparative des performances des cellules solaires à jonctions simple et multiple*. 2015. Mémoire Magister. Universities Mouloud Mammeri.
- [43] LEHMANN, V., STENGL, R., et LUIGART, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69, p. 11-22.
- [44] UHLIR JR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 1956, vol. 35, no 2, p. 333-347.
- [45] TURNER, Dennis R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. *Journal of the electrochemical Society*, 1958, vol. 105, no 7, p. 402.
- [46] CANHAM, Leigh T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied physics letters*, 1990, vol. 57, no 10, p. 1046-1048.
- [47] KIM, Jeong. Formation of a porous silicon anti-reflection layer for a silicon solar cell. *JKPS*, 2007, vol. 50, no 4, p. 1168.

- [48] AL-DOURI, Y., BADI, N., et VOON, C. H. Etching time effect on optical properties of porous silicon for solar cells fabrication. *Optik*, 2017, vol. 147, p. 343-349.
- [49] MOUSSI, A., BOUHAFS, D., BENREGUIA, N., et al. Hydrogen and oxygen evolution with temperature in nanoporous silicon. Surface Review and Letters, 2008, vol. 15, no 03, p. 261-264.
- [50] VÁZSONYI, É., SZILÁGYI, E., PETRIK, P., *et al.* Porous silicon formation by stain etching. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 388, no 1-2, p. 295-302.
- [51] ISMAIL, Mukhlis M., RASHEED, Bassam G., AL-HAMDANI, Ali H., *et al.* Photovoltaic properties enhancement of solar cell based on porous silicon. *Optik*, 2017, vol. 138, p. 359-364.
- [52] BERTON, Nicolas. Formation de nano-structures lors de l'ablation du silicium par laser femtoseconde. 2010. Thèse de doctorat. École Polytechnique de Montréal.
- [53] NAKAJIMA, Anri, SUGITA, Yoshihiro, KAWAMURA, Kazuo, *et al.* Si quantum dot formation with low-pressure chemical vapor deposition. *Japanese journal of applied physics*, 1996, vol. 35, no 2B, p. L189.
- [54] AYAT, Maha, BELHOUSSE, Samia, BOARINO, Luca, *et al.* Formation of nanostructured silicon surfaces by stain etching. *Nanoscale research letters*, 2014, vol. 9, no 1, p. 482.
- [55] MOGODA, A. S., AHMAD, Y. H., et BADAWY, W. A. Characterization of stain etched p-type silicon in aqueous HF solutions containing HNO3 or KMnO4. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 126, no 3, p. 676-684.
- [56] AL-JUMILI, BATOOL ENEAZE BANDAR. synthesis and characterization of copper oxide/porous silicon composite for photodetector applications. 2017.
- [57] LEHMANN, V. et GÖSELE, Ulrich. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, no 8, p. 856-858.
- [58] LEHMANN, V. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, vol. 140, no 10, p. 2836.
- [59] MANIYA, Nalin H., ASHOKAN, Jibinlal, et SRIVASTAVA, Divesh N. Application of porous silicon in solar cell. In : AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2018. p. 030019.
- [60] KULATHURAAN, K., RAMADAS, V., et NATARAJAN, B. Structural and Optical Properties of Nanostructured Porous Silicon for Ethanol Gas Sensing Application. *Int. J. Curr. Res*, 2014, vol. 6, no 1, p. 4511-4515.
- [61] <u>http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Edwards</u>.
- [62] RAMIZY, Asmiet, HASSAN, Z., OMAR, Khalid, *et al.* New optical features to enhance solar cell performance based on porous silicon surfaces. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no 14, p. 6112-6117.
- [63] GHELLAI, Nacera, FEKIH, Zakia, OTMANI, F., et al. Caractéristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux préparé par anodisation électrochimique. Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie, 2008, vol. 17, p. 5-13.

- [64] SALMAN, Khaldun A., HASSAN, Z., et OMAR, Khalid. Effect of silicon porosity on solar cell efficiency. Int. J. Electrochem. Sci, 2012, vol. 7, no 9, p. 376-386.
- [65] FEKIH, Z., OTMANI, F., GHELLAI, N., *et al.* Caractérisation optique du silicium poreux. *Revue des énergies renouvelables*, 2007, p. 321-326.
- [66] F. Bechiri, « Etude des propriétés physiques et électroniques du silicium poreux pour la réalisation des cellules solaires», thèse doctorat USTOMB, 2016
- [67] DIESINGER, Heinrich, BSIESY, Ahmad, HÉRINO, Roland, et al. Effect of the quantum confinement on the optical absorption of porous silicon, investigated by a new in-situ method. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69, p. 167-170.
