

N° d'ordre : 42343

Année 2017

THESE DE DOCTORAT

présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale: Sciences pour l'Ingénieur

En vue de l'obtention du titre de
Docteur

MENTION: MICRO ET NANO TECHNOLOGIES, ACOUSTIQUE
ET TELECOMMUNICATION

Par

Omar Ibrahim Elmi

Nouvelles structures de cellules solaires à base de silicium:
Texturation, passivation et association de réseaux de nanostructures
métalliques avec une couche Down-Conversion

Soutenue publiquement le 30 Mars 2017, devant la commission
d'examen:

H. Rinnert	Professeur	Université de Lorraine	Rapporteur
G. Brémond	Professeur	INSA de Lyon	Rapporteur
F. Gourbilleau	Directeur de recherche	CIMAP - ENSICAEN	Examineur
M. Carrada	Chargée de recherche	CEMES, Toulouse	Examinatrice
A.Ibrahim Idriss	Maître de Conférences	Université de Djibouti	Invité
O. Cristini-Robbe	Maître de Conférences, HDR	Université de Lille 1	Directrice de thèse
D. Stievenard	Directeur de recherche	IEMN	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse, Dr Odile Cristini-Robbe, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 et Monsieur Didier Stiévenard, Directeur de recherche à l'IEMN pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je leur suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de leurs grandes compétences, de leurs rigueurs intellectuelles. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude. Je tiens aussi à remercier mon tuteur de salle Dr Tao Xu, Enseignant-chercheur à l'Université de Shanghai pour sa patience et ses conseils.

Je tiens à assurer de ma profonde reconnaissance les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Monsieur Hervé Rinnert, professeur de l'Université de Lorraine Nancy, pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail.

Monsieur George Bremond, professeur à L'Institut des Nanotechnologies de Lyon, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail.

Monsieur Fabrice Gourbilleau, Directeur de recherche au laboratoire CIMAP à ENSICAEN, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineur.

Madame Marzia Carrada, chargé de recherche au laboratoire CEMES de Toulouse, qui a bien voulu examiner mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des ingénieurs de la plate-forme micro et nanofabrication pour leur professionnalisme et leurs conseils avisés en particulier Dimitri Yarekha et Laurent Fugère pour l'implantation, François Vaurette en lithographie, Christiane Legrand pour la gravure, Annie Frattorni pour la métallisation, Laurence Morgenroth pour l'ALD, Christophe Boyaval pour le MEB, Marc Dewitt pour les fours, Etienne Okada pour la caractérisation.

Je remercie l'ensemble des membres du groupe Physique de l'IEMN, Bruno Grandidier, Yannick Lambert, Jean-Philippe Nys, Dominique Deresmes, Heinrich Diesinger, Maxime Berthe pour leur aide et amitié.

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, l'économie mondiale dépend encore majoritairement de trois formes de combustibles fossiles : le pétrole, les gaz naturels et le charbon, qui couvrent plus de 85% de la production totale d'énergie. Cependant, on s'attend à ce que la demande mondiale d'énergies fossiles (Figure 1) dépasse bientôt la production annuelle et la pénurie de combustibles fossiles risque d'être la cause de graves crises et conflits économiques et politiques au niveau mondial. Les réserves de pétrole et de gaz ont diminué respectivement de 40% et 70%.

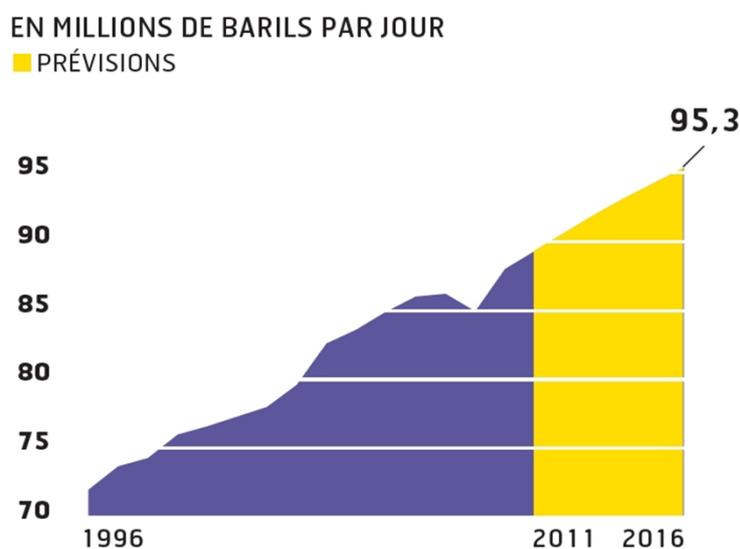


Figure 1. Demande mondiale de pétrole (source : Agence Internationale de l'Énergie)

Une autre conséquence de cette croissance folle est le changement climatique. Les changements que subit la planète tels que les précipitations anormales, les sécheresses vigoureuses dans certaines régions et les pluies accrues dans d'autres, la fonte du manteau de glace et l'élévation du niveau de la mer sont les signes d'un réchauffement climatique. La température mondiale devrait augmenter de 4°C d'ici à 2100, ce qui augmentera le niveau de la mer de 30 à 100 cm, ce qui suffit à noyer des îles comme Les Maldives. Le réchauffement climatique est dû en partie à la combustion de ces énergies fossiles qui participe fortement à la production des gaz carboniques. Michael Grätzel (inventeur des cellules solaires à colorants) a écrit : « le plus grand défi pour notre société est peut-être de trouver des moyens de remplacer lentement mais inévitablement la disparition des combustibles fossiles par des ressources renouvelables et d'éviter en même temps les effets négatifs du système énergétique actuel sur le climat, l'environnement et la santé ». En effet, ces énergies renouvelables rejettent moins de gaz à effet de serre et de polluants, et en plus ce sont des ressources pratiquement inépuisables.

Parmi ces énergies renouvelables, une se distingue des autres par son important potentiel énergétique. En effet, la quantité totale d'énergie reçue par le rayonnement solaire au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par l'ensemble des réserves mondiales de pétrole, de charbon, de gaz et d'uranium. Le soleil rayonne de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique dans l'espace et la quantité qui atteint la terre est d'environ 1kW/m^2 , elle dépend de la latitude et des conditions météorologiques.

Depuis des milliards d'années, le soleil a été la source d'énergie pour la survie dans l'écosystème. Les premières utilisations de l'énergie solaire ont porté sur la concentration de cette énergie à l'aide de miroirs et aujourd'hui, certaines voitures, maisons ou plus souvent des gadgets électroniques sont équipés de panneaux photovoltaïques. Ces panneaux sont composés de plusieurs cellules solaires qui sont des dispositifs électroniques qui convertissent l'énergie du rayonnement solaire en électricité. Pour que ce processus se produise, des matériaux pouvant absorber la lumière et générer des paires électron-trou sont nécessaires.

Parmi tous les matériaux à l'étude, c'est le silicium qui est le plus couramment utilisé dans la fabrication de cellules solaires. En effet, ce matériau est très abondant sur terre, il est non toxique et sa technologie est facilement industrialisable. Mais le coût de fabrication de ces cellules reste élevé. De nombreux efforts sur le matériau même ont déjà été réalisés : la production en série de plaquettes de silicium de haute qualité, la découpe et le nettoyage de ces plaquettes ont été améliorées.

De nombreux instituts de recherche et d'entreprises investissent dans le domaine des cellules solaires à base de silicium en alimentant les capacités et les connaissances dans la fabrication de cellules à faible coût. Toutes les cellules solaires ont une limite de conversion de l'énergie lumineuse : c'est la limite de Shockley-Queisser. Pour les cellules solaires à base de silicium, le rendement de conversion limite théorique est de 30 %, au stade de laboratoire, des rendements proches de 25% ont été atteints et les cellules commerciales ne dépassent pas 20%. Dans l'objectif de s'affranchir de cette limite, depuis les années 2000, de nouvelles voies de recherche sont envisagées dans le domaine photovoltaïque comme la texturation de substrat pour améliorer l'absorption de la surface des cellules ou encore l'ajout d'une couche de conversion d'énergie du spectre solaire. Des ions de terres rares insérés dans des matrices vitreuses convertissent soit des photons de l'infrarouge vers l'ultraviolet : c'est le mécanisme d'up-conversion (UP), soit des photons fortement énergétiques de l'ultraviolet en deux ou plusieurs photons dans l'infrarouge, c'est le mécanisme de down-conversion (DC). Leur

application sur des cellules solaires est un nouveau challenge pour la fabrication de cellules à haute performance et à faible coût.

Les systèmes les plus efficaces produits aujourd'hui utilisent le principe du piégeage de la lumière. Trouver de nouvelles pistes est donc un véritable défi, et de plus en plus de recherches s'orientent vers la plasmonique dans le but de réaliser des dispositifs toujours plus performants. L'utilisation de l'ingénierie photonique permet d'optimiser le couplage entre la structure de la cellule et la lumière incidente et ainsi d'améliorer leur absorption par la diffusion via des nano-objets métalliques dans la couche active.

Les trois objectifs principaux de cette thèse sont i) l'étude de nouvelles textures à la surface du silicium pour une meilleure absorption de la lumière, ii) la passivation des cellules afin de limiter les défauts créés aux différentes étapes du procédé de fabrication des cellules et iii) la faisabilité de l'association entre un réseau de nano-objets métalliques et une couche de conversion du spectre solaire sur une cellule solaire à base de silicium.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres.

Le Chapitre 1 est consacré au contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse : il commence par une description du contexte global du photovoltaïque (émissions de CO₂ dans l'atmosphère, intérêt de rechercher des sources d'énergie renouvelables, pourquoi s'orienter vers le photovoltaïque), puis seront présentés les principes de fonctionnement d'une cellule, leurs propriétés électriques et les différentes technologies de cellules solaires actuelles. Enfin nous évoquons l'apport dans le cadre du projet GENESE de l'association des réseaux de nanoparticules d'argent (plasmonique) avec une matrice vitreuse contenant des ions de terre rare (couche de conversion d'énergie). La dernière section du chapitre est consacrée à la description de la structure de cellule solaire élaborée dans ce travail.

Dans le chapitre 2, nous décrivons les principales étapes de fabrication de nos cellules solaires et des caractérisations électriques. Nous présentons aussi les techniques de fabrication de nos réseaux de nano-objets métalliques.

Le chapitre 3 est consacré au développement et à l'optimisation de nouvelles nanostructures de silicium pour un meilleur piégeage de la lumière. Cette étape engendre de nombreux défauts à la surface des cellules solaires. Nous présentons ensuite la problématique des défauts de surface créés lors de l'étape de texturation du substrat et de leurs effets néfastes sur les propriétés

électriques. Enfin, après un bref rappel des phénomènes de recombinaison et des matériaux couramment utilisés afin de passiver les cellules, nous présentons les trois approches de passivation utilisées dans ces travaux et les résultats obtenus en termes de propriétés électriques, en particulier le rendement de conversion des cellules solaires passivées pour chacune de ces approches.

Dans le chapitre 4, nous abordons l'apport des plasmons des métaux nobles avec un bref état de l'art sur leur application pour les cellules solaires. Nous présentons la fabrication de nos réseaux de nano-objets métalliques par une technique à bas coût et reproductible. Nous confrontons les résultats de réflectance de ces réseaux de nano-objets avec la simulation FDTD. Nous présenterons les résultats obtenus en termes de propriétés électriques des cellules contenant un réseau de nano-objets métalliques. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrons l'intérêt d'ajouter une couche de conversion d'énergie (couche DC) à nos cellules solaires et de l'association de nos réseaux de nano-objets d'argent à cette couche DC constituée d'une matrice vitreuse dopée par des ions de terre rare. Les résultats de cette nouvelle approche pour améliorer l'absorption de la cellule sont présentés en fin de chapitre.

Chapitre 1

Table des matières

Chapitre I Etat de l'art sur les cellules solaires.....	10
Introduction	10
1.1. Historique et Contexte énergétique.....	11
1.2. Rayonnement solaire.....	13
1.3. Absorption de la lumière	15
1.4. Effet photovoltaïque et Génération de courant.....	16
1.4.1. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire.....	21
1.5. Les différentes technologies de cellules solaires.....	27
1.5.1. Cellules solaires de première génération	27
1.5.2. Cellules solaires de seconde génération	29
1.5.3. Cellules solaires de troisième génération	31
1.6. Projet GENESE.....	34
1.6.1. Texturation de la surface du semi-conducteur	35
1.6.2. Les différents concepts de conversion d'énergie.....	37
1.6.3. Apport de la plasmonique aux cellules solaires	40
Conclusion.....	43
Références	45
Liste des figures.....	54

Chapitre I Etat de l'art sur les cellules solaires

Introduction

La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter, du fait d'un accroissement démographique important et de la croissance économique des pays émergents d'Asie du Sud-Est. Au début des années 2000, on admet que cette évolution ne pourra pas s'accomplir par une simple augmentation de la consommation des produits fossiles (pétrole, gaz ou charbon). En effet, cette augmentation de la demande énergétique associée à une raréfaction des ressources disponibles conduirait à une inflation élevée des prix du pétrole.

De plus, ce problème économique s'accompagnerait d'un défi écologique majeur : l'utilisation des hydrocarbures génère des émissions massives de gaz à effet de serre, principalement le CO₂, qui participe au réchauffement climatique de la planète. Les émissions de CO₂ ne cessent d'augmenter comme le montre la Figure I-1.

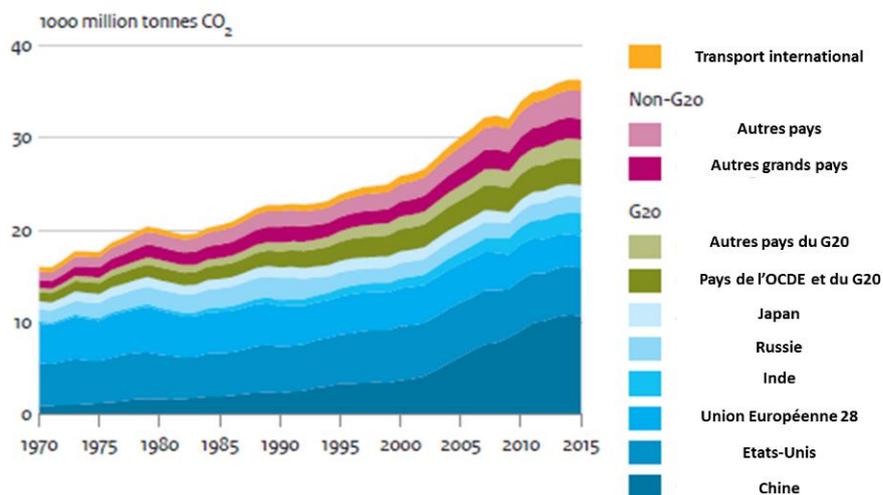


Figure I-1. Emission Globale de CO₂ (Source : EDGAR v4.3.2 FT2015)

Dans ce contexte général de développement d'énergies diversifiées, les énergies renouvelables, l'éolien, la biomasse, le géothermique, l'hydraulique, le solaire thermique et le photovoltaïque apparaissent aujourd'hui comme des technologies prometteuses [1] [2] ; elles répondent à la volonté d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement.

Parmi elles, l'énergie solaire offre un gigantesque gisement énergétique, car chaque année la terre reçoit du Soleil plus de 14000 fois la production d'énergie annuelle mondiale [3]. Il paraît donc évident que si on en transforme une petite partie en énergie utilisable, son potentiel est énorme. Mais à l'heure actuelle, le photovoltaïque occupe une petite part sur le marché des énergies (Figure I-2).

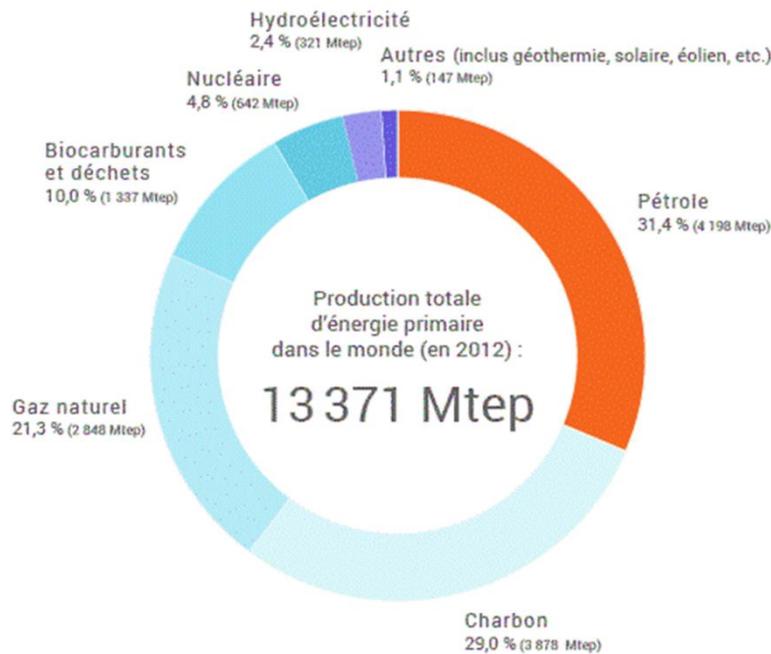


Figure I-2. Production primaire d'énergies renouvelables par filière

Ce premier chapitre va présenter dans un premier temps le contexte économique dans lequel se développe la filière du photovoltaïque et les principes physiques qui gouvernent la conversion photovoltaïque. Puis seront décrites brièvement les différentes technologies de cellules photovoltaïques. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la présentation des objectifs de la thèse dans le cadre du projet ANR GENESE dont le but est la réalisation d'une nouvelle génération de capteurs solaires performants, à bas coût, en s'appuyant sur l'association de la nanostructuration du substrat de silicium avec un réseau de nanoparticules métalliques et/ou d'ions de terres rares.

1.1. Historique et Contexte énergétique

Le principe de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, aussi appelé effet photovoltaïque, a été observé pour la première fois par A. Becquerel [4] et présenté à l'académie des sciences en 1839. Il a été le premier à observer un courant électrique en éclairant des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongées dans une solution d'acide. En 1877, W. Adams et R. Day ont découvert l'effet photovoltaïque du sélénium [5].

Il a fallu ensuite attendre 1954 pour que les chercheurs D. Chapin, C. Pearson et G. Prince mettent au point au sein des laboratoires de la compagnie Bell la première cellule photovoltaïque au silicium possédant un rendement atteignant les 6% [6]. En parallèle, d'autres technologies à base de CuX/CdS obtenaient des rendements similaires [7].

Ces cellules étaient suffisamment performantes pour imaginer un développement et une application sous forme de panneaux solaires. De plus, l'industrie spatiale se développait fortement à cette période et recherchait des solutions pour alimenter ses satellites. C'est ainsi que le premier satellite scientifique

américain équipé de panneaux solaires a été mis en orbite en août 1959. Depuis lors, de nombreux progrès ont été effectués et différentes générations de cellules solaires ont vu le jour [8] [9].

Dans le contexte énergétique actuel (forte demande due à une forte croissance démographique et économique de pays émergents tels que la Chine ou l'Inde, enjeux environnementaux), le développement des énergies renouvelables est devenu inévitable. Couvrant seulement 1% de la superficie des terres du globe avec un rendement de 10%, les cellules solaires pourraient produire deux fois les besoins en énergie du monde entier [10].

Le coût spécifique (\$ / Wh) de cellules solaires à base de silicium baisse d'année en année, comme le montre la figure I-3, ce qui a permis une augmentation du nombre d'installations photovoltaïques (Figure I-4) depuis les années 2000.

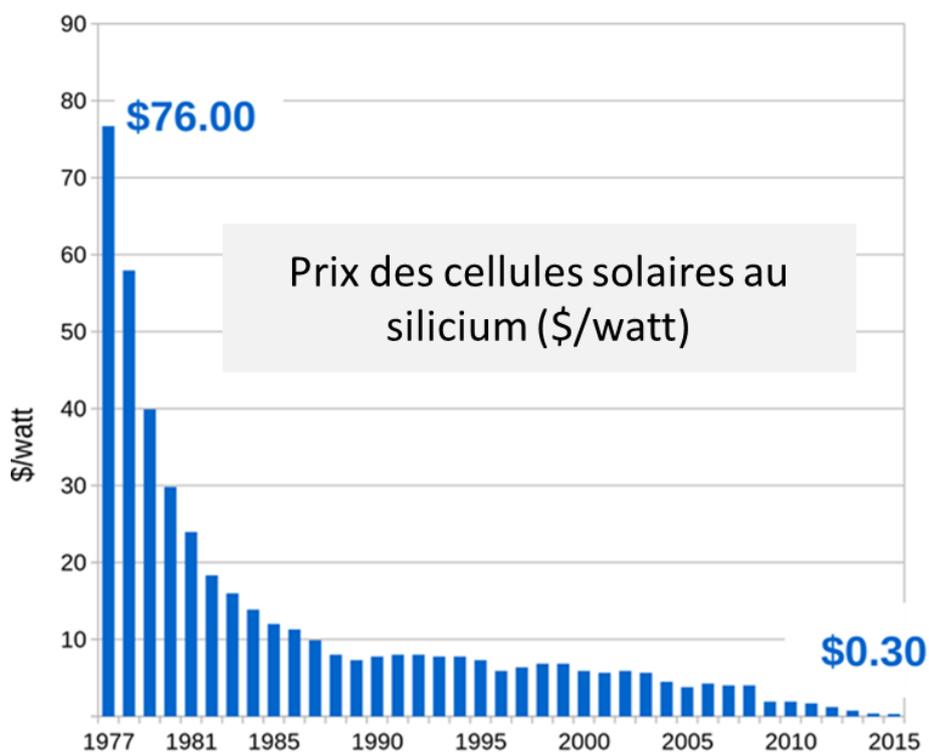


Figure I-3. Coût des modules à base de silicium (Source : Bloomberg New Energy Finance & pv.energytrend.com)

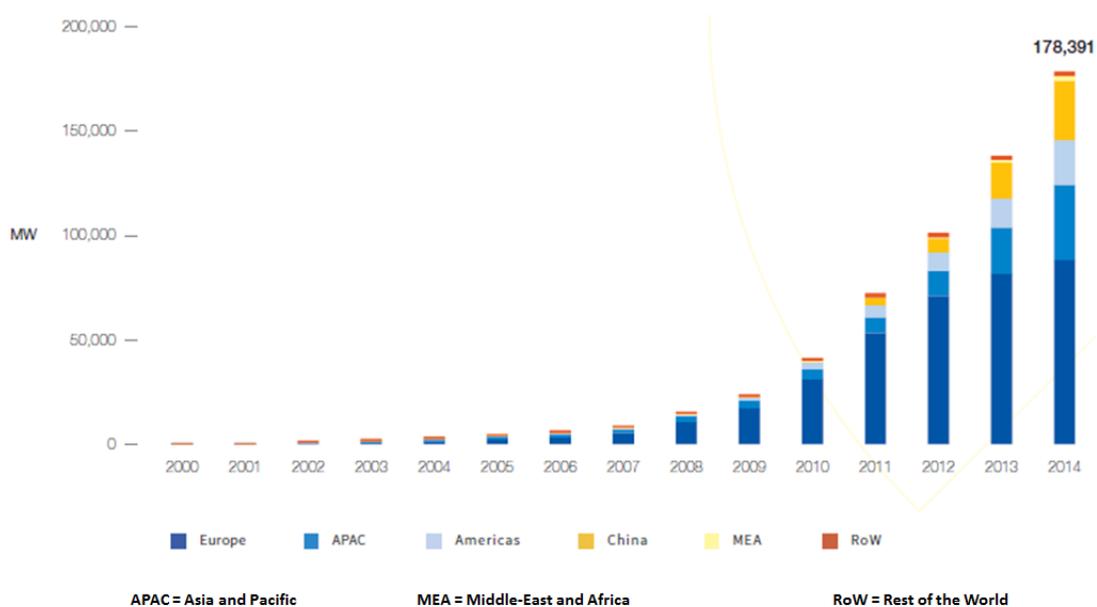


Figure I-4. Evolution des installations photovoltaïques (Source : Solarpower Europe 2015)

La puissance photovoltaïque raccordée dans le monde a augmenté de 25% par rapport à 2014, atteignant près de 50 GW. L'Europe représente 42 % de la puissance photovoltaïque au niveau mondial avec presque 100 GW raccordée sur son réseau [11]. Nous allons voir dans les paragraphes suivants les différentes caractéristiques à prendre en compte pour réaliser une cellule solaire performante.

1.2. Rayonnement solaire

Le soleil inonde quotidiennement l'ensemble de la Terre de son rayonnement, lui fournissant la source d'énergie la plus abondante sur Terre (environ 885 millions de térawatts/heure atteignent la surface du globe chaque année). Cette énergie a pour origine la conversion de l'hydrogène en hélium lors de la fusion thermonucléaire [12].

L'énergie solaire est rayonnée sur une large gamme de longueurs d'ondes (couvrant l'ensemble du visible plus une partie de l'UV et de l'IR). On représente ce rayonnement par un spectre d'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure I-5). Ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température de 5778K.

Dans l'espace, ce spectre est différent du spectre solaire à la surface de la Terre pour lequel les molécules présentes dans l'atmosphère (O₃, O₂, H₂O, CO₂) ont absorbé une partie du rayonnement (Figure I-5). Les conditions climatiques (pression, altitude, incidence d'éclairement) influencent également le rayonnement solaire.

Spectre d'irradiance solaire

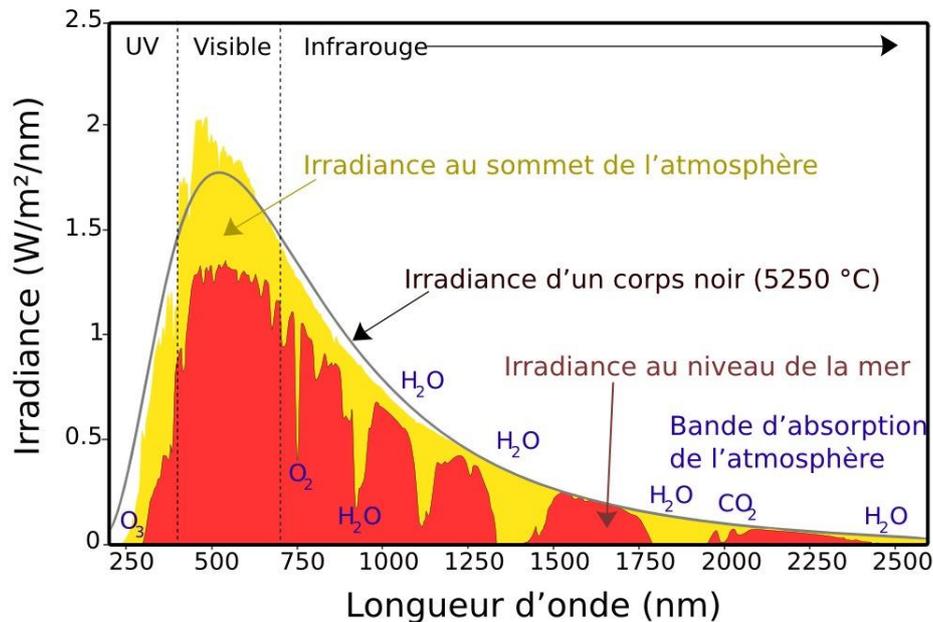


Figure I-5. Comparaison du spectre solaire et le spectre du corps noir [12]

Une normalisation introduisant la notion de masse d'air (AM_x) (Figure I-6) a donc été établie afin de pouvoir comparer les différents spectres utilisés, dont la valeur correspond à la couche d'atmosphère traversée par la lumière avant d'atteindre la cellule. « x » représente le nombre d'atmosphères traversées par le rayonnement. La masse d'air est exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [13]. En chaque point, la valeur de la masse d'air (Figure I-6) est donnée par l'équation I-1 :

$$AM \approx \frac{1}{\cos \theta}$$

Équation I-1

où l'angle θ est l'angle en radian entre le rayonnement solaire et le plan vertical (le zénith).

L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance (en $W.m^{-2}$) fournie par le rayonnement. Le spectre solaire dans l'espace correspond donc à la valeur air-masse 0 (AM_0), tandis que la valeur 1 (AM_1) correspond au spectre solaire reçu sur Terre à l'équateur quand le soleil est au zénith. Le spectre solaire utilisé comme référence dans l'industrie photovoltaïque correspond à un éclairage de $1000W.m^{-2}$ à une température de $25^\circ C$ avec une traversée $AM_{1.5}$ ($\theta = 48,2^\circ$), il est appelé $AM_{1.5G}$ (G signifie Global incluant le spectre Direct et le spectre Diffus). Cette définition du spectre est d'autant plus importante qu'elle va influencer sur les performances des dispositifs photovoltaïques.

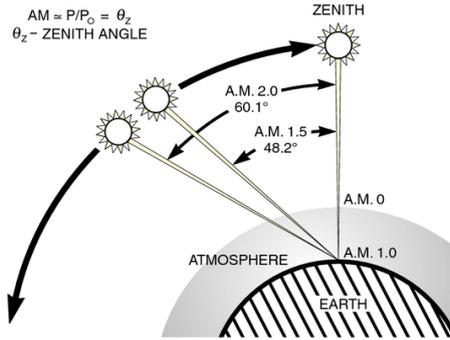


Figure I-6.Représentation de l'air -masse des rayons solaires

1.3. Absorption de la lumière

La lumière peut être considérée sous forme d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde λ ou sous forme de corpuscules (appelés « photons ») dotées d'une énergie propre E_{photon} , fonction de λ (Equation I-2).

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda}$$

Équation I-2

Avec h : Constante de Planck (J.s)
 c : Vitesse de la lumière dans le vide (m.s^{-1})
 ν : Fréquence (s^{-1})
 λ : Longueur d'onde (m)

Cette dualité de la lumière est essentielle dès lors que l'on souhaite comprendre les interactions rayonnement-matière ; les phénomènes intervenant dans l'absorption de la lumière et la conversion photoélectrique dépendent à la fois de l'énergie et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Ainsi, on définit le phénomène d'absorption de la lumière par un matériau par la loi de Beer-Lambert (Equation I-3) où le coefficient d'absorption α (en m^{-1}) est lui-même défini par l'équation I-4. k est le coefficient d'extinction du matériau qui dépend lui aussi de la longueur d'onde du rayonnement.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

Équation I-3

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Équation I-4

Avec I_0 : Intensité de la lumière incidente (W)
 I : Intensité de la lumière sortante (W)
 x : Longueur du trajet optique (m)

1.4. Effet photovoltaïque et Génération de courant

Découvert par Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 [14], l'effet photovoltaïque provoque, sur certains matériaux, l'émission d'une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Pour cela il faut d'abord que l'énergie des photons incidents soit transmise à des porteurs de charge (électrons ou trous) dans le matériau.

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent pas prendre n'importe quelle énergie. Les règles de distribution des niveaux énergétiques ont été énoncées par Niels Bohr en 1913. Lorsque les atomes sont rassemblés pour former un solide, les niveaux discrets de chaque atome se différencient pour former des bandes continues d'énergie. C'est ce qu'on appelle la structure de bande des solides. Dans un semi-conducteur ces bandes sont appelées la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Elles sont séparées par une bande d'énergie interdite appelée gap (Eg). La valeur du gap dépend de la nature du semi-conducteur.

A l'équilibre les électrons possèdent une énergie correspondant à des états situés dans la BV et sont dits « liés ». Lorsqu'un photon interagit avec un électron, il transfère intégralement son énergie à ce dernier, à la condition que le niveau énergétique final de l'électron soit autorisé et libre. Ainsi, un photon incident dont l'énergie est supérieure à Eg du matériau permettra le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Il y a alors création d'une paire électron/trou (e/h) constituée de l'électron « excité » de la BC et de la lacune créée dans la BV par la transition électronique. Leur déplacement dans le matériau est alors possible.

La transition électronique respecte les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. La quantité de mouvement peut s'exprimer selon l'équation I-5.

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k}$$

Équation I-5

Avec : \vec{k} vecteur d'onde

Il existe deux types de transitions : à gap direct et à gap indirect (Figure I-7). Quand on est dans le cas où le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction, la transition est directe. En revanche, dans le cas où la transition est à gap indirect, pour satisfaire la relation de conservation du moment, il faut qu'une troisième particule appelée phonon intervienne. Les phonons sont des vibrations du réseau apportant ou absorbant la quantité de mouvement nécessaire. Puisqu'il s'agit d'un problème à trois corps, on comprend que la probabilité d'absorption soit plus faible que pour une transition à gap direct. L'effet photoélectrique est donc plus ou moins important en fonction du matériau semi-conducteur suivant qu'il permettra une transition électronique directe (par exemple : GaAs et CdTe) ou indirecte (par exemple Si et GaP).

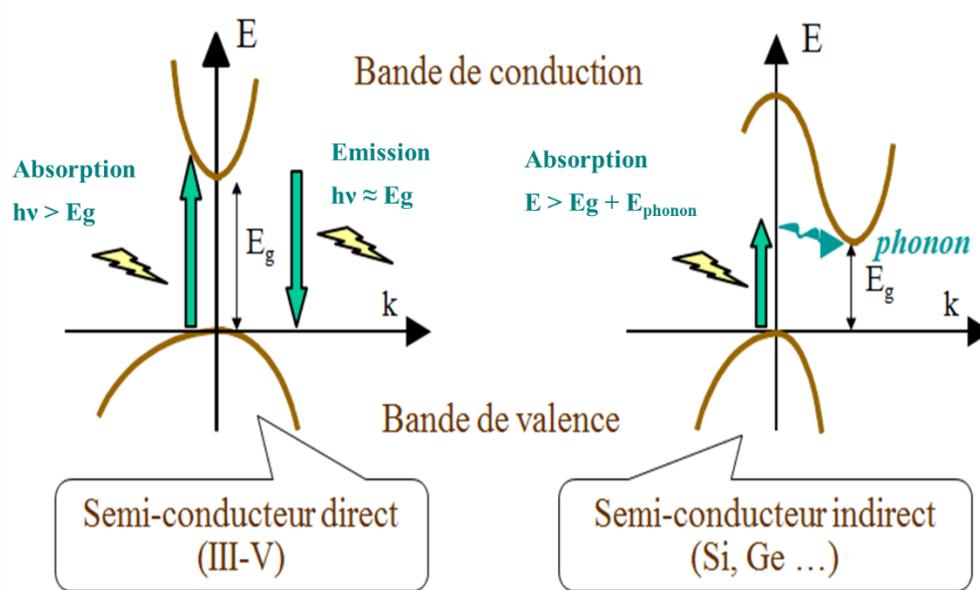


Figure I-7. Semi-conducteurs à bande directs et indirects [15]

Pour un semi-conducteur à "gap" direct, α est relié à l'énergie par l'équation I-6 :

$$\alpha = A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Équation I-6

où $E = h\nu$, E_g est l'énergie du "gap" et A est une constante qui dépend du semi-conducteur. Pour un semi-conducteur à "gap" indirect (Si), α est donné par l'équation I-7 :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

Équation I-7

où α_a est le coefficient d'absorption dû aux transitions nécessitant l'absorption d'un phonon et α_e est le coefficient d'absorption dû aux transitions nécessitant l'émission d'un phonon (Equation I-8).

$$\alpha_a = \frac{A(h\nu - E_g + E_{phonon})^2}{e^{\frac{E_{phonon}}{kT}} - 1} \quad \text{pour } E > E_g - E_{phonon}$$

$$\alpha_e = \frac{A(h\nu - E_g - E_{phonon})^2}{1 - e^{-\frac{E_{phonon}}{kT}}} \quad \text{pour } E > E_g + E_{phonon}$$

Équation I-8

La figure I-8 montre l'évolution du coefficient d'absorption α du silicium en fonction de la longueur d'onde [16], [17]. Ainsi, pour le silicium cristallin (c-Si), la majorité des photons ayant une énergie supérieure au gap direct de 3,4eV (365nm) est absorbée dans les 10 premiers nanomètres du matériau. Ces transitions

directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'onde plus élevées. Il faut alors qu'un (ou plusieurs) phonon vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction, réduisant ainsi la probabilité de transition. Le coefficient d'absorption diminue donc pour des longueurs d'onde croissantes.

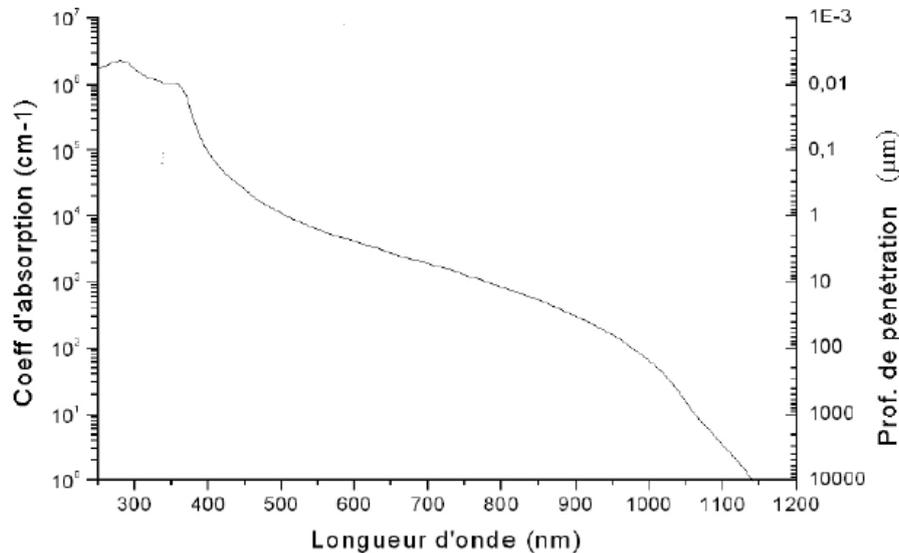


Figure I-8. Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde [17]

Les photons d'énergie supérieure au gap du matériau entrant dans un semi-conducteur génèrent donc des paires électron-trous. Le taux de génération G est donné par l'équation I-9 :

$$G(x) = \alpha N_0 e^{-\alpha x}$$

Équation I-9

où N_0 est le flux des photons à la surface de la cellule solaire en unités de photons/unité de surface/sec, α est le coefficient d'absorption et x est la distance à l'intérieur de la cellule solaire [16], [17]. Cependant, pour l'obtention d'un courant électrique ces paires doivent être collectées avant de disparaître par recombinaison. En effet, la durée de vie des porteurs de charge dans un semi-conducteur est suffisante avant la séparation des électrons et des trous par l'intervention d'un champ électrique au sein du matériau. On peut réaliser ce champ électrique de différentes manières :

- Soit par variation du dopage du semi-conducteur, ce qui conduit à une homojonction p-n
- Soit par variation de la composition du matériau, ce qui conduit aux structures composées à bande interdite variable.
- Soit par variation des deux, ce qui conduit à l'hétérojonction.

Pour des raisons de clarté les explications qui suivent seront données pour la première solution avec le matériau c-Si dopé p qui est le matériau prépondérant dans l'industrie photovoltaïque. Il existe deux types de dopage pour les semi-conducteurs, le dopage de type p et le dopage de type n. Un semi-conducteur est qualifié

de type p lorsqu'il possède un léger excès de charges positives appelées « trous » tandis qu'un semi-conducteur de type n possède un léger excès de charges négatives : des électrons.

Par exemple, dans le cas de silicium qui est un atome tétravalent, le dopage p est réalisé par l'addition d'un atome trivalent (par exemple le bore) alors que le dopage n est réalisé par l'addition d'un atome pentavalent (par exemple le phosphore).

Dans le cas des cellules solaires inorganiques, lorsque la cellule est éclairée, un champ électrique est produit au niveau de la jonction p-n. Cette dernière est formée à partir de deux semi-conducteurs inorganiques dopés de type n et p intercalés entre deux électrodes. La création de la jonction conduit à un alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux ce qui permet le transfert des charges au niveau de l'interface : des électrons peuvent circuler du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p afin de se recombinaison avec les charges positives (trous), et réciproquement pour les trous.

Au niveau de l'interface, une zone appelée zone de charge d'espace est créée (ZCE). Dans cette zone, le champ électrique dissocie la paire électron-trou photogénérée de telle sorte que les trous sont accélérés vers la zone p et les électrons vers la zone n. De part et d'autre de cette région, une zone quasi-neutre (ZQN) se forme.

La probabilité de collecte dépend de la longueur de diffusion des charges (paramètre propre au semi-conducteur) et diminue avec l'éloignement par rapport à la ZCE. La figure I-9 permet de visualiser le champ électrique dans une jonction p-n et la probabilité de collecte des charges suivant la position par rapport à la ZCE.

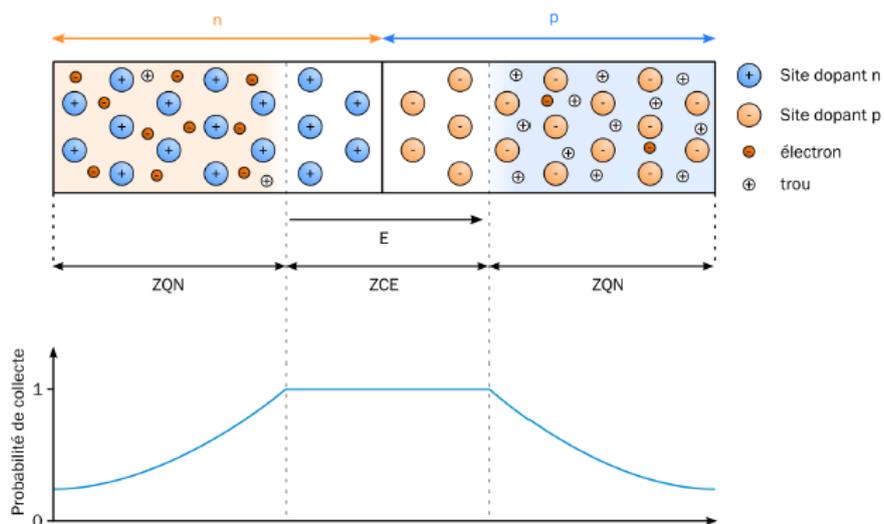


Figure I-9. Représentation du champ électrique dans une jonction p-n et probabilité de collecte [18]

Les deux zones ZQN forment respectivement la base et l'émetteur de la cellule (Figure I-10).

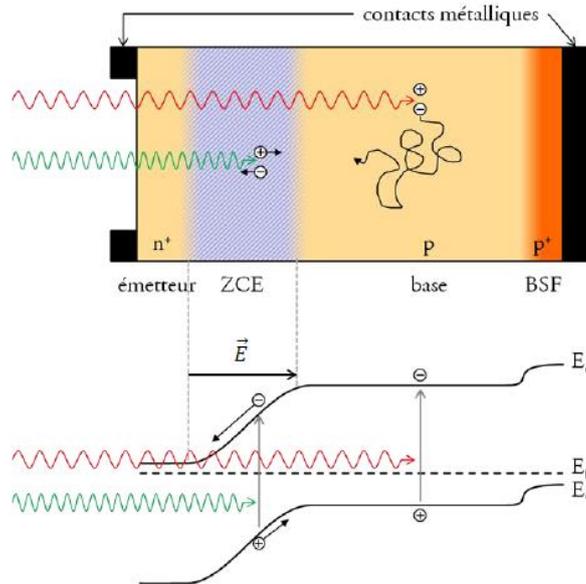


Figure I-10. Schéma de principe d'une cellule solaire et structure de bandes

Généralement, dans une cellule inorganique, seul l'un des deux matériaux composant la jonction p-n est utilisé comme matériau absorber de lumière. Ces cellules sont conçues de telles sortes à favoriser l'absorption de la lumière ce qui se traduit par une couche absorber beaucoup plus épaisse que l'autre couche formant la jonction. La structure de base d'une cellule solaire inorganique est représentée dans la figure I-11.

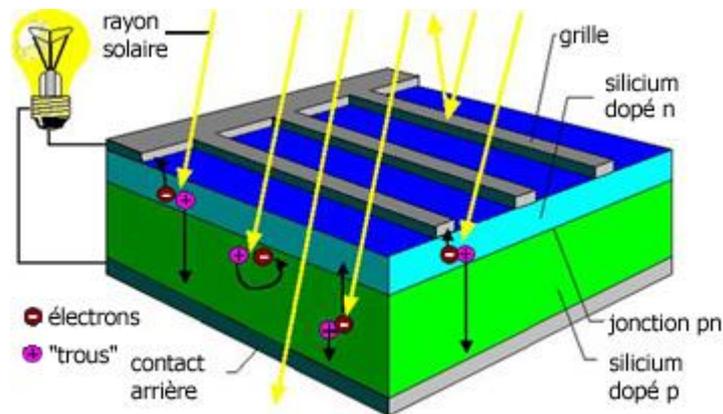


Figure I-11. Représentation du fonctionnement d'une cellule inorganique avec un absorber de type p [19]

Les photons incidents issus du rayonnement solaire peuvent être absorbés par le matériau semi-conducteur de type p si leur énergie est supérieure ou égale au gap du matériau. L'énergie des photons absorbés sert à créer une paire électron-trou susceptible d'être mobile dans le matériau. Si cette paire électron-trou est générée proche de la jonction p-n, ou si elle est assez mobile pour atteindre celle-ci sans se recombiner, elle est dissociée. Ceci est dû à la forte différence de potentiel de cette zone. Les trous sont propulsés vers la zone p et les électrons vers la zone n. Les porteurs de charge sont ensuite récoltés au niveau des contacts métalliques de la cellule pour générer un courant électrique (Figure I-12).

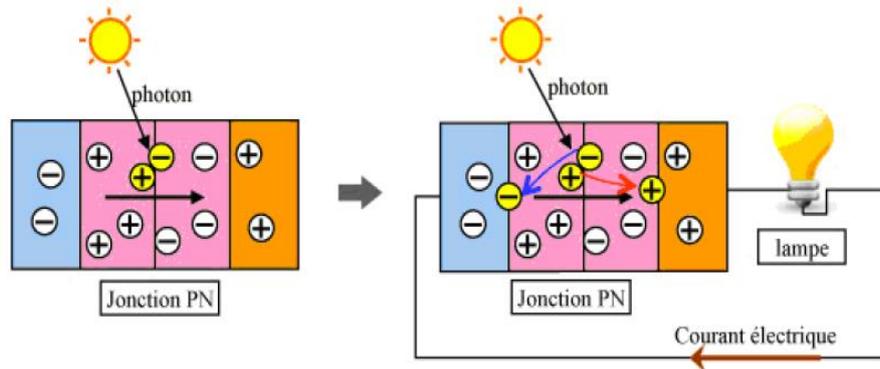


Figure I-12. Processus de génération d'un photocourant

Les performances d'une cellule solaire photovoltaïque consistent donc en différents paramètres électriques extraits des mesures de caractérisation de cette dernière par différentes méthodes, telles que les caractéristiques courant-tension ou bien le rendement quantique externe. Ces méthodes seront décrites dans le chapitre 2. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les différents paramètres électriques permettant une caractérisation complète de la cellule.

1.4.1. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

- **Caractéristiques courant-tension**

Les cellules sont caractérisées par des courbes courant-tension dans l'obscurité et sous éclairement (AM 1.5) (Figure I-13).

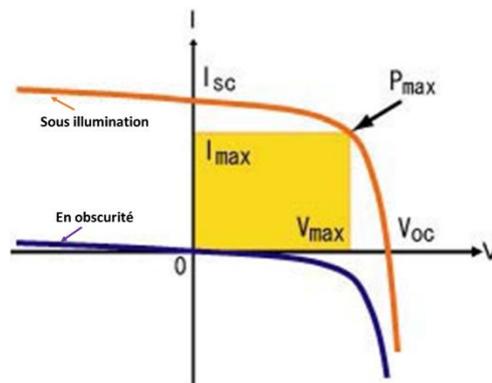


Figure I-13. Courbe J-V d'une cellule solaire sous éclairement AM1.5 et dans l'obscurité

Dans l'obscurité aucun courant ne peut être généré par le dispositif photovoltaïque. A partir de la courbe courant-tension obtenue, on peut donc déterminer les propriétés intrinsèques du matériau. Au contraire, sous éclairement, la cellule produit du courant, et d'autres paramètres électriques peuvent être déduits tels que : la densité de courant J_{sc} , la tension en circuit ouvert V_{oc} , la puissance maximale débitée P_{max} , la densité de courant au point de puissance maximale J_{max} , la tension au point de puissance maximale V_{max} et le facteur de forme FF.

- **Densité de courant de court-circuit J_{sc}**

Par définition, la densité de courant correspond au courant délivré par la cellule solaire par unité de surface. Elle s'exprime en mA/cm². La densité de courant de court-circuit J_{sc} correspond à la densité de courant photogénérée obtenue en appliquant une différence de potentiel nulle aux bornes du dispositif. Dans ce cas, les deux électrodes qui contactent la zone p et n sont en court-circuit et les porteurs minoritaires vont être drainés par le champ interne. C'est ce courant de porteurs minoritaires qui constitue le courant de court-circuit. Elle sera limitée par la longueur effective de diffusion des porteurs minoritaires [20].

- **Tension en circuit ouvert V_{oc}**

La tension de circuit-ouvert V_{oc} correspond à la tension maximale de la cellule sous éclairage et à courant nul. Les porteurs photo-générés par le rayonnement et séparés par le champ interne vont s'accumuler de part et d'autre de la jonction (électron coté N, trou coté P), induisant une auto-polarisation de la jonction dans le sens passant. Cette auto-polarisation génère un courant de diode dans le sens direct égal et opposé au courant des porteurs photo-générés. La V_{oc} est liée au rapport entre J_{sc} et J_s (densité de courant de saturation de la diode) par l'équation I-10 et donc aux recombinaisons des porteurs de charge dans le volume et en surface.

$$V_{oc} \approx \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_s}\right)$$

Équation I-10

Il faut noter que chaque matériau utilisé pour la réalisation d'une cellule photovoltaïque ainsi que les traitements qu'elle peut subir, influent directement sur la tension de circuit ouvert *via* :

- les interfaces que les matériaux utilisés en couche photo-active peuvent former avec les électrodes [21];
- les traitements de surface (dans le cas d'ITO avec de l'UV-Ozone, plasma) [22], [23], [24], [25].

- **Facteur de forme FF**

Appelé en anglais Fill Factor, le facteur de forme correspond au rapport entre la puissance au point de fonctionnement maximal P_{max} et la puissance théorique idéale. Il s'exprime par la relation suivante (Equation I-11) :

$$ff = \frac{P_{max}}{(J_{sc} \times V_{oc})} = \frac{(J_{max} \times V_{max})}{(J_{sc} \times V_{oc})}$$

Équation I-11

Il dépend du nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes et est limité dans la plupart des cas par des résistances parasites.

J_{max} et V_{max} correspondent aux valeurs du point de fonctionnement maximal de la cellule. Dans le cas d'une cellule photovoltaïque idéale, sans pertes de charges, la puissance maximale tend vers le produit ($J_{sc} \times V_{oc}$) et

le facteur de forme tend vers 100%. Les différents paramètres électriques vus précédemment vont nous permettre de déterminer le paramètre de référence pour évaluer la qualité d'une cellule solaire : « le rendement de conversion photovoltaïque ».

- **Rendement de conversion photovoltaïque $\eta\%$**

Le rendement de conversion photovoltaïque $\eta\%$ est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale que peut délivrer une cellule et la puissance incidente de la lumière P_{inc} . Ce rendement est lié au facteur de forme par l'équation I-12 : [26], [27]

$$\eta\% = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = ff \times V_{oc} \times \frac{J_{sc}}{P_{inc}}$$

Équation I-12

D'autre part, comme toutes les charges générées ne peuvent pas être collectées aux bornes des électrodes, la cellule n'atteint pas son maximum d'efficacité. On introduit alors le paramètre rendement quantique externe afin de mieux évaluer l'efficacité d'une cellule solaire. Cette grandeur correspond à la réponse spectrale de la cellule.

- **Rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency)**

Le rendement quantique externe mentionné aussi sous l'abréviation IPCE (Incident-Photon Conversion Efficiency) correspond au rapport entre le nombre d'électrons collectés en court-circuit et le nombre de photons incidents. Il est donné par l'équation I-13 :

$$EQE = \frac{hc}{e} \times \frac{J_{sc}}{P_{AM1.5} \times \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc} (A/cm^2)}{P_{AM1.5} (W/cm^2) \times \lambda (nm)}$$

Équation I-13

où $P_{AM1.5}$ est l'éclairement reçu par unité de surface de la cellule W/cm^2
 c vitesse de la lumière ($\mu m/s$)
 h constante de Planck
 λ longueur d'onde monochromatique

La densité de courant J_{sc} est donnée pour chaque longueur d'onde. Pour obtenir la densité de courant J_{sc} totale de la cellule, il faut intégrer sur toutes les longueurs d'ondes d'où l'équation I-14 :

$$\int P_{inc (photon/cm^2/nm)} \lambda (nm) \left(\frac{EQE}{1240} \left[\frac{I}{watt \times nm} \right] \right) d\lambda (nm) = J_{cc}$$

Équation I-14

- **Rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency)**

En tenant compte des pertes par réflexion et du nombre de photons réellement absorbés, nous obtenons le rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency) donné en première approximation par le rapport EQE sur le spectre d'absorption (Equation I-15).

$$IQE = \frac{\text{nombre d'électrons collectés}}{\text{Nombre de photons incidents réellement absorbés}} = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)}$$

Équation I-15

La figure I-14 représente le rendement quantique externe d'une cellule à base de silicium cristallin.

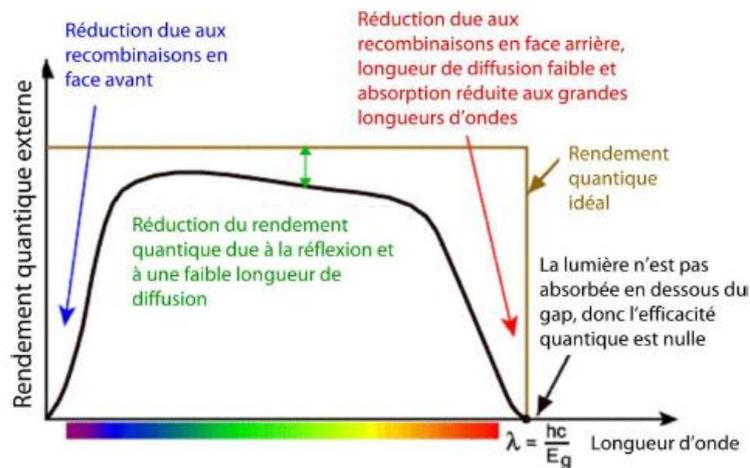


Figure I-14. Courbe explicatif du rendement quantique du silicium [28]

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

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

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

Au-delà de l’énergie du gap (≈ 1100 nm), le taux de génération de pair électron-trou devient négligeable. Il est donc possible, grâce à l’évaluation du rendement quantique, de localiser plus précisément les sources

limitant les performances de la cellule. Les facteurs qui réduisent le rendement quantique sont en général les recombinaisons en surface avant et arrière de la cellule, et la faible longueur de diffusion des porteurs. Il est donc important de passiver les surfaces d'une cellule pour réduire ces recombinaisons et ainsi réduire la perte de rendement.

