

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie
Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par :
M^{me} BENFADEL Karima

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences

Filière : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Physique et Mécanique des Matériaux

Thème

**Synthèse et Caractérisation de Particules de Carbure de
Silicium de Taille Nanométrique : Application au
photovoltaïque**

Devant le jury composé de :

BEZZAZI	Boudjema	Professeur	UMBB	Président
TRARI	Mohamed	Professeur	USTHB	Examineur
TALA IGHIL	Razika	Professeur	UMBB	Examinatrice
HADJARSI	Toufik	Directeur de Recherche	CRTSE	Examineur
KEFFOUS	Aissa	Directeur de Recherche	CRTSE	Directeur de Thèse
BENMOUNAH	Abdelbaki	Professeur	UMBB	Co-Directeur de Thèse
KACI	Samira	Maitre de Recherche A	CRTSE	Invité

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au niveau du centre de recherches en technologies des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE), en collaboration avec l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnements (UR-MPE, UMBB) sous la direction du professeur A. BENMOUNAH que je remercie pour ses conseils utiles, qui ont aboutis à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dr. A. KEFFOUS, directeur de recherche au CRTSE, pour son encadrement, qui a suivi avec grande attention le déroulement de ce travail, pour ses conseils, son savoir et ses suggestions scientifiques. Sans nul doute, mes plus chaleureux remerciements vont au Dr S. KACI maître de recherche A, mon chef d'équipe MiSC, et directrice de la division CMSI pour ses conseils, encouragements et son soutien afin de réaliser ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma grande reconnaissance. Sans oublié à remercier encore une fois Monsieur le Professeur A. BENMOUNAH, le Co- directeur de thèse, pour ses conseils utiles et sa grande compréhension.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur B. BAZZAZI (ex- directeur de l'UR-MPE) qui m'a honoré d'accepter de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie très vivement le jury composé de : Madame R. TALA-IGHIL, Professeur à UMBB, à Monsieur M. TRARI, Professeur à la faculté de chimie à USTHB et à monsieur T. HADJARSI, directeur de recherche au CRTSE, Pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Aussi, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont à tous les membres de l'équipe MiSC en particuliers et à tous les membres de la division CMSI et de CRTSE sans oublier le personnel de l'unité de recherches Matériaux, procédés et environnement (UR-MPE).

Je ne peux pas oublier Mr F. DJAMATINE, Mr F. HAMIDOUCHE qui ont été toujours prêt à aider et d'une extrême compétence et gentillesse.

Un grand merci à celui qui m'accompagné et me donné la force et le courage, mon époux SOFIANE, pour sa patience, son soutien permanent dans les pires moments de mon parcours.

Aussi à mes deux filles SERINE et INES sources de joie et bonheur.

Dédicaces

*Pour chaque événement dans ma vie, je ne manquerai pas
d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné
le courage et l'enthousiasme.*

*A mes parents source d'amour, et de ma réussite, que
Dieu les préserve.*

A mon cher mari pour son soutien et ces encouragements.

A mes petites filles.

A mes frères et sœurs et leurs familles.

A toute ma famille. A tous mes amis.

Résumé

Dans le cadre de l'application des nanoparticules semiconductrices photoluminescentes pour former des couches minces pour la conversion d'ondes, nous avons employé deux types de poudre de carbure de silicium « SiC ». La première est la micropoudre de 6H-SiC, cette dernière a subi un traitement de porosification par attaque photochimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ pour nanostructurer sa surface, afin d'améliorer ces propriétés de photoluminescence. La seconde est une poudre nanométrique de 3C-SiC synthétisée par la méthode sol-gel suivie d'une réduction carbothermique. Les particules de SiC ainsi obtenues ont été incorporées dans une matrice polymérique (polyvinyle alcool (PVA)) afin de former des couches minces composites de type 6H-SiC/PVA et de 3C-SiC/PVA à effet Down shifting (LDS). Il s'est avéré que la déposition de ces couches composites sur des substrats en silicium révèle des propriétés d'antireflet. Des caractérisations morphologiques, optiques et de photoluminescence ont été effectuées pour les poudres de SiC et pour les couches composites. De plus, les propriétés optoélectriques ont été investies sur des échantillons issues de cellules solaires avec et sans dépôt des deux matrices élaborées. Les résultats obtenus indiquent la possibilité d'exploiter les films minces à base de SiC/PVA comme couches de conversion d'onde dans le domaine du photovoltaïque.

Mot clés : nanoparticules, sol-gel, porosification, 6H-SiC/PVA, 3C-SiC/PVA, LDS, conversion d'ondes.

Abstract

In the context application of photoluminescent semiconductor nanoparticles to form thin films for wave conversion, we have used two types of "SiC" silicon carbide powder. The first is the 6H-SiC micropowder, it has undergone a porosification treatment by photochemical attack in an HF/K₂S₂O₈ solution to nanostructure its surface, in order to improve these photoluminescence properties. The second is a nanometric 3C-SiC powder synthesized by the sol-gel method followed by carbothermal reduction. The SiC particles thus obtained were incorporated into a polymer matrix (polyvinyl alcohol (PVA)) in order to form composite thin layers of 6H-SiC/PVA and of 3C-SiC/PVA type with a down shifting effect (LDS). The deposition of these composite layers on silicon substrates has been shown to reveal anti-reflective properties. Morphological, optical and photoluminescence characterizations were carried out for the SiC powders and for the composite layers, and also, the opto-electric properties have been investigated in samples obtained from solar cells with and without depositing the two matrices produced. The results obtained indicate the possibility of exploiting thin films based on SiC/PVA as wave conversion layers in the field of photovoltaic.

Keywords: nanoparticles, sol-gel, porosification, 6H-SiC/PVA, 3C-SiC/PVA, LDS, wavelength conversion.

ملخص

في إطار استخدام الجسيمات النانوية لأشباه الموصلات الضوئية من أجل تكوين أغشية رقيقة لتحويل الموجة، قمنا باستعمال نوعين من مسحوق كربيد السيليكون SiC، النوع الأول هو مسحوق رقيق من 6H-SiC خضع لمعالجة مسامية عن طريق هجوم كيميائي ضوئي في محلول HF/K₂S₂O₈ لهيكله سطحه النانوي، وذلك من أجل تحسين خصائصه الضوئية. النوع الثاني عبارة عن المسحوق النانومتري 3C-SiC تم تصنيعه بواسطة طريقة sol-gel متبوعاً بتفاعل إرجاع الكربوهيدرات. تم دمج جسيمات 3C-SiC المصنعة سابقاً لتشكيل مصفوفة بوليميرية (كحول عديد الفينيل PVA)، من أجل تكوين طبقات رقيقة من نوع 6H-SiC/PVA و 3C-SiC/PVA مع تأثير التحول السفلي LDS. يبدو أن ترسب هذه الطبقات الرقيقة على ركائز السيليكون يكشف على خصائص مضادة للانعكاس. تم إجراء التوصيفات المورفولوجية والبصرية والتألق الضوئية لكل من مساحيق SiC والطبقات المركبة، بالإضافة إلى ذلك، تم استثمار الخواص الكهروضوئية في عينات من الخلايا الشمسية مع ترسيب المصفوفتين المنتجتين. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى إمكانية استغلال الأغشية الرقيقة المعتمدة على SiC/PVA كطبقات تحويل موجية وطبقات مضادة للانعكاس في مجال الخلايا الكهروضوئية.

الكلمات الرئيسية: الجسيمات النانوية، طريقة SOL-GEL، المسامية، 6H-SiC / PVA، 3C-SiC / PVA، LDS، تحويل الموجة.

Sommaire :

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Références..... 4

Chapitre I: Revue Bibliographique

I.1.	Introduction	5
I.2.	Historique.....	5
I.3.	Cristallographie.....	6
I.4.	Propriétés du carbure de silicium	7
I.4.1.	Propriétés physiques et électronique	7
I.4.2.	Propriétés chimiques	8
I.4.3.	Propriétés mécaniques.....	8
I.4.4.	Propriété de Photoluminescence.....	8
I.5.	Synthèse de carbure de silicium.....	10
I.5.1.	Carbure de silicium massif	11
I.5.2.	Couches minces de SiC.....	11
I.5.3.	Nanoparticules de SiC.....	11
I.6.	Applications du carbure de silicium.....	12
I.6.1.	Application à haute température	12
I.6.2.	Domaine Optoélectroniques	13
I.6.3.	Application photovoltaïque	13
I.7.	Conversion Photovoltaïque	14
I.7.1.	Cellules photovoltaïques.....	15
I.7.2.	Les pertes optiques d'une cellule solaire standard	18
I.7.3.	Réduction des pertes optiques du silicium	19
I.7.4.	Couches minces de conversion d'ondes	22
I.8.	Le SiC comme émetteur.....	25
I.8.1.	L'origine de la luminescence dans les nanostructures de SiC	26
	Conclusion.....	28
	Références.....	29

Chapitre II : Couches de conversion d'ondes à base de particules de 6H-SiC nanostructurées

II.1. Introduction :	36
II.2. Elaboration de particules de 6H-SiC nanostructurées.....	36
II.2.1. Nettoyage de la poudre de 6H-SiC	36
II.2.2. Gravure photocatalytique de micropoudre de SiC	36
II.3. Caractérisation de la poudre de 6H-SiC	39
II.3.1. Caractérisation morphologique	40
II.3.2. Caractérisation optique : Réflexion de la poudre 6H-SiC	40
II.3.3. Etude photoluminescente	42
II.4 Application des particules de SiC poreuses dans les couches minces de conversion d'ondes LDS.....	43
II.4.1. Préparation des substrats.....	43
II.4.2. Préparations de la couche de conversion d'ondes	44
II.4.3. Caractérisation de la couche 6H-SiC/PVA.....	46
conclusion	51
Références	52

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisé par sol-gel

III.1. Introduction	55
III.2. Synthèse de la nanopoudre de 3C-SiC.....	55
III.2.1. Préparation de la solution Sol-gel.....	55
III.2.2. Préparation de la solution Sol-gel optimale	57
III.3. Caractérisation des poudres élaborées	58
III.3.1. Caractérisation des trois préalablement poudres élaborées	58
III.3.2. Caractérisation de la poudre β -SiC élaborée.....	61
III.4. Application des particules de SiC poreuses dans les couches minces de conversion d'ondes LDS.....	65
III.4.1. Préparation des substrats.....	65
III.4.2. Préparations de la couche de conversion d'ondes	66
III.4.3. Caractérisation de la couche 3C-SiC/PVA.....	69
III.4.3.1. Caractérisation optique.....	69
III.4.3.2. Angle de contact.....	72
III.4.3.3. Propriétés morphologique (MEB)	73
III.4.3.4. La réflexion totale (R%)	77
Conclusion	80
Références	81

Chapitre IV : Application des composites SiC/PVA comme couches LDS, pour cellules solaire (étude comparative des propriétés photoélectriques)

IV.1. Introduction	86
IV.2. Fabrication de la cellule solaire	86

IV.2.1. texturisation du silicium.....	86
IV.2.2. formation de la jonction P-N.....	88
IV.2.3. Passivation par nitruration.....	88
IV.2.4. Métallisation : dépôt des contacts avant et arrière.....	89
IV.3. Propriétés électriques des cellules solaires : Mesures (I-V).....	90
IV.3.1. Mesures (J-V) sous l'obscurité.....	91
IV.3.2. Mesures (I-V) sous illumination U.V.....	94
IV.3.3. Mesures (I-V) sous éclairage lumière blanche.....	96
IV.4. Caractérisation par EQE.....	99
IV.4.1. Couche mince LDS β -SiC.....	99
IV.4.2. Couche mince LDS α -SiC.....	100
Conclusion.....	102
Références.....	103

Conclusion générale et perspectives : 105

Liste des abréviations

SiC	Carbure de Silicium
α-SiC (6H-SiC)	polytype 6H, hexagonal
β-SiC (3C-SiC)	polytype 3C, cubique
Eg	Bande interdite, (band gap), ou énergie de gap
DRX	Diffraction des Rayons X
PL	Photoluminescence
FT-IR	spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
UV	Ultra-violet
CAR	Couche antireflet
LDS	Downshifting layers
hν	Energie de photon
c-Si	silicium monocristallin
poly-Si	silicium polycristallin
PV	Photovoltaïque
AM 1.5	Conditions d'éclairement qui correspond à ciel parfaitement clair et dégagé, sous un Soleil d'inclinaison de 42°
EQE	Efficacité quantique externe
FF	Facteur de forme
Jsc	Courant de court-circuit (Short circuit current)
Voc	Tension de circuit ouvert (open circuit voltage)

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Coordination tétraédrique d'un atome de carbone avec ses quatre premiers voisins de silicium.	6
Figure I. 2: Diagramme schématique montrant les structures principales du SiC parallèles au plan cristallin (1120). (a) (3C-SiC), (b) 6H-SiC..	7
Figure I. 3: (a) : Spectre PL des nanoparticules de β -SiC, et (b) : Spectre PL du 6H-SiC massif.	9
Figure I. 4: Représentation graphique du spectre solaire	15
Figure I. 5 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	16
Figure I. 6: (a) : Mécanismes des pertes optiques d'une cellule solaire à simple jonction, (b) : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.	19
Figure I. 7: L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis.....	20
Figure I. 8: (a): Photo MEB de la surface de silicium texturée, (b) : représentation schématique de réflexion de la lumière sur une pyramide.	21
Figure I. 9 : Structure de bande d'énergie du SiC-6H et de 3C-SiC	25

Chapitre II

Figure II. 1: Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol.....	37
Figure II. 2:Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol .38	
Figure II. 3: Mécanisme de porosification du carbure de silicium dans une solution HF/Oxydant sous UV	39
Figure II. 4: (a) Morphologie de la surface des microparticules du 6H-SiC de départ, (b) l'image MEB d'une microparticule de SiC obtenue après porosification par attaque chimique dans une solution HF/K ₂ S ₂ O ₈ (1/1), sous irradiation UV de longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$, $t=40\text{min}$, $T= 80^\circ\text{C}$	40
Figure II. 5: Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi du la micropoudre 6H-SiC.	41

Figure II. 6: Spectres de photoluminescence de la poudre de 6H-SiC avant un et après nanostructuration.....	42
Figure II. 7: Images MEB d'une plaquette de silicium texturée avec une solution à base de carbonate Na_2CO_3	44
Figure II. 8: (a) : Photo de la préparation de la matrice organique, (b) : Photo de la dispersion des particules de 6H-SiC dans la matrice de PVA..	45
Figure II. 9: Photo de l'appareil de dépôt de 6H-SiC/PVA par spin coating	46
Figure II. 10: Spectres de transmittance optique de la couche mince de PVA pur et de la couche mince SiC/PVA.....	47
Figure II. 11: Image MEB de, (a) : substrat avant le dépôt et (b) : substrat après dépôt de la couche mince SiC/PVA.....	47
Figure II. 12: Spectres de photoluminescence (PL) de : (Trait noir) film mince de PVA pur et (Trait rouge) films minces de PVA / SiC (avant porosification).	48
Figure II. 13: Spectres de photoluminescence (PL) de couche mince de PVA pur, couche mince de PVA / SiC (non gravés) et couche mince PVA / SiC (1): poudre de SiC gravée dans HF / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sous lumière UV à température ambiante.	49
Figure II. 14: Spectres PL des différentes couches LDS élaborées Film mince PVA / SiC (1): poudre de SiC gravée dans HF / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sous lumière UV à température ambiante et mince PVA / SiC (2): poudre de SiC gravée dans HF / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sous lumière UV à $T = 80^\circ \text{C}$	50
Figure II. 15: Spectres de photoluminescence de : films minces de PVA / SiC (gravé dans HF/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à $T = 80^\circ \text{C}$ (type 2)), sous lumière UV de $\lambda = 356 \text{ nm}$ et $\lambda = 254 \text{ nm}$).	50

Chapitre III

Figure III. 1: synthèse de nanopoudre de 3C-SiC, (a) : préparation du sol, (b) : réduction carbothermique et (c) : la poudre obtenue.....	57
Figure III. 2: Spectre Infrarouge des trois poudres préalablement élaborées.....	58
Figure III. 3: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL1.	59
Figure III. 4: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL2.	60
Figure III. 5: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL3.	60
Figure III. 6: images MEB de la poudre de SiC, (a) : avant recuit et (b) après recuit.	61
Figure III. 7: Diffractogramme R.X de la poudre de β -SiC.	62

Figure III. 8: spectres FT-IR de la poudre de SiC, (a) : avant recuit et (b) après recuit.....	62
Figure III. 9 : Décalage Raman de la poudre de SiC obtenue, (a) : avant recuit et (b) après recuit.....	63
Figure III. 10: Spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules de β -SiC.....	64
Figure III. 11: Préparation des mélanges matrice /nanoparticules de SiC.	67
Figure III. 12: Dépôts des mélanges sur les substrats.	68
Figure III. 13: Absorption de PVA.....	69
Figure III. 14: Absorption de nanoparticules de SiC.	70
Figure III. 15: Energie de gap (E_g) des nanoparticules de SiC.....	71
Figure III. 16: Photographie d'une goutte d'eau déposée sur : A, substrat nanofils de silicium B, substrat nanofils de silicium après nettoyage, C, substrat texturé pyramidal et nanofils de silicium, D, substrat texturé pyramidal et nanofils de silicium après oxydation.	72
Figure III.17: images MEB de : substrats nanofils de silicium en surface avant et après dépôts : A-1 sans dépôts, A-2 à 0.1% SiC/PVA et A-3 à 1% SiC/PVA, substrats nanofils de silicium en clivage avant et après dépôts : B-1 sans dépôts, B-2 à 0.1% SiC/PVA et B-3 à 1% SiC/PVA.....	74
Figure III. 18: images MEB de : substrats texturés pyramides et nanofils de silicium en surface avant et après dépôts : A'-1 sans dépôts, A'-2 à 0.1% SiC/PVA et A'-3 à 1% SiC/PVA, substrats texturés pyramides et nanofils de silicium en clivage avant et après dépôts : B'-1 sans dépôts, B'-2 à 0.1% SiC/PVA et B'-3 à 1% SiC/PVA.....	75
Figure III. 19: image MEB en surface de substrat en structure pyramidale, (a): sans dépôt et (b): avec dépôt de 1% SiC / PVA.....	76
Figure III. 20: image MEB d'une cellule solaire de types SiNx texturé en pyramides avec dépôt de 1% SiC/PVA.....	77
Figure III. 21: Réflectivité des couches minces composites PVA/SiC à différent pourcentage en nanoparticules de SiC déposées sur de substrats en silicium plat.	78

Figure III. 22: réflectivité des différents types de substrats en silicium sans dépôt.....	79
Figure III. 23: Réflectivité des couches minces composites PVA/SiC à 1% de nanoparticules de SiC déposées sur de différents types de substrats en silicium.....	80

Chapitre IV

Figure IV.1: Mesures des R carrées pour une surface de silicium texturisée	87
Figure IV.2: Spectres de réflectance des plaquettes de Silicium p-Cz, (a) : sans texturation et (b) : après texturation dans la solution de Na ₂ CO ₃	88
Figure IV.3: Spectres de réflectance des plaquettes de Silicium p-Cz, (a) : avant assivation par SiNx:H et (b) : après passivation par SiNx:H	89
Figure IV. 4: Image de la cellule solaire élaborée.....	89
Figure IV. 5 : Schématisation de la caractérisation I-V.	90
Figure IV.6: Photos de deux quarts d'une cellule solaire, (a) sans et avec dépôt d'une couche LDS α -SiC/PVA et (b) sans et avec dépôt d'une couche LDS β -SiC/PVA.....	91
Figure IV. 7: Variation densité de courant-tension de la cellule solaire sans LDS sous obscurité et sous lumière U.V.	91
Figure IV. 8: Courbes (J-V) d'une cellule solaire sous obscurité, avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC.....	92
Figure IV. 9: variation courant-tension de la cellule solaire non revêtue sous obscurité et sous lumière U.V.....	92
Figure IV. 10: courbes (I-V) d'une cellule solaire sous obscurité, avec et sans dépôt LDS à base de α -SiC.....	94
Figure IV. 11: courbe (J-V) d'une cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC, illuminé par une lampe U.V à 254 nm.	94
Figure IV. 12: courbe (J-V) d'une cellule solaire avec dépôt LDS à base de β -SiC, illuminé par une lampe U.V à 254 nm et à 365 nm.....	95
Figure IV. 13: Comparaison des caractéristiques J-V des cellules solaires sans et avec dépôt LDS à base de α -SiC, sous lumière U.V.	95
Figure IV. 14: Caractéristiques J-V de la cellule solaire revêtue de LDS à base de α -SiC par rapport aux longueurs d'onde de la lumière UV.....	96

Figure IV. 15: Caractéristique J-V d'une cellule solaire typique dans l'obscurité (ligne pointillée) et sous illumination (ligne pleine). Les paramètres typiques de la cellule solaire tels que le courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} et le point de puissance maximale P_m sont illustrés dans le graphique.	97
Figure IV. 16 : Caractérisations courant-tension (I-V) de la cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC sous lumière blanche	98
Figure IV. 17: Caractérisations courant-tension (I-V) de la cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de α -SiC sous lumière blanche.....	99
Figure IV. 18: Efficacité quantique externe d'une cellule solaire sans dépôt et avec dépôt d'une couche LDS à base de β -SiC/PVA.....	100
Figure IV.19: efficacité quantique externe d'une cellule solaire sans dépôt et avec dépôt d'une couche LDS à base de β -SiC/PVA.....	101

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: quelques propriétés de SiC en comparaison avec d'autres semi-conducteurs... 10

Chapitre III

Tableau III. 1: tableau récapitulatif des différents sols élaborés. 56

Tableau III. 2: mélanges préparés. 67

Tableau III. 3: dépôts des mélanges sur les substrats. 69

Chapitre IV

Tableau IV.1 : paramètres de la cellule solaire avant et après revêtement par la couche LDS PVA- β .SiC..... **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau IV.2 : paramètres de la cellule solaire avant et après revêtement par la couche LDS PVA- α .SiC. **Erreur ! Signet non défini.**



Introduction générale

Le carbure de silicium « SiC » est considéré comme une excellente alternative au silicium, principalement, pour les applications dans des conditions extrêmes. Le SiC connaît des applications qui varient du domaine de l'automobile jusqu'à l'optoélectronique. En effet, il présente des caractéristiques qui lui permettent d'être utilisé dans des applications électroniques en environnement "hostile". Sa conductivité thermique est trois (3) fois supérieure à celle du silicium ; une propriété qui lui ouvre des champs d'application dans les milieux à températures élevées comme les moteurs d'avions ou d'automobiles. L'autre caractéristique importante du SiC est sa bande interdite qui définit l'effet semi-conducteur du matériau, bien plus large que celle du silicium. Du coup, le carbure de silicium peut offrir une vitesse de commutation plus élevée, et donc une meilleure sensibilité aux très courtes longueurs d'ondes, de quoi en faire un matériau de choix pour la conception de diodes émettant dans le bleu ou de photo détecteurs dédiés à l'ultraviolet. La quête d'émetteurs de lumière bleue a naturellement amené pas mal de chercheurs à considérer des semi-conducteurs à grand gap dont, notamment, le SiC. Cet intérêt a progressivement disparu à cause du gap indirect du SiC massif. En effet, ce dernier a rendu le processus de photoluminescence très improbable menant à un faible rendement quantique de la luminescence. Par ailleurs, des études ont montrés que l'intensité de la luminescence d'un semi-conducteur peut être augmentée lorsque les dimensions de celui-ci sont réduites à des valeurs de l'ordre du nanomètre. Actuellement, le SiC à l'échelle nanométrique est très utilisé dans des couches de conversion d'ondes pour le photovoltaïque. Depuis quelques années le marché photovoltaïque est devenu l'un des promoteurs du secteur des technologies actuelles de conversion d'énergie, le gouvernement algérien a adopté un programme d'investissements pour l'énergie durable, il dispose d'un énorme potentiel et d'un climat favorable pour développer cette technologie. L'utilisation de cellules solaires au silicium comme source d'énergie renouvelable réduit l'utilisation du pétrole, ce qui réduira les émissions de gaz polluants, menaçant les équilibres climatiques et la santé humaine. Dans ce contexte, l'élaboration de carbure de silicium à l'échelle nanométrique pour application dans des couches de conversion d'ondes afin d'amélioration de l'efficacité des cellules solaires est l'objectif de cette étude. Améliorer l'efficacité des cellules solaires conventionnelles (cellules solaires à base de silicium) est un défi pour de nombreux chercheurs et industriels, elle peut être obtenue soit en modifiant la surface des substrats par texturation, en structures pyramidales [1, 2], par des surfaces hybrides (croissance de nanofils sur des structures pyramidales etc...) [3-5] ou par l'application de couches antireflets. Récemment, un nouveau

revêtement antireflet permettant une conversion de longueur d'onde par photoluminescence a été trouvé. Ils sont formés en appliquant une couche d'une matrice organique transparente contenant des particules photoluminescentes, à une épaisseur spécifique, afin d'améliorer la conversion d'énergie [6, 7] en utilisant l'approche Luminescente Down Shifting (LDS) [8]. Les nanoparticules SiC possèdent des propriétés de photoluminescence très intéressantes qui peuvent être facilement exploitées dans ce nouveau type de couches antireflets et de conversion de longueur d'onde, dans ce présent travail, nous intéressons au matériau SiC à l'échelle nanométrique, en effet, nous avons procédé à la porosification de la micropoudre (μm) de 6H-SiC par anodisation photochimique dont but d'améliorer ses propriétés de photoluminescentes d'une part et nous avons aussi synthétisé des nanoparticule SiC via Sol-gel et réduction carbothermique d'autre part. Ces deux types de poudres sont incorporées chacune dans une matrice de PVA (Polyvinyle Alcool), puis appliquées sous forme d'une couche LDS sur une cellule solaire conventionnelle à base de Si monocristallin.

Le présent travail sera présenté en quatre chapitres précédés par une introduction générale.

Dans le premier chapitre, nous présentons dans un premier lieu le matériau SiC de manière générale et dans un second lieu, nous parlons de la conversion photovoltaïque, le domaine d'application choisis dans cette étude.

Nous avons consacré le second chapitre pour l'étude de couches de conversion d'ondes à base de particules 6H-SiC nanostructurées, nous décrivons l'élaboration, la caractérisation et l'application de ces particules sous forme de couche mince composite à matrice organique NP-SiC /PVA dans la conversion d'ondes.

Le troisième chapitre est consacré pour l'étude de couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules 3C-SiC synthétisées par Sol-gel, aussi nous montrons le processus de synthèse de ces nanoparticules, les caractérisations effectuées et l'application de ces particules sous forme de couche mince composite à matrice organique NP-SiC /PVA dans la conversion d'ondes.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'application des composites SiC/PVA comme couches LDS, pour cellules solaires, nous avons basé sur l'étude comparative des propriétés photoélectriques des deux couches LDS étudiées à savoir 3C-SiC/PVA et 6H-SiC/PVA.

Enfin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus de cette étude.

References

- [1] Su CL, Hsu CH, Lan KH, Leron R, Soriano A, Li MH, (2012) “Texturization of silicon wafers for solar cells by anisotropic etching with sodium silicate solutions”. *Renewable Energies and Power Quality Journal*. Vol.1, No.10:1334-1337.
- [2] Si Ahmed Y, Hadjersi T, Chaoui R (2016) “Fabrication of pyramid/ nanowire binary structure on n-type silicon using chemical etching”. *Acta Phys Pol* 130:385.
- [3] Nishijima Y, Komatsu R, Ota S, Seniutinas G, Balčytis A, et Juodkazis S, (2016) “Anti-reflective surfaces”: cascading nano/microstructuring. *APL Photonics* 1:076104–076101.
- [4] Rahman T, Bonilla RS, Nawabjan A, Wilshaw PR, Boden SA, (2017) “Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells”. *Sol Energy Mater Sol Cells* 160:444–453.
- [5] Druzhinin AA, Yerokhov VY, Nichkalo SI, Ostapiv OY (2018) Development of anti-reflecting surfaces based on Simicropyramids and wet chemically etched Si nanowire arrays. *Funct Mater* 25:675.
- [6] Manju JM, Jawhar SJ (2017) “Improving energy conversion of photovoltaic modules with optimum anti- reflective coating”. *Middle-East J. Sci. Res.* 25:631.
- [7] Kettle J, Bristow N, Gethin DT, Tehrani Z, Moudam O, Li B, Katz EA, dos R Benatto GA, Krebs FC, (2015) “Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics”. *Solar Energy Mater Solar Cells* 144:481.
- [8] W.M.N.M.B. Wanninayake, K. Premaratne, GRA. Kumara, RMG. Rajapakse, (2016) “A study of the efficiency enhancement of the gel electrolyte-based SnO₂ dye-sensitized solar cells through the use of thin insulating layers”. *Electrochim. Acta* 210:138.

Chapitre I :

Revue Bibliographiques

I.1 Introduction

Le carbure de silicium est un matériau essentiellement artificiel qui peut être considéré comme un semi-conducteur lorsqu'il est monocristallin ou comme une céramique lorsqu'il est polycristallin [1]. Il est composé de silicium et de carbone (SiC), obtenu par action à chaud du silicium sur le carbone ou par réduction de la silice par un excès de carbone. Le carbure de silicium (SiC) est une alternative intéressante au silicium en tant que semi-conducteur, grâce à ses caractéristiques intéressantes et particulières. Il est extrêmement dur, thermiquement stable, avec une photoluminescence spéciale, aussi il possède des propriétés de biocompatibilité. C'est pourquoi il est largement utilisé dans diverses applications. Récemment les nanoparticules de SiC devaient étendre leur utilisation dans plusieurs domaines tels que l'électronique et l'énergétique [2].

Dans ce chapitre nous décrivons des généralités sur le carbure de silicium, en se basant d'une part, sur l'élaboration de ce matériau, quelques propriétés intéressantes et leurs domaines d'applications. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée pour l'application étudiée dans ce travail en relation avec la conversion photovoltaïque en exploitant ce matériau en tant qu'émetteur de lumière.

I.2 Historique

Le carbure de silicium a été découvert, disons, accidentellement, par le scientifique Suédois Jöns Jacob Berzelius en 1824, lors d'une réaction d'essai de synthèse à haute température du diamant par réaction entre le carbone et la silice [3]. En 1905, Henry Moissan découvrit le SiC sous forme de petites plaquettes hexagonales dans une météorite qui contenait ce minéral en abondance d'où le nom moissanite donné pour nommer le SiC [5]. A la fin du XIXe siècle, le chimiste américain Edward G. Acheson [4], grâce à ses travaux, comprend assez vite l'importance de ce nouveau produit compte tenu de ses propriétés mécaniques. En 1955, A. Lely développe une technique d'élaboration de monocristaux basés sur la sublimation d'une charge de carbure de silicium polycristallin à très haute température [6]. A la fin des années 70, Tairov et Tsvetkov [2] ont développé la technologie d'élaboration de ce matériau par l'utilisation de germes monocristallins dont le procédé de croissance a permis l'élaboration des premiers cristaux massifs de SiC. Des composants à base de ce matériau pour des applications à haute tension apparurent au début des années 1990 [7]. D'autres produits commerciaux à base de SiC ont connu un grand essor depuis les années 2000, les plus récents sont les diodes Schottky et les transistors MOSFET [8]. Le carbure de silicium sous forme de

nanoparticules et sous forme de couches minces est actuellement très utilisé dans une large gamme d'applications telles que l'électronique de haute puissance, le photovoltaïque pour la conversion d'énergie et dans les dispositifs optoélectroniques [9].

I.3 Cristallographie

Le carbure de silicium est un empilement de bicouches, appelées aussi plans compacts, d'atomes de silicium et de carbone assemblés de manière tétraédrique. Chaque atome de carbone (de silicium) se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de silicium (de carbone) en position de premiers voisins (**Fig. I.1**). La longueur de la liaison silicium-carbone est de 1,89 Å contre 1,54 Å pour la liaison carbone-carbone et 2,35 Å pour celle silicium-silicium. Les liaisons Si-C sont partiellement ioniques et partiellement covalentes avec une prédominance du caractère covalent (88% de covalence et 12% d'ionité) qui leur confère une énergie de liaison élevée d'environ 5 eV [10].

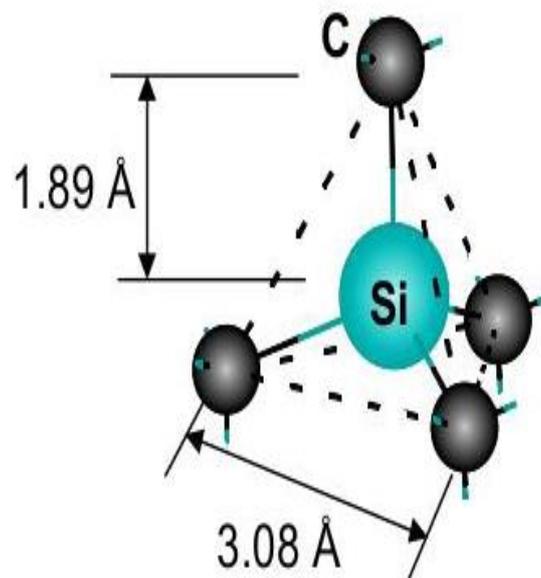


Figure I. 1 : Coordination tétraédrique d'un atome de silicium avec ses quatre premiers voisins de carbone. [11]

Le carbure de silicium a la particularité de se cristalliser sous de nombreuses formes allotropiques (plus de 200 polytypes) [12]. Le choix des empilements successifs définit les polytypes du SiC, formés à partir de différentes séquences de plans à base de paires Si-C, dont les plus utilisés sont le 6H-SiC (α -SiC, ou Carborundum®), et le 3C-SiC (β -SiC, ou moissanite) [11,13]. Dans le 3C-SiC, toutes les bicouches ont la même orientation, résultant en une structure de type zinc-blende, avec une séquence d'empilement ABC (ABC...). Le nombre 3

fait référence au nombre de couches électroniques nécessaires à la périodicité du cristal et la lettre C à la symétrie cubique de celui-ci. Il n'existe en fait qu'un seul polytype de carbure de Silicium appartenant au système cristallin cubique, tandis que le polytype 6H a une périodicité de six bicouches et une séquence d'empilement ABCACB (ABCACB...). Le 6H-SiC est composé aux deux tiers de liaisons Cubiques, le tiers restant étant des liaisons hexagonales [14]. L'agencement des bicouches Si-C dans ces deux polytypes 3C-SiC et 6H-SiC est montré dans la Fig. I.2.

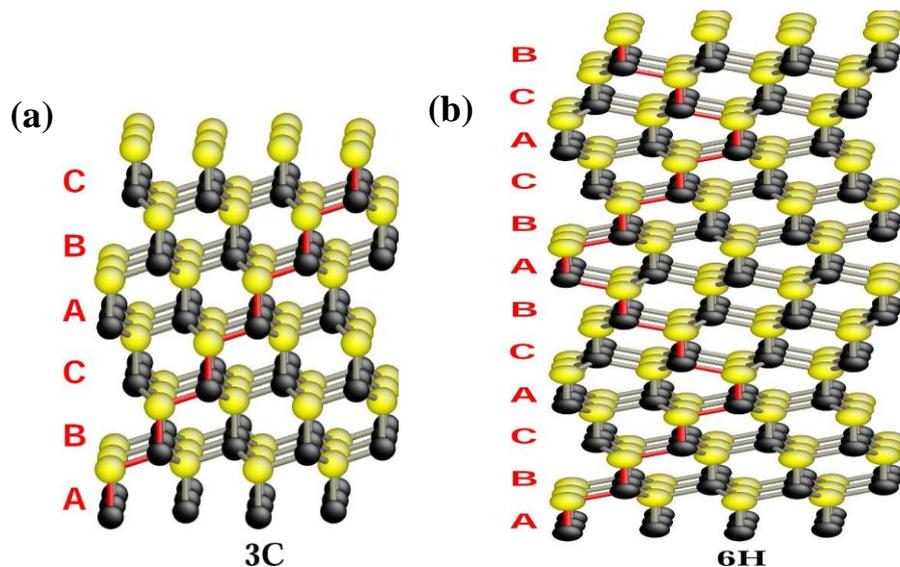


Figure I. 2: Diagramme schématique montrant les structures principales du SiC parallèles au plan cristallin $(1\bar{1}20)$. (a) (3C-SiC), (b) 6H-SiC. [14].

I.4 Propriétés du carbure de silicium

I.4.1 Propriétés physiques et électroniques

Le caractère covalent de la liaison Si-C et son énergie de liaison élevée (environ 5 eV) lui confèrent des propriétés physiques importantes vis-à-vis des autres semi-conducteurs tels que le silicium " Si ". Le carbure de silicium fait partie des semi-conducteurs à grand gap (large bande interdite "Eg") [15]. Il est connu par son excellente conductivité thermique qui est proche de celle du cuivre, et qui vaut quatre fois celle du silicium. Du point de vue électronique, la structure cristalline du polytype et la bande interdite sont les deux paramètres qui font varier les propriétés électroniques des différents polytypes de SiC. L'énergie de gap varie de 2,3 à 3,3 eV, en passant de la forme cubique 3C-SiC à la forme 4H-SiC. On définit donc, souvent, une loi d'échelle dans laquelle la largeur de bande interdite est directement proportionnelle au pourcentage d'hexagonalité (c'est-à-dire au pourcentage de successions de bicouches non alternées ABA, BAB, ACA, etc. dans la cellule unitaire) (Fig. I.2).

I.4.2 Propriétés chimiques

Le carbure de Silicium est chimiquement inerte, il présente une forte résistance aux acides forts et aux bases, seules quelques bases concentrées portées à haute température, tel que KOH en fusion, peuvent l'attaquer. Il possède une bonne résistance à l'oxydation, il est totalement étanche (pas d'imprégnation), non contaminant (pour les applications qui nécessitent un haut degré de pureté). Il peut donc être utilisé comme substrat de réaction chimique, ou dans les biopuces [16].

I.4.3 Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique est l'un des propriétés les plus remarquable du carbure de silicium, sur l'échelle de Mohs, c'est le matériau le plus dur après le diamant (9.3 pour le β -SiC voir 10 pour le diamant) et présente généralement des duretés Vickers de l'ordre de 2000 Hv à 3200 Hv [17, 18]. C'est l'un des matériaux les plus durs connus, comme en témoigne sa large utilisation dans le domaine des abrasifs. Grâce à sa dureté, le SiC est caractérisé par un module d'Young très élevé (382 GN /m pour le 3C-SiC et 402 GN/m pour le 6H-SiC) qui lui confère une grande dureté (trois fois supérieure à celle du silicium) que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capables de le dépasser, des propriétés élastiques bien meilleures que celles du silicium (son domaine élastique s'étale jusqu'à 850°C) [19].

I.4.4 Propriété de Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est l'émission spontanée de lumière d'un matériau sous excitation optique. L'énergie et l'intensité d'excitation sont choisies pour sonder différentes régions et concentrations d'excitation dans l'échantillon. D'une manière générale, la photoluminescence se produit en trois étapes : photo-excitation, transmission d'énergie et la recombinaison radiative de pair électron-trou respectivement, et ce dernier mécanisme qui gère la photoluminescence. Selon des données analytiques de photoluminescence, nous pouvons connaître le type d'impuretés, bande interdite, et l'énergie d'activation des impuretés, etc. A partir des spectres. Nous pouvons estimer la composition du composé à partir de l'intensité maximale des spectres PL. Le SiC est un matériau dont l'émission se situe essentiellement dans la région du bleu. Comparé au Si, le carbure de silicium possède une PL peut être plus facilement déplacé vers une longueur d'onde plus courte lorsque la taille des particules diminue à l'ordre de nanomètre. Par conséquent, le SiC constitue un meilleur émetteur UV ou bleu dans des applications telles que les diodes électroluminescentes (LED) ou affiche [20].

Le spectre de photoluminescence (PL) des nanoparticules de SiC synthétisées via réduction carbothermique du mélange carbone et silicium, étudié par Wang et al. [21] est représentée sur la **Fig. I.3 (a)**. Le spectre PL montre une large bande d'émission avec des pics centrés à 450 nm (2,76 eV) et 470 nm (2,63eV), qui sont bien au-dessus de la largeur du gap de substrat du β -SiC la bande énergie d'intervalle du β -SiC en vraie (2,30 eV). Le pic à 450 nm est similaire au résultat pour les nanosphères creuses de SiC. Cela indique que les nanoparticules de SiC ont un effet de confinement de taille similaire aux nanosphères creuses de SiC. Le pic à 470 nm est proche de celui du SiC poreux. Différentes longueurs d'onde d'émission des nanostructures SiC indiquent que la caractéristique de luminescence dépend fortement de la taille et de la structure des nanoparticules de SiC. Les émissions PL des nanoparticules de SiC sont dues au influence des effets de la taille (ou confinement).

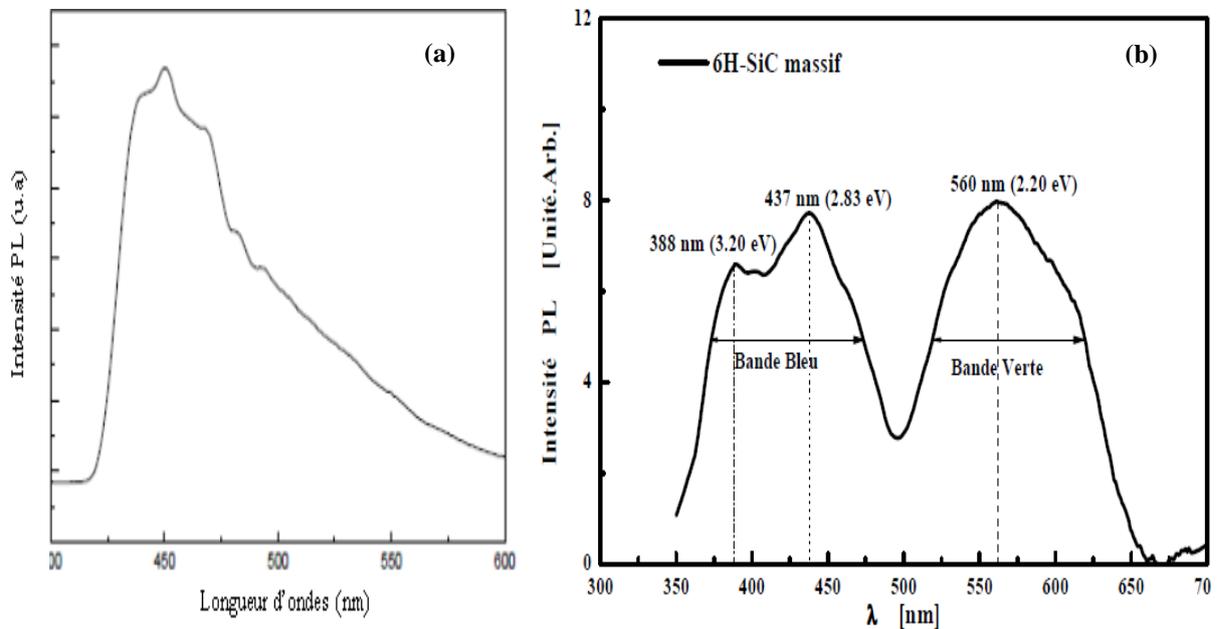


Figure I.3: (a) : Spectre PL des nanoparticules de β -SiC [21] et (b) : Spectre PL du 6H-SiC massif [22].

Les propriétés de photoluminescence de carbure de silicium massif de type 6H-SiC ont été aussi étudiées [22]. La **Fig. I.3 (b)** montre que l'émission de lumière lors de l'excitation du 6H-SiC massif a exhibé deux bandes, l'une bleue centrée à 430 nm (2.86 eV) avec 2 pics principaux positionnés à : 3.20 eV (387 nm) et 2.83 eV (438 nm), et une bande verte centrée à 560 nm (2.20 eV) (Fig. I-3). L'émission du double pic de la bande bleue (2.83 eV et 3.20 eV) est due essentiellement à l'existence d'un excès d'atomes silicium qui engendrent une densité de vacances plus importante. L'émission verte est attribuée essentiellement aux états de défauts présents à la surface du matériau.

Chapitre I : Revue Bibliographique

Le **Tableau I.1** regroupe quelques propriétés importantes de carbure de silicium en comparaison avec d'autres semi-conducteurs couramment utilisés comme le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs), le diamant et le nitrure de gallium GaN.

Tableau I. 1: quelques propriétés de SiC en comparaison avec d'autres semi-conducteurs [14,16].

Propriété	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Si	GaAs	GaN	Diamant
E_g (eV)	2.2	3.03	3.3	1.1	1.4	3.4	5.0
E_b (MV/cm) Tension de claquage	2.12	2.5	2.2	0.25	0.4	5	10
V_{sat} des électrons (10^7 cm/s)	2.5	2	2	1	1	2.7	2.7
Conductivité thermique (k) (W/cm.K)	5.0	4.9	4.9	1.5	0.5	1.3	20
T_{fusion} (°C)	1825	1825	1825	1415	1238	1800	/
Mobilité des électrons ($cm^2/V.s$)	1000	370	800	1100	6000	900	2200
Stabilité physique	excellente	excellente	excellente	bonne	correcte	bonne	Très bonne

Une première analyse de ce tableau montre que le carbure de silicium possède comparativement aux autres semi-conducteurs des valeurs élevées pour E_g , E_b , V_{sat} et K .

I.5 Synthèse de carbure de silicium

Le carbure de silicium peut être élaboré par différentes méthodes soient physiques ou chimiques, la différence d'une méthode à l'autre, est dans la forme cristalline du polytype obtenu, la taille désirée ou dans le support utilisé [23]. Le carbure de silicium peut se présenter sous plusieurs formes soit, massif, couches minces et sous forme de nanoparticules, cette dernière est la forme qui nous intéresse dans notre étude.

Sans rentrer dans les détails, on peut citer les méthodes les plus connues pour synthétiser le carbure de silicium.

I.5.1 Carbure de silicium massif

En 1954 un brevet pour l'élaboration de SiC a été déposé par l'ingénieur néerlandais Jan Anthony Lely aux Pays-Bas, nommé la méthode Lely ou procédé Lely. Ce procédé est une technologie de croissance cristalline des cristaux de carbure de silicium en vrac pour l'industrie des semi-conducteurs, auquel le carbure de silicium est sublimé pour libérer plusieurs espèces telles que le silicium, du carbone, le dicarbure de silicium SiC_2 et du carbure de disilicium Si_2C dans une atmosphère d'argon entre 2000°C et 2500°C , qui sont ensuite condensées sous forme de monocristaux d'environ 2 cm de diamètre sur un substrat plus froid. Ce procédé donne des monocristaux de bonne qualité, essentiellement de type α -SiC (6H-SiC) en raison de la température de croissance élevée [24]. Ce procédé a été modifié en plusieurs versions, d'une manière générale en utilisant le chauffage par induction dans des creusets en graphite, qui donne des cristaux encore plus grands, pouvant atteindre 10 cm [25].

I.5.2 Couches minces de SiC

Afin de remédier à quelques inconvénients de la sublimation tels que, le coût élevé des substrats de SiC obtenus par sublimation, ainsi que leur relative fragilité, il est plus judicieux de travailler sur des couches minces de SiC déposées sur des substrats en silicium « Si ». L'incompatibilité légère des paramètres physiques des deux matériaux tels que : les paramètres de maille et des coefficients de dilatation thermique, est un inconvénient très important. Pour ce faire, l'épitaxie semble être la méthode la plus adaptée [26]. Il s'agit de l'élaboration sous forme de dépôt monocristallin sur un substrat lui-même monocristallin ayant l'orientation désirée [27]. L'épitaxie est une technique de croissance cristalline qui permet d'obtenir des couches dopées d'épaisseur contrôlée. Parmi les techniques les plus utilisées pour l'épitaxie du SiC, on cite :

- L'épitaxie en phase vapeur (CVD) ;
- L'épitaxie en phase liquide (LPE) ;
- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE).