- [68] GUENDOUZ, Mohammed, BEN SALAH, M., RIVET, S., *et al.* Porous silica composite material for non-linear optical properties: characterisation by spectroscopic ellipsometry and second harmonic generation. *physica status solidi* (*c*), 2005, vol. 2, no 9, p. 3370-3374.
- [69] WANG, Fei, YU, HongYu, LI, Junshuai, *et al.* Optical absorption enhancement in nanopore textured-silicon thin film for photovoltaic application. *Optics letters*, 2010, vol. 35, no 1, p. 40-42.
- [70] ISMAIL, Mukhlis M., RASHEED, Bassam G., AL-HAMDANI, Ali H., *et al.* Photovoltaic properties enhancement of solar cell based on porous silicon. *Optik*, 2017, vol. 138, p. 359-364.
- [71] <u>http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ijleo.2017.03.093</u>
- [72] CHONG, T. K., WEBER, K. J., BOOKER, K. M., *et al.* Characterization of MAEtextured nanoporous silicon for solar cells application: Optics and surface passivation. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, vol. 4, no 5, p. 1235-1242.
- [73] WU, Kuen-Hsien et LI, Chong-Wei. Light absorption enhancement of siliconbased photovoltaic devices with multiple bandgap structures of porous silicon. *Materials*, 2015, vol. 8, no 9, p. 5922-5932.
- [74] BECHIRI, Fatiha, ZERDALI, Mokhtar, RAHMOUN, Ilham, *et al.* Influence of etching parameters on optoelectronic properties of c-Si/porous silicon heterojunction–application to solar cells. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2013, vol. 61, no 3, p. 30102.
- [75] LIAO, Ningbo, ZHENG, Beirong, ZHANG, Miao, *et al.* Numerical approach to evaluate performance of porous SiC5/4O3/2 as potential high temperature hydrogen gas sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no 48, p. 26679-26684.
- [76] HUSSIEN, Adi M. Abdul, HUSSEIN, Haitham T., NAYEF, Uday M., *et al.* Study of changing the intensity of photoluminescence spectra as a humidity sensor for graphene on porous silicon. *Optik*, 2019, vol. 193, p. 163015.
- [77] CHAILLOU, Annick, CHARRIER, Joël, LORRAIN, Nathalie, *et al.* Porous silicon ammonia gas sensor. In : *Optical Sensing II*. International Society for Optics and Photonics, 2006. p. 61890U.

- [78] ZHANG, Hongyan, JIA, Zhenhong, LV, Xiaoyi, *et al.* Porous silicon optical microcavity biosensor on silicon-on-insulator wafer for sensitive DNA detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, vol. 44, p. 89-94.
- [79] ABD RAHIM, A. F., HASHIM, M. R., et ALI, N. K. High sensitivity of palladium on porous silicon MSM photodetector. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, vol. 406, no 4, p. 1034-1037.
- [80] COLLADO, Crystal M. Creating Unique Chemistries within Porous Silicon Platforms & Piezoelectric Inkjet Printed Glucose Biosensor Based on Protein and Luminophore Doped Hybrid Xerogels. 2019. Thèse de doctorat. State University of New York at Buffalo.
- [81] CARP, Oana, HUISMAN, Carolien L., et RELLER, Armin. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 2004, vol. 32, no 1-2, p. 33-177.
- [82] RICHARDS, B. S. Comparison of TiO2 and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: a review. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 2004, vol. 12, no 4, p. 253-281.
- [83] NAYEF, Uday Muhsin, HUBEATIR, Kadhim A., et ABDULKAREEM, Zahraa J. Ultraviolet photodetector based on TiO2 nanoparticles/porous silicon hetrojunction. *Optik*, 2016, vol. 127, no 5, p. 2806-2810.
- [84] DEHIRI, YAZID. *Etude et modélisation de la bande interdite photonique dans les Cristaux photoniques bidimensionnel: cas d'une structure connectée*. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf-M'Sila.
- [85] DWIVEDI, Priyanka, DHANEKAR, Saakshi, DAS, Samaresh, *et al.* Effect of TiO2 functionalization on nano-porous silicon for selective alcohol sensing at room temperature. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, vol. 33, no 6, p. 516-522.