- **Représentation électrique de la cellule photovoltaïque**

Afin de mieux comprendre le comportement électrique d'une cellule solaire classique, celle-ci est souvent représentée par un circuit électrique équivalent (Figure I-15). [29]

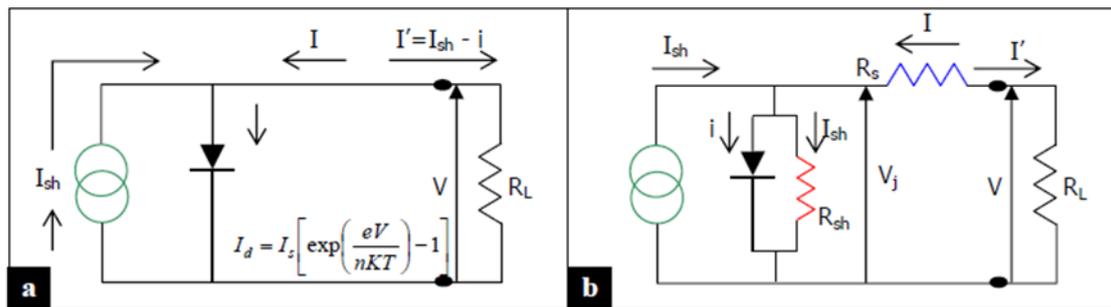


Figure I-15. Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire

Elle a un comportement de diode passive dans l'obscurité. En tenant compte du caractère bloquant et passant de la diode, le courant parcourant la cellule I_d est donnée par la relation de Shockley [30] (Equation I-16) :

$$I_{Diode} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

Équation I-16

avec I_s : courant de saturation sous polarisation inverse
 $V = V_{appliquée} - V_{bi}$ (V_{bi} : barrière de potentiel inverse)
 q : charge d'un électron
 K : constante de Boltzman
 T : température
 n facteur d'idéalité compris entre 0 et 1

Sous illumination, quel que soit le cas idéal ou réel, une cellule photovoltaïque est source de courant. Pour cela, l'expression du courant de la diode est modifiée avec l'ajout du terme du photocourant généré (Equation I-17).

$$I_{Diode} = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$$

Équation I-17

Pour une cellule photovoltaïque réelle sont prises en compte des paramètres influant sur les propriétés électriques tels que les effets résistifs, les fuites de bords et bien évidemment les recombinaisons. La figure I-15 contient le générateur de courant (I_{cc}), la diode (I_D), les résistances séries (R_s) et les résistances parallèles (R_{shunt}).

Les résistances (R_s) dépendent de la conception de la cellule solaire (contacts ohmiques, propriétés intrinsèques au semi-conducteur...etc.). Sur une courbe I-V, les résistances séries R_s correspondent à l'inverse de la pente au voisinage du point V_{oc} . Elle influe beaucoup sur le facteur de forme (FF) et la densité de courant J_{sc} .

Les résistances parallèles (R_{shunt}) sont la conséquence des effets de bords et de recombinaisons. La résistance R_{shunt} correspond à l'inverse de la pente de la courbe I-V au point I_{sc} . La diminution de R_{shunt} entraîne la diminution du V_{oc} . Pour limiter les effets résistifs sur la performance d'une cellule solaire, les résistances séries R_s doivent être très faibles et les résistances parallèles R_{shunt} très grandes. La diminution de R_{shunt} entraîne la diminution du V_{oc} d'où un redressement de la courbe comme décrit par l'équation I-18 :

$$V = V_j - R_s I'$$

Équation I-18

Où V_j est la tension à travers la jonction.

En appliquant la loi des nœuds, le courant I' du circuit équivalent d'une telle cellule est donné par l'équation I-19 :

$$I' = I_{ph} - i - i_{sh} = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV_j}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{R_{sh}}$$

Équation I-19

En insérant le V_j de l'équation I-18 dans l'équation I-19, on obtient l'équation I-20 :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I')}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V - R_s I'}{R_{sh}}$$

Équation I-20

Dans le cas idéal R_s tend vers 0 et R_{sh} tend vers l'infini, par conséquent l'équation I-20 devient l'équation I-21 d'une cellule idéale dépourvue de pertes après simplification :

$$I' = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

Équation I-21

Après avoir présenté le fonctionnement général et les caractéristiques électriques d'une cellule solaire, nous allons maintenant présenter les différentes technologies existantes.

1.5. Les différentes technologies de cellules solaires

Une grande variété de cellules photovoltaïques existe, elles sont généralement classées en trois grandes familles [31], [32] :

- Les cellules de première génération : silicium cristallin (c-Si) et polycristallin (Poly c-Si).
- Les cellules de deuxième génération : silicium amorphe/silicium micro-cristallin, cadmium-tellure et Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium.
- Les cellules de troisième génération : cellules à concentration, cellules à colorants, les cellules organiques et les nouveaux concepts de cellules solaires.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter brièvement les spécificités de chacune de ces familles.

1.5.1. Cellules solaires de première génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et sont généralement constituées de silicium [33] jouant le rôle du matériau semi-conducteur d'une épaisseur d'environ 200 μm . Ce matériau est l'un des plus abondants de la croûte terrestre.

On distingue deux types de cellules :

- Les cellules en silicium monocristallin, pour lesquelles on obtient des rendements de conversions photovoltaïques record proche de 25% [34], [35].
- Les cellules en silicium polycristallin, pour lesquelles les rendements sont de 20% [36]. Ces cellules sont réalisées à partir des résidus de l'industrie électronique sous forme de lingots refroidis axialement puis découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinants par diffusion de phosphore ou d'aluminium (Figure I-16). Le rendement de conversion de ce type de cellules est inférieur à celui de cellules monocristallines mais leur fabrication est légèrement moins coûteuse.

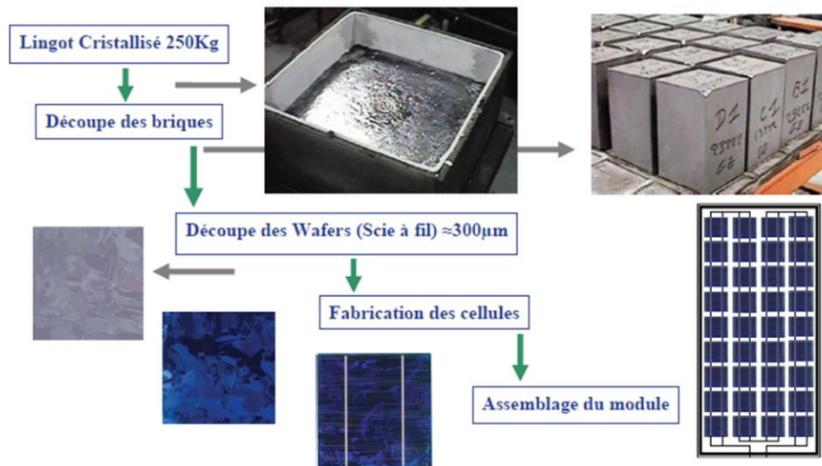


Figure I-16. Processus de fabrication de panneaux photovoltaïques (CZ : Czochralski)

Cette génération domine actuellement le domaine du photovoltaïque et est même en progression, elle passe de 88 % en 2012 [37] à 92% de part de marché en 2014 (Figure I-17) [32]).

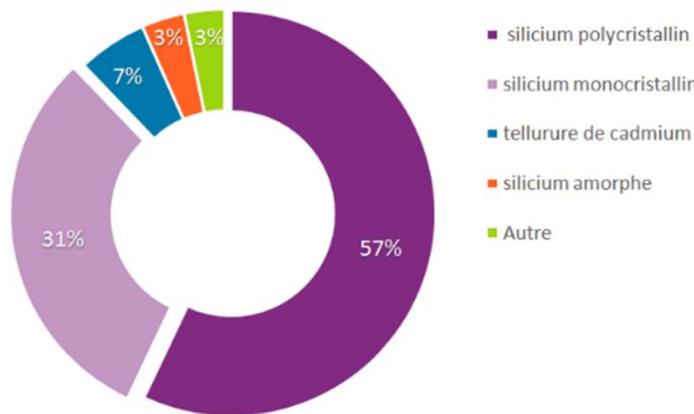


Figure I-17. Répartition (%) de la production de cellules par filière en 2015 [38]

C'est une technologie mature industriellement et fiable une fois installée ; la longévité des installations est de plusieurs dizaines d'années. Ce type de cellules solaires est produit en masse, et fournit une énergie à hauteur de centaines de MW par an, atteignant même depuis quelques années le GW [39].

Cependant, cette technologie reste limitée dans son développement par son coût élevé [32], même s'il a beaucoup baissé ces dernières années [40], le coût est passé de 4 euros/W en 2006 à inférieur à 1 euro/W en 2015 [41]). Si on regarde plus en détail la répartition des coûts pour la fabrication d'un module à base de c-Si, la fabrication du matériau plus sa mise en forme jusqu'à l'obtention de la cellule solaire est responsable de 50% du coût global du module soit 18% à 30% du coût global d'une installation PV [42]. Par conséquent, une rupture technologique dans le domaine de la fabrication de cellules solaires serait un levier important pour réduire le coût d'un module.

1.5.2. Cellules solaires de seconde génération

Les couches minces inorganiques constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. En effet, depuis la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe au milieu des années 1970 [43] une intense activité de recherche motivée par la réduction des coûts de fabrication des cellules a été déployée dans le domaine des couches minces [44].

Le principe de ces cellules est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique supérieur à celui du silicium cristallin. Dans cette optique, l'utilisation des matériaux à gap direct est généralement favorisée et permet dans la pratique d'atteindre des épaisseurs actives beaucoup plus fines, de l'ordre de 1 à 10 μm d'épaisseur. Ces couches minces sont généralement déposées sur des substrats bas coûts : verre, polymère ou métal. Cette génération permet donc de diminuer les coûts de production des dispositifs en réduisant la quantité de matières premières utilisées et en exploitant des procédés de fabrication moins chers.

Les matériaux photo-actifs les plus utilisés en couches minces sont le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) [45]. Les résultats obtenus à partir de ces matériaux sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

1.5.2.1. SILICIUM AMORPHE (a-Si : H et a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}$: H)

Le silicium amorphe est un composé à gap direct ($E_g = 1.70 \text{ eV}$) et possède par conséquent un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin. Dans le cas du silicium amorphe, le rendement de conversion (5 à 8%) est limité par le taux de recombinaison élevé qui caractérise la structure amorphe. L'amélioration des performances par des architectures double et triple jonction a permis d'atteindre des efficacités de 13 %.

Les techniques de déposition en continu du silicium amorphe sur des très grands substrats (jusqu'à 5,7 m^2 de verre), réduisent considérablement les coûts de fabrication. La conductivité des cellules solaires au silicium amorphe est élevée ($10^{-8} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). Le dopage par du bore ou l'incorporation d'oxygène diminue cette conductivité. Mais cela engendre un autre inconvénient qui est la diminution de photocourant [46].

1.5.2.2. CdTe

Le matériau CdTe présente un faible gap de 1,45 eV et un fort coefficient d'absorption qui lui permet d'absorber 90% des photons incidents sur une couche de seulement quelques micromètres. Les cellules « CdTe » possèdent un rendement record de 18,3 % (et les modules 15,3 % [47]). Leur rendement est donc plus faible que ceux de la 1^{ère} génération. Cependant elles présentent une excellente résistance thermique, une meilleure absorption du rayonnement sur le domaine du visible et proche IR et une durée de vie qui pourrait dépasser les 25 ans. Elles sont commercialisées par First Solar. Un des freins à leur développement

à grande échelle est l'utilisation de matériaux toxiques (Cadmium et tellure), qui nécessiteront un processus de recyclage certainement coûteux lors de leur recyclage.

1.5.2.3. CIGS

Les cellules couches minces à base de diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) et Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) sont parmi les plus efficaces. Cette filière exploite un matériau dont le gap énergétique est réglable à partir du rapport atomique In/Ga, ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire. Le gap peut ainsi varier de 1.02 eV (CuInSe_2 pur) à 1.68 eV (CuGaSe_2 pur).

Les cellules CIGS sont ainsi celles qui ont le plus important coefficient d'absorption parmi les cellules couches minces inorganiques : plus de 99% des photons incidents sont absorbés par un micron de matériau. Elles possèdent un rendement record de 20,3% [48] donc supérieur à celle de CdTe mais nécessitent des méthodes de fabrication plus contraignantes et donc plus coûteuses.

Elles sont commercialisées par plusieurs entreprises mais la présence d'indium pose aussi des problèmes à plus ou moins long terme dus à son utilisation intensive dans le domaine de la micro-électronique. Le prix encore compétitif de ce matériau à l'heure actuelle va être amené à augmenter significativement dans les années à venir.

En 2014, cette génération occupe environ 7% de part de marché et les études menées par l'EPIA (European Photovoltaic Industry Association) ont montré l'intérêt de ces solutions photovoltaïques. En particulier, la possibilité de les utiliser sur des substrats flexibles (Figure I-18) et dans des conditions d'éclairage diffus leur permet de se positionner sur des niches économiques non couvertes par le silicium.



Figure I-18. Insertion de cellules solaires de seconde génération dans les vitres de bâtiment

Cependant, la complexité de fabrication, l'utilisation de matériaux toxiques et le manque de recul font que ces technologies ne sont pas encore arrivées à maturité contrairement à celles de la première génération.

1.5.3. Cellules solaires de troisième génération

Actuellement, nous en sommes à la troisième génération de cellules solaires. Cette génération répond à un besoin d'ordre économique. Elle a pour objectif principal de réduire le prix du kWh par l'amélioration des rendements ou par la diminution du coût de fabrication. Dans cette optique, différents concepts sont mis en œuvre dont les 4 principaux, décrits ci-dessous, sont les cellules solaires à concentration, les cellules à colorants, les cellules organiques et les nouveaux concepts émergents [49].

1.5.3.1. Cellules solaires à Concentration

Le solaire photovoltaïque « à concentration » consiste à capter le rayonnement solaire grâce à un pavage d'optiques (lentilles ou miroirs) de faible coût pour le concentrer sur une surface beaucoup plus réduite (de un centième – concentration basse à 1 millième – concentration haute) où l'on place une cellule solaire de petite dimension à hautes performances.

L'empilement des matériaux photoélectriques III-V (As, Ga, In, P, B) constituant les cellules à hautes performances est tel que le spectre du rayonnement solaire converti en énergie électrique est plus étendu que dans les cellules photovoltaïques à silicium (IV). Pour un même flux solaire capté, les rendements énergétiques atteints aujourd'hui (30% à 40% pour l'ensemble lentille et capteur) sont doubles de ceux des panneaux solaires photovoltaïques à insolation directe (autour de 10% et jusqu'à 20%). Le potentiel de ces structures permet d'espérer atteindre à terme un rendement de conversion du flux solaire en énergie électrique supérieur à 40% [50].

Les dispositifs de raccordement multiple commercialisés et fabriqués par Sharp et d'autres entreprises [49] ont des rendements de près de 35% (nettement plus élevés que les cellules solaires en silicium cristallin mono-jonctions). Néanmoins, les systèmes de concentration requièrent des coûts de fabrication élevés et un pointeur solaire pour que les rayons du soleil convergent en permanence vers le capteur. De plus, ils sont incapables à fournir de l'énergie dans des conditions de lumière diffuse.

1.5.3.2. Cellules à colorants

Les cellules à colorant ou à pigments photosensibles ou DSSC (Dye-sensitized solar cells), découvertes en 1991, sont plus communément appelées cellules de Grätzel du nom de leur inventeur [51]. Leur fonctionnement s'apparente à un système photo-électrochimique inspiré de la photosynthèse végétale.

Les cellules à colorant sont constituées d'une couche d'un oxyde métallique semi-conducteur à large gap, le plus souvent l'oxyde de titane (TiO_2 , $E_g \approx 3.2\text{eV}$) immergée dans un électrolyte liquide contenant un couple oxydant/réducteur (comme I^-/I_3^-). Les grains de TiO_2 sont en contact les uns avec les autres et assurent la conduction des électrons jusqu'à l'électrode. Un colorant organique (le sensibilisateur) recouvre la surface des nano-cristaux de TiO_2 . Sous illumination, le colorant absorbe les photons incidents, passe à l'état excité et injecte un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . Le colorant oxydé est alors ramené à l'état neutre

par le couple oxydant/réducteur et la forme oxydée du couple est ensuite réduite à la contre-électrode. La contre-électrode est généralement couverte de platine pour catalyser la réduction de l'électrolyte. Ces cellules sont attrayantes parce qu'elles utilisent des matériaux à faible coût et sont faciles à fabriquer.

Elles peuvent atteindre une efficacité proche de 13 % [52], [53] en laboratoire, [54-57], et 4 à 5% pour le module commercial. Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide pose des problèmes d'étanchéité, de résistance au gel et de toxicité. Les recherches actuelles portent sur le remplacement des sensibilisateurs à base de ruthénium par des composés tout-organiques ainsi que sur le remplacement de l'électrolyte liquide par un matériau solide [58]. Des technologies utilisant deux couches inversées tridimensionnel de ZnO ont donné des efficacités atteignant 10,3% [59].

1.5.3.3. Les cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques sont composées soit de matériaux moléculaires soit de polymères semi-conducteurs. Les procédés de fabrication de ces macromolécules sont issus de la pétrochimie. Ils sont donc peu coûteux. De plus, ils sont légers et peu fragiles, ce qui est idéal pour les applications mobiles comme chargeur de batterie pour téléphones mobiles, ordinateurs portables, radios, ... Leur nature flexible constitue aussi un atout majeur pour des applications en bâtiment (intégration des panneaux dans les constructions).

Leur rendement est proche de 10% et culmine à 10,6% [60] Pour les modules commerciaux, il est de l'ordre de 4 à 5%, ce qui reste faible. De plus, ces cellules se dégradent rapidement dans le temps, un effort doit être effectué pour améliorer leur durée de vie.

1.5.3.4. Cellules solaires novatrices et concepts émergents

Il y a un certain nombre de nouvelles technologies de cellules solaires en développement qui reposent sur l'utilisation de boîtes quantiques (à base de nanocristaux semi-conducteurs), des nanofils, des puits quantiques, ou des pérovskites [61]et [62].

Toutefois, cette génération est encore au stade expérimental et se positionnera sur le marché en tant que solution complémentaire au silicium plutôt qu'en tant qu'alternative. Les rendements sont pour l'instant toujours inférieurs à ceux de la 1ère génération mais la possibilité de produire des dispositifs sur substrat flexible par technologie d'impression (Roll to roll, jet d'encre...) et leur capacité à fonctionner sous éclairage diffus sans utiliser des matériaux toxiques comme la 2^{ème} génération font d'eux des solutions innovantes. La figure I-19 montre les records d'efficacité de cellules photovoltaïques toutes filières confondues recensés par le laboratoire NREL ((National Renewable Energy Laboratory). Il existe aujourd'hui des architectures multi-jonctions dotées de concentrateurs de lumière. Ces cellules sont généralement utilisées dans le domaine spatial.

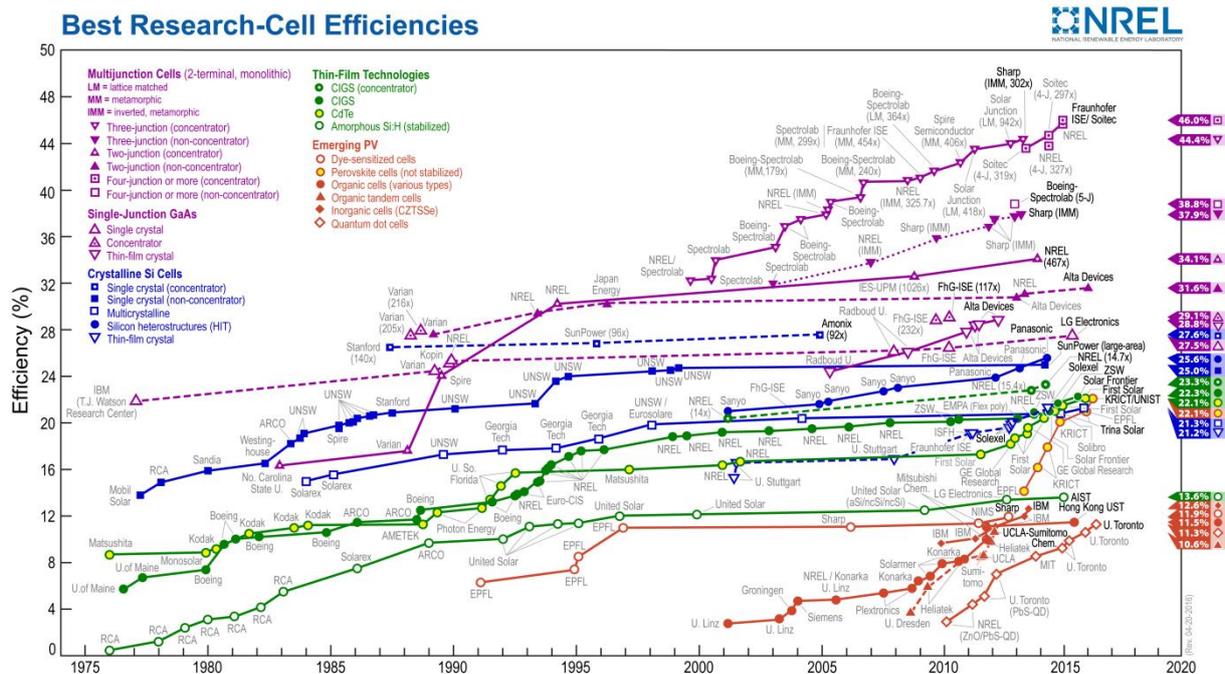


Figure I-19. Records d'efficacité des différentes technologies photovoltaïques recensés par l'organisme NREL en Juin 2016

Au niveau des cellules à une seule jonction, la filière silicium possède les meilleurs rendements de conversion. Les cellules à base de silicium sont pour l'instant les produits dominants du marché [63], [64]. Cependant, leur développement reste limité par leur coût élevé.

Plusieurs solutions cohabitent pour réduire le coût de la cellule PV :

- Diminuer le coût de la plaquette de silicium (substrat) soit en diminuant la quantité de matériau utilisé en utilisant des substrats fins [65], [66], ou en utilisant de nouvelles techniques de transfert de couches [67] ou encore, en diminuant la pureté du matériau et donc son prix tout en gardant un rendement de conversion élevé [42].
- Augmenter le rendement de conversion des cellules est aussi une piste pertinente [68]. Pour ce faire, de nombreux travaux ont été menés afin de se rapprocher des 29% de rendement de conversion qui est la limite théorique pour la technologie c-Si pour une épaisseur optimale de substrat de 80µm. Cependant, le rendement maximum obtenu jusqu'alors est de 25% sur un dispositif de laboratoire [69], il reste donc un long chemin pour atteindre cette limite.

La marge de progression est encore conséquente, aussi nous allons dans le paragraphe suivant détailler quelques axes de recherche prometteurs pour améliorer l'efficacité de la cellule, ainsi que les architectures de cellules associées. Puis nous concluons ce chapitre par la présentation de la nouvelle architecture de cellule solaire que nous avons proposée dans le cadre du projet ANR GENESE (Gestion de la lumière pour la future génération de cellules Solaires).

1.6. Projet GENESE

Historiquement les efforts pour améliorer les rendements des cellules solaires se sont plutôt concentrés sur les performances du matériau semi-conducteur et des contacts pour former les cellules. La figure I-20 présente l'architecture d'une cellule solaire standard. Trois grandes avancées technologiques, montrées sur cette figure, ont permis l'augmentation du rendement de conversion des cellules photovoltaïques.

Il s'agit de la texturation de surface (développement de surfaces pour optimiser la captation de la lumière), de l'usage d'une couche antireflet ainsi que celle d'un champ de surface arrière (Back Surface Field BSF) et aussi celle d'un champ de surface avant (FSF).

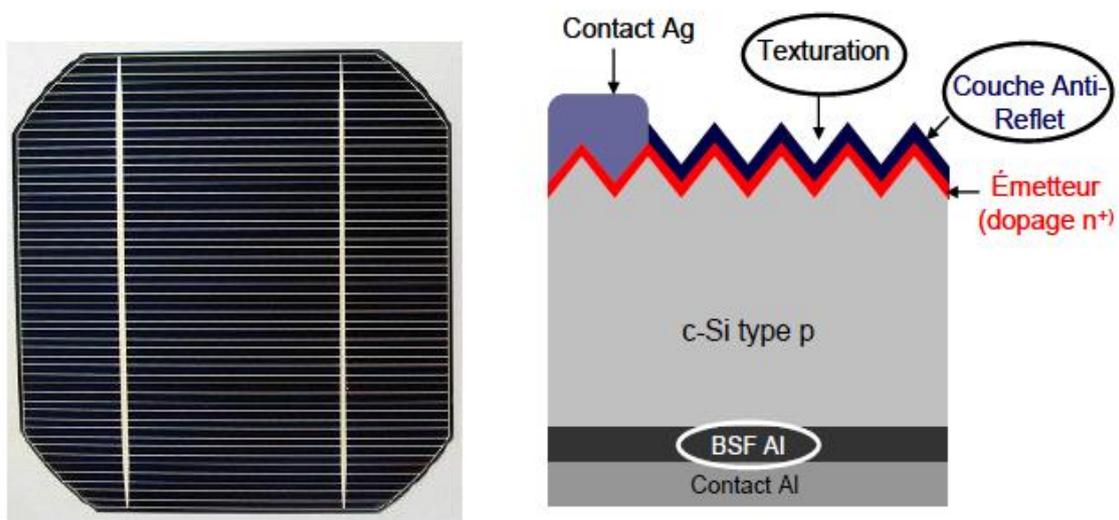


Figure I-20. Structure standard. Gauche : Photographie de la face avant (wafer pseudo-carré 150 cm²) ; Droite : Schéma vue de coupe

La voie qui consiste à modifier le spectre solaire par des processus de conversion de longueur d'onde ne s'est développée que depuis une dizaine d'années. La conversion de longueur d'onde a pour but d'adapter le spectre solaire incident sur la cellule à la bande interdite du semi-conducteur pour augmenter le rendement des cellules en rassemblant un maximum de photons dans la zone de grande efficacité quantique de la cellule photovoltaïque [70] [71].

Dans le projet GENESE, nous avons choisi d'associer ces deux voies, en nanostructurant la surface des wafers de silicium et en y ajoutant une couche de conversion jouant le rôle également de couche antireflet. Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons ces deux voies, puis nous décrirons l'apport des réseaux de nanoparticules métalliques sur les phénomènes de conversion de longueur d'onde.

1.6.1. Texturation de la surface du semi-conducteur

L'utilisation d'une structuration de la surface avant (texturation) permet de réduire drastiquement la réflexion du rayonnement incident (Figure I-21). Le procédé de texturation consiste à créer un relief micrométrique à la surface du wafer de silicium [72]. La forme généralement pyramidale du relief multiplie les réflexions et donc les chances pour la lumière de pénétrer dans le matériau.

En effet, le rayonnement incident est constitué de longueurs d'onde inférieures aux dimensions des structures réalisées (quelques μm). Les techniques industrielles de texturation se font le plus souvent par voie chimique alcaline (KOH, NaOH, l'hydroxyde de tétraméthylammonium : TMAH). Cependant, les voies acide, sèche et par laser font l'objet d'un intérêt croissant en particulier pour les matériaux polycristallins ou en couches minces [73-82].

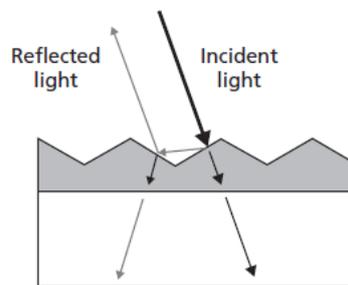


Figure I-21. Effet de texturation du substrat sur la réflexion de la lumière incidente

Une autre approche de la texturation est l'utilisation de nanostructures qui part de l'idée de fabriquer des cellules au silicium à base de nanofils de silicium, en formant des jonctions radiales. Un exemple est donné dans la figure I-22, où les colonnes de silicium sont réalisées dans une plaquette de silicium par attaque chimique sélective. Les colonnes sont ensuite recouvertes d'une couche de silicium n^+ servant d'émetteur et d'une couche de contact [83].

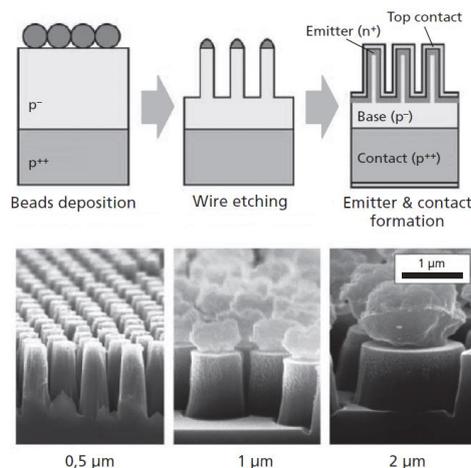


Figure I-22. Prototype de formation de cellules au silicium à partir de nanocolonnes. Dans ce cas, les nanocolonnes sont faites par attaque chimique en milieu liquide sur des billes de catalyseurs (d'après [84])

La figure I-23 présente un procédé de nano structuration du substrat de silicium qui a été développé dans le cadre d'une thèse précédente [85] en se basant sur l'idée de Gunawan [83] et qui avait été adapté des travaux de Hsu et al. [84]. Grâce ce procédé, différentes géométries peuvent être obtenues (nanocônes, nanopiliers, ...).

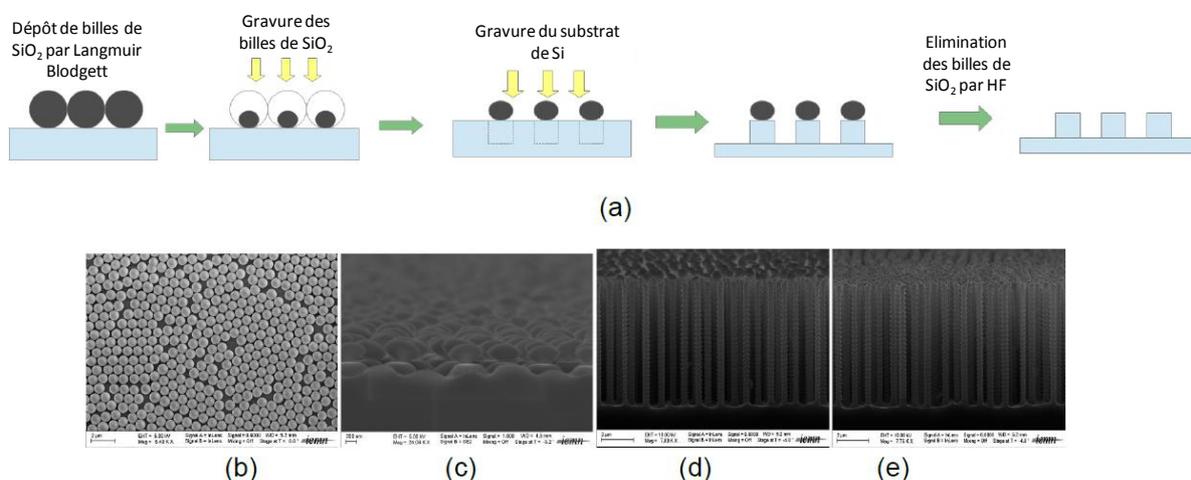


Figure I-23.(a) Représentation schématique du procédé de nano structuration du substrat de Si et (b, c, d et e) images MEB après chaque étape

De plus, dans sa thèse, Di Zhou a montré que trois paramètres influent sur l'efficacité (η) des nanofils pour des applications dans le domaine des cellules solaires : la longueur des nanofils, leur diamètre (D) et la période (P) entre deux nanofils. Des études de simulation ont été réalisées en parallèle et ont montré que pour avoir la meilleure efficacité, le rapport D/P devait être compris entre 0,7 et 0,8 (Figure I-24) [86]. Dans ma thèse, nous avons continué à optimiser le procédé de fabrication en fonction des propriétés électriques et optiques recherchées des nanostructures de Si.

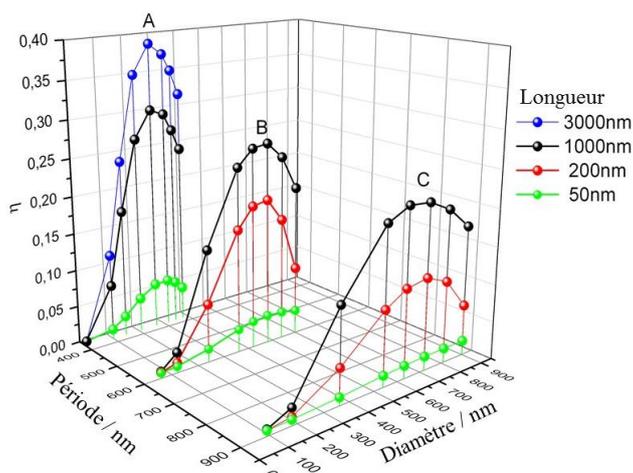


Figure I-24.Evolution de l'efficacité des nanofils en fonction de trois paramètres : la longueur des nanofils, leur diamètre et la période entre deux nanofils

Une autre des solutions proposées pour améliorer le rendement consiste à "concentrer" spectralement le rayonnement solaire dans la fenêtre spectrale du semi-conducteur choisi, ici le silicium, en insérant à l'avant ou à l'arrière de la cellule photovoltaïque habituelle des couches de conversion de longueur d'onde. Les différents systèmes de conversion de longueur d'onde sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.6.2. Les différents concepts de conversion d'énergie

Il existe deux concepts de conversion de longueur d'onde pour améliorer le rendement des cellules solaires impliquant les mécanismes « up-conversion » pour les photons de faible énergie et « down-conversion » pour les photons de forte énergie. La figure I-25 illustre les gains potentiels pour les couches Down-Conversion (DC) et Up-Conversion (UC).

Du fait de l'étalement en énergie du spectre solaire, les principales sources de pertes dans les cellules photovoltaïques sont la non-absorption du rayonnement d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite et la thermalisation des porteurs de charge due aux photons de haute énergie absorbés par la cellule [87]. Ces phénomènes mènent à une perte de puissance de 24% par la non-absorption des photons de grande longueur d'onde et de 32% par la thermalisation pour le silicium [88]. La thermalisation participe aussi à l'échauffement de la cellule photovoltaïque ce qui diminue son rendement [89]. Le silicium absorbe 29% du spectre solaire [90]. L'analyse du gain en énergie de la lumière incidente dans un spectre standard AM1.5G (ASTM 2003) avec une couche de conversion apporte un gain supplémentaire de plus de 32% % (soit pour le Up-Conversion 164 W/m² et pour le Down-Conversion 149 W/m²) [87], ce qui peut augmenter significativement le rendement quantique interne. Après avoir montré l'intérêt de ce type de couches, nous allons présenter les différents mécanismes possibles et les matériaux composant les couches de conversion.

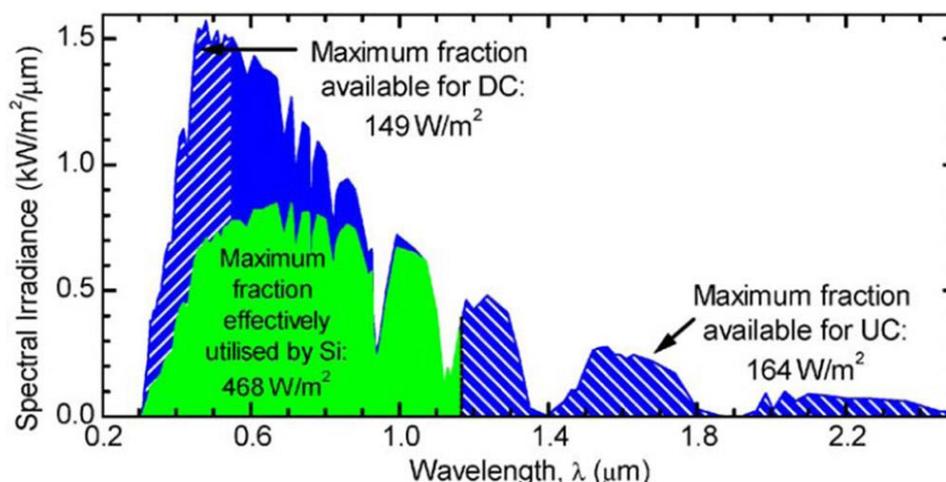


Figure I-25. Apport des mécanismes de conversion d'énergie dans le spectre solaire

1.6.2.1. Up-conversion

Le mécanisme up-conversion (Figure I-26) est un phénomène d'optique non-linéaire : deux photons de basse énergie sont absorbés successivement par un atome qui va relaxer en émettant un photon de plus haute énergie [91], [92]. Ce phénomène a été découvert par Auzel dans les années 1960 [93] et est de plus en plus étudié en raison de ses applications dans un certain nombre de domaines divers, tels que les compteurs infrarouges des détecteurs quantiques, les capteurs de température, l'éclairage et les écrans, ainsi que l'imagerie biomédicale [94], [95]. Pour les applications dans le domaine du photovoltaïque, une couche UC, placée au-dessous d'une cellule traditionnelle, peut rehausser fortement le courant transformant les photons de faibles énergies qui sont normalement non absorbés [96] [97]. Comme la couche UC n'interfère pas avec la radiation lumineuse arrivant sur la face avant, même avec une faible efficacité, le mécanisme UC va engendrer un faible courant et ainsi un rendement plus élevé. Les couches UC les plus usuelles contiennent des terres rares telles que l'erbium (Er). L'absorption de photons à 1 500 nm par le niveau $^4S_{3/2}$ de l'erbium engendre une émission du niveau $^4F_{9/2}$ de photons à 980 nm soit au-dessus du gap du silicium. Cependant, l'étroite largeur de bande d'absorption ne permet pas à ce jour d'obtenir des gains en rendement significatifs.

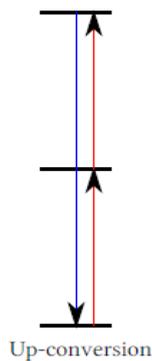


Figure I-26. Mécanisme up –conversion

1.6.2.2. Down-conversion

La conversion à basse fréquence (en anglais « down-conversion ») englobe les deux phénomènes physiques destinés à émettre un (down-shifting) ou deux (quantum-cutting) photons de longueur d'onde inférieure à celle du photon absorbé. Lorsqu'un photon de forte énergie est absorbé par un atome, celui-ci ré-émet un photon de plus faible énergie. La différence d'énergie entre ces deux photons est dissipée par des phonons. Ce phénomène est appelé : down-shifting (Figure I-27).

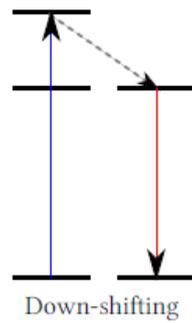


Figure I-27.Mécanisme de Down-Shifting

L'autre phénomène caractérisant le mécanisme down-conversion est le quantum-cutting (Figure I-28). Un atome absorbe un photon très énergétique, cette énergie ainsi acquise est transférée à un autre atome qui va relaxer en émettant un photon de plus basse énergie. L'énergie restant sur le premier atome peut soit être transférée à son tour soit l'atome va se relaxer sur lui-même en émettant un photon de basse énergie. Si le rendement est maximal, pour un photon de haute énergie absorbé deux photons de basse énergie sont émis.

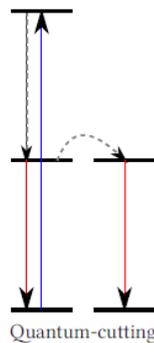


Figure I-28.Mécanisme de Quantum-cutting

1.6.2.3. Choix de la matrice

La couche de conversion de longueur d'onde pour la down-conversion sera placée en face avant de la cellule photovoltaïque afin d'absorber les rayonnements énergétiques avant le semi-conducteur. Par conséquent un des critères importants de cette couche est sa transparence dans le reste du spectre solaire. Ce critère rejoint celui d'une couche antireflet. En effet, la couche antireflet présente dans quasiment toutes les cellules commerciales est également déposée sur la face avant des cellules afin d'améliorer le confinement optique.

Elle permet d'adapter l'indice optique entre le milieu extérieur et le silicium, et ainsi minimiser les réflexions. La réflectance est minimisée à une longueur d'onde particulière, proche de la crête du spectre solaire. Les matériaux les plus souvent utilisés sont soit des oxydes soit des nitrures. Parmi les plus communs, on peut citer SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 et Si_3N_4 , [98], [99], [100].

Si_3N_4 est largement utilisé dans des cellules solaires au silicium, car elle peut également passiver la surface, augmentant ainsi l'efficacité de récupération de porteurs [100]. De plus, le choix de cette matrice est lié à un savoir-faire maîtrisé aux deux laboratoires (IEMN et CIMAP) permettant ainsi soit la création juste d'une couche de passivation (réalisée à l'IEMN), soit la réalisation de la couche down conversion réalisée au CIMAP [101].

1.6.2.4. Choix des matériaux pour la couche DC

Les matériaux étudiés pour les couches DC à destination d'applications photovoltaïques sont les nanocristaux semi-conducteurs, les colorants organiques et les matériaux dopés terres rares [102]. La couche DC développée dans le projet GENESE a fait l'objet d'une thèse au CIMAP (thèse de Lucile Dumont [103]) ; c'est une couche à base d'ions Tb^{3+} et Yb^{3+} insérées dans une matrice SiN_x . Notre apport consiste en l'exaltation de la luminescence de ces ions de terre rare par un réseau de nano-objets métalliques. Nous présentons donc dans le paragraphe suivant les applications possibles dans le domaine du photovoltaïque des nano-objets métalliques. Dans le chapitre 4, nous décrirons en détail les propriétés optiques de ces matériaux.

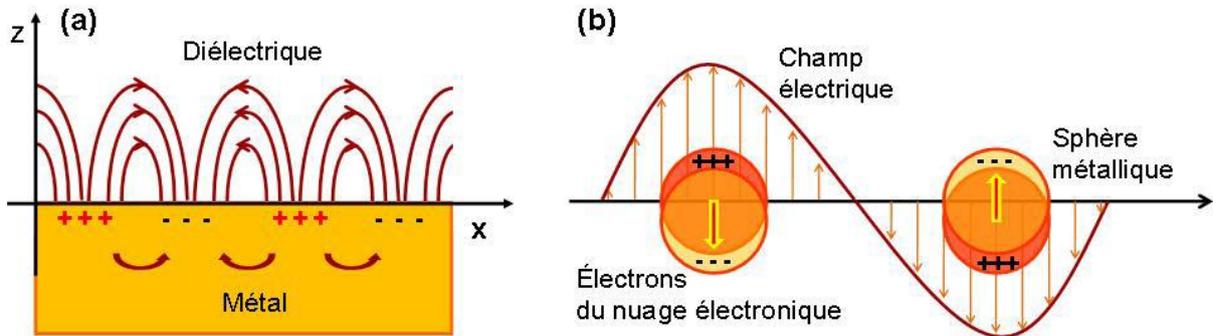
1.6.3. Apport de la plasmonique aux cellules solaires

La plasmonique est un nouveau domaine de recherche fondamentale basé sur l'étude des phénomènes de résonance et de propagation des plasmons de surface. En fait, ces derniers apparaissent comme des solutions particulières des équations de Maxwell, se formant à l'interface entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Ils peuvent être excités par le champ électrique associé à une onde lumineuse et se manifestent alors par une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal. L'intérêt des plasmons de surface est donc qu'ils s'accompagnent d'un fort confinement du champ électrique, et donc de l'énergie électromagnétique, à l'interface où ils existent.

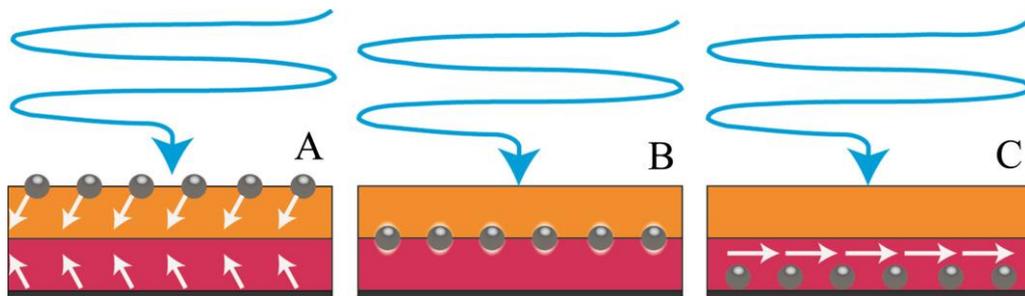
Ces oscillations sont généralement classées en deux catégories :

- Les plasmons de surface étendue, aussi appelés plasmons polaritons, se propagent à l'interface entre un métal et un diélectrique (Figure I-29 (a)). Ils sont associés à une onde de surface dont le champ électrique possède des composantes longitudinales et transversales par rapport à la direction de propagation. Leur extension dans les milieux diélectriques et métalliques dépend de la nature des matériaux et du mode d'éclairement.
- La deuxième catégorie décrit les plasmon de surface localisée. Ces derniers sont excités au voisinage de particules de métal (Figure I-29 (b)). Il est bien connu que les propriétés physiques d'un matériau en volume diffèrent de celles des atomes qui le composent. Par conséquent, dès que l'on effectue une réduction en taille, des changements de comportement sont attendus. Dans le cas de métaux nobles, les réponses optiques sont contrôlées par les propriétés du gaz d'électrons libres confinés à l'intérieur de la particule de métal. La réduction en taille entraîne

un confinement spatial des électrons de conduction. De nouveaux modes, localisés à la surface de la particule, apparaissent et occultent les modes de volumes [104]. L'or et l'argent sont les matériaux les plus efficaces pour engendrer ce type de résonance. C'est cette configuration qui est plutôt étudiée pour les applications aux cellules solaires.



Les applications de la plasmonique dans les cellules solaires ont fait l'objet de plusieurs revues très complètes [105] et [106] et seront plus détaillées dans le chapitre 4. Les différentes configurations géométriques de base intégrant la plasmonique sont indiquées dans la figure I-30.



En utilisant ces effets il est donc possible de tenter d'optimiser la répartition du champ électrique dans les zones photo-actives des cellules photovoltaïques. L'utilisation de structures plasmoniques offre au moins trois possibilités de réduire l'épaisseur des couches actives de cellules en maintenant leur épaisseur optique :

- Il est possible d'utiliser des nanoparticules métalliques comme des centres diffuseurs à l'entrée des cellules pour augmenter le chemin optique de la lumière dans la couche active (Figure I-30 (A)).
- En localisant les nanoparticules dans la couche active ou autour, il est possible de coupler des modes des plasmons de surface localisée pour augmenter sa section efficace d'absorption grâce à l'effet de nano-antenne (Figure I-30 (B)).
- En structurant par exemple l'électrode métallique en face arrière de la cellule, la lumière peut se coupler à des modes plasmoniques à l'interface avec la couche active et donc être guidée pour augmenter son parcours moyen (Figure I-30 (C)) [107].

L'utilisation de nanoparticules plasmoniques pour diffuser la lumière de façon résonante a d'abord été étudiée par Stuart et Hall [108] pour des photodétecteurs à base de silicium. Ils observent une nette amélioration du photocourant dans l'infrarouge dans leur dispositif.

Les applications sur le couplage dans les cellules solaires viennent plus tard avec des travaux sur les cellules en silicium monocristallin [108] ou silicium amorphe [109] et [110] où les auteurs observent à chaque fois une amélioration de la densité de courant. Les nanoparticules métalliques déposées à l'avant de cellules solaires de type c-Si et a-Si:H étaient de diamètre important (~ 100 nm) [109], [110], [111], [112]. En 2014, Wang *et al.* [113] ont étudié l'effet de nanoparticules de petite taille (< 10 nm) et ont également montré une amélioration de l'efficacité de cellules solaires à base de silicium comme le montre la figure I-31.

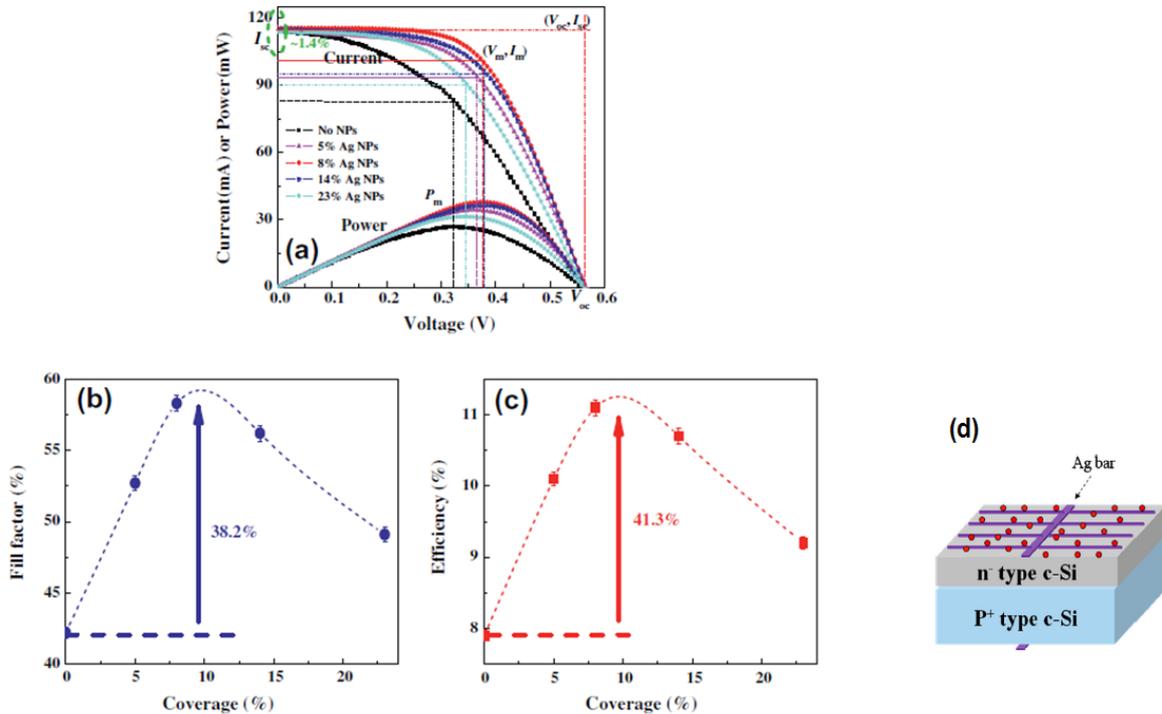


Figure I-31. (a) Courbe courant-tension de cellules solaires avec différents % de recouvrement de la surface par les nanoparticules d'argent, (b) Evolution du facteur de forme et (c) de l'efficacité des cellules avec le % de recouvrement de la surface par les nanoparticules [113]

Les structures plasmoniques sont donc a priori de très bonnes candidates au piégeage de lumière efficace dans le régime nano-photonique, en particulier grâce à la possibilité de confinement extrême de l'énergie optique. Elles peuvent de plus s'intégrer facilement dans les architectures de cellules à base de silicium. Les réseaux de nano-objets métalliques peuvent également exalter la luminescence des ions de terre rare. [114-117]. Certains auteurs suggèrent un effet lié à l'exacerbation du champ électrique local au voisinage des nanoparticules alors que d'autres suggèrent plutôt un transfert d'énergie non-radiatif entre la nanoparticule et l'ion de terre rare. De nombreuses questions sont donc encore sans réponse en ce qui concerne l'effet de la taille et de la forme du nano-objet métallique sur les rendements de conversion des cellules ou sur les mécanismes d'exaltation de luminescence des ions de terre rare. Il est assez difficile de faire le lien entre les prédictions théoriques sur les gains d'absorption et la réponse optique réelle des cellules intégrant des structures plasmoniques. Il faut de plus prendre en compte les perturbations importantes qu'elles peuvent apporter au fonctionnement électrique de la cellule.

Conclusion

Cet état de l'art nous a permis de rappeler les bases du fonctionnement des cellules photovoltaïques. Les notions d'absorption du rayonnement ainsi que les principaux paramètres électriques des cellules solaires ont été détaillés. Comme nous l'avons vu, c'est un vaste domaine de recherche qui évolue rapidement depuis quelques années. Dans le projet GENESE, plusieurs pistes sont envisagées afin d'augmenter le rendement de conversion des cellules actuelles telles que l'optimisation de la nano structuration du substrat de silicium, l'utilisation de réseaux de nano-objets métalliques et l'utilisation de couches DC à base d'ions de terre rare incorporées dans une matrice antireflet. L'architecture de cellule solaire que nous proposons dans ce projet est présentée dans la figure I-32.

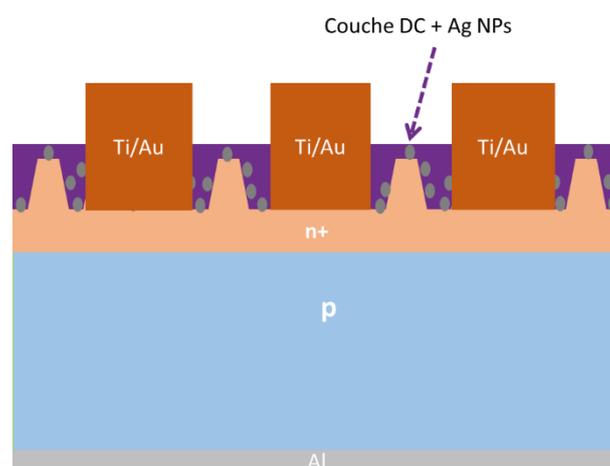


Figure I-32. Architecture de cellule proposée dans le projet GENESE

Mes travaux de thèse ont été consacrés à la réalisation de ce type de cellules solaires, principalement à l'optimisation de la nanostructuration du substrat de silicium, à la simulation et à la réalisation de réseaux de

nano-objets métalliques et au dépôt de couches de passivation et de contacts métalliques. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les différentes étapes de fabrication qui vont nous permettre de réaliser ce type de cellules solaires ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer les paramètres électriques des cellules fabriquées.