I.5.3 Nanoparticules de SiC

Le carbure de silicium en poudre nanométrique trouve une plage d'application très vaste, ces poudres sont utilisées en grandes quantités comme matériaux abrasifs, matériaux réfractaires et comme charges pour les polymères et les composites céramiques [28-30], elles sont utilisées pour d'autres applications, lorsqu'elles se présentent sous forme de nanopoudres semi-conductrices dans divers domaines tels que l'optoélectronique et le photovoltaïque [9]. La

poudre de SiC peut être synthétisée en utilisant plusieurs méthodes, le processus de fabrication initié par Acheson en 1892, a permis de synthétiser les poudres de carbure de silicium à l'échelle industrielle [31] selon la réaction suivante :



Ce processus implique une réaction de réduction carbothermique qui prend plusieurs heures et est généralement effectuée dans un four à résistance à des températures supérieures à 2000 °C. En raison de la température de réaction élevée et le temps de réaction long, la poudre de SiC synthétisée a une grande taille de particules et se compose de SiC principalement en phase alpha [31]. Pour réduire la taille des particules de SiC, et pour synthétiser d'autres phases comme le carbure de silicium cubique (3C-SiC ou β -SiC), on fait appel à d'autres méthodes de synthèses. En effet, des nanopoudres de SiC pures ont été synthétisées par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de phases gazeuses telles que SiCl₄ et C₂H₄, la pyrolyse laser en phase gazeuse ou processus d'évaporation laser [32,33].

Dernièrement, de nombreuses études ont rapporté la synthèse de nanopoudres de SiC par le procédé SOL-GEL suivi par une réduction carbothermique. Les poudres de SiC élaborées par cette méthode sont très pures et de taille très réduite (quelques nanomètres). Le choix de cette méthode se réfère à son coût économique en comparaison avec les autres méthodes de synthèse. Plusieurs études alternatives ont été relevées dans la littérature pour la synthèse de poudres de SiC par SOL-GEL [34,35].

I.6 Applications du carbure de silicium

Grâce aux nombreuses et excellentes propriétés de ce matériau, ainsi que ses différentes formes (massif, couches minces et les nanopoudres), le carbure de silicium trouve un grand champ d'application dans plusieurs domaines. Brièvement, on cite quelques applications du carbure de silicium.

I.6.1 Application à haute température

Le carbure de silicium est l'un des principaux composés utilisés pour des applications à haute température en raison de la combinaison de caractéristiques telles que la faible densité, la température de décomposition élevée, son excellente conductivité thermique, l'absence de transitions de phase sur une large plage de températures, de bonnes caractéristiques mécaniques, la non-interaction avec le milieu corrosif et la plus haute résistance à l'oxydation. Il peut être utilisé comme capteur de pression, d'accélération ou de support de réaction

chimique. Des contacts ohmiques sur SiC peuvent résister à des températures élevées. Sa compatibilité avec la filière Silicium classique en fait un atout considérable [36].

I.6.2 Domaine optoélectroniques

Compte tenu du gap important du semi-conducteur, le SiC permet de réaliser des composants optoélectroniques dans le vert, le bleu et l'ultraviolet, à la limite du spectre visible. Cette gamme de longueur d'ondes a longtemps fait défaut à l'industrie de l'électronique et des affichages, interdisant la création d'écrans couleur plats. Cependant, à cause du gap indirect du SiC, les LEDs présentent des faibles rendements lumineux (quelques Diodes), et une, brillance assez faible. Le SiC est plutôt utilisé comme substrat pour les dépôts de couches beaucoup plus efficaces (InGaN pour le vert et le bleu, GaN/YAG pour le blanc), afin de réaliser des micros et nanosystèmes hautes fréquences et optoélectroniques [37].

I.6.3 Application photovoltaïque

Une nouvelle approche dans le domaine photovoltaïque est l'application des nanoparticules photoluminescentes, pour améliorer le rendement de conversion des cellules photovoltaïques. La stratégie qui sera mise en œuvre repose sur l'ajout d'une couche de conversion de la lumière au sein du même encapsulant, de manière à absorber le rayonnement UV, puis convertir ce rayonnement en lumière visible, laquelle, étant absorbée par la cellule, peut alors contribuer à la conversion photovoltaïque [38]. Des études ont montrés que l'intensité de la luminescence d'un semiconducteur peut être augmentée lorsque les dimensions de celui-ci sont réduites à des valeurs de l'ordre du nanomètre [39,40]. Leur spectre d'absorption est modulé par les effets de confinement et, généralement, ils présentent une luminescence qui peut être excitée avec une large gamme de longueurs d'onde dans leur spectre d'absorption. La majorité des études menées sur la luminescence des nanostructures de SiC a été la plupart du temps effectuée sur du 6H-SiC poreux obtenu par anodisation électrochimique du substrat massif. L'émission de photoluminescence se trouve généralement en dessous du gap. Ceci est différent du cas du silicium poreux [39,41] et des nanocristaux de Si à partir desquels les effets de confinement quantique peuvent être plus facilement observés. Ce n'est que récemment, Wu et al [42] ont annoncé une évidence claire de l'effet de confinement quantique dans les nanoparticules de 3C-SiC. Récemment, les nanoparticules de 3C-SiC ont montré leurs contributions dans l'amélioration du rendement des cellules solaires conventionnelles en tant que particules photoluminescentes incorporées dans des couches de conversion d'ondes [43,44].

I.7 Conversion Photovoltaïque

Avant de parler de la conversion photovoltaïque qui est basée sur les rayonnements solaires, nous avons voulu d'abord rappeler brièvement quelques notions en rapport avec le spectre solaire. Le spectre solaire est défini comme la distribution de la lumière solaire en longueurs d'onde ou couleurs. Le soleil rayonne dans l'espace du proche ultraviolet (250 nm) au proche infrarouge (1 mm) [45]. Les photons, les particules qui composent ce rayonnement électromagnétique, transportent de l'énergie qui est liée à leur longueur d'onde selon la formule suivante :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (I.2)$$

Où :

- h** : constante de Planck ;
- ν** : la fréquence ;
- c** : la vitesse de la lumière ;
- λ** : la longueur d'onde.

La lumière directe du soleil tombant sur l'atmosphère terrestre n'atteint pas complètement la surface de la Terre. L'atmosphère atténue de nombreuses parties du spectre, par exemple, les rayons X sont presque totalement absorbés avant d'atteindre le sol. Un bon pourcentage de rayonnement ultraviolet est également filtré par l'atmosphère. Un certain rayonnement est réfléchi dans l'espace. Certains sont dispersés au hasard par l'atmosphère, ce qui rend le ciel bleu, cette perte d'énergie est appelée la masse d'air (AM). Le rayonnement arrivant à la surface de la terre est mesuré par rapport à celui atteignant les franges de l'atmosphère, où il n'y a pas d'air, d'où la masse d'air est nulle (AM0). La lumière du soleil de midi (et sous plus de conditions spécifiques) traverse une seule masse d'air (AM1). L'intensité de la lumière solaire atteignant la Terre est affaiblie par rapport aux angles du soleil s'approchant de l'horizon car les rayons ont plus d'atmosphère, ou de masse d'air, à pénétrer [46]. L'atmosphère est un absorbeur puissant et peut réduire de 50% et plus l'énergie solaire atteignant la terre. La désignation AM1.5 correspond à un spectre solaire sous un angle d'inclinaison de 48.2° par rapport au zénith (au niveau de la mer), équivalent à un flux énergétique de puissance de 1000 W/m². Grâce à des lampes associées à des lentilles, le spectre solaire à la surface de la Terre est simulé en laboratoire, ce qui permet de reproduire le spectre AM1.5 utilisé comme un standard industriel dans la caractérisation des cellules solaires [47].

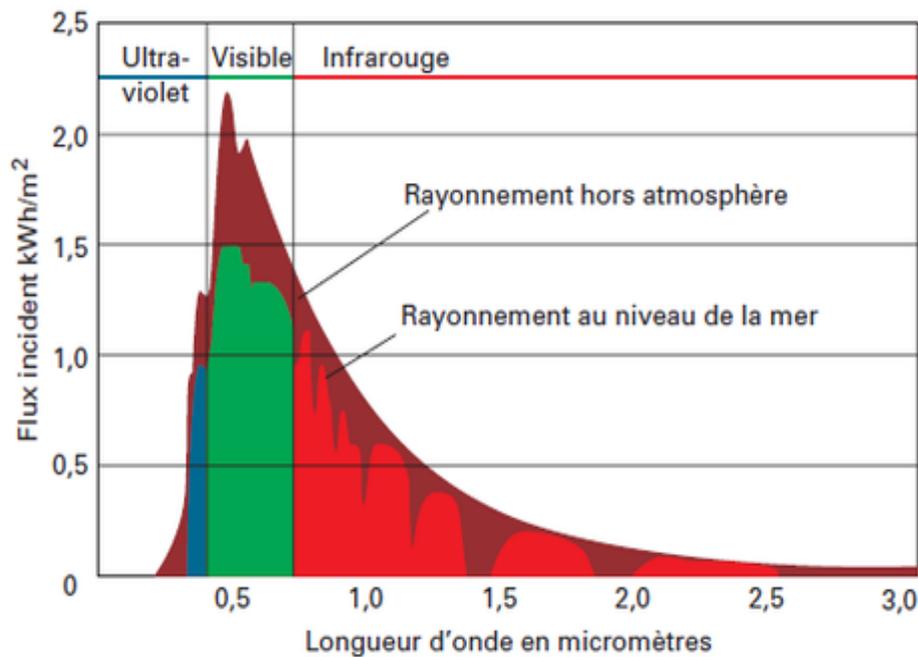


Figure I.4: Représentation graphique du spectre solaire [61]

La conversion de la lumière en énergie électrique, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par le physicien français Edmond Becquerel en 1839 [49]. Un panneau solaire fonctionne par l'effet photovoltaïque c'est-à-dire, il est sensé convertir directement l'énergie lumineuse sous forme de photons en énergie électrique dans un matériau semi-conducteur lorsqu'il est exposé à la lumière, formant une cellule solaire [50]. Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite vont libérer un électron négatif, laissant un "trou" positif derrière lui. Sur le marché, le semi-conducteur de base qui rentre dans la fabrication d'une cellule solaire est le silicium [49-51]. Le principe de fonctionnement des cellules solaires est basé sur la conversion photovoltaïque qui peut se traduire dans quelques points essentiels :

- Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) ;
- Le transfert d'énergie des photons aux particules chargées électriquement (création de paires "électron-trou") ;
- Séparation des photoporteurs ainsi créés par le champ électrique de la jonction ;
- Collecte des porteurs photogénérés, par les contacts métalliques (électrodes).

I.7.1 Cellules photovoltaïques

I.7.1.1 Cellule solaire à base de silicium

La technologie photovoltaïque est basée sur le silicium « Si » qui rentre dans la fabrication d'environ 86% des cellules solaires commercialisées [52], grâce à ces multiples avantages tels que son abondance (c'est le deuxième élément le plus abondant dans la croûte

terrestre), il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés diélectriques, et il peut facilement se doper (généralement avec le phosphore ou le bore), de plus le silicium est connu par sa relative bonne absorption du spectre solaire [53]. Ces cellules solaires peuvent être fabriquées par du silicium cristallin (c-Si), polycristallin (pc-Si) ou amorphe (a-Si). Une cellule solaire conventionnelle au silicium est constituée d'une jonction (P-N), c'est-à-dire, une zone dopée du Bore "N", qui a un déficit d'électrons et l'autre dopée du Phosphore "P", a un excès d'électrons. (Fig.I.5).

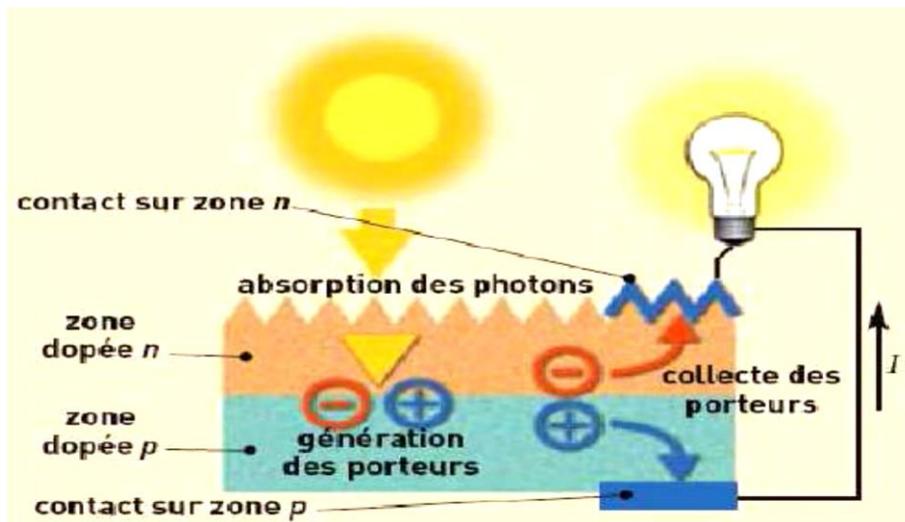


Figure I.5: Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [54].

Le Si absorbe un photon d'énergie $h\nu$ suffisante ($h\nu > E_g$) créant ainsi une paire électron-trou, qui est séparée par le champ électrique, E , et chaque porteur est collecté puis évacué par une électrode métallique. Les cellules solaires conventionnelles à base de silicium ($E_g = 1.1$ eV), n'absorbent que les photons de longueur d'onde inférieure à 1100 nm, tous les photons de longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne pourront pas générer de pair électron/trou donc seront perdus [54].

I.7.1.2 Développement des cellules solaires

La filière photovoltaïque a connu un développement considérable dans la technologie des cellules solaires allant de la cellule solaire standard au silicium, aux cellules solaires organiques de nouvelles générations. Sans plus détailler, on cite quelques types de cellules solaires les plus étudiées.

1) Cellules solaires standards au silicium

Dans cette filière on parle de cellules solaires de première génération fabriquées à base de silicium massif mono et polycristallin [54]. Tandis que les cellules solaires à base de silicium monocristallin ont un rendement excellent, mais leur coût de fabrication est très cher, le rendement des cellules solaires au silicium polycristallin est, quant à lui, plus faible, mais le coût de fabrication est très réduit par rapport à celui des cellules au silicium monocristallin. Zhao *et al.* [55] ont fabriqué des cellules solaires en silicium monocristallin et cellules solaires en silicium polycristallin avec des rendements de conversion de 24.4% et 19.8%, respectivement.

2) Cellules solaires en couche mince

C'est la deuxième génération des cellules solaires. On distingue plusieurs technologies parmi lesquelles :

- Les cellules amorphes sont à base d'un matériau composé de silicium hydrogéné, déposé sur un substrat de verre. Elles sont souvent utilisées dans de petits produits de consommation telle que des calculatrices solaires ou encore des montres. Leurs rendements sont assez faibles de 5% à 8% voir jusqu'à 13% en laboratoire, mais ne nécessitent que de très faibles épaisseurs de silicium et ont un coût peu élevé [56].
- Cuivre-Indium-diSélénium (CIS) ou Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium (CIGS) : leurs rendements tournent autour de 11% (17.1% au laboratoire), 99% d'absorption, dégradation minime, mais fabrication très délicate.
- Cadmium-Tellure (CdTe): Rendement autour de 10.5% (15.8% en laboratoire). Haute absorption, mais n'oublions pas que le cadmium est très toxique.
- Gallium Arsenic (GaAs): leurs rendements dépassent les 25 % en laboratoire. Ces cellules, dont le prix est très élevé, sont très appréciées dans l'aérospatiale [57].

3) Cellules solaires organiques

Apparues dans les années 1990, les cellules organiques sont composées de matériaux organiques ou de semi-conducteurs inorganiques. Elles se divisent en cellules photovoltaïques organiques moléculaires et en cellules photovoltaïques organiques en polymères ou même d'un mélange des deux [58]. Ces cellules sont encore au stade du laboratoire et présentent déjà de nombreux avantages notoires : une réduction drastique des coûts de fabrication, un faible impact environnemental et une grande flexibilité d'utilisation. Leur développement à grande échelle est aujourd'hui freiné par la faible durée de vie des cellules et les faibles rendements qui

les rendent difficilement compétitives avec les autres technologies. En 2011 Zhao et al ont atteint un rendement de 7.2% [59].

I.7.2 Les pertes optiques d'une cellule solaire standard

Une cellule solaire au silicium (c-Si) n'arrive jamais à absorber les photons de tout le spectre solaire, ce problème provient du fait que le matériau semi-conducteur utilisé comme absorbeur ne convertisse pas efficacement l'intégralité de ce spectre. Les pertes d'énergie engendrent une diminution considérable du rendement de la cellule solaire et par conséquent, diminuer son efficacité. Deux types de pertes d'énergie sont principalement rencontrés, d'une part, les pertes optiques liées au non absorption complète du spectre solaire et d'autre part, les pertes optiques liées à réflexion.

I.7.2.1 Pertes optiques liées au non absorption complète du spectre solaire

La première limitation vient de la longueur d'onde du rayonnement incident, cependant, les cellules solaire au silicium à simple gap ($E_g = 1.1$ eV) ne peuvent pas absorber les photons dont l'énergie est trop faible par rapport au gap du semi-conducteur ($h\nu < E_g$), ils sont donc transmis. Ainsi, les énergies perdus par la thermalisation des photons d'énergie supérieure au gap, c'est-à-dire tous les photons de longueur d'onde inférieure à celle associée au gap du semi-conducteur, ne pourront pas générer de pair électron/trou donc seront perdus, cette énergie en excès sera dissipée rapidement sous forme de chaleur [60]. Il existe plusieurs façons capables de réduire cette perte, soit en ajoutant un autre semi-conducteur de gap différent à celui du silicium pour créer une autre jonction, soit en ajoutant une couche mince pour la conversion de longueur d'onde, en utilisant des particules luminescentes et/ou semi-conductrices comme des ions de terres rares ou des nanoparticules.

I.7.2.2 Pertes optiques liées à la réflexion

L'une des principales sources de perte est liée à la réflexion de la lumière incidente sur la face avant de la cellule. Ces pertes optiques limitent la quantité de photons disponibles pour la photo-génération, limitent donc en pratique la densité de courant de court-circuit de la cellule [61]. En plus, la différence d'indice de réfraction à l'interface Silicium/air conduit à une réflexion d'environ 40% de la lumière visible incidente sur la face avant d'une cellule solaire standard c-Si [62]. Ces pertes sont principalement dominantes dans la région des longueurs d'onde entre 300 et 520 nm.

Les cellules solaires en couches minces de silicium gèrent mieux ce type de pertes par rapport à celles du silicium cristallin. Ainsi, le mécanisme de ces pertes est localisé au niveau de la surface de la cellule. Pour cela, ces pertes peuvent être optimisées par l'application d'une couche antireflet et par la texturisation de la surface. Les pertes par réflectivité sont évaluées à 35% dans les cellules solaires au silicium [63].

Il existe aussi d'autres mécanismes de perte :

- Les pertes résistives comme la résistivité de la cellule en volume, la résistivité au niveau des contacts (noté (3) sur la Fig. I.6 a.) et la résistivité au niveau de la métallisation (modélisées par la résistance R_s sur Fig. I.6 b.) ou encore les fuites sur les bords de la cellule (modélisées par la résistance R_{sh} sur Fig. I.6 b.)
- Les pertes par recombinaisons des paires électron-trou, quels soient radiatives ou assisté par des défauts (noté (4) sur Fig. I.6)
- La tension de la jonction qui ne peut excéder E_g/q .

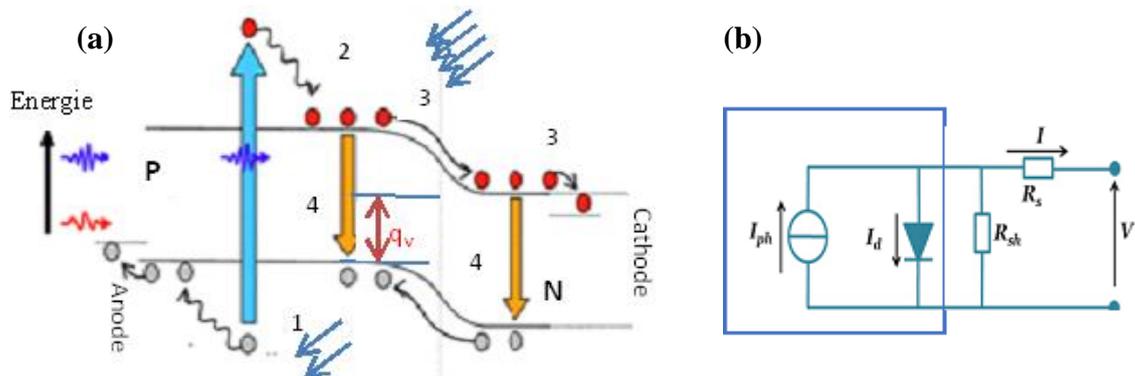


Figure I.6: (a) : Mécanismes des pertes optiques d'une cellule solaire à simple jonction, (b) : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque. [48]

I.7.3 Réduction des pertes optiques du silicium

Les deux types de pertes optiques d'une cellule solaire peuvent être résolus par une texturisation adéquate de la surface avant et par dépôt d'une couche antireflet. Par ailleurs, si le substrat est mince, une partie du rayonnement peut traverser la cellule sans être absorbé par celle-ci. Dans ce cas, la réflectivité interne de la face arrière est aussi impactant. En utilisant des matériaux anti-rélecteurs efficaces et une texturation de surface, on peut ramener la réflectivité effective de 30 à 2% ce qui permet d'obtenir une densité de courant de court-circuit théorique de 41.1 mA/cm² [64].

I.7.3.1 Revêtements anti-réfléchissants

La quantité de photons pénétrant la cellule photovoltaïque dépend de la réflectivité de sa surface. La réflectivité caractérise la quantité de photons réfléchi par la surface, soit une perte du rayonnement incident. Pour minimiser la réflexion de la lumière en surface, cette dernière est recouverte d'une couche anti-réfléchissante (Anti-Reflective Coating "CAR). Il s'agit ici d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude résultants de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice n_0) et le substrat (silicium d'indice n_{Si}). Comme illustré par la **Fig. I.7**. Le choix de l'indice de réfraction n_C et de l'épaisseur d_C de la couche mince peut conduire aux cas limites des interférences destructives ou constructives à la réflexion [65].

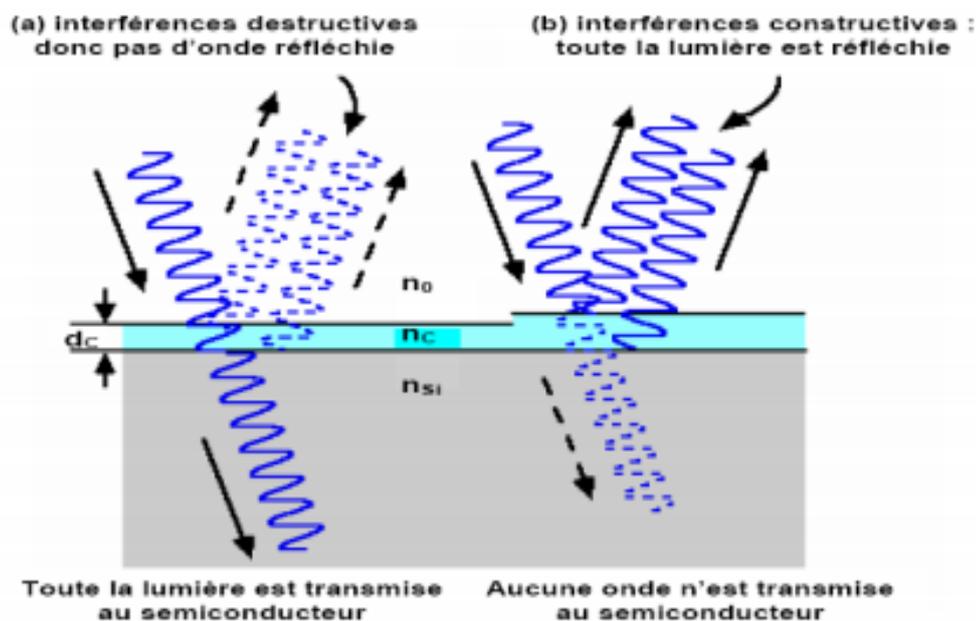


Figure I.7: L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis [65].

La couche « $\text{SiN}_x : \text{H}$ » est considérée une partie constitutive d'une cellule solaire [66]. Par ailleurs, plusieurs types de couches antireflets sont employés, les plus connues sont : soit isolantes comme TiO_2 , SiO_2 , soit conductrices comme ZnS , ZnO et ITO . Le rôle de la couche anti-réfléchissante est de réduire la réflectivité de la cellule au niveau de la face avant. Sans couches anti-réfléchissantes, la cellule solaire agit comme un miroir et reflète jusqu'à 33% de la lumière incidente sur la cellule. Cette couche réduit au minimum cette réflexion, en ramenant les pertes de réflexion à moins de 5%, de sorte que la lumière du soleil va atteindre la surface de la cellule et diminuer les pertes optiques [67]. Le but de la couche antireflet est d'obtenir des

interférences destructives entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, entraînant l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée.

I.7.3.2 Texturisation de la surface

La texturation de la surface est utilisée pour diminuer la réflectivité. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du silicium : attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturation mécanique [68].

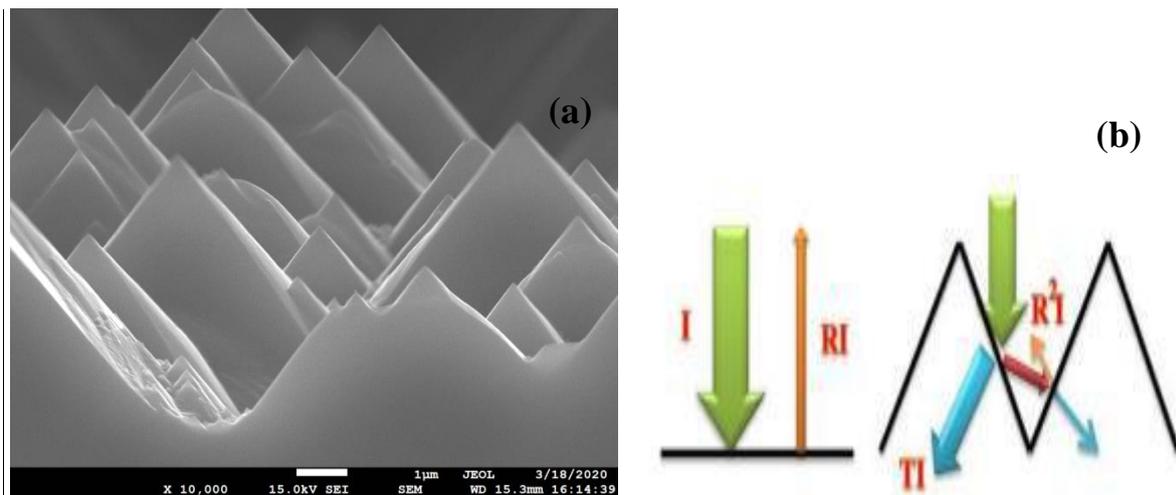


Figure I. 8 : (a) : Photo MEB de la surface de silicium texturée, (b) : représentation schématique de réflexion de la lumière sur une pyramide [69].

La texturation de la surface est obtenue en produisant des surfaces pyramidales par gravure anisotrope (exemple : attaque chimique dépendante de l'orientation du cristal), des surfaces en nanofils obtenus par attaques électroless et plusieurs d'autres. Les pertes par réflexion réduites car la lumière est confinée, le faisceau incident sur un côté d'une pyramide est réfléchi sur l'autre côté d'une autre pyramide et ainsi de suite. Ceci permet un piégeage maximum du flux de photons pénétrant dans la cellule, en réduisant les pertes par réflexion. La texturation de surface permet d'augmenter considérablement le rendement. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. L'insertion sur la **Fig. I.8** présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais R^2 [69].

I.7.4 Couches minces de conversion d'ondes

Une couche mince de conversion d'ondes joue le rôle de décaleur de longueurs d'ondes, absorbant les rayonnements UV, et libérant des photons dans le visible, afin d'augmenter le rendement de ces couches.

I.7.4.1 Matrices

La couche de conversion de longueur d'onde pour la down-conversion sera placée en face avant de la cellule solaire pour but d'absorber les rayonnements solaires avant la couche de semi-conducteur (substrat en silicium). Il existe différents types de matrices organique et inorganique chacune a des critères de choix, par conséquent un des critères les plus importants de cette couche est sa transparence dans le reste du spectre solaire. Les couches minces devront également être stables dans le temps, facile à manipulée (bonne solubilité) sur cette base nous avons choisi la matrice utilisée dans cette étude.

a) Matrices Organiques

La matrice organique utilisée dans les couches minces de conversion d'ondes est généralement des polymères. Les polymères sont des macromolécules qui résultent de la répétition régulière d'unités élémentaires (monomères) pour former de longues chaînes de plusieurs milliers de monomères. Ils sont élaborés par des techniques supposées peu coûteuses par exemple de type voie humide : tournette, sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenus soit faiblement organisée, ce qui affecte la mobilité des charges, les composants polymères connaissent une forte inspiration en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées. Les polymères peuvent être classés en deux groupes suivant leurs origines, polymère naturels et synthétiques. Les polymères naturels représentent une gamme importante des matières plastique dont on peut citer : la cellulose, l'amidon, les protéines, et le caoutchouc naturel. Alors que les polymères synthétiques sont des polymères obtenue par synthèse à partir des petites molécules, tels que le polyéthylène (EP), La polyvinylpyrrolidone (PVP) et le polypropylène, polyvinyle alcool (PVA), ce dernier occupe une place de choix dans le domaine des polymères synthétique biodégradables en raison de ses nombreuse applications dans l'industrie tel que le domaine médical et l'emballage cette diversité d'application est due essentiellement au bon potentiel de ce polymère du point de vue propriétés physiques, chimiques, dynamiques offrant ainsi la possibilité d'utiliser comme matrice dans les matériaux composites [70].

b) Matrices inorganiques

Les couches minces de conversion d'ondes peuvent être composées de matrices inorganiques généralement à base d'oxydes tels que l'oxyde de silicium (SiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et oxyde de titane (TiO_2) etc..... Ces matrices ont l'avantages d'être stable, homogène et transparente, mais il nécessite un procédé l'élaboration bien déterminé soit physique (pulvérisation cathodique par exemple) ou par voie chimique (sol-gel par exemple).

I.7.4.2 Particules luminescentes

La luminescence ou émission spontanée de photons dont la longueur d'onde (λ) se situe dans le domaine $\lambda = 200$ à 1200 nm, est associée à une transition électronique entre deux états dont la différence d'énergie correspond au domaine considéré : UV, visible et le proche IR.

Les modèles qui permettent de représenter la structure électronique des centres luminescents sont spécifiques des matériaux considérés. Nous nous intéresserons ici à la photoluminescence (PL), c'est-à-dire à l'émission de lumière après excitation par des photons optiques. Le plus souvent les photons excitateurs sont plus énergétiques que les photons émis : on parle alors de "down-conversion". Si au contraire, les photons émis sont plus énergétiques, il s'agit "d'up-conversion". Le bilan énergétique global sera alors équilibré soit par l'absorption de plusieurs photons simultanément par le même centre luminescent, soit par le transfert d'énergie non radiatif depuis un ou plusieurs centres excitent vers le centre émetteur.

a) Colorants Organiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation autochrome. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La lumière blanche est composée d'ondes lumineuses dont λ est compris dans l'intervalle 400 - 800 nm [71]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements autochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions

possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. Les cellules solaires à colorants (cellule à pigment photosensible) appelée aussi cellules Grätzel [72]. Ce type de cellules ne sont pas très performantes, leur rendement est faible, mais elles peuvent être produites avec des matériaux à faible coût et pourraient bénéficier de progrès techniques et de conception. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir produire de l'énergie même sans ensoleillement direct voire sous un faible éclairage [73].

b) Terre rares

Les ions de terres rares (TR) sont classés par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) comme comprenant les quinze lanthanides du tableau périodique (du lanthane au lutécium, les numéros atomiques Z variant de 57 à 71), plus le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$). Ces métaux sont abondants dans la croûte terrestre, chacun en quantités variables, leur abondance individuelle diminue à mesure que leur nombre atomique augmente. Les ions de TR sont des éléments chimiques uniques, couvrant un très large éventail d'applications. Ils sont utilisés pour la fabrication d'aimants permanents (principalement Nd, Pr et Dy) et sont à la base du développement d'applications révolutionnaires, tels que les véhicules électriques et les éoliennes. Leurs propriétés de luminescence qui ont permis de nombreuses applications innovantes dans le domaine de la photonique. Par exemple, les luminophores convertissent la lumière UV en lumière visible grâce aux ions Eu^{2+} (bleu), Tb^{3+} (vert) et Eu^{3+} (rouge). Les ions de TR sont particulièrement utilisés dans des amplificateurs optiques et des lasers, comme par exemple dans le YAG: Nd^{3+} qui émet à 1064 nm. Ils trouvent aussi des applications dans des verres comme dans le cas des fibres optiques amplificatrices à base de silice ou les lasers de puissance (Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}). Les terres rares sont les plus utilisés pour la conversion photovoltaïque pour leurs propriétés photoluminescentes, mais leur prix est extrêmement cher [74].

c) Les nanoparticules

Les nanostructures de carbure de silicium ont reçu une attention considérable ces derniers temps à cause de leurs applications potentielles dans l'émission stable de lumière bleue ou ultraviolette. En effet, selon la théorie du confinement quantique, la réduction des dimensions du SiC à des valeurs comparables au rayon de Bohr de l'exciton devrait conduire à une forte luminescence de celui-ci au-dessus du gap du SiC massif. Cependant les études menées jusqu'ici sur les nanostructures de SiC ont difficilement pu mettre en lumière des effets de confinement quantique clairs. Les micros et nano cristaux occupent un état intermédiaire entre

Comme nous avons déjà mentionné, l'intensité de luminescence d'un semi-conducteur peut être considérablement augmentée lorsque les dimensions de celui-ci sont réduites à des valeurs de l'ordre du nanomètre [39,40]. Ceci est un effet quantique qui apparaît dans des systèmes confinés. Afin de mieux comprendre ces effets, nous rappelons dans la suite quelques concepts de la mécanique quantique de systèmes confinés.

De manière générale, un système confiné est celui dans lequel une particule (un électron par exemple) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement seront présents lorsque la dimension du confinement sera de l'ordre de l'extension spatiale de la fonction d'onde de la particule. Dans un système confiné, l'énergie des états électroniques augmente avec l'état de confinement.

I.8.1 L'origine de la luminescence dans les nanostructures de SiC

L'augmentation de la photoluminescence dans le matériau poreux par rapport au matériau massif soit notée par un certain nombre d'études, [39,41]. L'absence d'évidence de confinement quantique dans le SiC a conduit plusieurs auteurs à considérer des mécanismes alternatifs qui peuvent être à l'origine de la photoluminescence dans le matériau poreux. Le SiC possède des états de surface et des structures complexes. C'est ainsi que naturellement deux types de mécanismes ont été mis en avant pour expliquer la photoluminescence du SiC poreux : (i) le mécanisme de photoluminescence via les états de surface (ii) la luminescence venant des défauts intrinsèques tels que les impuretés. Dans la suite, nous détaillons ces deux types de mécanismes et nous présentons des travaux récents annonçant des effets de confinement quantique clairs dans les suspensions colloïdales de nanoparticules de 3C-SiC.

I.8.1.1 Les recombinaisons via les états de surface

Les états de surface sont des états électroniques qui apparaissent dans la bande interdite des semi-conducteurs à cause de la discontinuité de la cristallinité à la surface donnant lieu à nombreux auteurs à attribuer l'origine de sa photoluminescence aux états de surface [76-79]. Une étude sur la validité du rôle des états de surface dans le processus d'émission lumineuse a été effectuée par Koch et al [80]. Dans le cas du Si poreux, selon le modèle qu'ils en profondeur dans le gap et génèrent des états de surface majoritairement responsables des recombinaisons non-radiatives [81]. Cependant, un second type d'états de surface peut être considéré dû au fait que les atomes à la surface des nanocristaux s'arrangent selon une structure locale qui provoque des variations dans la longueur et l'angle des liaisons surfaciques. Ces

variations dépendent de l'environnement chimique local et entraînent la formation d'une série d'états électroniques proches dans la bande interdite qui s'étendent aux bords de bandes et à partir desquels les transitions radiatives peuvent avoir lieu.

Il y a un certain nombre d'expériences menées sur le SiC-6H poreux qui tendent à faire penser que la luminescence provient des états de surface. Les études menées par Matsumoto et al. [77] notent un décalage vers les hautes énergies et une augmentation de l'intensité de photoluminescence en fonction de la porosité. Cependant l'émission de luminescence se situe vers 2.6-2.7eV, en dessous du gap du SiC-6H massif. Des mécanismes de relaxation entre l'absorption et l'émission sont proposées dans lesquelles les porteurs sont photogénérés dans le cœur cristallin et transférés vers la surface, provoquant la luminescence via les états de surface.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Konstantinov et al. [82] qui ont démontré que l'émission de photoluminescence est indépendante du polytype, des conditions de fabrication telles que le temps d'anodisation, la concentration de l'électrolyte, la tension appliquée, et la photoexcitation. D'autre part, ils notent une disparition totale de l'émission de photoluminescence lorsque l'échantillon poreux est recuit à 700°C sous oxygène, ce qui provoque l'oxydation de la surface. Un trempage de l'échantillon dans du HF à 40% permet de recouvrir la photoluminescence.

Les études Auger antérieures [83] ayant démontré une phase riche en carbone à la surface du SiC poreux obtenu par anodisation électrochimique dans du HF, les auteurs concluent que la luminescence provient des états de surface. En effet, cette phase riche en carbone en surface du SiC poreux entraîne une densité d'états de surface très élevée.. La baisse de luminescence semble donc être corrélée à la diminution de la densité des états de surface.

I.8.1.2 Les recombinaisons via les niveaux d'impuretés

Alternativement au mécanisme de photoluminescence via les états de surface, les recombinaisons via les niveaux d'impuretés ont été un mécanisme proposé dans la luminescence du 6H-SiC poreux. Les travaux de Petrova-Koch et al. [84] illustrent cette hypothèse. Une étude PL a été menée sur du SiC-6H de type n massif et poreux. Le matériau massif contient des impuretés donatrices azote. Il est compensé par l'addition d'accepteurs Bore ou Al. Le spectre de PL de l'échantillon massif est principalement relié à la transition donneur-accepteur (N-Al) centrée à 2.65 eV.

Les résultats des mesures de PL sur le SiC-6H poreux montrent que les pics de PL sont aussi centrés autour de 2.65 eV même si l'intensité est 100 fois supérieure à celle du matériau massif à température ambiante. Les auteurs concluent donc que l'origine de la luminescence

est, comme dans le matériau massif, une transition via les niveaux d'impuretés donneur et accepteur. Pour expliquer l'augmentation du signal de photoluminescence dans le poreux, les auteurs font appel à la notion de confinement géométrique.

Le confinement géométrique des porteurs photoexcités dans le poreux les empêche de se mouvoir tout autour et réduit donc leur probabilité de rencontrer des centres non-radiatifs. Cette notion est proche de celle qu'utilisent Estes et Moddel [85] dans le cas des semi-conducteurs amorphes qu'ils appellent 'confinement spatial'. Ce confinement spatial, au contraire d'un confinement quantique, n'implique pas d'interaction de fonctions d'ondes des porteurs ni de changement de densité d'états.

I.8.1.3 Evidence du confinement quantique dans les nanocristaux de SiC

L'effet de confinement quantique dans les nanoparticules de SiC-3C est bien expliqué par Wu et al. [42]. Leurs mesures ont été faites sur des suspensions colloïdales de nanoparticules de 3C-SiC. Ces suspensions ont été obtenues par traitement ultrasonique de couches poreuses de 3C-SiC dans de l'eau ou du toluène. Le maximum du spectre d'émission de PL des nanocristaux en suspension se décale vers les hautes énergies allant de 2.2 eV à 2.8 eV lorsque l'énergie d'excitation augmente. En même temps, comme prédit par le confinement quantique, l'intensité d'émission croît jusqu'à atteindre un maximum avant de décroître, ce qui corrèle bien avec la distribution en taille des nanocristaux déduite des mesures MET. Dans des publications ultérieures [86] Fan et al, expliquent l'absence de luminescence détectable dans le 3C-SiC poreux dont sont issus les nanocristaux comme la conséquence de l'inefficacité du confinement des porteurs dans les particules interconnectées constituant la couche poreuse.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue toutes les notions en relation avec l'objectif de notre travail. Dans ce qui suit, le SiC est considéré comme une excellente alternative au silicium pour des applications dans des conditions extrêmes, sa forme nanostructurée peut être considérée pour la fabrication de nano-composants stables et efficaces. En particulier, nous pouvons considérer les potentialités optiques des nanostructures en SiC pour la fabrication d'émetteurs stables de lumière. Un autre grand domaine potentiel d'application du SiC nanostructuré. Nous nous baserons sur la propriété photoluminescente pour but d'élaborer nos couches minces de conversion d'ondes pour le photovoltaïque.

Références

- [1] Sarro, P. M. (2000). Silicon carbide as a new MEMS technology. *Sensors and Actuators A: Physical*, 82(1-3), 210-218.
- [2] Frédéric Mercier, “Cristallogénèse de carbure de silicium cubique en solution à haute température”. Thèse de doctorat à l’institut Polytechnique de Grenoble 2009.
- [3] Berzelius, J. J. (1824). “Untersuchungen über die Flussspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen”. *Annalen der Physik*, 77(6), 169-230.
- [4] Moissan, H. (1905). “Etude du siliciure de carbone de la météorite de Cañon Diablo”. *Comptes-rendus Académie des Sciences (Paris)*, 140, 405-406.
- [5] Acheson, E. G. (1892). “Production of artificial crystalline carbonaceous materials, carborundum”. *British Pat*, 17911.
- [6] Lely, J. A. (1955). “Preparation of single crystals of SiC and the effect of the kind and amount of impurities on the lattice”. *Ber. Dtsch. Ker. Ges*, 32, 229-234.
- [7] Koyanagi, T., Katoh, Y., Nozawa, T., Snead, L. L., Kondo, S., Henager Jr, C. H., ... & Huang, Q. (2018). Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 511, 544-555.
- [8] Johannesson, D., Nawaz, M., Jacobs, K., Norrga, S., & Nee, H. P. (2016, November). “Potential of ultra-high voltage silicon carbide semiconductor devices”. In *2016 IEEE 4th Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA)* 253-258.
- [9] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, and J. Boucle,(2002) “Photoluminescence features on the Raman spectra of quasistoichiometric SiC nanoparticles: Experimental and numerical simulations”. *Physical Review b* 66, 155317.
- [10] P. Priouz et J.W. Yang, (1993) “Polytypic transformations in SiC: the role of TEM” *Ultramicroscopy*, 51. 189-214.
- [11] Romain Masson, “Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β -SiC : applications au traitement de l’air”. Thèse de doctorat de l’Université de Strasbourg, soutenue le 21 novembre 2012.
- [12] Emhemed AMM, Zabidi NA, Rosli AN (2017), “Properties of silicon carbide polytypes under high pressure influence calculated using DFT. *Solid State Phenom* 268:138–142.
- [13] H. Abderrazak, E. Selmane Bel Hadj Hmida, (2001) “Silicon carbide: synthesis and properties”. Book edited by Rosario Gerhardt, ISBN 978-953-307-201-2,
- [14] Mahdjoub Saadia “Elaboration et Etude des Couches Minces du Carbure de Silicium”. mémoire de magister en physique de l’université Mentouri Constantine, soutenu le 02/12/2010.
- [15] Whitaker, B., Barkley, A., Cole, Z., Passmore, B., Martin, D., McNutt, T. R., Lostetter, A. B., Lee J, S., and Shiozaki, K. (2014). “A High-Density, High-Efficiency, Isolated On-Board Vehicle Battery Charger Utilizing Silicon Carbide Power Devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 29(5), 2606–2617.

Chapitre I : Revue Bibliographique

- [16] Martin Coyaud, “Caractérisation Fonctionnelle de Composants en Carbure de Silicium”. Sciences de l’ingénieur [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, soutenue le 29 Avril 2010.
- [17] L. S. Lance, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, And D. A. Petti, (2007) “handbook of sic properties for fuel performance modeling,” j. nucl. mater, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377.
- [18] J. Yi, W. J. Xue, Z. P. Xie, W. Liu, L. X. Cheng, J. Chen, L. Wang, H. Cheng, Y. X. Gao, and H. B. Wang, (2013) “the dependance of interlocking and laminated microstructure on toughness and hardness of b-sic ceramics sintered” mater. sci. eng. a, vol. 586, pp. 338–341.
- [19] Madyan Saquer Amer, “Carbure de silicium 4H et 3C : microstructures de déformation dans le domaine fragile”. Thèse doctorat de l’université de Poitiers. Soutenue le 10 Juillet 2012.
- [20] J.Y. Fan, X.L. Wu a,b, Paul K. Chu b, (2006) “Low-dimensional SiC nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties”. Progress in Materials Science 51 983–1031.
- [21] Dong-Hua Wang, Xin Fu, (2012) “Synthesis SiC nanoparticles from foamed plastic wastes”. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 14, (5- 6) .478- 482.
- [22] A. Keffous, “Croissance et Etude Propriétés Electriques, Optiques, et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium : Application à la Formation de SiC Poreux ”, thèse de doctorat, USTHB, (2009).
- [23] Kanaparin Ariyawong, “Modélisation des procédés de croissance de SiC en phase gazeuse (PVT) et en phase liquide (TSSG)”. Thèse de doctorat de l’université Grenoble Alpes, soutenue le 11 May 2015.
- [24] Akira Itoh, Hironobu Akita, Tsunenobu Kimoto, and Hiroyuki Matsunami, (1994) “Highquality 4HSiC homo epitaxial layers grown by stepcontrolled epitaxy” Applied Physics Letters 65, 1400.
- [25] J. M. Dedulle , M. Anikin ,M. Pons, E. Blanquet , A. Pisch , R. Madar , C. Bernard, (2004) “Free growth of 4H-SiC by sublimation method”. Materials Science Forum Vols. 457-460, 71-74.
- [26] J A Powell, P G Neudeck, D J Larkin, J W Yang and P Pirouz, (1993) “Investigation of Defects in Epitaxial 3C-SiC, 4H-SiC, and 6H-SiC Films Grown on SiC Substrates”.Institute of Physics Conf. Series 137: Silicon Carbide and Related Materials, pp. 161-164 Paper presented at the 5th SiC and Related Materials Conf. Washington.
- [27] J. LEFEVRE, “Etude des effets d’irradiation dans le polytype cubique du Carbure de silicium par les techniques spectroscopiques de Photoluminescence et de résonance paramagnétique Electronique”. Thèse de doctorat de l’école polytechnique, Palaiseau de 11 janvier 2008.
- [28] Hwang Y, KimM, Kim J (2014) “Fabrication of surface-treated SiC/ epoxy composites through a wettingmethod for enhanced thermal and mechanical properties”. Chem Eng J 246:229–237.
- [29] Phan DT, Chung GS (2011) “ Comparison of ZnO thin films grown on a polycrystalline 3C–SiC buffer layer by RF magnetron sputtering and a sol–gel method”. Appl Surf Sci 257:3285–3290.