- [86] LIEN, Shui-Yang, WUU, Dong-Sing, YEH, Wen-Chang, et al. Tri-layer antireflection coatings (SiO2/SiO2–TiO2/TiO2) for silicon solar cells using a sol– gel technique. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, vol. 90, no 16, p. 2710-2719.
- [87] CRISBASAN, Andreea. Etude de croissances de nanostructures de TiO2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO2. 2017. Thèse de doctorat.
- [88] GÖPEL, W., ANDERSON, J. A., FRANKEL, D., et al. Surface defects of TiO2 (110): a combined XPS, XAES and ELS study. Surface science, 1984, vol. 139, no 2-3, p. 333-346.
- [89] TANG, H., LEVY, F., BERGER, H., *et al.* Urbach tail of anatase TiO 2. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, no 11, p. 7771.
- [90] RICHARDS, Bryce Sydney. *Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells*. Center for Photovoltaic Engineering, 2002.
- [91] WARUI, KARIUKI STEPHEN. Beneficiation of Low grade Titanium Ores from selected sites in Meru, Murang'a and Tharaka Nithi Counties, Kenya. 2015.

- [92] DOBRZAŃSKI, L. A., SZINDLER, M. M., SZINDLER, M., *et al.* Nanocrystalline TiO2 powder prepared by sol-gel method for dye-sensitized solar cells. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2016, vol. 61.
- [93] NOWOTNY, Maria K., BOGDANOFF, P., DITTRICH, Thomas, et al. Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, no 8, p. 928-930.
- [94] SILLÉN, Lars Gunnar. X-ray studies on bismuth trioxide. Friedländer, 1937.
- [95] SCHMIDT, Samara, KUBASKI, Evaldo T., LI, Máximo Siu, *et al.* Blue or red photoluminescence emission in α-Bi2O3 needles: Effect of synthesis method. *Luminescence*, 2018, vol. 33, no 7, p. 1281-1287.
- [96] HARWIG, H. A. et GERARDS, A. G. Electrical properties of the α, β, γ, and δ phases of bismuth sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, vol. 26, no 3, p. 265-274.
- [97] TAKAHASHI, T., IWAHARA, H., et NAGAI, Y. High oxide ion conduction in sintered Bi 2 O 3 containing SrO, CaO or La 2 O 3. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1972, vol. 2, no 2, p. 97-104.
- [98] PATIL, Ranjit A., WEI, Mao-Kuo, YEH, P.-H., *et al.* Size-controllable synthesis of Bi/Bi 2 O 3 heterojunction nanoparticles using pulsed Nd: YAG laser deposition and metal–semiconductor-heterojunction-assisted photoluminescence. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, no 6, p. 3565-3571.
- [99] PEREIRA, A. L. J., GOMIS, O., SANS, J. A., *et al.* Pressure effects on the vibrational properties of α-Bi2O3: an experimental and theoretical study. *Journal* of *Physics: Condensed Matter*, 2014, vol. 26, no 22, p. 225401.
- [100] OUSSIDHOUM, S., HOCINE, D., BENSIDHOUM, M. O., *et al.* Effect of bismuth oxide nanoparticles on the physicochemical properties of porous silicon thin films. *Bulletin of Materials Science*, 2020, vol. 43, no 1, p. 33.
- [101] SAM, Sabrina. *Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition.* 2010. Thèse de doctorat.
- [102] YU, Dezhong, ZHONG, Xin, LIU, Dong, *et al.* effects of  $Bi_2O_3$  on the selective catalytic reduction of NO by propylene over  $Co_3O_4$  nanoplates. *RSC advances*, 2019.
- [103] BHANDE, Sambhaji S., MANE, Rajaram S., GHULE, Anil V., et al. A bismuth oxide nanoplate-based carbon dioxide gas sensor. Scripta Materialia, 2011, vol. 65, no 12, p. 1081-1084.
- [104] ZHAO, Xu, LIU, Huijuan, et QU, Jiuhui. Photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants at Bi2O3/TiO2 nanotube array electrode. *Applied surface science*, 2011, vol. 257, no 10, p. 4621-4624.
- [105] LAURENT, K., WANG, G. Y., TUSSEAU-NENEZ, S., *et al.* Elaboration, caractérisation et propriétés électriques de  $\delta$ -Bi2O3 électro-déposé.
- [106] FARSI, Hossein, MOGHIMINIA, Shokufeh, ROOHI, Azam, *et al.* Preparation, characterization and electrochemical behaviors of Bi2O3 nanoparticles dispersed in silica matrix. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 148, p. 93-103.