Références

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., A Wiley-Interscience Publication, New Jersey, (1981).
- [2] R. L. Anderson, *Solid-State Electronics* 5 (1962) 341-351
- [3] V. Smil «Energy resources and uses: a global primer for the twenty-first century». *Current History* 101 (653):126-132., 2002
- [4] R. L. Anderson, *IBM J. Res. Dev.* 4 (1960) 283-287
- [5] W.G.Adam, and R.E.Day, «The Action of Light on Selenium», *Nature*, 15 June 1875, pp.113-114
- [6] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, «*Fundamentals of Solar Cells*» 1st ed., Academic Press, London, (1983)
- [7] F. A. Shirland «The history, Design, fabrication and performance of CdS thin film solar cells » A paper presented at the colloque international sur les photopiles en couches minces, Marseille, (1996), France.
- [8] J. R. Sites and P. H. Mauk «Diode quality factor determination for thin-film solar cells » *Solar Cells* 27 (1989) 411-417
- [9] A. Jain and A. Kapoor «A new method to determine the diode ideality factor of real solar» *Solar Energy Materials and Solar Cells* 85 (2005) 391-396.
- [10] U. Rau and H. W. Schock «Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges» *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69 (1999) 131–147
- [11] www.photovoltaique.info
- [12] C. Honsberg, S.Bowden, PVCDROM. Disponible sur <http://pvcdrom.pveducation.org/index.html>, 2009
Huljić DM
- [13] J. Metzdorf, S. Winter, T. Wittchen, *Metrologia*, 37, 573 (2000).
- [14] A. Einstein, « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt » *Annalen der Physik* , vol. 322, p. 132–148, 1905.
- [15] Cours Pierre Lecoy « Optoélectronique » Ecole Centrale Paris

- [16] M. A. Green «Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications» Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1982, pp. 274.
- [17] C. Honsberg and S. Bowden, «Photovoltaics CDROM».
- [18] Thèse de Charles Roger, Université de Grenoble (2013), p.16
- [19] <http://tpe.photovoltaique.free.fr/cellules.html>
- [20] C.J.J. Tool, A.R. Burgers, P. Manshanden, A.W. Weeber, B.H.M. van Straaten « Influence of wafer thickness on the performance of multicrystalline Si solar cells; an experimental study » Prog. Photovolt: Res. Appl. 2002; 10:279–291
- [21] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci «Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells» Chem. Rev, 2007, 107 (4), pp 1324–1338
- [22] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi «Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies» J. Appl. Phys., 87, 295 (2000).
- [23] T. Hu, F. Zhang, Z. Xu, S. Zhao, X. Yue, G. Yuan « Effect of UV–ozone treatment on ITO and post-annealing on the performance of organic solar cells» Synth. Met., 159 (7-8), 754 (2009).
- [24] Kim, B.-S., Kim, D.-E., Jang, Y.-K., Lee, N.-S., Kwon, O.-K., Kwon, Y.-S. «UV-Ozone Surface Treatment of Indium-Tin-Oxide in Organic Light Emitting Diodes» Journal of the Korean Physical Society, 50 (6), 1858 (2007)
- [25] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn «Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices» Appl. Phys. Lett., 70, 1348 (1997).
- [26] J.-M. Nunzi «Organic photovoltaic materials and devices». C. R. Physique 3 (2002) 523–542
- [27] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci «Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells» Chem. Rev., 107 (4), 1324 (2007)
- [28] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency>
- [29] M. Wolf, G. T. Noel, R. J. Stirn « Investigation of the Double Exponential in the Current-Voltage Characteristics of Silicon Solar Cells »
- [30] W. Shockley, « The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junctions transistors», Bell Syst. Tech. J., vol. 28, p. 435, 1949

- [31] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen « Types of Solar Cells and Application» American Journal of Optics and Photonics, 2015; 3(5): 94-113
- [32] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, « Solar Cells: In Research and Applications» - A Review, Materials Sciences and Applications, 2015, 6, 1145-1155
- [33] International Renewable Energy Agency (IRENA). Solar photovoltaics. Technical Report 4, 2012
- [34] Daily: University of New South Wales, «Highest Silicon Solar Cell Efficiency Ever Reached» Science Daily, 24 Oct 2008
- [35] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, «Novel 19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells», Appl. Phys. Lett. 73, 1998, p.1991
- [36] O. Schultz, S. W. Glunz, G.P. Willeke, «Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency», Prog. Photovolt: Res. Appl.12, 2004, 553
- [37] European Photovoltaic Industry Association (EPIA). Global market outlook for photovoltaics 2013-2017. Technical report, 2013
- [38] http://atlante.fr/blog/la-perovskite-la-pierre-philosophale-du-photovoltaïque/#_ftn2
- [39] PV Solar Electricity Industry: Market Growth and Perspective Winfried Hoffmann 04.02.04T:\GF\Vorträge und Veröffentlichungen\2004-01 14PVSEC Bangkok\Vortrag hff\vortrag 270104 neu.doc
- [40] Fraunhofer power point: 2016-06-06_Photovoltaics_Report
- [41] International Renewable Energy Agency (IRENA). Solar photovoltaics. Technical Report 4, 2012
- [42] C. Del Canizo «Crystalline silicon solar module technology: Towards the 1 € Per Watt-Peak Goal» Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Volume 17, numéro 3, pages 199-209, 2009
- [43] J. Yang, A. Banerjee, S. Guha «Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies», Appl. Phys. Lett., 1997, 70, 2975.
- [44] W. E. Spear; P. G. Le Comber «Substitutional doping of amorphous silicon » Solid State Comm., 1975, 17, 1193-1196.
- [45] International Renewable Energy Agency (IRENA). Solar photovoltaics. Technical Report 4, 2012
- [46] Francis Lévy « Physique et Technologies des semi-conducteurs » pages 359-360

- [47] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop «Solar cell efficiency tables (version 41)». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pages 1–11, 2013
- [48] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. «New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells beyond 20%». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(7):894–897, November 2011.
- [49] International Renewable Energy Agency (IRENA). *Solar photovoltaics. Technical Report 4*, 2012
- [50] International Energy Agency (IEA). *PV technology roadmap. Technical report*, 2010.
- [51] B. O'Regan, M. Gratzel, «A low cost, high efficiency solar cell based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂», *Nature* 353, 1991, 737
- [52] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel «Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers» *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16835-16847.
- [53] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy «DSSC review: Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 5848–5860
- [54] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson «Dye-Sensitized Solar Cells» *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6595-6663.
- [55] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel «Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells» *Adv. Mater.*, 2005, 17, 813-815.
- [56] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel «Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies» *Nature*, 1998, 395, 583-585.
- [57] M. Grätzel «Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells», *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1788-1798
- [58] N. Cai, S.-J. Moon, L. Cevey-Ha, T. Moehl, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel «An organic D- π -A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells» *Nano Lett.*, 2011, 11, 1452-1456
- [59] I. Chung, B. Lee, J. He, R. P. H. Chang, M.G. Kanatzidis «All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency» *Nature*, 485 2012, 4886

- [60] K. Wang, C. Liu, T. Meng, C. Yi, Xiong Gong «Inverted organic photovoltaic cells», *Chem. Soc. Rev.*, 2016,45, 2937
- [61] A. Nozik «Multiple exciton generation in colloidal quantum dots, singlet fission in molecules, quantum dot arrays, quantum dot solar cells, and effects of solar concentration» *Proceedings of MRS. Symposium B: Third-Generation and Emerging Solar-Cell Technologies*, San Francisco, California, 2011.
- [62] R. P. Rafaelle «Next generation photovoltaics» In *Proceedings of MRS. Symposium B: Third-Generation and Emerging Solar-Cell Technologies*, San Francisco, California, 2011.
- [63] A. Goetzenberger, J. Knobloch, B. Voss «Crystalline Silicon Solar Cells» 1998, ISBN: 978-0-471-97144-3
- [64] R.W. Miles «Photovoltaic Solar Cells: Choice of Materials and Production Methods», *Vacuum* 80 (10), pp. 1090-1097, 2006.
- [65] A. Wang, J. Zhao, S. R. Wenham, M. A. Green «21.5% efficient thin silicon solar cell» *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*; volume 4, pages 55-58, 1996
- [66] J. H. Petermann, D. Zielke, J. Schmidt, F. Haase, E. G. Rojas, R. Brendel «19%-efficient and 43 mm-thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2011
- [67] F. Dross, K. Baert, T. Bearda, J. Deckers, V. Depauw, O. El Daif, I. Gordon, A. Gougam, J. Govaerts, S. Granata, R. Labie, X. Loozen, R. Martini, A. Masolin, B. O'Sullivan, Y. Qiu, J. Vaes, D. V. Gestel, J.V. Hoeymissen, A. Vanleenhove, K.V. Nieuwenhuysen, S. Venkatachalam, M. Meuris, J. Poortmans «Crystalline thin-foil silicon solar cells: where crystalline quality meets thin-film processing» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Volume 20, pages 770-784, 2012
- [68] M. J. Kerr, P. Campbet, A. Cuevas «Lifetime and efficiency limits of crystalline silicon solar cells» *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 438-441, 2002
- [69] M.A. Green «The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Volume 17, numéro 3, pages. 183-189
- [70] T. Trupke, M. A Green, P. Würfel (2002a) «Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light» *J. Appl. Phys.*, 92 (7): 4117–4122.
- [71] T. Trupke, M. A Green, P. Würfel (2002b) «Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons» *J. Appl. Phys.*, 92 (3) : 1668–1674.

- [72] J.Haynos, J.Allison, R.Arndt, A.Meulenberg «The Comsat non-reflective silicon solar cell: a second-generation improved cell». International Conference on Photovoltaic Power Generation, Hamburg, pages 487-490, 1974
- [73] A. Fashina, K. K. Adama, O. K. Oyewole, V. C. Anye, J. Asare, M. G. Zebaze Kana, and W. O., «Surface texture and optical properties of crystalline silicon substrates» *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 7, 063119 (2015)
- [74] C. Kim, J. Lee, S. Lim, C. Jeong, «Enhanced absorption and short circuit current density of selective emitter solar cell using double textured structure» *Solar Energy* 116 (2015) 265–271
- [75] F. Cao, K. Chen, J. Zhang, X. Ye, J. Li, S. Zou, X. Su «Next-generation multi-crystalline silicon solar cells: Diamond-wire sawing, nano-texture and high efficiency» *Solar Energy Materials & Solar Cells* 141 (2015)132–138
- [76] A. A. El-Amin «Use of Etching to Improve Efficiency of the Multicrystalline Silicon Solar Cell by Using an Acidic Solution» *Silicon*, DOI 10.1007/s12633-015-9320-9
- [77] S. Zhou, Z. Yang, P. Gao, X. Li, X. Yang, D. Wang, J. He, Z. Ying, J. Ye «Wafer-Scale Integration of Inverted Nanopyramid Arrays for Advanced Light Trapping in Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells», *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:194
- [78] P. Feng, G. Liu, W. Wu, Y. Shi, Q. Wan «Improving the Blue Response and Efficiency of Multicrystalline Silicon Solar Cells by Surface Nanotexturing», *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 37, No. 3, March 2016
- [79] M. Ju, N. Balaji, C. Park, H. Thi, T. Nguyen, J. Cui, D. Oh, M. Jeon, J. Kang, G. Shim, J. Yi «The effect of small pyramid texturing on the enhanced passivation and efficiency of single c-Si solar cells» *RSC Adv.*, 2016, 6, 49831
- [80] M. Despeisse, C. Battaglia, M. Boccard, G. Bugnon, M. Charriere, P. Cuony, S. Hanni, L. Lofgren, F. Meillaud, G. Parascandolo, T. Soderstrom, C. Ballif «Optimization of thin film silicon solar cells on highly textured substrates» *Phys. Status Solidi A* 208, No. 8, 1863–1868 (2011) / DOI 10.1002/pssa.201026745
- [81] K-M. Han, J-S.Cho, J. Yoo «Monocrystalline-like silicon solar cells fabricated by wet and dry texturing processes for improving light-trapping effect» *Vacuum* 115 (2015) 85e88
- [82] A. Druzhinina, V. Yerokhov, S. Nichkalo, Y. Berezhanskyi «Micro-and nanotextured silicon for antireflective coatings of solar cells» *Journal of Nano Research* Submitted: 2015-06-26 ISSN: 1661-9897, Vol. 39, pp 89-95 2016

- [83] O. Gunawan, K. Wang, B. Fallahazad, Y. Zhang, E. Tutuc and S. Guha «High Performance Wire Array Silicon Solar Cells» *Prog Photovolt Res Appl*, (2011) ,19: 307–312.
- [84] C.M. Hsu, S.T. Connor, M.X. Tang and Y. Cui «Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching» *Applied Physics Letters* 2008, 93(13), 133109_1-133109_3.
- [85] Thèse de Di Zhou « Conception and realization of solar cells based on silicon nanostructures » 2014
- [86] D. Zhou, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, O. Cristini-Robbe, T. Xu, Y. Lambert, Y. Deblock, M. Faucher, D. Stiévenard « Optimization of the optical properties of nanostructured silicon surfaces for solar cell applications », *Journal of Applied Physics*, Volume 115, Issue 13 (2014)
- [87] B. Richards «Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2006), 90 (15):2329 – 2337
- [88] M. Florescu, H. Lee, I. Puscasu, M. Pralle, L. Florescu, D. Z. Ting, J. P. Dowling «Improving solar cell efficiency using photonic band-gap materials» *Solar energy materials and solar cells*, (2007), 91(17):1599–1610.
- [89] D. Meneses-Rodriguez, P. Horley, J. Gonzalez-Hernandez, Y.V. Vorobiev, P.N. Gorley «Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures» *Solar Energy* 78 (2005) 243–250
- [90] W. Shockley, H. J. Queisser «Detailed balance limit of p-n junction solar cells» *J. Appl. Phys.* 1961, 32 510-519
- [91] F. Wang, D. Banerjee, Y. S. Liu, X. Y. Chen, X. G. Liu «Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy» *Analyst*, 2010, 135(8), 1839–1854, DOI: 10.1039/c0an00144a.
- [92] F. Wang, X. Liu, «Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals » *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 976–989
- [93] F. Auzel « Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids » *Chem. Rev.*, 2004, 104, 139–173
- [94] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, « Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles » *Nat. Mater.*, 2011, 10, 968–973
- [95] S. Wang, S. Su, S. Song, R. Denga, H. Zhang « Raisin-like rare earth doped gadolinium fluoride nanocrystals: microwave synthesis and magnetic and upconversion luminescent properties» *Cryst Eng Comm*, 2012, 14, 4266 – 4269.

- [96] J. Metzdorf, S. Winter, T. Wittchen «Radiometry in photovoltaics: Calibration of reference solar cells and evaluation of reference values » *Metrologia*, Vol. 37 (2000) 573-578.
- [97] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. Del Cañizo et I. Tobias «Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency - An overview of available materials» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91: 238-249.
- [98] D. Bouhafs, A. Moussi. « Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices: Application to silicon solar cells ». *Solar Energy Mater. Solar Cells* 52 (1-2) (1998), pp. 79-93.
- [99] Harish C. Barshiliaa, N. Selvakumar, and K. S. Rajam « TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for high temperature solar selective applications » *Appl. Phys. Lett.* 89(19) (2006), pp. 191909
- [100] B. Sopori « Dielectric films for si solar cell applications » *J. Electron Mater.* 34(5) (2005), pp. 564-570.
- [101] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, C. Labbé, A. Richard, D. Ingram, W. M. Jadwisienczak, F. Gourbilleau , « SiN_x : Tb³⁺-Yb³⁺, an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process » *Solar Energy Materials & Solar Cells* 145 (2016) 84-92
- [102] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, B. S. Richards «Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review » *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2009), 93 (8):1182 – 1194.
- [103] Thèse Lucile Dumont « Rare Earth doped Si based frequency conversion layer for Si Solar Cell » Université de Caen, Laboratoire CIMAP (Novembre 2016)
- [104] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, « Surface plasmon subwavelength optics » *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824-830, 2003.
- [105] H.A. Atwater, A. Polman « Plasmonics for improved photovoltaic devices » *Nature, Materials*, (2010), 9: 205-213.
- [106] [112] J. G. Smith, J. A. Fauchaux, P. K. Jain « Plasmon resonances for solar energy harvesting: A mechanistic outlook », *Nano Today* (2015) 10, 67-80
- [107] Y. Yang, S. Pillai, H. Mehrvarz, M.A. Green, «Plasmonic degradation and the importance of over-coating metal nanoparticles for a plasmonic solar cell Solar» *Energy Materials & Solar Cells* 122 (2014) 208-216

- [108] H. R. Stuart, D. G Hall «Absorption enhancement in silicon on insulator waveguides using metal island films» *Applied Physics Letters* 2327, 1–4 (1996).
- [109] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E. T. Yu «Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles» *Applied Physics Letters* 89, 093103 (2006).
- [110] D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu «Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles» *Applied Physics Letters* 86, 063106 (2005).
- [111] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, M.A. Green «Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons» *Applied Physics Letters*, vol. 88 (2006) 161102.
- [112] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green «Surface plasmon enhanced silicon solar cells» *Applied Physics Letters*, vol. 101 (2007) 093105.
- [113] X. Wang, J. Wang, H. Wang «Improvement of the efficiency and power output of solar cells using nanoparticles and annealing» *Solar Energy* 101 (2014) 100–104
- [114] O.L. Malta, P.A. Santa-Cruz, G.F. De Sa, F. Auzel «Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials» *Journal of Luminescence*, 1985, 33, 261.
- [115] C. Maurizio, E. Trave, G. Perotto, V. Bello, D. Pasqualini, P. Mazzoldi, G. Battaglin, T. Cesca, C. Scian, and G. Mattei «Enhancement of the Er^{3+} luminescence in Er-doped silica by few-atom metal aggregates» *Phys Rev. B*, 2011, 83, 195430.
- [116] A. Pillonnet, A. Berthelot, A. Pereira, O. Benamara, S. Derom, G. Colas des Francs, A.-M. Jurduc «Coupling distance between Eu^{3+} emitters and Ag nanoparticles» *Appl. Physics Lett.*, 2012, Vol.100, 153111.
- [117] T. Cesca, B. Kalinic, C. Maurizio, C. Scian, G. Battaglin, P. Mazzoldia, G. Mattei «Near-infrared room temperature luminescence of few-atom Au aggregates in silica: a path for the energy-transfer to Er^{3+} ions» *Nanoscale*, 2014, 6, 1716

Liste des figures

Figure I-1. Emission Globale de CO ₂	10
Figure I-2. Production primaire d'énergies renouvelables par filière	11
Figure I-3. Coût des modules à base de silicium	12
Figure I-4. Evolution des installations photovoltaïques	13
Figure I-5. Comparaison du spectre solaire et le spectre du corps noir	14
Figure I-6. Représentation de l'air -masse des rayons solaires	15
Figure I-7. Semi-conducteurs à bande directs et indirects	17
Figure I-8. Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde	18
Figure I-9. Représentation du champ électrique dans une jonction p-n et probabilité de collecte	19
Figure I-10. Schéma de principe d'une cellule solaire et structure de bandes	20
Figure I-11. Représentation du fonctionnement d'une cellule inorganique avec un absorbeur de type p	20
Figure I-12. Processus de génération d'un photocourant	21
Figure I-13. Courbe J-V d'une cellule solaire sous éclairage AM1.5 et dans l'obscurité	21
Figure I-14. Courbe explicatif du rendement quantique du silicium	24
Figure I-15. Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire	25
Figure I-16. Processus de fabrication de panneaux photovoltaïques	28
Figure I-17. Répartition (%) de la production de cellules par filière en 2015	28
Figure I-18. Insertion de cellules solaires de seconde génération dans les vitres de bâtiment	30
Figure I-19. Records d'efficacité des différentes technologies photovoltaïques recensés par l'organisme NREL en Juin 2016	33
Figure I-20. Structure standard. Gauche : Photographie de la face avant (wafer pseudo-carré 150 cm ²) ; Droite : Schéma vue de coupe	34
Figure I-21. Effet de texturation du substrat sur la réflexion de la lumière incidente	35
Figure I-22. Prototype de formation de cellules au silicium à partir de nanocolonnes. Dans ce cas, les nanocolonnes sont faites par attaque chimique en milieu liquide sur des billes de catalyseurs	35
Figure I-23. (a) Représentation schématique du procédé de nano structuration du substrat de Si et (b, c, d et e) images MEB après chaque étape	36
Figure I-24. Evolution de l'efficacité des nanofils en fonction de trois paramètres : la longueur des nanofils, leur diamètre et la période entre deux nanofils	36
Figure I-25. Apport des mécanismes de conversion d'énergie dans le spectre solaire	37
Figure I-26. Mécanisme up -conversion	38
Figure I-27. Mécanisme de Down-Shifting	39
Figure I-28. Mécanisme de Quantum-cutting	39
Figure I-29. Schéma illustrant deux types de plasmons de surface (a) les plasmons polaritons capables de se propager sur des distances micrométriques et (b) les plasmons localisés à la surface de petites particules	41
Figure I-30. Différentes géométries intégrant la plasmonique pour le piégeage optique dans les cellules solaires.	41
Figure I-31. (a) Courbe courant-tension de cellules solaires avec différents % de recouvrement de la surface par les nanoparticules d'argent, (b) Evolution du facteur de forme et (c) de l'efficacité des cellules avec le % de recouvrement de la surface par les nanoparticules	42
Figure I-32. Architecture de cellule proposée dans le projet GENESE	43

Chapitre 2

Table des matières

Chapitre II Procédé de fabrication des cellules solaires et méthodes de caractérisation	57
Introduction	57
2.1. Procédé de fabrication de nos cellules solaires	58
2.1.1. Réalisation de la jonction n+_p par implantation ionique.....	58
2.1.2. Texturation du substrat	68
2.1.3. Passivation des cellules solaires.....	73
2.1.5. Métallisation	76
2.1.6. Recuit	78
2.2. Méthodes de caractérisation des cellules solaires	79
2.2.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage	79
2.2.2. Spectroscopie UV-Visible	81
2.2.3. Caractérisation électrique des cellules solaires	83
Conclusion.....	86
Références	87
Liste des figures.....	89

Chapitre II Procédé de fabrication des cellules solaires et méthodes de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre 2, nous allons présenter l'ensemble des étapes du procédé de fabrication utilisé pour réaliser les cellules solaires à partir d'un wafer de silicium de type p. Ce procédé comprend 17 étapes pour des cellules texturées et passivées sans couche Down-Conversion (DC) qui peuvent être regroupées en 5 parties présentées sur la figure II-1 : 1^{ère} implantation ionique (création de la jonction n⁺-p), texturation du substrat (dépôt par Langmuir-Blodgett de billes de silice puis gravure du substrat par gravure ionique réactive : RIE), 2^{ème} implantation ionique afin d'améliorer le profil de dopage au pied des nanostructures, passivation et enfin métallisation pour la fabrication des contacts ohmiques.

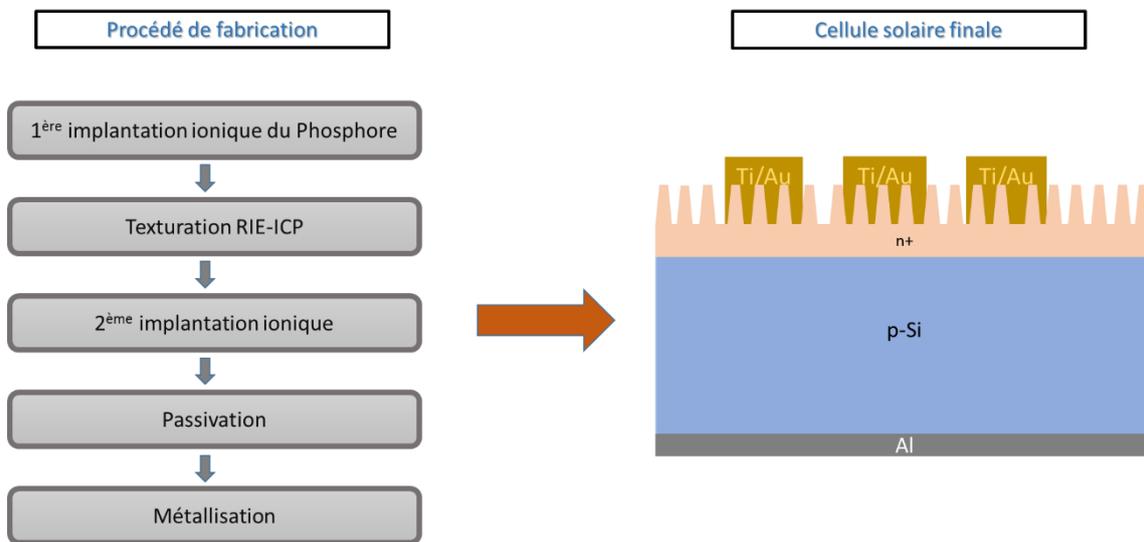


Figure II-1. Procédé de réalisation d'une cellule solaire

L'ajout de la couche DC entraîne des modifications du procédé au niveau de la passivation. Dans le but de l'exaltation des terres rares, un réseau de nano-objets d'argent est déposé à la surface de la jonction n⁺-p puis ce réseau est recouvert par une matrice vitreuse SiN_x dopée par les ions Tb³⁺-Yb³⁺. Cette matrice, déposée par pulvérisation cathodique par l'équipe du CIMAP de Caen, joue le rôle de couche DC et de passivation. Comme elle est isolante, nous utilisons la gravure pour les contacts électriques sur les échantillons avec ou sans les nanoparticules d'argent.

Dans ce chapitre, nous présenterons donc les différentes techniques expérimentales utilisées dans la conception des cellules solaires et les méthodes de caractérisations employées pour déterminer les propriétés opto-électriques des cellules obtenues.

2.1. Procédé de fabrication de nos cellules solaires

2.1.1. Réalisation de la jonction n+_p par implantation ionique

Le matériau utilisé dans nos travaux est un wafer Si (100) Czochralski de type p. La plaquette a un diamètre de 3 pouces, une épaisseur de 375 μm et une résistivité de 5-10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Des simulations sur le profil de dopage obtenu après implantation ionique ont été réalisées par C. Kreminski de l'IEMN sur ce type de substrat afin de choisir le dopant le plus adapté à l'étude et de déterminer les paramètres d'implantation. Les résultats de simulations sont présentés ci-dessous.

2.1.1.1. Simulation et analyse SIMS

La simulation a été faite à l'aide du module Athena de TCAD-Silvaco. Athena est un simulateur 2D permettant de simuler des étapes de procédés technologiques des semi-conducteurs comme : l'implantation, la diffusion, la lithographie, la gravure, ... Les premières simulations ont été réalisées sur des substrats de silicium planaires.

La figure II-2 montre le profil de dopage, obtenu par simulation, du silicium planaire après implantation ionique avec de l'arsenic. L'arsenic est un des dopants les plus couramment utilisés en microélectronique.

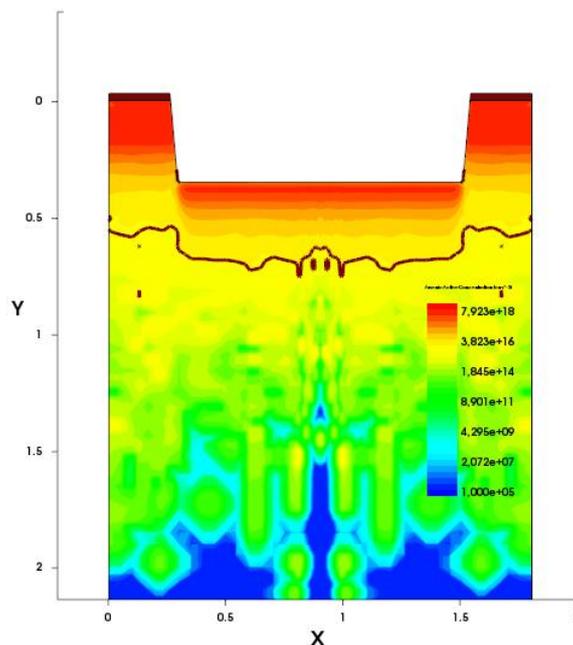


Figure II-2. Simulation du profil de dopage obtenu après implantation ionique d'arsenic et recuit sur du silicium planaire

La première simulation a porté sur une implantation d'arsenic avec une énergie de 250 keV pour une dose de 10^{14} atomes/cm² sur du silicium planaire. La concentration de dopants est de $7.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ jusqu'à 500 nm de profondeur (Figure II-2). Mais, cette implantation était techniquement irréalisable à l'IEMN puisque le système d'implantation est limité à 180 keV. De plus, le contrôle de la diffusion de l'arsenic semble être plus

difficile. On s'est alors orienté vers une étude de l'implantation ionique du silicium par un autre dopant plus couramment utilisé le phosphore avec une énergie d'implantation de 180 keV. Aussi, nous avons effectué des échantillons tests dopés avec ces paramètres d'implantation pour une analyse spectroscopique. Les analyses de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire SIMS par le laboratoire Probian effectués sur nos échantillons plans montrent une concentration comprise entre $5 \cdot 10^{18}$ - $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ jusqu'à 500 nm de profondeur (Figure II-3). Ces mesures ont été faites sur des échantillons avec un recuit à 900°C durant 5 minutes.

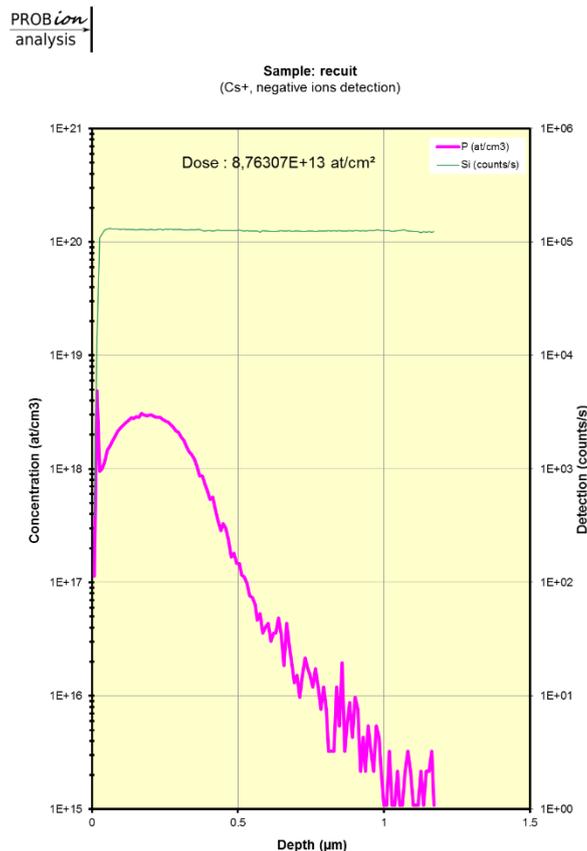


Figure II-3. Analyses SIMS sur un échantillon implanté au phosphore

La deuxième étape de la simulation a porté sur des nanostructures de silicium. Il s'est avéré indispensable d'ajouter une deuxième implantation à faible énergie 50 keV (avec une dose de 2×10^{13} atomes/cm²) pour homogénéiser la concentration des impuretés à la base de nanostructures (Figure II-4). Cette deuxième implantation intervient après la nanostructuration du silicium. Ce résultat de simulation présenté prend en compte en plus de l'implantation ionique l'effet d'un recuit à 900°C. Ce recuit permet de diminuer le nombre de défauts créés lors de l'implantation ionique et de contrôler l'activation des dopants afin d'obtenir une meilleure répartition du dopant à la limite de la jonction n⁺-p. Tous les échantillons, dont la fabrication est présentée dans les paragraphes suivants et les chapitres suivants, ont été préparés en utilisant les paramètres de l'implantation ionique définis par la simulation (choix du dopant, énergie d'implantation).

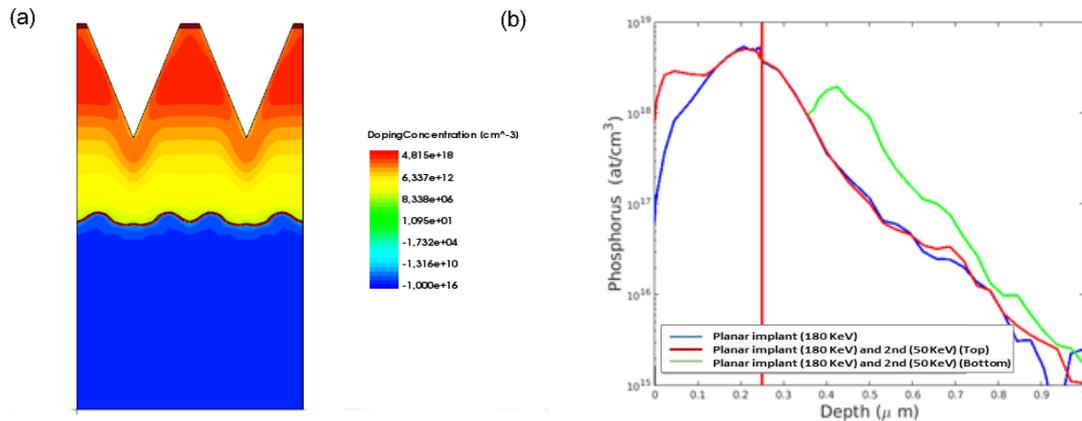


Figure II-4. Résultat de la simulation pour un substrat nanostructuré

Pour préparer les échantillons et donc créer la jonction n⁺-p, les wafers sont nettoyés puis une couche d'oxyde est déposée et sert de masque d'implantation et des marques d'alignement sont réalisées afin de préparer la zone d'implantation. Ces différentes étapes sont décrites ci-dessous.

2.1.1.2. Nettoyage

La surface du silicium étant fortement réactive (elle présente une grande affinité chimique), il est difficile d'obtenir un état de surface propre et de le maintenir propre. L'opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention de dispositifs aux caractéristiques stables et reproductibles. De nombreuses techniques de nettoyage ont été développées dont la méthode de nettoyage RCA pour les wafers qui vont être recouverts d'une couche d'oxyde. Cette méthode a été développée par W. Kern et D.A. Puotinen [1] dans les laboratoires de la « Radio Company of America » (RCA). Les wafers de silicium subissent un cycle de nettoyage, afin d'éliminer tous les contaminants organiques-inorganiques ainsi que la couche d'oxyde de silicium naturel qui se trouve à la surface du wafer. Pour nos échantillons, nous avons utilisé une méthode proche de la méthode RCA qui peut se décomposer en trois étapes :

- Immersion dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 10% molaire pendant 10 secondes,
- Rinçage à l'eau désionisée,
- Et séchage au jet d'azote.

Une couche d'oxyde est ensuite déposée sur les échantillons nettoyés.

2.1.1.3. Dépôt de la couche d'oxyde

La couche sacrificielle de l'oxyde de silicium est utilisée en tant que masque d'implantation. Elle est déposée par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD pour "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). La technique de dépôt PECVD permet de déposer sur une grande surface de substrats et elle nécessite une faible température de dépôt ($100^{\circ}\text{C} < T_s < 400^{\circ}\text{C}$). Les dépôts peuvent être effectués sur tous

les types de substrats et quel que soit leur forme. Des structures multicouches peuvent être obtenues en contrôlant les mélanges de gaz dans un procédé continu. L'équipement utilisé est un appareil commercialisé par la société Oxford Instruments sous le nom de Plasmalab 100 (Figure II-5).



Figure II-5. Image de l'appareil Plasmalab 100

Les gaz précurseurs injectés dans l'enceinte sont le silane SiH_4 et le protoxyde d'azote N_2O . Les paramètres de dépôts sont les suivants : SiH_4 : 150 sccm, N_2O : 700 sccm, Puissance HF : 20 watt/ s, Puissance : 1000 mtorr, Température : 300°C , Vitesse de dépôt : $675 \text{ \AA}/\text{mn}$, Temps de dépôt : 4'27". L'épaisseur de SiO_2 mesurée à l'ellipsomètre est de 300 nm.

Sur un wafer de Si, nous fabriquons neuf cellules solaires avec une jonction n^+p obtenue par implantation ionique (Figure II-6). Nous commençons donc par réaliser des marques d'alignement par gravure puis les zones d'implantation sont préparées comme décrit ci-après.

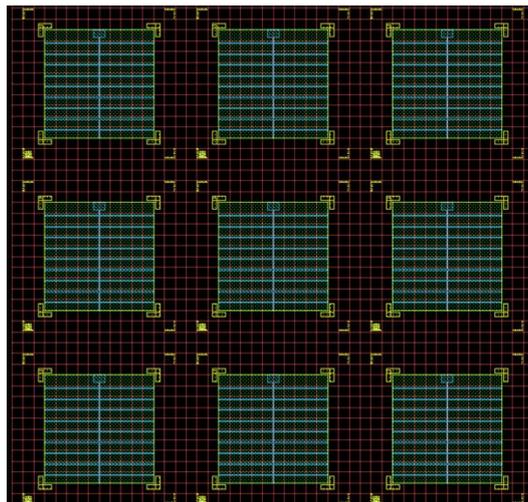


Figure II-6. Layout des cellules solaires sur un wafer 3 pouces

2.1.1.4 Marques d'alignement

La gravure (procédé qui consiste à retirer une ou plusieurs couches de matériaux à la surface d'un wafer) va être utilisée dans de nombreuses étapes du procédé de fabrication des cellules solaires : pour les marques d'alignement, pour la structuration du substrat, pour la fabrication des contacts ohmiques, ...

Différents procédés de gravure sont utilisés lors de la réalisation de cellules solaires, tels que la gravure humide (utilisation de solvants décapants, d'acide fluorhydrique, ...) ou la gravure sèche (exemple gravure ionique réactive : RIE). Ces techniques seront présentées dans les différents paragraphes de ce chapitre.

Les différentes étapes qui sont nécessaires à la réalisation des marques d'alignement sont représentées sur la figure II-7. Pour créer les marques d'alignement, nous utilisons d'abord la technique de lithographie électronique. La lithographie électronique consiste à réaliser une empreinte du motif souhaité dans un film de matière sensible à un faisceau d'électrons. Cette étape s'opère en trois temps : sur l'échantillon à structurer est déposée à la tournette une couche la plus homogène possible d'un film photosensible, communément appelé résine. L'échantillon est ensuite exposé au faisceau d'électrons. Sous l'action de ce rayonnement, les propriétés physico-chimiques de la résine, comme sa solubilité par exemple, sont modifiées. C'est lors de cette étape d'exposition que l'on définit le motif à transférer en « éclairant » sélectivement la surface photosensible, on définit deux régions aux propriétés bien différentes. L'échantillon est révélé dans un solvant spécifique. Suivant le protocole observé, le révélateur peut éliminer sélectivement la zone soumise au rayonnement lors de l'exposition (résine positive) ou, au contraire, celle qui n'a pas été exposée (résine négative).

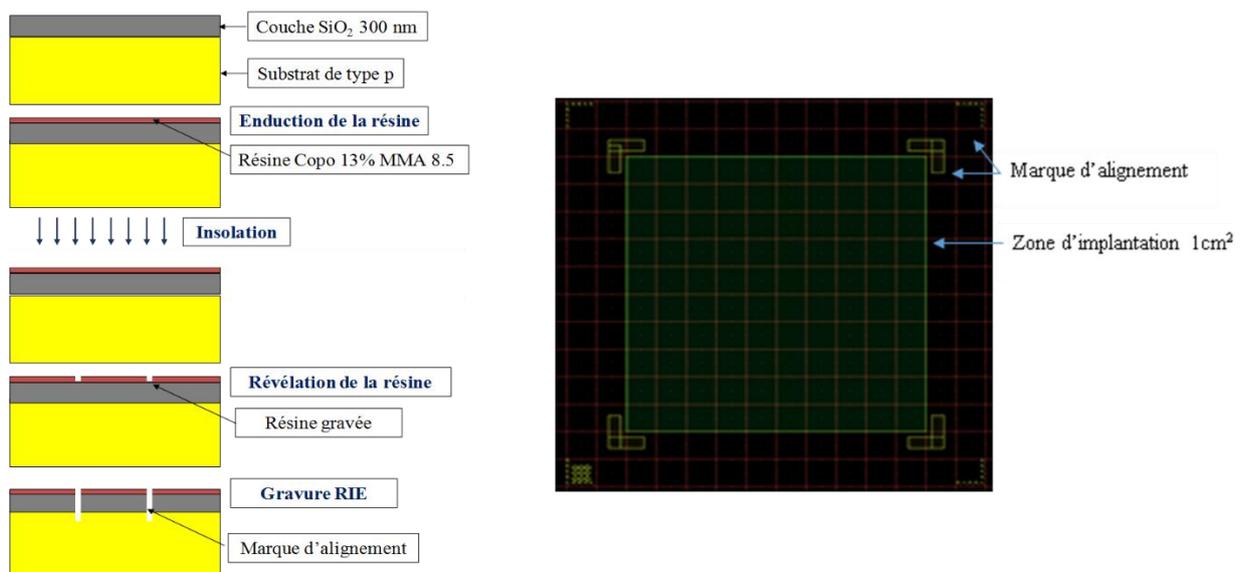


Figure II-7.(a) Étapes nécessaires à la réalisation des marques d'alignement et (b) Layout des marques d'alignement et de la zone d'implantation

Nous utilisons la résine Copolymère 13% MMA 8.5 qui a été choisie pour sa résistance élevée vis-à-vis de la gravure mais elle nécessite un temps d'insolation très long. La recette développée à l'IEMN pour l'enduction, l'insolation et la révélation de cette résine, est la suivante :

Résine positive	Copo 13% MMA 8.5
Face	Avant
Capot	Fermé
Vitesse	1000
Accélération	1000
Temps d'enduction (T _e)	12 s
Epaisseur	1.5 µm
Recuit	1 min sur plaque à 80°C ; puis 30 min dans le four à 180°C
Paramètres d'insolation	E=50KeV ; Résolution : 25nm ; Dose : 400µC/cm ² ; Courant : 40nA T _i : 15h
Révélation	MIBK/IPA=1/2 90sec ; ensuite IPA 1min

Pour le développement de la résine, nous avons utilisé un mélange de méthylisobutylcétone (MIBC ou en anglais MIBK) et d'isopropanol (IPA) avec un ratio de 1 pour 2. Pour une meilleure homogénéité, il faut laisser le mélange reposer pendant 5 minutes. Enfin, l'échantillon est séché avec un jet d'azote. Les marques d'alignement définitives vont être obtenues par gravure RIE de la couche d'oxyde et de quelques µm du wafer de Si.

2.1.1.4.1. Gravure RIE

La gravure ionique réactive ou gravure par ions réactifs est largement utilisée pour la gravure sèche des semi-conducteurs, des métaux et des diélectriques. Dans cette technique, on utilise un bombardement ionique joint à une attaque chimique pour réaliser la gravure des structures. Ce type de gravure se réalise à des pressions de l'ordre de 0,001 à 1 Torr, en utilisant un plasma contenant des gaz (halogénures) et des gaz neutres, les ions de ces derniers assurant le bombardement ionique mécanique de la surface. La vitesse d'attaque est alors fonction de plusieurs paramètres : la nature des gaz, la nature de la pression dans l'enceinte, la puissance RF utilisée pour le plasma, la nature de la couche gravée, ... La gravure RIE contient donc une composante mécanique (arrachage des atomes) et une composante chimique (réaction de la couche à graver avec les gaz du plasma).

La gravure ionique réactive (RIE), par l'association des deux modes de gravure permet à la fois d'obtenir des vitesses de gravure élevées du fait de la réaction chimique, de garantir des profils de gravure allant de profils isotropes à anisotropes (verticaux) et d'utiliser des masques de gravure en résines classiques (type Copo13% MMA 8.5) employées pour les étapes de photolithographie. Ces résines une fois développées protègent les surfaces qui ne doivent pas être gravées.

La figure II-8 représente un schéma de la chambre de gravure RIE. Un système de RIE classique se compose d'une chambre à basse pression contenant deux plaques métalliques (les électrodes), d'un générateur de fréquence radio (RF) et d'une source d'alimentation. La chambre a des entrées dans la partie supérieure pour l'introduction de gaz. Le débit des différents gaz est contrôlé et des mélanges précis de gaz peuvent donc être introduits dans la chambre permettant de contrôler les espèces chimiques gazeuses présentes dans celle-ci. D'un autre côté, à la fin du procédé de gravure RIE, ces espèces chimiques sont extraites à l'aide d'une pompe turbo.

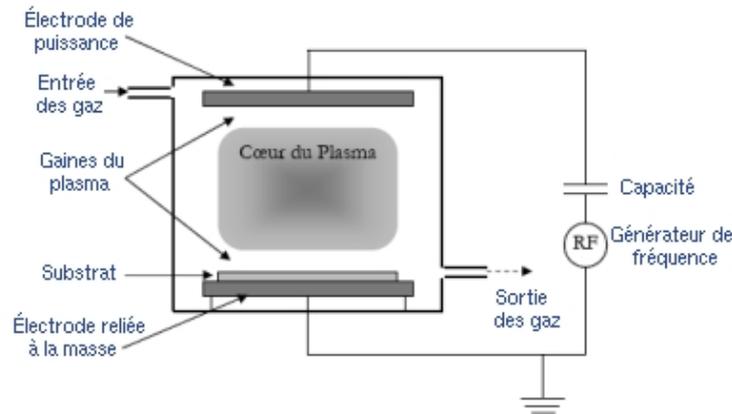


Figure II-8. Schéma de la chambre de gravure RIE

L'IEMN dispose de 2 bâtis Oxford Plasmalab 80 (Figure II-9) pour la RIE. Dans cette gravure RIE, le plasma généré est un plasma froid, ce qui signifie que le plasma est dans un fonctionnement à basse pression et dans un état thermodynamique de non-équilibre.

Dans un plasma froid, la température électronique peut atteindre des températures comprises entre 10^4 et 10^5 K, tandis que les températures des ions peuvent rester aussi basses que la température de la chambre. Les sources les plus utilisées pour générer le plasma sont les générateurs radiofréquence (RF) et peuvent être classées en sources capacitives ou inductives.

La densité du plasma dans un plasma capacitif couplé (PCC) est de l'ordre de $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Pour augmenter cette densité, une source de haute densité à couplage inductif (ICP) peut être utilisée, elle permet d'obtenir une densité de plasma comprise entre 10^{10} et 10^{11} cm^{-3} .



Figure II-9. Bâti 5 RIE

Un contrôle indépendant de la densité d'ions et de l'énergie n'est pas possible en RIE classique. En général, les pressions sont élevées alors que les densités d'ions sont faibles. L'ICP-RIE est alors employée pour pallier à cet inconvénient.

2.1.1.4.2. Gravure ICP-RIE

Avec l'ICP-RIE, la densité du plasma et l'énergie ionique sont contrôlées par deux sources indépendantes. La bobine RF autour de la chambre (Figure II-10) est couplée par induction de l'énergie dans le plasma alors que l'auto-polarisation V_b générée sur l'électrode inférieure contrôle l'énergie des ions. La puissance de la source ICP contrôle la densité des ions par rapport aux espèces réactives. Avec l'ICP-RIE, la gravure verticale peut être obtenue puisque les ions frappent l'échantillon à incidence quasi verticale. Les ions réactifs peuvent graver le matériau sous-jacent chimiquement en formant des produits de gravure volatils et aussi par l'élimination physique des atomes par pulvérisation.

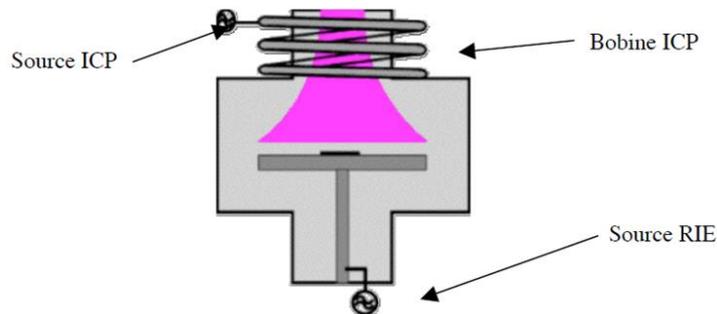


Figure II-10. Schéma d'un réacteur ICP (sources Plasmalab)

Un sas utilisé pour le chargement des plaquettes assure une bonne stabilité du vide dans la chambre et donc la répétabilité des résultats de gravure. Un wafer 3 pouces est utilisé en tant que support et les échantillons à graver sont fixés sur ce wafer avec de la graisse conductrice de chaleur.

Le porteur des échantillons est fixé à une électrode de contrôle de basse de température et de l'hélium. Cette contre-pression est appliquée pour assurer une bonne conductivité thermique entre le wafer et le mandrin. Le système fournit également un bon contrôle de température pour réguler la volatilité des espèces de gravure, qui détermine la vitesse de gravure, la sélectivité et la rugosité de surface. La pression de travail du système varie de 1 à 100 mtorr. L'image du système Oxford Plasmalab 100 (ICP-RIE), utilisé pour ce travail, est présentée sur la figure II-11.



Figure II-11. Bâti ICP-RIE Oxford Plasmalab 100

Pour les différents niveaux du masque, les marques d'alignement sont gravées dans le silicium par une gravure RIE anisotrope. Le mélange de gaz CF_4/CHF_3 grave dans un premier temps la couche de SiO_2 et ensuite une deuxième gravure du silicium est effectuée avec le mélange de gaz SF_6/N_2 . La recette pour la gravure de toute l'épaisseur de SiO_2 (300 nm) est : Gaz : CF_4/CHF_3 40/40 sccm, Puissance : 180 W, Pression : 50 mT, Temps : 11 min. Le silicium est gravé à une profondeur de 7 μm avec la recette suivante : Gaz : SF_6/N_2 : 20/10 sccm, Puissance : 50 W, Pression : 10 mTorr, Temps : 7 min. La dissolution du reste de résine se fait dans l'acétone dans un bain ultrason pendant 5 minutes.

2.1.1.5. Préparation des zones d'implantation

Pour l'ouverture de la zone d'implantation, nous utilisons également la lithographie électronique avec la résine UV210 (résine positive) d'une épaisseur de 400 nm. Cette résine sert de masque pour la gravure RIE. Elle ne résiste pas à la gravure ICP-RIE donc on ne pouvait pas l'utiliser pour la fabrication des marques d'alignement. Elle présente par contre l'avantage de ne nécessiter qu'un temps d'insolation très court (T_i). Les paramètres pour l'enduction, l'insolation et la révélation sont regroupés dans le tableau suivant :

Résine positive	UV210
Face	Avant
Capot	Fermé
Vitesse	4500
Accélération	1000
Temps d'enduction (T _e)	15
Epaisseur	400
Recuit	140°C ; 2 min sur plaque
Paramètres d'insolation	E=100KeV ; Résolution : 25nm ; Dose : 400μC/cm ² ; Courant : 40nA T _i : 2h
Recuit	140°C ; 90 sec
Révélation	MIF726 ; 1 minute

Après le développement, l'échantillon est rincé à l'eau désionisée et séché avec la soufflette de N₂. Puis, comme pour les marques d'alignement, nous utilisons la gravure RIE pour graver la couche de SiO₂ de la zone d'implantation de surface 1 cm². La recette est la même que pour les marques d'alignement. La gravure de la couche d'oxyde est toujours suivie à l'interféromètre.

Le substrat est ensuite nettoyé à l'acétone pour retirer le reste de résine. Un plasma O₂ flash est effectué afin d'enlever les résidus organiques de la surface avant l'implantation et le recuit.

2.1.1.6. Implantation ionique du phosphore

L'étape de l'implantation ionique est une étape clé pour créer la jonction n⁺-p. Elle consiste à l'introduction de dopants sous forme d'ions accélérés dans un semi-conducteur.

Le laboratoire IEMN dispose d'un implanteur de la marque EATON-AXCELIS GA 3204. L'implanteur EATON-AXCELIS GA 3204 (Figure II-12) est « un implanteur moyen courant » dédié en grande partie aux procédés localisés de dopage [2].



Figure II-12. Image de l'implanteur EATON-AXCELIS GA 3204

Les paramètres de l'implantation obtenus par simulation (paragraphe 1.1.) sont les suivants : Dose du phosphore : 10^{14} at/cm², 180 keV, Tilt : 7°, Recuit à 900°C et 300 secondes.

2.1.2. Texturation du substrat

Une des solutions proposées pour augmenter le piégeage de la lumière dans la cellule solaire (et augmenter ainsi son rendement) est d'augmenter la longueur du trajet de la lumière, en utilisant la réflexion interne totale. Une cellule avec une surface texturée de façon aléatoire (diffusion lambertienne de la lumière) peut théoriquement atteindre la limite du piégeage de la lumière de Yablonovitch [3]. Avec une lumière faiblement absorbée, le facteur d'amélioration de longueur du trajet optique de Yablonovitch est $4n^2 \sim 50$ fois en Si ($n \sim 3,5$).

Pour fabriquer ces nanostructures de silicium, nous avons utilisé la technique à faible coût de la lithographie à travers des nanosphères appelée aussi en anglais « Nanosphere lithography ». Cette technique a été développée par Richard P. Van Duyne et al. [4]. D'autres noms sont également utilisés : "lithographie colloïdale" ou "lithographie naturelle". Les différentes étapes de ce procédé sont présentées sur la figure II-13.



Figure II-13. Etapes du procédé de texturation du substrat

Ce procédé permet d'obtenir une texturation homogène de la surface du semi-conducteur et cela sur une grande surface. Il est considéré comme une alternative potentielle aux techniques conventionnelles de fabrication « bottom-up » ou « top-down ». En jouant sur les paramètres du procédé (diamètre des billes de silice, gaz de gravure, ...), il est possible de contrôler la géométrie des réseaux de nanoparticules, leur résolution spatiale et la forme des nanostructures formées.

Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler la technique Langmuir-Blodgett qui nous permet de créer un réseau auto-assemblé de nanosphères de silice qui est ensuite gravé à plusieurs reprises pour obtenir une texturation de surface de notre substrat de Si.

2.1.2.1. Formation du film Langmuir-Blodgett

La technique de Langmuir-Blodgett (LB) est une technique qui a été développée pour fabriquer des monocouches d'acides gras et d'autres molécules amphiphiles et qui s'est avérée être une technique bien adaptée pour préparer les monocouches de micro ou nanosphères. [5-7, 8-11].

Elle implique l'utilisation d'une force extérieure pour diriger les microsphères les unes vers les autres, pour qu'elles s'organisent de manière régulière grâce à leur attraction par auto-assemblage. Les figures II-14 (A), (B) et (C), montrent le principe de préparation d'un film par la technique LB.

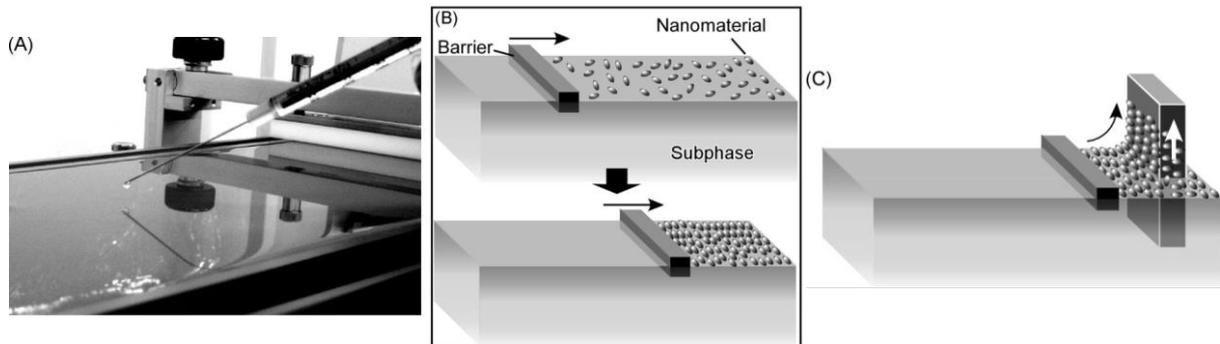


Figure II-14. Etapes de formation d'un film de micro ou microsphères par la technique LB [12]

Tout d'abord, une quantité connue de microsphères en suspension dans un solvant organique est dispersée sur la surface d'eau contenue dans une cuve de Langmuir suivant la figure II-14 (A). Cette première étape implique que les microsphères utilisées doivent être hydrophobes. Dans nos dépôts Langmuir-Blodgett, nous utilisons des microsphères de silice (SiO_2). Ces billes de SiO_2 sont vendues par Microparticles GmbH en solution aqueuse (société Allemande qui les synthétise par un procédé adapté de la méthode de Stöber). Cette méthode Stöber a été décrite par trois chercheurs Stöber, Fink et Bohn [13] qui se sont inspirés des travaux de Kolbe en 1956 [14]. Cette synthèse, basée sur une réaction d'hydrolyse-condensation de tétraalkoxysilane, d'alcool et d'une solution d'ammoniaque comme un catalyseur [15] permet l'obtention d'une large gamme de microparticules monodisperses.