Chapitre I : Revue Bibliographique

- [30] Kaci S, Mansouri H, Bozetine I, Keffous A, Guerbous L, Siahmed Y, Aissiou S (2017) "Elaboration and characterization of luminescent porous SiC microparticles/poly vinyl alcohol thin films". *Opt Mater* 64:75–81.
- [31] Taghavi M, Ghasemib E, Monshi A (2014) "Synthesis of SiC nanofibres via carbothermal method using different carbon sources". *J Ceram Process Res* 15:242
- [32] Keffous A, Bourenane K, Kechouane M, Gabouze N, Kerdja T, Guerbous L, Lafane S (2007) "Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon". *J Appl Phys* 102:561–565.
- [33] Jung E, Lee YJ, Kim SR, Kwon WT, Kim JK, Choi DJ, Kim Y (2014) "High-purity β -SiC powder for the single-crystal growth of SiC". *J Ceram Process Res* 15:447.
- [34] Li Z, Shi T, Tan D (2013) "Conversion of a wood flour–SiO₂–phenolic composite to porous SiC ceramic containing SiC whiskers". *J Serb Chem Soc* 78:1213.
- [35] Devečerski A, Pošarac M, Egelja A, Rosić M, Husović TV, Matović B (2011) "SiC synthesis using domestic mineral resources". *Process Appl Ceram* 5:63–67.
- [36] L.G. Ceballos-Mendivil, R. E. Cabanillas-López, J. C. Tánori-Córdova, R. Murrieta Yescas, P. Zavala-Rivera, J.H. Castorena González, (2014) "Synthesis and Characterization of Silico Carbide in the Application of High Temperature" *Solar Surface Receptors 2013 ISES Solar World Congress*. *Energy Procedia* 57 533–540.
- [37] Zheng, L., Joshi, R. P., & Fazi, C. (1999). "Effects of barrier height fluctuations and electron tunneling on the reverse characteristics of 6H-SiC Schottky contacts". *Journal of applied physics*, 85(7), 3701-3707.
- [38] B. Flèche et D. Delagnes, (2007) "Production d'énergie électrique : Energie Solaire Photovoltaïque". Toulouse. juin.
- [39] L. T. Canham, (1990) "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". *Applied Physics Letters*, 57 1046.
- [40] G. Cullis, L. T. Canham, D. J. Calcott, (1997) "The structural and luminescence properties of porous silicon". *Journal of Applied Physics*, 82 909.
- [41] Pernot, J., Contreras, S., & Camassel, J. (2005). "Electrical transport properties of aluminum-implanted 4H-SiC". *Journal of applied physics*, 98(2), 023706.
- [42] Estes, M. J., & Moddel, G. (1996). "Luminescence from amorphous silicon nanostructures". *Physical Review B*, 54(20), 14633.
- [43] Kaci S, Rahmoune R, Kezzoula F, Boudiaf Y, Keffous A, Manseri A, Menari H, Cheraga H, Guerbous L, Belkacem Y, Chalal R, Bozetine I, Boukezzata A, Talbi L, Benfadel K, Ouadfel M.A, Ouadah Y (2018) "Impact of porous SiC-doped PVA based LDS layer on electrical parameters of Si solar cells". *Optical Materials*, 80, 225-232.

Chapitre I : Revue Bibliographique

- [44] Saini I, Sharma A, Rozra J, Dhiman R, Aggarwal S, Sharma PK (2015) “Modification of structural, thermal, and electrical properties of PVA by addition of silicon carbide nanocrystals”. *J Appl Polym Sci* 132.
- [45] Anne Labouret and Michel Villoz Preface, (2010) “Solar Photovoltaic Energy”, Livre by Jean-Louis Bal French Environment and Energy Management Agency (ADEME) (Vol. 9). IET.
- [46] Hersch, P., & Zweibel, K. (1982). “Basic photovoltaic principles and methods”. (No. SERI/SP-2 90-1448). Solar Energy Research Inst., Golden, CO (USA).
- [47] Claire Verrier, “Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO”. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes 2017.
- [48] Hadrien Lepage. “Modélisation de solides à nanocristaux de silicium”. Thèse de doctorat. INSA de Lyon (2012). tel-00753248v2
- [49] Green, M. A. (2002). “Photovoltaic principles”. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2), 11-17.
- [50] Bhubaneswari Parida, S. Iniyar, Ranko Goic, (2011) “A review of solar photovoltaic technologies” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 1625–1636.
- [51] Ming-Min Yang, Dong Jik Kim, Marin Alexe, (2018) “Flexo-photovoltaic effect” *Science* 360, 904–907.
- [52] A. Goetzberger, C. Hebling, (2000) “Photovoltaic materials, past, present, future”. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 1-19
- [53] Etienne Drahi. « Impression de silicium par procédé jet d’encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques ». Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. Thèse de doctorat, NNT : 2013EMSE0685 tel-00849862.
- [54] Benhaya, A. “Cellules photovoltaïques”. *Proceedings des 1eres journées portes ouvertes, faculté des sciences exactes (JFSE 2017)*, 6.
- [55] Zhao, J., Wang, A., Green, M. A., & Ferrazza, F. (1998). “19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells”. *Applied Physics Letters*, 73(14), 1991–1993.
- [56] Salaheddine BENSALÉM, “Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires”. Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Setif, 2011.
- [57] A. Ricaud, “Photopiles solaires, 1ère édition, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
- [58] Abdulrazzaq, O. A., Saini, V., Bourdo, S., Dervishi, E., & Biris, A. S. (2013). “Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement”. *Particulate Science and Technology*, 31(5), 427–442.
- [59] Zhou, H., L. Yang, A. Stuart, S. Price, S. Liu, and W. You. 2011. “Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency”. *Angewandte Chemie International Edition* 50:2995–2998.

Chapitre I : Revue Bibliographique

- [60] Mathieu, H., & Fanet, H. (2001). « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques ». (Vol. 5). Paris: Dunod.
- [61] Slaoui, A. (2010). « Nanostructures Pour Cellules Photovoltaïques Inorganiques ». Ed. Techniques Ingénieur.
- [62] P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, M. Peneva, (2000) “The influence of porous silicon coating on silicon solar cells with different emitter thicknesses”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61, 213-221.
- [63] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav et K.-L. Lin (2006). “Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*”, 511-512, 654–662.
- [64] Swanson, R. M. (2005, January). “Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells”. In *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*. (pp. 889-894). IEEE.
- [65] C. Ziada, Z. Mahdjoubi, “Étude de l’apport des couches antireflets et de la texturation aux performances des cellules solaires en silicium cristallin”. Mémoire de master à l’université d’ADRAR. Soutenue le 30/05/2016.
- [66] J-F. Lelièvre, B. Kafle, P-S.Cast, P. Brunet, R. Magnan, E. Hernandez, S. Pouliquen, F. Massines, (2019) “Efficient silicon nitride SiN_x:H antireflective and passivation layers deposited by atmospheric pressure PECVD for silicon solar cells”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(11), 1007-1019.
- [67] DIB Wassila, “Modélisation des structures photovoltaïques : aspects fondamentaux et appliqués”. Thèse de doctorat à l’université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Soutenue le 19/12/2010
- [68] Papet P., Nichiporuk O., Kaminski A., Rozier Y., Kraiem J., Lelievre J.-F., Chaumartin A., Fave A. & Lemiti M. (2006) “Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90 (15) 2319.
- [69] B. Benyelles « Dimensionnement des émetteurs enterrés EWT des cellules solaires industrielles à base de silicium multicristallin ». Thèse de doctorat à l’université de ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN soutenue le 12/05/2018.
- [70] Chenia Lynda, “synthèse et caractérisation des membranes à base de blende (polyvinylalcool/carboxyméthylcellulose) pour application en adsorption des colorants cationique. Mémoire de master II (UMBB). Soutenu le 10 Juillet 2017 .
- [71] H .N. Rasmal, Z .Kermane , « Etude De L’elimination Du Rouge Neutre En Milieu Aqueux Par Adsorption Sur La Bentonite », mémoire de master à l’ université de Saida, 2015.
- [72] M. Grätzel, (2011) “Photoelectrochemical cells” In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 26-32).
- [73] Li, Q., Lin, J., Wu, J., Lan, Z., Wang, J., Wang, Y., ... Xiao, Y. (2011). “Preparation of Gd₂O₃:Eu³⁺ downconversion luminescent material and its application in dye-sensitized solar cells. *Chinese Science Bulletin*, 56(28-29), 3114–3118.

Chapitre I : Revue Bibliographique

- [74] M. Y. Messous, Z. El Afia, N. Haddou, N. Touba, B. Belhorma, A. Moussaif, M. Tahri, A. El Yahyaoui, M. R. Bricha. (2017) "Rare earth Er³⁺/Yb³⁺ codoped-sol gel SnO₂ For up converter solar cell". *JMES*, 8 (7), 2322-2326.
- [75] Bellotti, E., Nilsson, H. E., Brennan, K. F., & Ruden, P. P. (1999). Ensemble Monte Carlo calculation of hole transport in bulk 3C-SiC. *Journal of applied physics*, 85(6), 3211-3217.
- [76] Richter, S., Schweizer, S. L., Hillebrand, R., Jamois, C., Wehrspohn, R. B., Zacharias, M., & Goesele, U. (2003). "Interaction of Periodically Arranged Point Defects in a Two Dimensional Photonic Crystal-The Photonic Analogue to a Doped Semiconductor". *MRS Online Proceedings Library Archive*, 797.
- [77] Konstantinov, A. O., Harris, C. I., & Janzen, E. (1994). "Electrical properties and formation mechanism of porous silicon carbide". *Applied physics letters*, 65(21), 2699-2701.
- [78] Jessensky, O., Müller, F., & Gösele, U. (1997). "Microstructure and photoluminescence of electrochemically etched porous SiC". *Thin Solid Films*, 297(1-2), 224-228.
- [79] Matsumoto, T., Takahashi, J., Tamaki, T., Futagi, T., Mimura, H., & Kanemitsu, Y. (1994). "Blue-green luminescence from porous silicon carbide". *Applied physics letters*, 64(2), 226-228.
- [80] Koch, F., Petrova-Koch, V., & Muschik, T. (1993). "The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism". *Journal of Luminescence*, 57(1-6), 271-281.
- [81] Rittenhouse, T. L., Bohn, P. W., Hossain, T. K., Adesida, I., Lindsay, J., & Marcus, A. (2004). "Surface-state origin for the blueshifted emission in anodically etched porous silicon carbide". *Journal of Applied Physics*, 95(2), 490-496.
- [82] Konstantinov, A. O., Henry, A., Harris, C. I., & Janzen, E. (1995). "Photoluminescence studies of porous silicon carbide". *Applied physics letters*, 66(17), 2250-2252.
- [83] Shor, J. S., Zhang, X. G., & Osgood, R. M. (1992). "Laser-assisted photoelectrochemical etching of n-type beta-SiC". *Journal of The Electrochemical Society*, 139(4), 1213.
- [84] Petrova-Koch, V., Sreseli, O., Polisski, G., Kovalev, D., Muschik, T., & Koch, F. (1995). "Luminescence enhancement by electrochemical etching of SiC (6H)". *Thin Solid Films*, 255(1-2), 107-110.
- [85] Estes, M. J., & Moddel, G. (1996). « Luminescence from amorphous silicon nanostructures ». *Physical Review B*, 54(20), 14633.
- [86] Fan, J. Y., Wu, X. L., & Chu, P. K. (2006). "Low-dimensional SiC nanostructures: fabrication, luminescence, and electrical properties". *Progress in materials science*, 51(8), 983-1031.

Chapitre II :

Couches de conversion d'ondes à base de particules de 6H-SiC nanostructurées

II.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré pour l'élaboration de la poudre de 6H-SiC en tant que particules photoluminescentes applicables dans les couches minces de conversion d'ondes, en exploitant l'effet Down Shifting (LDS) de ces dernières. Nous avons partagé ce chapitre en trois parties principales, en premier lieu, nous avons commencé par la nanostructuration de la micropoudre 6H-SiC pour améliorer ses propriétés photoluminescentes. Pour ce faire, nous avons choisi la méthode de porosification via un processus de gravure par électroless. En second lieu, nous avons procédé à la caractérisation avant et après la nanostructuration. Des caractérisations morphologiques, optiques et photoluminescentes ont été effectuées. Finalement, nous avons incorporé la poudre porosifiée dans une matrice organique pour avoir la couche mince de conversion d'ondes (LDS).

II.2 Elaboration de particules de 6H-SiC nanostructurées

Nous avons employé une poudre de SiC commerciale de type 6H-SiC avec une taille des particules moyenne de $07\mu\text{m}$. Plusieurs méthodes permettent la nanostructuration du SiC, les plus utilisées sont, l'implantation ionique suivie d'un recuit thermique, la synthèse CVD à pression réduite, la pyrolyse laser, l'ablation laser et autres [1]. Dans cette étude, nous avons choisi une méthode dite la gravure photocatalytique (electroless etching), généralement appelée oxydation électrochimique sans potentiel externe. Pour réaliser cette technique nous avons suivi plusieurs étapes.

II.2.1 Nettoyage de la poudre de 6H-SiC

Cette étape est indispensable avant de passer à l'étape de la porosification puisque la poudre utilisée est commerciale et conditionnée en vrac, par conséquent, elle peut contenir des impuretés en particulier de l'oxyde de silicium entre autres [2]. La poudre a subi un lavage avec du HNO_3 , puis avec l'acétone, suivi d'un rinçage plusieurs fois avec de l'eau désionisée (EDI), afin d'éliminer l'oxyde natif (SiO_2) et les impuretés existants sur les multifacettes des microparticules de SiC. La poudre nettoyée est ensuite séchée et soumise à diverses caractérisations.

II.2.2 Gravure photocatalytique de micropoudre de SiC

II.2.2.1 Le choix de la méthode

Nous avons opté pour la technique de gravure photocatalytique assistée par un métal, d'une part pour sa simplicité et d'autre part car elle ne nécessite pas l'application d'une source

externe d'alimentation (courant ou tension). Le principe de cette méthode consiste en l'injection des trous dans la bande de valence, ces derniers participeront à l'oxydation et à la dissolution du substrat. Les nanoparticules métalliques servent à la fois d'anode, de catalyseur et de masque pour la réduction de l'oxydant chimique [3]. Généralement, cette méthode est employée pour la nanostructuration des couches minces [4]. Dans le cas des poudres, le dépôt du contact électrique sur les microparticules est difficile à réaliser. Pour ce faire, on a fait appel à un procédé polyol [5,6], pour la métallisation de la poudre avant le procédé de gravure.

II.2.2.2 Dépôt des nanoparticules d'Ag sur des microparticules de 6H-SiC

(a) Mode opératoire

Dans un bûcher de contenance 50 ml, nous avons introduit 30 ml d'éthylène glycol (EG) lequel mis sous chauffage à une température avoisinant les 100 °C. Ensuite, nous avons introduit une quantité de 0.685 g de soude (NaOH) ainsi que 0.33g de la micro-poudre de SiC (diamètre moyen des particules est de 7µm) et avons mis le tout sous agitation. Une fois que la réaction atteint la température voulue, une quantité de 0.7 g de nitrate d'argent AgNO₃ est vite introduite dans le bûcher contenant l'EG, le NaOH et le SiC tout en maintenant l'agitation et ce pour une période de 5min (Fig.II.1).

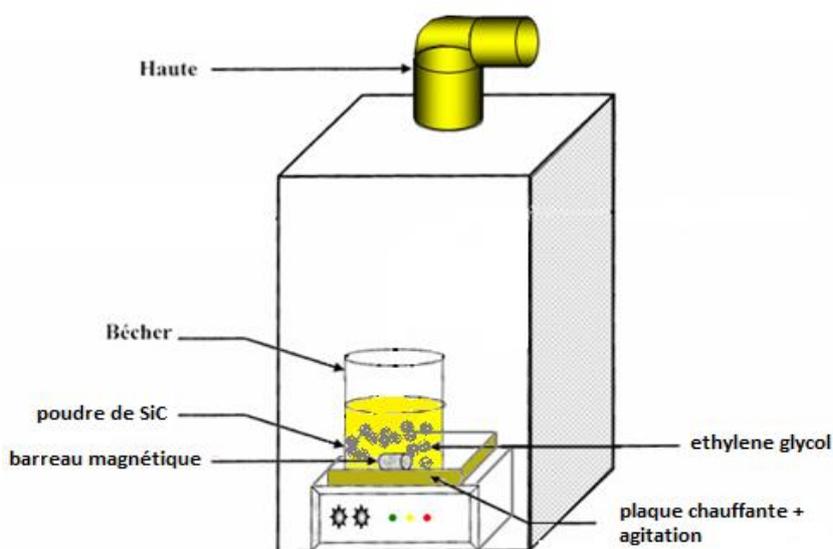
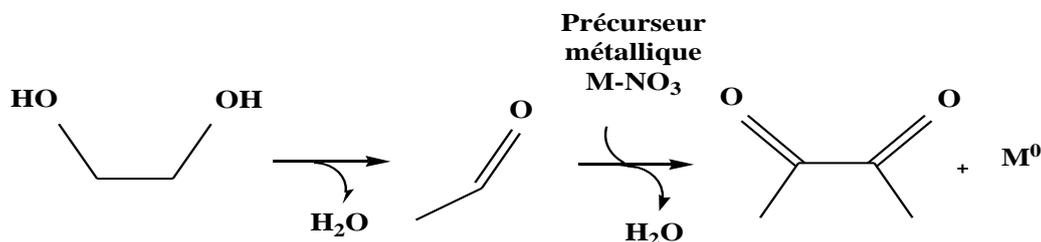


Figure II. 1: Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol.

(b) Mécanisme de réduction des ions métallique en présence du polyol

Dans le processus polyol, les alcools polyhydriques comme l'éthylène glycol, le triéthylène glycol ou le polyéthylène glycol sont utilisés comme des agents réducteurs pour réduire les ions métalliques à une température adéquate afin d'obtenir des nanoparticules

métalliques. Les oxydes, nitrates, et acétate sont souvent utilisés comme précurseurs des ions métalliques et sont réduits à leurs métaux correspondants suivant l'équation suivante [7]:



Dans l'équation ci-dessus, l'éthylène glycol provoque une déshydratation pour former l'acétaldéhyde (CH₃CHO) ensuite l'acétaldéhyde s'oxyde résultant en diacétyl (CH₃COCOCH₃). Comme conséquence, des électrons sont libérés et seront captés par les ions métalliques pour former des atomes qui facilitent la formation de noyaux qui vont croître pour former des nanoparticules en présence de substrat [8], les noyaux se déposent sur les surfaces de ces particules de SiC et commencent à croître pour former des atomes puis des nanoparticules métalliques comme c'est schématisé dans la **Fig. II.2**

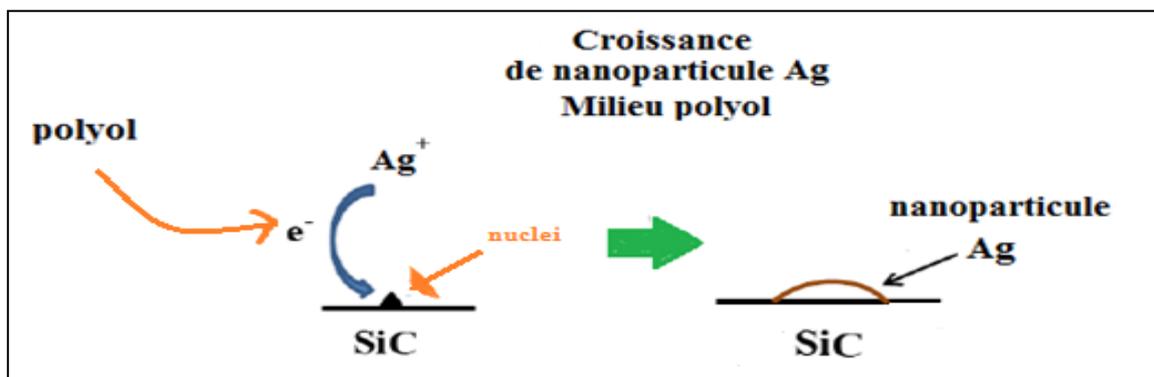


Figure II. 2: Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol.

(c) Attaque photochimique dans une solution HF/K₂S₂O₈

Le mécanisme réactionnel de dissolution du SiC dans des solutions aqueuses à base de HF a été décrit dans les équations qui viennent par la suite, qui ont montré la présence et l'évolution de la concentration de CO₂ en fonction de la température, de la concentration des solutions, et du temps d'attaque dont il apparaissait clairement qu'il était le produit principal de la réaction [9].

Les réactions qui se produisent sur la cathode (Ag) et l'anode (SiC), lors de la dissolution du SiC dans la solution HF/K₂S₂O₈ sont :

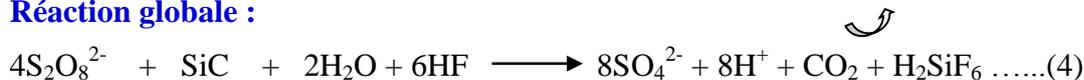
Cathode (Ag):



Anode (SiC):



Réaction globale :



Le mécanisme d'élaboration des pores sur la surface du carbure de silicium a été interprété comme suit :

Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui se trouvent au voisinage de la surface du carbure de silicium injectent des trous dans la bande de valence (VB) du carbure de silicium sous l'action des rayonnements UV, car l'énergie de ses derniers est assez faible pour qu'ils puissent être injectés directement dans la bande de valence du SiC. Comme les nanoparticules d'argent sont plus électronégatives que le silicium, ils attirent les électrons à partir du silicium et deviennent négativement chargés et facilitent l'oxydation du carbure de silicium. Ainsi, les nanoparticules d'argent Ag jouent le rôle à la fois de cathodes locales de réduction des ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et de masque. En effet, le silicium qui se trouve au-dessous des nanoparticules d'Ag, communique autant d'électrons qu'une oxydation locale se produit, et du SiO_2 se forme sous ces nanoparticules d'Ag (voir Fig. II.3). Suite à l'attaque de SiO_2 par HF, des puits se forment en dessous des nanoparticules d'Ag.

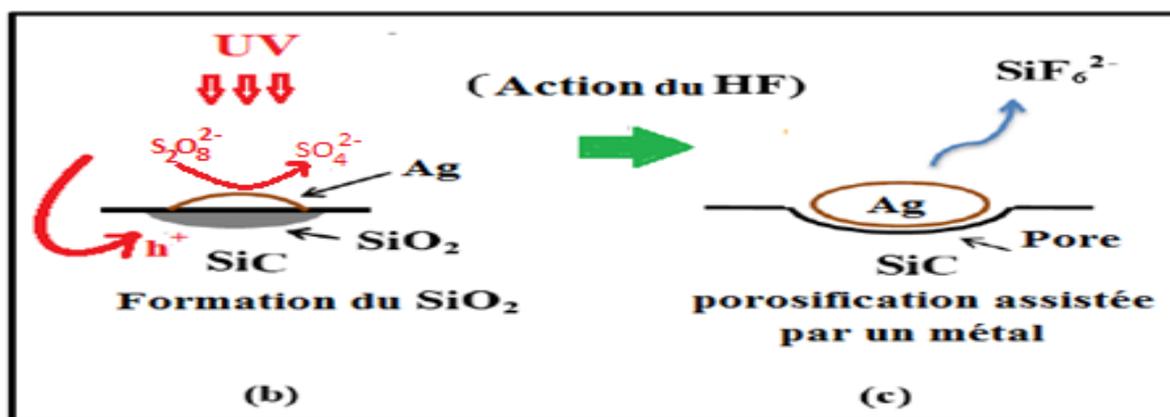


Figure II. 3: Mécanisme de porosification du carbure de silicium dans une solution HF/Oxydant sous UV.

II.3 Caractérisation de la poudre de 6H-SiC

Nous avons procédé à la caractérisation de la poudre de 6H-SiC utilisée à l'état brute c'est-à-dire avant la nanostructuration pour vérifier l'amélioration des propriétés recherchées, et bien sûr nous avons aussi caractérisé cette poudre après nanostructuration. L'analyse par

Microscopie électronique à balayage MEB, la caractérisation optique et la photoluminescence de 6H-SiC ont été effectuées.

II.3.1 Caractérisation morphologique

Les deux poudres ont été analysées par un Microscopie électronique à balayage MEB de type Philips SEM505 (Hollande 1984), équipé d'un système d'acquisition d'images numérique type PE-DISS5 de Point Electronic-GmbH (Halle, Allemagne). Le principe de base du MEB permet une formation d'image électronique correspondant à l'échantillon balayé par une sonde électronique toute en émettant des informations qui sont transformées en signal électrique avec une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. La **Fig.II.4(a)** illustre la morphologie de la surface du matériau 6H-SiC de départ, n'ayant subi aucun traitement et la **Fig. II.4(b)** montre l'image d'une particule de 6H-SiC obtenue après porosification par l'attaque photochimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ sous lumière UV de longueur d'onde $\lambda=365$ nm pendant $t=40$ min à $T=80^\circ\text{C}$. L'image MEB montre une surface avec des grains de forme aléatoire de taille moyenne de 7μ dans le cas de la **Fig.II.4(a)** et après porosification **Fig. II.4(b)**, on constate la formation d'une surface poreuse avec une densité de pores importante, ceci peut aisément être expliqué par le pouvoir oxydant du K₂S₂O₈.

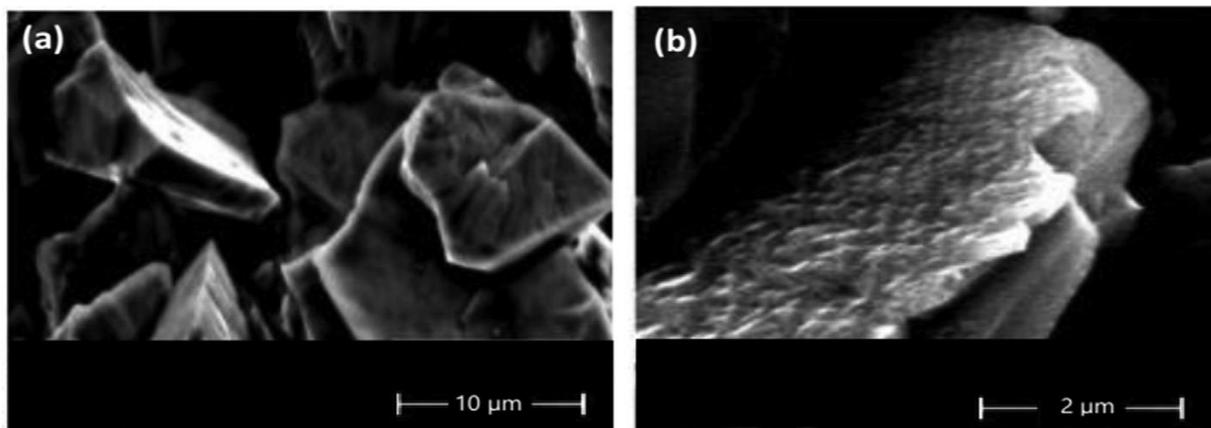


Figure II. 4: (a) Morphologie de la surface des microparticules du 6H-SiC de départ, (b) l'image MEB d'une microparticule de SiC obtenue après porosification par attaque chimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ (1/1), sous irradiation UV de longueur d'onde $\lambda=365$ nm, $t=40$ min, $T= 80^\circ\text{C}$.

II.3.2 Caractérisation optique : Réflexion de la poudre 6H-SiC

Rappelons que la technique de transmission optique n'est pas applicable aux échantillons opaques tels que la poudre de carbure de silicium. La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau

diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur.

La mesure du gap optique est déterminée à travers le spectre de la réflectance à l'aide d'un Spectromètre UV-visible-PIR de type CARY 500. L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de *Schuster-Kubelka-Munk*:

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \dots \dots \dots (II. 1)$$

Où R est la réflexion

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par *Karvaly et Hevesi* [10], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$(II.2), puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle.

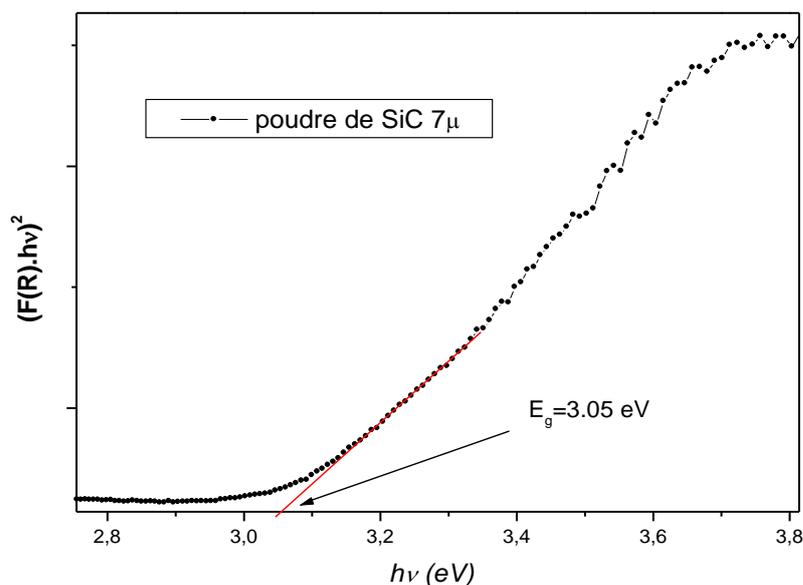


Figure II. 5: Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi de la micropoudre 6H-SiC [9].

Expérimentalement, nous avons déterminé le gap optique de la poudre de 6H-SiC (7µm), en faisant l'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à l'absorption nulle ($\alpha=0$) nous donne la valeur de gap optique (E_g). Le calcul de gap de 6H-SiC a donné une valeur de l'ordre de 3.05 eV (Fig. II.5), le résultat est adéquat à ce qui est trouvé dans la littérature pour le 6H-SiC qui est de 3.03 eV [11].

II.3.3 Etude photoluminescente

La photoluminescence des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle Perkin Elmer LS-50B spectromètre (CRN-Alger), avec une lampe Xénon d'une puissance égale à 150 W et une longueur d'onde $\lambda_{\text{excit}} = 325$ nm (3.81 eV). Nous avons procédé à la mesure de l'intensité de photoluminescence de la micropoudre de 6H-SiC avant et après le processus de gravure. Des mesures de photoluminescence à température ambiante (RTPL) ont été effectuées en utilisant une lampe au xénon comme source d'excitation. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Fig.II.6**.

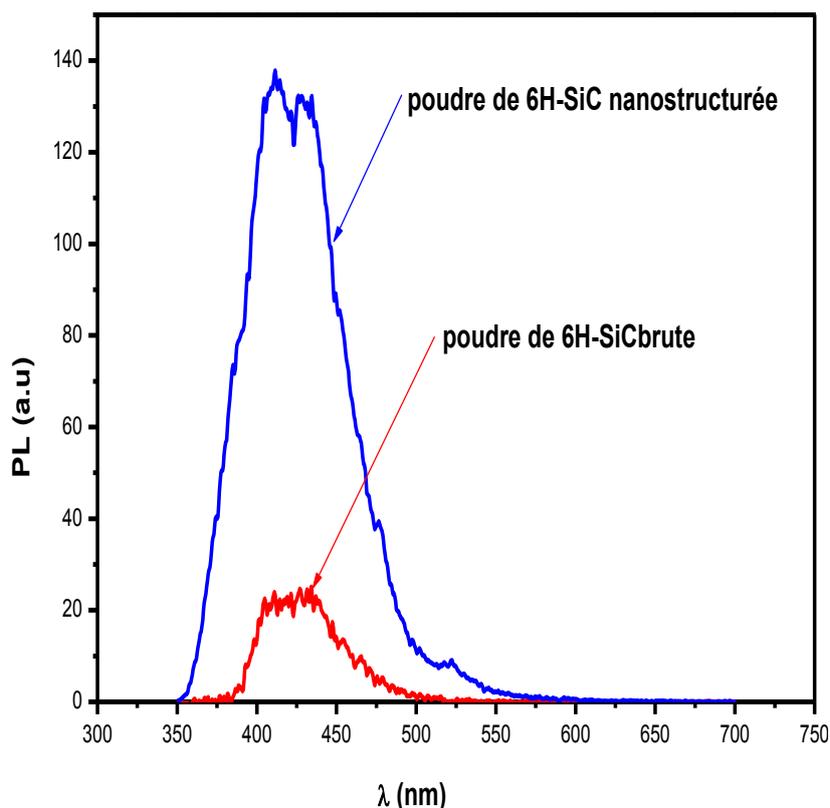


Figure II. 6: Spectres de photoluminescence de la poudre de 6H-SiC avant et après nanostructuration.

La porosification de la poudre 6H-SiC a été conduite en solution HF/K₂S₂O₈ sous illumination UV, consistant en une attaque acide (HF) assistée par une entité oxydante (S₂O₈²⁻), en présence du catalyseur métallique « Ag » qui a été déposé sur la surface des microparticules de SiC. Une amélioration de l'intensité PL de la poudre de SiC après le processus de gravure a été clairement observée.

Sachant que les spectres de photoluminescence étaient excités avec $\lambda = 325$ nm, cela signifie que la poudre de SiC est capable d'absorber la lumière UV à 325 nm et émettre de la lumière dans la région bleue du spectre solaire intéressante pour augmenter l'absorption du silicium. C'est ce résultat remarquable qui a promu l'idée de construire une couche

luminescente down shift par l'incorporation de la micropoudre poreuse SiC dans une matrice transparente comme le PVA et tester son impact sur les performances photovoltaïques d'une vraie cellule solaire.

II.4 Application des particules de SiC poreuses dans les couches minces de conversion d'ondes type LDS

Après élaboration et caractérisation des particules de 6H-SiC poreuses (nanostructurées), nous avons procédé à la fabrication des films minces de conversion d'ondes dites LDS (down shifting layers). Cette partie du travail comprend plusieurs étapes à savoir :

- Préparation des substrats (nettoyage, la passivation et la texturisation) ;
- Préparation de la matrice organique ;
- Dispersion des nanoparticules de SiC (6H-SiC) dans la matrice pour former la couche de conversion d'ondes ;
- Dépôt de la LDS sur les substrats ;
- Caractérisation des LDS formées.

II.4.1 Préparation des substrats

Des plaquettes de silicium monocristallin (c-Si) d'environ 10 cm de diamètre et 300 μm d'épaisseur avec une orientation (100) ont été utilisées dans cette étude. La préparation des substrats est une étape primordiale qui joue un rôle important pour minimiser les pertes optiques du silicium. Un nettoyage des substrats s'imposait au départ.

II.4.1.1 Nettoyage des plaquettes de c-Si

Pour le nettoyage des plaquettes de silicium, nous avons suivi les étapes ci-dessous :

- Les plaquettes de silicium sont immergées dans l'acétone pendant 15min dans un bain à ultrason ;
- Immersion dans l'éthanol pendant 15min dans un bain à ultrason ;
- Rinçage avec de l'eau désionisée (EDI) en abondance, puis séchage avec le N_2 ;
- Les plaquettes ont été mises dans la solution de piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) à 80°C pendant 15min puis rincées avec EDI et séchées avec N_2 /
- Une dernière étape de nettoyage effectuée juste avant l'utilisation des substrats consiste à la désoxydation des substrats de Si dans l'acide fluorhydrique HF (10 %) pendant 1min suivi d'un rinçage à l'EDI et séchage avec N_2 .

II.4.1.2 Texturisation de la surface

Les plaquettes de Si ont subi une texturation basique en solution à base de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Cette étape est importante pour diminuer la réflectance frontale de la cellule et améliorer le piégeage de la lumière afin d'augmenter le courant généré. Nous avons suivi la méthode de Marrero modifiée [12], dans laquelle le mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ a été utilisé comme solution de texturation des plaquettes Cz de Si(100), pour fabriquer des cellules solaires. À des fins de comparaison, nous avons utilisé une solution de Na_2CO_3 pour effectuer la gravure anisotrope de plaquettes de silicium cristallin. L'influence de la surface texturée, en particulier, la surface résultante de la texturation dans la solution préparée à base de Na_2CO_3 sur les différentes étapes de fabrication des cellules solaires a été étudiée. Les paramètres optimaux sont comme suivis : 20% en poids de Na_2CO_3 et de l'eau désionisée à 95°C, pendant 20 minutes pour obtenir une réflexion minimale.

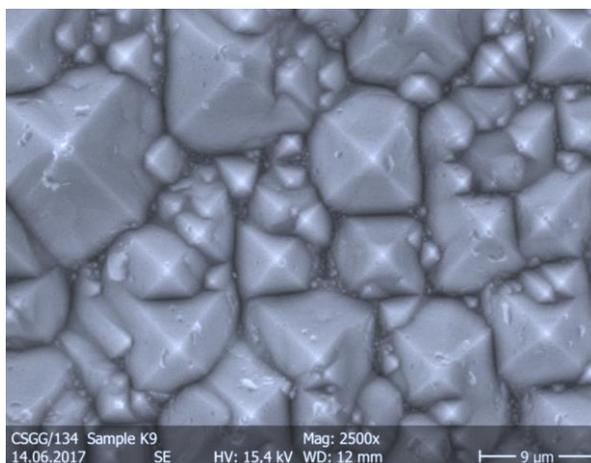


Figure II.7: Images MEB d'une plaquette de silicium texturée avec une solution à base de carbonate Na_2CO_3 .

II.4.2 Préparation de la couche de conversion d'ondes

II.4.2.1 Préparation de la matrice organique

Le polyvinyle alcool (PVA) est parmi les polymères les plus utilisés pour ses propriétés intrinsèques. Il est soluble dans l'eau, sa transparence optique est supérieure au verre ordinaire, il est facile à manipuler à des températures approximativement basses. De plus, il a une excellente tenue au vieillissement et aux rayonnements UV ainsi qu'une relative rigidité de surface [14]. La matrice organique que nous avons utilisée pour la préparation des films minces LDS est à base du PVA. Une solution de PVA a été préparée par la dissolution de la poudre de PVA dans l'eau désionisée.

Nous avons préparé la solution PVA en ajoutant 50 ml d'eau désionisée (EDI) à 0,5 g de poudre de PVA. La solution a été agitée pendant 3 heures à 80°C à l'aide d'une plaque

chauffante avec agitateur magnétique. Le mélange a été conservé 24 heures dans un récipient hermétique pour augmenter sa viscosité. À la fin, une solution claire de PVA a été obtenue.

II.4.2.2 Dispersion des particules de 6H-SiC dans la matrice de PVA

Cette étape est très importante, pour cela, nous avons procédé à une méthode de dispersion par l'utilisation d'un appareil à ultrason. Auparavant, les microparticules de 6H-SiC poreux ont été conservées dans l'eau en suspension pour éviter leur agglomération. Cette suspension a été agitée dans un appareil ultrasonique pendant 30 minutes à température ambiante, en suite les microparticules de SiC poreux ont été ajoutées à la solution de PVA (**Fig.II.8 (a)**) qui est de même soniquée pendant 1 heure pour améliorer la dispersion des Particules de SiC dans la matrice PVA comme c'est illustré dans la (**Fig.II.8 (b)**).

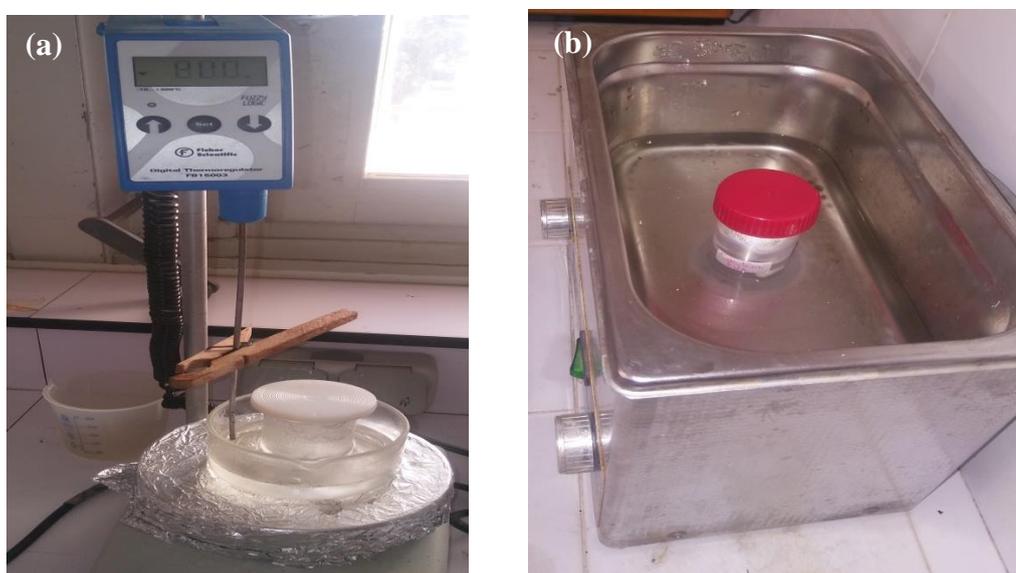


Figure II.8: (a) : Photo de la préparation de la matrice organique, (b) : Photo de la dispersion des particules de 6H-SiC dans la matrice de PVA.

II.4.2.3 Dépôt de la couche mince composite 6H-SiC/PVA

Après obtention d'une solution bien homogène, nous passons au dépôt de ce mélange sous forme d'une couche mince sur les substrats élaborés. Le dépôt est réalisé par centrifugation (spin coating) [15,16]. Des films minces de PVA pur et de PVA mélangé à 10% en poids de microparticules de 6H-SiC poreux ont été déposés. Le revêtement par centrifugation est une méthode rapide et facile pour générer une couche mince homogène d'un mélange organique/inorganiques. En bref, un volume de solution est placé sur le substrat, ce dernier est ensuite mis en rotation à grande vitesse, 1000 tr/min pendant 120 secondes pour répandre le fluide par force centrifuge.



Figure II. 9: Photo de l'appareil de dépôt de 6H-SiC/PVA par spin coating.

Les échantillons préparés ont été séchés dans un four à 90°C et conservés dans un contenant hermétique. La manipulation que nous avons entreprise consiste en l'ensemble du développement d'une suspension, disons instable (PVA/SiC) constituée de micropoudre de SiC poreuse incorporée dans le gel à base de PVA. Nous avons remarqué qu'ayant quitté ce gel pendant un certain temps «t», les particules de SiC, parfaitement enrobées par le PVA, ont finalement précipité au fond du tube à essai. Partant de ce constat, nous avons remarqué que le même phénomène est obtenu lorsque quelques gouttes du même gel sont déposées sur un substrat en verre, avant d'entreprendre le dépôt des couches minces par spin coating. Le gel humide, sous forme de couche mince, est ensuite séché à 100°C par évaporation du solvant sous pression atmosphérique.

II.4.3 Caractérisation de la couche 6H-SiC/PVA

II.4.3.1 Caractérisation optique

Nous avons utilisé deux procédés de gravure pour porosifier la poudre de SiC. Le premier a été réalisé en HF / $K_2S_2O_8$ sous lumière UV à température ambiante (1) et le second a été préparé en HF / $K_2S_2O_8$ sous lumière UV à $T = 80^\circ C$ (2). Nous avons préparé deux couches LDS : la première était à base de PVA pure sans dopage, la seconde était préparée sous forme de composite à base de PVA et de poudre de SiC poreuse. Nous avons caractérisé les deux films minces conçus avant leur application sur les cellules solaires en silicium. La spectroscopie UV/Vis/NIR a été utilisée pour mesurer les caractéristiques de transmittance des couches LDS étudiées. Les résultats sont illustrés sur la **Fig. II.10**. Nous remarquons que toutes les couches présentent une grande transparence dans la gamme Vis-NIR [17].

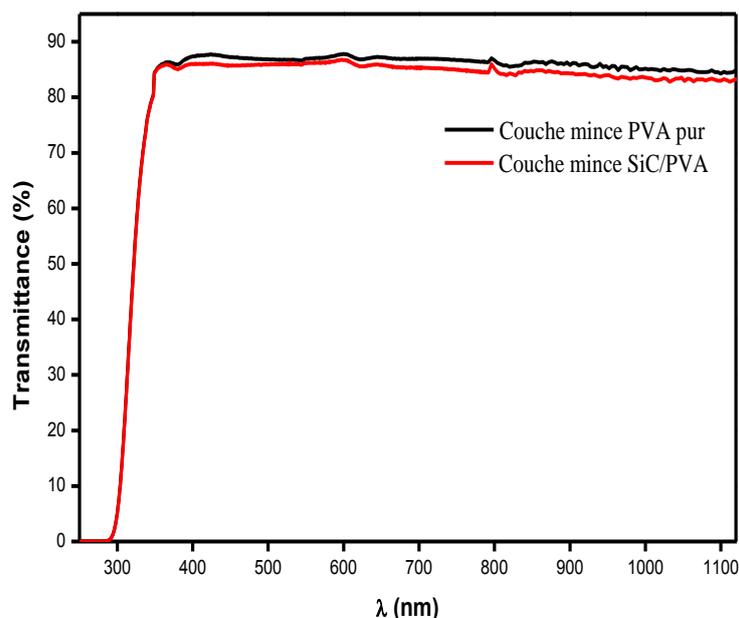


Figure II. 10: Spectres de transmittance optique de la couche mince de PVA pur et de la couche mince SiC/PVA.

II.4.3.2 Caractérisation morphologique

La **Fig.II.11(a)** illustre la morphologie de la surface du substrat texturisé en structure pyramidale avant le dépôt de la couche SiC/PVA et la **Fig. II.11(b)** montre l'image MEB en surface du même substrat après dépôt de la couche SiC/PVA par spin coating.

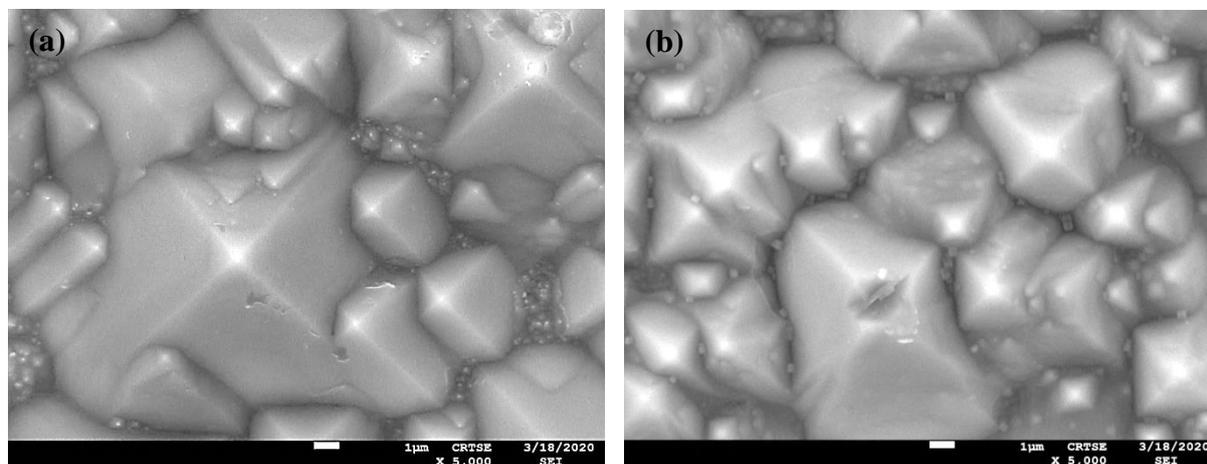


Figure II. 11: Image MEB de, (a) : substrat avant le dépôt et (b) : substrat après dépôt de la couche mince SiC/PVA.

En comparaison de ces deux photos **Fig.II.11 (a) et (b)**, nous remarquons une répartition aléatoire des particules de 6H-SiC sur la surfaces des pyramides.

II.4.3.3 Photoluminescence PL

La Fig.12 présente les spectres photoluminescence (PL) d'un film mince de PVA pur d'une part et d'un film mince de PVA / SiC (non gravés) d'une autre part.

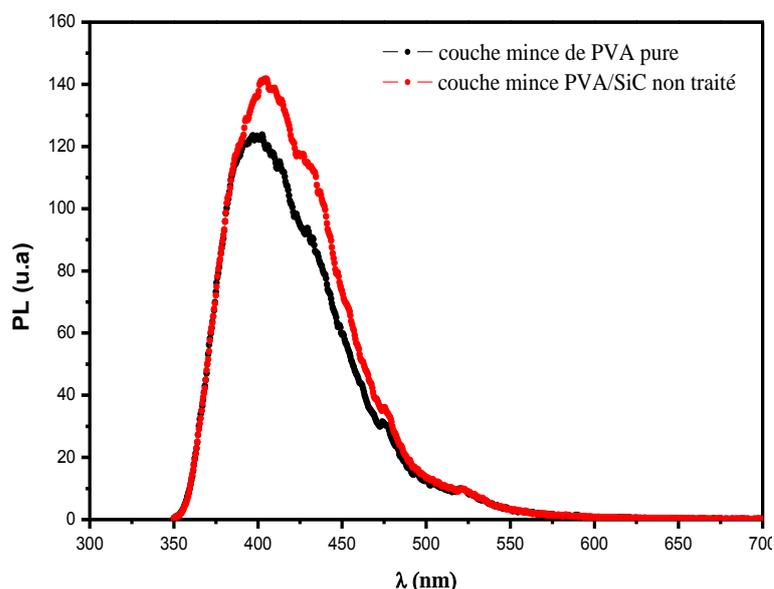


Figure II. 12: Spectres de photoluminescence (PL) de : (Trait noir) film mince de PVA pur et (Trait rouge) films minces de PVA / SiC (avant porosification).