- [107] SERNA, Frédéric, LAGNEAU, Jean, et CARPENTIER, Jean-Marc. La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 2014, p. 1-12.
- [108] SERNA, Frédéric, LAGNEAU, Jean, et CARPENTIER, Jean-Marc. La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 2014, p. 1-12.
- [109] VILLENEUVE, Christina. Etude par spectrométrie Raman des défauts créés par l'implantation d'hydrogène et d'hélium dans le silicium et le silicium-germanium.
  2007. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [110] SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James, et CROUCH, Stanley R. *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [111] SERIES, O. L. 750 Automated Spectroradiometric Measurement System. *Optronics Lab., Inc., Manual*, 2002, no M000215.
- [112] BOUCHIKHI, Ismail. *Etude numérique des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'oxyde du zinc comme un matériau conducteur transparent*. Thèse de doctorat. 12-09-2019.
- [113] <u>https://www.oulu.fi/cmnt/node/15685</u>, (UV-vis-NIR Varian Cary 500 spectrophotometer).
- [114] A.Djalloul «Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS », thèse doctorat,Université MB Oran,2017
- [115] ISLAM, Md Nazrul, PRADHAN, Asima, et KUMAR, Satyendra. Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures. *Journal of applied physics*, 2005, vol. 98, no 2, p. 024309.
- [116] NAYEF, Uday Muhsin. Fabrication and characteristics of porous silicon for photoconversion. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*, 2013, vol. 13, no 2, p. 61.
- [117] FAUCHET, P. M., TSYBESKOV, L., DUTTAGUPTA, S. P., *et al.* Stable photoluminescence and electroluminescence from porous silicon. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, no 1-2, p. 254-260.
- [118] CULLIS, A. G., CANHAM, L. T., et CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of applied physics*, 1997, vol. 82, no 3, p. 909-965.
- [119] PRADEEP, J. Anto. An Investigation of Optical Properties of Porous Silicon: Refractive Index Photoluminescence and Raman Scattering Studies. 2011. Thèse de doctorat.
- [120] NOGUCHI, Nobuaki et SUEMUNE, Ikuo. Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation. *Applied physics letters*, 1993, vol. 62, no 12, p. 1429-1431.
- [121] AHILA, M., MALLIGAVATHY, M., SUBRAMANIAN, E., *et al.* Controllable synthesis of  $\alpha$  and  $\beta$ -Bi2O3 through anodization of thermally evaporated bismuth and its characterization. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 298, p. 23-34.

- [122] SCHMIDT, Samara, KUBASKI, Evaldo T., VOLANTI, Diogo P., *et al.* Effect of pressure-assisted heat treatment on photoluminescence emission of α-Bi2O3 needles. *Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 54, no 21, p. 10184-10191.
- [123] RAZA, W., HAQUE, M. M., et MUNEER, M. Harada T and Matsumura M. J. Alloys Compd., 2015, vol. 2015, p. 648.
- [124] KARVALY, Bela et HEVESI, Imre. Investigations on diffuse reflectance spectra of V2O5 powder. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1971, vol. 26, no 2, p. 245-249.
- [125] MEDINA, J. C., PORTILLO-VÉLEZ, N. S., BIZARRO, M., et al. Synergistic effect of supported ZnO/Bi2O3 heterojunctions for photocatalysis under visible light. Dyes and Pigments, 2018, vol. 153, p. 106-116.
- [126] SHARMA, Rishabh, KHANUJA, Manika, SHARMA, Shailesh Narayan, *et al.* Reduced band gap & charge recombination rate in Se doped α-Bi2O3 leads to enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance: theoretical & experimental insight. *international journal of hydrogen energy*, 2017, vol. 42, no 32, p. 20638-20648.
- [127] MALATHY, P., VIGNESH, Kumaravel, RAJARAJAN, Muthuramalingam, et al. Enhanced photocatalytic performance of transition metal doped Bi2O3 nanoparticles under visible light irradiation. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no 1, p. 101-107.
- [128] RAMESH, Martha et NAGARAJA, H. S. Effect of current density on morphological, structural and optical properties of porous silicon. *Materials Today Chemistry*, 2017, vol. 3, p. 10-14.
- [129] Li W 2005 J. Cent. South Univ. Technol. 36 175
- [130] JIN, Zhen, ZHANG, Yong-Xing, MENG, Fan-Li, *et al.* Facile synthesis of porous single crystalline ZnO nanoplates and their application in photocatalytic reduction of Cr (VI) in the presence of phenol. *Journal of hazardous materials*, 2014, vol. 276, p. 400-407.