Une étape de fonctionnalisation de surface est donc nécessaire pour rendre ces billes commerciales insolubles dans l'eau. Les solutions de billes sont centrifugées à 4500 tour/min puis redispersées dans l'éthanol absolu. Les nouvelles solutions obtenues sont à leur tour centrifugées puis redispersées dans de l'éthanol absolu. Cette opération est répétée trois fois de suite afin d'éliminer toute trace d'eau présente. Ensuite un ligand (3-aminopropyldiméthoxysilane) est ajouté à la solution alcoolique de billes de SiO₂. Cette solution est laissée au repos pendant 24 h afin que les ligands puissent réagir à la surface des billes de SiO₂.

Enfin une dernière étape est effectuée afin d'éliminer le ligand n'ayant pas réagi et qui consiste à centrifuger à nouveau puis redisperser cette solution dans de l'éthanol propre, trois fois de suite. Après la dernière centrifugation, les billes sont redispersées dans un mélange éthanol/chloroforme (50-50 en volume).

L'hydrophobie des microsphères induite par la présence du ligand 3-aminopropyldiméthoxysilane à la surface des microsphères conduit au flottement des microsphères sur la surface d'eau après l'évaporation complète du solvant. Ensuite, les microsphères, flottant à la surface de l'eau, contenues dans la cuve de Langmuir sont forcées à se concentrer sur une petite surface par compression des barrières de la cuve de Langmuir, comme illustrée sur la figure II-14 (B). Au fur et à mesure que la compression augmente, la monocouche devient plus compacte, conduisant ainsi à une organisation régulière des microsphères. Lors de cette compression, la pression de surface du film est mesurée par une plaque de Wilhelmy. A une pression de surface appropriée, le film formé sur la surface de l'eau est transféré verticalement sur le substrat choisi. Le transfert du film sur un substrat par LB est représenté sur la figure II-14 (C).

La figure II-15 montre une isotherme typique obtenue lors du dépôt des microsphères de SiO₂. La compression des microsphères a été effectuée au rythme de 10 cm²/min. Le transfert d'une monocouche de ce type de microsphères par LB sur des substrats de Si, est amorcée lorsque la pression de surface atteint environ 10 mN/m. En effet, à partir de cette valeur de pression de surface, la courbe de l'isotherme change de courbure ce qui indique la formation d'une monocouche de microsphères sur la surface de l'eau.

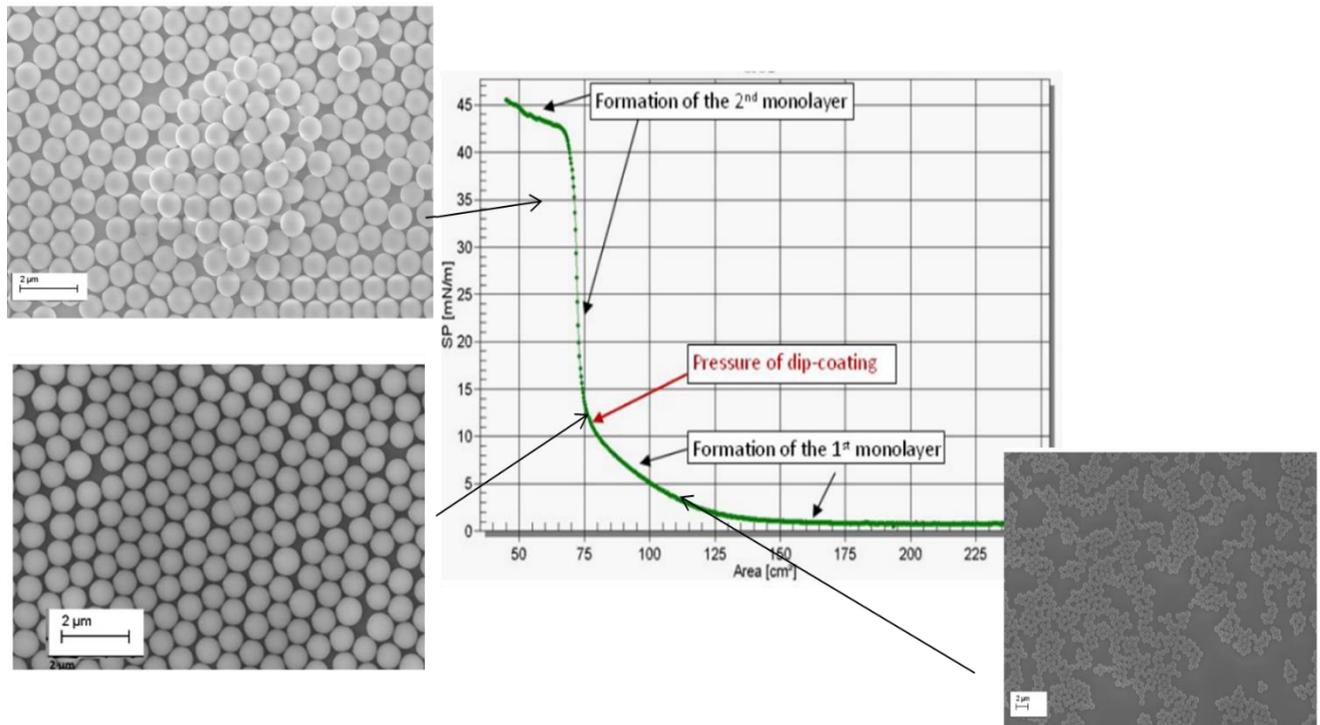


Figure II-15. Isotherme du dépôt Langmuir-Blodgett

Avant la réalisation de monocouches ou de films Langmuir-Blodgett, il est essentiel que les procédures de nettoyage les plus strictes soient adoptées. La cuvette et ses accessoires doivent être exempts de graisses et de tensio-actifs. La verrerie doit être scrupuleusement lavée et rincée abondamment à l'eau ultra pure. Nous procédons au nettoyage de la cuve avec différents solvants : isopropanol, acétone et eau désionisée. La plaque de Wilhelmy est chauffée avec une flamme pendant quelques secondes pour éliminer tout contaminant de la plaque. Puis elle est placée perpendiculairement à la barrière (1/3 de la plaque est immergée).

Il est aussi largement reconnu qu'un environnement exempt de poussière est une exigence essentielle pour la production de monocouches de haute qualité. L'appareil LB est donc installé dans une enceinte en plexiglas comme une boîte à gants via deux accès pour la manipulation.

Avant de réaliser le réseau de microsphères de SiO_2 , le substrat de silicium implanté a été nettoyé avec la même procédure que celle utilisée avant le dépôt par PECVD. Nous avons ensuite plongé le substrat dans la cuve de LB puis formé différents auto-assemblages homogènes et compacts d'une monocouche de microsphères de silice. Ce procédé de dépôt de monocouche de microsphères donne lieu à un agencement hexagonal en raison des interactions faibles de Van der Waals existant entre les billes (Figure II-16). Les microsphères de SiO_2 sont utilisées comme un masque pour la gravure et la formation des nanostructures de silicium. Cette technique offre un certain degré de flexibilité pour faire varier à la fois la densité spatiale et le diamètre des nanopiliers et nanocones gravés.

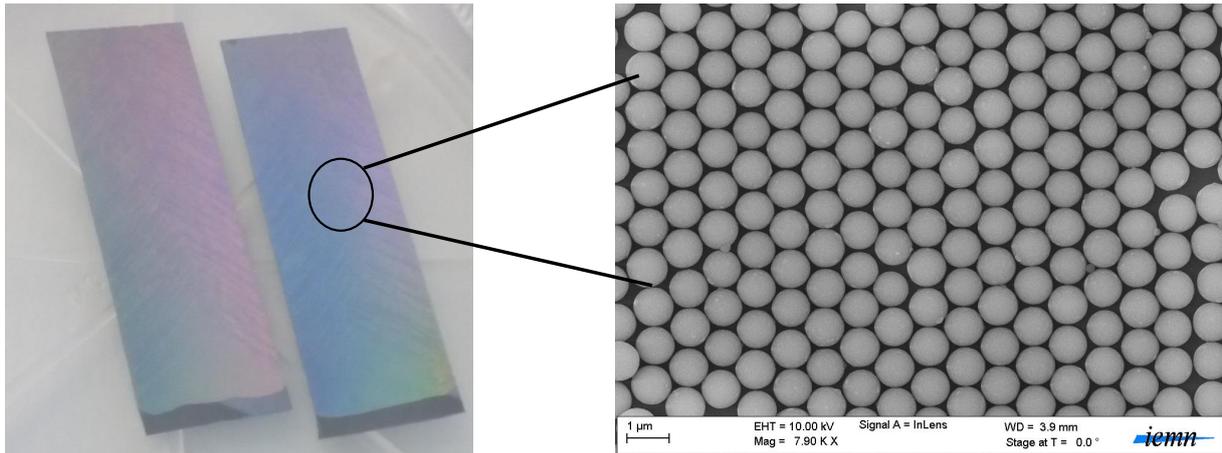


Figure II-16. Image de billes d'un film de billes 880 nm sur du silicium implanté

Cette technique sera également utilisée pour la réalisation de réseaux de nanoprismes d'argent (Figure II-17). En effet, la fabrication des plots d'argent se fait par évaporation thermique du métal Ag avec le réseau de microbilles servant de masque. Les microsphères de silice sont ensuite retirées avec une solution remove PG dans un bain ultrason. Nous reviendrons plus en détails dans le chapitre 4 sur les paramètres du réseau de nanoprismes d'argent.

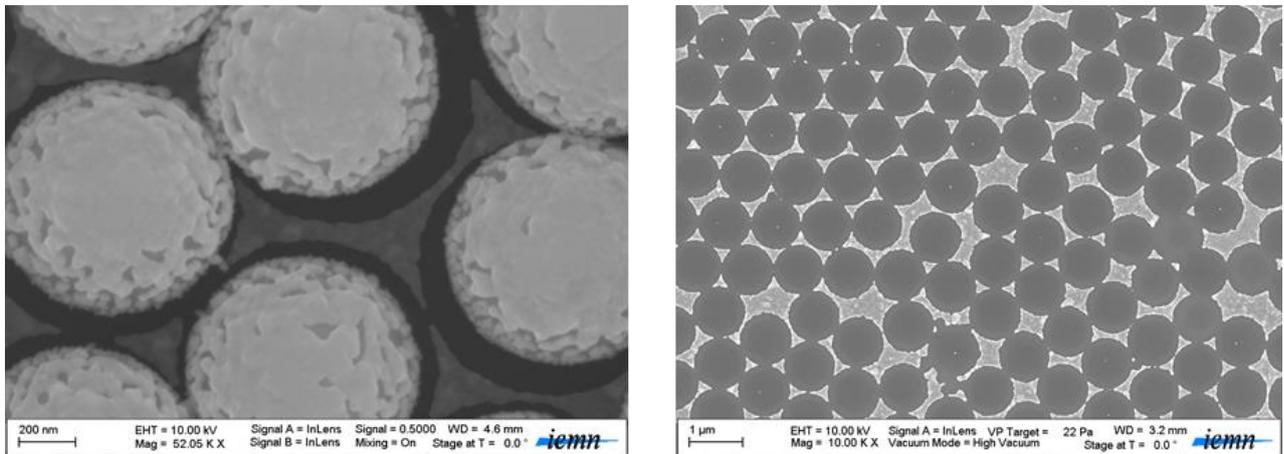


Figure II-17. Formation du réseau de nanoparticules d'argent

2.1.2.2. Texturation du substrat Si par gravure RIE et ICP

Après la formation de cette monocouche de microsphères servant de masque, la gravure RIE qui est anisotrope est utilisée pour transférer le motif sur le substrat sous-jacent. Le diamètre initial des microsphères définit la distance spatiale entre les structures finales fabriquées ; le diamètre des particules déposées est réduit par une première gravure RIE pour obtenir un diamètre plus petit qui fixera la taille latérale des nano-objets fabriqués. Les paramètres du procédé (diamètre initial des particules, conditions de gravure) peuvent également être modifiés pour modifier la taille, la forme et la géométrie des nanostructures obtenues.

La figure II-18 est une illustration schématique des étapes de fabrication des nanopiliers et nanocônes utilisant cette méthode.

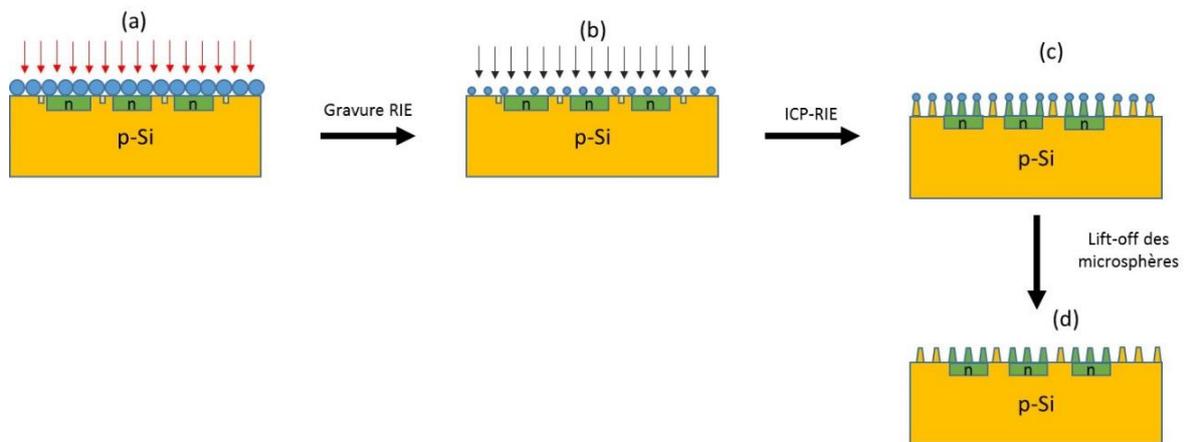


Figure II-18. Etapes de la fabrication des nanopiliers et des nanocônes par la lithographie des nanosphères

La réduction du diamètre des particules de silice a été faite par gravure RIE fonctionnant à 100 W, 250 mTorr et avec un débit de CHF_3 de 40 sccm et le débit de 8 sccm O_2 . À l'aide de différents temps d'attaque chimique, le diamètre des particules peut être ajusté. Dans les travaux de la thèse de Di Zhou [16], dont j'ai pris la suite, un type de nanostructures (les nanopiliers de silicium) avait été optimisé théoriquement avec la simulation FDTD et testé expérimentalement.

La fabrication de ces nanopiliers de silicium qui est obtenue avec des microsphères de 880 nm est poursuivie. En parallèle, nous avons développé un nouveau type de nanostructures nanocônes dont les détails de fabrication sont donnés dans le chapitre 3.

Après la gravure ICP-RIE jusqu'à la profondeur voulue qui peut être comprise entre quelques nm et plusieurs μm en jouant sur les gaz et les temps de gravure, les échantillons sont plongés dans une solution HF 10% pour éliminer les particules de silice restantes. Dans le chapitre 3, seront détaillés les résultats des caractérisations électriques des cellules solaires nanostructurées. Elles montrent que les différentes étapes du procédé créent des défauts dans la structure qui diminuent le rendement des cellules. Pour pallier cet inconvénient, deux types de passivation vont être étudiées : celle par du SiN_x et celle par Al_2O_3 .

2.1.3. Passivation des cellules solaires

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement les techniques de dépôt des couches de passivation : dépôt PECVD pour SiN_x et dépôt ALD pour Al_2O_3 . Plus généralement, nous avons eu trois approches sur la passivation des cellules solaires qui sont :

- 1^{ère} approche : passivation chimique avec 100 nm de SiN_x ou Al_2O_3 avec retrait des couches après l'activation suite au recuit

- 2^{ème} approche : passivation chimique et par effet de champ avec une couche Al_2O_3 (20 nm) ou une couche SiN_x (80 nm)
- 3^{ème} approche : passivation chimique et par effet de champ avec une couche fine « couche tunnel » (1.5 nm) Al_2O_3 + 80 nm SiN_x

Les explications sur la passivation avec ces trois approches et leurs résultats seront traités dans le chapitre 3.

2.1.3.1. Dépôts de SiN_x par PECVD

Pour le dépôt de nos couches de passivation SiN_x : H, nous utilisons une couche d'épaisseur 100 nm. Elle est déposée par un procédé CVD assisté par plasma comme pour le dépôt de la couche avec un mélange de silane SiH_4 et de deux gaz azotés (5% de N_2 et de NH_3), la température de dépôt est de 340°C , tandis que la pression est de 1 Torr, et la puissance est de 10 W. L'appareil est le même que pour le dépôt de la couche d'oxyde. Les échantillons sont recuits à 500°C sous Ar pendant 30 minutes pour faire diffuser l'hydrogène dans le silicium.

2.1.3.2. Dépôts d' Al_2O_3 par ALD

L'IEMN dispose pour les dépôts ALD d'un bâti Beneq TF S200 (Figure II-19). Ce dispositif permet de réaliser des dépôts par voie thermique (Th-ALD) ou plasma (PE-ALD). Plusieurs types de matériaux peuvent être aussi effectués sur ce bâti.



Figure II-19. Bâti Beneq TFS 200

La différence entre les deux procédés est que pour le procédé thermique l'oxydant provient de l'eau (H_2O) et que pour le procédé plasma, il provient du dioxygène (O_2). Par contre, le précurseur d'aluminium, le triméthylaluminium (TMA - $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) est commun pour les deux procédés. Le cycle de dépôt ALD pour Al_2O_3 par voie thermique est illustré sur la figure II-20.

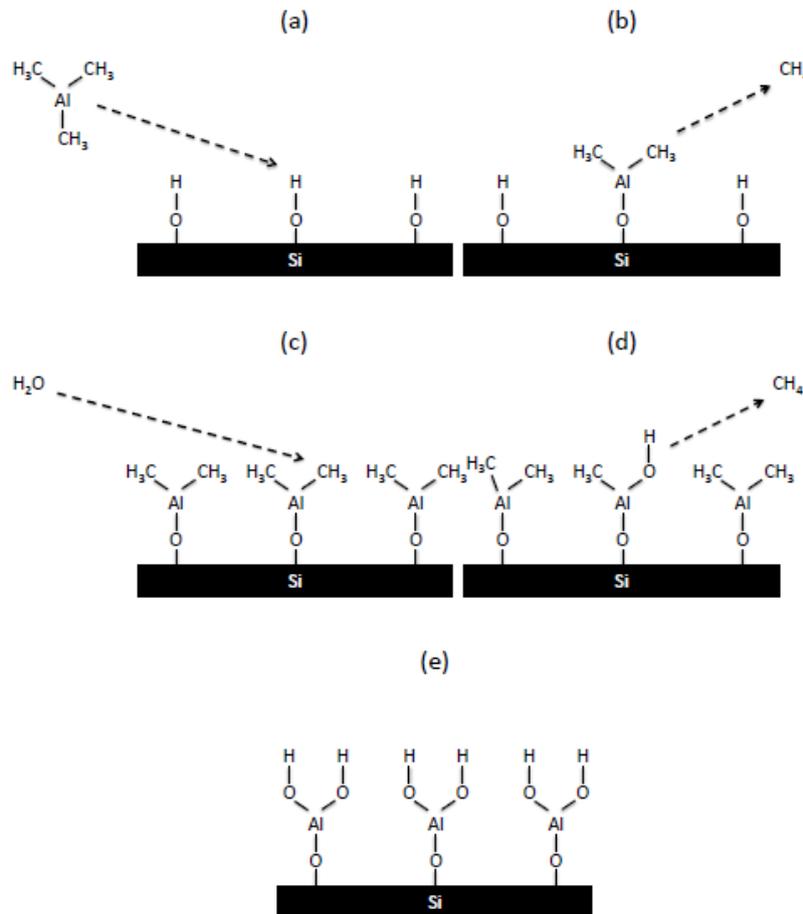
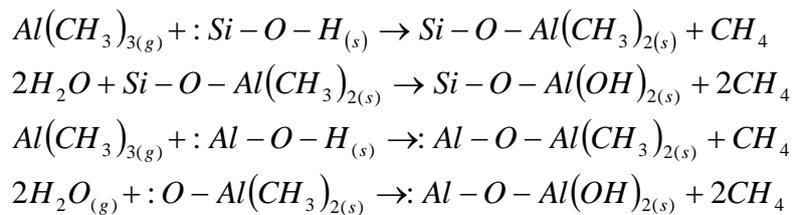


Figure II-20. Cycle d'un dépôt ALD d'une couche d' Al_2O_3

Pour chaque étape de ce processus, le mécanisme réactionnel est détaillé ci-dessous :



Dans la 1^{ère} étape du mécanisme, le précurseur triméthylaluminium (TMA) est introduit dans la chambre et réagit avec tous les groupes Si-OH adsorbés à la surface. L'excès de TMA est évacué avec le produit de réaction, dans ce cas, le méthane.

H_2O sous forme vapeur est injectée dans la chambre de réaction et réagit avec les groupes méthyles pendants sur la surface, formant des ponts aluminium-oxygène (Al-O) et des groupes superficiels hydroxy. L'excès de H_2O et le méthane formé sont pompés. Puis une nouvelle injection de TMA est réalisée suivie d'une nouvelle injection d'eau.

H₂O vapeur en excès ne peut plus réagir pas avec les groupes hydroxyles de surface de Si, montrant ainsi qu'une première couche de passivation a été obtenue. Ceci achève un cycle avec une épaisseur d'environ 1 Angström (1Å). Le cycle peut être répété plusieurs fois pour obtenir l'épaisseur souhaitée.

Les paramètres utilisés pour déposer un film d'alumine de 100 nm par le procédé thermique sont les suivants : Température de la chambre à 296°C avec une tête thermique, Pulse de TMA = 150 ms, Purge gaz d'azote = 500 ms, Pulse H₂O = 250 ms, Purge gaz d'azote = 1 s et Nombre de cycle = 990.

Les couches de passivation SiN_x et Al₂O₃ ont été recuites dans le RTA pour activer la passivation avec la diffusion de l'hydrogène.

2.1.5. Métallisation

Pour former les contacts ohmiques, sur la face arrière, une couche d'aluminium d'épaisseur 400 nm est déposée par pulvérisation cathodique. Le film d'aluminium est continu et couvre la totalité de la surface. Nous déposons une grille comme masque de transfert pour la métallisation en face avant (émetteur n+). Les dimensions des doigts de cette grille assurent un taux d'ombrage de la surface à 15% (Figure II-21).

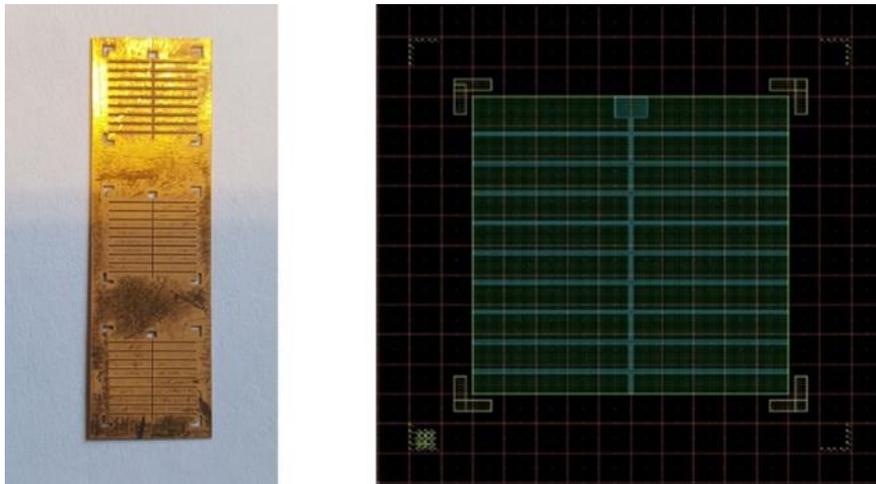


Figure II-21. Image de la grille et le layout des 9 lignes métalliques de la face avant

Pour les échantillons avec la passivation de la 2ème approche mais aussi pour les échantillons avec des couches de conversion basse fréquence (couches Down-Conversion) sur la face avant, comme elles sont isolantes, nous avons utilisé la lithographie électronique et la gravure de la couche pour libérer les lignes afin de réaliser la métallisation (Figure II-22).

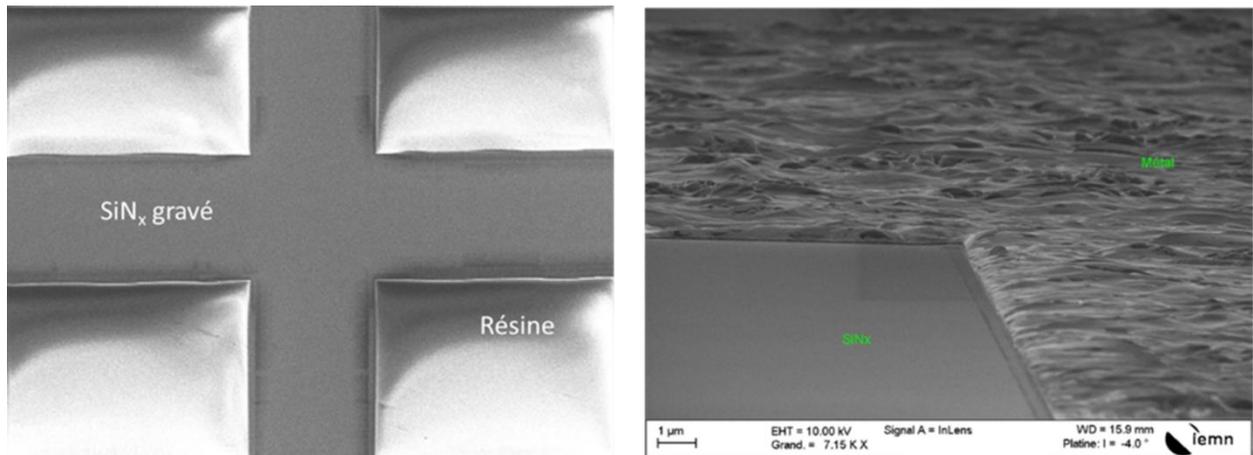


Figure II-22. Images d'échantillons avec une couche SiNx avant métallisation

Cette étape est cruciale. En effet, le dépôt métallique se fait alors sur du Si non passivé, ce qui nous a donné des cellules solaires avec une efficacité très faible. Pour pallier à ce problème, nous avons choisi la troisième approche avec le dépôt de 1.5 nm d' Al_2O_3 sur toute la surface du wafer avant le dépôt des couches DC (voir détails dans le chapitre 3 et 4).

La métallisation face avant est ainsi composée d'une bicouche métallique titane (Ti) et or (Au). Le titane sert de couche d'accroche pour l'or. L'épaisseur de cette bicouche est Ti/Au 26/926 nm. Sur l'image MEB de la face avant, nous observons un dépôt métallique couvrant largement les nanostructures de silicium (Figure II-23).

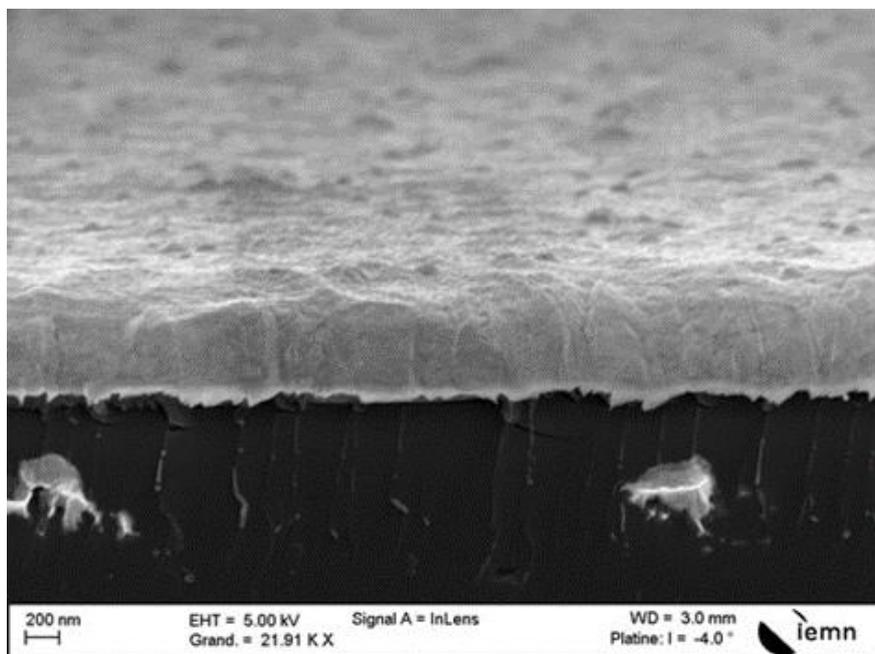


Figure II-23. Lignes métalliques (face avant) recuites

2.1.6. Recuit

Pour une bonne métallisation d'une cellule solaire et une amélioration drastique de l'interface métal/semi-conducteur, un traitement thermique flash dans un four RTA (Rapid Thermal Annealing) est réalisé. Les paramètres les plus importants du recuit sont la température du plateau, la durée et l'atmosphère gazeuse ambiante. La possibilité de réglage de ces paramètres est déterminée par le type de four utilisé. Pour cette étape, nous utilisons un four de marque JetFirst du manufacturier Jipelec chauffé avec 12 lampes halogènes et qui possède un thermocouple et un pyromètre pour le contrôle de la température rapide et exacte. Un échantillon de référence, équipé d'un thermocouple permet la calibration de la température du pyromètre.

Les paramètres de recuit que nous utilisons ont été choisis en fonction des paramètres trouvés dans la littérature [17]. Nos cellules solaires ont été recuites à 400°C pendant 10 min sous un flux N₂. Le profil de température utilisé dans nos expériences est représenté sur la figure II-24.

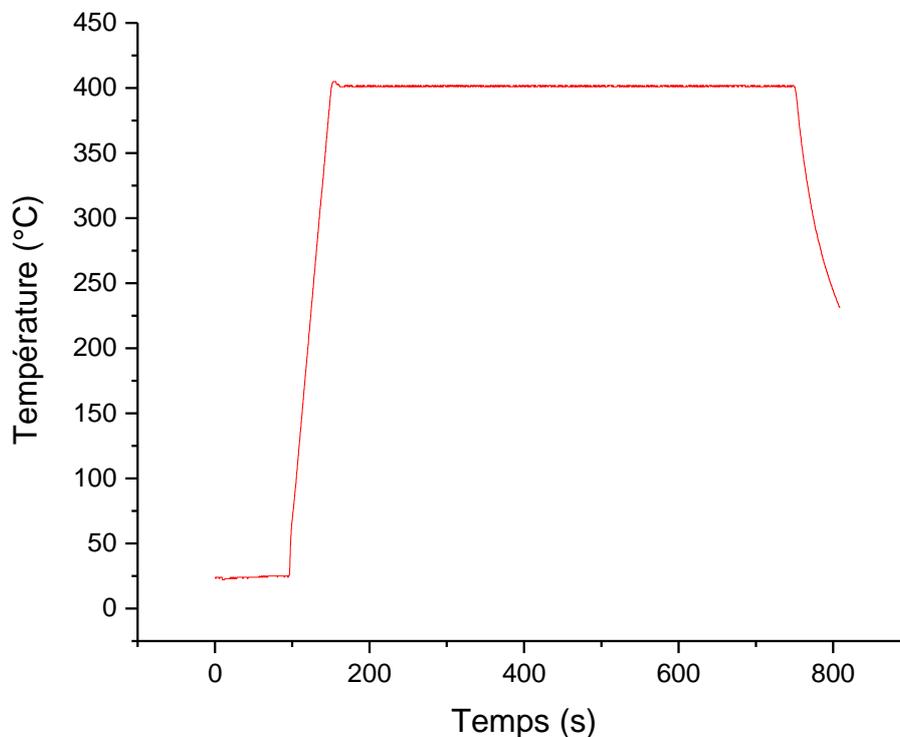


Figure II-24. Courbe de recuit rapide pour les contacts ohmiques

La figure II-25 est une cellule solaire terminée dont le recuit des lignes métalliques fut la dernière étape de son procédé de fabrication. Les échantillons sont ensuite caractérisés par différentes méthodes de

caractérisation (microscopie électronique à balayage, spectroscopie UV-Visible, simulateur solaire et mesure du photocourant) qui sont présentées dans le paragraphe suivant.

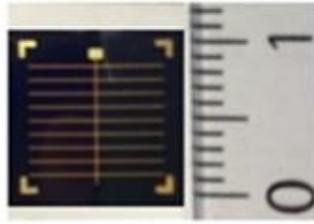


Figure II-25. Cellule solaire nanostructurée terminée

2.2. Méthodes de caractérisation des cellules solaires

2.2.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Les principaux éléments composant un microscope électronique à balayage sont : une source d'électrons (filament) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la figure II-26.

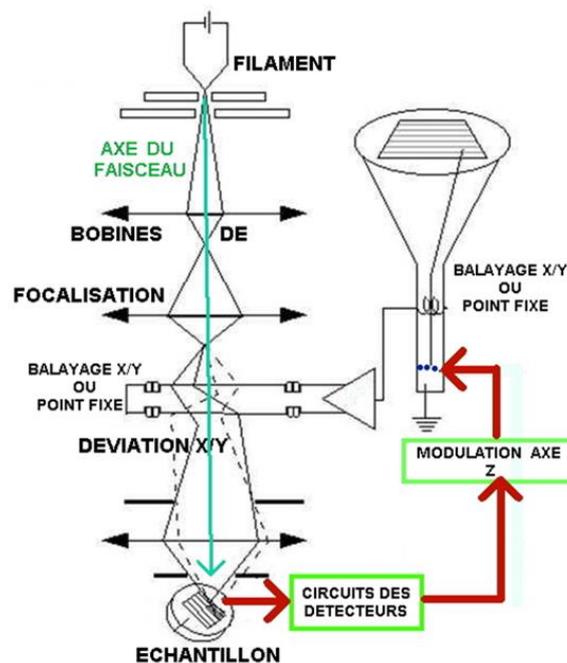


Figure II-26. Schéma d'un microscope électronique à balayage

Les interactions entre l'échantillon observé et les électrons du faisceau incident sont de différentes natures et induisent différentes émissions, résumées dans la figure II-27.

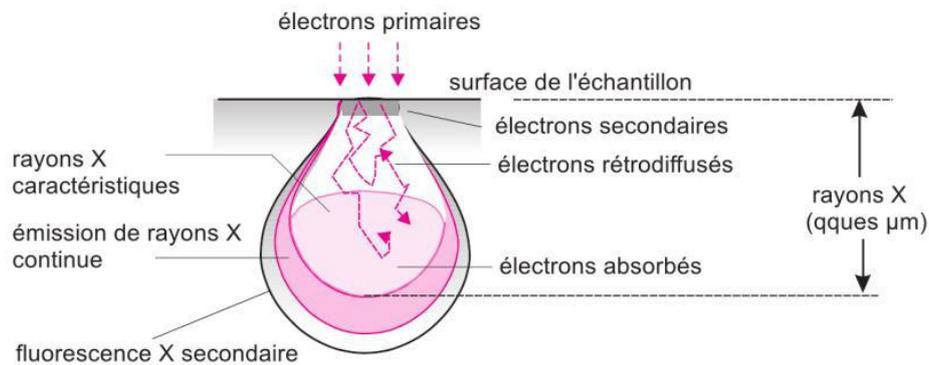


Figure II-27. Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau

Les électrons primaires, issus du canon à électrons, frappent la surface de l'échantillon ; ils sont diffusés de manière élastique et inélastique. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, c'est-à-dire en conservant leur énergie cinétique : ce sont les électrons rétrodiffusés. Au cours de l'interaction avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit secondaire.

L'énergie des électrons secondaires étant faible (quelques électron-volts), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque l'émission d'un photon X (fluorescence X secondaire) ou un électron Auger (effet Auger).

L'ensemble de ces signaux servent à reconstituer l'image de la surface. En effet, la structure et la composition chimique mais aussi la topographie peuvent modifier le contraste de l'image. L'émission électronique rétrodiffusée est sensible à la topographie de l'échantillon mais également à sa composition chimique (les éléments possédant des numéros atomiques élevés apparaissent plus clairs). Cependant, le contraste lié à la topographie reste prépondérant des différences de niveaux de gris dues à la composition chimique ne seront perçues que pour des échantillons parfaitement plats.

Les émissions d'électrons secondaires sont, par contre, très sensible à la topographie et aux irrégularités de la surface et sont donc utilisées en imagerie. Les images des couches formées ont été obtenues par détection des électrons secondaires. A basse énergie primaire, un montage sur le détecteur d'une lentille objectif « In Lens » permet d'éliminer la plus grande part des rétrodiffusés, et d'obtenir une image encore mieux définie de la surface.

La salle blanche de l'IEMN est équipée d'un MEB Ultra 55 qui a été utilisé pour nos travaux (Figure II-28). Cet appareil est commercialisé par CARL ZEISS et possède un agrandissement pouvant aller jusqu'à 10^6 .

Sur ce microscope, une tension d'accélération des électrons de 30 keV peut donner une résolution au nanomètre.



Figure II-28.MEB Ultra 55 ZEISS de l'IEMN

2.2.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible-IR permet de caractériser les propriétés optiques d'échantillons solides ou liquides par la mesure des paramètres soit de réflexion, soit de transmission des échantillons dans une plage de longueur d'onde comprise entre 200 et 3300 nm. Dans notre cas, la mesure qui nous intéresse est la réflexion, le spectromètre est équipé d'une Sphère d'intégration DRA-2500 LABSPHERE en Téflon (PTFE). L'utilisation de la sphère intégrante limite la bande spectrale de mesure dans la plage 250 nm - 2,5 μm car la réflectivité de la sphère diminue au-delà de cet intervalle. La sphère a un diamètre de 110 mm et est recouverte totalement de téflon d'épaisseur de 4 mm.

Les sources utilisées sont une lampe à arc au deutérium pour les longueurs d'onde inférieures à 600nm et une lampe halogène au tungstène pour les longueurs d'ondes supérieures à 600nm. Les mesures sont effectuées par deux détecteurs : le premier est un photomultiplicateur R928 PMT pour la gamme de longueurs d'ondes [175 nm - 800 nm] et le second est une photodiode en PbS pour la gamme [300 nm - 3,3 μm].

Par ailleurs, il est possible de mesurer la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. L'angle du faisceau réfléchi est égal à celui du faisceau incident (Figure II-29 (a)). La réflexion diffuse concerne une grande majorité des objets ne possédant pas une surface parfaitement réfléchissante. Ainsi, le faisceau réfléchi se répartit en différents angles selon l'état de la surface de l'échantillon (Figure II-29 (b)).

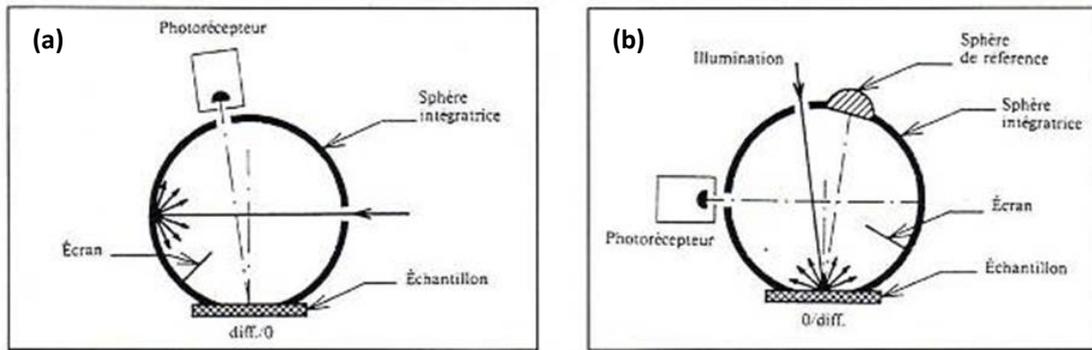


Figure II-29.Schéma des réflexions mesurées avec la sphère intégrante

Le spectromètre UV-Visible utilisé est un spectromètre VARIAN CARY 5000 (Figure II-30) équipé du logiciel Cary WinUV.



Figure II-30.Spectromètre UV-VIS Cary 5000

Un exemple de mesure de réflectance d'un substrat de silicium est donné sur la figure II-31.

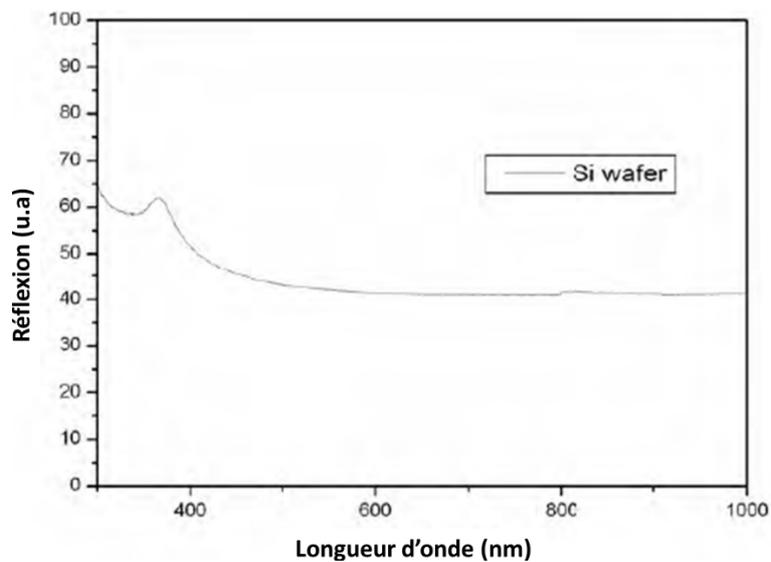


Figure II-31.Exemple de mesure de réflectance de silicium

2.2.3. Caractérisation électrique des cellules solaires

2.2.3.1. Simulateur solaire

Pour la caractérisation des propriétés électriques de nos cellules photovoltaïques pour AM1.5G, nous utilisons un simulateur ORIEL SOL 3A (Oriel Instruments, Newport Corporation). Ce simulateur solaire est équipé d'une lampe xénon avec filtre de correction spectrale AM 1.5G (Figure II-32). Les paramètres mesurés sont les caractéristiques courant-tension (paramètres décrits dans le chapitre 1). Ce simulateur est piloté par un programme sous Lab View, et permet de choisir les valeurs maximales et minimales de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrément.

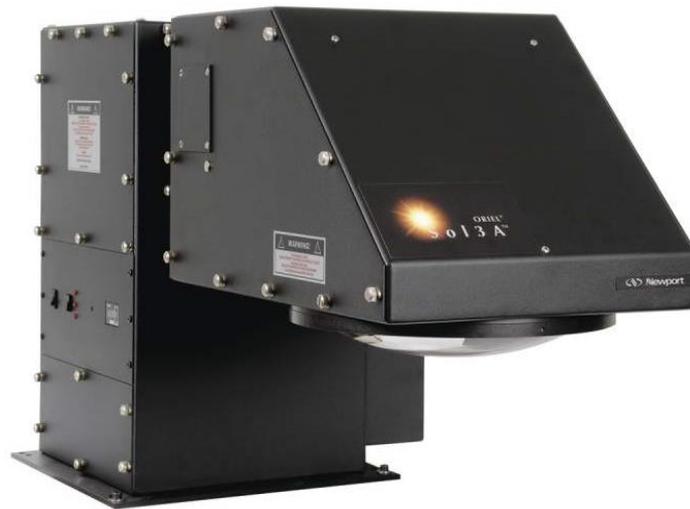


Figure II-32. Simulateur ORIEL SOL 3A

Ce programme donne à la sortie les paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF, η , R_s et R_{sh}) par un ajustement polynomial des points de mesure (I , V), réalisées dans l'obscurité et sous éclairage polychromatique à AM1.5G (Figure II-33).

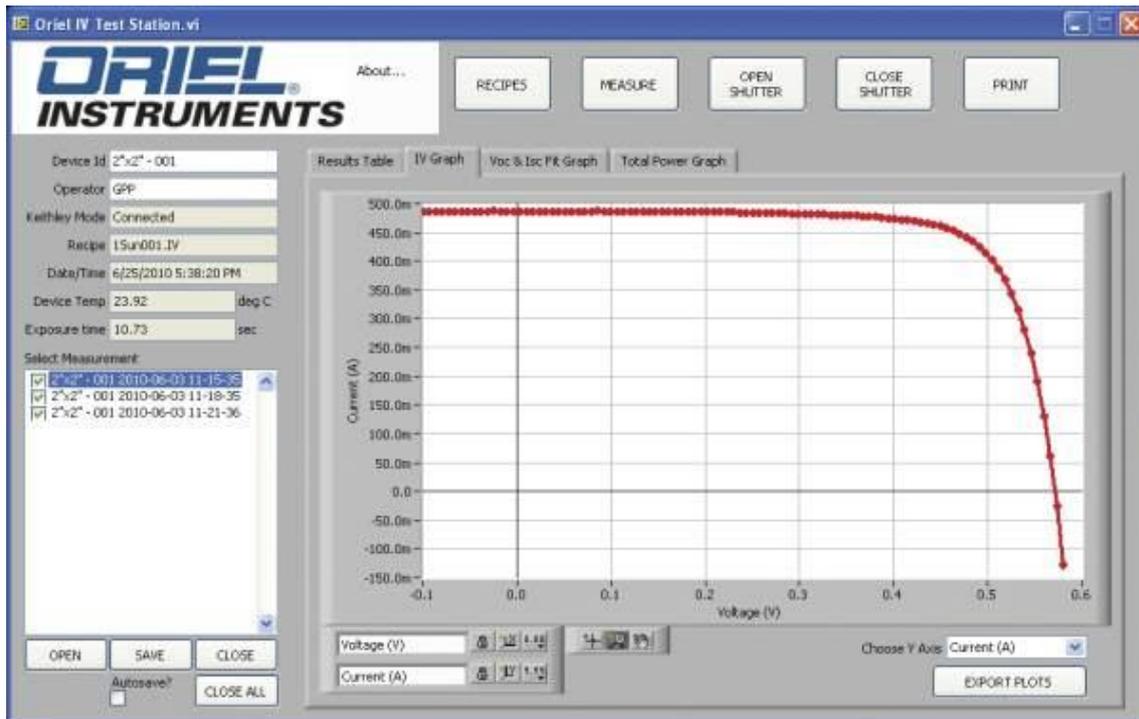


Figure II-33.Exemple de courbe I-V

Avant de passer au simulateur les cellules photovoltaïques, on calibre avec la cellule de référence (Figure II-34). Ce dispositif est une cellule solaire calibrée et un affichage numérique, affichant des valeurs en temps réel de l'irradiance solaire du simulateur mesurée et la température de la cellule. Ces valeurs sont entrées dans le logiciel pour effectuer la caractérisation I-V. La cellule de référence peut également être utilisée indépendamment de la station d'essai I-V pour le réglage du niveau de puissance du simulateur solaire.



Figure II-34.Cellule de référence

2.2.3.2. Photoconductivité

Après la mesure du rendement de conversion de nos cellules solaires, nous effectuons la mesure du photocourant. L'IEMN et plus particulièrement l'équipe Physique possède un banc de mesure du photocourant (Figure II-35).

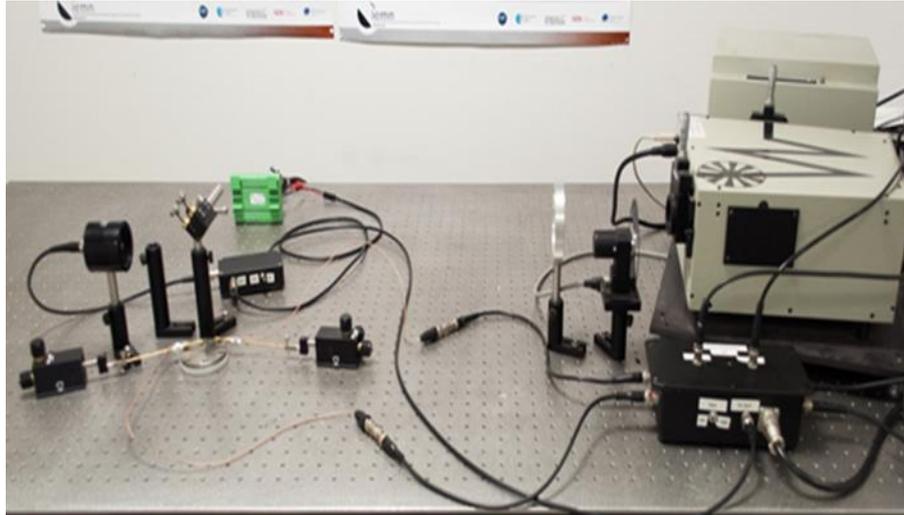


Figure II-35. Banc de mesure de photocourant de l'IEMN

La mesure de photocourant est basée sur la détection d'un courant généré après irradiation de l'échantillon à l'aide d'une source lumineuse monochromatique avec des réseaux gravés. Dans le montage représenté sur la figure II-35, la lumière incidente est hachée par un disque tournant connecté à un moteur électrique. La commande hacheur est fixée à une fréquence F_0 de modulation de photocourant. Dans le but d'amplifier la sensibilité de la mesure, nous utilisons une détection synchrone (ou lockin amplifieur - Perkin Elmer 7225,) vers laquelle est envoyé le photocourant. Cet appareil va mesurer un signal (module et phase) à une fréquence donnée et ignorer tout signal apparaissant à d'autres fréquences (cas idéal).

Nous séparons la lumière incidente en deux directions, une partie vers l'échantillon, et l'autre partie vers une thermopile qui mesure en parallèle l'intensité de la lumière émise par le monochromateur en fonction de la longueur d'onde. Cette dernière sert pour normaliser le photocourant en fonction de l'intensité de la source. Elle rend le photocourant indépendant des fluctuations en intensité de la source. Le banc de mesure (Figure II-36) est piloté à partir d'un PC et d'une interface développée sous Labview.

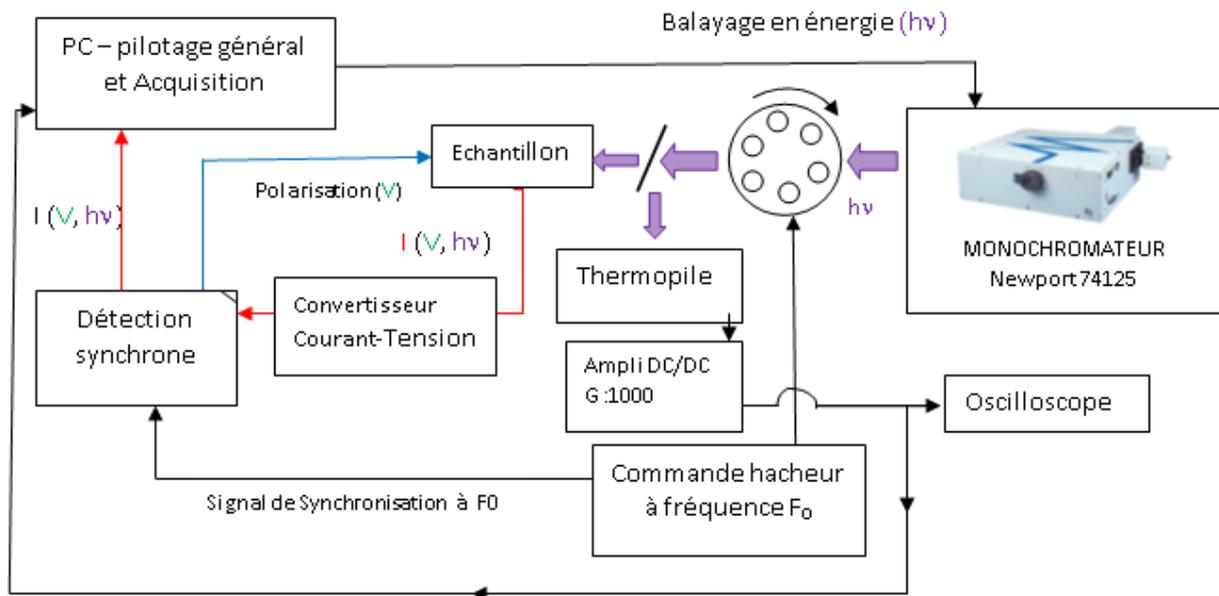


Figure II-36. Schéma d'un montage de spectroscopie de photocourant

La lampe Xenon 150 W est couplée avec le monochromateur pour une analyse spectroscopique entre 350 nm et 2000 nm. La figure II-37 est une courbe typique de photocourant d'une cellule solaire.

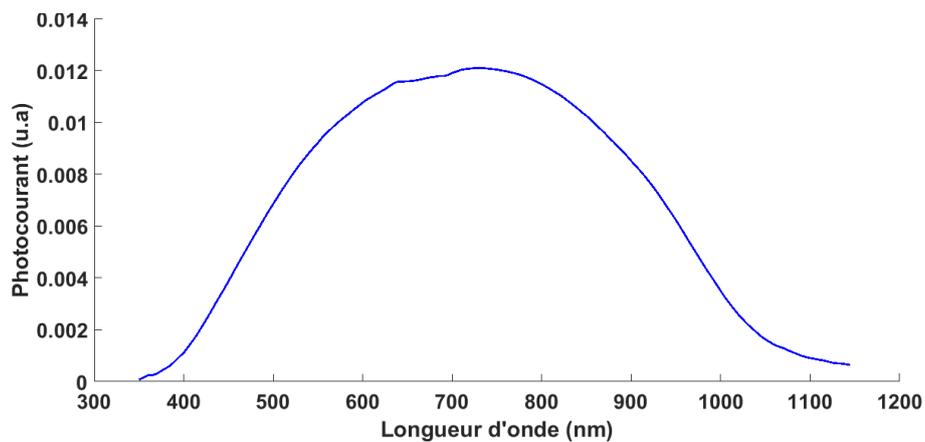


Figure II-37. Exemple d'une mesure de photocourant sur une cellule solaire

Conclusion

Dans ce chapitre 2, nous avons présenté le procédé pour la fabrication de nos cellules solaires associé à la présentation des différents moyens techniques de la centrale de micro et nanofabrication de la salle blanche de l'IEMN. Le chapitre suivant se concentrera sur l'influence de la texturation et de la passivation de substrat silicium sur ces cellules solaires.