Une large bande d'émission a été observée pour la couche mince de PVA pure correspondant à la transition électronique des groupes OH « $n \leftarrow * \pi$ », caractéristique des trois configurations distinctes des polymères en solution aqueuse, « isotactique », « syndiotactique » et « atactique » [20]. Les groupes -OH dans une structure spécifique est censée conférer des liaisons H pour l'obtention un polymère avec un squelette planaire dans un conformateur spécifique. On pense que le maintien d'une structure coplanaire du squelette du polymère à travers les liaisons H provoque une PL intensifiée [21,22]. Cette intensité provient probablement de la forte interaction entre le pontage interne de PVA et les particules de SiC poreuses qui ont tendance à maintenir le squelette polymère dans une position coplanaire en raison de l'existence de les liaisons C-H et Si-H, qui terminent généralement la surface des particules poreuses de SiC [23].

Afin d'étudier la photoluminescence de la poudre de 6H-SiC nanostructurée, nous avons varié les dépôts des couches minces élaborées, commençant par le dépôt d'un film de PVA pur, le dépôt d'un film de PVA/SiC brut (avant gravure), ensuite nous avons étudiés les films minces PVA/SiC sous différentes conditions soient, poudre de SiC gravée dans HF / $K_2S_2O_8$ à température ambiante désignée « PVA/SiC (1) », poudre de SiC gravée dans HF/ $K_2S_2O_8$ à $T = 80$ °C désignée « PVA / SiC (2) ». Finalement, nous avons étudié l'influence de la longueur

d'onde de travail de l'éclairage UV ($\lambda = 365\text{nm}$ et $\lambda = 254\text{nm}$) sur la propriété photoluminescente de la poudre de SiC poreuse. Les trois figures (**Fig. 13**, **Fig. 14** et **Fig.15**) résument les résultats de cette étude.

La photoluminescence des films minces PVA/SiC est ~~intensivement~~ améliorée lorsque les microparticules de SiC poreuses ont été introduites, indiquant que la nanostructuration des microparticules de SiC affecte efficacement sur le PL (**Fig. 13**). Les PL sont étudiées sous illumination UV à longueur d'onde $\lambda = 365\text{nm}$.

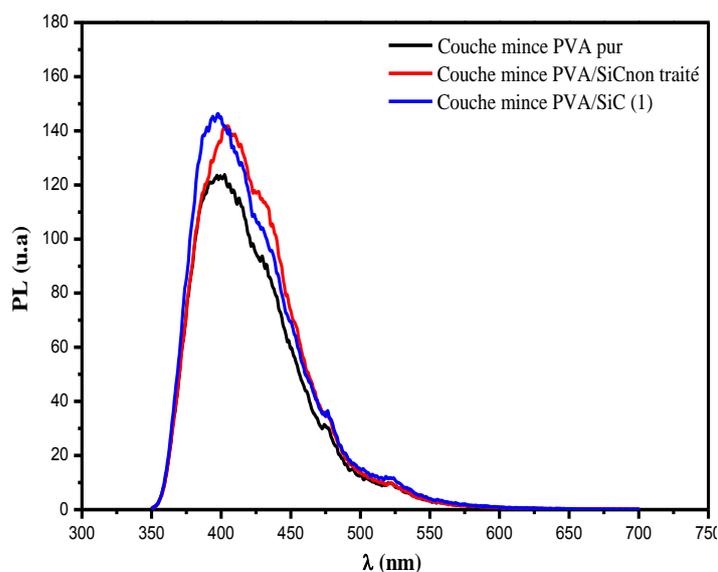


Figure II. 8: Spectres de photoluminescence (PL) de couche mince de PVA pur, couche mince de PVA / SiC (non gravés) et couche mince PVA / SiC (1): poudre de SiC gravée dans HF / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sous lumière UV à température ambiante.

Les PL des couche LDS se sont améliorés dans le cas des films à base de PVA/SiC porosifié par rapport à la PL des films PVA/SiC non traité, la figure (**Fig.II.13**) démontre bien le changement d'émission observé. De même le film mince à base de PVA pur, utilisé essentiellement comme matrice hôte, a également montré une propriété de PL. La photoluminescence des molécules de PVA dans la région visible (entre 400 et 500 nm) a été attribuée à une transition électronique « $n \leftarrow \pi^*$ », dans les groupes $-\text{OH}$ libres. Il a été rapporté dans la littérature que la propriété de PL du PVA dépendait fortement de la distribution spatiale des groupes $-\text{OH}$ dans les molécules de PVA orientées [20]. Les PL sont étudiées sous illumination UV à longueur d'onde $\lambda = 365\text{nm}$.

La **Fig.II.14** illustre les spectres de photoluminescence des poudres poreuses de 6H-SiC dans la matrice de PVA, obtenues après traitement dans deux conditions, la couche mince « PVA/SiC (1) » correspond à la poudre de SiC gravée dans HF/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à température ambiante, et « PVA/SiC (2) » correspond à la poudre de SiC gravée dans HF / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ à $T = 80^\circ\text{C}$.

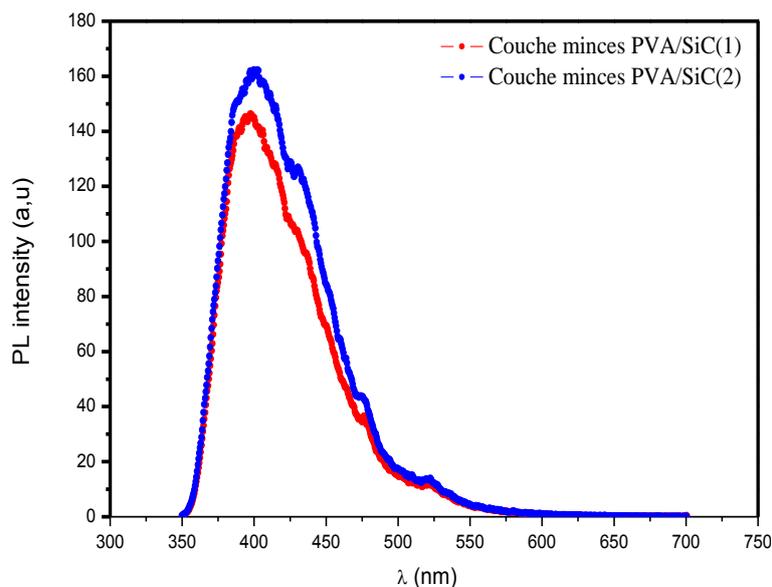


Figure II. 9: Spectres PL des différentes couches LDS élaborées Film mince PVA/SiC (1): poudre de SiC gravée dans HF/K₂S₂O₈ sous lumière UV à température ambiante et mince PVA/SiC (2): poudre de SiC gravée dans HF/K₂S₂O₈ sous lumière UV à T = 80 °C.

Les deux couches LDS présentaient une propriété de PL dans les 350-550 nm [24]. La meilleure intensité d'émission a été enregistrée lorsque la couche LDS est à base de PVA/SiC (2). Ce qui montre l'effet de température de la solution de gravure sur l'amélioration des propriétés photoluminescente des microparticules poreuses de SiC.

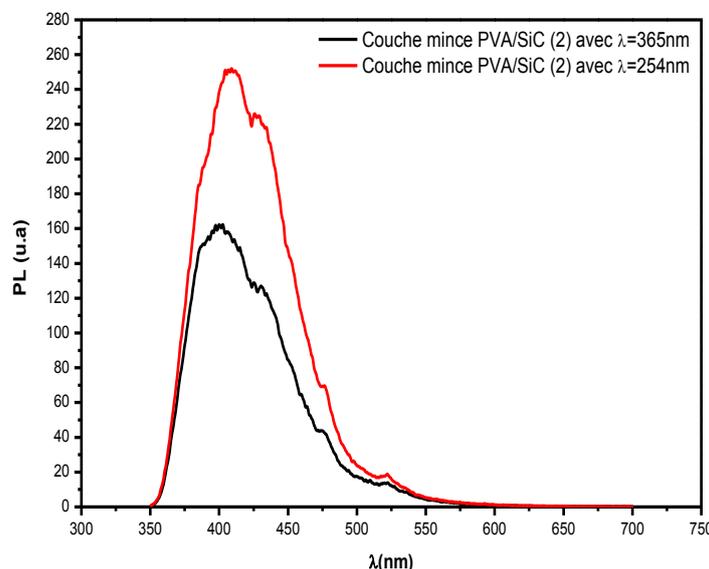


Figure II. 10: Spectres de photoluminescence de : films minces de PVA / SiC (gravé dans HF/K₂S₂O₈ à T = 80 ° C (type 2)), sous lumière UV de λ= 356 nm et λ = 254 nm).

La Fig.II.15 rapporte l'influence de la longueur d'onde de l'éclairage UV sur la propriété de PL de la poudre poreuse de SiC constituant les couches minces composites. Il semble qu'en plus de la température, un autre facteur peut jouer un rôle majeur dans la

production d'une émission PL efficace. Des spectres PL observés des couches minces à base de poudres de SiC gravées, nous avons noté que celui obtenu à partir de poudre de SiC gravé sous lumière UV de 254 nm à l'aide de $K_2S_2O_8$ comme oxydant à une température de réaction de $80^\circ C$ pendant $t=40min$, revêtu de PVA, a conduit à la meilleure propriété de photoluminescence.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la nanostructuration d'une micropoudre de 6H-SiC, Les microparticules de SiC ont été gravées sans courant en utilisant un agent de gravure humide composé de HF et de $K_2S_2O_8$ qui, sous un éclairage UV et en présence d'un métal, conduit à la formation de plus ou moins surface poreuse. Celui-ci a ensuite varié en fonction de la température de travail et de la longueur d'onde de la lumière UV. Notre étude a révélé qu'une couche mince à base de SiC revêtu de PVA sous lumière UV de 254 nm en utilisant $K_2S_2O_8$ comme oxydant, à la température de réaction de $80^\circ C$ pour $t = 40min$ a conduit à la meilleure propriété de photoluminescence.

Ces résultats favorise l'emploi de cette poudre comme particules photoluminescentes dans les couches de conversion d'énergie de type LDS pour les cellules solaires.

Références

- [1] J. Botsoa, "Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques", thèse de doctorat INSA Lyon, (2008).
- [2] D. Sciti, J. Vicens, N. Herlin, J. Grabis, A. Bellosi, (2004) "SiC nano-materials produced through liquide phase sintering: processing and properties". *Journal of Ceramic Processing Research*. 5, p.40-47.
- [3] O. FELLAHI, "Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B". Thèse de doctorat à l'université de Setif1, (2014).
- [4] A. Boukezzata, A. Keffous, A. Cheriet, Y. Belkacem, N. Gabouze, A. Manseri, G. Nezzal, M. Kechouane, A. Bright, L. Guerbous, H. Menari, (2010) "Structural and optical properties of thin films porous amorphous silicon carbide formed by Ag-assisted photochemical etching", *Appl. Surf. Sci.* 256.
- [5] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, (1989) "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles", *Solid State Ionics*, 32, 198-205.
- [6] Khosroshahi, N. B., Khosroshahi, R. A., Mousavian, R. T., & Brabazon, D. (2014). "Effect of electroless coating parameters and ceramic particle size on fabrication of a uniform Ni-P coating on SiC particles". *Ceramics International*, 40(8), 12149-12159.
- [7] Joseyphus, R. J., Shinoda, K., Kodama, D., & Jeyadevan, B. (2010). "Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties". *Materials Chemistry and Physics*, 123(2-3), 487-493.
- [8] L.T. Rittenhouse, P.W. Bohn, I. Adesida, Structural and spectroscopic characterization of porous silicon carbide formed by Pt-assisted electroless chemical etching, *Solid state communications*, 126(5), 245-250.
- [9] A. Keffous, Thèse de Doctorat, « Croissance et Etude Propriétés Electriques, Optiques, et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium. Application à la Formation de SiC Poreux ». USTHB, Faculté de Physique, (2009).
- [10] Karvaly, B., & Hevesi, I. (1971). "Diffuse reflectance spectra of vanadium pentoxide powder. *Z. Naturforsch. A*, 26, 245-249.
- [11] Whitaker, B., Barkley, A., Cole, Z., Passmore, B., Martin, D., McNutt, T. R., Lostetter, A. B., Lee J, S., and Shiozaki, K. (2014). "A High-Density, High-Efficiency, Isolated On-Board Vehicle Battery Charger Utilizing Silicon Carbide Power Devices. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 29(5), 2606–2617.
- [12] Marrero, N., González-Díaz, B., Guerrero-Lemus, R., Borchert, D., & Hernández-Rodríguez, C. (2007). "Optimization of sodium carbonate texturization on large-area crystalline silicon solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(20), 1943–1947.
- [13] Kaci S, Mansouri H, Bozetine I, Keffous A, Guerbous L, Siahmed Y, Aissiou S (2017) "Elaboration and characterization of luminescent porous SiC microparticles/poly vinyl alcohol thin films". *Opt Mater* 64:75–81.
- [14] Saini, I., Sharma, A., Rozra, J., Dhiman, R., Aggarwal, S., & Sharma, P. K. (2015).

- Modification of structural, thermal, and electrical properties of PVA by addition of silicon carbide nanocrystals. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(34).
- [15] Klampaftis, E., Ross, D., McIntosh, K. R., & Richards, B. S. (2009). "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1182-1194.
- [16] L.A. Dobrzański, M. Szindler, (2012) "Sol gel TiO₂ antireflection coatings for silicon solar cells", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 52(1), 7-14.
- [17] Lindmayer, J., & Allison, J. F. (1990). "The violet cell: An improved silicon solar cell". *Solar cells*, 29(2-3), 151-166.
- [20] S. Ram, T.K. Mandal, (2004) "Photoluminescence in small isotactic, atactic and syndiotactic PVA polymer molecules in water", *Chemical Physics*, 303(1-2), 121-128.
- [21] Nakazawa, M., Han, Y. K., Fu, H., Matsuoka, S., Kwei, T. K., & Okamoto, Y. (2001). "Effects of the hydrogen bonding on the fluorescence of ketone-substituted poly (phenylene) s in solutions and solid state". *Macromolecules*, 34(17), 5975-5978.
- [22] Mendizabal, E., Castellanos-Ortega, J. R., & Puig, J. E. (1992). "A method for selecting a polyvinyl alcohol as stabilizer in suspension polymerization". *Colloids and surfaces*, 63(3-4), 209-217.
- [23] Konstantinov, A. O., Henry, A., Harris, C. I., & Janzen, E. (1995). "Photoluminescence studies of porous silicon carbide". *Applied physics letters*, 66(17), 2250-2252.

Chapitre III :

**Couches de conversion d'ondes à base
de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel**

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré pour la synthèse des nanoparticules de 3C-SiC (np. 3C-SiC ou np.β-SiC), afin les appliquer dans les couches minces de conversion d'ondes, en tant que particules photoluminescentes. Nous avons partagé ce chapitre en trois parties principales, commençant par l'élaboration des (np. 3C-SiC), en choisissant les produits et la méthode de synthèse. Après l'élaboration de cette poudre, nous avons procédé à sa caractérisation. Des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et photoluminescentes ont été effectuées. Finalement, nous avons utilisé cette poudre pour préparer des couches minces pour la conversion d'ondes LDS.

III.2 Synthèse de la nanopoudre de 3C-SiC

III.2.1 Préparation de la solution Sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode dite de « chimie douce » permettant d'obtenir des céramiques par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution [1]. Ces précurseurs sont des alcoxydes de silicium de formule générale $M(OR)_4$. Dans ce travail, les alkoxyde de silicium qui ont été utilisés comme source de silicium sont :

- Méthyltriéthoxysilane $CH_3Si(C_2H_5OH)_3$ (ou MTES)
- Tétraéthylorthosilicate $Si(OC_2H_5)_4$ (ou TEOS),
- la poudre de gel de silice de formule chimique SiO_2

La procédure de préparation inclut la dissolution du précurseur dans un alcool prévu comme solvant, suivi de l'ajout d'eau désionisée, permettant de contrôler les réactions de polymérisation. Les solutions sont transparentes et légèrement visqueuses. Une fois la préparation de la solution à base de silicate soit finie, un précurseur de carbone est introduit. Les sources de carbone employées dans ce travail sont :

- le Chitosane, qui est un polyoside composé de la distribution aléatoire de D-glucosamine de formule chimique $C_6H_{13}NO_5$,
- le saccharose de formule chimique $C_6H_{22}O_{11}$,
- le charbon actif.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

Plusieurs essais expérimentaux préliminaires ont été effectués, en variant les précurseurs de carbone et de silicium (on cite quelques essais dans le **tableau III.01**),

Tableau III. 1: tableau récapitulatif des différents sols élaborés.

Paramètres Sols	Précurseur de silicium	Précurseur de carbone	Solvant	Catalyseur	PH
SOL 01	MTES	Chitosane	Ethanol, EDI et Acide acétique	Acide acétique	3.6
SOL02	TEOS	Saccharose	éthanol EDI	Acide sulfurique 32%, NH ₄ OH	3
SOL 03	Gel de silice	Charbon actif	éthanol EDI	//	//

Le **tableau III.01** illustre les différents sols élaborés dans notre travail par rapport aux produits disponibles.

- 1) Le sol 01 est obtenu en utilisant le MTES, le Chitosane comme des précurseurs de silicium et de carbone respectivement. Après dissolution complète de Chitosane et de MTES, chacun dans son solvant, nous avons les mélangés. Le gel obtenu a été soumis à une agitation pendant 03 heures à 40°C. Ce mélange (gel) a subi un séchage au four à 110°C pendant 24 heures. Le sol obtenu est mis dans un four de recuit à 1350°C pendant 03 heures sous atmosphère d'azote N₂.
- 2) Dans cette solution, le précurseur de silicium utilisé est le TEOS, le saccharose est utilisé comme un précurseur de carbone. Le TEOS est très soluble dans les alcools comme l'éthanol et l'isopropanol. Après dissolution complète de TEOS et de saccarose, nous avons les mélangés. Le mélange obtenu est soumis à une agitation pendant 03 heures à la température de la salle. Ce mélange (gel) a subi un séchage au four à 110°C pendant 24 heures. Le sol obtenu est mis dans un four de recuit à 1500°C pendant 03 heures sous atmosphère d'argon Ar.

Dans la troisième solution préparée, le précurseur de silicium utilisé est le gel de silice, le charbon actif a été utilisé comme un précurseur de carbone. Les deux produit sont mélangés dans l'eau et l'éthanol dans un bain ultrasonique à 70°C pendant 1 h:30 min. Le mélange est ensuite séché au four à 180°C pendant 1 h:30 min. Une poudre grise est obtenue. Cette poudre est ensuite recuite dans un four à 1500°C pendant 03 heures sous atmosphère d'argon (Ar).

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

Ces trois solutions préparées n'ont pas données une poudre de carbure de silicium pure, mais elles nous ont aidé pour trouver la composition optimale de la solution qui finira par donner un produit pur.

III.2.2 Préparation de la solution Sol-gel optimale

Le saccharose et le TEOS ont été utilisés comme précurseurs du carbone et du silicium respectivement. D'une part, nous préparons la première solution, qui comprend, le TEOS, éthanol absolu comme solvant, eau désionisée et l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme catalyseur. Une quantité de TEOS est dissoute dans l'éthanol sous agitation magnétique, suivi de l'addition d'eau désionisée et (H_2SO_4), la solution met au repos à température ambiante. Dans une autre part, une solution de saccharose, eau désionisée et sulfurique (32 %) a été préparé sur une plaque chauffante sous agitation magnétique. Les deux les solutions ont été mélangées pour avoir une solution contient le TOES et du saccharose avec un rapport C/S=4. Cette dernière est introduite dans un bain à ultrasons pendant 3 h. Le gel résultant est séché au four pendant 24 h à $105\text{ }^\circ\text{C}$ pour éliminer l'excès d'eau et les autres solvants.

Un recuit thermique est effectué dans un four de recuit (au niveau de la faculté de génie de procédés à l'USTHB) à $1550\text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'argon. Le gel tel qu'il a été synthétisé est placé à l'intérieur d'un tube d'alumine au centre d'un four de recuit qui a été chauffé à 1000°C avec un pas de chauffage de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Après une heure de recuit, le chauffage est relancé avec un pas de $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $1550\text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère d'argon. Cette température a été maintenue pendant 3 heures pour faciliter la réduction carbothermique.

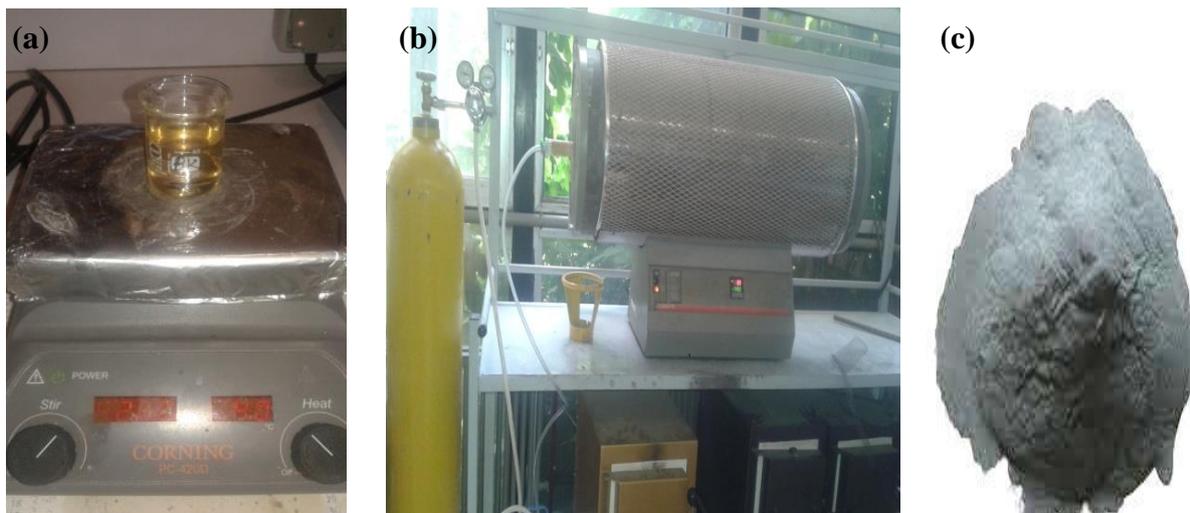


Figure III. 1: synthèse de nanopoudre de 3C-SiC, (a) : préparation du sol, (b) : réduction carbothermique et (c) : la poudre obtenue.

Une poudre de couleur gris verdâtre a été obtenue. Cette dernière subie un traitement de décarbonatation à $650\text{ }^\circ\text{C}$ dans un four à moufle pendant 2 h pour éliminer l'excès du

carbone, ensuite, elle a été immergée dans la solution d'acide fluorhydrique (40% en poids) pendant 24 h pour éliminer la silice résiduelle. La (Fig. III.1) présente les étapes de préparation des nanopoudre de β - SiC.

III.3 Caractérisation des poudres élaborées

III.3.1 Caractérisation des trois préalablement poudres élaborées

Les trois poudres préalablement élaborées, ont été caractérisées pour les identifier et pour connaître la composition et le type de produit obtenu dans chaque poudre. Deux caractérisations sont jugées capables d'identifier ces poudres, la caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR) et la caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).

III.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

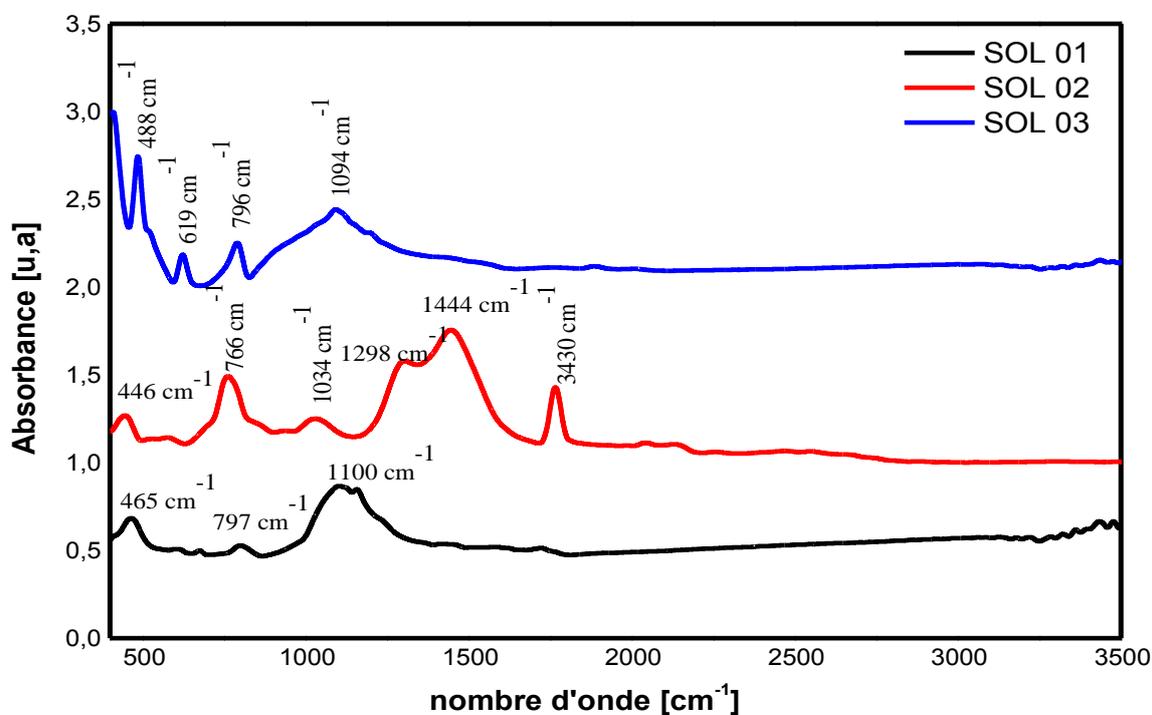


Figure III. 2: Spectre Infrarouge des trois poudres préalablement élaborées.

Les spectres d'absorption FT-IR montrés dans la Fig. III.2 correspondent aux poudres de SiC obtenues après réduction carbothermique. Les trois spectres montrent que plusieurs pics à savoir :

- Les pics de la vibration SiC à 800 cm^{-1} , à 766 cm^{-1} et à 796 cm^{-1} sont clairement apparus.
- Des larges pics à environ 1100 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} et 1094 cm^{-1} sont attribués à la liaison Si-O-Si et O-Si-O, ce qui implique qu'une quantité appréciable de silice qui n'a pas rentrée en réaction dans la solution.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

- L'absorption autour de 619 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de la liaison Si-Si montre qu'un excès de silicium est introduit au départ dans le Sol 03.
- Les pics attribués à environ 465 cm^{-1} , 446 cm^{-1} et à 488 cm^{-1} sont attribués à la vibration de la liaison présentent une perturbation entre la liaison Si-C.
- Le pic à environ 1298 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison Si-CH_x en mode d'étirement (Bending) [2].
- Le pic d'absorption à 1444 cm^{-1} , est attribué à la vibration de cisaillement (ou flexion) δCH_2 [m]

Cette caractérisation montre l'existence de la liaison Si-C, mais elle ne confirme pas l'obtention d'une poudre de carbure de silicium.

III.3.1.2 caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ont été réalisées avec un Diffractomètre de marque **XPERT PRO** à l'UR-MPE, Université M'hamed Bougara de **Boumerdes**, en utilisant un rayonnement Cu-K α [3].

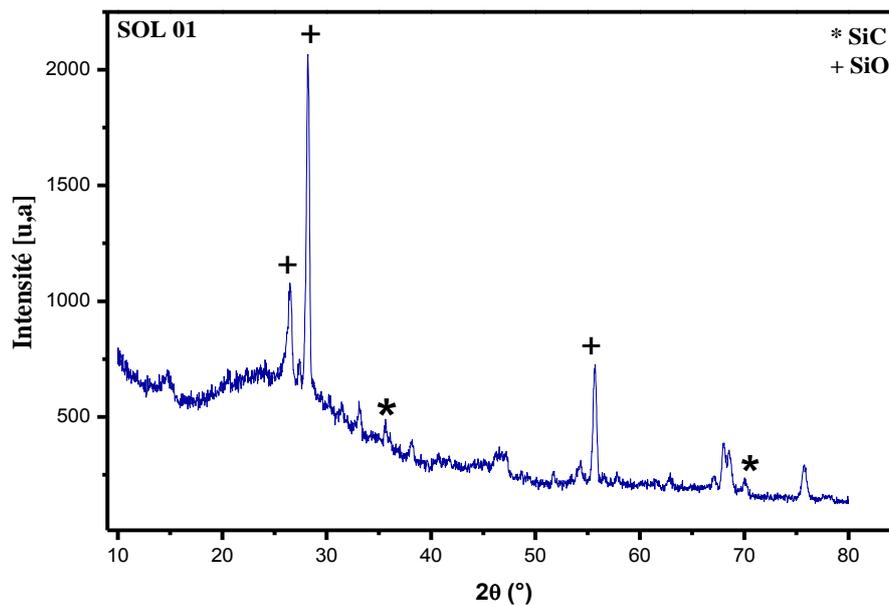


Figure III. 3: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL1.

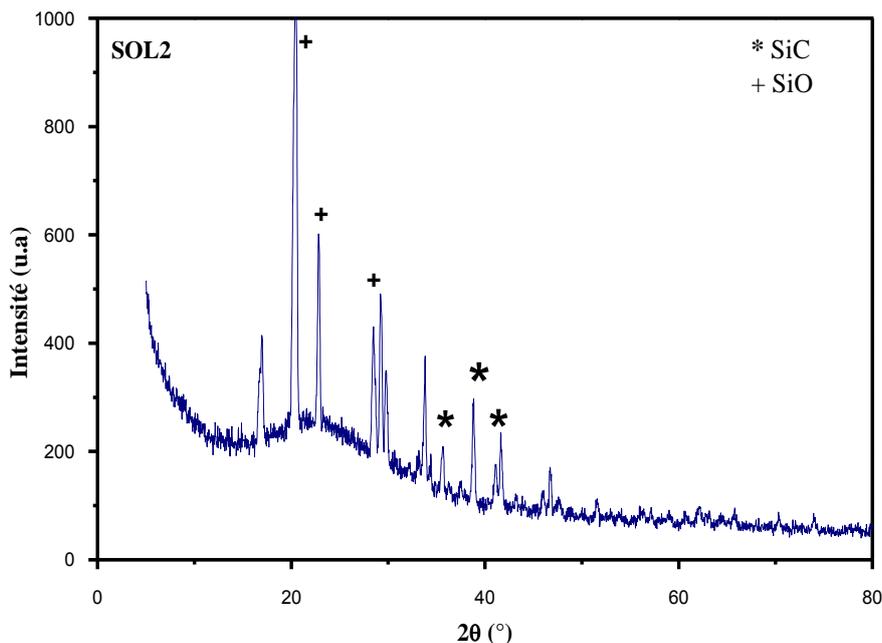


Figure III. 4: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL2.

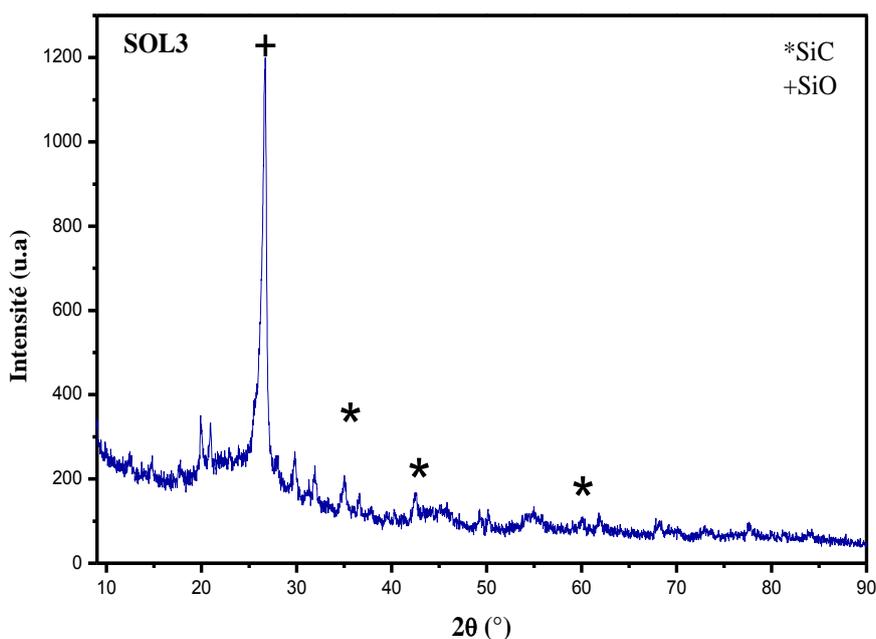


Figure III. 5: Diffractogramme R.X de la poudre obtenue de SOL3.

A travers les trois figures précédentes (**Fig.III.3**, **Fig.III.4** et **Fig.III.5**), on peut confirmer que les trois poudres élaborées ne donnent pas la structure de matériaux recherchés, néanmoins des traces de carbure de silicium ont existé dans les trois poudres mais avec des faibles quantités. Nous pouvons soustraire que la composition chimique des sols est contenue un excès du silicium qui par conséquent ne rentre pas totalement dans la réaction, donc il reste pour dominer la composition de ces poudres [3,4]. la littérature

III.3.2 Caractérisation de la poudre β -SiC élaborée

La poudre élaborée a été caractérisée par différentes techniques à savoir des caractérisations structurales telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD), le spectromètre Raman et la microscopie électronique Microscopie électronique à balayage (MEB).

III.3.2.1 Caractérisations morphologiques

Les images SEM montrent deux échantillons de poudres de SiC avant le recuit et après recuit sont donnés sur la **Fig.III.6**. Dans la première image (**Fig.III.6 (a)**), on observe dans une certaine mesure homogène surface avec des agglomérations et parfois des grains qui sont arbitrairement distribué dans la gamme du micromètre. La micrographie SEM de la deuxième image (**Fig.III.6(b)**) montre une surface granulaire avec une granulométrie moyenne au nanomètre gamme [5].

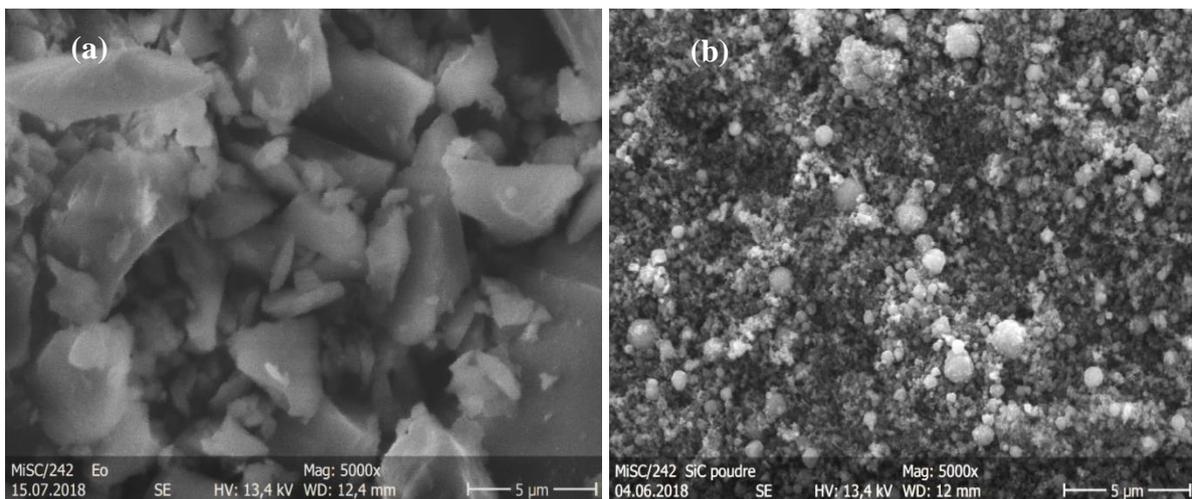


Figure III. 6: images MEB de la poudre de SiC, (a) : avant recuit et (b) après recuit.

III.3.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Analyse XRD des poudres réalisées après réduction carbothermique (recuit) est un facteur très important pour obtenir SiC cristallin, la poudre obtenue avant le recuit (**Fig.III.7**) est noire ayant une structure semi-cristalline par la présence de plusieurs pics de carbone à $2\theta = 15,09^\circ$ et $54,15^\circ$ et ceux du silicium à $2\theta = 26,04^\circ$ et $44,30^\circ$, on remarque également la présence d'une bosse montre la structure amorphe qui s'avère non cristalline de la poudre avant recuit. Cependant, l'échantillon obtenu après recuit, il y avait une poudre gris verdâtre. Les résultats du XRD (**Fig.III.7 (a)**), montrent que le produit était principalement la phase β -SiC. Les pics de diffraction à $2\theta = 35,72^\circ$, $41,4^\circ$, $59,9^\circ$, $71,7^\circ$ et $75,5^\circ$ correspondent à la valeur (111),

(200), (220), (311) et (222) des plans du β -SiC, respectivement, selon la notation Ramsdell et la radiographie les diagrammes de diffraction des poudres indiquent la présence de différentes phases SiC [6, 7].

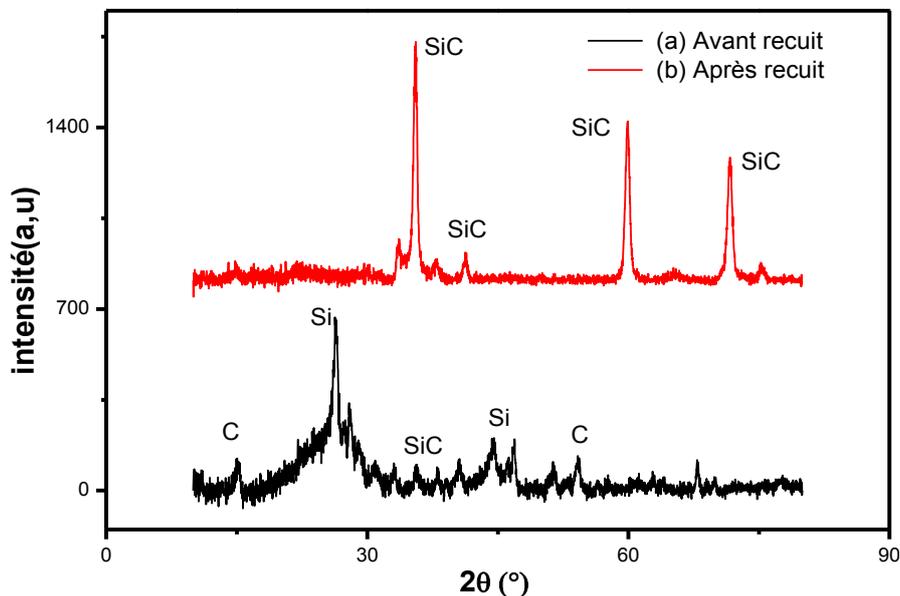


Figure III. 7: Diffractogramme R.X de la poudre de β -SiC.

III.3.2.2 Caractérisation FT-IR

La caractérisation des échantillons avant et après recuit par la technique FT-IR a permis de mettre en évidence la formation de carbure de silicium (SiC) par la présence des pics d'absorption caractéristiques aux vibrations de la liaison Si-C [8].

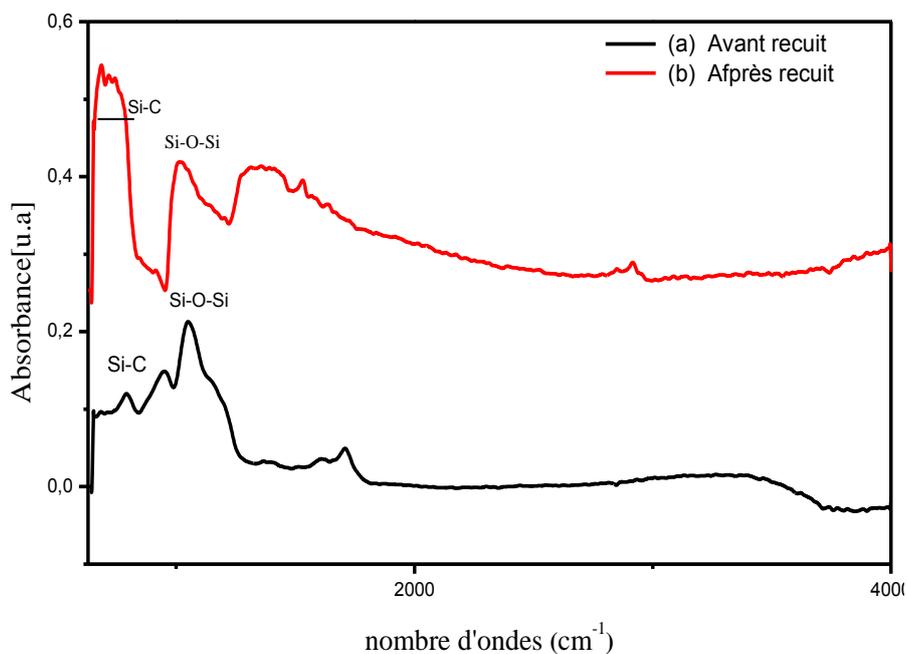


Figure III. 8: spectres FT-IR de la poudre de SiC, (a) : avant recuit et (b) après recuit.

La (Fig.III.8 (a)), montre une légère bande d'absorption attribuée à la vibration de liaison Si-C à environ 790 cm^{-1} par rapport au Si-OSi liaison qui semble plus intense à environ 1059 cm^{-1} , mais après recuit ((Fig.III.8 (b)), la vibration de la liaison Si-C est bien attribué à la bande vibratoire intense entre 660 et 800 cm^{-1} , alors que la bande de vibration de liaison Si-O-Si est moins intense.

III.3.2.3 Caractérisation RAMAN

La caractérisation par spectroscopie Raman est une analyse complémentaire de la mesure par spectroscopie infrarouge, qui nous a permis d'identifier le polytype SiC [9].

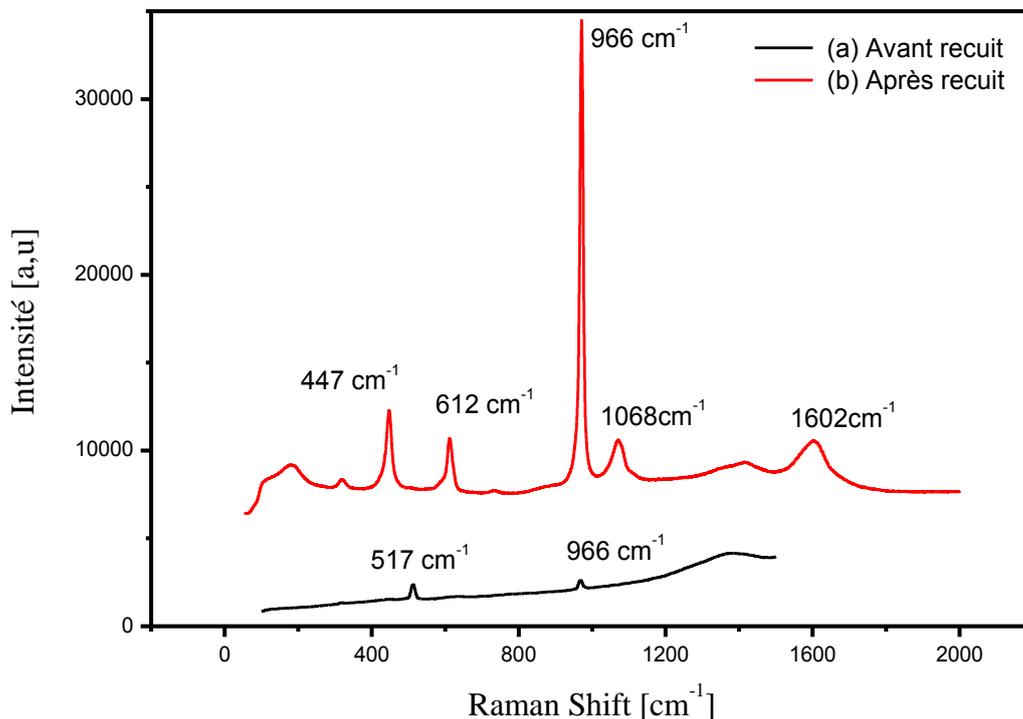


Figure III. 9 : Décalage Raman de la poudre de SiC obtenue, (a) : avant recuit et (b) après recuit.

Dans la figure (Fig.III.9), on voit clairement un pic très intense à environ 966 cm^{-1} qui a été attribué au mode d'étirement β -SiC LO la phase cubique 3C de SiC, après recuit. D'autres pics moins intenses ont été détectés à différentes longueurs d'onde tel que:

- Un pic à environ 447 cm^{-1} est attribué à la vibration de l'oxyde de silicium
- Un pic à environ 612 cm^{-1} n'est pas identifié dans la littérature, selon le spectre de carbure silicium
- Un pic à environ 1068 cm^{-1} est attribué au cristallin substrat de silicium.
- Un pic à environ 1602 cm^{-1} est attribué à la vibration des atomes de la bande de carbone désordonnée dans le graphite [10]. Par contre, la poudre de SiC avant recuit présente un petit pic caractéristique à environ 966 cm^{-1} qui est attribué au mode

d'étirement LO de la phase cubique 3C-SiC « β -SiC », ce qui prouve l'existence de SiC.

III.3.2.4 Etude de Photoluminescence PL

Les propriétés optiques des nanoparticules dépendent naturellement de leurs propriétés électroniques [11], leurs spectres d'absorption sont modulés par les effets de confinement et, généralement, ils présentent des luminescences qui peuvent résulter à différentes longueur d'onde d'excitation dans la gamme de longueurs d'onde UV. De ce fait, une longueur d'onde d'environ 300 nm est généralement une source d'excitation efficace.

Nous avons étudié le β -SiC nanopoudre en tant qu'espèce photoluminescente pour fabriquer la couche de conversion d'onde LDS en utilisant le PVA comme matrice organique, pour ses propriétés de haute transparence dans la gamme UV-Visible, donc c'est un matériau intéressant pour accueillir des nanoparticules ayant une absorption et une luminescence dans cette gamme de longueurs d'onde. Le spectre PL a été obtenu sous une longueur d'onde d'excitation de 266 nm à température ambiante (malheureusement, il n'y avait pas de possibilité pour appliquer d'autres longueurs d'onde d'excitation pour récolter d'autres pics d'émission car l'appareil n'autorisait que le PL mesure avec 266 nm).

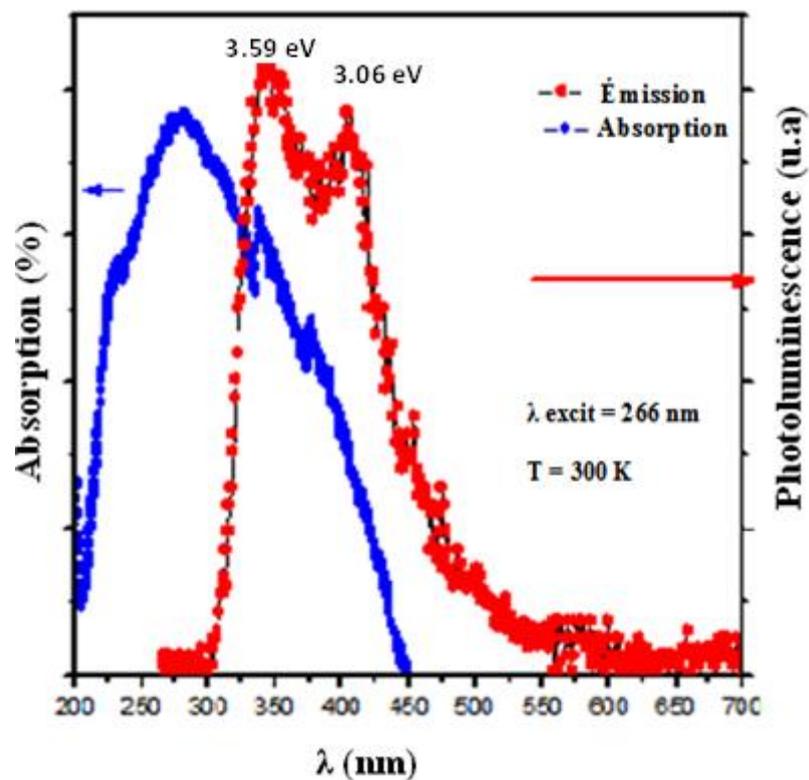


Figure III. 10 : Spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules de β -SiC.

Le PVA a été utilisé Les spectres d'absorption et d'émission de β -SiC sont représentés sur la **Figure III. 10**. Nous remarquons qu'il y a deux pics d'émission à des longueurs d'onde d'environ 345 nm et 405 nm correspondant à une énergie de 3,59 eV et 3,06 eV, respectivement. La différence entre le maximum du premier pic d'absorption et le maximum du pic d'émission est d'environ 85 nm. Ceci montre clairement qu'un effet Down shifting est obtenu. [12,13].

III.4 Application des nanoparticules de 3C-SiC dans les couches minces de conversion d'ondes LDS

Après élaboration et caractérisation de nanoparticules de 3C-SiC, nous avons procédé à la fabrication des films minces de conversion d'ondes dites LDS (down shifting layers). Cette partie du travail aussi comprend plusieurs étapes à savoir :

- préparation des substrats (nettoyage, la passivation et la texturisation) ;
- préparation de la matrice organique ;
- dispersion des nanoparticules de SiC (3C-SiC) dans la matrice pour former la couche de conversion d'ondes ;
- dépôt des couches LDS sur les substrats ;
- Caractérisation des couches LDS formées.

III.4.1 Préparation des substrats

Trois types de substrats sont utilisés dans ce travail, les substrats en silicium de type Si (P) (100) CZ, poli deux faces, substrats en silicium de type Si (P) (100), texturé en nanofils et substrats en silicium de type Si (P) (100) CZ, texturé en pyramides et nanofils.

Etant donné que la qualité du dépôt effectué dépend de la propreté et l'état de surface du substrat, le nettoyage du substrat s'avère donc une étape importante pour éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables pour une bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

III.4.1.1 Nettoyage des substrats

Avant l'immersion des substrats dans la solution de dépôt, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole précédemment cité dans le **chapitre II paragraphe II.4.1.1 page 46**.

III.4.1.2 Texturisation de la surface

A. Texturisation en surface pyramidale

Les plaquettes de Si ont subi une texturation basique en solution à base de carbonate. Cette étape est bien détaillée dans le [chapitre II paragraphe II.4.1.2 pages 46-47](#).

B. Croissance des nanofils par gravure chimique :

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes en utilisant l'argent comme catalyseur. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type P, d'une orientation cristallographique (100). Cette étape nécessite un très bon nettoyage

Gravure chimique des nanofils de silicium

Après la procédure de nettoyage nous avons procédé à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en deux étapes selon la procédure suivante :

1. Dépôt de nanoparticules d'argent

Le dépôt des nanoparticules d'argent en surface du substrat de silicium se fait par immersion de ce dernier dans la solution aqueuse suivante : 5 M HF : 0.02 M AgNO₃, pendant 1 min à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés et séchés sous un flux d'azote sec.

2. Gravure chimique (etching)

Après le dépôt des nanoparticules d'argent, les substrats sont ensuite immergés dans la solution d'attaque : 5 M HF : 0.4 M H₂O₂, pendant 60 min à température ambiante. Une fois la gravure terminée et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont ensuite immergés dans la solution HNO₃ pur (65%) pendant 3 min à température ambiante.

III.4.2 Préparations de la couche de conversion d'ondes

III.4.2.1 Préparation de la matrice organique :

Cette étape a été bien détaillée dans le [chapitre II paragraphe II.4.2.1 page 48](#)

III.4.2.2 Dispersion des particules de 6H-SiC dans la matrice de PVA

1. Préparation des mélanges matrice /nanoparticules de SiC :

Pour la préparation des différents mélanges nous avons varié le pourcentage des nanoparticules de SiC immergée dans la matrice de PVA.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

Cette étape est considérée très importante du point de vue dispersion des nanoparticules dans la matrice, pour cela nous avons procédé à une méthode de dispersion par l'utilisation d'un appareil ultrason pendant 01 heure.



Figure III. 10: Préparation des mélanges matrice /nanoparticules de SiC.

Différents mélanges ont été préparé en faisant varier le pourcentage des nanoparticules de SiC, comme illustré dans le tableau suivant :

Tableau III. 2: mélanges préparés.

	PVA/0.1% SiC	PVA/0.1% SiC	PVA/0.1% SiC	PVA/0.1% SiC
Qtté PVA	15 g	15 g	15 g	15 g
Qtté np-SiC	15 mg	75 mg	150 mg	225 mg

Le tableau **Tab III.2** illustre les différents mélanges élaborés, dont le choix des pourcentages de nanoparticules de SiC est fait par rapport à la littérature, en tenant compte la finesse de nos particules, donc nous avons choisis quatre (04) pourcentages des nanoparticules tels que : 0.1% SiC, 0.5% SiC, 1% SiC et 1.5% SiC.

2. Dépôts des mélanges sur les substrats :

Une dernière étape est consacrée pour la réalisation des couches composite par dépôt des différents mélanges réalisés sur trois types de substrats à savoir le silicium plat (Si Plat),

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

les nanofils de silicium (Si nanofils), le silicium texturé pyramide et nanofils (Si pyramide nanofils).

Avant de déposer les mélanges sur les substrats nous avons couvert la face arrière et une partie de la face avant par le scotch en téflon.

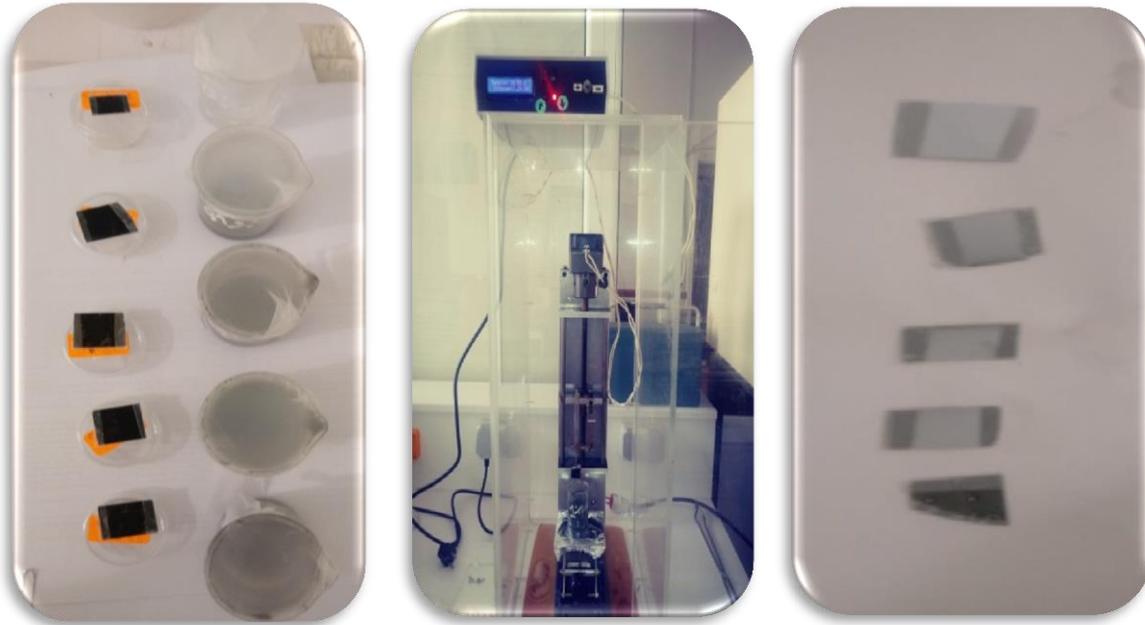


Figure III. 11: Dépôts des mélanges sur les substrats.

Le dépôt des différents mélanges est réalisé par trempage (dip-coating) sur des substrats différents, comme c'est mentionné auparavant, suivi par un séchage dans un four à moufle à 110°C pour but d'évacuer l'eau.

Pour permettre d'étudier l'effet des nanoparticules de SiC dans la couche de conversion d'ondes, nous avons gardé des substrats sans aucun dépôt et même nous avons gardé une solution de la matrice PVA sans ajout des nanoparticules de SiC, les différents dépôts réalisés sont illustrés dans le tableau ci-après.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

Tableau III. 3: dépôts des mélanges sur les substrats.

Matrice Substrat	0/0	PVA	PVA/0.1%	PVA/0.5%	PVA/ 1%	PVA/ 1.5%
			SiC	SiC	SiC	SiC
Si Plat	Si Plat 0/0	Si Plat PVA	Si Plat PVA/0.1%	Si Plat PVA/0.5%	Si Plat PVA/ 1%	Si Plat PVA/ 1.5%
			SiC	SiC	SiC	SiC
Si nanofils	Si nanofils 0/0	Si nanofils PVA	Si nanofils PVA/0.1%	Si nanofils PVA/0.5%	Si nanofils PVA/ 1%	Si nanofils PVA/ 1.5%
			SiC	SiC	SiC	SiC
Si pyramide nanofils	Si pyr&nw 0/0	Si pyr&nw PVA	Si pyr&nw PVA/0.1%	Si pyr&nw PVA/0.5%	Si pyr&nw PVA/ 1%	Si pyr&nw PVA/ 1.5%
			SiC	SiC	SiC	SiC

Après réalisation des différents échantillons, nous avons fait une étude sur une cellule solaire SiN_x Texturé pyramides avec et sans dépôt de nanoparticules de SiC.

III.4.3 Caractérisation de la couche 3C-SiC/PVA

III.4.3.1 Caractérisation optique

a) Absorption :

Le test d'absorption est effectué sur le polymère et la poudre de SiC séparément **Fig.III.13** et **Fig.III.14** respectivement. D'après la figure ci-dessous **Fig.III.13** nous remarquons que l'absorbance de PVA est pratiquement nulle sur une large gamme de longueur d'ondes à savoir 200-800 nm [14], donc une transparence parfaite requise pour notre application c'est-à-dire le PVA ne va pas conquérir pour absorber le rayonnement solaire [15,16].

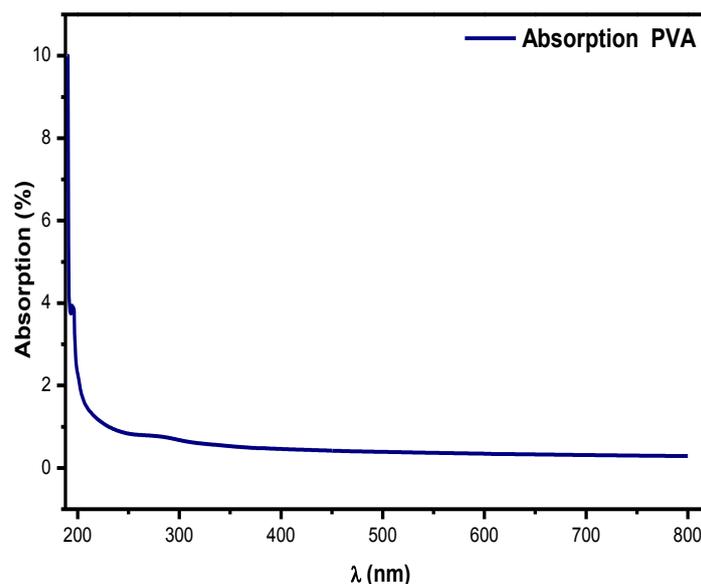


Figure III. 12: Absorption de PVA.

Le test d'absorbance est effectué aussi sur les nanoparticules de SiC, d'après la figure **Fig.III.14**, nous remarquons que l'absorbance des nanoparticules de SiC présente un maximum vers 280 nm [17], ceci peut s'avérer très utile pour l'application de ces nanoparticules comme espèces photoluminescence car on aura certainement un décalage entre la zone d'absorption et d'émission du film composite SiC/PVA résultant.

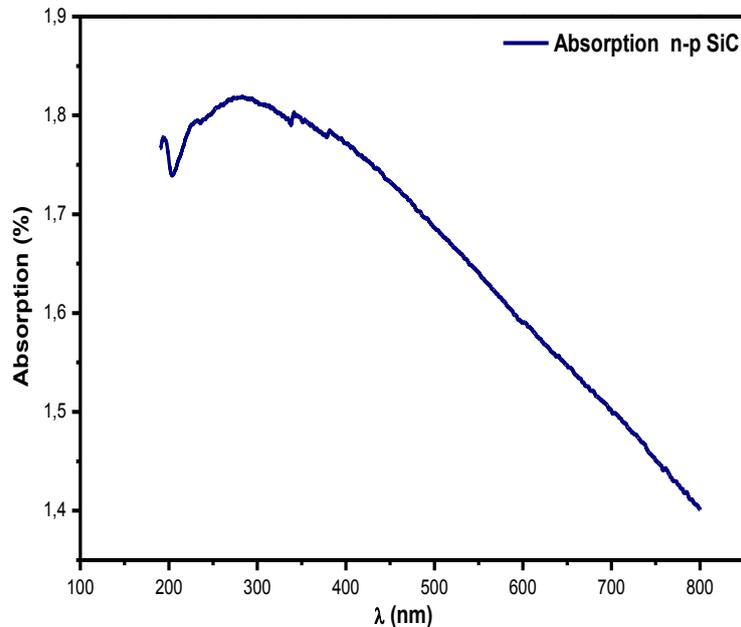


Figure III. 13: Absorption de nanoparticules de SiC.

En comparaison ces deux figures, nous remarquons clairement la transparence du polymère pratiquement sur toute la gamme d'UV-Visible et une faible absorbance des nanoparticules dans le visible. La caractérisation des propriétés optiques du SiC permettra de confirmer la gamme d'absorbance du SiC dans le spectre solaire [18], qui rend compte de l'application pratique de ce matériau dans la fabrication d'une couche de conversion d'onde en vue d'être utilisée sur une cellule solaire [19,20].

b) Energie de gap « E_g »

La spectroscopie UV-visible en transmission et réflexion optique, permet d'évaluer un nombre de paramètres et propriétés des couches minces déposées sur de substrats, le gap optique (E_g) (gap indirect) est une propriété des semi-conducteurs, c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction [21]. Cette transition se traduit dans les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil λ [nm] = $1240 / E_g$. La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [22], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots \dots \dots \text{III. 01}$$

La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à l'absorption nulle (Fig.III.15). D'après cette figure, on peut calculer le gap (E_g) des nanoparticules par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'absorption nulle, qui donne une valeur égale à 2,05.

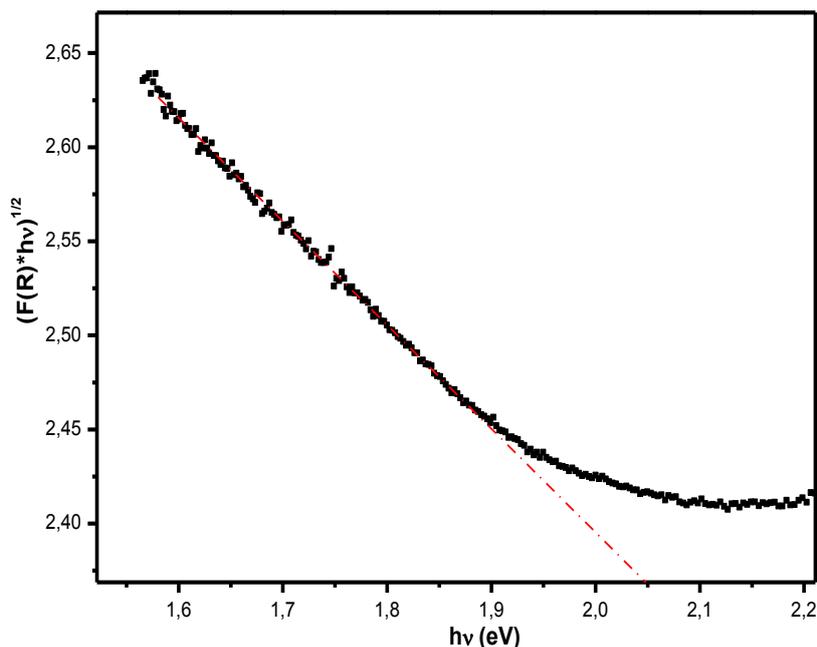
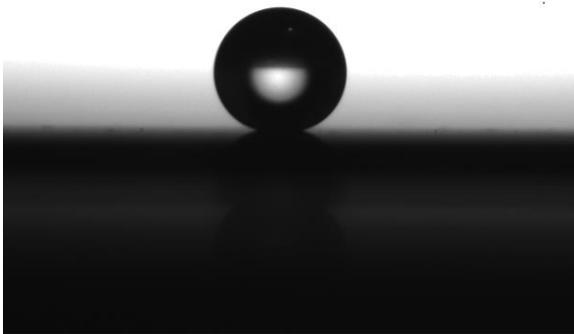


Figure III. 14: Energie de gap (E_g) des nanoparticules de SiC.

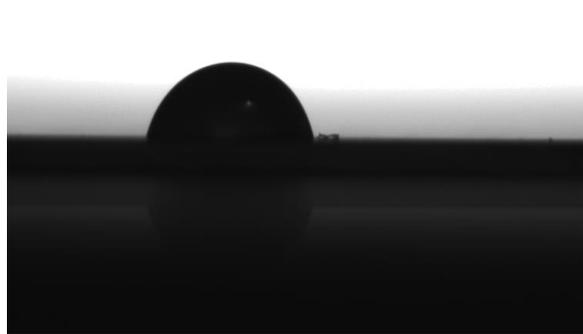
III.4.3.2 Angle de contact

On désigne sous le terme d'angle de contact (encore nommé angle de mouillage ou angle de raccordement) l'angle que forme une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide et la surface de ce dernier. L'ouverture de l'angle de contact entre le liquide et le solide dépend de l'interaction entre les matières au niveau de la surface de contact. Plus cette interaction est faible, plus l'angle de contact est grand [23 ,24]. La figure suivante (**Fig.III.16**) représente la mouillabilité des différents substrats utilisés avant et après oxydation.

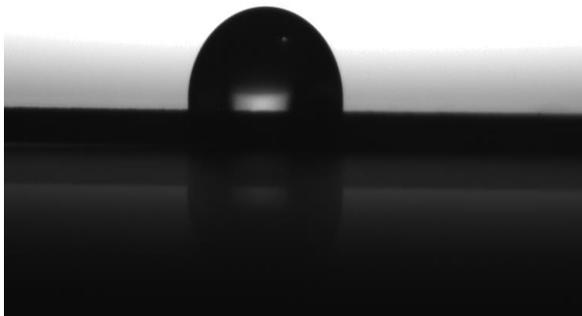
A : $\theta = 159.3$



B : $\theta = 77$



C : $\theta = 95.6$



D : $\theta = 42$

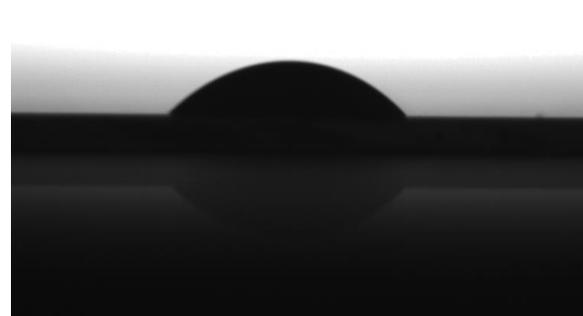


Figure III. 15: Photographie d'une goutte d'eau déposée sur : **A**, substrat nanofils de silicium **B**, substrat nanofils de silicium après nettoyage, **C**, substrat texturé pyramidal et nanofils de silicium, **D**, substrat texturé pyramidal et nanofils de silicium après oxydation.

Nous remarquons que l'angle de contact « θ » dans le cas des substrats nanostructuré (**Fig. III.16 A et C**) est supérieure à 90° ce qui montre le caractère hydrophobe de ces structures. Bien que le substrat nanofils de silicium(**Fig. III.16 -A**), présente un angle de contact égal à 159.3° très proche de 160° qui se caractérise par le phénomène de super hydrophobicité [25], nous remarquons aussi que le même substrat mais après oxydation (**Fig.III.16-B**),

présente un angle de contact inférieure à 90°C ($\theta = 77^\circ\text{C}$), donc une amélioration du mouillage de la surface du substrat, par conséquent une meilleure adsorption du mélange PVA/SiC à la surface des substrats, pour ce qui concerne les deux photographies (**Fig. III.16C et D**), nous observons pour le substrat avant oxydation un angle de contact égal à 95.6°C supérieur à 90°C qui montre le caractère hydrophobe de la surface du substrat (**Fig.III.16-C**), mais après oxydation (**Fig.III.16-D**), il présente un angle de contact inférieure à 90°C ($\theta = 42^\circ\text{C}$), qui donne une bonne mouillabilité de la surface du substrat, par conséquent une bonne adsorption du mélange PVA/SiC à la surface des substrats [26,27].

Cette caractérisation nous a permis d'avoir une idée sur l'état d'adhérence de la couche à déposer sur les substrats, qui peut aussi bien apparaitre dans la caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB.

III.4.3.3 Propriétés morphologique (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) des différents substrats utilisés, nanofils et texturés en pyramide et nanofils en surface et en section est représentée dans les figures suivantes, **Fig.III.17 et Fig.III.18**.

La figure (**Fig.III.17**) présente les images MEB des substrats nanofils élaborés en surface et en section avant et après dépôts. D'après ces images, nous observons des morphologies différentes d'un échantillon à l'autre. La **Fig.III.17 A-1** révèle une morphologie plus au moins homogène sur toute la surface des nanofils élaborés qui ont formé une structure en paquet, sous l'effet de la force d'attraction de van der-Waals avec une distribution dense dans l'ensemble [28-30].

Les **Fig.III.17 A-2** et la **Fig.III.17 -A-3** montrent la surface des substrats des nanofils élaborés avec 0.1% SiC /PVA et 1% SiC /PVA respectivement. Nous observons un dépôt homogène avec apparition de la matrice PVA clairement pour le substrat à 0.1 % de SiC /PVA, sous forme d'une membrane [31], bien que pour l'échantillon à 1% de SiC /PVA, nous remarquons que les nanoparticules de SiC sont bien dispersées dans la matrice et enveloppent les nanofils [32,33] de $8.10\mu\text{m}$ de longueur,

Pour ce qui concerne la vue en section (clivage), nous remarquons que la morphologie des nanofils avant le dépôt de la couche SiC/PVA (**Fig.III.17 A-1**) est homogène avec une taille moyenne des nanofils de l'ordre de $8.1\mu\text{m}$ qui ont la forme d'aiguille [34], après le

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

dépôt du film mince SiC/PVA, nous remarquons que la répartition du dépôt est non homogène avec une faible infiltration entre les nanofils, cet inconvénient est due probablement à la méthode de dépôt (dip-coating) qui engendre la casse des nanofils [35].

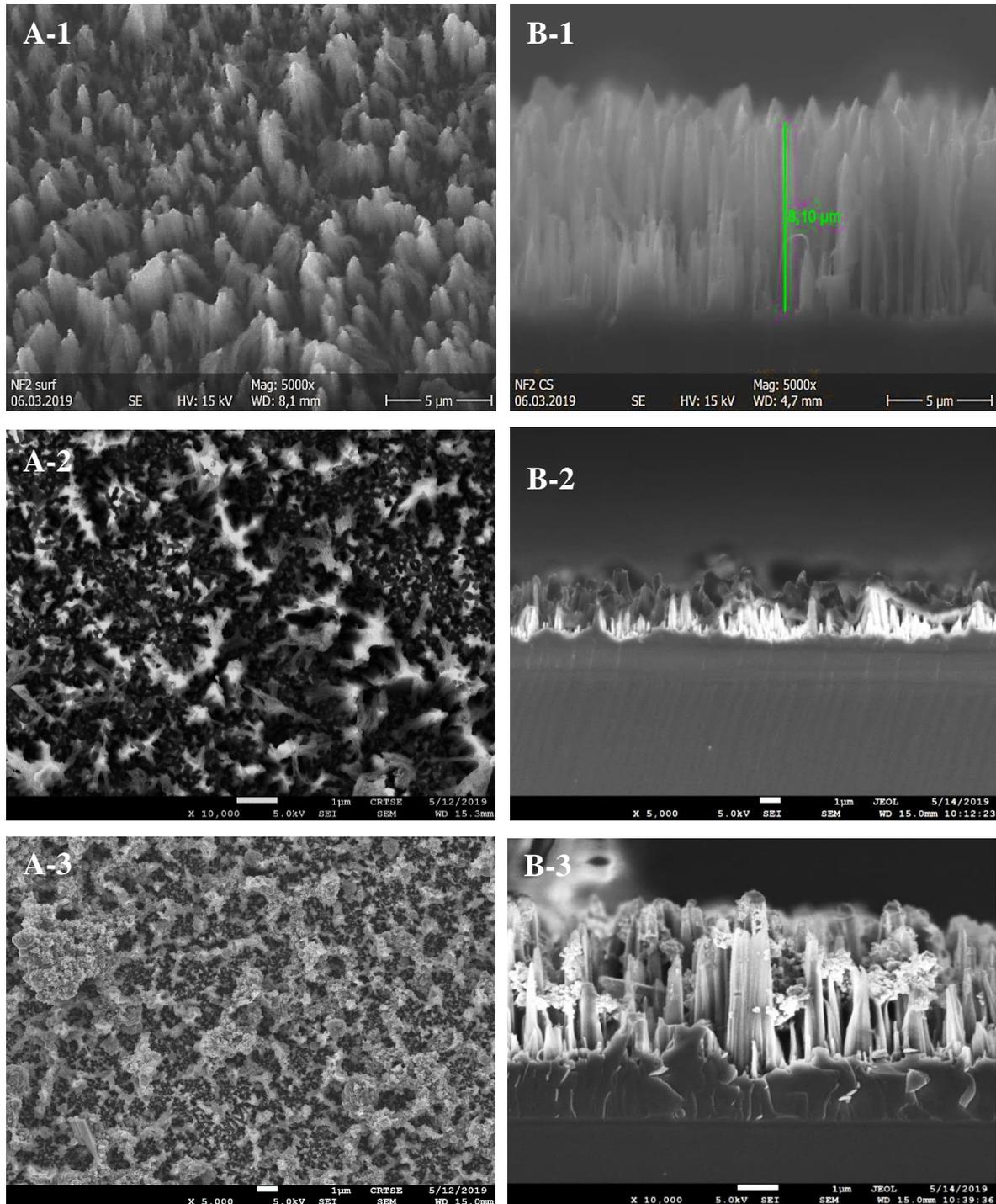


Figure III. 16: images MEB de : substrats nanofils de silicium en surface avant et après dépôts : A-1 sans dépôts, A-2 à 0.1% SiC/PVA et A-3 à 1% SiC/PVA, substrats nanofils de silicium en clivage avant et après dépôts : B-1 sans dépôts, B-2 à 0.1% SiC/PVA et B-3 à 1% SiC/PVA.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

La figure (Fig.III.18) présente les images MEB des substrats texturés en pyramides+nanofils, étudiés en surface et en section avant et après dépôts. D'après ces images MEB (Fig.III.18-A'-1), nous observons des pyramidales ayant une distribution aléatoire dans la taille, avec présence des nanofils de petite taille sur les pyramides, cette morphologie est déterminante pour les propriétés qui en découlent [36].

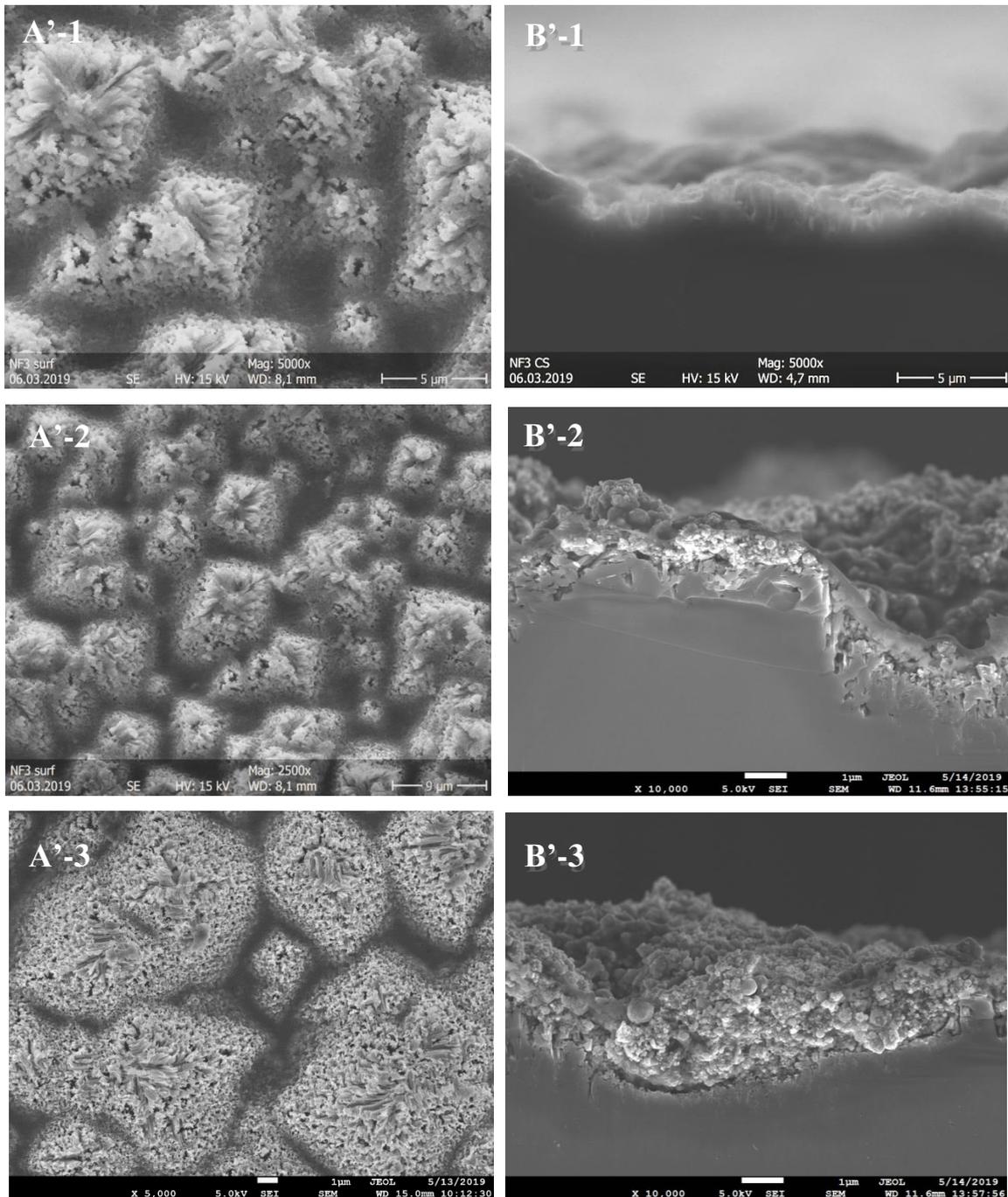


Figure III. 17: Images MEB de : substrats texturés pyramides et nanofils de silicium en surface avant et après dépôts : A'-1 sans dépôts, A'-2 à 0.1% SiC/PVA et A'-3 à 1% SiC/PVA, substrats texturés pyramides et nanofils de silicium en clivage avant et après dépôts : B'-1 sans dépôts, B'-2 à 0.1% SiC/PVA et B'-3 à 1% SiC/PVA.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

Les **Fig.III.18-A'-2** et la **Fig.III.18-A'-3** montrent la surface des substrats recouverts de nanofils élaborés avec 0.1% SiC /PVA et 1% SiC /PVA respectivement, nous observons un dépôt homogène avec apparition d'une charge de 0.1 % SiC/PVA, sur la surface des substrat, bien que pour l'échantillon à 1% SiC /PVA, nous remarquons une répartition en charge de SiC/PVA sur toute la surface, qui sont bien dispersées dans la matrice [37, 38].

La vue en section (clivage) des morphologies des substrats texturés en pyramides + nanofils avant le dépôt de la couche mince composite SiC/PVA (**Fig.III.18-B'-1**) révèle une structure pyramidale de petites profondeurs. Des pyramides de l'ordre de 2 μm , avec des nanofils de courte longueur. Après le dépôt de la couche mince composite SiC/PVA, (**Fig.III.18-B'-2**) et (**Fig.III.18-B'-3**), nous remarquons que la répartition du dépôt n'est pas homogène le long des pyramides avec une épaisseur qui n'est pas constante. Cette morphologie présente le même inconvénient tiré dans le cas des nanofils, ce qui montre que la méthode de trempage (dip-coating) n'est pas adéquate pour ces types des substrats [39].

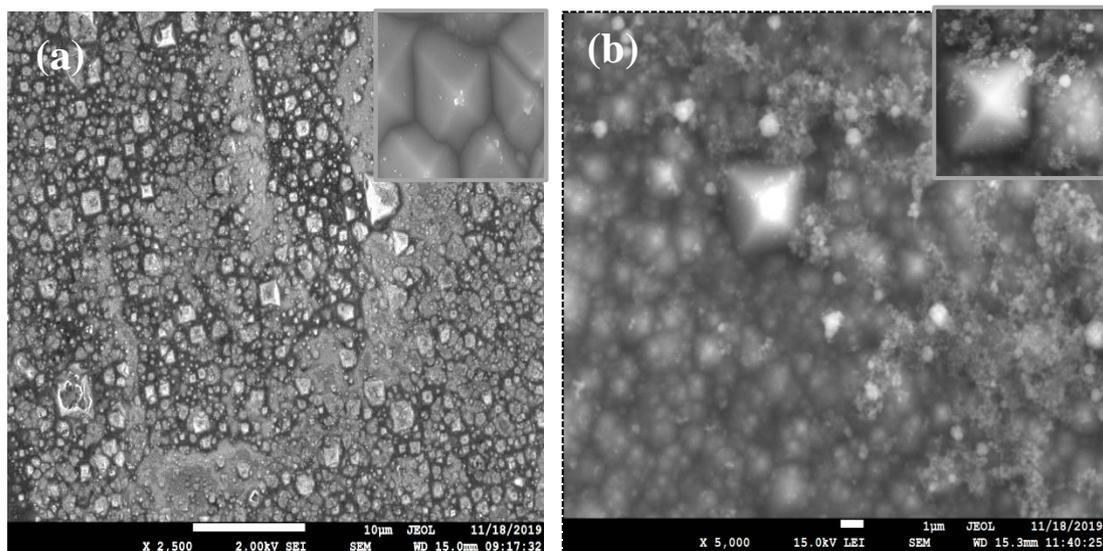


Figure III.18: Image MEB en surface de substrat en structure pyramidale, (a): sans dépôt et (b): avec dépôt de 1% SiC / PVA

La **Fig. III.19** présente des images SEM qui montrent des structures pyramidales fabriquées par procédé de gravure utilisant une solution KOH. D'après ces deux images (**Fig. III.19 (a) et (b)**), On note une distribution aléatoire de la taille des pyramides avec une densité moyenne sur l'ensemble de la surface. **La Fig. III.19 (b)** montre une observation de la surface après le dépôt de la couche composite à base de 1% np- β -SiC / PVA, on remarque une bonne dispersion de la couche de conversion d'onde SiC / PVA sur les pyramides mais elle n'est pas homogène sur toute la surface de substrat, ainsi la couche de dépôt est trop épaisse et recouvre

mal parfois les pyramides, pour cela, nous recommandons une autre méthode de dépôt comme la technique par spin coating.

Les images MEB, nous ont donné un bon aperçu sur le choix de la méthode de dépôts des couches composites sur des substrats de types nanofils et texturés en nanofils et pyramides. Pour cela nous avons procédé à une autre méthode de dépôts appelée la méthode de spin-coating (centrifuge) que nous avons appliqué sur une cellule solaire standard, avec couche antirelet $\text{SiN}_x : \text{H}$ (Fig. III.20) et texturée en pyramides [40,41].

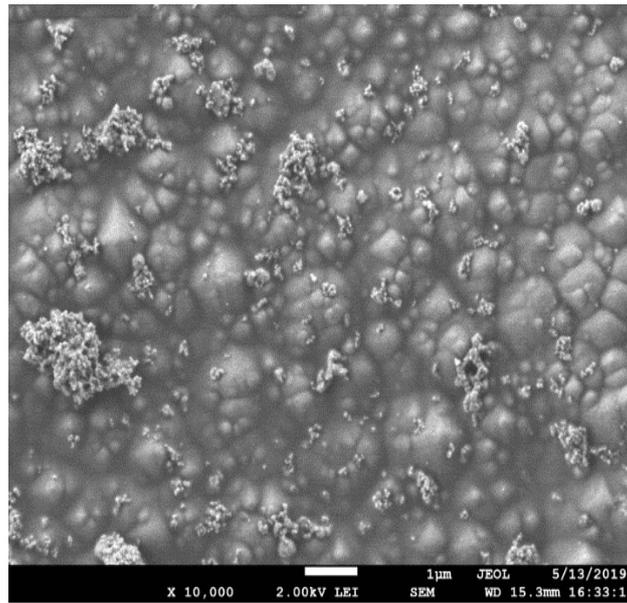


Figure III. 19: image MEB d'une cellule solaire de types SiN_x texturé en pyramides avec dépôt de 1% SiC/PVA.

III.4.3.4 La réflexion totale (R%)

La figure (Fig. III.21) représente la réflectivité des couches minces composites PVA/SiC élaborées à différents pourcentages des nanoparticules de SiC déposées sur les substrats en silicium plats en fonction de la longueur d'onde λ (nm). Dans notre travail, nous avons préparé plusieurs substrats en silicium poli miroir de type P (Si-p), on faisant varier le pourcentage des nanoparticules des SiC (0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%) pour but d'optimiser le pourcentage des nanoparticules à employer dans les couches minces composites PVA/SiC.

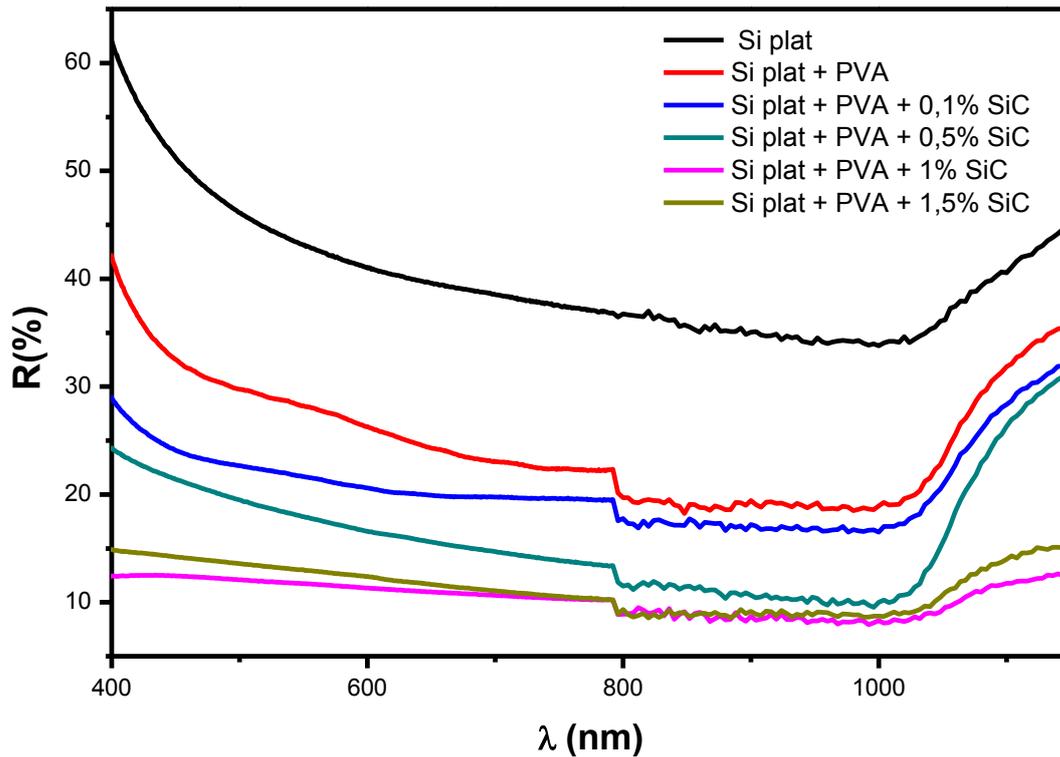


Figure III. 20: Réflectivité des couches minces composites PVA/SiC à différent pourcentage en nanoparticules de SiC déposées sur de substrats en silicium plat.

D'après la figure (**Fig. III.21**) nous pouvons tirer les observations suivantes :

- Nous remarquons une diminution de la réflexion totale (R%) en fonction de pourcentage des nanoparticules déposés sur le substrat
- L'échantillon de 1% de np-SiC-PVA présente la meilleure réduction de la réflexion jusqu'à 12.2 % en comparaison avec l'échantillon sans dépôt des np-SiC-PVA qui présente une valeur de réflexion très élevée qui atteint les 62%
- Nous remarquons aussi que pour ce qui concerne la couche minces à 1.5% de np-SiC-PVA, la réflexion est légèrement supérieure à celle de 1%.
- On observe une réduction maximale de la réflexion de l'ordre de 9% pour les deux échantillons 1% np-SiC-PVA et 1.5% np-SiC-PVA, de même, cette diminution de la réflexion reste constante dans toute la gamme de longueur d'ondes compris entre 800 nm et 1000 nm.

La figure suivante (**Fig.III.22**) représente la réflectivité des différents types de substrats en silicium (plat, nanofils, pyramides et les structures en double texturisation (pyramides + nanofils) en fonction de la longueur d'onde λ (nm). d'après cette figure nous pouvons citer les observations suivantes :

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

- Nous remarquons une réduction minimale de la réflexion des structures en double texturisation de l'ordre de 5%
- Nous observons aussi une légère augmentation de la réflexion des nanofils en silicium à 18 %
- Les substrats texturés en surface pyramidales présentent une réduction de la réflexion de l'ordre de 22 % à $\lambda = 700$ nm.
- On observe une augmentation maximale de la réflexion de silicium plat de 62%.

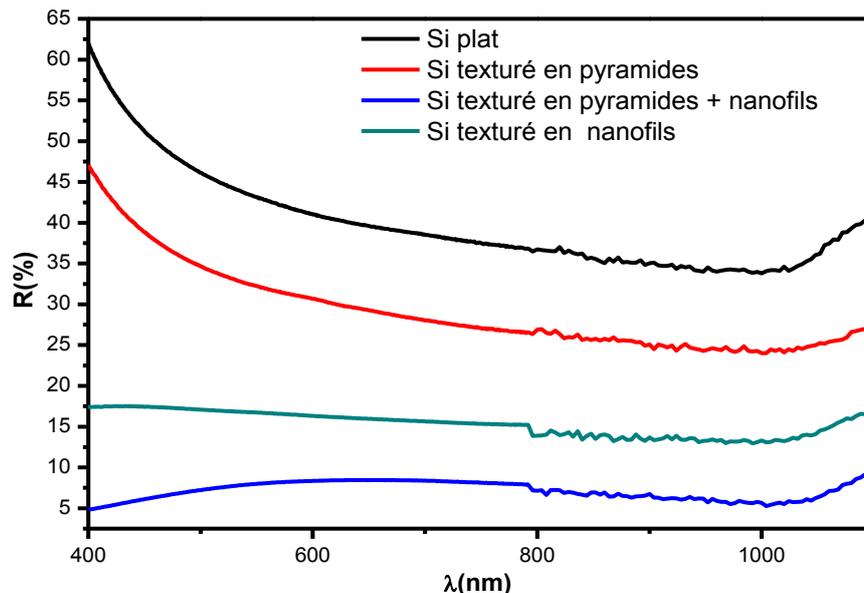


Figure III. 21: Réflectivité des différents types de substrats en silicium sans dépôt.

La figure (**Fig. III.23**) ci-après représente la réflectivité des couches minces composites PVA/SiC à 1% de nanoparticules de SiC déposées sur différents types de substrats en silicium en fonction de la longueur d'onde comprises entre 400-1100 nm.

D'après la figure ci-après (**Fig. III.23**), nous observons :

- Une diminution maximale de la réflexion $R=2$ % des substrats en double texturisation (pyramides + nanofils en silicium) après dépôt de la couche mince composite PVA/1% SiC.
- Une réduction de la réflexion $R=4$ % des structures pyramidales après dépôt de 1% de np-SiC/PVA
- Réduction de la réflectance à l'ordre de 16% dans le cas de silicium plat à 1% de np-SiC/PVA.

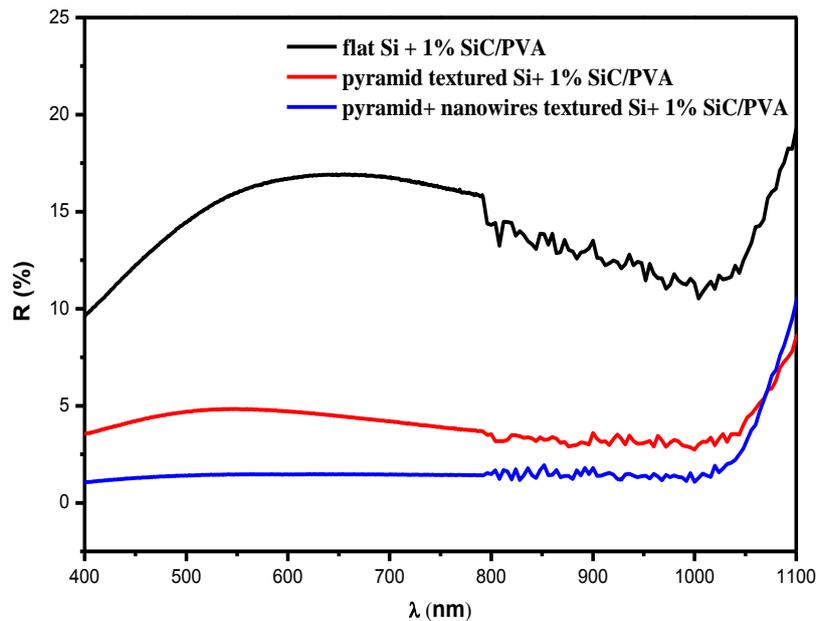


Figure III. 22: Réflectivité des couches minces composites PVA/SiC à 1% de nanoparticules de SiC déposées sur de différents types de substrats en silicium.

D'après la littérature et d'un point de vue optique, la structure à base de nanofils diminue tout d'abord les pertes liées à la réflexion en comparaison des structures de silicium plan. En effet, les nanofils présentent un indice de réfraction intermédiaire entre le matériau semiconducteur utilisé et l'air [42]. Les structures pyramidales ont aussi la propriété de réduire la réflexion de la lumière grâce à la surfaces rigoureuse, ceci évite une réflexion de la lumière à la surface de la cellule qui peut atteindre, dans les cellules sans couche antireflet [43]. Les nanofils ou nanopyramides sont d'ailleurs souvent utilisés comme couche antireflet dans les cellules solaires [44,45]. Cette structure permet également un « piégeage optique ». En effet, le réseau de nanofils et le réseau hybrides (nanofils + nanopyramides) permettent de créer des interférences et des réflexions multiples qui « piègent » l'onde électromagnétique et favorise donc l'absorption des photons [46].