Références

- [1] Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for use in semiconductor technology, RCA review, June 1970, p. 187
- [2] Source : <http://www.iemn.fr/les-moyens/plateformes/cmnf/ses-equipements/implantation-recuits>
- [3] E. Yablonovitch and G.D. Cody « Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells » IEEE Transactions on Electron Devices 29, 300-305 (1982).
- [4] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne « Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics» J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (24), pp 5599–5611
- [5] P. D. Yang «Nanotechnology: Wires on water» Nature 425, 243-244, 2003
- [6] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, and J. R. Heath «Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition » Science 26 Sep 1997: Vol. 277, Issue 5334, pp. 1978-1981
- [7] A. R. Tao, J. X. Huang, and P. D. Yang «Langmuir–Blodgett of Nanocrystals and Nanowires» Acc. Chem. Res., 2008, 41 (12),1662-1673
- [8] L. G. Gains «Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces» Interscience monographs on physical chemistry Publishers: New York, 1969.
- [9] G. Roberts « Langmuir-Blodgett Films» Contemporary Physics Vol. 25, Iss. 2, 1984
- [10] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, and P. D. Yang « Langmuir-Blodgett Nanorod Assembly» J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4360-4361
- [11] D. M. Whang, J. Song, Y. Mu, C. Lieber «Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems » Nano Letters, 2003, 3 (9), pp 1255–1259
- [12] S. Acharya, J.P. Hill, K. Ariga «Soft Langmuir–Blodgett technique for hard nanomaterials» Advanced Materials 21 (29), 2959-2981
- [13] W. Stober, A. Fink, E. Bohn « Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range» Journal of Colloid And Interface Science 26, 62-69 (1968)
- [14] G. Kolbe « Das Komplexechemische Verhalten der Kieselsaure » Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1956.

[15] A. VAN BLAADEREN, J. VAN GEEST, A. VRIJ « Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism » *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 154, No. 2, December 1992

[16] Thèse Di Zhou Conception and realization of solar cells based on silicon nanostructures, 2013

[17] S. Kontermann, A. Wolf, D. Reinwand, A. Grohe, D. Biro, R. Preu « Optimizing annealing steps for crystalline silicon solar cells with screen printed front side metallization and an oxide-passivated rear surface with local contacts » *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2009; 17:554–566

Liste des figures

Figure II-1. Procédé de réalisation d'une cellule solaire	57
Figure II-2. Simulation du profil de dopage obtenu après implantation ionique d'arsenic et recuit sur du silicium planaire.....	58
Figure II-3. Analyses SIMS sur un échantillon implanté au phosphore	59
Figure II-4. Résultat de la simulation pour un substrat nanostructuré	60
Figure II-5. Image de l'appareil Plasmalab 100.....	61
Figure II-6. Layout des cellules solaires sur un wafer 3 pouces	61
Figure II-7. (a) Etapes nécessaires à la réalisation des marques d'alignement et (b) Layout des marques d'alignement et de la zone d'implantation.....	62
Figure II-8. Schéma de la chambre de gravure RIE	64
Figure II-9. Bâti 5 RIE.....	65
Figure II-10. Schéma d'une réaction ICP (sources Plasmalab).....	65
Figure II-11. Bâti ICP-RIE Oxford Plasmalab 100.....	66
Figure II-12. Image de l'implanteur EATON-AXCELIS GA 3204.....	68
Figure II-13. Etapes du procédé de texturation du substrat	68
Figure II-14. Etapes de formation d'un film de micro ou microsphères par la technique LB	69
Figure II-15. Isotherme du dépôt Langmuir-Blodgett.....	71
Figure II-16. Image de billes d'un film de billes 880 nm sur du silicium implanté.....	72
Figure II-17. Formation du réseau de nanoparticules d'argent	72
Figure II-18. Etapes de la fabrication des nanopiliers et des nanocones par la lithographie des nanosphères	73
Figure II-19. Bâti Beneq TFS 200.....	74
Figure II-20. Cycle d'un dépôt ALD d'une couche d' Al_2O_3	75
Figure II-21. Image de la grille et le layout des 9 lignes métalliques de la face avant	76
Figure II-22. Images d'échantillons avec une couche SiN_x avant métallisation	77
Figure II-23. Lignes métalliques (face avant) recuites	77
Figure II-24. Courbe de recuit rapide pour les contacts ohmiques.....	78
Figure II-25. Cellule solaire nanostructurée terminée.....	79
Figure II-26. Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	79
Figure II-27. Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.....	80
Figure II-28. MEB Ultra 55 ZEISS de l'IEMN.....	81
Figure II-29. Schéma des réflexions mesurées avec la sphère intégrante	82
Figure II-30. Spectromètre UV-VIS Cary 5000.....	82
Figure II-31. Exemple de mesure de réflectance de silicium.....	82
Figure II-32. Simulateur ORIEL SOL 3A.....	83
Figure II-33. Exemple de courbe I-V	84
Figure II-34. Cellule de référence	84
Figure II-35. Banc de mesure de photocourant de l'IEMN	85
Figure II-36. Schéma d'un montage de spectroscopie de photocourant.....	86
Figure II-37. Exemple d'une mesure de photocourant sur une cellule solaire.....	86

Chapitre 3

Table des matières

Chapitre III Texturation et Passivation de cellules solaires à base de silicium.....	93
Introduction	93
3.1. Contexte.....	93
3.2. Optimisation de la texturation du silicium.....	94
3.2.1. Fabrication de nanopiliers	96
3.2.2. Fabrication de nanocônes.....	100
3.2.3. Evaluation de la texturation du substrat de silicium	104
3.2.4. Fabrication et mesures électriques de cellules solaires.....	105
3.3. Passivation des cellules solaires.....	108
3.3.1. Recombinaison des porteurs de charge.....	108
3.3.2. Passivation	115
3.3.3. Matériaux pour la passivation	117
3.4. Fabrication de cellules passivées	122
3.4.1. Première approche sur la passivation des cellules solaires	122
3.4.2. Deuxième approche sur la passivation des cellules solaires.....	128
3.4.3. Troisième approche sur la passivation des cellules solaires.....	134
Conclusion du chapitre III.....	136
Références	137
Liste des figures.....	141
Liste des tableaux.....	142

Chapitre III Texturation et Passivation de cellules solaires à base de silicium

Introduction

Dans ce chapitre 3, nous allons présenter les résultats obtenus sur l'influence de la texturation du substrat et de sa passivation sur les caractéristiques électriques des cellules solaires fabriquées. Nous mettrons en avant l'importance de cette passivation dans le cadre des cellules texturées par la gravure RIE-ICP. Et pour terminer, nous discuterons les résultats des caractérisations électriques des échantillons fabriqués avec ce procédé.

3.1. Contexte

Pour améliorer les propriétés optiques (meilleur piégeage de la lumière) et électriques (rendement) de nos cellules solaires, nous avons choisi de poursuivre les travaux réalisés dans la thèse de Di Zhou [1] [2]. En effet, elle avait montré que la texturation du substrat en réseau périodique de micro/nano piliers permettait de diminuer la réflectance du substrat et d'augmenter le rendement de la cellule finale. Elle avait montré que quatre paramètres influent sur l'efficacité (η) des cellules solaires : la hauteur des nanopiliers, leurs diamètres en bas (D_{bas}) et en haut (D_{haut}) et la période (P) du réseau. Des études de simulation FDTD ont été réalisées et ont montré que pour avoir la meilleure absorption possible et la meilleure efficacité, les nanopiliers devaient être proches des caractéristiques présentées dans le tableau III-1 :

Hauteur (nm)	Diamètre bas (nm)	Diamètre haut (nm)
340	804	375

Tableau III-1. Caractéristiques des micro/nanopiliers pour avoir la meilleure absorption possible

Elle avait ensuite confronté ses résultats de simulation avec ses résultats expérimentaux. Son procédé est similaire à celui présenté dans le chapitre 2, il comportait une première étape de gravure ionique réactive afin de réduire le diamètre des billes de silice. Les paramètres de cette gravure chimique sont donnés dans le tableau III-2.

Gaz	Concentration (sccm)	Puissance (W)	Pression (mtorr)	Temps (min)
CHF ₃ /O ₂	40/8	100	250	30 min

Tableau III-2. Paramètres de gravure RIE des billes de silice

Ensuite, pour former les nanopiliers, elle avait utilisé la gravure ICP-RIE pour graver le wafer de silicium. Les paramètres de cette deuxième gravure sont donnés dans le tableau III-3.

Gaz	Débit du gaz (sccm)	Puissance (W)	Pression (mtorr)
Cl ₂	30	40	10

Tableau III-3. Paramètres de gravure ICP-RIE des billes de silice

Pour nos premiers essais, nous avons utilisé le protocole développé par Di Zhou. Ce protocole nous a permis d'obtenir une structuration du substrat mais nécessitait encore quelques améliorations. En effet, pour le projet ANR Genese, nous n'utilisons plus la même méthode de fabrication de la jonction n⁺-p. Dans la thèse de Di Zhou, la jonction était obtenue par dépôt sur le wafer de silicium de type p (qui a été texturé) d'une couche i suivie d'une couche n polycristallines.

Dans le projet GENESE, nous avons choisi l'implantation ionique pour créer la jonction n⁺-p afin de limiter les interfaces et l'utilisation de silicium polycristallin. Cette méthode entraîne des modifications légères de surface et va donc entraîner de légères modifications sur le procédé de texturation qui vont être présentées dans le paragraphe suivant.

Afin de déterminer les paramètres d'implantation ionique les plus efficaces en termes de dopage, il fallait imposer la hauteur des nanostructures. Nous avons donc pris comme hauteur 350 nm, valeur proche de celle trouvée dans la thèse de Di Zhou. Et nous avons montré dans le chapitre 2 que deux implantations ioniques (une avant et une après les étapes de texturation du substrat) sont nécessaires pour obtenir un profil de dopage homogène jusqu'à 500 nm.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les résultats obtenus en termes de propriétés optiques (réflectance) et électriques (rendement) des différentes cellules solaires texturées réalisées.

3.2. Optimisation de la texturation du silicium

Les étapes de la nanostructuration du silicium ont été présentées dans le chapitre précédent. Mais afin de faciliter la compréhension des résultats, nous allons ici faire un parallèle entre les étapes de la fabrication et les résultats des analyses MEB des échantillons aux différentes étapes du procédé. La fabrication des nanostructures de silicium se déroulent en 3 étapes schématisées sur la figure III-1.

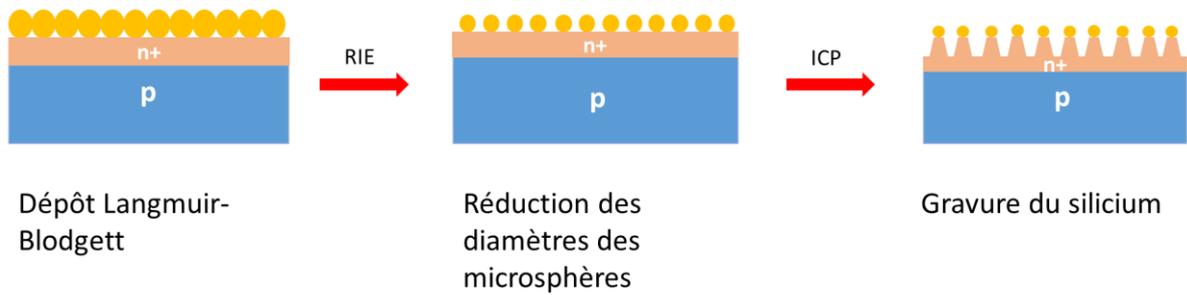


Figure III-1. Etapes de la formation de nanostructures de silicium

La première étape consiste au dépôt par Langmuir-Blodgett de microsphères de silice sur le substrat de silicium. Nous avons utilisé des microsphères de diamètre 880 nm pour fabriquer des nanopiliers et des microsphères de 400 nm pour obtenir des nanocônes. Les images MEB du réseau hexagonal formé par les microsphères de 880 et 400 sont présentées sur la figure III-2.

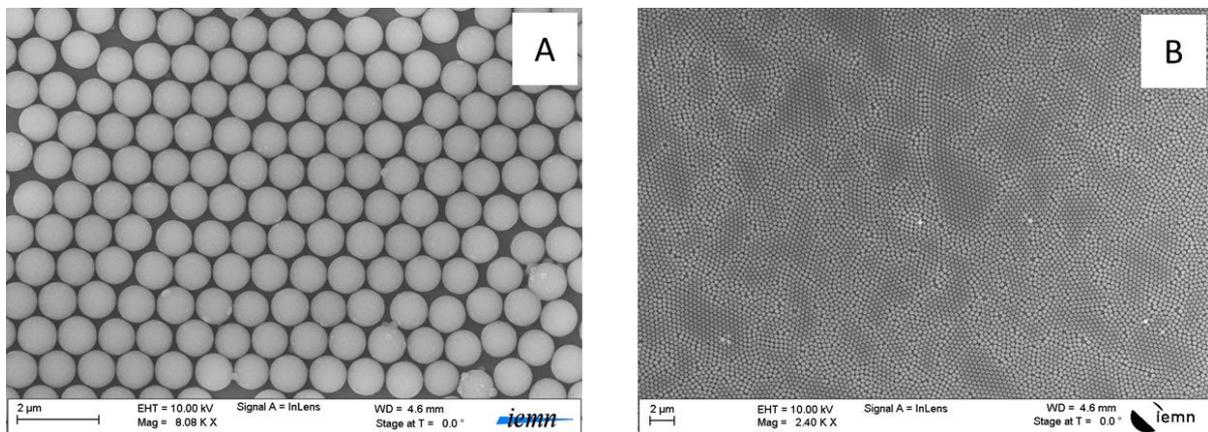


Figure III-2. Image MEB des microsphères de diamètres $D = 880$ nm(A) et $D = 400$ nm (B)

Après le dépôt des microsphères, nous vérifions toujours la compacité de notre réseau de microsphères sur nos échantillons. En effet, si le film Langmuir-Blodgett n'est pas compact, la texturation ne sera pas homogène et les résultats obtenus seront difficilement exploitables. Si le réseau n'est pas compact, le substrat est plongé dans une solution d'acide fluorhydrique, séché puis un nouveau réseau de billes est déposé. Lorsque le réseau déposé est compact, nous entreprenons l'étape de réduction du diamètre des microsphères de silice par la gravure RIE.

Différents mélanges de gaz ont été testés : CF_4/O_2 et CHF_3/O_2 . Le gaz CF_4 a la particularité d'être isotrope comme le CHF_3 mais il attaque significativement les billes de silice. La figure III-3 montre l'état de la surface d'un morceau de wafer silicium après une gravure au CF_4/O_2 .

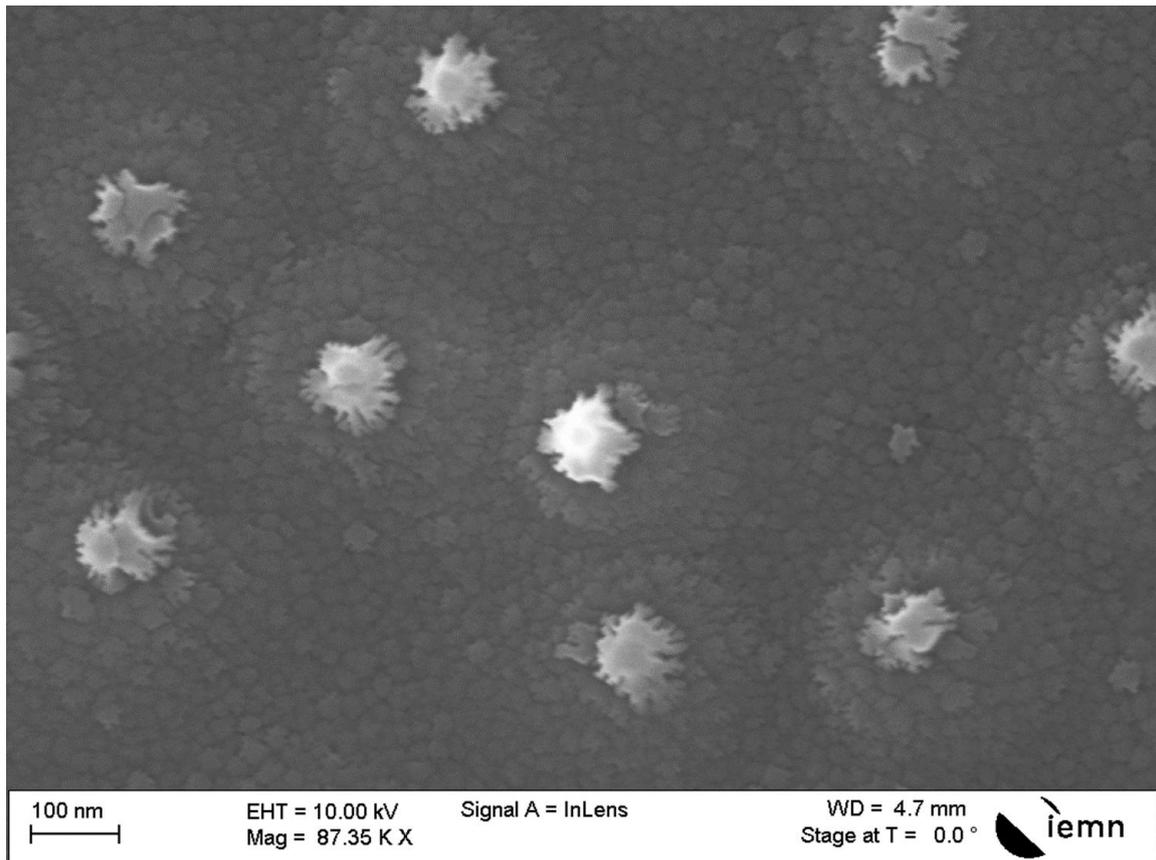


Figure III-3. Image MEB d'une gravure RIE au CF_4 / O_2

Les images MEB montrent une réduction totale de la microsphère de silice. La surface non couverte par les billes est abîmée avec l'apparition de porosité. Pour la suite de l'étude, nous avons donc choisi d'utiliser le mélange de gaz CHF_3/O_2 .

L'étape RIE est essentielle dans le procédé de fabrication des nanopiliers ou nanocônes. En effet, elle confèrera au silicium une forme finale conique ou une forme à haut plat. La dernière étape du procédé est la gravure du silicium par la méthode de gravure ionique réactive à torche à plasma (ICP-RIE), le gaz utilisé est Cl_2 . Les microsphères de silice servent de masque durant ces deux étapes de gravure. Pour commencer, nous allons présenter la fabrication des nanopiliers de silicium avec les microsphères de diamètres 880 nm.

3.2.1. Fabrication de nanopiliers

Afin d'optimiser la fabrication des nanopiliers, nous avons fait varier le temps de la gravure RIE en gardant constant les paramètres de la seconde gravure par ICP-RIE. La figure III-4 présente les résultats MEB obtenus après gravure RIE de 30 min des microsphères de silice de 880 nm et après gravure ICP-RIE de 3 min 40.

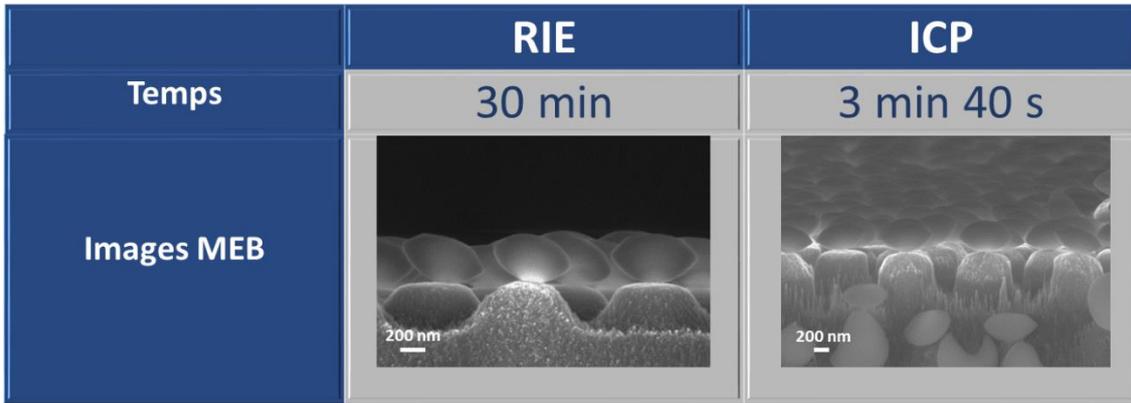


Figure III-4. Images MEB de nanopiliers après 30 minutes de RIE et 3 min 40 d'ICP

Lors de ce premier test, nous observons une faible réduction du diamètre des billes et une grande détérioration du substrat de silicium après la gravure RIE. La gravure ICP a entraîné par la suite une détérioration de la surface. Nous observons la formation de nanostructures de silicium qui s'apparentent à des nanofils entre les nanopiliers. Les sommets des nanopiliers sont aussi dégradés (nanofils, observation de grains).

Pour expliquer la présence de ces défauts, une des hypothèses possibles est le mauvais centrage de l'échantillon. En effet, d'après le papier de Meredith Metzler [3], la cartographie d'une gravure d'une couche de SiO_2 par le plasma formé par les gaz CHF_3/O_2 dans un bâti Plasmalab Oxford 80 est centré dans un périmètre équivalent à celui d'un wafer 3 pouces (Figure III-5). La vitesse de gravure dans ce périmètre varie peu, +/- 3 nm/min.

L'échantillon aura donc une gravure plus homogène s'il se trouve au centre du périmètre qu'aux extrémités. Or nos échantillons ont bougé et se sont retrouvés en dehors de ce périmètre. Ces circonstances arrivent surtout à la première étape du processus (le pompage) pour les petits morceaux de wafer destinés pour les tests de gravure.

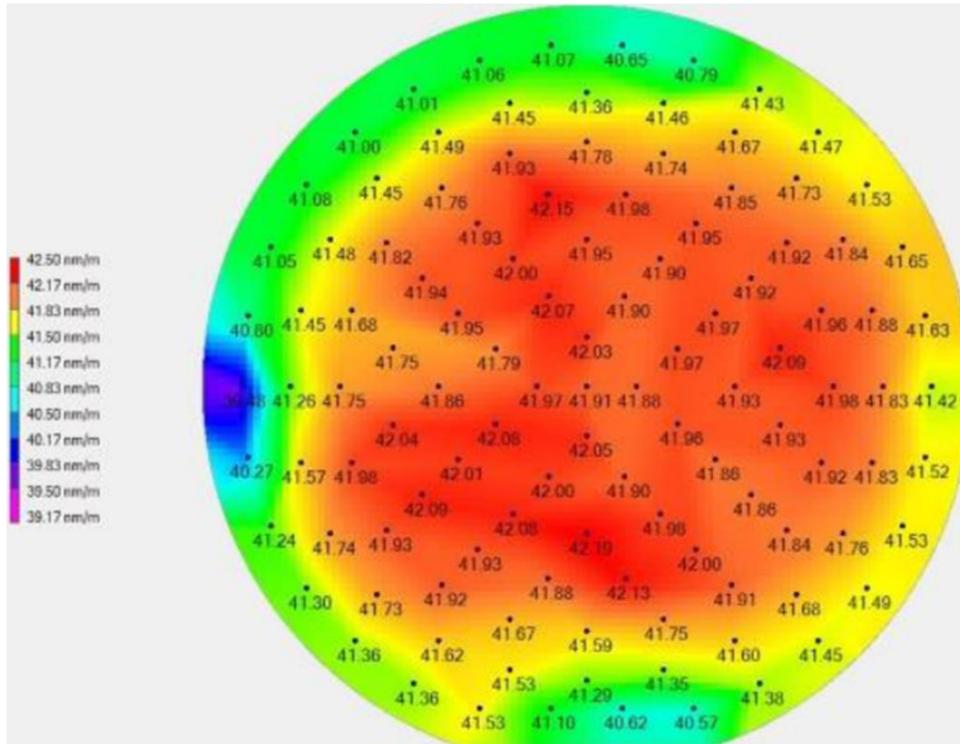


Figure III-5. Cartographie d'un plasma CHF_3/O_2 par l'interféromètre [3]

Pour maintenir l'échantillon immobile, nous avons laqué un peu de graisse sur la face arrière. Par ailleurs, comme la réduction du diamètre des microsphères de silice était trop faible, nous avons également augmenté le temps à 50 min. La figure III-6 présente les images MEB après la gravure RIE de 50 min des microsphères de silice et après gravure ICP-RIE de 3 min 40. Nous pouvons voir la disparition de la majorité des défauts de surface grâce au meilleur centrage de l'échantillon.

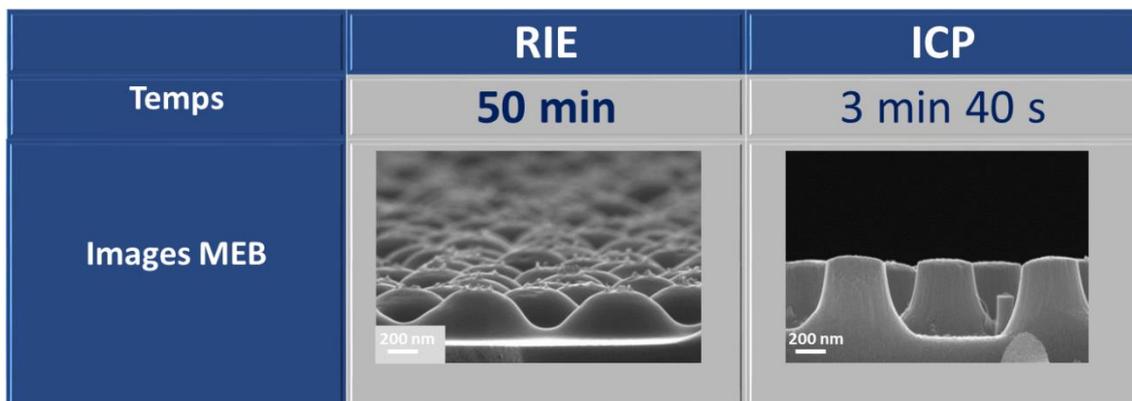


Figure III-6. Gravure RIE durant 50 min (A) suivi d'un ICP 3min40 (B)

Toutefois, on peut remarquer l'apparition de nanostructures au sommet des nanopiliers obtenus après l'étape de RIE qui peut s'expliquer par la réduction excessive du diamètre des billes de silice. Quand les billes servant de masque sont en très grande partie consommées, il s'ensuit une réaction du mélange CHF_3/O_2 avec le silicium. De plus, la sélectivité de ce mélange n'est pas la même pour l'oxyde de silicium et le silicium.

La sélectivité du mélange est de 10 : 1 en présence d'une couche d'oxyde sur du silicium SiO₂/Si. [4]. Afin d'éviter une nanostructuration du sommet des nanopiliers, le temps de la gravure RIE a été légèrement diminué à 45 minutes. Les résultats obtenus sont présentés sur figure III-7.

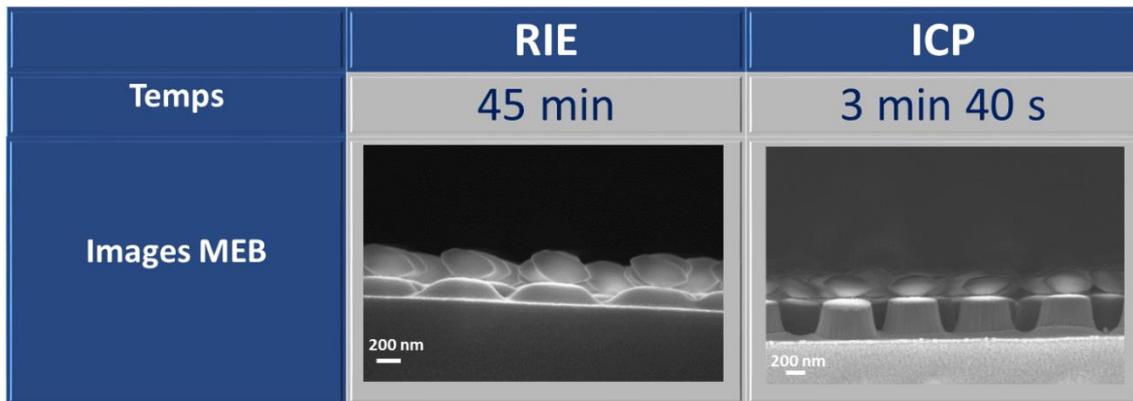


Figure III-7.Gravure RIE durant 45 min (A) suivi d'un ICP 3min40 (B)

La diminution du temps de la gravure RIE a permis d'éviter une réduction trop importante du diamètre des microsphères de silice. Par conséquent, les microsphères de silice réduites ont pu jouer le rôle de masque en haut des nanopiliers et empêcher la réaction entre le silicium en haut des nanopiliers et le mélange des gaz CHF₃/O₂.

Des mesures de réflectance (Figure III-8) ont été effectuées à l'aide d'une sphère intégrante sur l'échantillon dont la fabrication a été optimisée et sur du silicium planaire non nanostructuré, utilisé comme référence. Pour l'échantillon texturé, nous observons une diminution de la réflectance entre 300 et 800 nm, ce qui implique une augmentation de l'absorption de la lumière par rapport à l'échantillon non texturé.

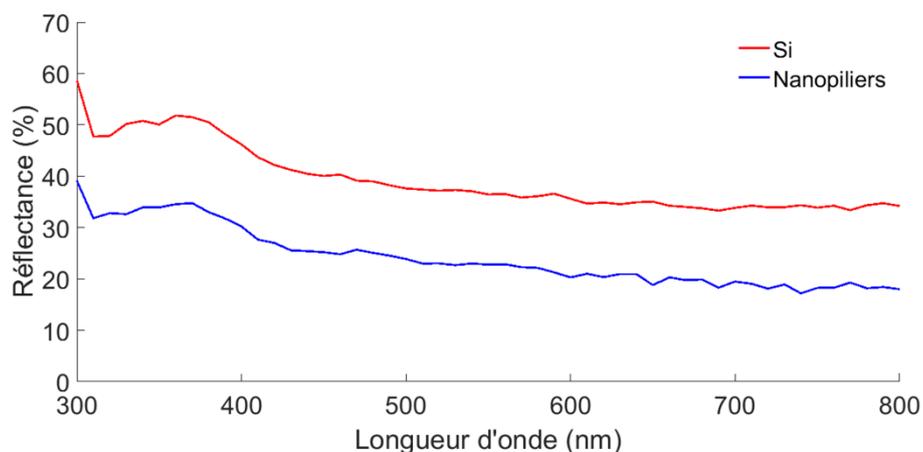


Figure III-8.Propriétés optiques des structures à nanopiliers de silicium et du silicium non texturé

La réflectance est passée de 40 % pour le substrat de silicium planaire à 25 % pour le substrat de silicium contenant des nanopiliers. On obtient donc une augmentation de l'absorption proche de 15 %. Cette diminution de la réflectance s'explique en partie par les multiples réflexions ayant lieu sur les parois des nanopiliers et qui multiplient les chances pour la lumière de pénétrer dans le matériau.

Plus d'une vingtaine d'échantillons texturés par ce type de nanopiliers ont été fabriqués. Les images MEB et les mesures de réflectance ont donné des résultats quasi similaires. Ce procédé permet donc l'obtention d'échantillons avec des mesures de réflectance reproductibles montrant ainsi la bonne faisabilité de ce procédé.

Afin d'étudier l'influence du type de nanostructuration sur les propriétés optiques et électriques des cellules solaires, un autre type de nanostructures a été fabriqué : des nanocônes. Leur fabrication est présentée dans le paragraphe suivant.

3.2.2. Fabrication de nanocônes

Plusieurs publications présentent des résultats sur la fabrication de nanostructures de silicium de forme conique avec la technique de la lithographie utilisant des microsphères. Par exemple, dans l'article de Ching-Mei Hsu et al. [5], ils ont fabriqué des nanostructures de silicium de forme conique. Ces nanocônes sont espacés de 500 nm et leur diamètre haut est de 200 nm. Par contre, ils n'étudient pas les propriétés optiques de ces nanostructures. Hongbo Xu et al. [6] ont développé des nanostructures en utilisant des microsphères de polystyrène. Ils considèrent leurs nanostructures comme des nanopiliers bien qu'ils aient un aspect intermédiaire entre des nanopiliers et des nanopyramides (Figure III-9). Ils ont montré que le piégeage de la lumière avec ce type de nanostructures s'élève à 90 % de la lumière incidente.

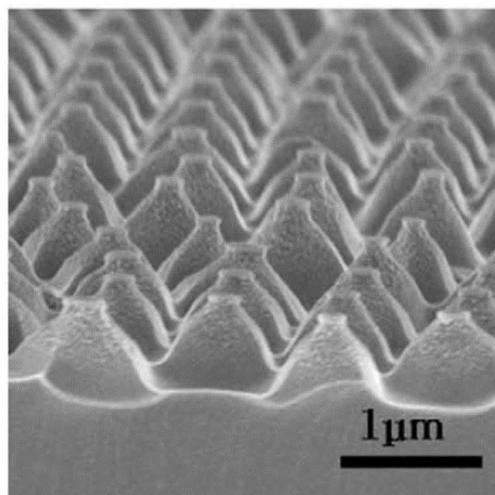


Figure III-9. De nanostructures fabriquées à travers des MS de polystyrène [6]

Pour fabriquer les nanocônes, nous avons utilisé des microsphères de silice de diamètre 400 nm. Nous allons maintenant présenter les différentes étapes de l'optimisation de ces nanostructures. Nous finirons ce paragraphe, comme pour les nanopiliers, par la mesure de la réflectance des échantillons optimisés.

Pour les nanocônes, nous avons juste fait varier le temps de RIE puisque les microsphères de silice utilisées sont plus petites (400 nm) que celles utilisées pour les nanopiliers (880 nm). Aucune indication de temps RIE nécessaire à la réduction du diamètre des microsphères de silice n'apparaît dans les différents articles. Nous avons donc réalisé une première expérience avec un temps de 25 minutes, proche de la moitié du temps nécessaire à réduire des microsphères de 880 nm. Les paramètres des deux gravures sont rappelés dans le tableau III-4.

RIE		ICP	
CHF ₃ /O ₂	40/8 sccm	Cl ₂	20 sccm
Puissance	100 W	Puissance	40 W
Pression	250 mtorr	Pression	10 mtorr
Temps	25 min	Temps	3 min 40

Tableau III-4. Paramètres utilisés pour la gravure RIE suivie de la gravure ICP-RIE

Après la gravure RIE, nous avons observé au MEB l'état de la surface de l'échantillon (Figure III-10). Les microsphères ont été entièrement réduites par le mélange CHF₃/O₂, et qui plus est, le substrat silicium a aussi été gravé au point d'obtenir au stade de la gravure RIE des nanostructures qui s'apparente à des « nanopyramides ».

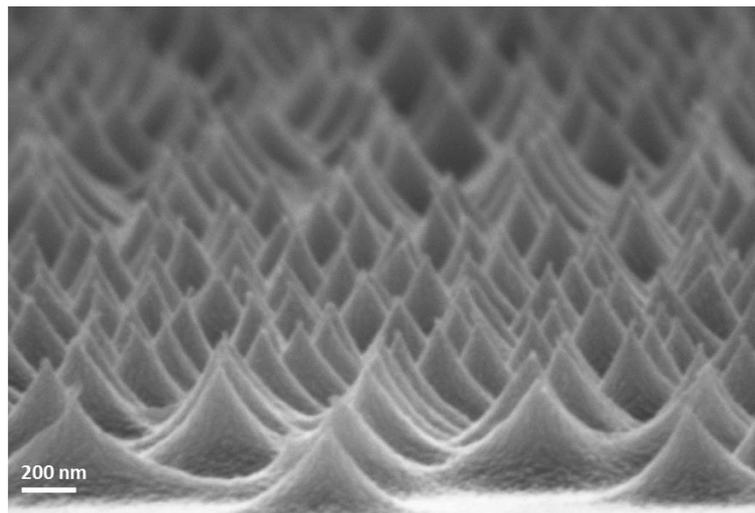


Figure III-10. Images des microsphères entièrement réduites à la gravure RIE

Au vu de ces résultats, il était impossible de procéder à la gravure ICP-RIE. Au sommet de ces « nanopyramides » il ne reste plus que des nanosphères de silice de quelques nanomètres de diamètre. Ce résultat montre que la limite haute pour le temps de réduction du diamètre des microsphères de silice est inférieure à 25 minutes. Pour la deuxième expérience, nous avons donc choisi un temps bien inférieur à 25 minutes ; le temps de gravure RIE a été porté à 15 minutes. La figure III-11 présente les résultats MEB obtenus après gravure RIE de 15 min des microsphères de silice de 400 nm et après gravure ICP-RIE de 3 min 40.

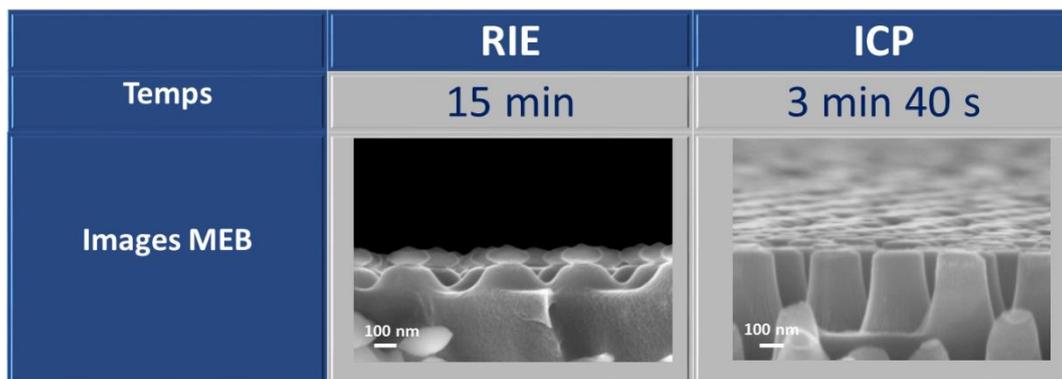


Figure III-11. Formation d'une forme de nanopiliers à travers les microsphères de 400 nm

Avec un temps de gravure RIE de 15 min, les microsphères de silice sont réduites à un diamètre proche de 200 nm, elles peuvent donc servir de masque pour la gravure ICP-RIE. Après cette deuxième gravure, les nanostructures fabriquées ressemblaient plus à des nanopiliers, plus denses par rapport aux nanopiliers fabriqués avec des microsphères de silice de 880 nm. Afin d'obtenir une nanostructure avec une forme conique plus prononcée nous avons légèrement augmenté le temps de gravure RIE afin de réduire encore un peu le diamètre des microsphères de silice. La troisième expérience a donc été réalisée avec un temps de gravure RIE de 17 minutes. La figure III-12 présente les résultats MEB obtenus après gravure RIE de 17 min des microsphères de silice de 400 nm et après gravure ICP-RIE de 3 min 40.

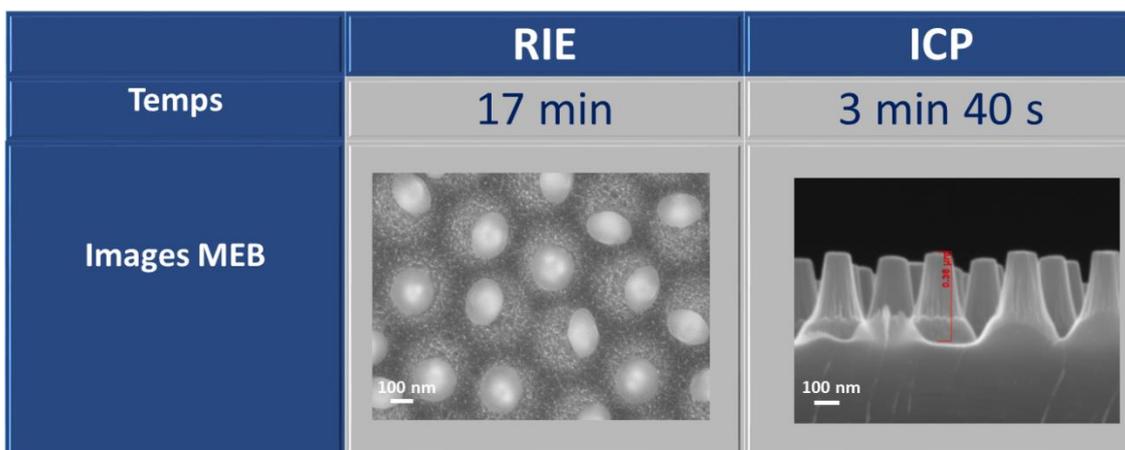


Figure III-12. Fabrication de structures à nanocônes

Après un temps de gravure RIE de 17 min, nous avons obtenu une nanostructure de silicium de forme de cône tronqué à la surface du wafer de silicium. Les nanocônes obtenus ont une hauteur de 375 nm et la distance entre deux sommets est de 385 nm environ. Ces valeurs correspondent à une moyenne réalisée sur l'image MEB présentée sur la figure III-13.

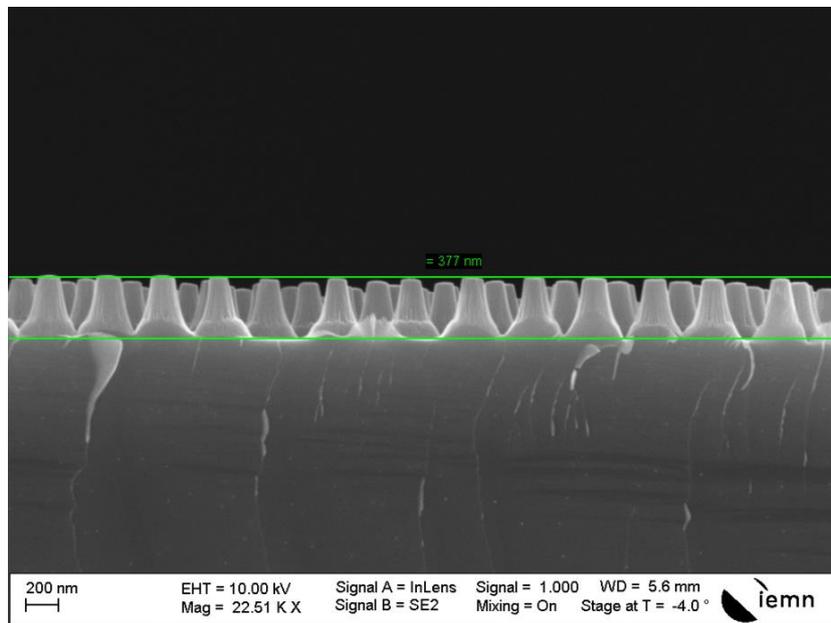


Figure III-13. Image MEB des nanocônes optimisés

Des mesures de réflectance ont été réalisées sur cet échantillon optimisé afin de déterminer ses propriétés optiques (Figure III-14) et ont été comparées avec les résultats obtenus sur un substrat de silicium non nanostructuré (pris comme référence) et un substrat avec des nanopiliers.

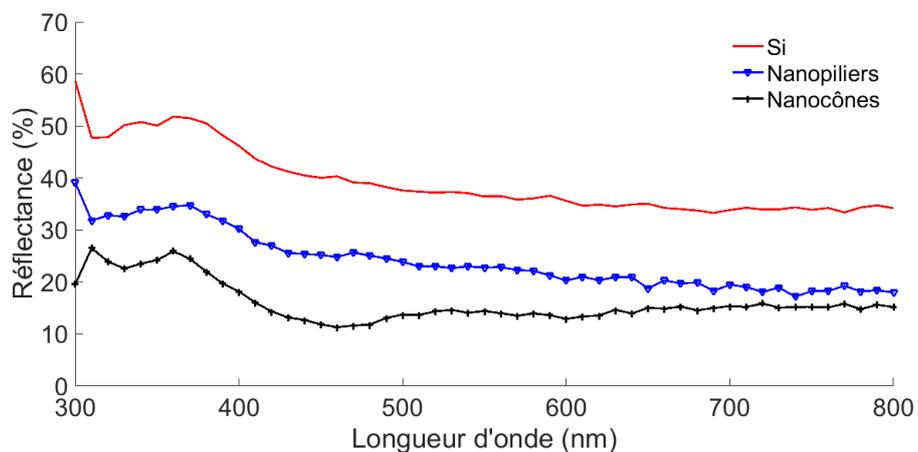


Figure III-14. Propriétés optiques des structures à nanopiliers et à nanocônes de silicium

La réflectance du substrat silicium entre 400 et 800 nm a baissé encore à 25% pour les NPs et avoisine les 10% à 460 nm pour l'échantillon avec les nanocônes. On a donc diminué la réflectance par rapport au silicium poli non nanostructuré (près de 30% entre 400 et 880 nm). La différence dans le piégeage de la lumière entre les nanocônes (NCs) et les nanopiliers (NPs) est également importante surtout dans les basses longueurs d'onde (entre 300 et 500 nm). De ce fait, les propriétés optiques des échantillons texturés par des formes de cônes tronqués démontrent un effet antireflet plus efficace que pour les échantillons texturés par des nanopiliers.

L'évaluation de la surface nanostructurée est un point clé pour l'analyse des propriétés électriques et optiques. C'est l'objet du paragraphe suivant.

3.2.3. Evaluation de la texturation du substrat de silicium

En partant de l'auto-assemblage des billes de silice, nous avons calculé la surface nanostructurée pour comprendre nos résultats expérimentaux. Ce calcul nous donnera une bonne estimation de l'efficacité du procédé suivant la texturation.

Sur un 1 cm², le nombre de microsphères de silice est environ égal à 1/D² avec D = diamètre d'une microsphère utilisée en lithographie. Après la gravure RIE, il y a un amincissement de la microsphère. Le diamètre bas du nanocône est 2R et cette couronne a une surface égale à :

$$S_{\text{couronne}} = \pi (D^2/4 - R^2)$$

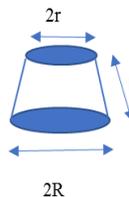


Figure III-15. Schéma d'une nanostructure de silicium

D'autre part, la surface d'une nanostructure (Figure III-15) est : $S_{\text{ns}} = \pi r^2 + \pi (R+r) l$

Paramètres du réseau	r (nm)	R (nm)	l (nm)	Diamètre (nm)	Surface nanostructure (nm ²)
NPs	290	410	520	880	1407748
NCs	40	170	505	400	338192

Tableau III-5. Paramètres des nanostructures nanopiliers et nanocônes

Nous avons calculé ensuite le rapport entre les surfaces des nanostructures afin de comprendre si leurs surfaces jouaient un rôle dans la baisse de la réflectance.

$$rapport = \frac{1401147}{338192} = 4.16$$

Le calcul du rapport des surfaces montre que la surface d'une nanostructure à nanopiliers est 4,16 fois plus grande que la surface d'une nanostructure à nanocônes. Mais si on tient compte du nombre de nanostructures à nanopiliers et de nanostructures à nanocônes alors nous avons à peu près une égalité entre le nombre des nanostructures à nanopiliers et à nanocônes

$$rapport = \frac{1401147 \times \frac{1}{D_{(880)}^2}}{338192 \times \frac{1}{D_{(400)}^2}} = 0.86 \approx 1$$

Nous nous apercevons qu'un simple calcul des formes géométriques de nos nanostructures ne nous permet pas d'expliquer les propriétés optiques des nanocônes par rapport aux nanopiliers. Eventuellement, une simulation (comme la FDTD) serait un bon moyen pour expliquer la meilleure absorption de ces échantillons.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la texturation du substrat sur les propriétés électriques des cellules planaires, à nanopiliers et à nanocônes.

3.2.4. Fabrication et mesures électriques de cellules solaires

La fabrication de ces trois types de cellules solaires comporte de nombreuses étapes présentées au chapitre 2. Elles sont brièvement rappelées ici :

1. Lithographies pour :
 - a. Les marques d'alignement
 - b. Ensuite la zone d'implantation
2. Implantation ionique du phosphore dans la zone d'implantation
3. Découpe en trois barres de 6 cm*1 cm. Chaque barre contient 3 cellules solaires
4. Deux barres sont nanostructurées : une en nanopiliers et une en nanocônes
5. Après les deux étapes de gravure, les échantillons sont plongés dans une solution HF 10% pour éliminer les microsphères
6. Ensuite, la deuxième implantation ionique
7. La métallisation face arrière a été faite pleine plaque : dépôt d'une couche d'aluminium de 400 nm d'épaisseur
8. Le masque de transfert a été utilisé pour la métallisation face avant avec une bicouche métallique composée de 23 nm de Titane (Ti) et 965 nm d'or (Au)
9. Pour terminer, un recuit rapide a été effectué après la métallisation à 400°C pendant 10 minutes

Les mesures de rendement de conversion ont été faites au simulateur solaire ORIEL SOL 3A. La première caractérisation des cellules solaires est la mesure de leur rendement ou efficacité de conversion d'énergie solaire sous un éclairage de l'ordre de 1027 W/m^2 et une température de l'ordre de 25°C . Les résultats des mesures de rendement de conversion de ces échantillons sont présentés dans le tableau III-6.

Cellules	R (%)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	P_{max} (mW)	FF (%)
Planaire	0.4	140	8.7	10.2	0.32	26.3
Nanopiliers	0.9	200	14.5	17.1	0.78	26.8
Nanocônes	0.4	145	9.8	11.5	0.37	26.4

Tableau III-6. Efficacité des cellules solaires planaires, nanopiliers et nanocônes

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité des cellules solaires n'atteint pas 1% et que les nanocônes avec un meilleur piégeage de lumière ne donnent pas le rendement le plus élevé. Pour cette cellule, il est clair que l'absorption améliorée n'est pas traduite en courant électrique. La performance électrique optimale des cellules Si nécessite une surface exempte de défauts. Ces faibles efficacités de ces deux cellules solaires texturées sont imputées à la gravure chimique RIE [7] [8]. En effet, l'inconvénient de la gravure RIE est que les ions peuvent introduire des dommages dans le matériau silicium [9]. Dans la littérature, les surfaces en Si exposées aux processus plasmatiques souffrent de dommages de surface. La nature et la gravité de ces dommages sont en fonction de nombreux paramètres du plasma : la chimie des gaz plasmatiques, la puissance RF, la polarisation en courant continu, la température et la pression. Différents modèles [10], [11] ont été proposés pour décrire la composition de la surface modifiée par RIE. En effet, ces dommages deviennent des centres de recombinaison pour les porteurs de charges minoritaires. Connaissant les paramètres géométriques de nos nanostructures (Figure III-15), nous avons estimé la surface efficace du substrat qui peut être couverte de défauts et nécessitant une amélioration avec la passivation. On compare une surface plane de 1 cm^2 avec une surface effective nanostructurée contenue dans 1 cm^2 . L'expression de la surface efficace est :

$$\text{Surface efficace} = S_{\text{entre les nanosphères}} + S_{\text{couronnes}} + S_{\text{nanostructures}}$$

La base de la surface de la nanostructure est une surface cachée et son aire est celle d'un cercle. Les nanosphères de silice forment un réseau hexagonal dont les interstices représentent 9% de la surface couverte par les nanosphères (c'est la surface libre formée entre trois nanosphères, le calcul est présenté au chapitre 4). Donc la surface couverte efficace s'écrit de cette façon maintenant :

Surface efficace = Surface entre les billes + Surface couronne + Surface nanostructure (la base πR^2 est cachée)

$$\text{Surface efficace} = 0.09 + \frac{1}{D^2} \times \left(\pi \times \left(\frac{D^2}{4} - R^2 \right) + (\pi \times r^2 + \pi(R+r) \times l) \right)$$

Dans le tableau III-7, les résultats de la surface efficace pour les nanostructures NPs et NCs sont regroupés :

Formes	S _{couronne} (nm ²)	S _{nanostructurée} (nm ²)	Sce (nm ²)
NPs	440112	1407748	2.01
NCs	96764	338192	2.42

Tableau III-7. Valeurs de la surface efficace couverte de défauts pour les NPs et NCs

La surface efficace d'une surface avec des nanocônes (2,42) est plus élevée que celle d'une surface avec des nanopiliers (2,01). Plus de surface a été gravée dans le cas de la structure à nanocônes et par conséquent, plus de défauts ont été créés à la surface du silicium. Ce phénomène peut expliquer le fait que le rendement obtenu pour la cellule présentant la meilleure absorption de la lumière (cellule nanostructurée à nanocônes) ne soit pas le plus élevé.

Et pour étayer cette hypothèse, nous nous sommes intéressés au lien entre la meilleure absorption des nanocônes et la mauvaise performance de ces cellules. Si nous reprenons les réflectances moyennes des deux nanostructures NPs et NCs, elles sont de 28% pour les nanopiliers et 12% pour les nanocônes. En considérant l'absorption du substrat silicium égale à : $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$, cela équivaut à une absorption des nanopiliers de 72% et 88% pour les nanocônes. Le ratio de l'absorption des nanocônes sur celle des nanopiliers, est donc de 1.22. De la même façon, le ratio des surfaces efficaces des nanocônes sur celles des nanopiliers, est 1.20.

Ces deux valeurs nous amènent à la conclusion que d'une part, nous avons un gain en absorption de photons avec les nanostructures à nanocônes mais que d'autre part, nous avons créé un nombre important de défauts dans la même proportion. Les deux phénomènes se compensent. Finalement, le ratio des rendements de conversion des cellules à nanocônes et des cellules à nanopiliers (0.44) ne peut s'expliquer que par d'autres paramètres tels que les résistances séries et parallèles, sensibles aux phénomènes de recombinaison.

Pour remédier aux inconvénients de la RIE (création importante de défauts), la principale solution est la passivation. En effet, la passivation permet de diminuer fortement le nombre de liaisons pendantes par la création de liaisons saturées par l'hydrogène. De plus, la zone émettrice N du fait de sa forte concentration en dopant réalisé par implantation ionique est sujette aux recombinaisons. Un traitement thermique de la couche passivante permet en général de baisser ces défauts par la diffusion d'hydrogène.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons évoquer quelques notions sur l'état de l'art de la passivation, ensuite nous présenterons les matériaux classiquement utilisés pour la passivation et ceux choisis pour notre étude.

Nous présenterons enfin les mesures électriques obtenues pour les différents types de cellules solaires passivées réalisées.

3.3. Passivation des cellules solaires

3.3.1. Recombinaison des porteurs de charge

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire expliqué dans le chapitre I repose sur la collecte des porteurs de charges minoritaires à la jonction p-n. Des mécanismes peuvent empêcher cette collecte avant la jonction : ce sont les mécanismes de recombinaison des paires électron-trou ou de recombinaison sur des défauts. On associe souvent à chaque mécanisme de recombinaison des porteurs de charges une durée de vie. Elle correspond à la durée moyenne entre la génération d'un porteur et sa recombinaison. Les processus de recombinaison des porteurs en excès dans des matériaux par exemple le silicium peuvent avoir lieu dans le volume ou en surface et sont décrits par le taux de recombinaison U , exprimé en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ en volume et en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ en surface. Le taux de recombinaison est proportionnel à la variation de concentration de porteurs par rapport à l'équilibre thermique et est défini par l'équation III-1 :

$$U = \frac{\Delta n}{\tau} \quad \text{ou} \quad U = \frac{\Delta p}{\tau}$$

Équation III-1

où Δn (Δp) représente la concentration d'électrons (trous) en excès générés lors de l'éclairement et τ la durée de vie des porteurs. Dans la suite, on utilisera la condition de neutralité électrique du matériau. Celle-ci impose que les trous et les électrons en excès soient en nombres identiques (c'est-à-dire $\Delta n = \Delta p$).