Conclusion

Les nanoparticules β -SiC ont été facilement synthétisées par la méthode sol-gel, en respectant certaines conditions de recuit. Leurs application dans la conversion d'ondes comme étant des nanoparticules luminescentes est très bénéfique. La variation de pourcentage des nanoparticules de SiC est pour but d'optimiser le meilleur dosage en nanoparticules de SiC, bien évident que le dosage de 1% de SiC a donné meilleurs résultats, donc au-delà de cette quantité de SiC on n'aura pas une grande différence dans les résultats.

References

- [1] Audrey Caumont-Potdevin. “Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres”. Sciences des Matériaux Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Soutenue le 5 juin 2007. Tel-00718049f.
- [2] K. Sujirote, P. Leangsuwan, (2003) “Silicon carbide formation from pretreated rice husks”. *Journal of materials science* 38, p.4739 – 4744.
- [3] M. Taghavi, E. Ghasemi, and A. Monshi, (2014) “Synthesis of SiC nanofibers via carbothermal method using different carbon sources”. *Journal of Ceramic Processing Research*. 15(4), pp. 242-245.
- [4] H. Nosrati, N. Ehsani, M. Nemati and A. Samariha, (2012) “Changing pH to Improve Efficiency of SiC Nano- Particles Produced by Chemical Method”. *Middle-East Journal of Scientific Research* 12 (9): 1250-1253.
- [5] KA. Gonchar, VY. Kitaeva, GA. Zharik, AA. Eliseev, LA. Osminkina, (2019) “Structural and optical properties of silicon nanowire arrays fabricated by metal assisted chemical etching with ammonium fluoride”. *Front Chem* 6, 653.
- [6] Schmidt MS, Hübner J, Boisen A (2012) “Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy”. *Adv Mater* 24:11–OP18.
- [7] G. Nagaraju, G. T. Chandrappa et J. Livage, (2008) “Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods”, *Bull Mater Sci* 31,367.
- [8] RS. Bonilla, PR. Wilshaw, (2014) “A technique for field effect surface passivation for silicon solar cells”. *Appl Phys Lett* 104:232903.
- [9] Chen YJ, Li JB, Han YS, Dai JH, (2002) “Self-assembly of Si and SiO_x nanostructures”. *J Mater Sci Lett* 21,175.
- [10] Sekhar PK, Ramgir NS, Joshi RK, Bhansali S (2008) “Selective growth of silica nanowires using an Au catalyst for optical recognition of interleukin10”. *Nanotechnology* 19, 245502.
- [11] Ishihara, S., Tanaka, H., & Nishimura, T. (2006). Synthesis of silicon carbide powders from fumed silica powder and phenolic resin. *Journal of materials research*, 21(5), 1167-1174.
- [12] Richards, B. S. (2006). Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar energy materials and solar cells*, 90(15), 2329-2337.
- [13] O. Saur, J. Travert, J. C. Lavalley, et N. Sheppard, (1973) “Détermination de l'anharmonicité de la vibration de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ ”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 29(2), 243–252.
- [14] Shipra Pandey, Shiv K. Pandey, VyomParashar, G. K. Mehrotra et Avinash C. Pandey (2011), “Ag/PVA nanocomposites: optical and thermal dimensions” *J. Mater. Chem.*, 21 17154–17159.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

- [15] Abdullah, O. G., Aziz, B. K., & Hussien, S. A. (2013). "Optical characterization of polyvinyl alcohol-ammonium Nitrate polymer electrolytes films". *Chemistry and Materials Research*, 3(9), 84-90.
- [16] R. Das, et S. Pandey, (2011) "Comparison of optical properties of bulk and nano crystalline thin films of CdS using different precursors", *International Journal of Material Science* 1(1) 35-40.
- [17] A.N. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, V. Keller, (2013) " β -SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification". *Catalysis Today*. 209 13-20.
- [18] Jessica Mollicone : "fonctionnalisation de supports de sic par imprégnation de sols et/ou de suspensions en vue d'améliorer les rendements de conversion d'échangeurs solaires ». Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, soutenue le 30 novembre 2015.
- [19] Mehran Rafiee, Subhash Chandra, Hind Ahmed, Sarah J. McCormack, (2019) "An overview of various configurations of Luminescent Solar Concentrators for photovoltaic applications" *Optical Materials* 91 212–227.
- [20] Nikolaidou, K., Sarang, S., Hoffman, C., Mendewala, B., Ishihara, H., Jennifer Q. Lu, B. Ilan, V. Tung et S. Ghosh, (2016) "Hybrid Perovskite Thin Films as Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators. *Advanced Optical Materials*, 4(12), 2126–2132.
- [21] Jérémy Barbé : "Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques" Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, soutenue Le 26 septembre 2013.
- [22] Belloul Aicha Imene et Aougbikhadidja "Elaboration et caractérisation de Polyaniline (PANI) dopé sur des couches minces de carbure de silicium amorphe". Mémoire de master II à l'université de M'hamed Bougara de Boumerdes. Soutenu le 26 Juin 2016.
- [23] F. M. Ross,* J. Tersoff and M. C. Reuter, (2005) "Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires", *PRL* 95, 146104.
- [24] Fabrice Oehler : "Stage de Master Recherche 2eme année: Croissance et Caractérisation de Nanofils de Silicium". Ecole Normale Supérieure de Lyon Université Claude Bernad Lyon 1 Avril – Juillet 2007.
- [25] Thomas David : "Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse". Thèse de doctorat l'université Joseph Fourier - Grenoble1 soutenue le 20 novembre 2008.
- [26] David Kohen : "Etude des nanofils de silicium et de leur intégration dans des systèmes de récupération d'énergie photovoltaïque". Thèse de doctorat l'université Grenoble, soutenue le 19 Septembre 2012.
- [27] May CHOUËIB : "Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ". Thèse de doctorat l'Université Claude Bernard - Lyon 1soutenue le 24 Juillet 2009.
- [28] A.A.Druzhinin, V.Y.Yerokhou, S.I.Nichalo, O.Y.Ostapiv, (2018) "Development of anti-reflecting surfaces based on Si micropyramids and wet-chemically etched Si nanowire arrays". 1027- 5495. *Functional Materials*, 25 (4), p 675-680.

Chapitre III : Couches de conversion d'ondes à base de nanoparticules de 3C-SiC synthétisées par sol-gel

- [29] Bonilla, R.S. and P.R. Wilshaw, (2014) "A technique for field effect surface passivation for silicon solar cells". *Applied Physics Letters*. 104(23): p. 232903.
- [30] Schmidt, M.S., J. Hübner, and A. Boisen, (2012) "Large Area Fabrication of Leaning Silicon Nanopillars for Surface Enhanced Raman Spectroscopy". *Advanced Materials*, 24(10): p. OP11-OP18.
- [31] G. Nagaraju, G. T. Chandrappa et J. Livage, (2008) "Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods". *Bull. Mater. Sci.* 31(3), p.367– 371.
- [32] Chen, Y. J., Li, J. B., Han, Y. S., & Dai, J. H, (2002) "Self assembly of Si and SiO_x nanostructures". *Journal of Materials Science Letters*, 21(2), 175–177.
- [33] P.k Sekhar, N.S Ramgir, R.K Joshi et S. Bhansali, (2008) "Selective growth of silica nanowires using an Au catalyst for optical recognition of interleukin".-10. *Nanotechnology*, 19(24), 245502.
- [34] Kirill A. Gonchar, Veronika Y. Kitaeva, George A. Zharik, Andrei A. Eliseev and Liubov A. Osminkina, (2019) "Structural and Optical Properties of Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Metal Assisted Chemical Etching With Ammonium Fluoride". *Frontiers in Chemistry*. January 6-653.
- [35] Peng, K.Q. and S.T. Lee (2011) "Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion". *Advanced Materials*, 2011. 23(2): 198-215.
- [36] Kaci. S, Rahmoune. R, Boukezzata. A, Boudiaf. Y, Bozetine. I, Keffous. A, Talbi. L, Ouadah. Y; Benfadel. K, Manseri, A. Achacha, S, Cheraga. H, Guerbus. L, (2019). Study of the Effect of Luminescence Down-Shifting on Silicon Solar Cells with SiC Based Composite as Optical Windows Layer. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*,14(7), 1002-1009.
- [37] F. A. Adeboye : "On the Effect of Surface Texture and Nanoscale Surface Oxides on the Optical and Mechanical Properties of Silicon Single Crystals and MEMS Thin films". Thèse de doctorat, African University of Science and Technology, Abuja, Nigeria, Novembre 2015. Fashina Adebayo Adeboye no. 70078.
- [38] Y. Si Ahmed, T. Hadjersi and R. Chaoui, (2015) "Fabrication of Pyramid/Nanowire Binary Structure on n- Type Silicon Using Chemical Etching" Special issue of the 2nd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2015).
- [39] Hongjie Lv, Honglie Shen, Ye Jiang, Chao Gao, Han Zhao, Jiren Yuan, (2012) "Porouspyramids structured silicon surface with low reflectance over a broad band by electrochemical etching», *Applied Surface Science* 258 5451– 5454.
- [40] F. Toor, H. M. Branz, M. R. Page, K. M. Jones, and H. C. Yuan, (2011) "Multi-scale surface texture to improve blue response of nanoporous black silicon solar cells» *Appl. Phys. Lett.* 99, 103501.
- [41] R. S. Davidsen , J. Ormstrup, M. L. Ommen , P. E. Larsen, M. S. Schmidt, A. Boisen, Ø. Nordseth, O. Hansen, (2015) "Angle resolved characterization of nanostructured and conventionally textured silicon solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 140: p. 134-140.
- [42] N. Wehkampa, A. Fella, J. Bartsch, F. Granek (2012) "Laser Chemical Metal Deposition for Silicon Solar Cell Metallization». *Energy Procedia* 21 47 – 57.

- [43] Sahoo KC, Li Y and Chang EY, (2009) “Numerical calculation of the reflectance of sub-wavelength structures on silicon nitride for solar cell application ». *Comput Phys Commun* 180: 1721–1729.
- [44] Y. Larionova, M. Turcu, S. Reiter, R. Brendel, D. Tetzlaff, J. Kruegener, T. Wietler, U. Hooehne, J.-D. Kaehler, R. Peibst, (2017) “On the recombination behavior of p+-type polysilicon on oxide junctions deposited by different methods on textured and planar surfaces», *Phys. Status Solidi A* 214, 8, 1700058.
- [45] N. Wöhrle, J. Greulich, C. Schwab, M. Glatthaar, S. Rein, (2013) “A predictive optical simulation model for the rear-surface roughness of passivated silicon solar cells», *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3 175-182.
- [46] Y. Li, Z. Li, Y. Zhao, A. Lennon, (2012) “Modelling of light trapping in acidic-textured multicrystalline silicon wafers », *International Journal of Photoenergy*.

Chapitre IV :

**Application des composites SiC/PVA comme couches LDS,
pour cellules solaire (étude comparative des propriétés photoélectriques)**

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'application photovoltaïque en utilisant les deux types de nanoparticules de carbure de silicium (6H-SiC) porosifiées et les nanoparticules de β -SiC élaborées. Des couches minces composites à base de 6H-SiC et de 1%-3C-SiC sont déposées sur une cellule solaire à base de silicium monocristallin, afin d'assurer la conversion des courtes longueurs d'ondes en longueurs d'ondes visibles exploitant la propriété de photoluminescence des particules de SiC précédemment préparées. Les couches minces composites, communément appelées LDS pour « Layer Down Shifting », sont ainsi déposées sur la surface des cellules solaires. Les étapes de fabrication de ces cellules solaires sont brièvement détaillées dans ce chapitre.

Les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques sont évaluées à partir de la mesure de la variation du courant en fonction de la tension appliquée. Nous avons étudié la caractéristique (I-V) d'une cellule sous obscurité, puis sous éclairage, utilisant une lampe ultra-violet "UV" et sous lumière blanche, toute en se basant sur le principe de la photodiode, une cellule photovoltaïque (aussi appelée souvent pile solaire) se comporte comme un générateur de courant en présence de lumière [1, 2].

IV.2 Fabrication de la cellule solaire

La cellule solaire utilisée dans cette étude est une cellule solaire standard, c'est-à-dire, fabriquée à base de silicium monocristallin et constituée d'une seule jonction P-N. Cette cellule est fabriquée au CRTSE, utilisant des dispositifs et bâtis déployés pour la conception des cellules solaires. Les étapes de fabrication de la cellule sont énumérées, par ordre chronologique, pour aboutir à une cellule solaire standard.

IV.2.1 Texturation du silicium

Les plaquettes de silicium Cz Si(100) utilisées sont de type « polie basique ». La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Dans cette étude, nous avons suivi la méthode de Marrero modifiée, dans laquelle, le mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ a été utilisé comme solution de texturation de ces plaquettes. Les paramètres optimaux suivis sont comme suit : 20% en poids de Na_2CO_3 et d'eau désionisée à 95°C, pendant 20 minutes pour obtenir une réflexion minimale.

- **Uniformité de la texturisation**

Afin de vérifier l'uniformité de la texturisation réalisée sur les plaquettes de silicium étudiées, nous avons procédé à la mesure des résistances superficielles (Ω/cm^2) de la plaquette ainsi texturisées moyennant « la quatre pointes ». Les résultats du mapping sont donnés dans la **Figure IV.1**.

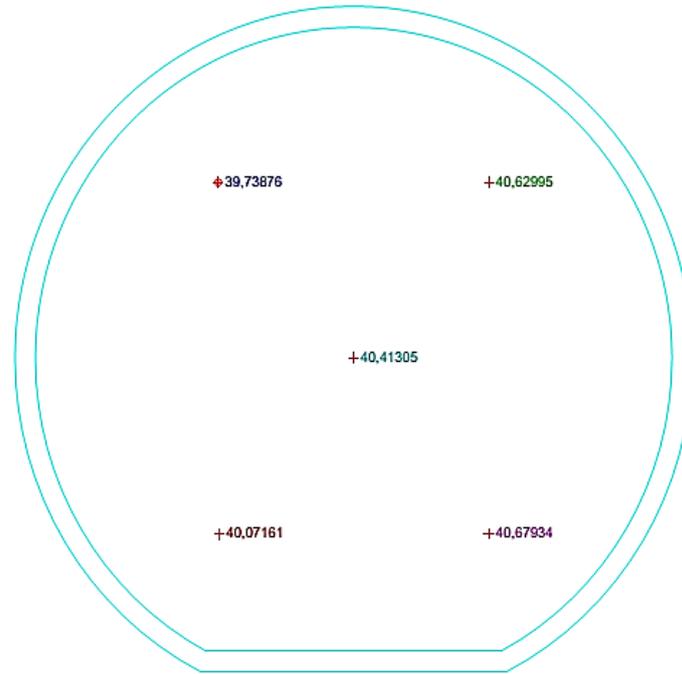


Figure IV.1: Mesures des R carrées pour une surface de silicium texturisée.

D'après, les résultats du mapping, nous constatons une bonne uniformité de la texturisation de la surface, les valeurs obtenues dépendent de la forme et de la dispersion des pyramides qui changent d'une plaquette à une autre.

➤ **Effet de la texturisation sur la réflectance R(%)**

La **Figure IV.2** ci-après présente la réflectance totale R(%) des deux types de substrats utilisés dans cette partie de travail.

La réflectance du substrat en Si texturé est réduite considérablement par rapport au substrat Si sans texturisation, cette réduction de la réflectance est sur toute la gamme de longueurs d'onde, ce qui montre l'importance de la texturisation dans la réduction des pertes optiques liées à la réflexion. D'après, la **Figure IV.2**, une réduction de la réflectance a été obtenue passant de 61% à 26% pour une surface de silicium texturisée.

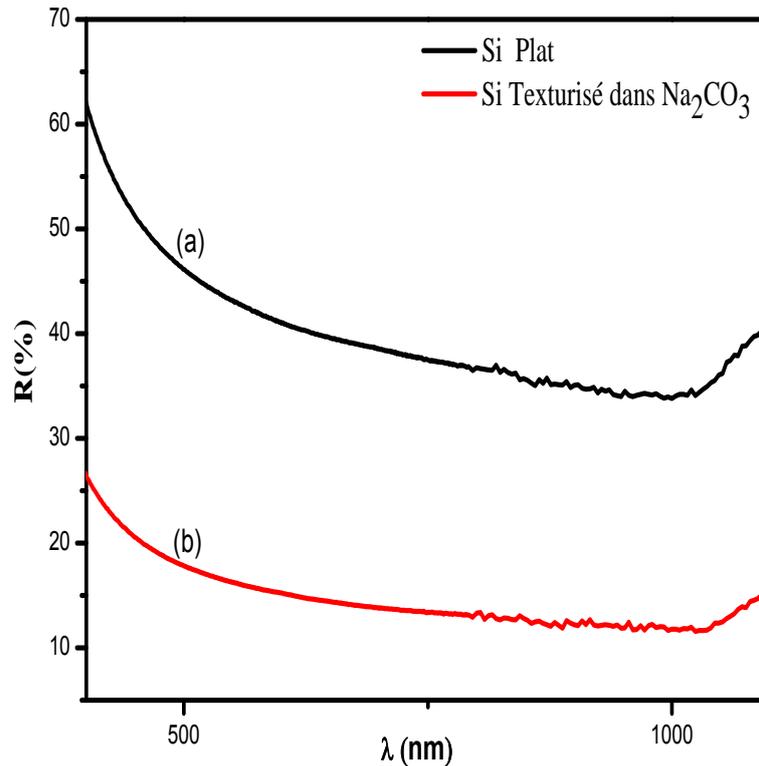


Figure IV.2: Spectres de réflectance des plaquettes de Silicium p-Cz, (a) : sans texturation et (b) : après texturisation dans la solution de Na_2CO_3 .

IV.2.2 Formation de la jonction P-N

Les plaquettes sont soumis à un traitement thermique ($T \sim 850 - 900^\circ\text{C}$) visant à diffuser en surface un élément donneur d'électron (phosphore), pour former l'émetteur n^+/p . La diffusion du phosphore se fait par voie gazeuse, en utilisant un précurseur liquide, le POCl_3 , dans un four LYDOP « SEMCO ».

IV.2.3 Passivation par nitruration

Dans l'industrie photovoltaïque, le nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x:\text{H}$ est couramment utilisé pour réaliser la couche antireflet et la couche de passivation de la face avant. Dans le but de réduire la réflectivité de la face avant des cellules réalisées, une couche antireflet de $\text{SiN}_x:\text{H}$ a été déposée sur la surface de la cellule précédemment texturisée. Des améliorations optiques sont nettement observées (voir la **Figure IV.3**), engendrées par la texturisation et la passivation par $\text{SiN}_x:\text{H}$. L'étape de passivation ainsi faite nous permet de prédire que les cellules que nous envisageons la conception auront de bonnes performances.

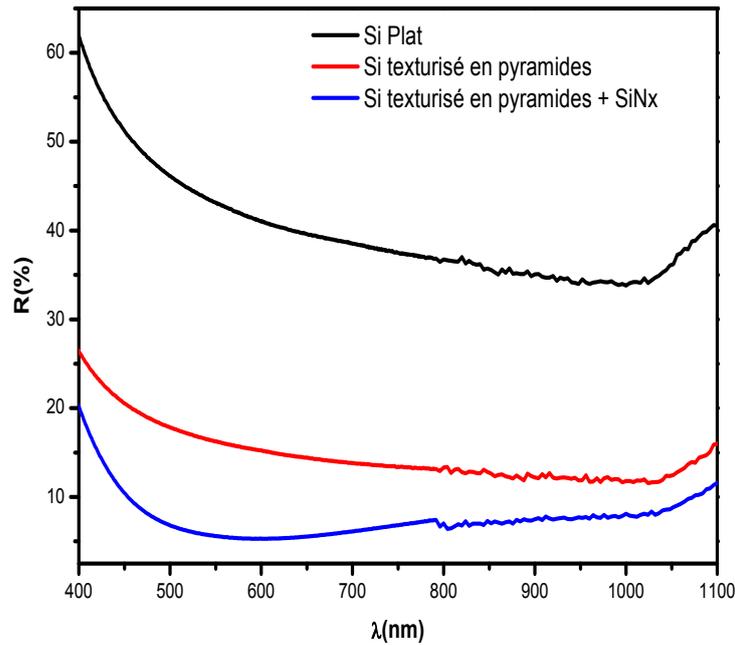


Figure IV.3: Spectres de réflectance des plaquettes de Silicium p-Cz, (a) : avant passivation par SiNx:H et (b) : après passivation par SiNx:H.

IV.2.4 Métallisation : Dépôt des contacts avant et arrière

La métallisation constitue la dernière étape technologique de conception d'une cellule photovoltaïque. Elle concerne le dépôt de contacts métalliques en face avant et arrière de ladite cellule afin de récolter le courant électrique engendré par l'absorption des photons par la surface ainsi texturisée et passivée des plaquettes de silicium. Nous avons préféré résumer cette étape en photos qui ont été prises après la métallisation de nos plaquettes de silicium. Nous tenons à noter que toutes les étapes entreprises jusqu'ici réalisées au CRTSE.

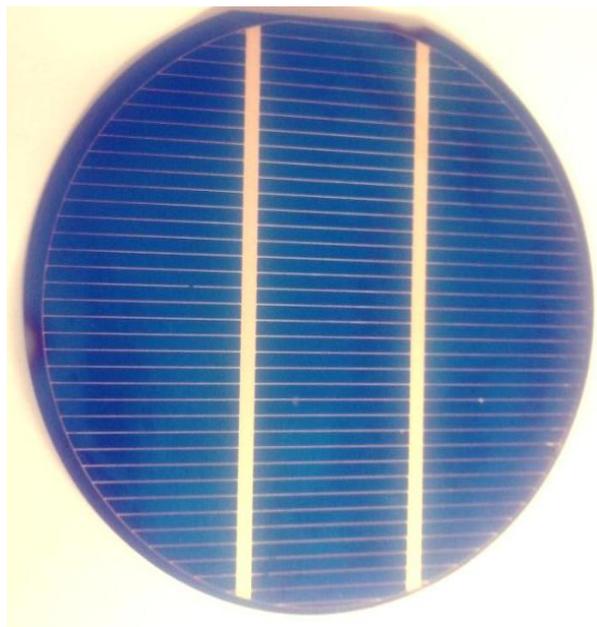


Figure IV.4 : Image de la cellule solaire élaborée.

IV.3 Propriétés électriques des cellules solaires : Mesures (I-V)

Dans notre étude, les mesures photoélectriques ont été réalisées avec un potentiostat VMP3, à température ambiante (voir Fig. IV.5). Nous avons utilisé lampe Xenon de puissance 75 W, placée à 10 cm de la cellule solaire, sa luminosité est de $75 / (4\pi \times 10^2) \text{ W / cm}^2 = 0,06 \text{ W / cm}^2$.

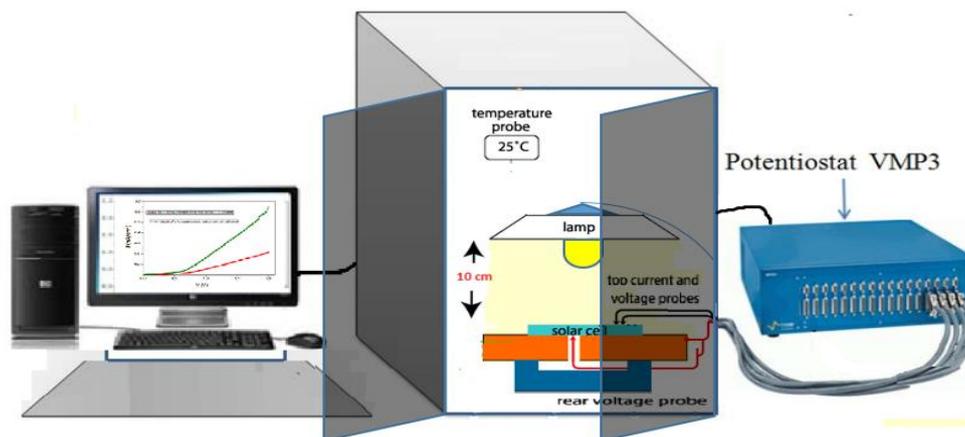


Figure IV.5: Schématisation de la caractérisation I-V.

Les propriétés photoélectriques des deux cellules solaires la première a été recouverte d'une couche LDS à base de PVA/SiC-6H, dont la poudre de SiC a subi un traitement par gravure photochimique dans une solution $\text{HF/K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sous lumière UV de longueur d'onde 254 nm, pendant 40 min à $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Notons que les couches minces LDS ont été déposées par la méthode « spin coating ». La deuxième cellule solaire a été recouverte par une couche LDS à base de PVA / SiC-3C. Le choix de ces deux dépôts est basé sur les résultats de reflectance et de photoluminescence précédemment obtenus, sur la base des meilleurs variantes chacun dans sa gamme.

Dans cette étude, on désigne le dépôt de la couche LDS par α -SiC/PVA pour le type élaboré à partir de poudre de SiC-6H et par β -SiC/PVA pour le deuxième type élaboré à partir de la poudre de 3C-SiC. L'étude des propriétés électriques a été effectuée en mesurant les densité de courant-tension (J-V), réalisées dans la gamme de potentiel [-2V ; +2V], dans le cas de la cellule recouverte par α -SiC/PVA et dans la gamme de potentiel [-1V ; +1V], dans le cas de la cellule revêtue par β -SiC/PVA. Pour chaque cellule solaire étudiée, deux quart (1/4) de plaquettes ont été utilisés, le choix d'échantillons de même géométrie (même surface) nous permet de faire aisément la comparaison entre les résultats obtenus lors de la mesure des J-V pour l'échantillon sans dépôt et l'autre avec dépôt (Fig.IV.6 (a) et (b)).

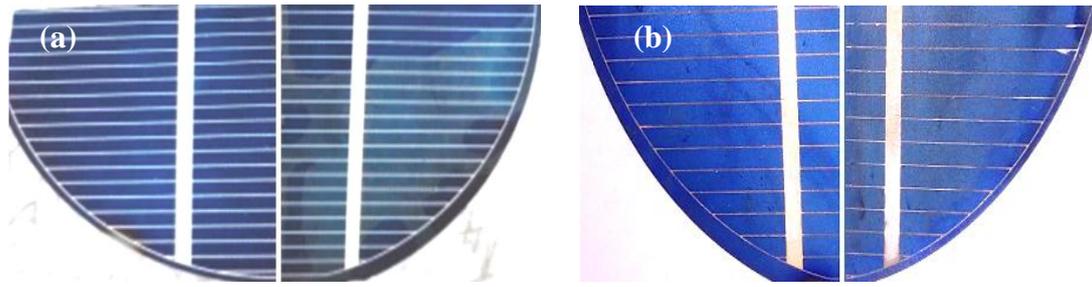


Figure IV.6: Photos de deux quarts d'une cellule solaire, (a) sans et avec dépôt d'une couche LDS α -SiC/PVA et (b) sans et avec dépôt d'une couche LDS β -SiC/PVA.

IV.3.1 Mesures (J-V) sous obscurité

IV.3.1.1 Cas de la couche mince LDS à base de β -SiC

Les caractéristiques densité de courant-tension de la cellule solaire étudiée sous obscurité sont illustrées dans les Figures (Fig. IV.7) et (Fig. IV.8). Nous remarquons que la courbe densité de courant (J) – tension (V) correspond à un comportement non linéaire et que les valeurs de J (A/cm^2) augmentent de façon exponentielle avec l'augmentation de la tension de polarisation directe [3].

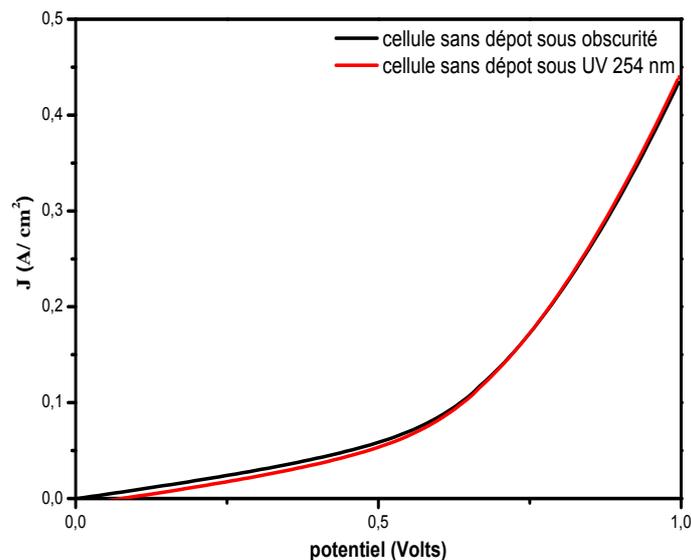


Figure IV.7: Variation densité de courant-tension de la cellule solaire sans LDS sous obscurité et sous lumière U.V.

La variation de la densité de courant d'obscurité typique de la cellule solaire sans LDS, en fonction de la tension de polarisation appliquée, est donné dans la Fig.IV.7. On remarque un bon décalage de la densité de courant d'obscurité avant et après dépôt de la couche LDS et qui passe par l'origine démontrant ainsi un comportement typique d'une photodiode idéale. et Nous avons aussi observé que la courbe (J-V) sous lumière UV présente un léger décalage par

rapport à celle enregistrée sous obscurité pour le même échantillon. Nous remarquons que l'éclairage de la cellule avec la lumière noire (illumination U.V) ne provoque pas une déviation de la courbe (J-V) par rapport à la cellule mise sous obscurité, par contre elles sont superposées, ce qui signifie que la lumière UV a un impact significatif sur la cellule solaire [4, 5]. La densité de courant d'obscurité est de 0.44 A/cm^2 à 1 V .

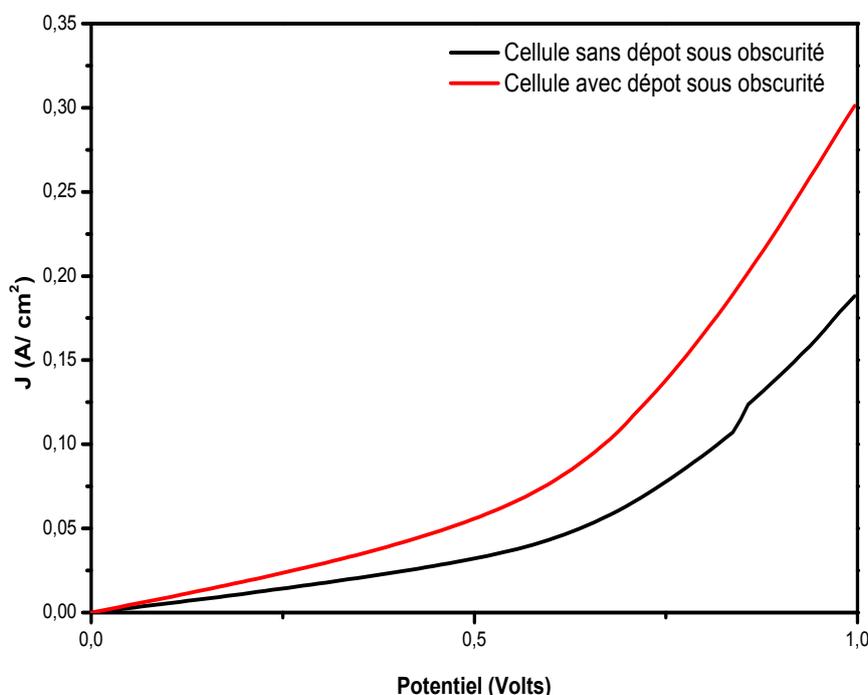


Figure IV.8: Courbes (J-V) d'une cellule solaire sous obscurité, avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC.

La **Figure IV.8** montre les caractéristiques (J-V) d'une cellule solaire sans et avec dépôt LDS à base de β -SiC sous obscurité. L'application de la couche LDS à base de β -SiC sur la cellule solaire a entraîné une augmentation du courant d'obscurité de $0,3 \text{ A}$ par rapport à une cellule solaire sans dépôt à $0,165 \text{ A}$, pour une tension appliquée de 1 V . L'augmentation du courant d'obscurité pour la cellule solaire fabriquée est due à la présence de couches minces de PVA dopées au SiC, qui est utilisée pour obtenir un rendement élevé en explorant leur effet de descente luminescent. Ces caractéristiques dans l'obscurité sont sans aucun doute directement attribuables aux propriétés du film mince composite β -SiC/PVA[6].

IV.3.1. 2 Cas de la couche mince LDS à base de α -SiC

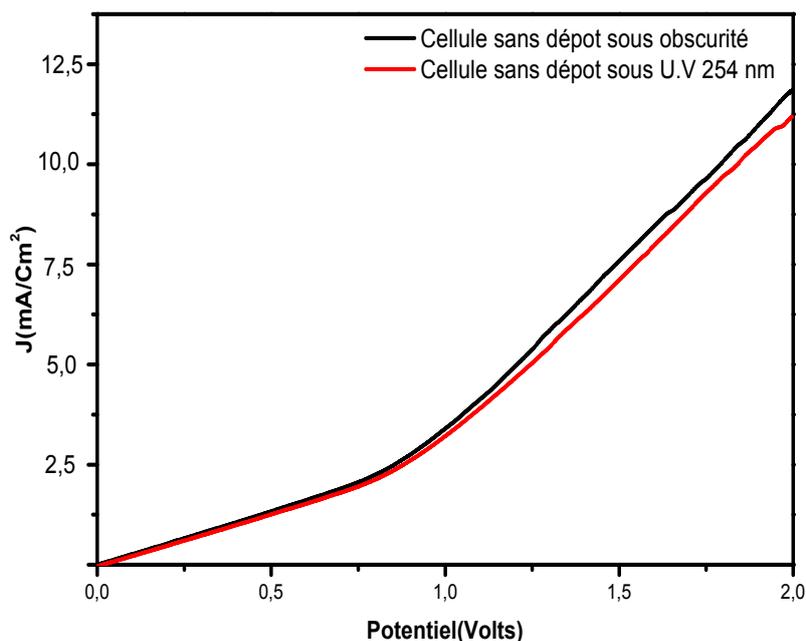


Figure IV. 9: variation courant-tension de la cellule solaire non revêtue sous obscurité et sous lumière U.V.

La **Figure IV.9** montre la densité de courant d'obscurité typique de la cellule solaire non revêtue en fonction de la tension de polarisation appliquée, où la polarisation varie d'une tension nulle à 2 V, pour chaque mesure. La densité de courant est de 3,53 mA / cm² à 1 V, à température ambiante. L'éclairage de la cellule Si non revêtue avec la lumière noire (éclairage UV) ne provoque pas un écart significatif de la courbe (J-V) par rapport à la précédente. Cela signifie que l'impact de la lumière UV sur la cellule solaire non revêtue est négligeable.

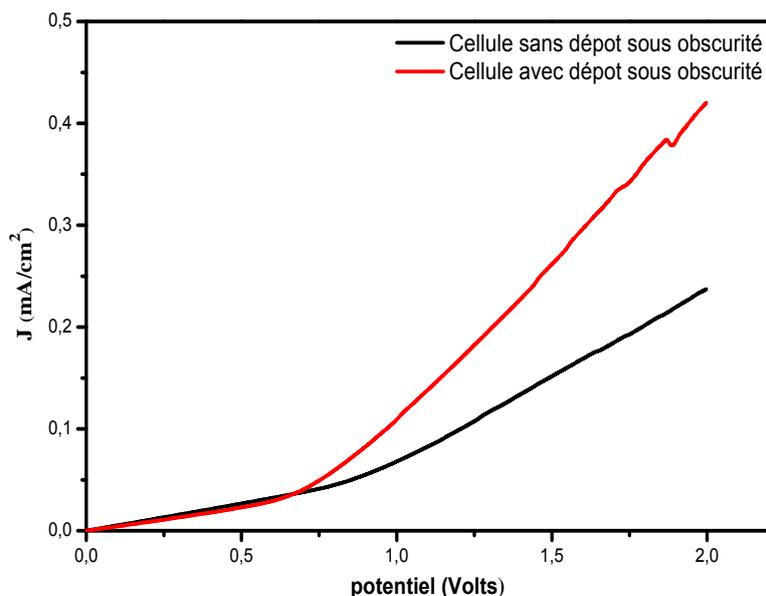


Figure IV. 10 : courbes (I-V) d'une cellule solaire sous obscurité, avec et sans dépôt LDS à base de α -SiC.

La **Figure IV.10** montre les caractéristiques (J-V d'une cellule solaire sans et avec une couche mince LDS à base de α -SiC sous obscurité. L'application de la couche LDS a entraîné une augmentation de la densité de courant d'obscurité de $3,53 \text{ mA/cm}^2$ pour une cellule solaire non revêtue à $12,56 \text{ mA/cm}^2$ pour cellule solaire revêtue pour une tension de 1 V. Cette augmentation du courant d'obscurité est due à la présence de couches de PVA/ α -SiC, qui sont utilisées pour atteindre un rendement élevé, ceci en explorant leur effet de rétrogradage luminescent.

IV.3.2 Mesures (J-V) sous illumination U.V

IV.3.2.1 Cas de la couche mince LDS à base de β -SiC

Les caractéristiques (J-V) montrent un bon comportement photoélectrique typique qui a été observé pour les cellules étudiées (**Fig. IV.11**). Le photocourant généré sous illumination est beaucoup plus élevé. Dans des conditions de polarisation directe, le photocourant provoqué par le revêtement LDS à base de β -SiC sous illumination UV manifestement est supérieur pour une cellule solaire recouverte de 1% β -SiC / PVA, ce qui montre la réponse photocourant des nanoparticules de SiC.

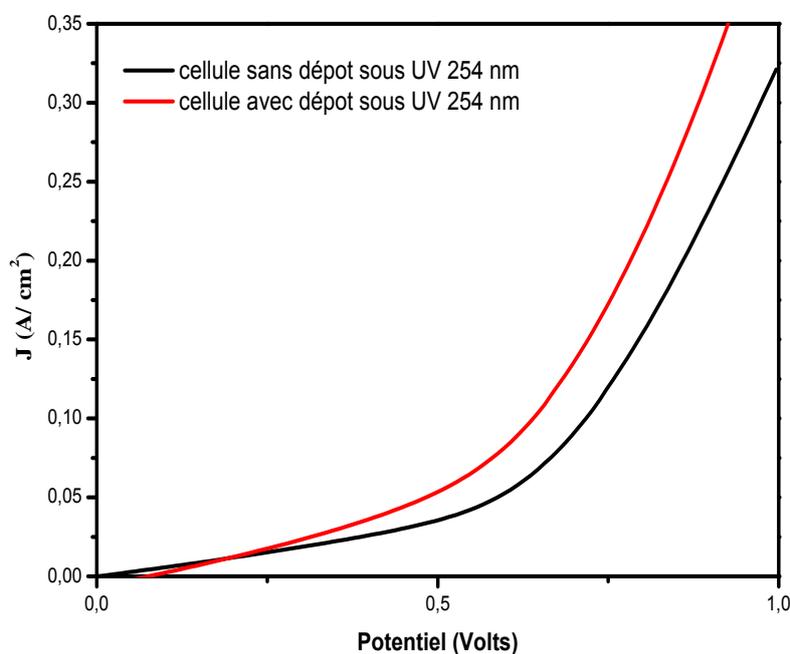


Figure IV. 11 : Courbe (J-V) d'une cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC, illuminé par une lampe U.V à 254 nm.

La **Figure IV.12** montre que la longueur d'onde d'excitation de la lumière UV n'influçait pas sur le comportement électrique de la cellule solaire revêtue par dépôt LDS à base de β -SiC. Les deux courbes sont totalement superposées.

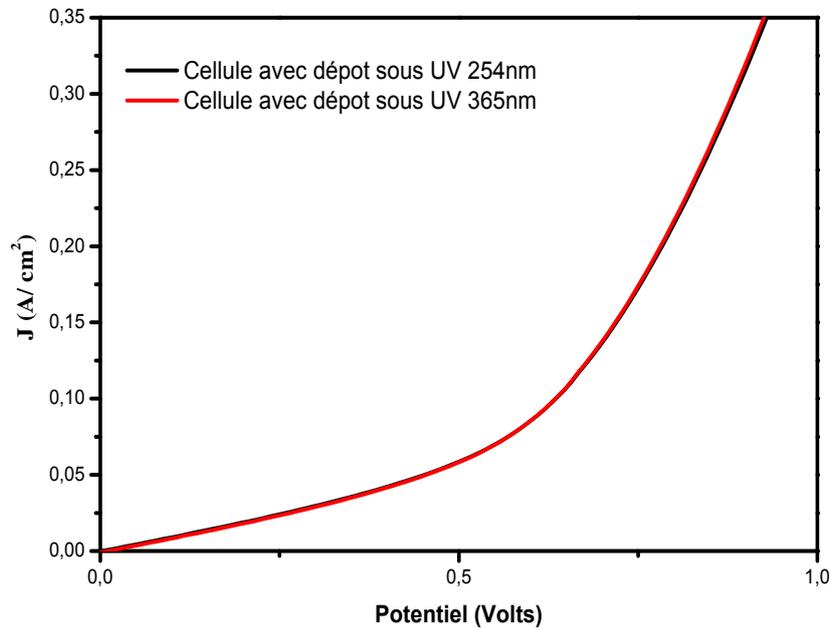


Figure IV. 12: courbe (J-V) d'une cellule solaire avec dépôt LDS à base de β -SiC, illuminé par une lampe U.V à 254 nm et à 365 nm.

IV.3.2.2 Cas de la couche mince LDS à base α -SiC

Les caractéristiques J-V ont été mesurées à l'aide d'une lampe UV. Un bon comportement redresseur et photoélectrique typique a été observé pour le dispositif. Sa densité de photocourant générée sous éclairage est beaucoup plus élevée.

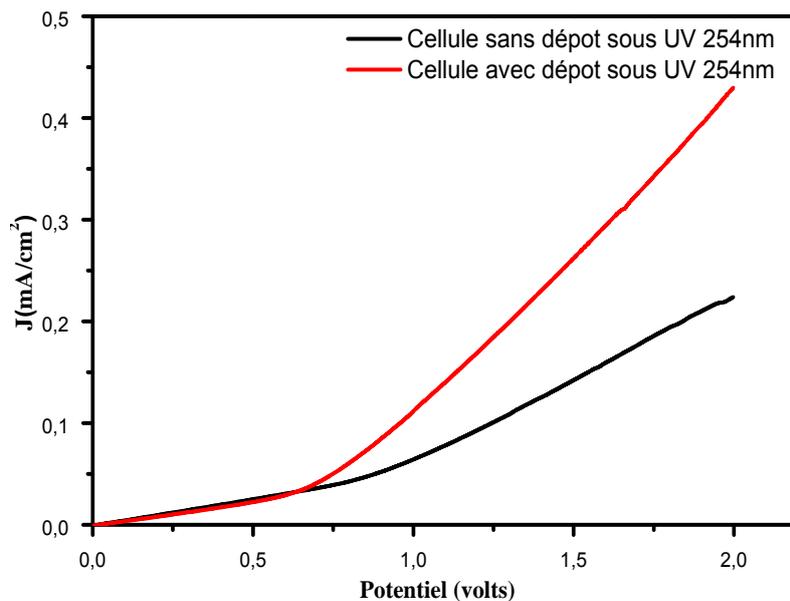


Figure IV. 13: Comparaison des caractéristiques J-V des cellules solaires sans et avec dépôt LDS à base de α -SiC, sous lumière U.V.

Dans des conditions de polarisation directe, le photocourant provoqué par le revêtement LDS à base de α -SiC, la cellule solaire irradiée sous éclairage par une lampe UV était évidemment plus grand que le courant d'obscurité. La **Figure IV.13** montre que, sous éclairage et lorsque la polarisation directe est de 1 V, la densité du photocourant atteint $11,64 \text{ mA/cm}^2$ pour une cellule solaire revêtue de α -SiC / PVA, comparée à $6,43 \text{ mA/cm}^2$, pour le cas d'une cellule solaire non revêtue.

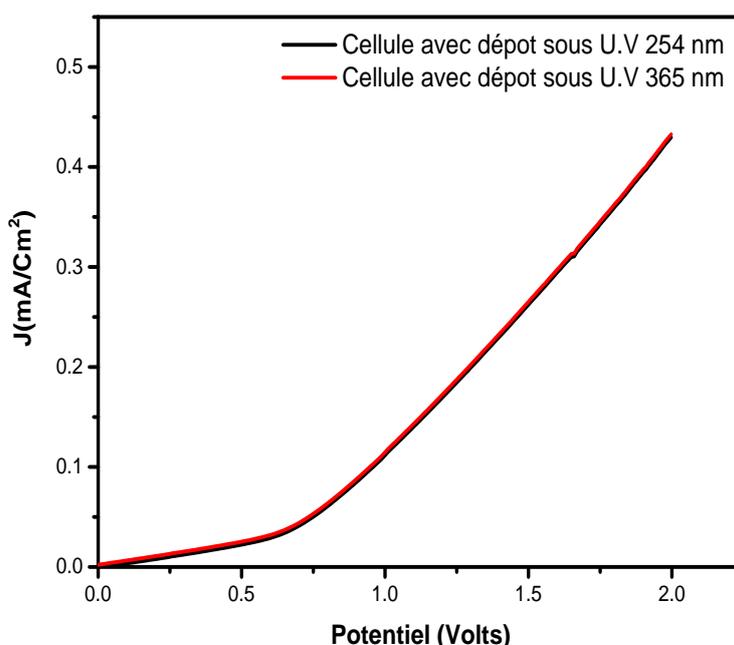


Figure IV. 14:Caractéristiques J-V de la cellule solaire revêtue de LDS à base de α -SiC par rapport aux longueurs d'onde de la lumière UV.

La **Figure IV.14** montre que la longueur d'onde d'excitation de la lumière U.V n'influencait pas sur le comportement électrique de la cellule solaire revêtue par dépôt LDS à base de α -SiC. Les deux courbes sont totalement superposées.

IV.3.3 Mesures (I-V) sous éclairage Lumière blanche

L'efficacité de conversion de puissance (PCE) est l'un des paramètres les plus importants pour caractériser les performances des cellules solaires [7]. Il est défini comme le pourcentage de la puissance maximale par rapport à la puissance incidente. La **Figure IV.15** montre la caractéristique courant – tension (I-V) pour une cellule solaire typique dans l'obscurité et sous éclairage.

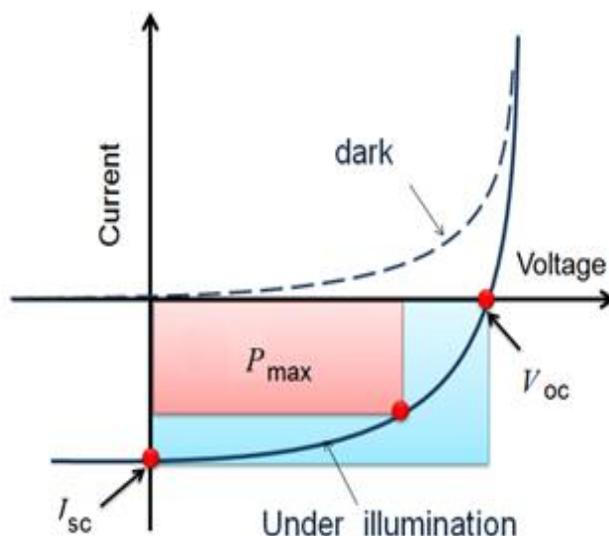


Figure IV. 15: Caractéristique J-V d'une cellule solaire typique dans l'obscurité (ligne pointillée) et sous illumination (ligne pleine). Les paramètres typiques de la cellule solaire tels que le courant de court-circuit J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} et le point de puissance maximale P_m sont illustrés dans le graphique.

Le PCE peut être décrit comme

$$PEC = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{IV(1)}$$

où P_m est le point de puissance maximale, P_{in} est l'intensité de la lumière incidente, J_{sc} est la densité du courant de court-circuit et V_{oc} est la tension en circuit ouvert et FF est le facteur de remplissage, qui est défini comme le rapport de P_m au produit de J_{sc} et V_{oc} .