Dans les prochaines sections, nous décrivons les quatre mécanismes qui permettent d'expliquer les phénomènes de recombinaisons des porteurs en excès et nous détaillerons les expressions des durées de vies qui leur sont associées. Nous commençons par les 3 processus de recombinaisons en volume.

3.3.1.1. Recombinaisons en volume

Les recombinaisons en volume regroupent 3 types de recombinaisons :

- La recombinaison radiative
- La recombinaison Auger
- La recombinaison du mécanisme de Shockley Read Hall (recombinaison SRH).

3.3.1.1.1. Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est aussi appelée recombinaison de bande à bande. En effet, un électron de la bande de conduction va se recombiner directement avec un trou de la bande de valence. Lors de cette transition, l'énergie est libérée sous la forme d'un photon de fréquence $h\nu$ tel que $h\nu \approx E_c - E_v = E_g$ (différence d'énergie entre la bande de conduction BC et de valence BV) comme le montre la figure III-16. Ce processus

est l'inverse d'une absorption. La recombinaison radiative concerne principalement les semi-conducteurs à bande interdite (band gap) directe tel que le GaAs.

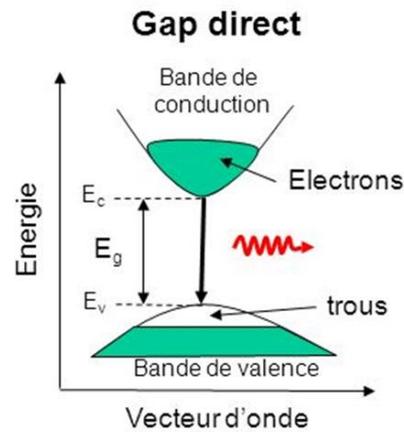


Figure III-16.Recombinaison radiative dans un semi-conducteur à bande direct

Dans le cas du matériau silicium (matériau à bande interdite indirecte), ce type de recombinaison est peu probable. En effet, cette recombinaison fait intervenir, en plus du photon, une quasi-particule « phonon » (principe de conservation de la quantité de mouvement) comme le montre la figure III-17. La présence nécessaire des deux particules limite alors fortement la probabilité de recombinaison spontanée.

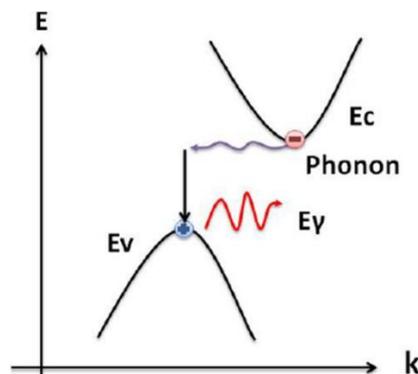


Figure III-17.Recombinaison radiative dans un semi-conducteur à bande indirecte

Le taux de recombinaison radiative est donné par l'équation III-2 :

$$U_{rad} = B(np - ni^2)$$

Équation III-2

Avec n et p les concentrations d'électrons et de trous, B le coefficient de la recombinaison radiative et $ni^2 = n_0p_0$ (n_0 et p_0 sont les concentrations d'électrons et de trous à l'équilibre) [12].

La durée de vie associée au taux de recombinaison radiative s'écrit comme suit (Equation III-3) :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \Delta n)}$$

Équation III-3

Le coefficient B est très élevé pour les semi-conducteurs à bande interdite directe, par exemple pour le GaAs : $B=10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ et faible pour les matériaux à bande interdite indirecte, par exemple pour le Si : $B=4,73 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [13].

3.3.1.1.2. Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est considérée comme une interaction à trois particules où un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se recombinent, l'excès de l'énergie est transféré à un autre électron ou un autre trou, comme le montre la figure III-18. [14] [15]

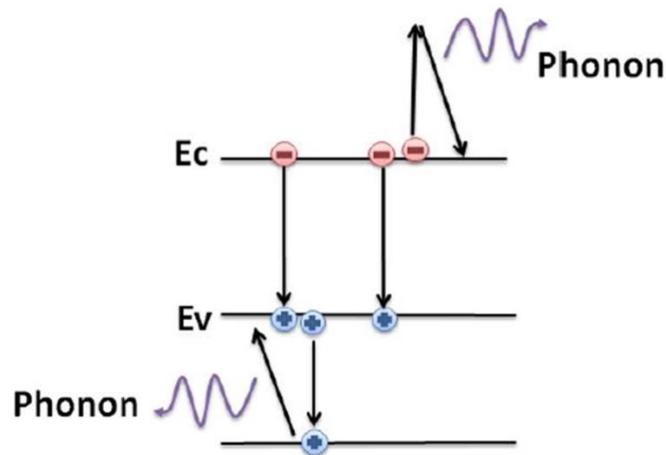


Figure III-18. Processus de recombinaison Auger

Les porteurs de charge impliqués sont supposés être des particules quasi-libres n'interagissant pas. Par conséquent, lors du processus électron-trou-électron, l'énergie excédentaire est transférée à un autre électron, avec le taux de recombinaison donnée par à ce processus (Equation III-4) :

$$U_{\text{électron-trou-électron}} = C_n * n^2 * p$$

Équation III-4

De même, lors d'un processus électron-trou-trou, l'excès d'énergie est transféré à un autre trou, avec le taux de recombinaison (Equation III-5) :

$$U_{\text{électron-trou-trou}} = C_p * n * p^2$$

Équation III-5

où C_n et C_p sont des coefficients Auger.

Le taux de recombinaison Auger totale pour une forte injection U_{Auger} est alors donné par l'équation III-6 :

$$U_{Auger} = C_p * n * p^2 + C_n * n^2 * p$$

Équation III-6

La durée de vie associée aux mécanismes de recombinaison Auger peut être déduite de l'équation III-6. Pour un silicium de type p fortement dopé, la durée de vie τ_{Auger} est donnée par l'équation III-7 :

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{U_{Auger}} = \frac{1}{(C_n + C_p) \times \Delta n^2}$$

Équation III-7

τ_{Auger} est très dépendante du niveau d'injection, plus que τ_{rad} , et par conséquent, la recombinaison Auger est un processus dominant dans le silicium pour des niveaux d'injection élevés ou pour des densités de dopant élevées, comme c'est le cas dans les régions émettrices fortement dopées [12].

3.3.1.1.3. Recombinaison SRH

La présence de défauts dans la structure cristalline d'un semi-conducteur, qu'il s'agisse d'impuretés ou des imperfections cristallographiques telles que des défauts ponctuels ou des dislocations, produit des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite.

Comme on peut le voir sur la figure III-19, ces niveaux de défauts, également connus sous le nom de pièges, facilitent grandement la recombinaison par un processus en deux étapes, grâce auquel un électron de la bande de conduction se relaxe d'abord jusqu'au niveau de défauts puis se relaxe jusqu'à la bande de valence où il se recombine avec un trou.

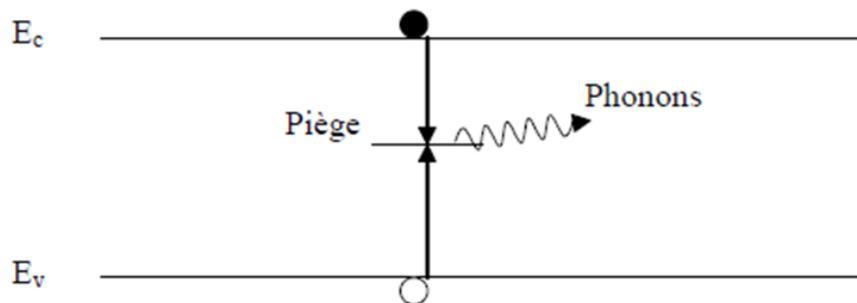


Figure III-19. Mécanisme de recombinaison SRH de volume

Ce processus de recombinaison a été analysé pour la première fois par Shockley et Read [16] et Hall [17]. Ils ont établi l'équation III-8 qui permet de déterminer le taux de recombinaison (U_{SRH}) pour un seul niveau de

défaut et où n_i est la concentration intrinsèque des porteurs, τ_{p0} et τ_{n0} sont les durées de vie des trous et des électrons, n_1 et p_1 sont les densités des électrons (des trous) dans la bande de conduction (dans la bande de valence).

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)}$$

Équation III-8

Les durées de vie τ_{p0} et τ_{n0} sont liées à la vitesse thermique des porteurs de charge (v_{th}), à la densité des défauts de recombinaison (N_t) et aux sections de capture (σ_n et σ_p) pour les défauts tel qu'indiqué dans l'équation III-9.

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t} \quad \text{et} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t}$$

Équation III-9

Les concentrations n_1 et p_1 sont définis par l'équation III-10, où E_i est le niveau de Fermi intrinsèque, E_{it} le niveau d'énergie du défaut, et k la constante de Boltzmann.

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_{it} - E_i}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p_1 = n_i \exp\left(-\frac{E_{it} - E_i}{kT}\right)$$

Équation III-10

On peut voir que la durée de vie SRH est fonction du niveau d'injection des porteurs et de la densité du dopant (par n_0 et p_0), ainsi que des propriétés des défauts telles que la concentration des pièges, leur niveau d'énergie et leurs sections de capture. La durée de vie SRH (τ_{SRH}) peut être exprimée par l'équation III-11.

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$

Équation III-11

Le résultat important qui suit est que les pièges avec des énergies proches du centre de la bande interdite (défauts profonds) sont les centres de recombinaison les plus efficaces. Pour de tels défauts profonds dans le Si de type p, la durée de vie SRH peut être simplifiée pour des niveaux d'injection faible ($\tau_{SRH; lo}$) et élevée ($\tau_{SRH; hi}$) comme dans l'équation III-12.

$$\tau_{SRH, lo} = \tau_{n0} \quad \text{et} \quad \tau_{SRH, hi} = \tau_{n0} + \tau_{p0}$$

Équation III-12

3.3.1.2. Recombinaisons de surface

Les surfaces ou les interfaces d'un substrat de silicium présentent une discontinuité dans sa structure cristalline, la présentation de la recombinaison SRH en volume ci-dessus sert de point de départ utile pour l'analyse de défauts provenant des surfaces des semi-conducteurs. Le grand nombre d'atomes de silicium partiellement lié donne lieu à de nombreuses liaisons pendantes et, par conséquent, une grande densité de niveaux de défauts se trouve dans la bande interdite à proximité de la surface du semi-conducteur (Figure III-20).

Même si la surface du silicium n'est pas nue, par exemple à cause d'un oxyde natif, la présence de liaisons silicium-oxygène peut perturber la structure cristalline à la surface, ce qui introduit de nouveau de nombreux états de défauts.

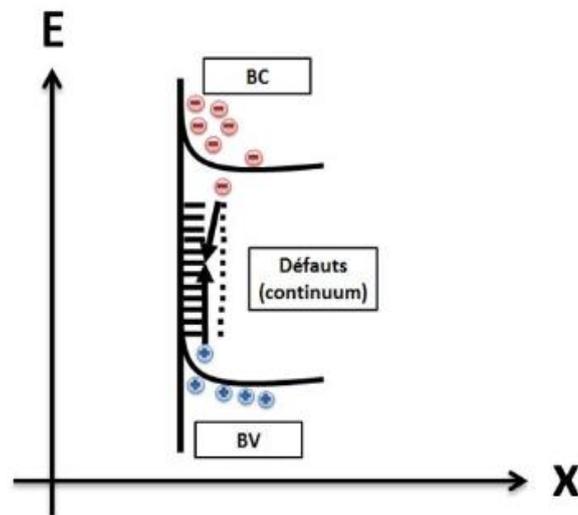


Figure III-20. Recombinaisons en surface d'un semi-conducteur via les défauts d'interfaces

Dans cette section, la recombinaison SRH sera reformulée par unité de surface, plutôt que par unité de volume. Pour un seul défaut à la surface, le taux de recombinaison de surface ($U_{surface}$) est donné par l'équation III-13, où n_s et p_s sont les concentrations d'électrons et de trous à la surface, et S_n et S_p sont liés à la densité des états de surface (N_{it}) et aux sections de capture (σ_p et σ_n) pour le défaut spécifique comme indiqué dans l'équation III-14.

$$U_{surface} = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_p} + \frac{p_s + p_1}{S_n}}$$

Équation III-13

$$S_n = \sigma_n \nu_{th} N_{it} \quad \text{et} \quad S_p = \sigma_p \nu_{th} N_{it}$$

Équation III-14

Dans le cas d'une recombinaison de surface, les niveaux de défauts peuvent être considérés continuellement dans la bande interdite, et leurs densités et sections de capture seront toutes deux dépendantes de leur niveau d'énergie.

En utilisant $D_{it}(E_{it})$ pour la densité des pièges d'interface à une énergie donnée et l'intégration du taux de recombinaison SRH sur toute la bande interdite (de l'énergie de bande de valence E_v à l'énergie de bande de conduction E_c), le taux de recombinaison SRH en surface s'écrit maintenant en considérant un continuum d'états de surface (Equation III-15).

$$U_{surface} = \int_{E_v}^{E_c} \frac{\nu_{th} (n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1(E_{it})}{\sigma_p(E_{it})} + \frac{p_s + p_1(E_{it})}{\sigma_n(E_{it})}} D_{it}(E_{it}) d(E_{it})$$

Équation III-15

La vitesse de recombinaison de surface efficace (S_{eff}) est en relation avec le taux de recombinaison à la surface, le niveau d'injection et l'épaisseur du wafer de silicium W comme suit :

$$S_{eff} = \frac{U_{surface} \times W}{\Delta n}$$

Équation III-16

Après cette présentation de la problématique des recombinaisons de surface, l'équation III-16 nous amène à établir plusieurs solutions pour réduire la vitesse de recombinaison de surface sur un semi-conducteur :

- Réduction de la densité des états d'interface D_{it} . En faisant croître une couche diélectrique appropriée, des liaisons de silicium pendantes sont passivées par des atomes d'oxygène ou d'hydrogène et le $D_{it}(E)$ est réduit.
- Minimiser la concentration des porteurs minoritaires réduit également le taux de recombinaison de surface. Ceci peut être réalisé en dopant la surface semi-conductrice pour repousser les porteurs minoritaires tels que dans une région d'émetteur ou un BSF (Back Surface Field). Des charges fixes dans une couche diélectrique sous-jacente peuvent être utilisées soit pour repousser les porteurs minoritaires, soit, dans le cas extrême, pour entraîner une inversion de surface.

3.3.1.3. Durée de vie effective

Le taux de recombinaison totale (ou effective) est la somme des différents taux de recombinaisons (Equation III-17).

$$U_{totale} = \frac{\Delta n}{\tau_{totale}} = \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} + \frac{\Delta n}{\tau_{Auger}} + \frac{\Delta n}{\tau_{SRH}} + \frac{\Delta n}{\tau_{surface}}$$

Équation III-17

L'inverse de la durée de vie totale ou effective est égal à la somme des inverses des durées de vie des 3 recombinaisons en volume et de la durée de vie de la recombinaison de surface (Equation III-18).

$$\frac{1}{\tau_{totale}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surface}}$$

Équation III-18

Pour simplifier à certains moments l'équation précédente des temps de vie, on utilise l'inverse du temps de vie en volume « bulk » comme étant la somme des inverses des temps de vie radiative, Auger et SRH. L'équation III-18 s'écrit maintenant comme suit (Equation III-19) :

$$\frac{1}{\tau_{totale}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surface}}$$

Équation III-19

Nous allons, dans la section suivante, présenter les procédés de passivation et les matériaux actuellement utilisés dans le domaine photovoltaïque.

3.3.2. Passivation

Lors de la fabrication de cellules photovoltaïques, une étape clé pour obtenir de hauts rendements de conversion est l'étape de passivation qui consiste à augmenter la collecte des porteurs photogénérés en améliorant leur durée de vie (ou leur longueur de diffusion). La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques du volume et surtout de la surface du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs (recombinaison de surface). Dans ce paragraphe, nous allons présenter les deux mécanismes qui existent pour minimiser les recombinaisons à la surface :

- Diminuer les défauts d'interface en réduisant leurs densités D_{it}
- Réduire la concentration de porteurs minoritaires à la surface.

La première approche est communément appelée la passivation chimique. Elle est réalisée avec la formation d'une couche mince d'un matériau à large bande interdite sur la surface du semi-conducteur de telle sorte que la plupart des liaisons pendantes soient chimiquement liées à des atomes dans cette couche. Le matériau en question peut être un diélectrique (par exemple SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3), ou bien il peut s'agir d'un autre semi-conducteur, voire le même semi-conducteur sous une forme structurale différente (par exemple du Si amorphe sur une surface de Si cristallin).

D'autres liaisons pendantes peuvent aussi être passivées par des atomes d'hydrogène, provenant soit de la couche de passivation elle-même, soit lors d'un recuit sous atmosphère d'hydrogène (Figure III-21). En utilisant ce type de procédé, la densité d'états d'interface peut être réduite à des niveaux extrêmement faibles [19].

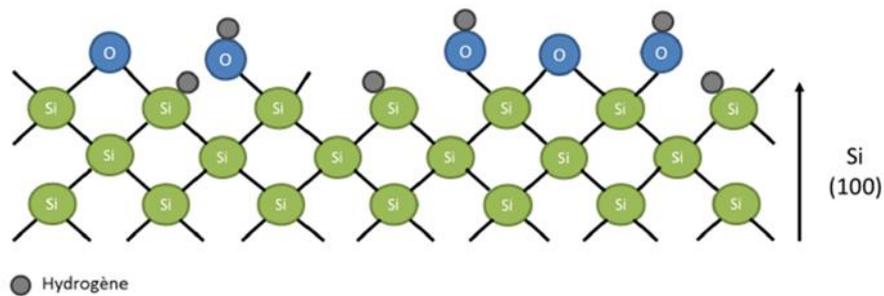


Figure III-21. Passivation des liaisons pendantes par apport d'hydrogène

La seconde approche (passivation par effet de champ), consistant à réduire la concentration d'un type de porteurs à la surface, peut être obtenue de plusieurs manières. Tout d'abord, la concentration à la surface d'un porteur peut être réduite par l'application d'un champ à la surface qui repousse ce type de porteur. Ce champ peut être le résultat de charges stables intégrées à l'intérieur d'une couche diélectrique de passivation. On obtient alors, suivant le type de charge présent dans le diélectrique, des phénomènes d'accumulation ou d'inversion (exemple : la présence de charges négatives à la surface) (Figure III-22).

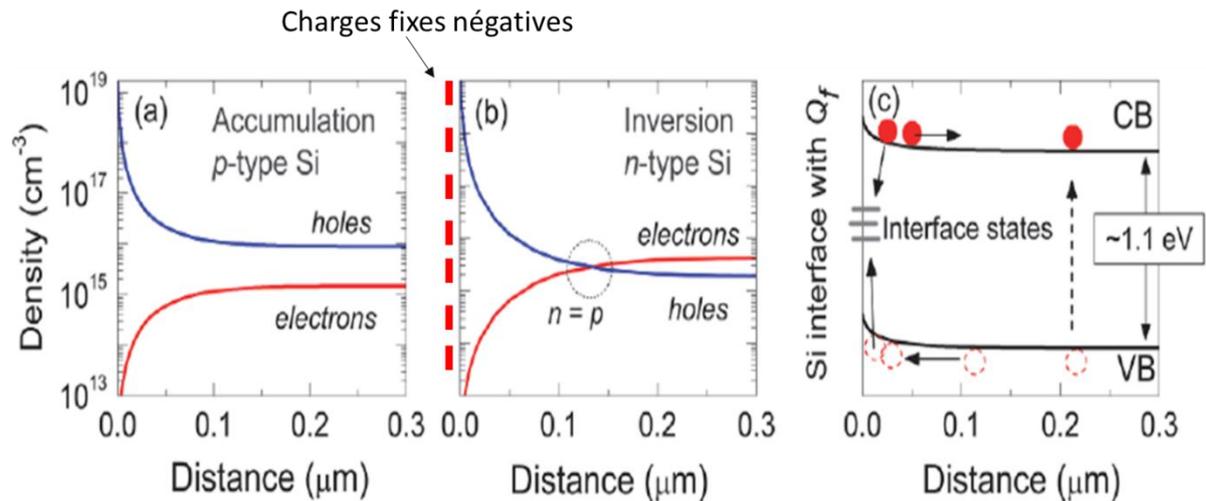


Figure III-22. Différents mécanismes des porteurs minoritaires à la surface [21]

Une autre variante d'une telle réduction de la concentration d'un porteur peut être obtenue par la formation d'une région fortement dopée à la surface du semi-conducteur qui supprime la concentration d'un type de porteur dû au changement de la teneur en élément chimique. Une telle région dopée peut être formée par l'introduction d'atomes dopants (le plus souvent du Bore, du Phosphore ou de l'aluminium dans le silicium) par diffusion thermique, implantation ionique ou formation d'alliage.

L'exemple le plus connu de cet effet est le champ électrique arrière (BSF pour Back Surface Field), [20] généralement obtenu grâce à la formation d'un alliage eutectique Al-Si lors du recuit à haute température d'une couche mince d'Al déposée à l'arrière des cellules solaires en silicium de type p classiques, couche qui sert de contacts métalliques.

Ces deux mécanismes de passivation de surface se produisent souvent de façon simultanée. Par exemple, les cellules solaires en silicium de type p classiques présentent une région n^+ obtenue par une diffusion importante du phosphore en surface, cette région joue le rôle de séparation de charges et agit également pour diminuer la concentration en trous à la surface. Un autre exemple est l'utilisation d'un diélectrique tel que SiN_x obtenu par procédé PECVD, qui réduit à la fois la densité de défauts d'interface et qui contient des charges fixes positives qui induisent une passivation assistée par des charges. Nous allons passer en revue les différents diélectriques utilisés dans la littérature pour la passivation de surface.

3.3.3. Matériaux pour la passivation

Les matériaux les plus largement utilisés pour la passivation de surface sont l'oxyde de silicium SiO_2 thermique ensuite le nitrure de silicium obtenu par procédé PECVD et enfin l'alumine Al_2O_3 obtenue par ALD [22].

- **L'oxyde de silicium SiO_2**

L'utilisation de la passivation superficielle par un diélectrique a été décrite pour la première fois par Atalla et al. [23] en 1959. Il a découvert que la formation d'une couche de SiO_2 obtenue par croissance thermique réduisait la densité d'états d'interface à la surface du silicium. Une énorme quantité de travaux sur la compréhension des propriétés électriques des interfaces silicium-diélectrique, surtout celle du SiO_2 , a été réalisée au cours des décennies suivantes, principalement pour des applications en microélectronique [24]. Les « charges fixes », sont présentes dans le diélectrique près de l'interface. Ceux-ci n'échangent pas avec le semi-conducteur et ne sont pas activés par recombinaison. Cependant, ils contribuent à la passivation de surface par effet de champ.

- **Le nitrure de silicium**

Le nitrure de silicium hydrogéné amorphe $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ (noté, SiN_x) synthétisé par PECVD est aujourd'hui le principal matériau de passivation utilisé dans le domaine du photovoltaïque [18-19] en raison de ses bonnes propriétés optiques (transparent sur une large gamme de longueur d'onde avec une très faible absorption). De ce fait, SiN_x est aujourd'hui la norme pour les revêtements antireflets dans les cellules solaires. La variation du taux d'azote et d'hydrogène permet de contrôler efficacement l'indice du nitrure de silicium comme le montre la figure III-23. Un indice de réfraction de 2 est optimal pour une couche déposée sur la face avant de la cellule solaire. La couche SiN_x contient également une quantité d'hydrogène relativement importante de l'ordre de 10-15%.

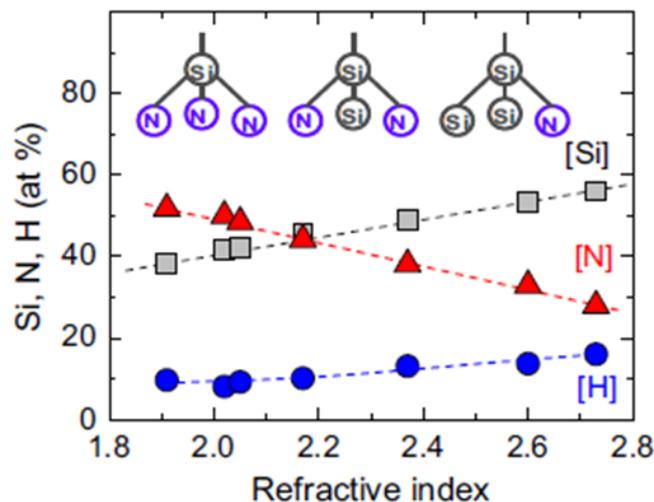


Figure III-23. Indice de réfraction de la CAR en fonction de la proportion de Si, N et H [21]

L'hydrogène libéré pendant le recuit joue un rôle important dans la passivation du substrat en silicium. [25]. Le mécanisme de passivation de la couche $\text{SiN}_x\text{:H}$ dépend fortement de la teneur en azote. Une faible teneur en azote donne à la couche de passivation et d'anti-reflet (CAR) les mêmes propriétés que le Si-amorphe. Dans ce cas, la passivation est principalement régie par la passivation chimique. Par contre, pour une grande

quantité d'azote [N], la CAR induit une quantité significative de passivation par effet de champ, avec des densités de charge fixées de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} (Figure III-24).

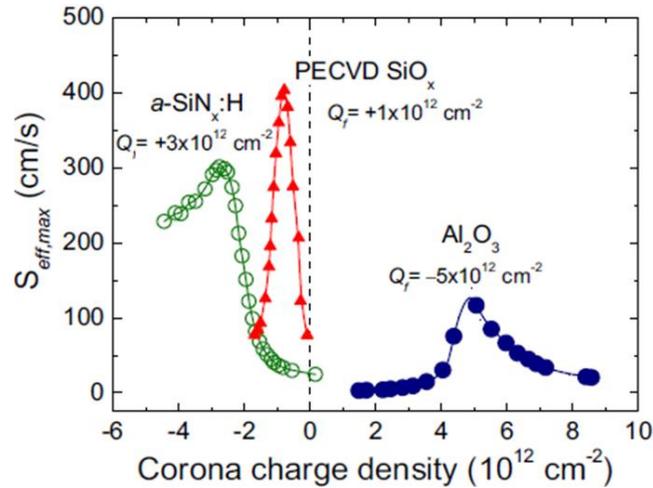


Figure III-24. $S_{eff,max}$ par rapport à la densité de charge corona pour SiO_2 (50 nm) , SiN_x : H (80 nm) par PECVD et Al_2O_3 (30 nm) après recuit à 400° C sous H_2/N_2 [21]

La passivation de surfaces de silicium de type p par une couche mince de SiN_x n'est pas adaptée, car les charges positives présentes au sein du SiN_x peuvent induire le mécanisme d'inversion. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ qui au lieu de repousser les porteurs les attire près des centres de recombinaison (effet « shunting ») [26], et induit la déplétion des surfaces p qui augmente de façon significative les phénomènes de recombinaison de surface [27].

- **L'alumine Al_2O_3**

Une couche mince d' Al_2O_3 possède des propriétés qui en font un des matériaux les plus étudiés actuellement pour la passivation de surface de wafers de silicium utilisés dans les dispositifs photovoltaïques. En effet, il s'agit d'un matériau avec une large bande interdite, avec peu ou pas d'absorption dans le domaine visible. Il peut être déposé par diverses méthodes à des températures modérées, bien inférieures à celles requises pour une oxydation thermique. Il est capable de former une interface de haute qualité avec le silicium, avec une faible densité des états d'interface D_{it} . Plus particulièrement, il possède des charges négatives fixes qui le rendent idéalement adapté à la passivation d'une surface de silicium de type p fortement ou faiblement dopé.

Al_2O_3 a donc des applications à la fois comme un - "BSF" à l'arrière des cellules de silicium de type p classiques (limite de plus en plus l'efficacité), et comme couche de passivation pour la région p^+ obtenue par diffusion de bore dans de nouvelles cellules à haut rendement basées sur le type n [28]. La première étude d'une couche Al_2O_3 comme matériau pour des applications dans des dispositifs électroniques a été rapportée par Aboaf [29] en 1967. L' Al_2O_3 en question a été déposé par un procédé APCVD (dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma) utilisant du triisopropoxyde d'aluminium (ATI) comme précurseur chimique. Il a été rapporté que contrairement au SiO_2 , qui était bien connu pour augmenter le caractère de type n d'une

surface (c'est-à-dire induire une charge de surface positive), Al_2O_3 appliqué sur les surfaces Si ou Ge pouvait, pour certaines conditions de dépôt, induire un effet opposé (forte charge fixe négative d' Al_2O_3), sur une surface fortement p. Les autres avantages d' Al_2O_3 par rapport au SiO_2 sont une constante diélectrique plus élevée, une efficacité plus importante en tant que barrière de diffusion pour les impuretés ioniques, une meilleure résistance aux rayonnements et la possibilité d'un dépôt à basse température par diverses méthodes [24 -28][30-34]. Des recherches ultérieures sur l'interface Si- Al_2O_3 ont révélé une interface de haute qualité, avec une faible densité d'états d'interface [29-31] [30-35] et d'ailleurs, l'article de Naumann *et al.* illustre sur la figure III-25, l'interface d'une couche d' Al_2O_3 sur un substrat Si en présence d'une couche fine d'oxyde de silicium et l'effet du recuit après le dépôt pour activer la passivation de l'alumine [36].

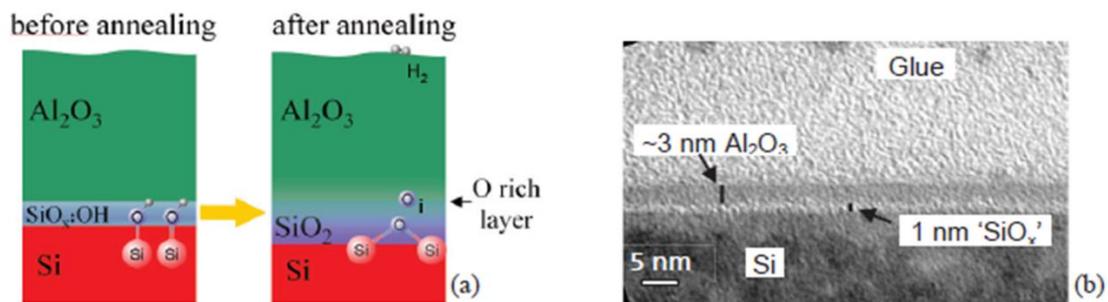


Figure III-25. Activation de la passivation de Al_2O_3 sur un substrat Si [36]

La première étude d' Al_2O_3 comme couche de passivation pour des applications photovoltaïques a été rapportée par Jaeger et Hezel [33-34] [37-38] à la fin des années 1980. Mais il faudra attendre le milieu des années 2000 pour que les études sur Al_2O_3 pour des applications photovoltaïques connaissent une croissance fulgurante. Le besoin d'un matériau de passivation pour des surfaces de type p était devenu évident. Des études sur ce sujet réalisées par Agostinelli et al. [39] et Hoex et al. [40] ont montré que cette passivation par couche mince d' Al_2O_3 déposée par ALD était très efficace en termes d'augmentation du rendement de conversion des cellules. Plus récemment Hoex et al., ont montré aussi dans leurs travaux une meilleure qualité de la passivation Al_2O_3 sur des échantillons n^+ fortement dopés en phosphore. Sur ce type de semi-conducteurs, la qualité de la passivation dépend de la technique du dépôt en ALD de l' Al_2O_3 [41]. Toutefois, dans cette publication, ils n'ont pas été jusqu'à la fabrication d'une cellule solaire complète à base de silicium. Dans cet autre papier, Hoex et al. ont obtenu des vitesses de recombinaison S_{eff} très faibles pour des échantillons de Si type n de l'ordre de 2 cm/s et de 13 cm/s pour du Si de type p [42].

G. Dingemans et al. [21] ont montré que l'expression du taux de recombinaison de surface pouvait être simplifiée. En effet, comme la surface émettrice est fortement dopée n^+ , n_1 , p_1 et $n_i \ll n_s$ et $n_i \ll p_s$ l'équation III-13 présentée dans le paragraphe recombinaison de surface peut s'écrire comme dans l'équation III-20 :

$$U_S = \frac{n_S p_S}{\frac{n_S}{S_P} + \frac{p_S}{S_n}}$$

Équation III-20

n_s et n_p sont les densités respectives des électrons et de trous à la surface (en cm^{-2}) et $S_{n/p} = \sigma_{n/p} v_{th} N_{it}$, $\sigma_{n(p)}$ est la section de capture des électrons et des trous et N_{it} ou D_{it} densité des défauts à l'interface par unité d'énergie ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Dans le cas de nos cellules fortement dopées, avec le dépôt d'une couche Al_2O_3 , nous aurons une passivation chimique en diminuant les liaisons pendantes et une passivation par effet de champ avec les charges fixes « négatives ». Cet effet de champ entraînera un phénomène d'inversion. Les électrons à la surface (n_s) seront très faibles et par conséquent le taux de recombinaison (Equation III-20) sera égal au produit $n_s \times S_n$ et tend vers des faibles valeurs.

Le paramètre D_{it} est un bon indicateur de la qualité de l'interface de la cellule solaire. Cette densité des défauts d'interfaces D_{it} est réduite par la passivation chimique comme le montre la figure III-26 sur les interfaces $\text{Si} - \text{SiO}_x - \text{Al}_2\text{O}_3$. L'effet de champ de la couche d' Al_2O_3 engendré par la présence de charges « fixes » négatives permettra de réduire la densité d'un des porteurs à l'interface de la cellule. En résumé, ces deux qualités de la passivation avec Al_2O_3 permettront de réduire le taux de recombinaison à la surface.

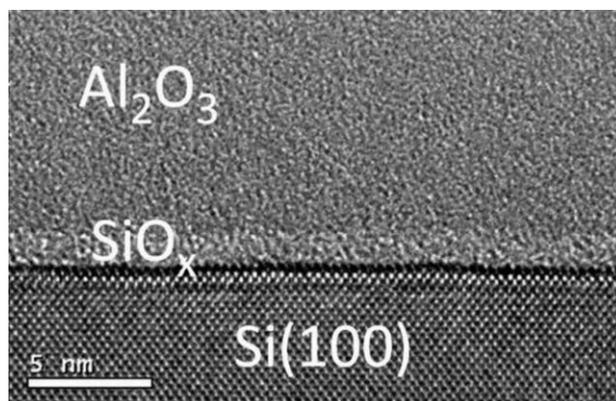


Figure III-26. Image TEM de l'interface Si/SiO₂ avec la passivation d'une couche Al₂O₃ [21]

Dans le cadre de ma thèse, nous avons testé diverses approches pour réduire le taux de recombinaison en surface et pour comprendre l'influence de chaque type de passivation. Nous commencerons par décrire l'approche choisie pour tester uniquement la passivation chimique sur le rendement de conversion des cellules solaires à l'aide du dépôt de deux types de matériaux : SiN_x par PECVD et Al_2O_3 par ALD qui sont ensuite recuits puis retirés dans une solution d'HF. La deuxième approche a consisté en l'étude des deux effets de la passivation (chimique et effet de champ) sur le rendement de conversion. Enfin, une troisième approche a été étudiée : l'ajout d'une couche tunnel d' Al_2O_3 entre le silicium dopé n^+ et la couche SiN_x . SiN_x

est la matrice développée par le CIMAP à Caen pour réaliser les couches de down conversion dans le projet GENESE et Loozen *et al.* ont montré que l'utilisation d'une couche fine d'alumine (1,5 nm d'épaisseur sur la surface de la cellule solaire zone émettrice n⁺) permettait d'augmenter la durée de vie des porteurs minoritaires d'un facteur 2,7 [43].

Nous allons maintenant présenter brièvement les étapes de fabrication concernant la passivation chimique puis nous exposerons les mesures électriques obtenues pour ces premières cellules solaires passivées.

3.4. Fabrication de cellules passivées

3.4.1. Première approche sur la passivation des cellules solaires

Dans le cadre de nos premiers tests sur l'influence de la passivation sur le rendement de conversion de nos cellules solaires, nous avons étudié la passivation chimique uniquement. Pour cette étude, nous déposons nos couches diélectriques sur les surfaces émettrices n⁺ fortement dopées. Après l'activation de la passivation chimique avec le recuit, nous faisons une dissolution de nos couches dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Dans les paragraphes suivants, nous présentons les deux procédés de passivation utilisés (SiN_x par PECVD et Al₂O₃ par ALD) et les résultats des mesures électriques des cellules solaires réalisées.

3.4.1.1. Cellules passivées par SiN_x

Nous allons comparer l'effet de la passivation par SiN_x sur les différents types de cellules solaires que nous avons fabriquées : des cellules solaires planaires, texturées avec des nanopiliers et avec des nanocônes. Pour le dépôt de nos couches minces de passivation SiN_x: H, nous avons fait varier les paramètres du procédé PECVD afin d'obtenir une couche d'épaisseur 100 nm (Figure III-27).

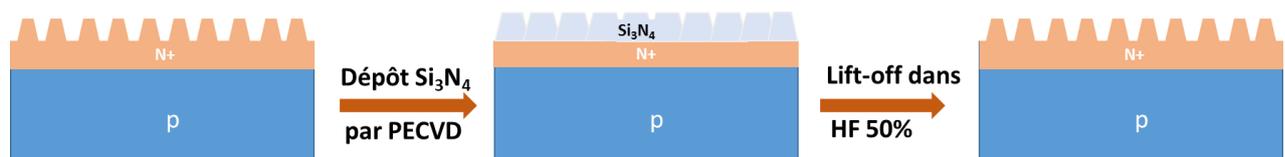


Figure III-27. Exemple de schéma de la procédure de la passivation SiN_x de cellules à nanocônes

La couche SiN_x est déposée par un procédé CVD assisté par plasma avec un mélange de gaz : SiH₄ + (N₂ et NH₃), la température de dépôt est de 340°C, tandis que la pression est de 1 Torr, et la puissance est de 10 W. Les échantillons sont recuits à 500° C sous Ar pendant 30 minutes. Les images MEB des cellules passivées par SiN_x (Figure III-28), montrent que le recouvrement par une couche mince de SiN_x de la surface texturée des cellules solaires (soit par des nanocônes, soit par des nanopiliers) est homogène.

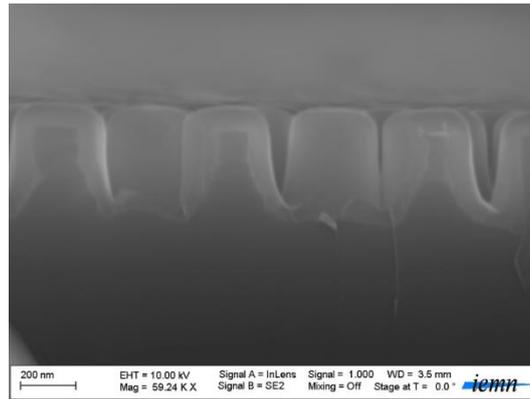


Figure III-28. Image MEB de la couche SiN_x sur une cellule solaire à NCs de silicium

Après le recuit des échantillons, nous retirons la couche SiN_x dans une solution d'acide fluorhydrique à 50 %.

3.4.1.2. Cellules solaires passivées par Al₂O₃

Pour les dépôts des couches minces d'Al₂O₃, nous avons utilisé le procédé thermique ALD. Comme pour la passivation avec SiN_x, la couche d'Al₂O₃ est recuite après le dépôt. Ensuite, l'Al₂O₃ est dissoute dans une solution de HF à 50% (Figure III-29).

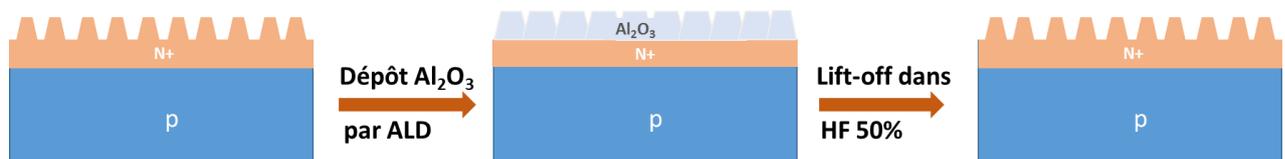


Figure III-29. Exemple de schéma de la procédure de passivation Al₂O₃ de cellules à nanocônes

Les images MEB (Figure III-30) obtenues montrent bien aussi un recouvrement homogène de la couche d'Al₂O₃ sur les nanostructures.

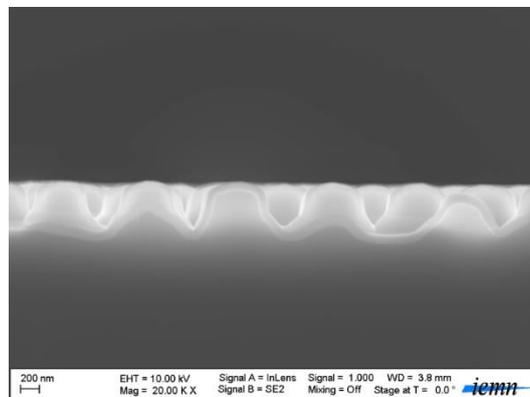


Figure III-30. Dépôts d'Al₂O₃ sur une cellule solaire à NPs de silicium

Systématiquement, nous vérifions l'homogénéité du dépôt au MEB et l'épaisseur en éllipsométrie. Après le lift-off de la couche d'alumine dans HF, nous vérifions au MEB que toute l'alumine est partie car sinon elle jouera le rôle d'isolant entre la jonction n⁺- p et les contacts métalliques.

3.4.1.3. Caractérisations électriques

Les mesures de rendement de conversion des différentes cellules solaires fabriquées ont été faites au simulateur solaire ORIEL SOL 3A comme pour les essais sur l'influence de la texturation sur les performances électriques de la cellule. Nous présentons, dans le tableau III-8, les résultats obtenus sur des échantillons non nanostructurés, nanostructurés (NCs et NPs), non passivés et passivés avec SiN_x et Al₂O₃ (les courbes I-V en annexe 1 à 3).

Passivation	Cellules	Rendement	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	P _{max} (mW)	FF
Sans passivation	Planaire	0.4	140	8.7	10.2	0.32	26.3
	NPs	0.9	200	14.5	17.1	0.78	26.8
	NCs	0.4	145	9.8	11.5	0.37	26.4
SiN _x	Planaire	1	312	9.3	10.96	0.82	28.2
	NPs	1.9	317	18.1	21.2	1.64	28.5
	NCs	0.6	176	10.7	12.6	0.5	26.6
Al ₂ O ₃	Planaire	2.6	410	18.6	21.9	2.2	28.8
	NPs	4.5	420	23.4	27.5	3.63	37.1
	NCs	3.6	398	22.2	26	3.1	35.1

Tableau III-8. Rendement des cellules solaires avec la passivation SiN_x et Al₂O₃

3.4.1.4. Interprétations des résultats

Au vu des résultats de la passivation des cellules solaires, nous discuterons dans un premier temps de l'effet de la passivation, ensuite, nous traiterons deux autres effets que sont le recuit des lignes métalliques et l'effet de l'implantation ionique.

- Effet de la passivation

Comme évoqué précédemment (cf. paragraphes sur les recombinaisons), la présence de zones de discontinuité où la structure covalente du silicium n'est pas complète, facilite les recombinaisons des porteurs. L'amélioration de la performance en termes de rendement de conversion des échantillons planaires, NPs et NCs avec la passivation par le SiN_x, par rapport aux cellules non passivées réside dans l'affinité chimique du SiN_x avec le substrat Si. Le dépôt du SiN_x et son activation par le recuit ont permis de combler les liaisons pendantes, ce qui induit une réduction de la densité des défauts d'interface D_{it}.

La passivation avec de l' Al_2O_3 a permis aussi de combler les liaisons pendantes à la surface des cellules solaires. A l'aide du précurseur TMA, nous avons la formation de liaison Si-O-Al lors du dépôt par ALD. D'un autre côté, les résidus du précurseur en raison de leur ramification méthyle (CH_3) permettent aussi la formation de liaisons Si-H comme la passivation avec le SiN_x . Nous évoquerons maintenant l'autre angle d'interprétation de ces résultats qui est l'effet du recuit des lignes métalliques.

- Effet du recuit post-métallisation

Avec la passivation, la diminution de la vitesse de recombinaison engendre une réduction de la densité de courant de saturation J_0 de la cellule solaire laquelle bénéficie alors d'une augmentation de la valeur de la tension à circuit-ouvert V_{oc} [40]. Par ailleurs, le traitement de recuit après la métallisation sur les cellules solaires améliore la qualité de la formation du contact électrique entre les électrodes face avant et face arrière. Ainsi, un meilleur contact électrique diminue la résistance en série des cellules, ce qui est le plus bénéfique pour augmenter la valeur du facteur de forme [40].

Les cellules solaires planaires non passivées ont une efficacité de conversion de 0,4%. Avec une passivation $\text{SiN}_x:\text{H}$, le rendement passe à 1%, et avec une passivation Al_2O_3 à 2,6%, soit une augmentation du rendement de 6,5 fois supérieure par rapport à la cellule non passivée. Parmi les paramètres électriques améliorés, la tension à circuit ouvert est multipliée par 3 et le courant court-circuit par 2. Le paramètre V_{oc} peut être dégradé par les recombinaisons des porteurs en volume ou en surface (Equation III-21).

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right)$$

Équation III-21

Le paramètre clé est J_0 , car il peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Comme J_0 dépend de la recombinaison dans la cellule solaire, V_{oc} est aussi une mesure de la quantité de recombinaison dans le dispositif [44]. Par ailleurs, une plus faible recombinaison superficielle augmente la probabilité de collecte des porteurs, ce qui conduit à une augmentation de J_{sc} [45]. Par conséquent, les améliorations apportées à la fois à J_{sc} et à V_{oc} peuvent être principalement attribuées à la passivation chimique. Nous allons maintenant traiter l'effet de l'implantation ionique à forte énergie du dopant phosphore.

- Effet de l'implantation ionique

Une autre explication sur la faible performance des cellules solaires planaires non passivées est la présence de nombreux défauts introduits dans le matériau massif durant le processus de l'implantation ionique (utilisation d'une énergie d'implantation maximale (180 keV) avec une forte concentration du dopant : 10^{14} at/cm²). Les échantillons sont traités thermiquement à 900°C afin de contrôler la diffusion du phosphore mais

ce recuit RTA de 5 minutes ne semble pas être suffisant pour la réduction des défauts induits par le procédé d'implantation [46]. Ce procédé devra être optimisé.

L'effet bénéfique de la passivation par Al_2O_3 se confirme avec les travaux réalisés sur les cellules solaires texturées (NPs et NCs). En effet, le rendement des cellules NPs (4.5%) est multiplié par 4,8 par rapport aux cellules non passivées et par 2,2 par rapport aux cellules passivées par SiN_x (1.9%). Dans les cellules planaires, à la fois la densité de défauts de l'interface et la densité totale de charges diélectriques sont des paramètres pertinents pour caractériser la qualité de la passivation de surface. Alors que pour les cellules texturées, il faut également prendre en compte les dommages produits pendant le processus de gravure RIE [47] [48]. La passivation qui augmente la durée de vie des porteurs dans la cellule solaire au silicium [49] peut donc être encore plus efficace pour des cellules texturées que pour des cellules planaires.

Pour les cellules à nanocônes, leurs rendements se retrouvent inférieurs par rapport aux rendements des cellules à NPs et ceux-ci dans les trois tests de la fabrication des cellules solaires. Le gain optique ne se traduit pas en gain en conversion électrique. L'augmentation du rendement pour des cellules à NCs passivées par SiN_x (0,6%) par rapport aux cellules non passivées (0,4%) est très faible. Cette passivation semble inefficace dans le cas des cellules texturées par des NCs. Par contre, la passivation par Al_2O_3 reste efficace, le rendement (3,6%) est augmenté d'un facteur 9.

Afin de confirmer les résultats obtenus sur l'influence de la passivation par Al_2O_3 sur les rendements de conversion des cellules, d'autres mesures électriques comme la mesure de la photoconductivité et le rendement quantique externe EQE (Figure III-31 (a)) ont été réalisées sur les cellules planaires non passivées Si et cellules solaires passivées avec Al_2O_3 planaires, à nanopiliers et à nanocônes.

Ces mesures montrent une forte augmentation de la photoconductivité pour (Figure III-31 (b)) pour les cellules solaires à NPs et NCs passivées avec Al_2O_3 dans l'intervalle de longueur d'onde 400-800 nm. D'autre part, cette amélioration de la photoconductivité est le résultat de la passivation de la face avant. Et à partir de la longueur d'onde 850 nm, les trois cellules ont la même photoconductivité. La principale raison est que la face arrière des trois échantillons n'a pas été passivée. Par conséquent, la photoconductivité n'est pas améliorée avec la face arrière.

Ces mesures de photocourant mettent bien en évidence l'amélioration des propriétés électriques des cellules passivées par l' Al_2O_3 .

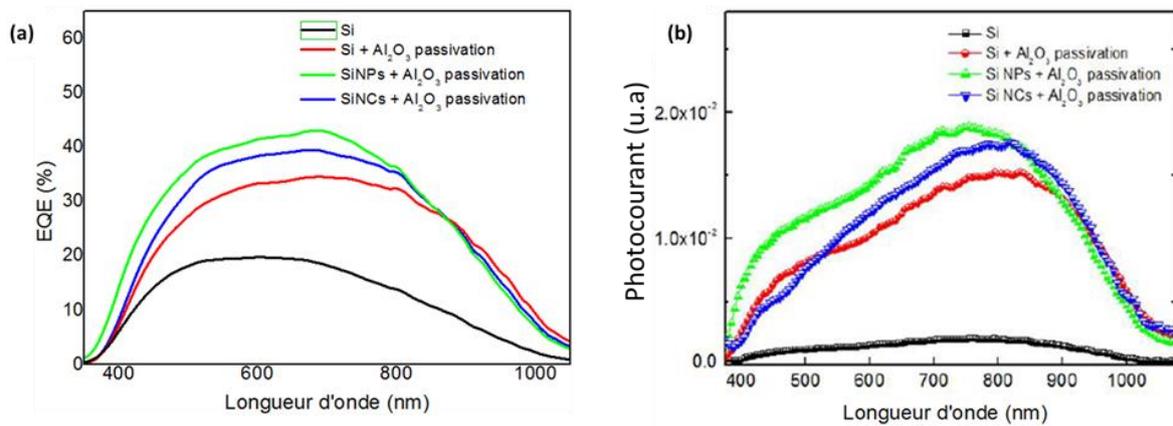


Figure III-31. Mesures EQE et photoconductivité des cellules solaires

D'un autre côté, les mesures EQE confirment aussi ces comportements. Cependant, la forme de la courbe du rendement quantique externe (Figure III-31 (a)) ne présente pas la forme carrée théorique (cf. Chapitre I). Il est dû à une forte recombinaison des porteurs de charges à la surface mais aussi dans la zone émettrice très dopée en phosphore.

- Effet de la métallisation

La forme des courbes de rendements quantiques peut aussi être expliquée par la présence de mauvais contacts électriques (métallisation incomplète avec le masque de transfert) comme le montre les images MEB (Figures III-32 (a) (b) (c)) réalisées après les mesures électriques sur ces échantillons.

L'idée de l'utilisation de masque de transfert pour la métallisation portait sur la diminution du nombre d'étapes de fabrication des cellules solaires afin d'en diminuer son coût. Mais nous observons sur ces images MEB, des contacts métalliques non uniformes, en particulier sur les cellules planaires. Le dépôt fait par pulvérisation entraîne le démouillage du métal lors de l'étape de recuit pour former les contacts électriques.

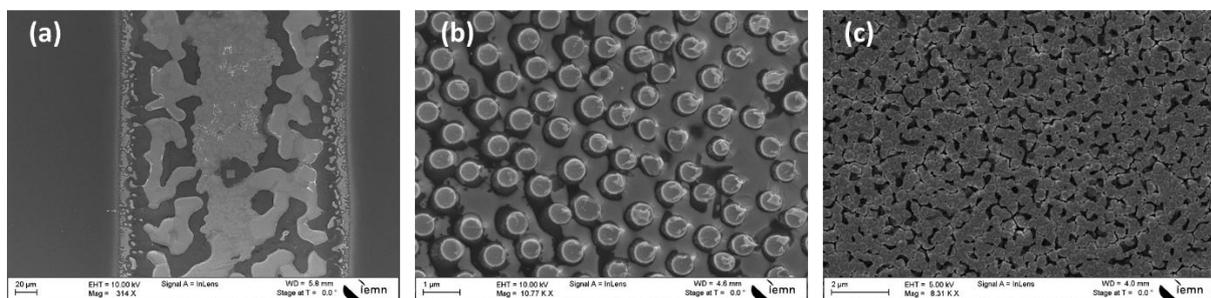


Figure III-32. Lignes métalliques des cellules solaires (a) planaires (b) à nanopiliers (c) à nanocônes

Les lignes métalliques sur les cellules planaires (Figure III-32 (a)) semblent moins homogènes par rapport aux cellules à NPs (Figure III-32 (b)) et aux cellules à NCs (Figure III-32 (c)). Cela pourrait

expliquer le mauvais rendement des cellules planaires ainsi que le meilleur rendement de conversion obtenu avec des cellules texturées par des NPs et avec des cellules texturées par des NCs.

La métallisation avec la pulvérisation cathodique ne permet pas d'obtenir de bons contacts électriques sur nos échantillons. Nous avons donc changé de technologie pour la métallisation. Nous utilisons pour les échantillons suivants la lithographie électronique pour la métallisation comme pour la gravure RIE. Enfin, pour toutes les cellules solaires, les facteurs de forme (FF) obtenus pour tous nos échantillons (Tableau III-8) sont très faibles par rapport à la normale (80%). Ceci est la signature de l'effet des résistances séries R_s et des résistances parallèles R_{shunt} non optimisé durant la procédure de fabrication de ces cellules solaires.

La passivation chimique permet donc d'améliorer les performances en termes de rendements de conversion des cellules solaires à base de silicium qu'elles soient texturées ou non. Nous allons, dans le paragraphe suivant, présenter les résultats obtenus sur la passivation chimique et l'effet de champ de l' Al_2O_3 .

3.4.2. Deuxième approche sur la passivation des cellules solaires

Dans la première approche de la fabrication des cellules solaires, nous avons montré l'augmentation de la performance de nos cellules solaires avec la passivation chimique seule. Le processus de la fabrication reposait sur le dépôt d'une grosse épaisseur d'une couche de passivation (Al_2O_3 ou $SiNx$) et ensuite de la dissolution de cette couche suite à son recuit. Avec cette dissolution de la couche de passivation, les cellules solaires ne bénéficient pas de la passivation par effet de champ puisqu'il n'y a plus de charges « fixes » à la surface.