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{IV(2)}$$

IV.3.3.1 Caractéristique (J-V) de cellule solaire avec couche mince LDS à base de β -SiC

La caractéristique (J-V) montrait que la cellule solaire sans dépôt LDS sous un éclairage par lumière blanche présente un modeste effet photovoltaïque, le photovoltage V_{oc} étant égale à 0,48 V et le courant de court-circuit I_{sc} égal à 0.11 A. L'effet photoélectrique dans la structure est renforcé en raison de la contribution de la couche de conversion d'onde LDS à base de SiC/PVA qui a induit un renforcement de la génération d'électrons au niveau de la région d'appauvrissement de la structure.

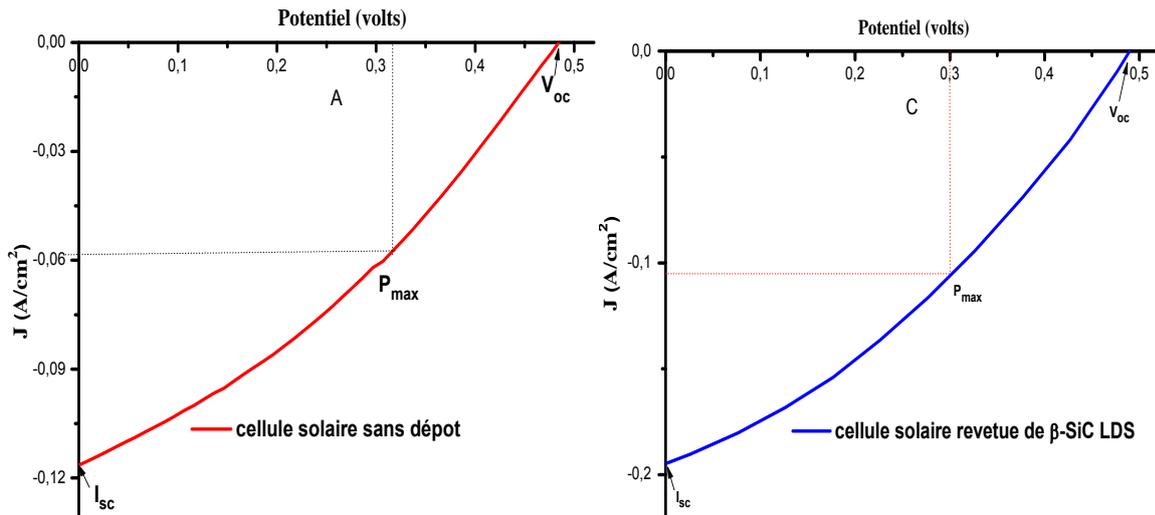


Figure IV. 16: courbe (J-V) d'une cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de β -SiC sous lumière blanche.

La cellule solaire en Si recouvertes de 1%SiC/PVA sous un éclairage blanc a un effet photovoltaïque important, le photovoltage V_{oc} étant égale à 0,48 V et le courant de court-circuit I_{sc} égal à 0,19 mA. L'effet photoélectrique dans la structure est renforcé en raison de la contribution du la couche de conversion d'onde LDS à base de SiC/PVA qui a induit un renforcement de la génération d'électrons au niveau de la région d'appauvrissement de la structure. Après le revêtement d'une cellule en silicium, les courbes (J – V) ont montré une nette augmentation pour V_{oc} et J_{sc} . Les modifications des paramètres ont été immédiatement atteintes après le revêtement en SiC couches de PVA sur la cellule solaire [8].

Tableau IV.1 : paramètres de la cellule solaire avant et après revêtement par la couche LDS PVA- β .SiC.

	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	V_{max} (V)	I_{max} (mA)	FF (%)
Quart d'une cellule solaire de reference	0.11	0.48	0.29	0.064	35.15
Quart d'une cellule solaire avec PVA-3C.SiC	0.119	0.48	0.3	0.106	55.67

IV.3.3.2 Couche mince LDS α -SiC

La caractéristique (J–V) montre que la cellule solaire Si non revêtue sous un éclairage de lampe blanche a un grand effet photovoltaïque avec le photovoltage V_{oc} est égal à 0,56 Volts et la densité de courant de court-circuit J_{sc} égal à 2,64. mA/cm². L'effet photoélectrique dans la structure est amélioré en raison de la contribution du LDS à base de α -SiC/PVA qui a

Chapitre IV: Application des composites SiC/PVA comme couches LDS, pour cellules solaire (étude comparative des propriétés photoélectriques)

induit une amélioration de la génération d'électrons dans la région d'appauvrissement de la structure. Les caractéristiques courant-tension (J-V) obtenues sont illustrées sur la **Figure IV.17**. Après avoir revêtu la cellule de silicium, les courbes (J-V) ont montré une nette augmentation pour V_{oc} et J_{sc} . Les changements de paramètres ont été obtenus. L'augmentation la plus élevée de J_{sc} atteignant $6,41. \text{ mA/cm}^2$, correspondant à une augmentation de l'efficacité de conversion de puissance par rapport à celle de la cellule non revêtue, a été obtenue en incorporant du LDS sur la surface de la cellule. Nous pensons que ces résultats découlent d'une amélioration de l'absorption lumineuse et de la photoréponse.

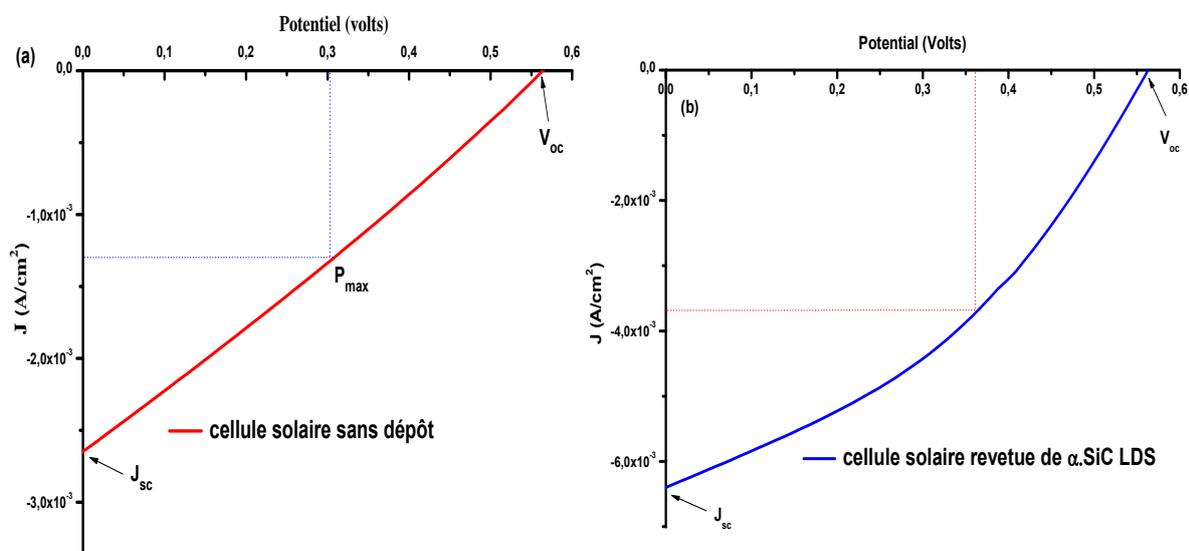


Figure IV.17: Caractérisations courant-tension (I-V) de la cellule solaire avec et sans dépôt LDS à base de α -SiC sous lumière blanche.

Tableau IV.2 : paramètres de la cellule solaire avant et après revêtement par la couche LDS PVA- α .SiC.

	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	V_{max} (V)	I_{max} (mA)	FF (%)
Quart d'une cellule solaire de référence	$2.64 \cdot 10^{-3}$	0.56	0.3	$1.3 \cdot 10^{-3}$	26.37
Quart d'une cellule solaire avec PVA- α H.SiC	$6.41 \cdot 10^{-3}$	0.56	0.362	$3.7 \cdot 10^{-3}$	39.16

IV.4 Caractérisation par EQE

IV.4.1 Couche mince LDS β -SiC

L'étude de l'efficacité quantique externe est effectuée sur une cellule solaire de type SiNx texturé en pyramides sans dépôt et avec dépôt de 1% de la couche composite SiC/PVA, présentée dans la **Figure IV.18**.

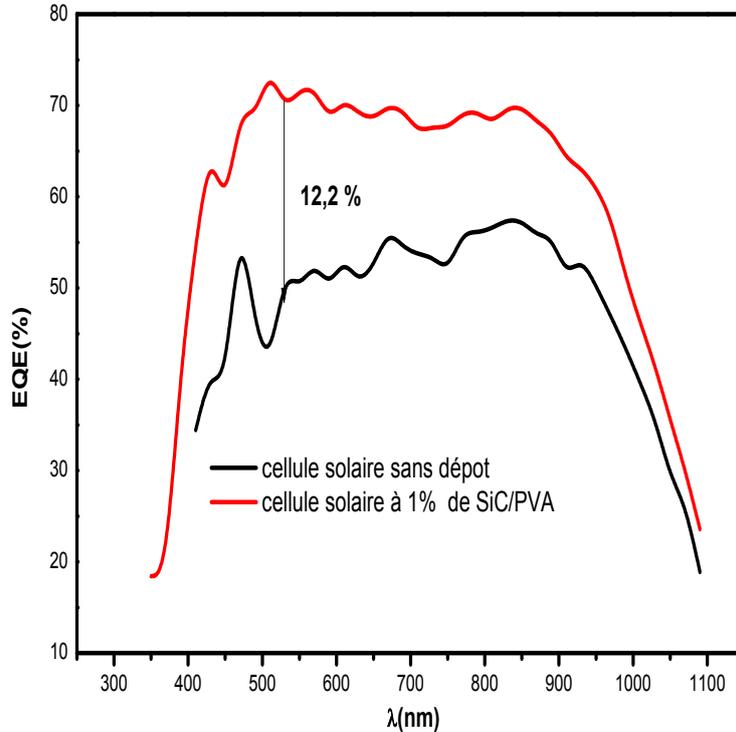


Figure IV.18: Efficacité quantique externe d'une cellule solaire sans dépôt et avec dépôt d'une couche LDS à base de β -SiC/PVA.

Une augmentation de l'EQE a été démontrée pour le cas de la cellule solaire avec dépôt de la couche SiC/PVA à 1% de nanoparticules de SiC, par rapport à celle sans dépôt, cette augmentation est de l'ordre de 12.2% qui confirme les résultats précédemment obtenus et montre aussi que l'incorporation des particules de SiC dans une couche de conversion d'ondes est très bénéfique qui peuvent améliorer les performances de notre cellule solaire [9, 10].

IV.4.2 Couche mince LDS α -SiC

La **Figure IV.19** montre l'efficacité quantique externe (EQE) des deux échantillons étudiés. L'EQE de la cellule solaire à base du silicium monocristallin (c-Si) a montré une très mauvaise réponse optique et donc une faible EQE à des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 525 nm. À ces longueurs d'onde, le EQE augmente pour la cellule revêtue d'une couche

LDS à base de α -SiC. Cette amélioration se produit en raison des photons réémis par les particules de SiC poreux.

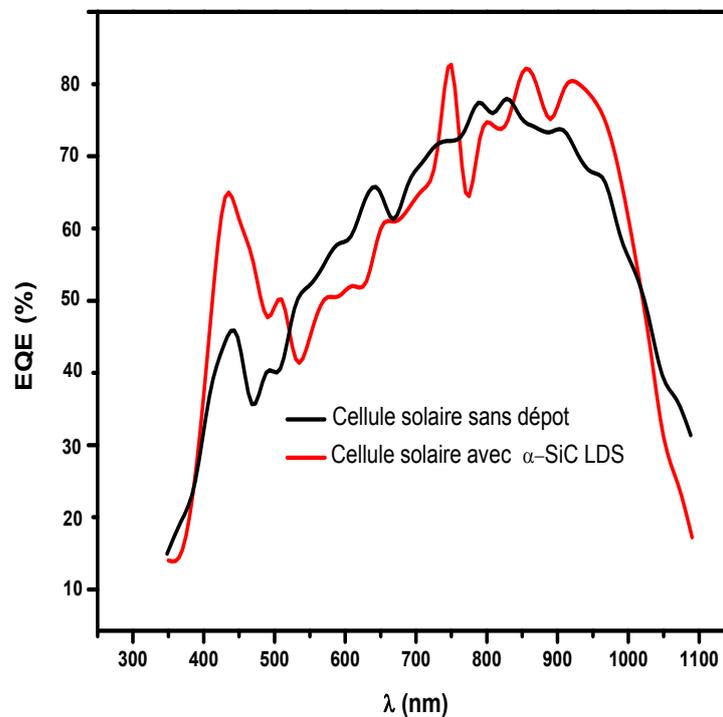


Figure IV.19: Efficacité quantique externe d'une cellule solaire non revêtue et revêtue par couche LDS.

Cependant, des pertes dues à l'auto-absorption et à l'absorption dans la couche LDS à base de SiC peuvent se produire. La perte de bord pourrait être négligée en supposant qu'une émission uniforme provient de tous les angles puisque le faisceau incident est centré sur la cellule. Après avoir considéré toutes ces pertes, on peut interpréter à partir de la **Figure IV.19** que l'amélioration observée dans la valeur de l'EQE est due à l'action de la couche composite LDS à base de SiC, comme prévu. L'augmentation correspondante de l'EQE dans cette plage est due à l'effet de conversion de photoluminescence par lequel la recombinaison de surface du trou a été grandement minimisée.

Dans notre expérience, tous ces phénomènes étaient clairement reflétés dans le graphique EQE de la cellule solaire non revêtue. Cependant, l'ajout de la couche LDS a eu un impact sur la région bleue des spectres d'émission, où la couche mince composite à base de SiC-PVA a émis après excitation à 325 nm comme indiqué dans les mesures PL. Les mesures de l'efficacité quantique externe (EQE) montrent spécifiquement une amélioration marquée de la réponse dans le bleu.

Conclusion

Il a été démontré que les propriétés électriques et optiques des cellules solaires en Si dépendent largement de la couche LDS déposée à base des deux poudres de SiC qui jouent le rôle d'espèces luminescentes dans la couche LDS. La réponse spectrale a été améliorée dans les longueurs d'onde où les photons ont été réémis par les particules de SiC. Une diminution de la réflectance de surface a également été remarquée après un revêtement LDS à base de SiC ce qui permet de supposer que cette couche peut également jouer le rôle d'un revêtement AR. Enfin, ce type de couche peut être utilisé pour minimiser les pertes optiques de la cellule solaire c-Si.

Références

- [1] Shuxin Li, Zhibin Pei, Fei Zhou, Ying Liu, Haibo Hu, Shulin Ji, and Changhui Ye, (2015). “Flexible Si/PEDOT: PSS hybrid solar cells”. *Nano Research*, 8(10), 3141-3149.
- [2] Sharma Manisha, Pudasaini, Pushpa Raj, Ruiz-peda, Francisco, Elam, David, Ayon, Arturo A, (2014) “ Ultra thin, flexible organic–inorganic hybrid solar cells based on silicon Nanowires and PEDOT:PSS”. *ACS applied materials v.6 no.6* pp.4356-4363.
- [3] R.A. Sinton, and A.Cuevas, (2000) “ A Quasi-Steady-State Open-Circuit Voltage Method for Solar Cell Characterization”, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK.
- [4] Winter, S., Friedrich, D., & Gerloff, T. (2010). “Effect of the angle dependence of solar cells on the results of indoor and outdoor calibrations”. In *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* pp. 4304-4306.
- [5] Munawaroh, H., Saputri, L. N. M. Z., Hanif, Q. A., Hidayat, R., & Wahyuningsih, S. (2016). “The co-pigmentation of anthocyanin isolated from mangosteen pericarp (*Garcinia Mangostana* L.) as Natural Dye for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC)”. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 107, No. 1, p. 012061). IOP Publishing.
- [6] Mueller, R., Behrendt, T., Hammer, A., & Kemper, A. (2012). “A new algorithm for the satellite-based retrieval of solar surface irradiance in spectral bands”. *Remote Sensing*, 4(3), 622-647.
- [7] J. Alarcón-Salazar, M.A. Vásquez-Agustín, E. Quiroga- González, I.E. Zaldívar-Huerta, M. Aceves-Mijares, (2018) “ Comparison of Light Emitting Capacitors with textured and polished silicon substrates towards the understanding of the emission mechanisms”, *Journal of Luminescence*. 203, 646-654.
- [8] Virtuani, A., & Fanni, L. (2014). “Seasonal power fluctuations of amorphous silicon thin-film solar modules: distinguishing between different contributions”. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 22(2), 208-217.
- [9] Pudasaini P.R, Ruiz-Zepeda F, Sharma M, Elam D, Ponce A, Ayon A.A, (2013) “ High Efficiency Hybrid Silicon Nanopillar–Polymer Solar Cells”. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (19), 9620–9627.
- [10] Wei, W. R., Tsai, M. L., Ho, S. T., Tai, S. H., Ho, C. R., Tsai, S. H., ... & He, J. H. (2013). “Above-11%-efficiency organic–inorganic hybrid solar cells with omnidirectional harvesting characteristics by employing hierarchical photon-trapping structures”. *Nano letters*, 13(8), 3658-3663.

A decorative L-shaped line consisting of a vertical teal bar on the left and a horizontal teal line extending to the right, positioned to the left of the text.

Conclusion générale & perspectives

Chercher à exploiter le matériau SiC sous toutes ses formes, que ce soit des nano / micropoudres, en couches minces, ou même à l'état massif, constitue le centre d'intérêt de plusieurs études et travaux au sein de l'équipe CMSI-2/Division CMSI, du Centre de Recherche sur la Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, (CRTSE).

L'objectif principal de ce présent travail était d'élaborer les nanoparticules poreuses de 6H-SiC obtenues par anodisation photochimique d'une part, et d'autre part l'élaboration de SiC en utilisant la méthode Sol-gel. L'application réalisée dans ce travail de thèse est les couches minces composites NP-SiC/PVA appliquées sous forme de films LDS pour la conversion d'ondes.

Dans la première étude expérimentale, nous avons cherché à améliorer la propriété photoluminescente des micropoudres de 6H-SiC, en faisant subir cette dernière, une série d'attaques photochimiques assistées par un métal (Ag) sous sa forme nanométrique. Un dépôt métallique d'argent (Ag) a été réalisé sur la surface des microparticules SiC avant l'attaque chimique, afin de catalyser le milieu réactionnel. Une fois, les pores formés, des couches minces à base de la micropoudre SiC, ainsi porosifiées, ont été déposées par la méthode Sol-Gel modifiée, utilisant le Polyvinyle alcool (PVA) comme substance passivante des surfaces des microparticules SiC.

Dans une seconde étude consacrée pour la synthèse de de carbure silicium de type 3C-SiC à l'ordre de nanomètre et lui-même utilisé sous forme de couches minces après incorporation dans une matrice PVA sous forme d'un film mince comme couche antireflet « LDS », pour application photovoltaïque. A la lumière des caractérisations et résultats obtenus, nous concluons:

- Nous avons constaté que les attaques chimiques des micropoudres SiC par la solution HF/K₂S₂O₈ a donné un très bon résultat, essentiellement dans le cas où ces dernières sont traitées dans des conditions de température élevée, ainsi la longueur d'onde d'excitation a une influence, confirmée par les mesures des propriétés optiques (meilleure porosification obtenue en présence du K₂S₂O₈ à 80°C et à $\lambda = 254$ nm.
- La méthode de synthèse du SiC, par Sol-gel nécessite le respect de certains nombres de conditions, telles que le choix et les proportions des produits qui rentrent dans la composition des Sols, qui s'avèrent jouer un rôle très important dans la formation des

poudres SiC. Elle nécessite aussi un traitement thermique (réduction carbothermique à haute température et sous atmosphère inerte) pour permettre une formation et une cristallisation du SiC, en assurant la transformation des dépôts de carbure de silicium de l'état amorphe à l'état cristallin.

Concernant l'application de ces poudres en tant que couche antireflet de type LDS, pour la conversion photovoltaïque, nous avons déduit:

- L'utilisation des poudres de carbure de silicium à taille réduite jouent un rôle très important dans la conversion d'ondes comme étant des particules luminescentes.
- Le polyvinyle alcool (PVA) est un choix réussi dans cette étude qui nous a permis de conserver les principales caractéristiques faisant l'intérêt de la technologie photovoltaïque (transparence, rigidité et légèreté).
- L'étude des propriétés photoluminescente montre l'efficacité de ces poudres en tant que matériau émettant de lumière.
- Les résultats de morphologies obtenus par MEB ont révélés la qualité des substrats, la longueur et la densité des nanofils et des pyramides avant la réalisation des couches composites, tandis qu'après le dépôt, cette caractérisation nous a informé sur la qualité du dépôt, d'où les couches déposées épaisses, ceci rend la méthode de dépôt par trempage (dip-coating) probablement inadéquate pour ce type de revêtement.
- L'étude comparative des propriétés photoélectriques réalisée par la caractérisation courant-tension (I-V) a donné preuve de la capacité de ce matériau à l'échelle nanométrique d'améliorer le rendement photovoltaïque que ce soit de type α ou β .

Nous concluons, que les propriétés électriques de la cellule solaire étudiée dépendent étroitement de la nature des nanoparticules SiC (NP-SiC), en jouant le rôle d'espèces luminescentes dans la couche de conversion d'ondes, bien que nous constatant un comportement différent de la cellule solaire sous obscurité et sous éclairage, autrement dit, la cellule solaire étudiée répond dans la lumière noire que ce soit par obscurité ou par illumination.

Comme perspectives, et à la lumière des résultats obtenus, l'emploi des nanoparticules SiC dans la matrice PVA, dans le domaine de la conversion d'ondes est bénéfique pour améliorer le rendement photovoltaïque, néanmoins, il est impératif et recommandé de revoir la méthode de dépôt, bien évidemment de procéder au dépôt par spin

Conclusion générale & perspectives

coating au lieu de dip-coating. De plus, vu l'importance du type des substrats utilisés, une étude de l'influence de ces derniers ainsi que la variation de la taille des nanofils et des pyramides est recommandée.

Enfin, les couches de conversion de longueurs d'ondes peuvent faire l'objet de la fabrication d'un encapsulant intelligent pour un panneau solaire.



Development of an Antireflection Layer Using a LDS Based on β -SiC Nanoparticles

K. Benfadel^{1,2} · S. Kaci¹ · F. Hamidouche³ · A. Keffous¹ · A. Benmounah² · A. Manseri¹ · S. Achacha¹ · B. Mahmoudi¹ · H. Menari¹

Received: 17 March 2020 / Accepted: 11 June 2020
© Springer Nature B.V. 2020

Abstract

The main objective of this work is to use β -SiC (also called 3C-SiC) silicon carbide nanoparticles to formulate composite layer for wavelength conversion. Silicon Carbide nanopowders (np β -SiC) were successfully synthesized by sol-gel method and followed by carbothermal reduction. Composite thin layers based on np β -SiC incorporated into polyvinyl alcohol, (PVA) as matrix, were prepared. We have investigated the composite layers deposited silicon solar cell as a luminescent down shifting layer (LDS) to convert UV wavelengths. The texturation of the substrates by making pyramids, pyramids with nanowires was investigated in order to decrease the surface reflectance of silicon surface. An improvement in the spectral response of the obtained solar cells was very remarkable. In order to confirm this property, electro-optical characterizations were carried out on the solar cell with the developed composite layer and also on that without β -SiC/PVA coating, as reference. The morphological quality of the used substrates was examined by SEM images. EQE measurements have shown a noticeable increase showing the ability to use the prepared composite layer as lightweight encapsulation material for photovoltaic devices.

Keywords Silicon carbide · Silicon solar cells · Thin films · Luminescent particles · Downshifting layer · Reflectivity

1 Introduction

In recent years the photovoltaic market is becoming among promoter sector in current energy conversion technologies, the Algerian government has adopted an investments program for the sustainable energy, it has huge potential and favorable climate to develop this technology. The use of silicon solar cell as a renewable source of energy reduces the use of petroleum, thereby, will reduce emissions of polluting gases, which threaten climatic balances and human health. In this context, improving solar cell efficiency is a challenge for many

researchers and industries. Hence, enhancing the efficiency of traditional solar cells (silicon-based solar cells), can be achieved either by modifying the surface of the substrates by texturing, into pyramidal structures [1, 2], by hybrid surfaces (growth of nanowires on pyramidal structures and comparing the different structures) [3–5] or by the application of anti-reflections layers. Numerous studies devoted for this purpose can be found, such as application of new forms of pyramids (inverted and rounded) [6–8]. The aiming to improve the performance of other type of solar cells by reducing the reflectivity of their surfaces was also investigated and was the focus of many studies [9, 10]. Recently, new anti-reflective coating which allow wavelength conversion via photoluminescence can be found. They are formed by applying a layer of an transparent organic matrix containing photoluminescent particles, at a specific thickness, in order to improve the energy conversion [11, 12] using the luminescent down shifting approach (LDS) [13]. Silicon carbide nanoparticles possesses a very interesting photoluminescence properties which can be easily exploited in this new kind of antireflective and wavelength conversion layer. It is an exceptional material thanks to its vast electronic, thermal and mechanical properties [14, 15]. It can be crystallized in several forms, (more than 200

✉ S. Kaci
k_samira05@yahoo.fr

¹ Research Center on Semiconductor Technology for Energetic, CMSI Division, CRTSE, 2 Bd Frantz Fanon, PB 140, 7M, Algiers, Algeria

² Materials, Processes and Environment Research Unit, UR-MPE, Faculty of Engineering Sciences, M'hamed Bougara University, Boumerdes, Algeria

³ Department of Chemistry, Laboratory Processing and Shaping Polymers, Faculty of Sciences, M'Hamed Bougara University, Boumerdes, Algeria

polytypes) [16] the most studied are the hexagonal structures 4H-SiC, 6H-SiC and the cubic structure represented by the polytype 3C-SiC (β -SiC), which is the subject of this study. β -SiC:H was investigated as suitable material for emitter layer and design of triple layer AR coating for the front side of the planar thinner SHJ solar cell [17]. Silicon carbide nanoparticles can be synthesized through various methods, physical [18, 19] or by chemical process [20, 21]. The Acheson process is industrially used for the production of SiC powders [22], but the application of this process to the laboratory generates a lot of energy because of the high temperature and long duration, although the powders obtained consist of SiC in the alpha phase of very large particle size. Therefore, in order to remedy this disadvantage, the silicon carbide nanoparticles were synthesized by sol-gel method, today, it's one of the most used methods for simplicity and its reduced cost [23, 24]. The synthesis of the SiC powder by sol-gel process requires a carbothermal reduction at high temperature so very high energy consumption, however yet, the choice of raw materials available and at low cost makes this method very effective. The development of photovoltaic solar panels with high efficiency by employing new kind of LDS layer based of available luminescent semiconductor nanoparticles remains a great challenge. In fact, the rare earth ions have been extensively used as luminescent species in down shifting layer (LDS) [25–27]. The motivation of using rare earths comes from their very narrow emission band ranging from the near-infrared (NIR) to the ultra-violet (UV) thus allowing the production of blue, green, and red emission devices. However, the likelihood of a shortage is increased by the lack of mining that's taking place around the world. In fact, the share of these precious metals became very hard by the producers whose show reluctance to export them in an effort to conserve their own resources. In recent years, the exportations were cut by more than 70%, impacting severely manufacturing in other countries, while enabling manufacturing inside the producer's countries. Due to these trade restrictions, it is very interesting to develop other luminescent nanoparticles to replace the rare earth for manufacturing LDS with good properties.

In this study, we have considered a frequency conversion component made of a transparent PVA thin film including np- β -SiC deposited on front of a solar cell. The aim is to collect the waste energy in the UV range which generally generates hot carriers. Hence, after synthesizing the β -SiC nanoparticles, we move on to the main objective which is to apply new anti-reflective layers based on β -SiC nanoparticles in order to prepare SiC-PVA composite thin films as down-shift luminescent layers (LDS) for the wavelength conversion of solar cells, this type of solar cell combines the performance of textured structures and the performance of luminescent particles at the same time. The conversion layer collects the UV part of the solar spectrum to convert it into a wavelength range for which the silicon solar cell will absorb it in order to rise up its efficiency. It

is necessary to have a homogeneous np- β -SiC distribution in order to avoid nanoparticles coupling and to have an efficient and homogeneous photoluminescent source. For verifying the frequency conversion effect we used a silicon solar cell.

2 Experimental Part

2.1 Fabrication of Solar Cell

A Round single crystalline silicon (c-Si) wafers of ~10 cm, 300 μ m thick and (100) orientation were used to fabricate the solar cells. In prior, the Si wafers were subjected to a basic texturation in carbonate based solution. The homo-junction was made by diffusion of phosphorus using liquid source, the POCl_3 . By using a PECVD process, a monolayer SiN_x antireflection coating was given using gases, mainly, Silane, Ammoniac and Nitrogen. Front contacts were realized by screen printing silver (Ag) paste on front of the cells and Aluminium (Al) evaporation on backsides of the cells. The resulting solar cell was subjected to a rapid thermal processing at 750 °C [28].

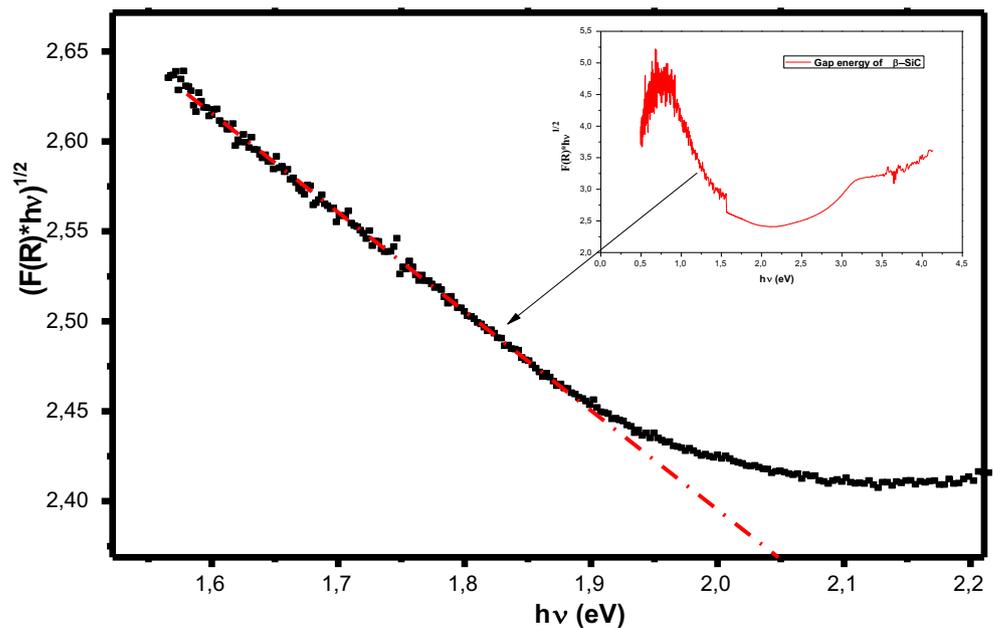
2.2 Silicon Carbide Nanoparticles (Np- β -SiC) Synthesis

The silicon carbide powder was synthesized using the sol-gel method followed by the carbothermic reduction. The raw materials used are, On the one hand, tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98% Si $(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich) as a precursor of silicon, absolute ethanol, deionized water and (H_2SO_4) as a catalyst. The preparation procedure includes the dissolution of TEOS in ethanol with magnetic stirring, followed by the addition of deionized water and (H_2SO_4) . On the other hand, a solution of sucrose as precursor of carbon, deionized water and sulfuric acid H_2SO_4 prepared on a heating plate with stirring, both solutions were mixed and introduced into an ultrasonic bath for 3 h. The resulting gel is oven dried for 24 h at 105 °C to remove excess water and other solvents. The carbothermic reduction carried out in an annealing furnace at 1550 °C. under an argon atmosphere. The sample as it was synthesized near annealing was decarbonized at 650 °C in a muffle furnace for 2 h to remove excess carbon next the powder was immersed in the hydrofluoric acid solution (40% by weight) for 24 h to remove the residual silica.

2.3 Preparation of Wavelength Conversion Layers

Polyvinyl alcohol (PVA) was chosen to serve as a photoluminescent np- β -SiC matrix used in LDS investigations. The PVA gel was formed by dissolving PVA powder in deionized water. This solution is stirred magnetically for 2 h at a temperature of 80 °C, after 2 h, the solution remains stirring at room temperature for 24 h. The np-SiC powder was incorporated into a PVA gel to form the composite.

Fig. 1 Determination of gap energy (E_g) of the synthesized β -SiC nanoparticles



This step is considered very important from the point of view of dispersion of the nanoparticles in the matrix, for this we preceded to a dispersion method by the use an ultrasound machine for 1 h.

A final step is devoted to the production of the composite layers by deposition of the composite layer (1% β -SiC / PVA) made on three types of substrates namely the flat silicon (Si Plat) with a thickness of 300 μm and orientation (100), the silicon pyramid (Si pyramid), the silicon double textured structure, pyramid and nanowires (Si pyramid nanowires). Before depositing the composite layer on the substrates we covered the back side and a part of the front face by the Teflon tape. The composite layer (1% β -SiC/PVA) was deposited by dipping (dip-coating) on different substrates, as

mentioned before, followed by drying in a muffle furnace at 110 $^{\circ}\text{C}$ in order to evacuate the water.

To enable us to study the effect of SiC nanoparticles in the wave conversion layer, we kept substrates without any deposits and even we kept a solution of the PVA matrix without adding the SiC nanoparticles.

3 Results and Discussion

3.1 Optical Characterizations

UV-visible spectroscopy in transmission and optical reflection, to evaluate a number of parameters and properties of thin

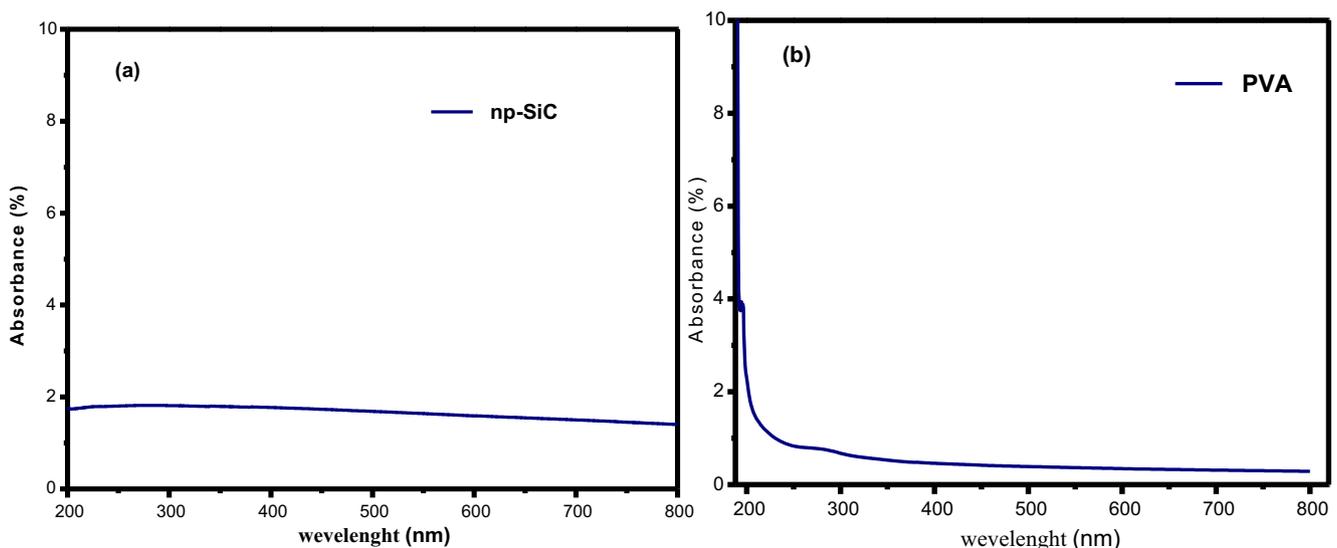


Fig. 2 Absorbance spectra of **a** Synthesized β -SiC nanoparticles, and **b** polyvinyl alcohol (PVA)

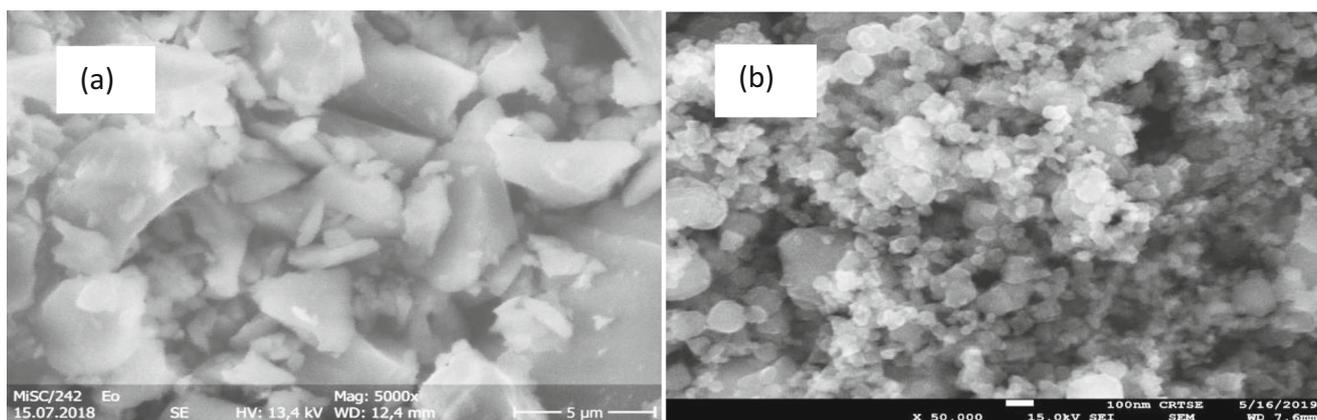


Fig. 3 SEM images of SiC powder samples, **a** before annealing, and **b** after annealing

films deposited on substrates, the optical gap (E_g) (indirect gap) is a very important property for semiconductors, that is, the electronic transition from the valence band to the conduction band [29]. This transition is reflected in the spectra by strong absorption at wavelengths below a threshold value

$$\lambda [nm] = 1240/E_g \quad (1)$$

where, λ is the wavelength [nm: nanometer], and E_g is the gap energy;

The width of the apparent band gap was determined by the method described by Karvaly and Hevesi [30], using the Schuster-Kubelka-Munk function, $F(R)$.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

The method consists in representing $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = f(h\nu)$ as shown in the (Fig. 1) where, R is the diffuse reflection, $h\nu$ is the photon energy, then extrapolating the linear portion of the curve obtained until the null absorption (Fig. 1). According to this figure, the gap energy (E_g) of the

nanoparticles can be calculated by extrapolation of the linear part of the curve to zero absorption, which gives a value equal 2.05 eV.

The absorption test is carried out for the SiC nanopowder and the PVA matrix separately (Fig. 2a, b respectively). We notice that the absorbance of PVA is practically zero over a wide range of wavelengths namely 200–800 nm [31], so a perfect transparency required for our application that is to say the PVA does not go conquer to absorb solar radiation [32, 33].

We can note from the (Fig. 2a) that the absorbance of the SiC nanoparticles has a maximum around 280 nm [34], this can be very useful for the application of these nanoparticles as photoluminescent species because there will certainly be a shift between the absorption and emission zone of the resulting SiC/PVA composite film. So in comparison with these two figures, we clearly notice the transparency of the polymer practically over the whole range of UV-Visible and a low absorbance of the nanoparticles in the visible, although, the characterization of the optical properties of SiC will confirm the character SiC absorber in the solar spectrum domain

Fig. 4 XRD patterns of the SiC samples before and after annealing

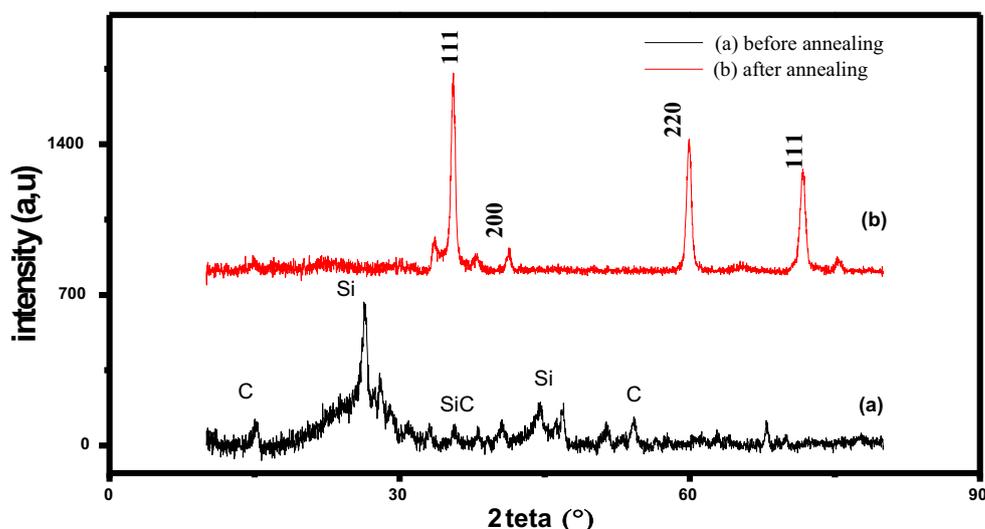
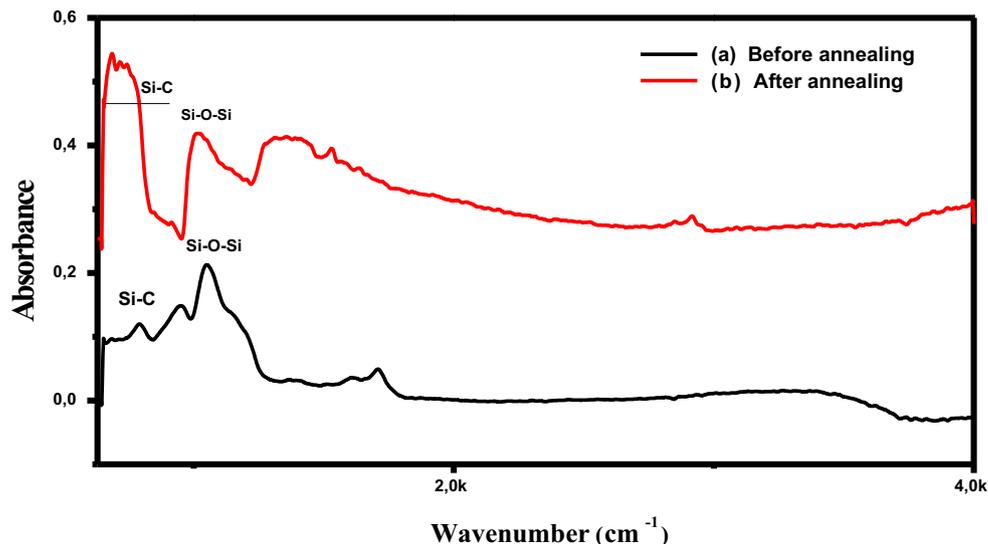


Fig. 5 FTIR spectra of the SiC powder samples before and after annealing



[35], which makes the application of these materials in a solar cell is very practical [36, 37].

3.2 SEM Characterization

SEM images show two samples of SiC powders before annealing and after annealing are given in Fig. 3. In the first image (Fig. 3a), we observe to a certain extent homogeneous surface with agglomerations and sometimes grains that are arbitrarily distributed in range of micrometer. The SEM micrograph of the second image (Fig. 3b) shows a homogeneous granular surface with an average grain size in the nanometer range [38].

3.3 XRD Characterization

XRD analysis of powders made after carbothermal reduction (annealing) is a very important factor for obtaining crystalline SiC, the powder obtained before annealing (Fig. 4a) is black having a semi-crystalline structure by the presence of several peaks of carbon at $2\theta = 15.09^\circ$ and 54.15° and those of silicon at $2\theta = 26.04^\circ$ and 44.30° , we also notice the presence of a bump shows the amorphous structure which proves non crystalline of the powder before annealing. However, the sample obtained after annealing was a greenish gray powder. The results of the XRD (Fig. 4b) shows that the product was mainly phase β -SiC. The diffraction peaks at $2\theta = 35.72^\circ$, 41.4° ,

Fig. 6 Raman Shift of SiC samples, (a) before and (b) after annealing

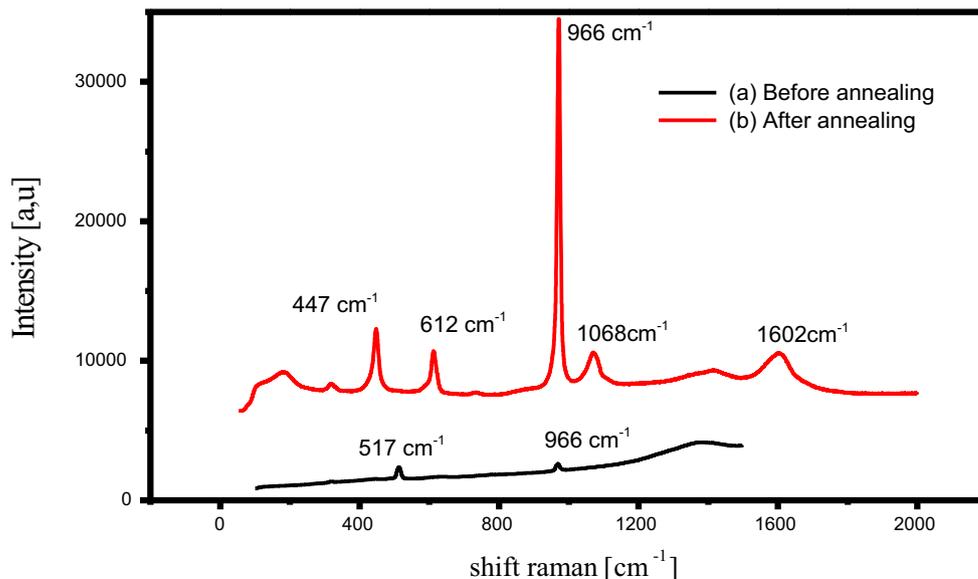
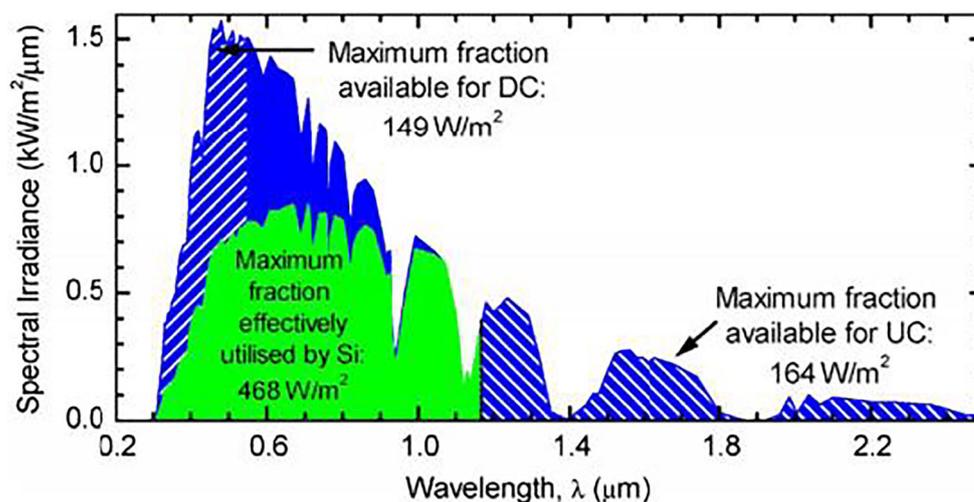


Fig. 7 AM1.5G spectrum showing the fraction that is currently absorbed by a thick silicon device and the additional regions of the spectrum that can contribute toward up- and down-conversion [44]



59.9°, 71.7° and 75.5° correspond to the value (111), (200), (220), (311) and (222) of the planes of the β -SiC, respectively, according to the Ramsdell notation and X-ray diffraction patterns of powders indicated the presence of different SiC phases [39, 40].