Pour cette nouvelle étude, nous gardons les couches diélectriques sur les surfaces émettrices n^+ fortement dopées. Dans les paragraphes suivants, nous présentons les procédés de passivation utilisés et les résultats des mesures électriques des cellules solaires réalisées.

3.4.2.1. Procédure de la fabrication

L'épaisseur de la couche Al_2O_3 a été adaptée par rapport à l'article de Dingemans *et al.* dans lequel les auteurs ont montré que quelque soit la voie de dépôt (par th-ALD ou Pa-ALD), la densité de charges effectives dans l' Al_2O_3 devient constante à partir d'une épaisseur de 2 nm [21] [50]. Par contre, la vitesse de recombinaison reste constante pour une épaisseur supérieure à 10 nm. Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi une épaisseur de 20 nm afin de combiner la passivation chimique avec une vitesse de recombinaison faible et la passivation par effet de champ (Figure III-33).

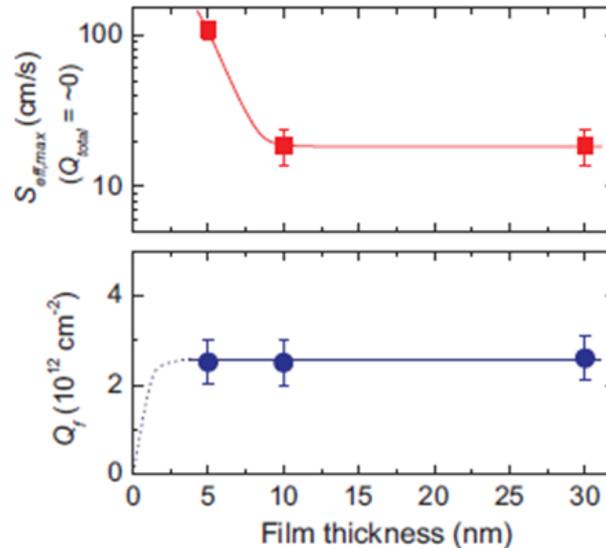
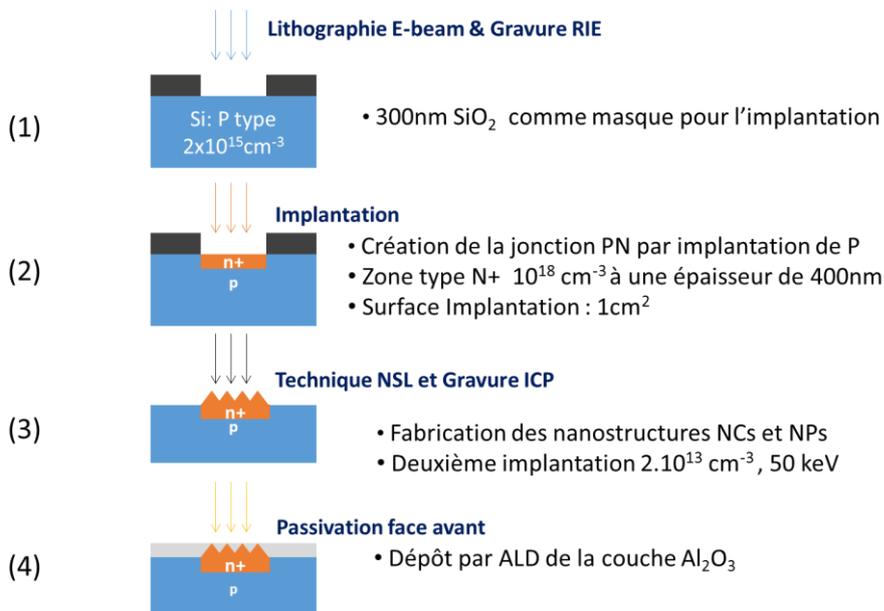


Figure III-33. Effet de l'épaisseur de la couche Al_2O_3 sur la passivation chimique (a) et par effet de champ (b) [21]

Une épaisseur de 80 nm a été choisie pour la couche de SiNx car les travaux réalisés au CIMAP sur l'influence de l'épaisseur de la couche DC ont montré que l'épaisseur idéale était d'environ 80 nm. Le processus de la fabrication des cellules solaires dans cette approche est schématisé sur la Figure III-34. Dans notre expérience, nous avons utilisé une température de recuit de 425°C sous Ar durant 30 minutes. Expérimentalement, l'épaisseur d' Al_2O_3 a été estimée à 23 nm par ellipsométrie.



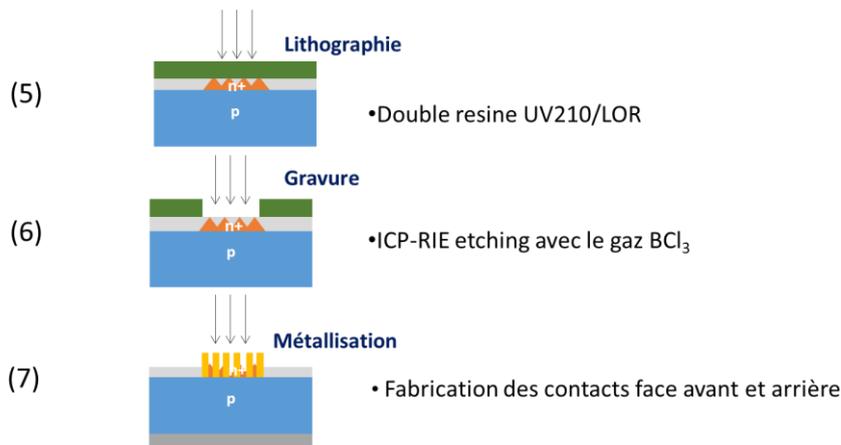
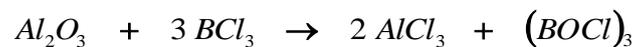


Figure III-34. Processus de la fabrication des cellules solaires avec la passivation Al_2O_3

Pour la métallisation des lignes face avant, la gravure de la couche d'alumine était une étape nécessaire. Nous avons utilisé une lithographie électronique avec une bicouche LOR10A /UV 210 avec des épaisseurs $1\mu\text{m}/400\text{ nm}$. Cette lithographie permet de réaliser un masque pour la gravure mais aussi pour la métallisation. Dans ces travaux, pour la gravure de la couche de l'alumine, nous avons utilisé la gravure ICP-RIE. La recette pour la gravure la couche d'alumine est donnée dans le tableau III-9. La vitesse de gravure avec cette recette est 0.1 nm / s . Le gaz BCl_3 agit sur l'alumine selon la réaction :



Gaz (sccm)	Power RIE (W)	Power ICP (W)	Pression (mtorr)	T_{He} °C	Pression (torr)
BCl_3 / 30	50	200	2	10	5

Tableau III-9. Recette pour la gravure ICP de Al_2O_3

La difficulté avec la gravure de l'alumine est qu'il est impossible de suivre le processus de la gravure ICP-RIE avec l'interféromètre contrairement, à la gravure RIE des couches SiN_x ou SiO_2 . Nous avons donc analysé par MEB les échantillons gravés par ICP-RIE, les résultats sont présentés dans la section suivante.

3.4.2.2. Analyses des images MEB de la gravure de la couche Al_2O_3 et la métallisation

Les images MEB des échantillons de cellules solaires planaires et des cellules à nanocônes sont présentées dans la figure III-35 et la figure III-36. Elles montrent une gravure complète de la couche d' Al_2O_3 . Il y a une nette différence entre la zone couverte par l'alumine et la zone gravée. Comme la gravure ICP est anisotrope, nous supposons la vitesse de gravure identique sur une surface plane ou texturée.

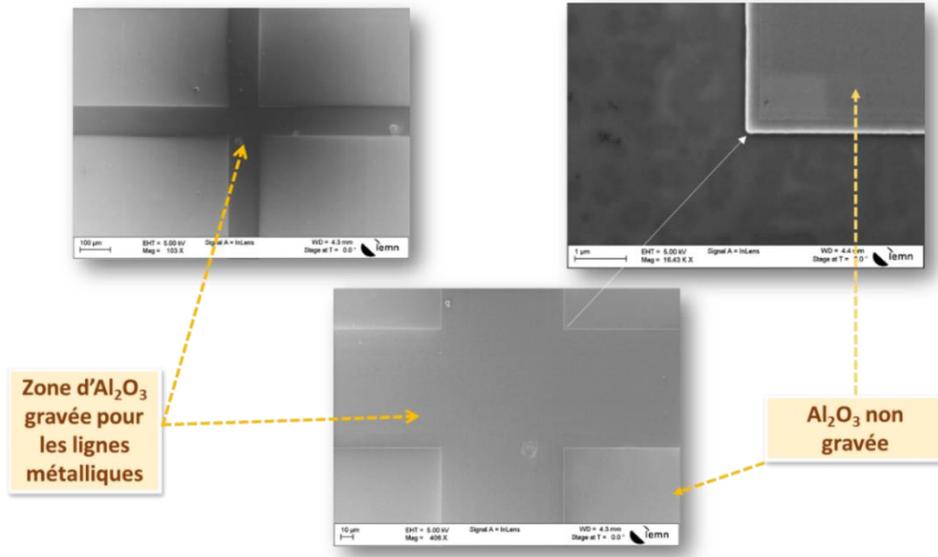


Figure III-35. Image d'une cellule planaires passivées avec 20 nm Al_2O_3

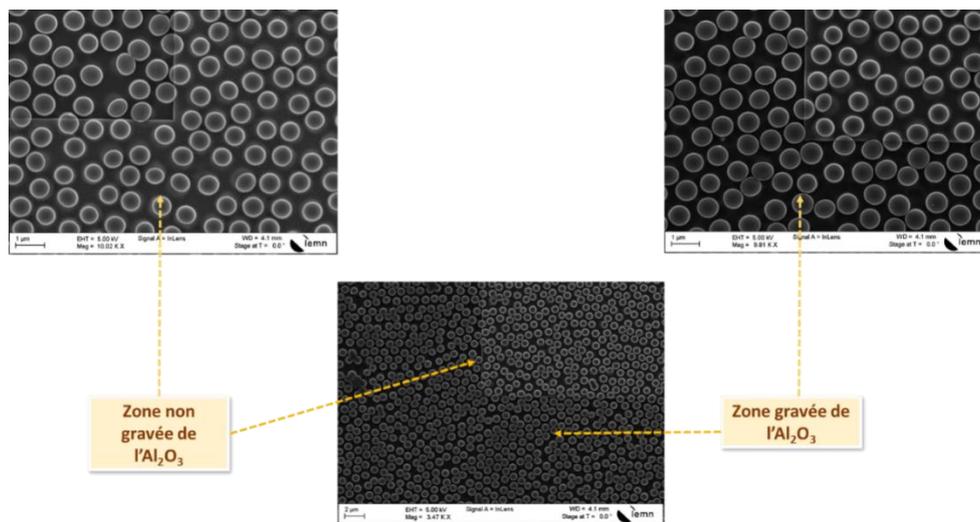


Figure III-36. Images MEB d'une cellule à nanocônes avec une couche Al_2O_3 gravée

Après la gravure, nous avons réalisé la métallisation avec la bicouche Ti/Au 23/926 nm par pulvérisation cathodique et le recuit à 400°C durant 10 min. Les zones gravées sont entièrement couvertes par le métal. La couverture est homogène sur la cellule planaire (Figure III-37). Pour les cellules à nanocônes, le métal se marie avec les nanostructures en silicium (Figure III-38).

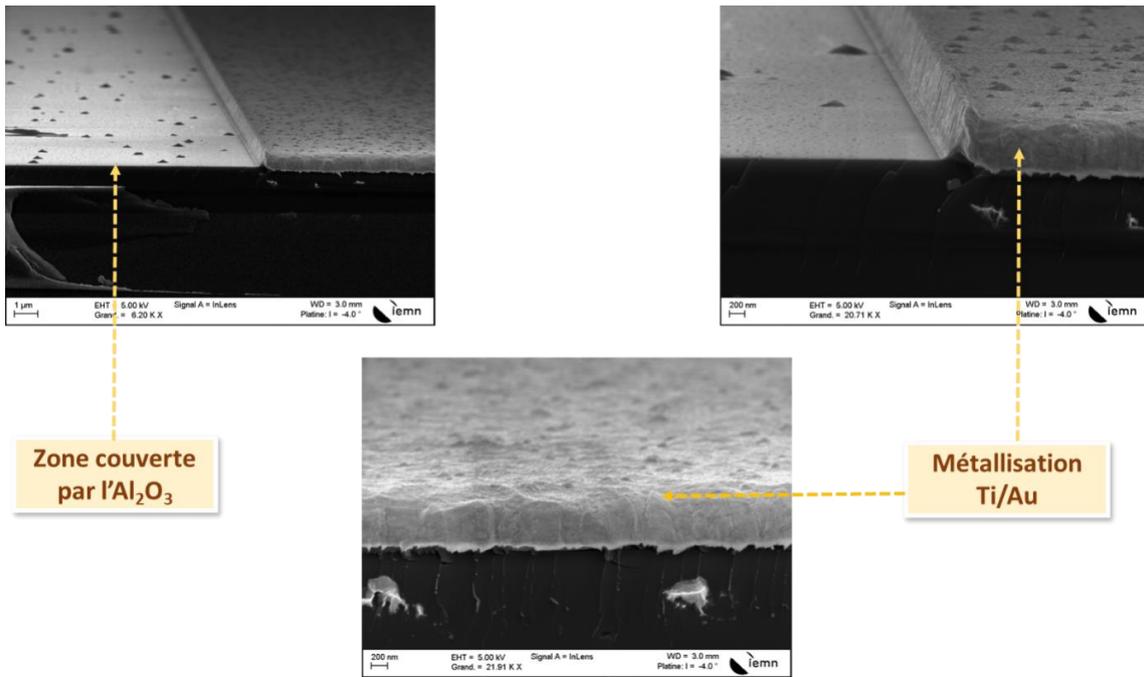


Figure III-37. Image MEB de la cellule planaire avec les lignes métallisées

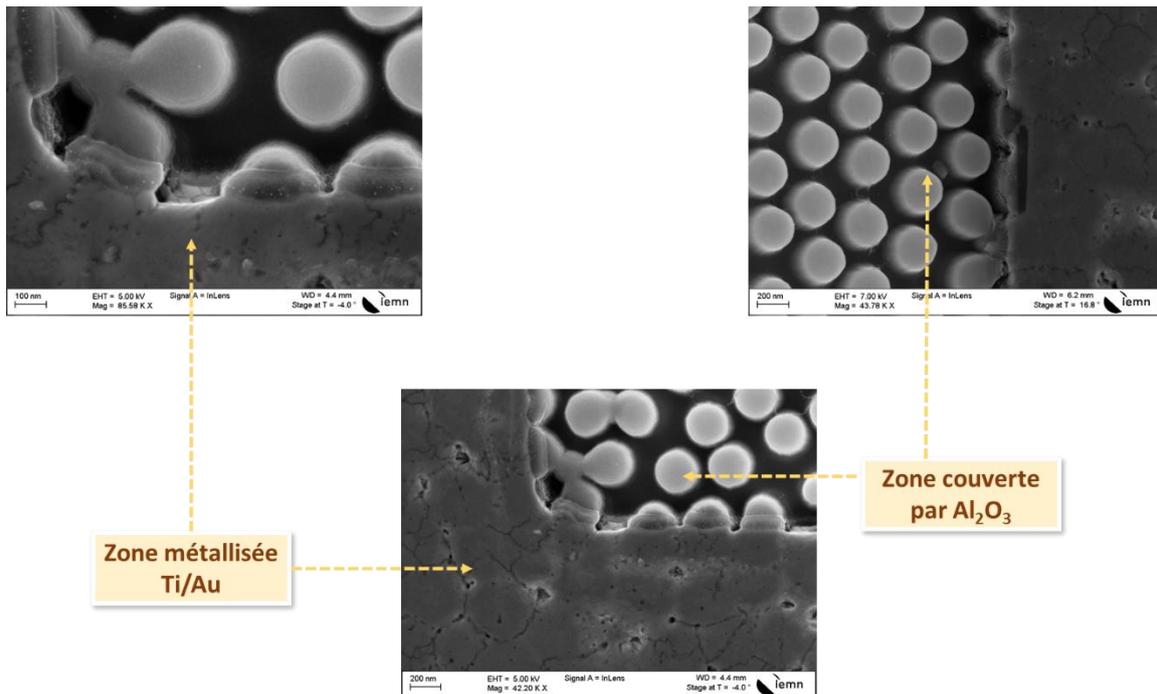


Figure III-38. Image MEB de la métallisation de la cellule à nanocônes passivées Al_2O_3

Sur les figures 37 et 38, on voit bien la limite entre la zone couverte par la métallisation Ti/Au de la zone non métallisée couverte de la couche d' Al_2O_3 . Nous avons amélioré la métallisation des contacts électriques grâce à la lithographie.

3.4.2.3. Résultats de la caractérisation électrique des cellules solaires et discussion

Le tableau III-10 regroupe les résultats de la caractérisation électrique des deux nouveaux types de cellules solaires testées : cellules planaires passivées par SiN_x ou Al₂O₃ et d'une cellule planaire non passivée pour comparaison.

Cellules	Passivation SiN _x	R (%)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	P _{max} (mW)	FF
Planaire	Sans	0.4	140	8.7	10.2	0.32	26.3
Planaire	Avec	0.37	160	8	9.8	0.3	24.3

Tableau III-10. Cellules planaires avec ou sans la passivation SiN_x

Les cellules solaires avec la couche de passivation ne donnent pas les performances escomptées. En effet, pour le SiN_x, le rendement de conversion est le même que pour une cellule non passivée. C'est pour cette raison que nous n'avons pas préparé d'échantillon nanostructuré pour cette étude.

Cellules	Passivation Al ₂ O ₃	R (%)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	P _{max} (mW)	FF
Planaire	Sans	0.4	140	8.7	10.2	0.32	26.3
Planaire	Avec	0.62	377	7	8.1	0.53	20.6

Tableau III-11. Cellules planaires avec ou sans la passivation alumine

En ce qui concerne la passivation par Al₂O₃, nous n'observons dans le tableau III-11 qu'une très faible amélioration du rendement de conversion (on passe de 0,4% pour une cellule non passivée à 0,6% pour la cellule planaire passivée, ce qui fait une augmentation d'un facteur 1,5). Nous avons poursuivi l'étude avec des échantillons nanostructurés. Le tableau III-12 regroupe les résultats de la caractérisation électrique des cellules solaires passivées par Al₂O₃.

Cellules	R (%)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (mA)	Jsc (mA/cm ²)	Pmax (mW)	FF
Planaires	0.62	377	7	8.1	0.53	20.6
Nanopiliers	0.06	82	2	2.8	0.05	24.8
Nanocônes	0.07	81	3	3.7	0.06	24.5

Tableau III-12. Performance des cellules avec la passivation Al₂O₃

Les résultats obtenus montrent des rendements très faibles, plus faibles encore que ceux des cellules non passivées. Pourtant, les lignes métalliques grâce à la métallisation par évaporation thermique sont bien homogènes après le recuit. En comparant les procédés de fabrication de nos cellules solaires, une étape nouvelle a été ajoutée : la gravure de la couche de passivation.

Pour SiN_x , le suivi par interférométrie n'est pas optimum car une infime partie du substrat a pu être gravée. Pour Al_2O_3 , l'épaisseur de nos couches avait été estimée à 23 nm et la vitesse de la gravure de notre recette ICP est de 0.1 nm/s. Théoriquement, il fallait un temps de 230 secondes pour graver entièrement l'épaisseur de l'alumine. Mais, dans notre processus de fabrication, nous avons mis un temps dans l'ICP de 280 secondes pour être sûr de bien graver. Nous avons sous-estimé les conséquences d'une gravure du BCl_3 sur le silicium comme le montre la figure III-39 obtenue après lift-off des lignes métalliques.

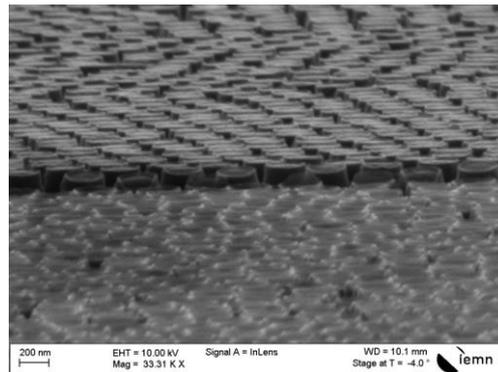


Figure III-39. Echantillon dégradé par la gravure ICP-RIE avec le plasma du gaz BCl_3

En résumé, nous avons dû détériorer la surface de nos cellules solaires au niveau des futurs contacts métalliques. Ensuite, nous avons continué avec l'étape de la métallisation. En d'autres termes, nous avons métallisé sur un état de surface de qualité médiocre et non passivé. Ces expériences ne nous ont donc pas permis de conclure sur l'apport d'une passivation chimique et à effet de champ.

De nouveaux essais sont en cours sur l'optimisation de l'étape de gravure (RIE pour SiN_x et ICP-RIE pour Al_2O_3). Nous allons maintenant présenter les résultats sur la troisième approche : l'ajout d'une couche tunnel Al_2O_3 .

3.4.3. Troisième approche sur la passivation des cellules solaires

Nous avons utilisé dans cette approche une fine couche d'alumine Al_2O_3 de 1,5 nm d'épaisseur. Cette fine couche était déposée sur toute la surface de la cellule solaire puis nous déposons la couche SiN_x . Nous expliquerons l'apport de cette couche dans le paragraphe suivant.

3.4.3.1. Principe

Cette fine couche d'alumine présente deux avantages principaux : l'augmentation de la durée de vie des porteurs minoritaires et le fait qu'elle joue le rôle d'une couche tunnel [43]. En effet, elle n'est pas isolante à cette épaisseur de 1,5 nm et par conséquent le photocourant généré pourra être collecté aux électrodes. En plus de cette couche fine d'alumine, nous ajoutons dans notre processus une couche SiN_x avec une épaisseur de 80 nm. Cette deuxième couche servira de couche anti-reflet et plus tard de couche DC. La couche

d'alumine se trouve encapsulée sous une couche SiN_x. La procédure de la fabrication des cellules avec cette troisième approche est schématisée sur la figure III-40. Le premier test a été effectué sur une cellule planaire.

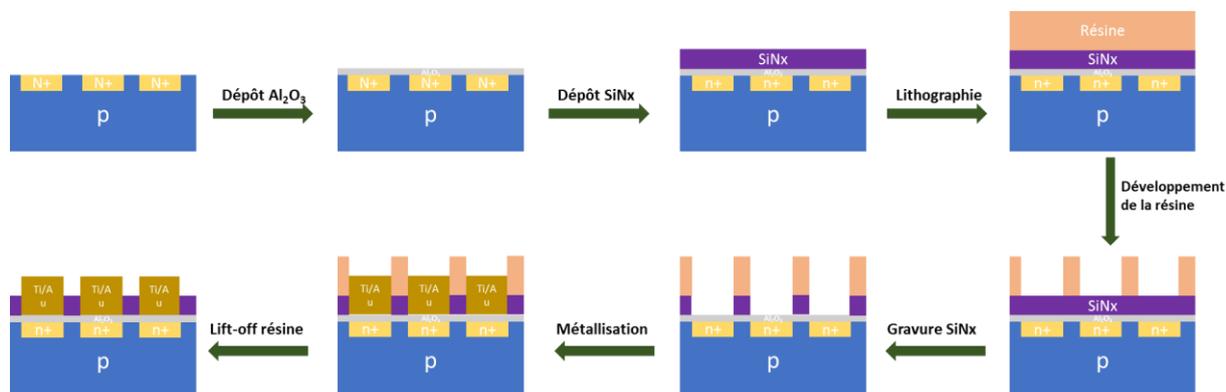


Figure III-40. Processus de la fabrication d'une cellule avec la troisième approche

Pour la gravure RIE de la couche antireflet SiN_x juste au-dessus des zones implantées, un mélange de gaz fluorés a été utilisé, la recette est présentée dans le tableau III-13.

Gaz	Débit (sccm)	Puissance (W)	Pression (mtorr)	Temps (min)
CF ₄ /CHF ₃	40/40	180	50	1.5

Tableau III-13. Recette pour la gravure d'une couche SiN_x (80 nm) déposée par PECVD

La gravure de la couche SiN_x est suivie à l'interféromètre. Le temps relevé suite à la gravure de notre couche SiN_x est 1 minute 30 secondes. La gravure RIE n'est pas adaptée à la gravure de l'alumine, cette couche tunnel est donc automatiquement préservée. Après l'étape d'ouverture de la couche SiN_x au-dessus de la zone implantée, nous procédons à la métallisation et au recuit de la cellule. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous présenterons le résultat obtenu sur la cellule planaire.

3.4.3.2. Caractérisation de la cellule planaire passivée par une couche tunnel Al₂O₃

Les caractéristiques électriques de la cellule planaire avec la passivation couche tunnel Al₂O₃ (1.5 nm) et SiN_x (80 nm) sont présentées dans le tableau III-14 et pour comparaison, la cellule planaire sans couche tunnel a été ajoutée dans ce tableau :

Cellules	R (%)	Voc (mV)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	Pmax (mW)	FF
SiN _x seul	0.37	160	8	9.8	0.3	24.3
Couche tunnel Al ₂ O ₃ + SiN _x	1.4	190	26	30.8	1.4	27.1

Tableau III-14. Cellules planaires passivées SiN_x avec et sans Al₂O₃

Nous obtenons une augmentation du rendement de conversion d'un facteur 3,8 entre la cellule non passivée et la cellule passivée avec Al_2O_3 . L'utilisation d'une couche de 1,5 nm d' Al_2O_3 permet d'améliorer significativement les performances des cellules solaires à base de silicium (courbe I-V en annexe). Toute la surface de la cellule solaire a été passivée. L'efficacité est liée à la passivation par effet de champ puisque la passivation chimique nécessiterait une épaisseur supérieure à 10 nm [43]. Suite à ce résultat prometteur sur cette approche, nous fabriquerons dans le futur proche avec le même processus des cellules à nanopiliers et des cellules à nanocônes. Cette même approche sera utilisée dans la suite pour étudier l'effet d'un réseau de nano-objets métalliques avec ou sans couche DC (chapitre 4).

Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, les travaux présentés ont porté sur l'optimisation des propriétés optiques de nos cellules avec la fabrication de deux formes de nanostructures permettant la diminution jusqu'à 80-90% de la réflectance de la surface.

Ensuite, l'utilisation de la passivation par les matériaux Al_2O_3 et SiN_x a permis l'amélioration de l'état de surface et par conséquent de la performance des cellules solaires. Nous avons trouvé la troisième approche de la passivation (ajout d'une couche tunnel Al_2O_3) très prometteuse : les résultats sont encourageants et cette approche nous permettra d'éviter de nombreux problèmes de gravure survenus dans la deuxième approche.

Dans le chapitre IV, nous étudierons l'introduction sur nos cellules de réseaux de nano-objets métalliques. Nous expliquerons leur efficacité pour le piégeage de la lumière et nous présenterons la faisabilité de l'association d'un réseau de nano-objets métalliques avec une matrice SiN_x dopée par des ions de terres rares.

Références

- [1] Thèse Di Zhou « Conception and realization of solar cells based on silicon nanostructures », 2013
- [2] Di Zhou, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, O. Cristini-Robbe, T. Xu, Y. Lambert, Y. Deblock, M. Faucher, and D. Stievenard « Optimization of the optical properties of nanostructured silicon surfaces for solar cell applications » *Journal of Applied Physics* 115, 134304 (2014); doi: 10.1063/1.4870236
- [3] Meredith Metzler « Reactive Ion Etch (RIE) of Silicon Dioxide (SiO₂) with Trifluoromethane and Oxygen (CHF₃/O₂) » Singh Center for Nanotechnology
- [4] C. Gatzert, A. W. Blakers, Prakash N. K. Deenapanray, D. Macdonald, F. D. Auret « Investigation of reactive ion etching of dielectrics and Si in CHF₃/O₂ or CHF₃/Ar for photovoltaic applications » *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24, 1857 (2006); doi: 10.1116/1.2333571
- [5] C.-Mei Hsu, S. T. Connor, Mary X. Tang, Yi Cui « Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching » *Appl. Phys. Lett.* 93, 133109 (2008); doi: 10.1063/1.2988893
- [6] H. Xu, N. Lu, D. Qi, L. Gao, J. Hao, Y. Wang, L. Chi « Broadband antireflective Si nanopillar arrays produced by nanosphere lithography » *Microelectronic Engineering* 86 (2009) 850–852
- [7] S. H. Zaidi, D. S. Ruby, J. M. Gee « Characterization of Random Reactive Ion Etched-Textured Silicon Solar Cells » *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, VOL. 48, NO. 6, JUNE 2001
- [8] S. Schaefer, H. Lautenschlager, G. Emanuel, R Lüdemann « Plasma etching and its effect on minority charge carrier lifetimes and crystalline silicon solar cells » Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference 2000 : Proceedings of the international conference held in Glasgow, United Kingdom, 1-5 May 2000 London: James & James, 2000, ISBN: 1-902916-18-2
- [9] A. R. Burgers, J. H. Bultman « Silicon solar cells textured by reactive ion etching with natural lithography » 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000
- [10] N. Yabumoto, M. Oshima, O. Michikani, and S. Yoshi « Surface damage on Si substrates caused by reactive sputter etching » *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 20, No 5, pp. 893–900, 1981
- [11] H. H. Park, H. H. Kwon, J. L. Lee, K. S. Suh, O. J. Kwon, K. I. Cho, S. C. Park « Characterization and removal of silicon surface residue resulting from CHF₃/C₂F₆ reactive ion etching » *Journal of Applied Physics* 76, 4596 (1994); <http://doi.org/10.1063/1.357294>
- [12] M. Z. Rahman, *International Journal of Renewable Energy Research*, Vol.2, No.1, 2012

- [13] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, R. Corkish, «Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon» *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 4930–4937, 2003
- [14] J. Dzierwior, W. Schmid « Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon » *Appl. Phys. Lett.* 31, 346 (1977); doi: 10.1063/1.89694
- [15] M. J. Kerr and A. Cuevas «Empirical determination of the energy band gap narrowing in highly doped n+ silicon » *J. Appl. Phys.* 91, 2473 (2002) doi.org/10.1063/1.1432476
- [16] W. Shockley and W. T. Read «Statistics of the recombinations of holes and electrons» *Phys. Rev.*, 87 (1952), pp. 835–842
- [17] R. N. Hall «Electron-hole recombination in Germanium» *Phys. Rev.*, 87 (1952), p. 387
- [19] G. Declerck, R.V. Overstraeten, G. Broux «Measurement of low densities of surface states at the Si–SiO₂-interface» *Solid-State Electron.* 16, 1451–1460 (1973) doi.org/10.1016/0038-1101(73)90062-2
- [20] A. Cuevas, D. Yan « Misconceptions and misnomers in solar cells » *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol 3, 916 - 923 (2013)
- [21] G. Dingemans and W. M. M. Kessels « Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells » *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30, 040802 (2012); doi:10.1116/1.4728205
- [22] N. Balaji, S. Qamar Hussain, C. Park, J Raja, J Yi and R. Jeyakumar «Surface Passivation Schemes for High-Efficiency c-Si Solar Cells » *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. 16, No. 5, pp. 227-233, October 25, 2015
- [23] M. Atalla, E. Tannenbaum, E.J. Scheibner « Stabilization of silicon surfaces by thermally grown oxides » *Bell System Technical Journal*, 38: 749–783. doi:10.1002/j.1538-7305 (1959)
- [24] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel «Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits» *Journal of Applied Physics* 90, 2057 (2001), doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.1385803
- [25] J. Hong, W.M.M. Kessels, W.J. Soppe, W.W. Weeber, W.M. Arnoldbik, M.C.M. van de Sanden «Influence of the high-temperature “firing” step on high-rate plasma deposited silicon nitride films used as bulk passivating antireflection coatings on silicon solar cells» *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2123 (2003)

- [26] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, R. Hezel «Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells» *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2002; 10:271–278 doi: 10.1002/pip.420
- [27] M.J.Kerr «Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells» Ph.D. thesis, The Australian National University (2002)
- [28] D. Macdonald, L.J.Geerligs « Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon» *Appl. Phys. Lett.* 85, 4061 (2004); doi: 10.1063/1.1812833
- [29] J. A. Aboaf «Deposition and properties of aluminum oxide obtained by pyrolytic decomposition of an aluminum alkoxide» *J. Electro-Chem. Soc.* 114, 948–952 (1967)
- [30] A. Waxman, K. H. Zaininger «Al₂O₃-silicon insulated gate field effect transistors» *Appl. Phys. Lett.* 12, 109–110 (1968)
- [31] C.A.T. Salama «RF sputtered aluminum oxide films on silicon» *J. Electrochem. Soc.* 117,913–917 (1970)
- [32] T. Tsujide, S. Nakanuma, Y. Ikushima «Properties of aluminum oxide obtained by hydrolysis of AlCl₃» *J. Electrochem. Soc.* 117, 703–708 (1970)
- [33] M. T. Duffy, A. G. Revesz «Interface properties of Si-(SiO₂)-Al₂O₃ structures» *J. Electrochem.Soc.* 117, 372–377 (1970)
- [34] M. Duffy, J. Carnes, D. Richman «Dielectric and interface properties of pyrolytic aluminum oxide films on silicon substrates» *Metall. Trans.* 2, 662–677 (1971)
- [35] T. Tanaka, S. Iwauchi, « Interface characteristics of the reactively sputtered Al₂O₃-Si structure» *Jpn. J. Appl. Phys.* 8, 730–738 (1969)
- [36] V. Naumann, M. Otto, R.B. Wehrspohn, M. Werner, C. Hagendorf « Interface and material characterization of thin ALD-Al₂O₃ layers on crystalline silicon» *Energy Procedia* 27 (2012) 312 – 318
- [37] J. Y. Jung, H. D. Um, S. W. Jee, K. T. Park, J. H. Bang, J. H. Lee «Optimal design for antireflective Si nanowire solar cells» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, 112, 84–90.
- [38] B. K. Nayak, V. V. Iyengar, M. C. Gupta « Efficient light trapping in silicon solar cells by ultrafast-laser-induced self-assembled micro/nano structures » *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, 2011, 19, 631–639

- [39] G. Agostinelli, P. Vitanov, Z. Alexieva, A. Harizanova, H F.W. Dekkers, S. DeWolf, G. Beaucarne «Surface passivation of silicon by means of negative charge dielectrics » Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, pp. 132–134 (2004)
- [40] B. Hoex, S.B.S. Heil, E. Langereis, M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels «Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 » Appl. Phys. Lett. 89, 042112 (2006)
- [41] B. Hoex, M.C.M. Van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel, W.M.M. Kessels «Surface passivation of phosphorus-diffused n+-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited Al_2O_3 » Phys. Status Solidi RRL, 6: 4–6. doi:10.1002/pssr.201105445
- [42] S. Bordihn, G. Dingemans, V. Mertens, J. W. Muller, W. M. M. Kessels, « Passivation of n^+ - type Si surfaces by low temperature processed $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stacks » IEEE J. Photovoltaics, vol. 3, no. 3, pp. 1–5, Jul. 2013
- [43] Loozen, J. B. Larsen, F. Dross, M. Aleman, T. Bearda, B. J. O'Sullivan, I. Gordon and J. Poortmans « Passivation of a Metal Contact with a Tunneling Layer » Energy Procedia, Vol 21, 2012, Pages 75-83
- [44] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S.D. Wolf, G. Beaucarne, «Very low surface recombination velocities on ptype silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge» Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 3438–3443 (2006).
- [45] M.A. Green «Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Application» the University of New South Wales, 1992
- [46] A. Lanterne, S. Gall, S. Manuel, R. Monna, D. Ramappa , M. Yuan , P. Rivalin , A. Tauzin « Annealing, Passivation and Contacting of Ion Implanted Phosphorus Emitter Solar Cells » Energy Procedia 27 (2012) 580 – 585
- [47] G. Kumaravelu, M.M. Alkaisi, A. Bittar, D. Macdonald, J. Zhao «Damage studies in dry etched textured silicon surfaces» Curr.Appl.Phys.4 (2004)108–110.
- [48] S. Schaefer, R. Lüdemann « Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications » J.Vac.Sci.Technol.A17 (1999)749–754.
- [49] P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M.C. Schubert, H. Savin, «Effective passivation of black silicon surfaces by atomic layer deposition » IEEE J.Photovolt.3 (2013) 90–94.

[50] D. Bingfei, J. Rui, S. Yun, Li Haofeng Li, C. Chen, J. Zhi, . Xinyu « Surface passivation of nano-textured silicon solar cells by atomic layer deposited Al₂O₃ films » Journal of Applied Physics 114, 174301 (2013); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4828732>

Liste des figures

Figure III-1. Etapes de la formation de nanostructures de silicium	95
Figure III-2. Image MEB des microsphères de diamètres D = 880 nm(A) et D= 400 nm (B)	95
Figure III-3. Image MEB d'une gravure RIE au CF₄ / O₂	96
Figure III-4. Images MEB de nanopiliers après 30 minutes de RIE et 3 min 40 d'ICP	97
Figure III-5. Cartographie d'un plasma CHF₃/O₂ par l'interféromètre	98
Figure III-6. Gravure RIE durant 50 min (A) suivi d'un ICP 3min40 (B)	98
Figure III-7. Gravure RIE durant 45 min (A) suivi d'un ICP 3min40 (B)	99
Figure III-8. Propriétés optiques des structures à nanopiliers de silicium et du silicium non texturé	99
Figure III-9. De nanostructures fabriquées à travers des MS de polystyrène	100
Figure III-10. Images des microsphères entièrement réduites à la gravure RIE	101
Figure III-11. Formation d'une forme de nanopiliers à travers les microsphères de 400 nm	102
Figure III-12. Fabrication de structures à nanocônes	102
Figure III-13. Image MEB des nanocônes optimisés	103
Figure III-14. Propriétés optiques des structures à nanopiliers et à nanocônes de silicium	103
Figure III-15. Schéma d'une nanostructure de silicium	104
Figure III-16. Recombinaison radiative dans un semi-conducteur à bande direct	109
Figure III-17. Recombinaison radiative dans un semi-conducteur à bande indirecte	109
Figure III-18. Processus de recombinaison Auger	110
Figure III-19. Mécanisme de recombinaison SRH de volume	111
Figure III-20. Recombinaisons en surface d'un semi-conducteur via les défauts d'interfaces	113
Figure III-21. Passivation des liaisons pendantes par apport d'hydrogène	116
Figure III-22. Différents mécanismes des porteurs minoritaires à la surface	117
Figure III-23. Indice de réfraction de la CAR en fonction de la proportion de Si, N et H	118
Figure III-24. S_{eff,max} par rapport à la densité de charge corona pour SiO₂(50 nm), SiNx: H (80 nm) par PECVD et Al₂O₃ (30 nm) après recuit à 400 ° C sous H₂/N₂	119
Figure III-25. Activation de la passivation de Al₂O₃ sur un substrat Si	120
Figure III-26. Image TEM de l'interface Si/SiO₂ avec la passivation d'une couche Al₂O₃	121
Figure III-27. Exemple de schéma de la procédure de la passivation SiNx de cellules à nanocônes	122
Figure III-28. Image MEB de la couche SiN_x sur une cellule solaire à NCs de silicium	123
Figure III-29. Exemple de schéma de la procédure de passivation Al₂O₃ de cellules à nanocônes	123
Figure III-30. Dépôts d'Al₂O₃ sur une cellule solaire à NPs de silicium	123
Figure III-31. Mesures EQE et photoconductivité des cellules solaires	127
Figure III-32. Lignes métalliques des cellules solaires (a) planaires (b) à nanopiliers (c) à nanocônes	127
Figure III-33. Effet de l'épaisseur de la couche Al₂O₃ sur la passivation chimique (a) et par effet de champ (b)	129
Figure III-34. Processus de la fabrication des cellules solaires avec la passivation Al₂O₃	130
Figure III-35. Image d'une cellule planaires passivées avec 20 nm Al₂O₃	131
Figure III-36. Images MEB d'une cellule à nanocônes avec une couche Al₂O₃ gravée	131
Figure III-37. Image MEB de la cellule planaire avec les lignes métallisées	132
Figure III-38. Image MEB de la métallisation de la cellule à nanocônes passivées Al₂O₃	132
Figure III-39. Echantillon dégradé par la gravure ICP-RIE avec le plasma du gaz BCl₃	134
Figure III-40. Processus de la fabrication d'une cellule avec la troisième approche	135

Liste des tableaux

Tableau III-1. Caractéristiques des micro/nanopiliers pour avoir la meilleure absorption possible.....	93
Tableau III-2. Paramètres de gravure RIE des billes de silice	93
Tableau III-3. Paramètres de gravure ICP-RIE des billes de silice	94
Tableau III-4. Paramètres utilisés pour la gravure RIE suivie de la gravure ICP-RIE.....	101
Tableau III-5. Paramètres des nanostructures nanopiliers et nanocônes	104
Tableau III-6. Efficacité des cellules solaires planaires, nanopiliers et nanocônes	106
Tableau III-7. Valeurs de la surface efficace couverte de défauts pour les NPs et NCs	107
Tableau III-8. Rendement des cellules solaires avec la passivation SiNx et Al₂O₃	124
Tableau III-9. Recette pour la gravure ICP de Al₂O₃	130
Tableau III-10. Cellules planaires avec ou sans la passivation SiN_x	133
Tableau III-11. Cellules planaires avec ou sans la passivation alumine.....	133
Tableau III-12. Performance des cellules avec la passivation Al₂O₃	133
Tableau III-13. Recette pour la gravure d'une couche SiNx (80 nm) déposée par PECVD	135
Tableau III-14. Cellules planaires passivées SiN_x avec et sans Al₂O₃.....	135

Chapitre 4

Table des matières

Chapitre IV Association de nano-objets d'argent avec une couche DC pour application aux cellules solaires	145
Introduction.....	145
4.1. Apport des nanoparticules métalliques aux cellules solaires.....	145
4.1.1. Plasmon de Surface	146
4.1.2. Etat de l'art.....	152
4.1.3. Taux d'occupation des nanoparticules métalliques sur une cellule solaire	155
4.2. Fabrication d'un réseau de nanoprismes d'argent	156
4.2.1. Formation d'une monocouche de microsphère de silice	157
4.2.2. Réseau de nanoprismes d'argent.....	158
4.2.3. Contrôle du lift-off des microsphères de silice.....	162
4.2.4. Optimisation de l'épaisseur de métal déposé	163
4.2.5. Fabrication des nano-objets d'argent sur les nanostructures de silicium	165
4.3. Caractérisation des réseaux de nanoprismes d'argent	166
4.4. Résultats et discussion	169
4.5. Méthode de calcul et outil numérique	170
4.5.1. Méthode de calcul	170
4.5.2. Présentation de l'outil numérique.....	173
4.5.3. Paramètres de la modélisation des réseaux de nanoprismes d'argent	175
4.5.4. Les résultats de la simulation	177
4.5.5. Fabrication de cellule solaire avec des nanoprismes d'argent.....	184
4.5.6. Caractérisations électriques et discussion du résultat.....	185
4.6. Conversion du spectre solaire sur nos cellules solaires	186
4.6.1. Contexte	186
4.6.2. Mécanisme down-conversion	188
4.6.3. Méthode du dépôt de la couche down-conversion	189
4.6.4. Association de nano-objets métalliques avec la couche down-conversion.....	190
4.6.5. Applications sur une cellule solaire.....	192
Conclusion.....	195
Références	196
Liste des figures.....	201
Liste des tableaux.....	202

Chapitre IV Association de nano-objets d'argent avec une couche DC pour application aux cellules solaires

Introduction

Afin de parvenir à des rendements élevés, les cellules solaires à base de silicium doivent présenter une forte absorption de la lumière. Dans le chapitre précédent, nous avons confirmé que la texturation de surface permettait d'augmenter le piégeage de la lumière et donc le rendement de certaines cellules solaires. La deuxième approche présentée dans le projet GENESE pour améliorer encore le piégeage de la lumière consistait en l'ajout d'une couche « down-conversion » sur la face avant de la cellule. Cette couche est constituée d'une matrice antireflet (SiN_x) dopée par des ions de terres rares (Tb^{3+} et Yb^{3+}) dont la luminescence pourrait être exaltée par un réseau de nano-objets métalliques (résonance plasmon de surface) à la longueur d'onde de transfert des ions Tb^{3+} aux ions Yb^{3+} (~ 480 nm). De plus, ce réseau pourrait également augmenter directement l'absorption dans le wafer du silicium par diffusion de la lumière par les nanostructures métalliques dans la zone active.

Ce chapitre sera consacré à l'apport des réseaux de nano-objets métalliques (ou de la plasmonique) aux cellules solaires. Dans la première partie du chapitre, nous décrirons les propriétés fondamentales liées à la réponse optique de nanoparticules métalliques tout en faisant un bref état de l'art sur les applications des nanoparticules métalliques dans les cellules solaires. Nous présenterons le type de réseau de nano-objets choisi pour cette étude, leur réalisation et l'influence de l'épaisseur des nano-objets sur leurs propriétés optiques.

Ensuite, dans la seconde partie, seront présentés les résultats de simulation de ces nano-objets par la méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel pour confirmer les résultats expérimentaux et déterminer le réseau idéal.

Enfin, nous terminerons ce chapitre avec l'application d'une couche DC à la surface de nos cellules solaires et la faisabilité de l'association de cette matrice avec des réseaux de nano-objets métalliques.

4.1. Apport des nanoparticules métalliques aux cellules solaires

Les cellules solaires les plus efficaces produites aujourd'hui utilisent l'optimisation du piégeage de la lumière. Trouver de nouvelles structures ou dispositifs optiques pour piéger la lumière dans les cellules solaires est un véritable défi pour les chercheurs. Parmi les différentes méthodes étudiées actuellement (texturation, réseaux de diffraction, cristaux photoniques, ...) pour améliorer l'absorption de la lumière et donc le rendement de conversion de la cellule, l'utilisation de nanoparticules métalliques semble une voie prometteuse.

En effet, l'interaction entre les nanoparticules et la lumière peut se faire sous la forme de plasmons de surface. Ce sont des ondes électromagnétiques cohérentes et collectives formées par les oscillations d'électrons pratiquement libres à l'interface entre deux matériaux, généralement un métal et un diélectrique. Induire cet effet plasmonique autour de nanoparticules métalliques incorporées dans des diélectriques permet d'améliorer la capture de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, augmentant ainsi l'efficacité de l'absorption. Nous définirons d'abord qu'est-ce qu'un plasmon de surface puis nous ferons un état de l'art de l'apport des nanoparticules métalliques aux cellules solaires.

4.1.1. Plasmon de Surface

4.1.1.1. Résonance Plasmon de surface

L'effet plasmon est l'interaction résonante d'une onde électromagnétique incidente avec les électrons de conduction des atomes métalliques. La condition de résonance de Plasmon de surface (SPR) est établie lorsque la fréquence du faisceau incident correspond à la fréquence de résonance du nuage des électrons du métal. Par conséquent, ce phénomène ne se rencontre que pour des matériaux qui ont des constantes diélectriques positives et imaginaires négatives, telles que les métaux nobles (par exemple, l'argent (Ag) et l'or (Au)) [1].

Le plasmon - polariton de surface est constitué d'excitations électromagnétiques se propageant à l'interface entre un diélectrique et un conducteur, dans lequel la propagation est confinée dans la direction perpendiculaire. Ces ondes de surface électromagnétiques apparaissent lors du couplage des champs électromagnétiques aux oscillations du plasma électronique du conducteur [2]. La figure IV-1 montre la propagation d'un plasmon – polariton de surface à l'interface entre un diélectrique et un métal. [1]

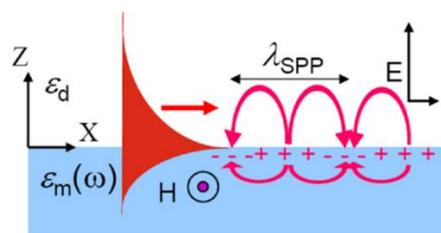


Figure IV-1. Propagation d'un plasmon - polariton de surface

4.1.1.2. Résonance Plasmon de surface localisée

La résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) est une variante de la SPR. En effet, lorsque le métal possède des dimensions très inférieures à la longueur d'onde incidente, la symétrie du nuage électronique résonant diffère de manière significative par rapport au cas classique. Une réponse résonante des nanoparticules peut apparaître à certaines fréquences d'excitation, se caractérisant par une amplification de l'énergie absorbée ainsi que par un champ diffusé particulièrement exalté localement autour de la particule. La LSPR est donc définie comme la résonance des plasmons de surface confinée à une nanostructure métallique beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière éclairée [3].

La figure IV-2 montre la propagation du plasmon sur la surface des nanoparticules. Lorsque de la lumière est envoyée sur des nanoparticules métalliques, les électrons de conduction sont excités par les photons incidents. Le mouvement des charges dans la nanoparticule conduit à une accumulation de charges à la surface de celles-ci. [3]

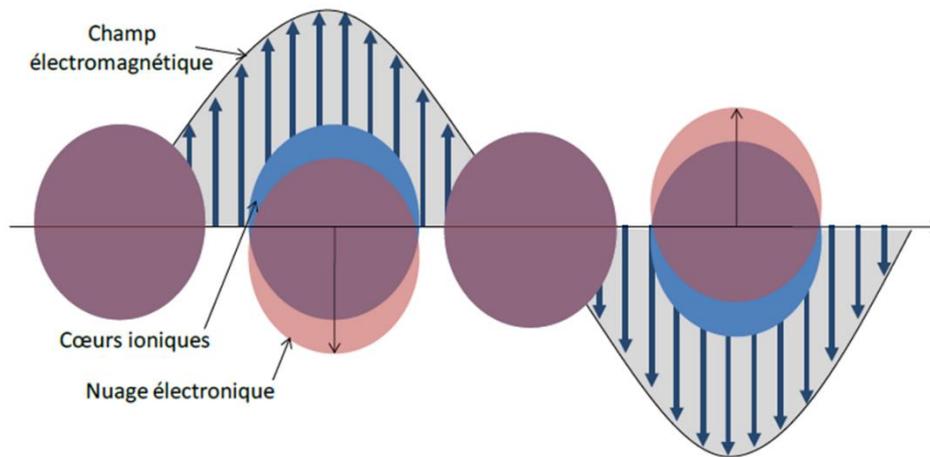


Figure IV-2. Oscillation collective de nanoparticules sphériques

La LSPR est sensible à l'environnement diélectrique et à la géométrie des nanoparticules métalliques. Elle dépend donc de nombreux paramètres dont les quatre les plus cités dans la littérature sont :

- La nature du métal
- La taille
- La forme
- Et le milieu environnant.

4.1.1.2.1. Nature du métal

Généralement, la permittivité relative d'un matériau est un nombre complexe avec une composante imaginaire, qui représente les processus de dissipation que subissent les porteurs de charge pendant leur mouvement dans les matériaux. Lorsque la taille d'une nanoparticule métallique est plus petite que le parcours libre moyen des électrons (diamètre de la sphère = 50 nm pour l'or et l'argent), on peut ignorer l'effet dissipatif et l'effet de diffusion électronique du matériau massif. Dans ce cas, la permittivité relative dépendante de la fréquence du métal peut être exprimée avec le modèle de Drude (Equations IV-1 et IV-2) [4] [5].

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Équation IV-1

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$$

Équation IV-2

où n est la densité volumique des électrons, e la charge d'un électron, m la masse de l'électron et ϵ_0 la permittivité relative de l'espace libre, ω_p est la fréquence plasma du métal ou pulsation plasma de Drude. Le déplacement du nuage d'électrons des noyaux donne lieu à un moment dipolaire dans la particule. La formule de la polarisabilité d'une particule sphérique s'écrit comme suit (Equation IV-3) [6] :

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d}$$

Équation IV-3

où α est la polarisabilité, r le rayon de la particule sphérique, ϵ_d la permittivité relative du diélectrique environnant. Mathématiquement, la polarisabilité tend vers un maximum lorsque le dénominateur de l'équation IV-3 est nul, ce qui correspond à la plus forte réponse optique de la particule (c'est-à-dire l'effet d'extinction de lumière maximum).

Les propriétés résonantes vont apparaître dans des domaines spectraux différents selon la nature du métal. Certains matériaux sont apparus comme particulièrement intéressants du fait de l'apparition de résonances dans le spectre visible (Figure IV-3). Ils permettent de récupérer l'énergie des photons du visible faiblement récupérés par le silicium.

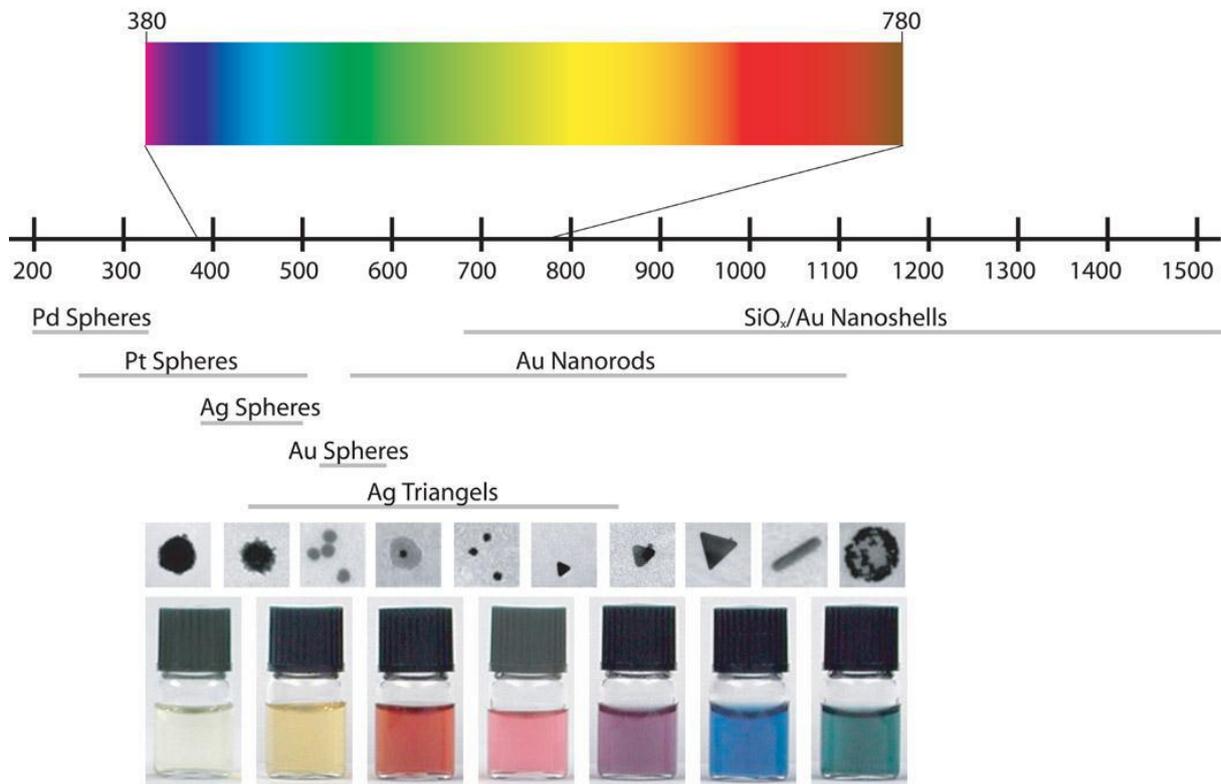


Figure IV-3. Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule, issu de [7]

Pour un verre dont l'indice de réfraction n est égal à 1,5 et $\epsilon_d = n^2 = 2,25$, si des nanoparticules d'or sont noyées dans ce type de substrat, alors la résonance plasmon de surface se produit lorsque $\epsilon_m(\omega) = -4,5$ correspondant à la partie verte du spectre à environ 520 nm. Cela permet d'expliquer pourquoi les colloïdes d'or présentent une couleur rubis rouge (et non doré comme le métal massif) car ils absorbent la lumière verte visible. Michael Faraday a été le premier à observer ce phénomène spectaculaire [8].