3.4 FTIR Characterization

The characterization of the samples before and after annealing by the FT-IR technique made it possible to highlight the formation of silicon carbide (SiC) by the presence of the characteristic absorption peaks at the vibrations of the SiC bond [41]. (Fig. 5a) shows a slight absorption band that is attributed to the

Si-C bond vibration at about 790 cm^{-1} compared to the Si-O-Si bond that appears to be more intense at about 1059 cm^{-1} , but after annealing (Fig. 5b) the vibration of the Si-C bond is well attributed to the intense vibratory bung of between 660 and 800 cm^{-1} , whereas the Si-O-Si bond vibration bung is less intense.

3.5 Raman Characterization

The characterization by Raman spectroscopy is a complimentary technique of infrared spectroscopy measurements, which allowed us to identify the polytype SiC [42]. In the figure (Fig. 6), we clearly see a very intense peak at about 966 cm^{-1} which attributed to the β -SiC LO stretching mode the cubic phase 3C of SiC, after annealing.

Other less intense peaks were detected at different wavelengths such as:

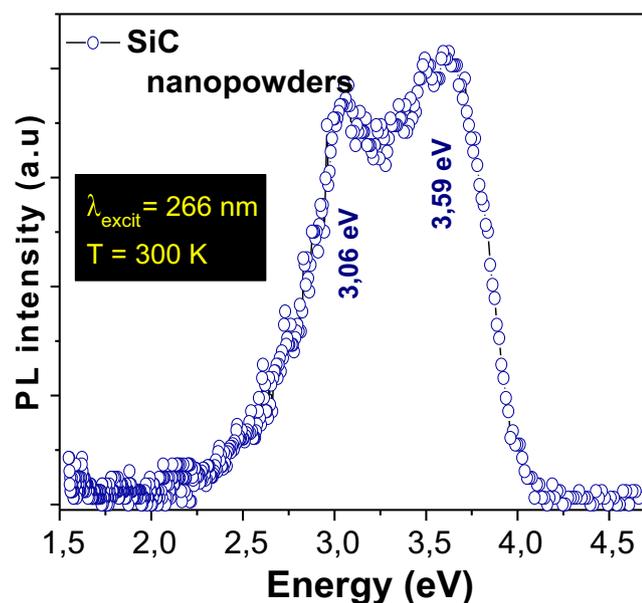


Fig. 8 PL spectra of β -SiC nanoparticles under excitation wavelength of 266 nm

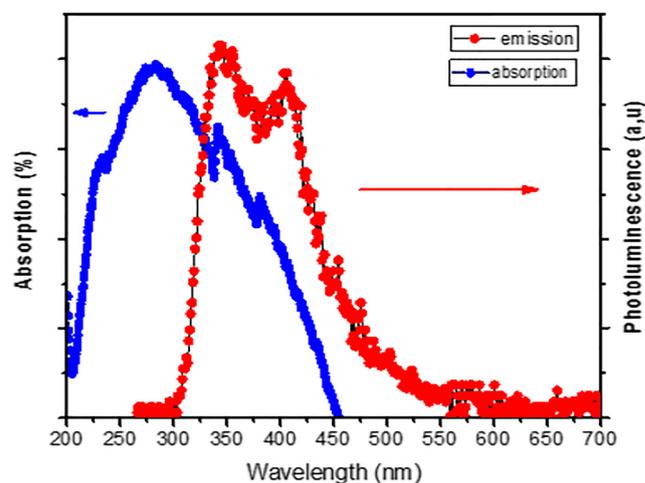


Fig. 9 The absorption and emission spectra of β -SiC nanoparticles

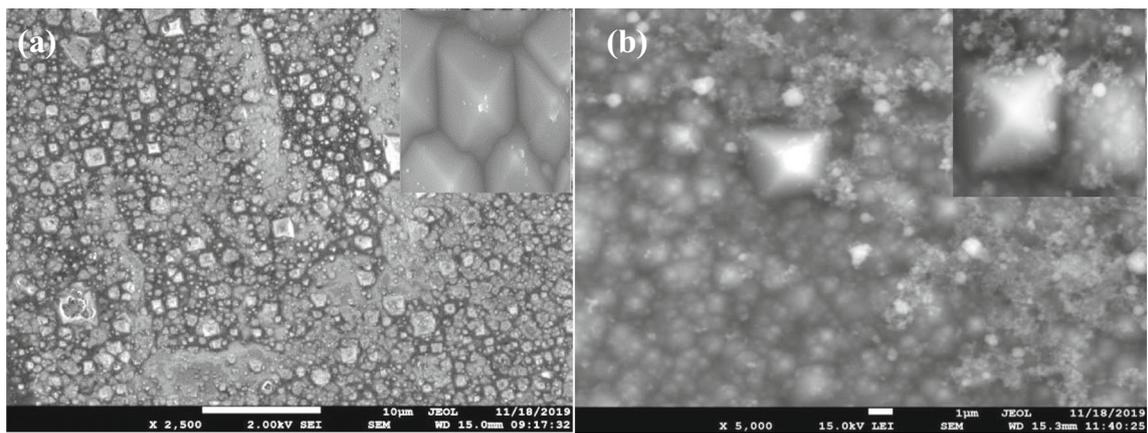


Fig. 10 SEM micrographs of the pyramidal structure, **a** surface without composite layer deposit, and **b** surface with 1% SiC / PVA deposit

- A peak at about 447 cm^{-1} is attributed to the vibration of silicon oxide
- A peak at about 612 cm^{-1} is not identified in the silicon carbide spectrum according to the literature.
- A peak at about 1068 cm^{-1} is attributed to the crystalline substrate silicon.
- A peak at about 1602 cm^{-1} is attributed to the vibration of the atoms of the disordered carbon band in graphite [43].

on the other hand, the SiC powder before annealing shows a small characteristic peak at about 966 cm^{-1} which attributed to the β -SiC LO stretching mode the cubic phase 3C of SiC, which proves the existence of SiC.

3.6 Photoluminescence

The optical properties of the nanoparticles naturally depend on their electronic properties. So their absorption spectrum is modulated by confinement effects and, generally, they exhibit luminescence which can be excited with a wide range of wavelengths in their absorption spectrum. Therefore, the UV range of solar spectrum from wavelength of around 300 nm is generally an efficient excitation source, as shown in Fig. 7. It

is estimated that additional 1/3 of the conventionally used solar energy spectrum may be collected if the UV fraction is utilized with a frequency down-conversion process [44].

For this purpose, we have investigated the β -SiC nanopowder as photoluminescent species in order to fabricate the downshifting layer in target. PVA is known to be highly transparent in UV and in the visible spectrum. So it is an interesting material to host nanoparticles having an absorption and a luminescent spectra in these wavelength ranges.

PL spectrum was obtained under excitation wavelength of 266 nm at room temperature (unfortunately, there wasn't possibility to apply other excitation wavelengths to harvest other emission peaks because the apparatus allowed only the PL measurement with 266 nm). Figure 8 shows the measurement result. There are two emission peaks at wavelengths of about 345 nm and 405 nm corresponding to energy of 3.59 eV and 3.06 eV, respectively.

The absorption and emission spectra are shown in Fig. 9. The difference between the maximum of the first main absorption peak and the maximum of the luminescent peak is around 85 nm. This clearly shows that a downconversion frequency effect is obtained with a layer containing np- β SiC/PVA.

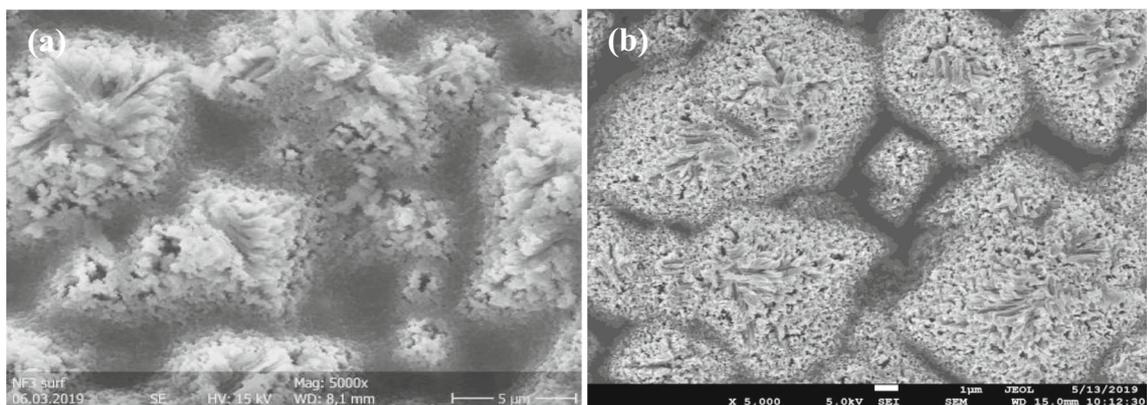


Fig. 11 SEM micrographs of the etched pyramidal surface structure, **a** without composite layer, **b** with 1% np- β -SiC/PVA deposit

3.7 Morphological Characterization of Thenp- β -SiC/PVA Composite Layer Deposited on Different Silicon Surface Substrates

Figure 10 presents SEM images that show pyramidal structures manufactured by etching process using KOH solution [45, 46].

The SEM pictures of pyramidal textured substrates (Fig. 10a) shows the surface view before the deposition of the 1% np- β -SiC/PVA layer. We note a random distribution in the size of the pyramids with a medium density in the surface. (Fig. 10b) shows a surface view after deposition of the 1% np- β -SiC/PVA layer, we notice a good dispersion of the SiC/PVA wave conversion layer around the pyramids but the deposition layer is too thick and sometimes it covers the pyramids for that recommending another methods of deposits by spiral (dip-coating). Figure 11 shows SEM images of the structures with double texturation, nanowires on pyramids obtained by a chemical etching treatment, using HF and AgNO₃ to have nanowires on the pyramidal structure. A non-coated surface view is showed in (Fig. 11a), and the plan view of the surface coated with the composite layer 1% np- β -SiC/PVA is given in (Fig. 11b).

We observe pyramids with a random distribution in size like those showed in previous studies [47]. With the presence of small nanowires (NWs) on the pyramids, the (NWs) agglomerate to reduce the surface tension and are held together by the Van der Waals forces [14]. This morphology results in the properties of the pyramids and nanowires [48].

3.8 Impact of the Wavelength Conversion Layerdeposition Method

SEM images gave a good insight into the choice of the method of deposition of composite layers on substrates of nanowires and textured nanowires+pyramids. In all the above reported results concerning the composite layer deposition, we have investigated the deep coating method. This method seems to be a good tool to deposit the composite layer but in most cases we obtained large grains agglomeration zones showing an arbitrary repartition of the luminescent species on the silicon surface substrate (Fig. 12).

For this reason, we proceeded to another deposition method called the spin-coating method (spin-on) which we applied on a solar cell (Fig. 13), textured in pyramids [49, 50]. The SEM image shows a better dispersion of deposit on the surface of the solar cell.

3.9 Reflectivity Measurement (R %)

A preliminary study was carried out in the context of this work. We investigated several composite layer on p-type mirror polished silicon substrate by varying the β -SiC

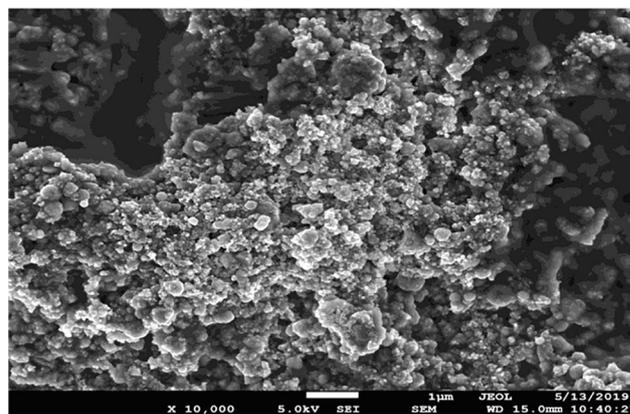


Fig. 12 SEM capture of 1% np- β -SiC/PVA coated pyramidal textured silicon substrate deposited by dip coating method

nanoparticles % (0.1%, 0.5%, 1%, 1.5%) to optimize the amount of nanoparticles to be used in thin PVA matrix to form the composite layers. Fig. 14 shows the reflectivity of the β -SiC/PVA composite thin layers produced at different % of the SiC nanoparticles deposited on the flat silicon substrates as a function of the wavelength λ (nm), from the Fig. 14, we can draw the following observations:

- We notice a decrease in total reflection (R %) as a function of the % of β -SiC nanoparticles increase.
- We also note that regarding the thin layer with 1.5% of np- β -SiC, the reflection is slightly higher than that of 1%.
- The best reduction in reflectivity was obtained in case of the substrate coated with 1% np- β -SiC/PVA composite thin layer.

The total reflectance (R %) measurements of different substrates used, before the deposition of the wavelength conversion layer (1% β -SiC/PVA) are illustrated in (Fig. 15a), apart from the two types of textured substrates (pyramid and pyramid + nanowires); we have studied the basic substrate, p-type silicon, (100) in orientation. This figure shows the role of texturizing surface of substrates in the reduction of total reflectance, in which, we obtained a reduction of the total

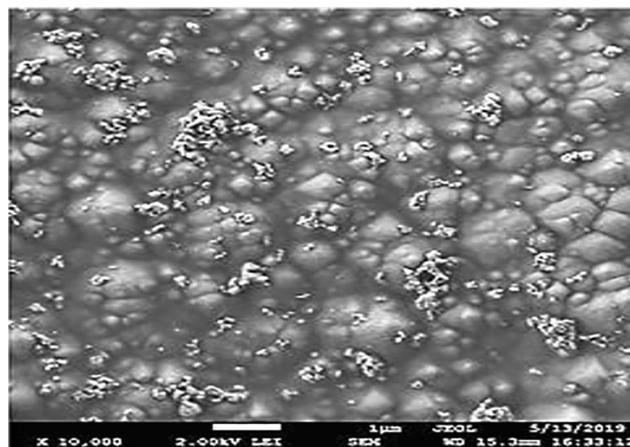
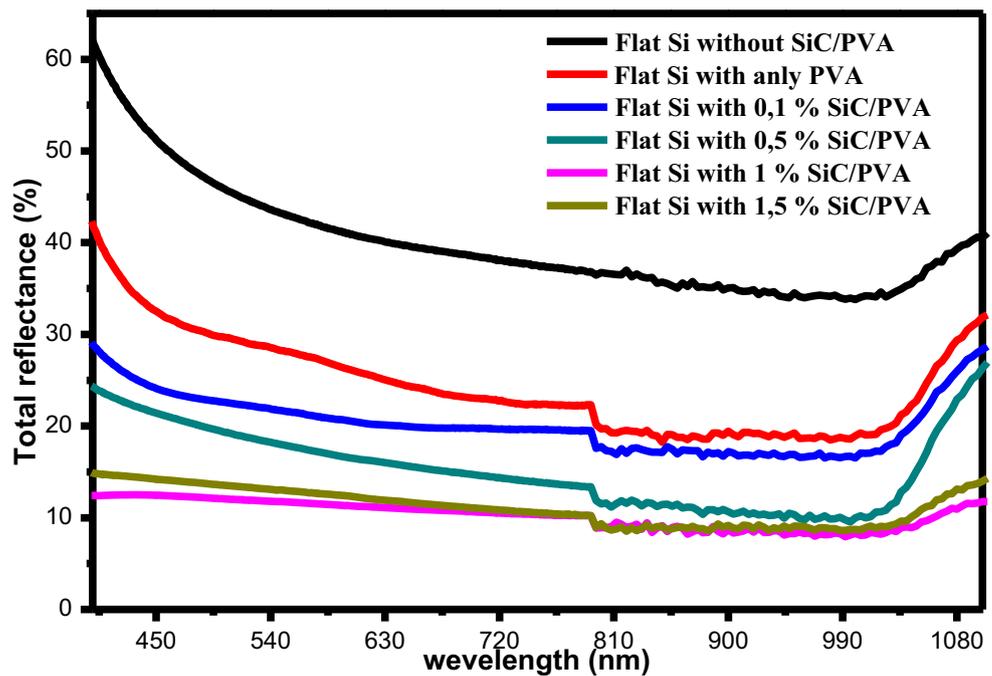


Fig. 13 SEM capture of 1% np- β -SiC/PVA coated solar cell

Fig. 14 Total reflectance spectra of flat Si substrates coated with different β -SiC/PVA composite layer



reflection (R %) in the order of 7.25% at $\lambda = 500$ nm, in the case of double textured substrate, 35% for pyramid structures, and 46% for a flat silicon.

After deposition of the composite layer (1% β -SiC / PVA) (Fig. 15b), we notice a very important reduction for the different types of substrates, although the double textured substrate shows a reduction of the total reflectance which gives a value less than 2%. According to the literature and from an optical point of view, the nanowire based structure firstly reduces the losses associated with the reflection in comparison with the planar silicon structures. In fact, the nanowires have an intermediate refractive index

between the semi-conductor material used and the air [51]. The pyramidal structures also have the property of reducing the reflection of light thanks to the rigorous surface; this avoids a reflection of the light on the surface of the cell which can reach, in the cells without anti-reflection layer [52]. Nanowires or nanopyrramids are often used as an anti-reflection layer in solar cells [53, 54]. This structure also allows “optical trapping”. In fact, the network of nanowires and the hybrid network (nanowires+nanopyramids) make it possible to create multiple interferences and reflections that “trap” the electromagnetic wave and thus promote the absorption of photons.

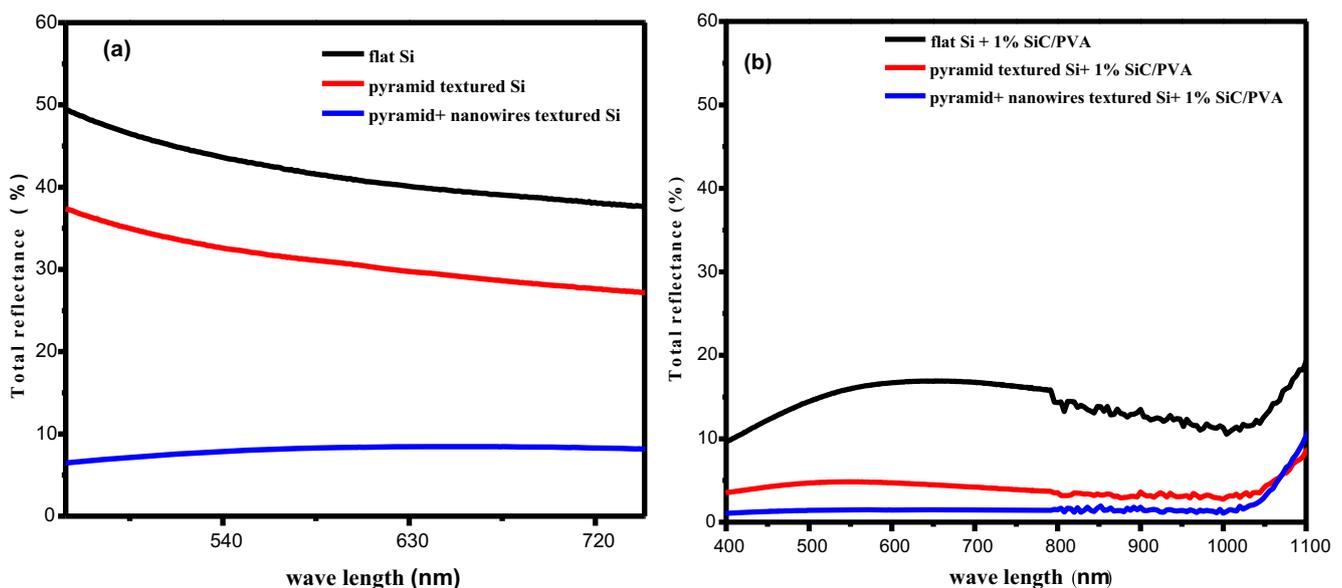
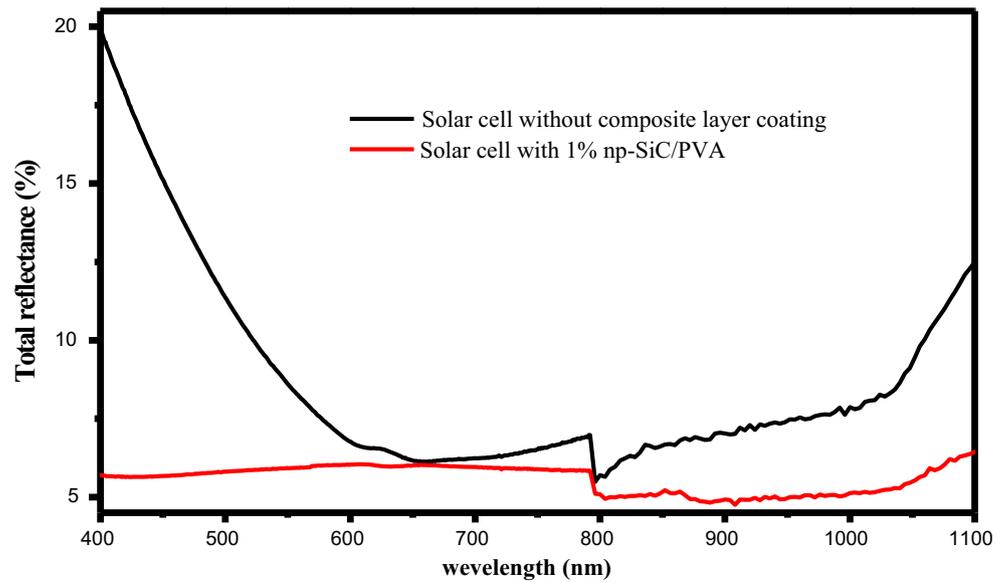


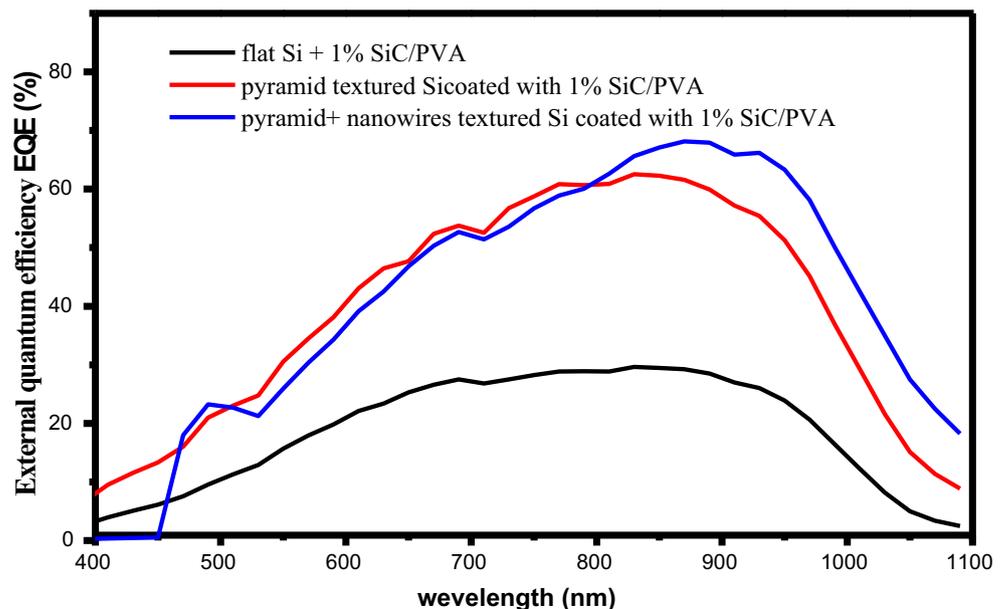
Fig. 15 Total reflectance spectra of the different Si surfaces structures **a** before composite layer coating and **b** after 1% β -SiC/PVA composite coating

Fig. 16 Total reflectance spectra of home-made solar cell without and with deposition of the PVA / β -SiC matrix at 1% SiC nanoparticles



The Fig. 16 confirms the results of the reflectivity found previously, we clearly notice the reduction of the reflectance [55], in the case of a solar cell coated with β -SiC/PVA layer. In addition, the use of pyramids is a common technique for trapping light because it can increase the length of the optical path of the incident light to several times the thickness of a substrate. The length of the optical path is defined as the distance traveled by the light through a device and an increase there of relative to the physical thickness of the device leads to greater absorption and therefore increased efficiency [56]. The incident light is trapped by the substrate when the bent surface (rough) will obliquely couple to the light in the semi-conductor material and thus increase the optical path [57].

Fig. 17 External quantum efficiency (EQE) spectra of different structures studied after deposition of 1% np- β -SiC/PVA composite layer

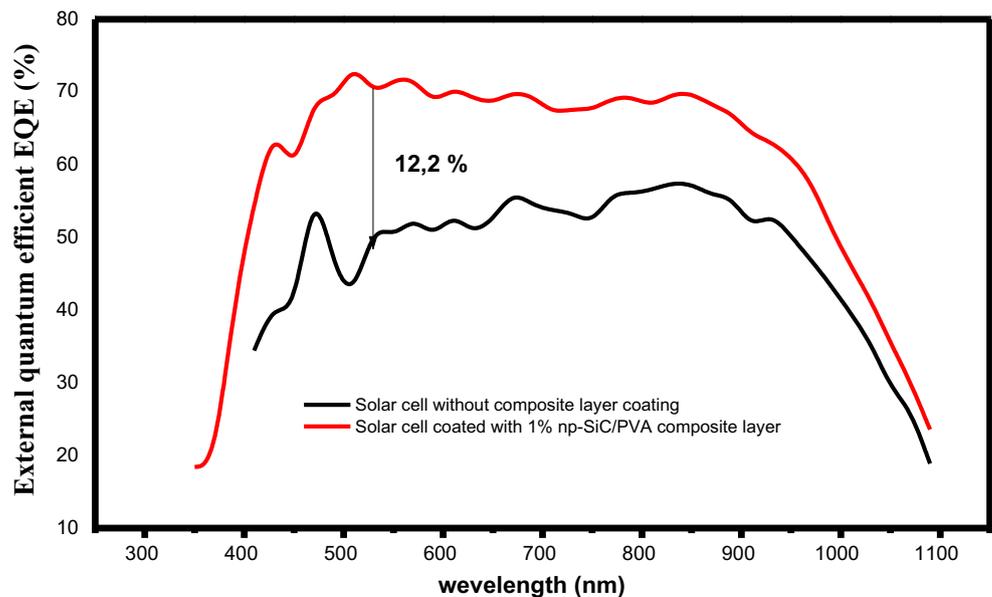


3.10 External Quantum Efficiency (EQE)

Figure 17 shows the efficiency or external quantum efficiency of the different substrates used with 1% β -SiC / PVA anti-reflective coating deposition. We note that the samples studied have an external quantum yield over the entire wavelength range between 450 nm and 1 mm, that is to say, it covers the entire spectrum of the visible and a part of the infrared [58].

Although double textured substrates give a better quantum efficiency that reaches a value of 68%, these results confirm those obtained in the R% characterization. According to the literature the thickness of the anti-reflection layer plays an important role for this characterization and for all electrical

Fig. 18 External quantum efficiency spectra of a Home-made solar cell without and with deposition of the 1% np- β -SiC/PVA composite layer



characterization, in a way that, if the thickness of the layer is small, the electron hole can easily cross substrate and the current passes therefore the efficiency increases, contrary, if the thickness of the layer is large, the electron hole drops, so the current does not pass and consequently, the quantum efficiency decreases [59, 60]. Another factor that plays a very important role on the surface quality of the layer [61], which is the deposit method that was used (dip coating) [62].

As can be seen in EQE measurements, an increase in the response in the wavelength range under 560 nm. This shows that, after adding the np- β -SiC/PVA composite layer, new photons are obtained from this wavelength range and that these photons produce charges, by the way, the solar cell efficiency will no doubt rise. We expected an increase of EQE at the total of the spectrum. This could be achieved by the presence of β -SiC nanoparticles of different size. To check this assumption, a study is under progress.

The study of the external quantum efficiency is carried out on a home-made pyramidal textured solar cell, without deposit and with a deposition of the 1% np-SiC/PVA composite layer, (Fig. 18). An increase in the EQE has been demonstrated for the case of the solar cell with deposition of the β -SiC/PVA layer with 1% of β -SiC nanoparticles, compared to that without deposit, this increase is of the order of 12.2% confirms the results previously obtained and also shows that the incorporation of SiC particles in a wavelength conversion layer is very beneficial that can improve the performance of our solar cell [63, 64].

4 Conclusion

In summary, we have synthesized β -SiC nanoparticles by sucrose and TEOS via SOL-GEL method followed with a

carbothermal reduction treatment. The successfully of the synthesis was checked by the FTIR, Raman and XRD characterization results. Composite layer were formed by incorporating β -SiC nanoparticles in transparent polymeric matrix in order to be employed as wavelength conversion layer. A decrease in the optical losses of silicon surface caused by lowering the reflectivity were observed after deposition of the np- β -SiC/PVA composite layer. The reflectivity properties of the deposited composite layer on different silicon surface substrates revealed that they are influenced by the surface morphology and the best surface reflectivity was obtained in case of pyramid with nanowires silicon substrate. In addition, EQE measurements showed a notably intensification of the peaks where the PV device have low optical response, i.e. underneath 600 nm. We expected an increase of EQE at the total of the spectrum. This could be achieved by the presence of β -SiC nanoparticles of different size. a study is under progress to check this assumption,. The obtained composite layer exhibited good optical properties which are expected to find an application in silicon-based PV devices.

Acknowledgments This work was completed thanks to the National Funds of Research, DGRSDT/MESRS (Algeria).

References

1. Su CL, Hsu CH, Lan KH, Leron R, Soriano A, Li MH (2012) Texturization of silicon wafers for solar cells by anisotropic etching with sodium silicate solutions. RE&PQJ. 1:1334–1337. <https://doi.org/10.24084/repqj10.697>
2. Si Ahmed Y, Hadjersi T, Chaoui R (2016) Fabrication of pyramid/nanowire binary structure on n-type silicon using chemical etching. Acta Phys Pol 130:385. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.385>

3. Nishijima Y, Komatsu R, Ota S, Seniutinas G, Balčytis A, Juodkaziš S (2016) Anti-reflective surfaces: cascading nano/microstructuring. *APL Photonics* 1:076104–076101. <https://doi.org/10.1063/1.4964851>
4. Rahman T, Bonilla RS, Nawabjan A, Wilshaw PR, Boden SA (2017) Passivation of all-angle black surfaces for silicon solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 160:444–453. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.044>
5. Druzhinin AA, Yerokhov VY, Nichkalo SI, Ostapiv OY (2018) Development of anti-reflecting surfaces based on Si micropyramids and wet chemically etched Si nanowire arrays. *Funct Mater* 25:675. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.675>
6. Yang L, Liu Y, Chen W, Wang Y, Liang H, Mei Z, Kuznetsov A, Du X (2016) Interface engineering of high efficiency organic-silicon heterojunction solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 8: 26–30. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10959>
7. Wang Y, Liu Y, Yang L, Chen W, Du X, Kuznetsov A (2017) Micro-structured inverted pyramid texturization of Si inspired by self-assembled Cu nanoparticles. *Nanoscale* 9:907–914. <https://doi.org/10.1039/c6nr08126f>
8. Chen Q, Liu Y, Wang Y, Chen W, Wu J, Zhao Y, Du X (2019) Optical properties of a random inverted pyramid textured silicon surface studied by the ray tracing method. *Sol Energy* 186:392–397. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.031>
9. Das N, Islam S (2016) Design and analysis of nano-structured gratings for conversion efficiency improvement in GaAs solar cells. *Energies* 9:690. <https://doi.org/10.3390/en9090690>
10. Masouleh FF, Das N, Rozati SM (2016) Nano-structured gratings for improved light absorption efficiency in solar cells. *Energies* 9: 756. <https://doi.org/10.3390/en9090756>
11. Manju JM, Jawhar SJ (2017) Improving energy conversion of photovoltaic modules with optimum anti-reflective coating. *Middle-East J Sci Res* 25:631. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2017.631.641>
12. Kettle J, Bristow N, Gethin DT, Tehrani Z, Moudam O, Li B, Katz EA, dos R Benatto GA, Krebs FC (2015) Printable luminescent down shifter for enhancing efficiency and stability of organic photovoltaics. *Solar Energy Mater Solar Cells* 144:481. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.037>
13. Wanninayake WMNMB, Premaratne K, Kumara GRA, Rajapakse RMG (2016) A study of the efficiency enhancement of the gel electrolyte-based SnO₂ dye-sensitized solar cells through the use of thin insulating layers. *Electrochim Acta* 210:138. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.150>
14. Hwang Y, Kim M, Kim J (2014) Fabrication of surface-treated SiC/ epoxy composites through a wetting method for enhanced thermal and mechanical properties. *Chem Eng J* 246:229–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.064>
15. Trivedi MK, Nayak G, Tallapragada RM, Patil S, Latiyal O, Jana S (2015) Effect of biofield treatment on structural and morphological properties of silicon carbide. *J Powder Metall Min* 4. <https://doi.org/10.4172/2168-9806.1000132>
16. Emhemed AMM, Zabidi NA, Rosli AN (2017) Properties of silicon carbide polytypes under high pressure influence calculated using DFT. *Solid State Phenom* 268:138–142. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.268.138>
17. Ateto EO, Konagai M, Miyajima S (2016) Triple layer antireflection design concept for the front side of c-Si heterojunction solar cell based on the antireflective effect of nc-3C-SiC:H emitter layer. *Solar Energy* 126:561–565. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.024>
18. Keffous A, Bourenane K, Kechouane M, Gabouze N, Kerdja T, Guerbous L, Lafane S (2007) Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon. *J Lumin* 126:561–565. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.024>
19. Phan DT, Chung GS (2011) Comparison of ZnO thin films grown on a polycrystalline 3C-SiC buffer layer by RF magnetron sputtering and a sol-gel method. *Appl Surf Sci* 257:3285–3290. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.003>
20. Nosrati H, Ehsani N, Nemati M, Samariha A (2012) Changing pH to improve efficiency of SiC nano-particles produced by chemical method. *Middle-East J Sci Res* 12:1250. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2012.12.9.366>
21. Jung E, Lee YJ, Kim SR, Kwon WT, Kim JK, Choi DJ, Kim Y (2014) High-purity β-SiC powder for the single-crystal growth of SiC. *J Ceram Process Res* 15:447
22. Taghavi M, Ghasemib E, Monshi A (2014) Synthesis of SiC nanofibers via carbothermal method using different carbon sources. *J Ceram Process Res* 15:242
23. Li Z, Shi T, Tan D (2013) Conversion of a wood flour-SiO₂-phenolic composite to porous SiC ceramic containing SiC whiskers. *J Serb Chem Soc* 78:1213. <https://doi.org/10.2298/JSC121201014L>
24. Devečerski A, Pošarac M, Egelja A, Rosić M, Husović TV, Matović B (2011) SiC synthesis using domestic mineral resources. *Process Appl Ceram* 5:63–67
25. Meng F, Dehouche Z, Nutasarin A, Fern GR (2018) Effective MgO-doped TiO₂ nanoaerogel coating for crystalline silicon solar cells improvement. *Int J Energy Res* 42:3915. <https://doi.org/10.1002/er.4128>
26. Moayedfar M, Assadi MK (2018) Various types of anti-reflective coatings (arcs) based on the layer composition and surface topography: a review. *Rev Adv Mater Sci* 53:187. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0013>
27. Bi YG, Feng J, Ji JH, Yi FS, Li YF, Liu YF, Zhang XL, Sun HB (2018) Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics. *Nanophotonics* 7:371–391. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0060>
28. Kaci S, Mansouri H, Bozetine I, Keffous A, Guerbous L, Siahmed Y, Aissiou S (2017) Elaboration and characterization of luminescent porous SiC microparticles/poly vinyl alcohol thin films. *Opt Mater* 64:75–81. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.029>
29. Kaci S, Rahmoune R, Kezzoula F, Boudiaf Y, Keffous A, Manseri A, Menari H, Cheraga H, Guerbous L, Belkacem Y, Chalal R, Bozetine I, Boukezzata A, Talbi L, Benfadel K, Ouaïd M-A, Ouadah Y (2018) Impact of porous SiC-doped PVA based LDS layer on electrical parameters of Si solar cells. *Optic Mater* 80:225. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.006>
30. Weckhuysen BM, Schoonheydt RA (1999) Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catal Today* 49:441. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00458-1)
31. Pandey S, Pandey SK, Parashar V, Mehrotra GK, Pandey AC (2011) Ag/PVA nanocomposites: optical and thermal dimensions. *J Mater Chem* 21:17154. <https://doi.org/10.1039/C1JM13276H>
32. Rozhin AG, Sakakibara Y, Kataura H, Matsuzaki S, Ishida K, Achiba Y, Tokumoto M (2005) Anisotropic saturable absorption of single-wall carbon nanotubes aligned in polyvinyl alcohol. *Chem Phys Lett* 405:288. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.049>
33. Devi CU, Sharma AK, Rao VVRN (2002) Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films. *Mater Lett* 56:167–174. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2)
34. Kouamé AN, Masson R, Robert D, Keller N, Keller V (2013) β-SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification. *Catal Today* 209:13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.008>
35. Guévelou S, Rousseau B, Domingues G, Vicente J, Caliot C (2016) Representative elementary volumes required to characterize the normal spectral emittance of silicon carbide foams used as volumetric solar absorbers. *Int J Heat Mass Transf* 93:118–129. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.069>
36. Rafiee M, Chandra S, Ahmed H, McCormack SJ (2019) An overview of various configurations of luminescent solar concentrators

- for photovoltaic applications. *Opt Mater* 91:212–227. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.007>
37. Nikolaidou K, Sarang S, Hoffman C, Mendewala B, Ishihara H, Lu JQ, Ilan B, Tungand V, Ghosh S (2016) Hybrid Perovskite thin films as highly efficient luminescent solar concentrators. *Adv Opt Mater* 4:2126–2132. <https://doi.org/10.1002/adom.201600634>
 38. Gonchar KA, Kitaeva VY, Zharik GA, Eliseev AA, Osminkina LA (2019) Structural and optical properties of silicon nanowire arrays fabricated by metal assisted chemical etching with ammonium fluoride. *Front Chem* 6:653. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00653>
 39. Schmidt MS, Hübner J, Boisen A (2012) Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced Raman spectroscopy. *Adv Mater* 24:11–OP18. <https://doi.org/10.1002/adma.201103496>
 40. G. Nagaraju, G. T. Chandrappa And J. Livage, Synthesis and characterization of silver molybdate nanowires, nanorods and multipods, *Bull Mater Sci* 31,367,(2008).<https://doi.org/10.1007/s12034-008-0057-6>, 371
 41. Bonilla RS, Wilshaw PR (2014) A technique for field effect surface passivation for silicon solar cells. *Appl Phys Lett* 104:232903. <https://doi.org/10.1063/1.4882161>
 42. Chen YJ, Li JB, Han YS, Dai JH (2002) Self-assembly of Si and SiO_x nanostructures. *J Mater Sci Lett* 21:175. <https://doi.org/10.1023/a:1014261602564>
 43. Sekhar PK, Ramgir NS, Joshi RK, Bhansali S (2008) Selective growth of silica nanowires using an Au catalyst for optical recognition of interleukin10. *Nanotechnology* 19:245502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/24/245502>
 44. Richards BS (2006) Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90:2329–2337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.035>
 45. Ishihara S, Tanaka H, Nishinura T (2006) Synthesis of silicon carbide powders from fumed silica powder and phenolic resin. *J Mater Res* 21:1167–1174. <https://doi.org/10.1557/JMR.2006.0138>
 46. Peng KQ, Lee ST (2011) Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion. *Adv Mater* 23:198–215. <https://doi.org/10.1002/adma.201002410>
 47. Kaci S, Rahmoune R, Boukezata A, Boudiaf Y, Bozentine I (2019) Study of the effect of luminescence Down-shifting on silicon solar cells with SiC based composite as optical windows layer 14:1. <https://doi.org/10.1166/jno.2019.2596>
 48. Singh P, Srivastava SK, Yameen M, Sivaiah B, Prajapati V, Prathap P, Laxmi S, Singh BP, Vandana CM, Rauthan S, Singh PK (2015) Fabrication of vertical silicon nanowire arrays on three dimensional micro-pyramid-based silicon substrate. *J Mater Sci* 50:6641. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9210-y>
 49. Davidsen RS, Ormstrupa J, Ommena ML, Larsena PE, Schmidt MS, Boisen A, Nordseth Ø, Hansen O (2015) Angle resolved characterization of nanostructured and conventionally textured silicon solar cells. *Solar Energy Mater Solar Cells* 140:134. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.001>
 50. Wehkampa N, Fella A, Bartsch J, Granek F (2012) Laser chemical metal deposition for silicon solar cell metallization. *Energy Procedia* 21:47–57. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.007>
 51. Sahoo KC, Li Y, Chang EY (2009) Numerical calculation of the reflectance of sub-wavelength structures on silicon nitride for solar cell application. *Comput Phys Commun* 180:1721–1729. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.04.013>
 52. Larionova Y, Turcu M, Reiter S, Brendel R, Tetzlaff D, Kruegener J, Wietler T, Hooehne U, Kaehler J-D, Peibst R (2017) On the recombination behavior of p+–type polysilicon on oxide junctions deposited by different methods on textured and planar surfaces. *Phys Status Solidi A* 1700058. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700058>
 53. Wöhrle N, Greulich J, Schwab C, Glatthaar M, Rein S (2013) A predictive optical simulation model for the rear-surface roughness of passivated silicon solar cells. *IEEE J Photovolt* 3:175–182. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2012.2215013>
 54. Li Y, Li Z, Zhao Y, Lennon A (2012) Modelling of light trapping in acidic-textured multicrystalline silicon wafers. *Int J Photoenergy* 2012:8–8. <https://doi.org/10.1155/2012/369101>
 55. Saini I, Sharma A, Rozra J, Dhiman R, Aggarwal S, Sharma PK (2015) Modification of structural, thermal, and electrical properties of PVA by addition of silicon carbide nanocrystals. *J Appl Polym Sci* 132. <https://doi.org/10.1002/app.42464>
 56. Gong HY, Li M, Zhou L (2014) A study of mottling phenomenon on textured multicrystalline silicon wafers and its potential effects on solar cell performance. *Mat Sci Semicon Proc* 25:149. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.04.029>
 57. Tan X, Tao Z, Yu M, Wu H, Li H (2018) Anti-reflectance optimization of secondary nanostructured black silicon grown on microstructured arrays. *Micromachines* 9:385. <https://doi.org/10.3390/mi9080385>
 58. Thiyagu S, Hsueh CC, Liu CT, Syu HJ, Lin TC, Lin CF (2014) Hybrid organic-inorganic heterojunction solar cells with 12% efficiency by utilizing flexible film-silicon with a hierarchical surface. *Nanoscale* 6:336–3366. <https://doi.org/10.1039/c3nr06323b>
 59. Thomas JP, Leung KT (2014) Defect-minimized PEDOT: PSS /planar-Si solar cell with very high efficiency. *Adv Funct Mater* 24:4978–4985. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400380>
 60. Wang J, Wang H, Prakoso AB, Togonal SA, Hong L, Rusli CJ (2015) High efficiency silicon nanowire/organic hybrid solar cells with two-step surface treatment. *Nanoscale* 7:4559. <https://doi.org/10.1039/c4nr07173e>
 61. Bullock J, Hettick M, Geissbühler J, Ong AJ, Allen T, Sutter-Fella CM, Chen T, Ota H, Schaler EW, Wolf SD, Ballif C, Cuevas A, Javey A (2016) Efficient silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts. *Nat Energie* 1. <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2015.31>
 62. Kafle B, Mannan A, Freund T, Clochard L, Duffy E, Hofmann M, Rentsch J, Preu R (2015) Nanotextured multicrystalline ALBSF solar cells reaching 18% conversion efficiency using industrially viable solar cell processes. *Phys Status Solidi RRL* 9:448–452. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510219>
 63. Pudasaini PR, Ruiz-Zepeda F, Sharma M, Elam D, Ponce A, Ayon AA (2013) High efficiency hybrid silicon nanopillar–polymer solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:9620. <https://doi.org/10.1021/am402598j>
 64. Wei WR, Tsai ML, Ho ST, Tai SH, Ho CR, Tsai SH, Liu CW, Chung RJ, He JH (2013) Above-11%-efficiency organic–inorganic hybrid solar cells with omnidirectional harvesting characteristics by employing hierarchical photon-trapping structures. *Nano Lett* 13: 3658–3663. <https://doi.org/10.1021/nl401540h>

PHOTOCHEMISTRY
AND MAGNETOCHEMISTRY

Properties of SiC-Based Luminescent Composite Thin Film
As Light-Harvesting Material

K. Benfadel^a, S. Kaci^{a*}, L. Talbi^a, A. Keffous^a, A. Benmounah^b, I. Bouzine^a, A. Boukezza^a,
R. Rahmoune^a, Y. Ouadah^a, L. Guerbous^c, A. Kermad^a, S. Achacha^a, B. Mahmoudi^a, and H. Cheraga^a

^a Research Center on Semiconductor Technology for Energetic, CMSI Division, CRTSE,
2 Bd Frantz Fanon, PB 140, 7M, Algiers, Algeria

^b Unité de Recherche (UR-MPE), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Cité Frantz Fanon,
Université M'hamad Bougara de Boumerdes, Boumerdes, Algiers

^c Algiers Nuclear Research Center (CRNA), 2 Bd Frantz Fanon, BP 399, Algiers, Algeria
*e-mail: k_samra05@yahoo.fr

Received February 23, 2020; revised April 15, 2020; accepted April 15, 2020

Abstract—In this study, we present the use of SiC/PVA composite thin films as downshifting layers (LDS) in order to improve the photoelectrical parameters of a Si-based solar cell. We showed that the adding of these layers increases the short circuit current density. This increase could surely lead to the improvement of the power conversion efficiency since the two parameters are related. The $J-V$ characterizations of the as made c-Si solar cell measured under white light showed an enhancement of the photocurrent after coating the c-Si solar cell with SiC-based LDSs. The same behavior was noticed upon exposure to UV light illumination which depended strongly on the elaboration conditions of the luminescent porous SiC particles. A decrease in total reflectance of the c-Si solar cell coated with SiC based LDS was also observed. Spectral Response measurements have shown significant enhancement where the solar cells have poor optical response.

Keywords: optical losses, c-Si, silicon carbide (SiC) particles, PVA, luminescent materials, luminescent down-shifting layers

DOI: 10.1134/S00136024420130063

INTRODUCTION

Crystalline silicon is the mainstream technology for photovoltaic energy conversion so far since 90% of the market use single crystal and multicrystalline silicon solar cells and will lead technology until the development of more cost effective PV technologies. Crystalline silicon is highly attractive as absorbers in mass produced, low cost and efficient solar cells. Two of the key attributes for efficient terrestrial solar cell operation are: (1) efficiently harvesting solar radiation across the entire solar spectrum and (2) minimization of parasitic charge carrier recombination. The 46.7% ultimate solar cell limit for direct solar irradiation can only be approached, once the cell is capable to focus all emitted photoluminescence back to the sun [1]. Recent studies showed that nanophotonic engineering could provide a pathway to approach the ultimate limit [1, 2]. Funnel-shaped silicon nanowire (SiNW) solar cells were introduced by and numerically analyzed. The funnel-shaped NW consisted of a cylinder over a conical unit. Its aim is to maximize the optical absorption over a large wavelength range and hence the elec-

trical efficiency by increasing the number of resonance wavelengths or by enlarging the resonance wavelength range [3].

One of the main challenges to efficiently produce electric power is the efficient exploitation of photons absorbed by silicon. The wavelength distribution of the solar spectrum extends from the infrared (2500 nm) to the ultraviolet (UV 280 nm) but only a fraction is absorbed by materials typically employed in solar cells. The underlying reasons are that in principle only photons with energy greater than the bandgap can be absorbed, and at the same time, photons with energies much larger than the bandgap do not produce equivalent electric power, but only contribute to thermalization within the material, leading to inevitable energy losses, or are absorbed at the highly doped surface region, where excitons rapidly recombine into light or heat before separation. These losses can be drastically reduced by using luminescent materials, which can either induce charge photo-generation from absorption of low-energy photons through up-conversion, or limit thermalization charge losses via the down-shifting of high-energy photons before charge photo-generation [4]. An efficient strategy for minimizing