Dans la section suivante, nous allons introduire comment la taille et la géométrie dictent la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface des nanoparticules métalliques.

4.1.1.2.2. *La taille*

Lorsque la taille des nanoparticules est beaucoup plus petite que la longueur d'onde incidente, seule l'oscillation dipolaire contribue à la section d'extinction puisque les électrons vibrent de façon cohérente avec la lumière [9]. Cependant, pour des nanoparticules plus grandes, l'approximation dipolaire devient invalide car la lumière ne peut plus polariser les nanoparticules de façon homogène. Dans ce cas, les modes d'ordre élevé tels que le quadrupôle deviennent responsables de l'extinction de la lumière des nanoparticules (Figure IV-4).

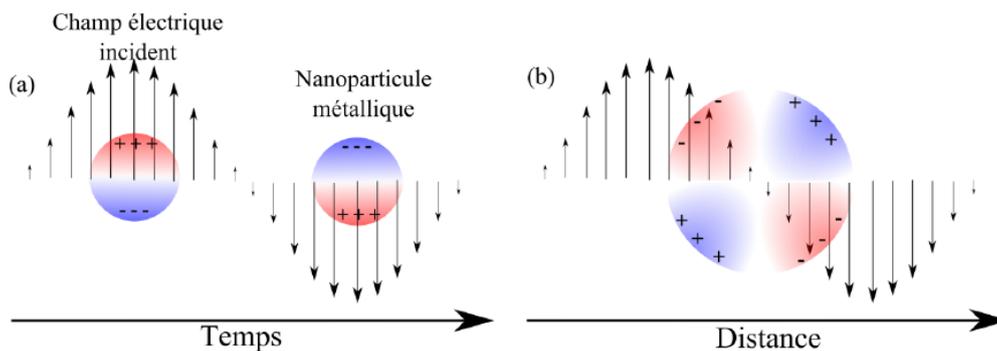


Figure IV-4. Illustration du mode dipolaire (a) et du mode quadrupolaire pour une particule de diamètre élevé

Plus les nanoparticules sont grandes, plus les modes d'ordre élevé sont importants. Normalement, les modes d'ordre élevé ont des énergies inférieures correspondant aux décalages vers le rouge de la position du maximum de la bande d'absorption de la résonance plasmon de surface [10]. La figure IV-5 montre bien le décalage vers le rouge des spectres d'extinction de nanoparticules d'argent lorsque leur taille augmente.

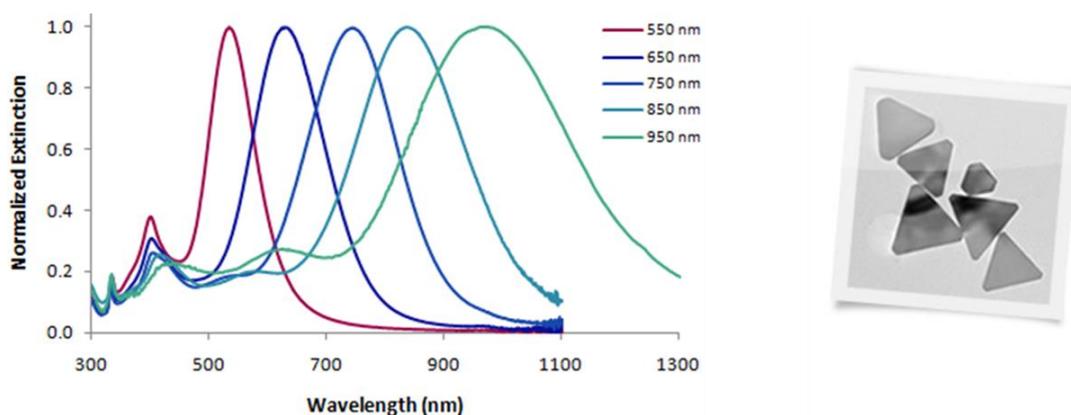


Figure IV-5. Spectre d'extinction de nanotriangles d'argent

Nous allons voir maintenant l'effet de la forme de la nanoparticule métallique sur la résonance plasmon de surface.

4.1.1.2.3. La forme

La résonance de plasmon de surface dépend sensiblement de la forme des nanoparticules. Quand la symétrie d'une nanoparticule se réduit, la distribution de la charge sur la surface peut se traduire non seulement par des modes dipolaires avec des fréquences de résonance différentes, mais aussi par des modes multipolaires d'ordre supérieur. La figure IV-6 montre les spectres d'absorption de nanoparticules d'argent de formes différentes [11]. L'absorption de la résonance plasmon de surface des nanoparticules métalliques se déplace vers le rouge pour la forme nanobâtonnets et nanoprismes par rapport à des nanoparticules sphériques.

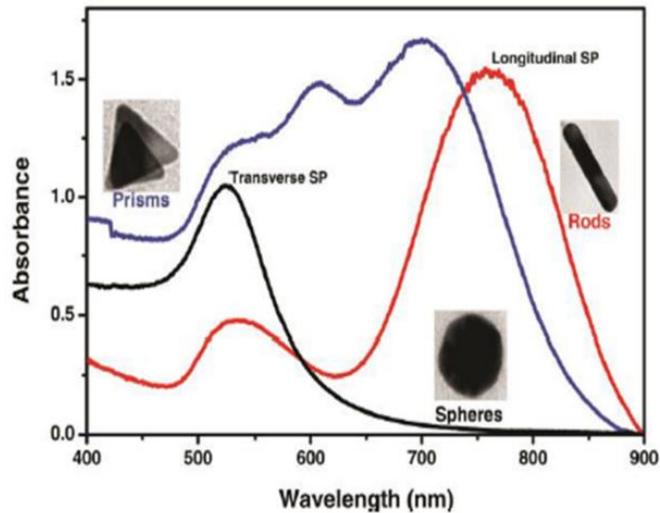


Figure IV-6. Effet de la forme des NPs sur la résonance plasmon de surface

La résonance plasmon de surface est aussi dépendante de l'environnement. Cet effet qui est dû à la variation de la constante diélectrique dans l'équation III-3 est montré dans le paragraphe suivant.

4.1.1.2.4. Milieu environnant

Les interactions à l'origine des résonances plasmons ont principalement lieu au voisinage de l'interface entre la particule et le milieu environnant, l'environnement proche va donc jouer un rôle sur la résonance plasmon. La figure IV-7 montre le décalage vers le rouge des spectres d'absorption de nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre lorsque l'indice de réfraction du milieu augmente [12].

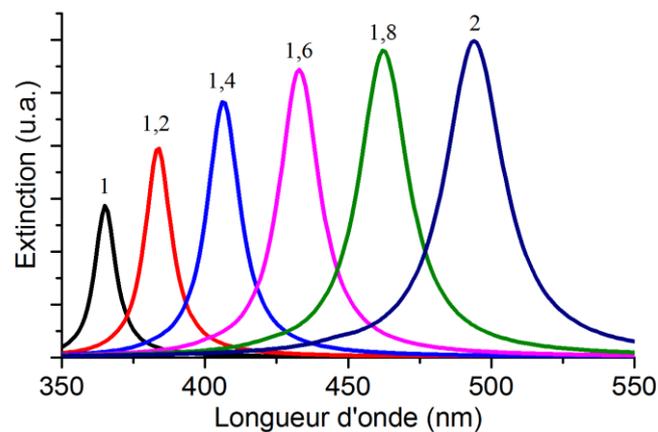


Figure IV-7. Spectres d'extinction théoriques de sphères d'argent de 20 nm de diamètre en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant [12]

Grâce au développement de nombreuses techniques de fabrication de nanoparticules ces dernières années, les études sur les nanoparticules pouvant améliorer le piégeage de la lumière dans une cellule solaire et donc

ses propriétés électriques via la résonance plasmon de surface, est devenu un sujet populaire dans les applications de cellules solaires comme le montre l'état de l'art présenté dans le paragraphe suivant.

4.1.2. Etat de l'art

L'augmentation de l'absorption de la lumière dans une couche mince de silicium à l'aide de nanoparticules métalliques a été étudiée pour la première fois par Stuart et Hall dès 1996 [13-14]. Dans leur première étude [13], les auteurs forment un réseau de nanoparticules métalliques en face avant d'un photodétecteur afin de coupler la lumière incidente avec les modes guidés de la structure. Ils obtiennent un gain significatif du photocourant dans l'infrarouge proche. Les auteurs présentent déjà cette technique comme une méthode applicable du domaine du visible jusqu'à l'infrarouge pour toutes sortes de configurations et potentiellement pour des incidences obliques de la lumière.

Mais il faudra attendre plus de dix ans, lors de l'émergence des travaux sur des dispositifs en couches minces, pour que l'utilisation de nanoparticules métalliques dans des cellules solaires devienne un domaine de recherche. Les premiers articles concernaient des cellules en silicium monocristallin [15-16], en silicium amorphe [17-18], à puits quantiques [19] et à base de GaAs [20] et les auteurs observaient à chaque fois une amélioration de la densité de courant.

Depuis lors, la plasmonique constitue une branche très active pour le piégeage de la lumière comme en témoigne la parution très importante d'articles et la parution régulière d'articles de revue [21-29]. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'utilisation de la plasmonique pour des cellules à base de silicium.

Le coefficient d'absorption lumineuse de la cellule solaire c-Si montre que la cellule solaire à base de silicium doit être supérieure à 1 cm d'épaisseur pour absorber des photons à une longueur d'onde de 1000 nm. L'épaisseur des cellules solaires a une influence majeure sur l'efficacité des cellules solaires puisque l'épaisseur détermine combien de photons peuvent être absorbés par la cellule solaire pour produire de l'électricité.

L'existence de résonances plasmoniques de surface sur les nanoparticules métalliques permet d'améliorer les propriétés électriques des cellules solaires à base de silicium. Selon la position des nanoparticules métalliques, il existe au moins trois façons d'augmenter la longueur du trajet lumineux dans les cellules solaires tout en maintenant leur épaisseur physique constante [21] – (Figure IV-8). La figure IV-8 (a) consiste à la diffusion de la lumière par les nanoparticules tandis que ces nanoparticules créent un confinement du champ électrique autour d'elle quand elles sont incorporées dans la couche active d'une cellule (Figure IV-8 (b)). La figure IV-8 (c) montre la création d'un plasmon de surface entre l'électrode de la face arrière et la zone active.

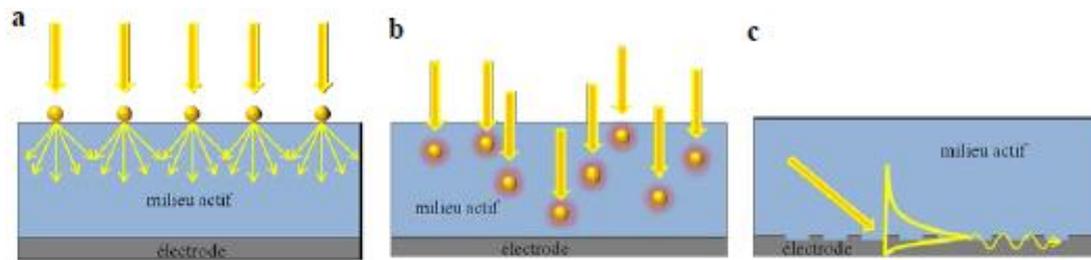


Figure IV-8. L'effet plasmonique correspondant aux différents types de déposition des nanoparticules métalliques (a) par la diffusion de la lumière (b) ou le confinement du champ électrique autour des nanoparticules (c) ou par le couplage par l'intermédiaire d'une surface structurée

La première approche consiste à déposer des nanoparticules métalliques sur la surface supérieure de la cellule solaire, le mécanisme mis en avant est celui de la diffusion de la lumière dans la couche active par le biais de nanostructures métalliques agissant comme des dipôles. Cette approche s'appuie sur des nanoparticules ou des nanostructures métalliques plutôt de dimension importante. La section efficace de diffusion d'une nanoparticule métallique augmente rapidement avec son diamètre [30] et atteint un maximum à l'excitation de la résonance plasmon de surface.

La deuxième approche est basée sur la forte augmentation du champ électromagnétique à proximité des nanoparticules métalliques de petite taille lorsqu'elles sont irradiées par une lumière de longueur d'onde proche de la longueur d'onde d'excitation de la résonance plasmon. Les nanoparticules métalliques doivent être proches de la jonction $n^+ - p$ car les plasmons de surface localisés sont des excitations fortement localisées à la surface de nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres. Ces nanoparticules agissent alors comme des nano antennes qui confinent spatialement le champ électrique autour d'elles à des échelles bien inférieures à la longueur d'onde d'excitation.

La troisième façon d'appliquer les nanoparticules métalliques sur les cellules solaires est de les placer à l'intérieur de la cellule solaire. Ils peuvent alors être traités comme des structures texturées sur le fond pour diffuser la lumière incidente à des angles différents. Le but de cette structuration est de coupler la lumière incidente avec les modes de type plasmons - polaritons de surface confinés le long de l'interface métal/semi-conducteur et/ou les modes guidés de type photoniques présents dans la couche absorbante.

Selon les recherches d'Atwater *et al.*, le dépôt de nanoparticules métalliques sur la surface supérieure de la cellule solaire permet d'optimiser l'efficacité des cellules solaires [21]. Nous allons donc uniquement discuter du dépôt de nano-objets métalliques en face avant, qui est la voie envisagée pour le projet GENESE. Les premiers travaux menés par Kylie Catchpole [31] et son groupe ont confirmé que les nanoparticules d'argent déposées sur la face avant pouvaient améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de silicium.

Il a été montré dans la première partie de ce chapitre que la résonance plasmon dépendait de nombreux facteurs, comme la nature du matériau métallique (argent, or, aluminium,...), la forme des nanoparticules métalliques (sphères, hémisphères, bâtonnets, ovoïdes,...), les paramètres opto-géométriques de ces particules (densité surfacique, taille), la longueur d'onde, la polarisation de la lumière, l'angle d'incidence de

la source lumineuse et bien sûr la position des particules dans la couche ou dans l'empilement de couches considérées.

En ce qui concerne la nature du matériau des nanoparticules appliqués sur les cellules solaires c-Si, elles doivent avoir des résonances plasmon dans le domaine UV-Visible. En effet, l'absorption des cellules solaires c-Si se produit entre 300 nm et 1100 nm en longueur d'onde. Une cellule solaire c-Si a un coefficient d'absorption plus élevé à des grandes longueurs d'onde par rapport aux courtes longueurs d'onde. Par conséquent, les nanoparticules avec une longueur d'onde de résonance dans l'UV-Visible améliorent davantage les propriétés électriques des cellules solaires. Les matériaux conventionnels pour l'application des nanoparticules sont l'alumine (Al), l'argent (Ag) et l'or (Au) car ils ont respectivement des résonances plasmoniques à 155 nm, 350 nm et 480 nm lorsqu'ils sont dans l'air [32].

Les nanoparticules qui ont des résonances plasmon proches de la plage des ultraviolets, sont généralement appliquées sur silicium amorphe et sur du silicium polycristallin [33].

Après avoir montré que les nanoparticules d'argent (Ag) pouvaient améliorer l'efficacité des cellules solaires en augmentant la longueur du trajet optique, le groupe de Catchpole *et al.* ont également étudié l'effet de la forme des nanoparticules et de la nature du matériau sur l'efficacité des cellules solaires [31]. Leurs résultats montrent que les nanoparticules d'Ag diffusent plus dans les cellules solaires que les nanoparticules d'Au. Ainsi, les cellules avec des nanoparticules d'Ag ont une meilleure efficacité que celles avec des nanoparticules d'Au, d'où, notre choix de travailler avec des nano-objets d'argent.

Les résonances plasmon des nanoparticules d'Ag peuvent être décalées vers le rouge de manière contrôlée sur toute la gamme spectrale de 380 à 1500 nm en modifiant la matrice environnante, la taille, la forme et l'indice de réfraction du milieu environnant [21]. L'optimisation de la longueur d'onde de résonance revient à augmenter la diffusion des nanoparticules.

Sur la base des recherches du groupe de Catchpole, la lumière diffusée par les nanoparticules est également affectée par la distance entre chacun d'eux et la forme des nanoparticules. Leurs résultats montrent que des nanoparticules avec une forme hémisphérique ont une meilleure amélioration de l'efficacité par rapport aux nanoparticules avec d'autres formes, comme les cylindres ou les sphères parfaites. Mais ces résultats dépendent aussi des procédés de fabrication. Un hémisphère est la forme de nanoparticules le plus couramment utilisé dans les expériences de recherche, car c'est la forme la plus facile à fabriquer sur les cellules solaires.

Cependant, un hémisphère n'est plus considéré comme la forme optimale des nanoparticules pour générer la résonance plasmonique de surface dans ces cellules. En 2012, A. Bottomly *et al.* ont publié leurs recherches sur des nanoparticules cubiques et discuté des propriétés optiques de celles-ci sur des substrats de silicium [34]. Leurs résultats ont montré que les nanoparticules cubiques sont capables de générer des champs

électriques locaux plus intenses que les nanoparticules sphériques [34]. Puisque l'intensité accrue du champ électrique autour des nanoparticules est l'une des nombreuses caractéristiques de la nanotechnologie plasmonique sur les cellules solaires c-Si, le dépôt de nanoparticules cubiques donnera une meilleure amélioration de l'efficacité des cellules que le dépôt de nanoparticules sphériques. Les nanoparticules cubiques en argent synthétisés par un procédé chimique sont limitées à une longueur de bord de 110 nm. Au-delà de cette limite, les nanoparticules perdent la plupart du temps leur forme cubique.

Cet état de l'art sur l'application des plasmons de surface des nanoparticules métalliques dans le domaine photovoltaïque a montré que leur application semblait très prometteuse en termes d'amélioration des rendements de conversion des cellules solaires mais certaines précautions sont à prendre. En effet le dépôt de nanoparticules à la surface d'une cellule solaire entraîne une diminution de la surface insolée. C'est l'effet d'ombrage. Un taux d'ombrage élevé peut engendrer une diminution du rendement de conversion de la cellule solaire. Nous évoquerons dans la partie suivante selon la littérature les taux de couverture appropriés pour l'application sur une cellule solaire.

4.1.3. Taux d'occupation des nanoparticules métalliques sur une cellule solaire

Xiao-Yu Wang *et al.*, [35], ont étudié l'influence du taux de recouvrement des nanoparticules d'argent à la surface de la cellule solaire (Figure IV-9) sur les paramètres électriques de leurs cellules. Ils ont attribué l'amélioration des performances électriques des cellules solaires à la dispersion de la LSPR des nanoparticules d'Ag. Ils ont également montré, dans leur article, que c'est pour un taux de recouvrement compris entre 8-12 % que les performances des cellules solaires sont les meilleures (Figure IV-10).

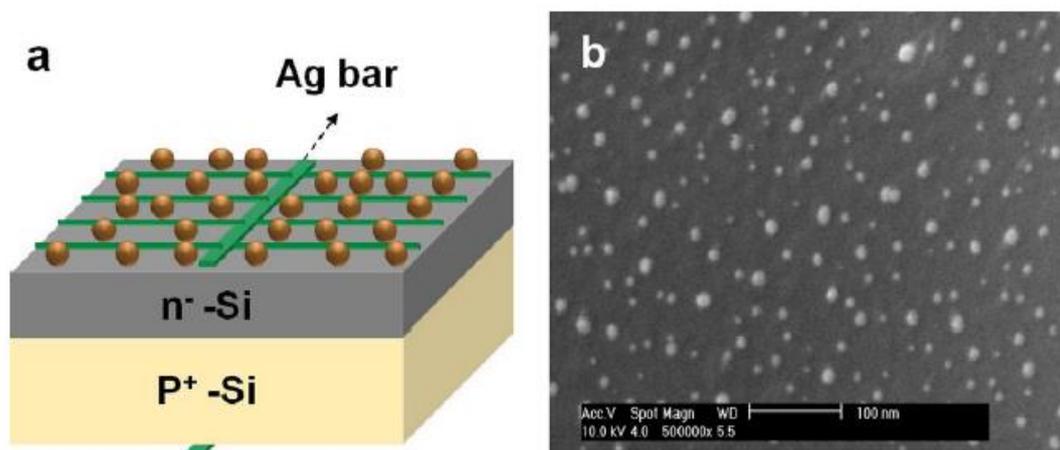


Figure IV-9. Illustration d'une cellule solaire avec des Ag NPs sur la face avant [35]

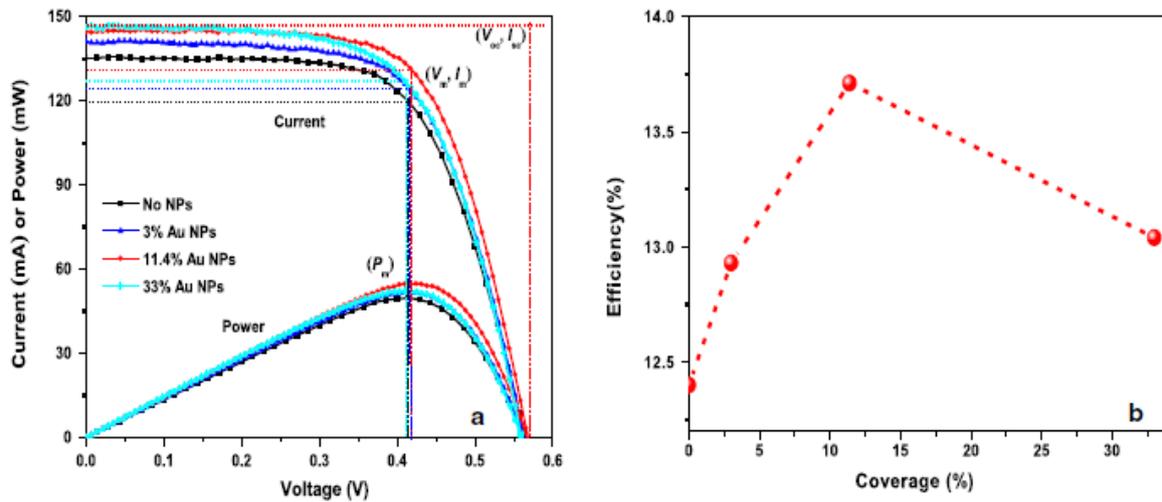


Figure IV-10. Paramètres électriques de cellules solaires avec des Ag [35]

La lumière peut être diffusée ou absorbée par les nanoparticules métalliques. Par conséquent, les réseaux de nanoparticules métalliques doivent être bien conçus pour maximiser la dispersion et pour minimiser l'absorption à travers la gamme de longueurs d'onde d'intérêt dans les cellules solaires. Les nanoparticules d'argent sont couramment utilisées en raison de leur section efficace transversale de diffusion large dans le visible et le proche infrarouge [31].

Nous avons, donc pour nos expériences, cherché une technique de fabrication nous permettant d'obtenir un taux de recouvrement compris entre 8 et 11%. Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire la méthode de fabrication de nos réseaux de nanostructures métalliques et nous présenterons les résultats des mesures de réflectance de ces réseaux sur un substrat de silicium.

4.2. Fabrication d'un réseau de nanoprismes d'argent

Pour fabriquer nos réseaux de nanoprismes d'argent, nous avons utilisé la technique de lithographie par les nanosphères (technique présentée en détail dans le chapitre II et dont les étapes sont rappelées à la figure IV-11). Cette technique est considérée comme une technique peu coûteuse et reproductible. De plus, elle permet d'obtenir des réseaux de nano-objets métalliques homogènes sur des échantillons de grande taille.

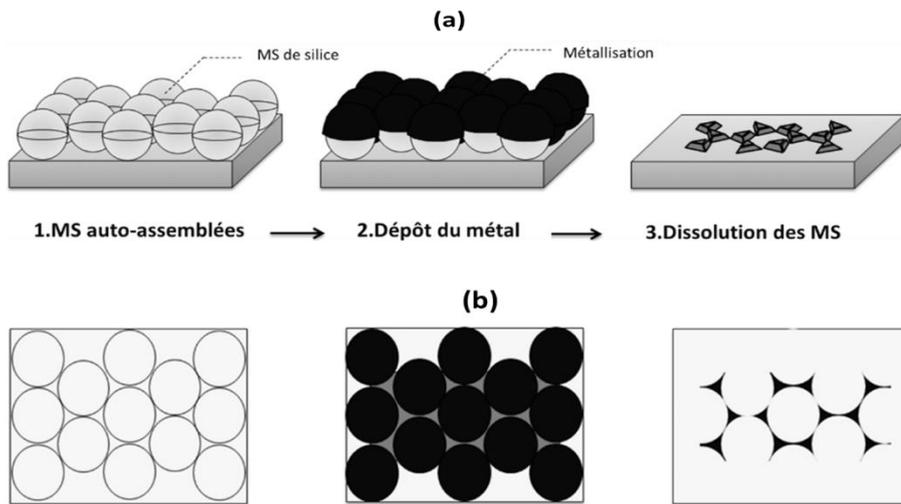


Figure IV-11. Schéma du principe de la fabrication des nanoprismes d'argent (a) vue de coupe et (b) vue de dessus

4.2.1. Formation d'une monocouche de microsphère de silice

Les monocouches auto-assemblées ont été obtenues par compression des microparticules de silice suspendues à l'interface air / eau suivies d'un transfert ultérieur du film mince sur un substrat de silicium. Ces monocouches servent de masque de lithographie, ce sont les mêmes types de couches que celles utilisées pour la texturation du substrat. Cette méthode d'auto-assemblage permet de fabriquer des masques colloïdaux de qualité supérieure par rapport à ceux produits par d'autres techniques (dip-coating, spin-coating...etc.).

Lorsque le solvant s'évapore, les microsphères s'organisent en motif hexagonal étroitement compact sur le substrat (Figure IV-12).

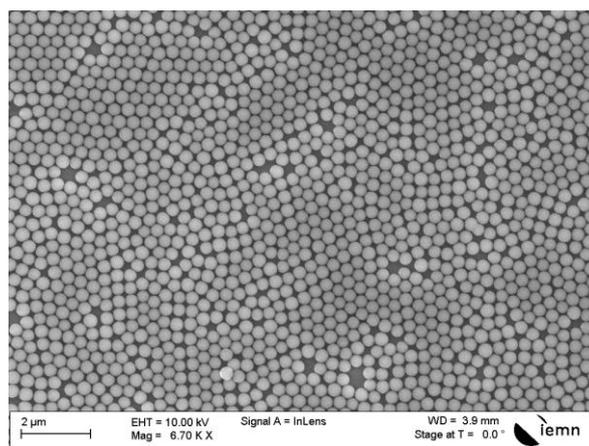


Figure IV-12. Auto-assemblage de MS de silice de diamètre 400 nm

4.2.2. Réseau de nanoprismes d'argent

4.2.2.1. Métallisation à travers les microsphères de silice

Pour la fabrication des plots d'argent, le métal est déposé par évaporation sur le substrat recouvert des microsphères de silice (Figure IV-13).

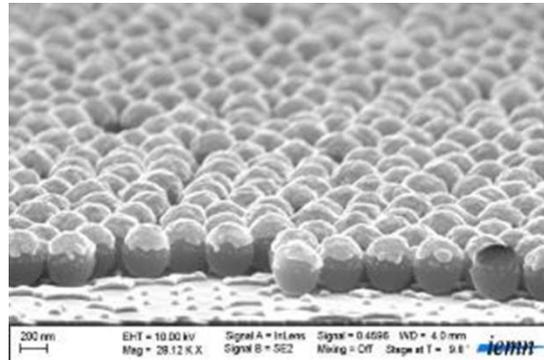


Figure IV-13. Réseau de microsphères de diamètre 880 nm métallisé avec une couche d'épaisseur 20 nm

Lors de la métallisation, le métal se dépose au sommet des microsphères et dans les interstices entre les sphères. Par conséquent, en enlevant le masque, des nanoprismes à base triangulaire sont obtenus (Figure IV-14). Le lift-off du masque se fait dans une solution d'isopropanol, de dichlorométhane ou de remover PG.

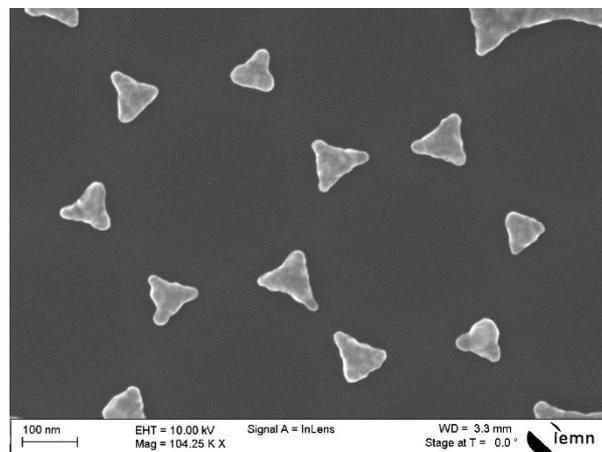


Figure IV-14. Réseau de nanoprismes d'Ag d'épaisseur 30 nm obtenu sur des microsphères de silice de 400 nm de diamètre

La hauteur des nanoprismes peut être contrôlée par la quantité de métal déposé. Les dimensions des nanoprismes sont dépendants des dimensions des microsphères de silice de diamètre D .

Dans la section suivante, nous allons calculer les différents paramètres géométriques du réseau métallique (taux de remplissage, taille des nanoprismes, distance entre nanoprismes).

4.2.2.2. Taux d'occupation des nano-objets d'argent

Nous avons calculé le taux de recouvrement théorique du réseau de nanoprismes d'argent obtenu par la technique de lithographie par les microsphères (forme hexagonale compacte, Figure IV-15). Un plot d'argent est obtenu par métallisation de l'espace vide entre trois microsphères. Le calcul du taux de recouvrement revient à déterminer la surface occupée par les interstices formés par les microsphères sur une surface.

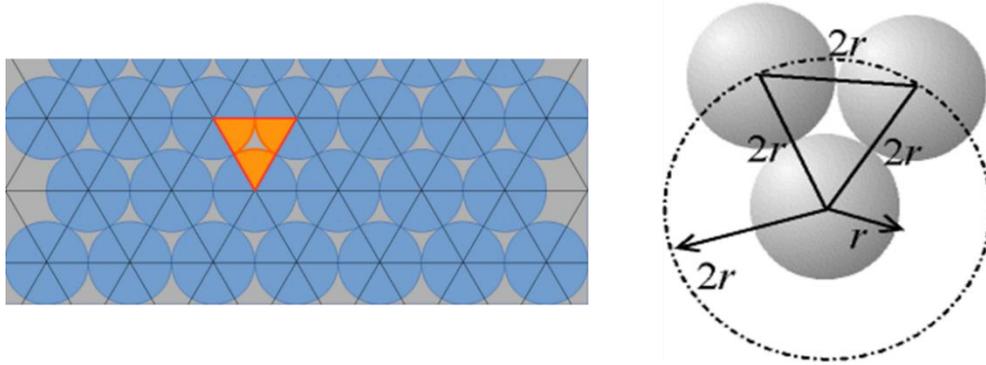


Figure IV-15. Schéma du réseau hexagonal obtenu par la technique de lithographie par les microsphères

Le calcul est présenté ci-dessous (Equation IV-4).

$$A_{\text{Triangle}} = (2R)^2 \frac{\sqrt{3}}{4} = \sqrt{3}R^2$$

$$A_{\text{cercles}} = 3 * \frac{R^2 \alpha}{2} \quad \text{avec} \quad \alpha = 60^\circ = \frac{\pi}{3}$$

$$A_{\text{cercles}} = \pi R^2$$

$$\text{Taux de recouvrement}(\gamma) = \frac{A_{\text{Triangle}} - \frac{A_{\text{cercles}}}{2}}{A_{\text{Triangle}}} = \frac{\sqrt{3}R^2 - \frac{\pi}{2}R^2}{\sqrt{3}R^2} = 9\%$$

Équation IV-4

Le taux de recouvrement théorique est égal à 9% de la surface des cellules solaires. Il est constant et indépendant du diamètre des microsphères (D). Pour avoir le meilleur piégeage de la lumière pour une cellule solaire avec les nanoparticules métalliques, ce taux doit être compris entre 8 et 11% d'après Xiao-Yu Wang *et al.* [35]. La technique de lithographie à travers les microsphères utilisée dans notre étude permet d'obtenir cette configuration.

La technique Langmuir-Blodgett est une méthode très sensible. La surface de l'eau doit être extrêmement stable pour conserver un auto-assemblage parfait. Pour cela, la qualité du réseau des nano-objets dépendra de tension de surface lors du dépôt. Comme on peut le voir sur l'isotherme ci-dessous (Figure IV-16), la tension de surface à choisir se situe au niveau du point d'inflexion de la courbe, en-dessous, nous avons un film non compact, au-dessus, une deuxième couche commence à se former. Pour un écart de +/- 0.5 mN/m

de tension de surface lors du retrait de l'échantillon, on peut obtenir un film totalement compact comme on peut obtenir un début d'une seconde couche.

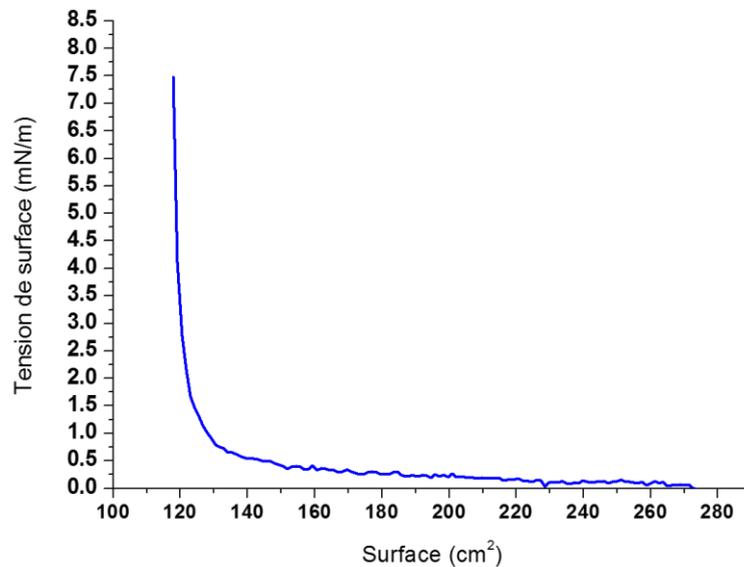


Figure IV-16. Exemple d'un isotherme de dépôt de microsphères de silice de diamètre 1554 nm

Un exemple d'un bon dépôt Langmuir-Blodgett donne un taux de recouvrement de 10.9% pour le réseau de nano-objets obtenus à travers des microsphères de diamètre 880 nm (Figure IV-17).

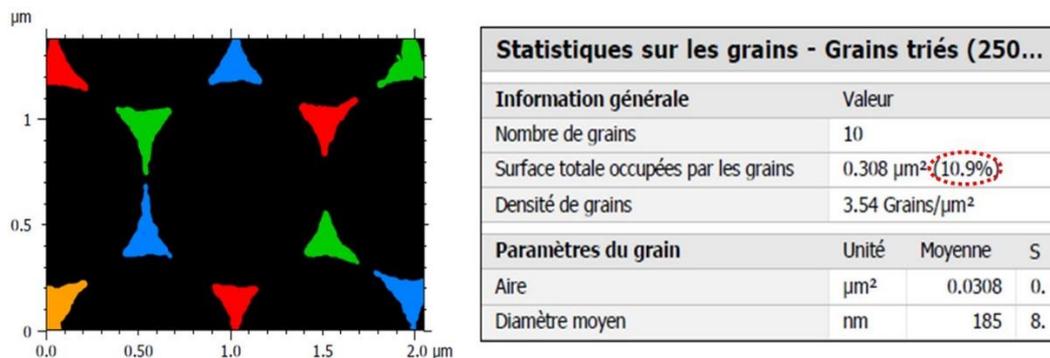


Figure IV-17. Image MEB binarisée avec le logiciel MoutainsMap d'un réseau de nanoparticules d'Ag (D=880 nm)

Après la présentation du taux d'occupation des nano-objets sur la surface d'une cellule, nous verrons dans le paragraphe suivant les paramètres géométriques du réseau des nanoprismes.

4.2.2.3. Paramètres du réseau des nano-objets métalliques

Comme on le verra dans la deuxième partie de ce chapitre, les paramètres géométriques des réseaux de nanoprismes vont influencer sur leurs propriétés optiques. Nous avons donc déterminé, en utilisant l'article de l'article de John C. Hulteen *et al.* [36], les paramètres géométriques suivants :

- La distance interparticules D_{ip}
- La hauteur du triangle interne a

Ces paramètres dépendent du diamètre de la microsphère de silice. La figure IV-18 (a) représente schématiquement une vue de dessus d'un substrat sur lequel est déposé un auto-assemblage de microsphères. Les interstices triangulaires sont indiqués en rouge. La figure IV-18 (b) représente le réseau obtenu et un agrandissement du schéma est réalisé pour définir les deux paramètres a et D_{ip} .

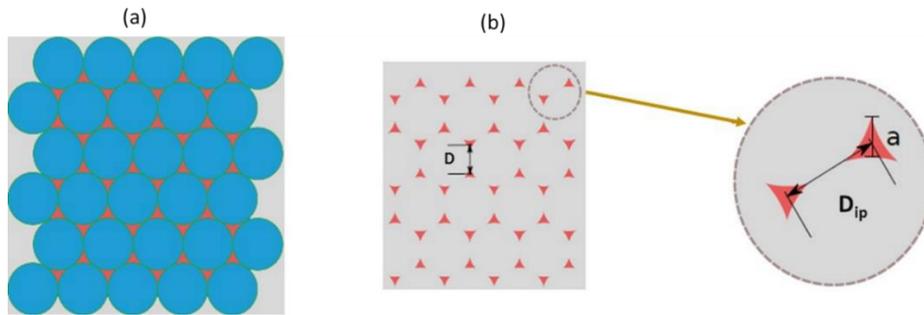


Figure IV-18. Illustration d'un motif du réseau fabriqué avec la technique de la lithographie par les microsphères

La bissectrice des nanoparticules triangulaires, a , et l'espacement des interparticules, D_{ip} , est définie en fonction du diamètre de la microsphère comme suit (Equations 5 et 6) :

$$D_{ip} = \frac{1}{\sqrt{3}} * D = 0.577 * D$$

Équation IV-5

$$a = \frac{3}{2} (\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}}) * D = 0.233 * D$$

Équation IV-6

A titre d'exemple, nous avons comparé pour différentes tailles de microsphères (236, 300, 400, 676, 880 et 1550 nm), les distances interparticules D_{ip} théoriques et expérimentales (Figure IV-19).

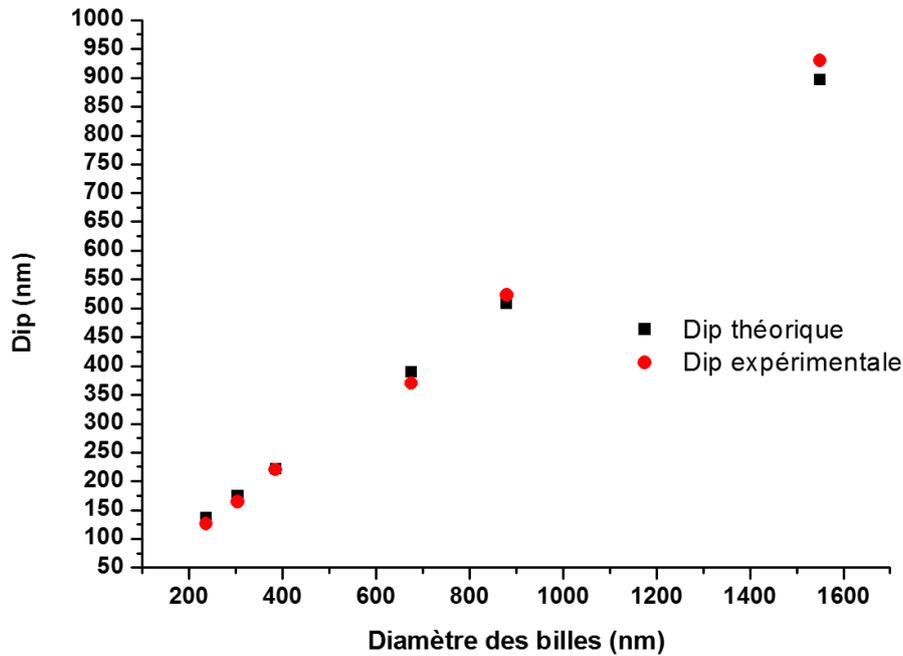


Figure IV-19. Représentation graphique de l'écart entre les valeurs de Dip théoriques et Dip expérimentales

Entre les distances interparticules expérimentales et théoriques, l'écart reste faible. Les assemblages de microsphères de silice étaient donc bien compacts. La technique Langmuir-Blodgett a donc bien été optimisée.

Après l'optimisation du dépôt des microsphères de silice, la deuxième partie de nos travaux a été consacrée au choix du solvant pour le lift-off des microsphères et à l'optimisation de l'épaisseur de métal déposé.

4.2.3. Contrôle du lift-off des microsphères de silice

Lors des premiers tests de fabrication des réseaux de nanoprismes d'argent, nous avons utilisé un lift-off où les microsphères de silice ont été dissoutes en utilisant une solution aqueuse de HF dilué. Nous avons obtenu un mélange de nanoprismes et de demi-coques métalliques intactes appelées dans la littérature AgFON (Ag Film On Nanosphere).

La figure IV-20 montre des exemples de demi-coquilles de différentes tailles. La morphologie des coquilles varie avec l'épaisseur du métal déposé. Les demi-coquilles d'Ag issus d'une métallisation d'épaisseur supérieure à 20 nm ne présentent pas de petits pores dans la coquille.

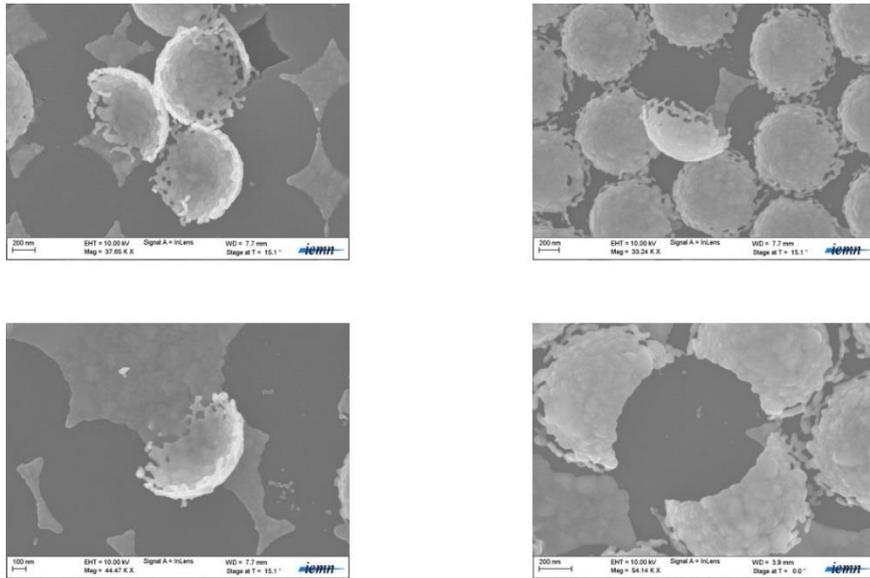


Figure IV-20. Coque métallique au-dessus des MS de silice

Par la suite, nous avons utilisé pour le lift-off des microsphères de silice deux solvants : soit le dichlorométhane, soit le remover PG (N-méthyl-2-pyrrolidone) placé dans un bain d'ultrason. Le remover PG est habituellement utilisé pour le lift-off des résines sur des substrats Si, SiO₂ ou GaAs. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le remover PG. A la fin, l'échantillon est rincé avec de l'isopropanol et séché sous azote.

Après l'optimisation du lift-off des microsphères de silice, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de l'épaisseur de métal déposé.

4.2.4. Optimisation de l'épaisseur de métal déposé

L'étude sur l'influence de l'épaisseur de métal déposé sur le silicium pour la formation de réseaux de nanoprismes a été réalisée avec des microsphères de silice de 880 nm de diamètre. Nous avons déposé par évaporation différentes épaisseurs d'argent : 5, 10, 15, 20 et 30 nm afin de déterminer l'épaisseur minimale nécessaire à l'obtention d'un nanoprisme composé d'un film compact d'argent entre les interstices des microsphères. Avec les images MEB (Figure IV-21), pour une épaisseur de métallisation de 5 nm, nous avons des nanoparticules plus ou moins sphériques entre les microsphères de silice.

La formation du film métallique commence à partir d'une épaisseur de 10 nm, le film est plus compact pour 15 nm et à partir de 20 nm, nous avons un plot d'argent entièrement formé.

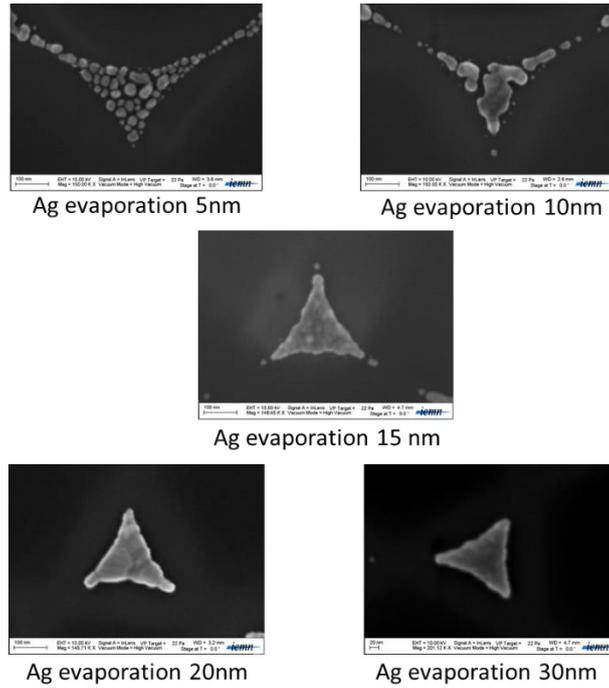


Figure IV-21. Images MEB des différentes épaisseurs de métallisation

Dans ce travail, nous avons donc démontré que pour former des nano-objets d'argent compacts et homogènes, il fallait déposer une couche de métal dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 20 nm. D'après la littérature si l'épaisseur du métal atteint la moitié du diamètre d'une particule individuelle, elle conduit à la formation de pyramides tétraédriques organisées selon un modèle hexagonal [37].

Par contre, si elle dépasse la moitié du diamètre d'une microsphère seule (Figure IV-22), on obtient une formation de film métallique en demi-coque sur tout le substrat de silicium comme le montre la figure 22 [38]. Ce type de nanostructures (qui ressemblent beaucoup à celles obtenues lors du lift-off des microsphères de silice avec du HF) sont destinées à d'autres applications que le solaire telles que des capteurs.

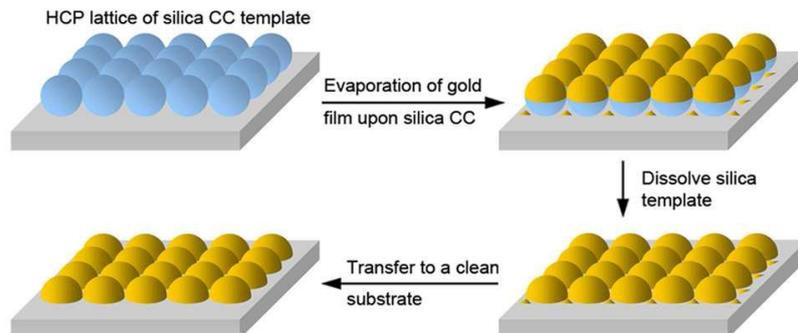


Figure IV-22. Représentation schématique du procédé de fabrication d'un réseau 3D de nano-coques métalliques [38]

Dans l'étape suivante, nous nous sommes intéressés à la fabrication de ces nano-objets métalliques sur des surfaces de silicium texturées.

4.2.5. Fabrication des nano-objets d'argent sur les nanostructures de silicium

Dans l'objectif de l'application de nos nano-objets d'argent sur des cellules solaires avec des nanostructures à nanocônes et à nanopiliers, nous avons testé la fabrication sur ces deux nanostructures. Malheureusement, on s'est aperçu que le dépôt des microsphères de petits diamètres (300, 236 nm) n'a pas été possible. Les microsphères se déposent sur la surface entre les nanocônes et les nanopiliers. Il faut utiliser pour ces dépôts, des microsphères de silice de diamètre plus grand que celles utilisées pour la formation de ces nanostructures elles-mêmes (Figure IV-23).

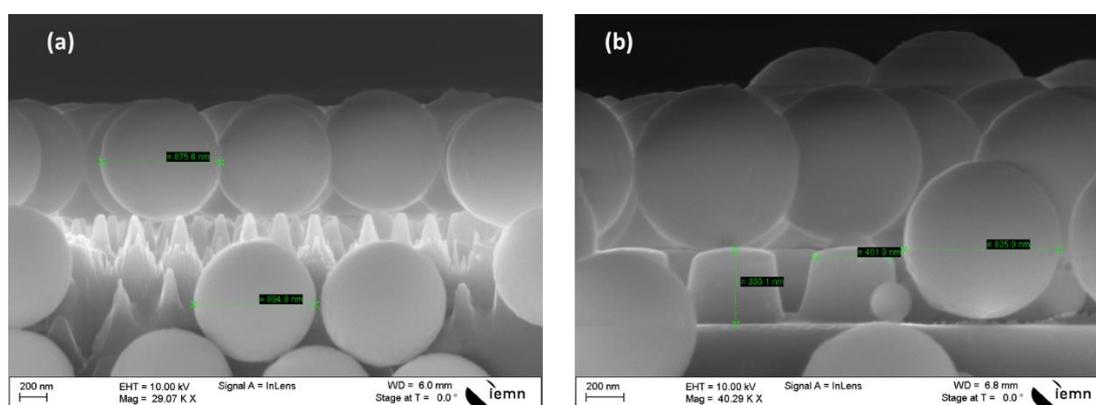


Figure IV-23. Test de dépôt de microsphères de silice sur des nanostructures à NCs (a) et NPs (b)

D'autre part, lorsqu'on dépose ces grandes microsphères sur les nanostructures à nanocônes et à nanopiliers pour fabriquer les nano-objets, les nano-objets fabriqués ne forment pas exactement le réseau sur les surfaces entre les nanostructures. Nous observons sur la figure IV-24, des nano-objets sur les côtés des nanostructures et d'autres entre les nanostructures.

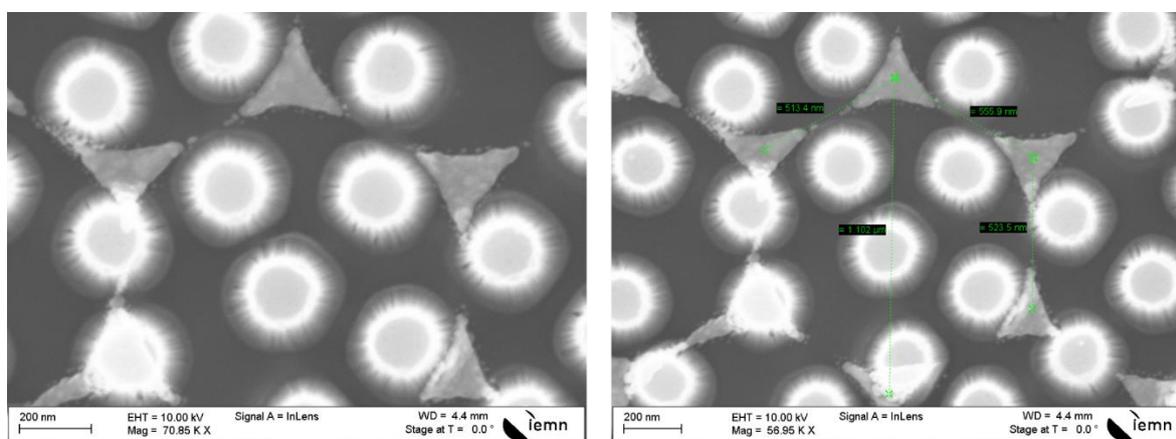


Figure IV-24. Des nano-objets d'argent fabriqués sur des nanostructures de silicium à NCs

Il est donc très difficile de fabriquer des réseaux de nano-objets métalliques sur des nanostructures de silicium. Dans la cadre de l'ANR Genese, une autre voie pour la localisation des nanoparticules d'argent dans les nanostructures est envisagée par implantation ionique (CEMES, Toulouse). Dans la suite de nos travaux, on s'est focalisé sur l'utilisation de ces réseaux métalliques sur du silicium planaire.

Une autre approche (non traitée) consiste à déposer les nanoparticules sur du silicium planaire, d'y ajouter une couche SiN_x ou couche DC qui sera finalement texturée. Mais ceci demande une optimisation de la nanostructuration du SiN_x qui diffère de celle du Si (indice optique différent).

Après l'étape de fabrication, nous avons caractérisé les réseaux de nano-objets d'argent pour différentes épaisseurs en UV-Visible.

4.3. Caractérisation des réseaux de nanoprismes d'argent

La première caractérisation a porté sur des réseaux de nano-objets obtenus à travers des microsphères de 400 nm (Figure IV-25). Les épaisseurs de métallisation de ces échantillons allaient de 30 à 100 nm.

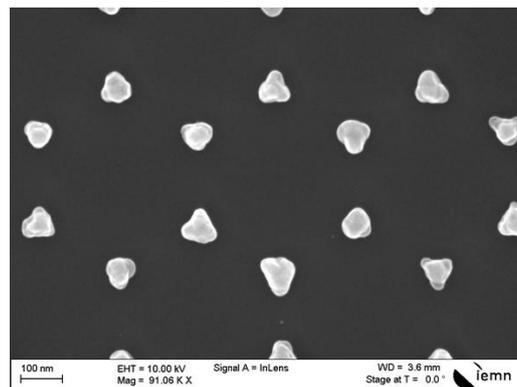


Figure IV-25. Réseau de nanoparticules métalliques à travers des microsphères de silice de diamètre 400 nm

Sur les courbes de réflectance des réseaux de nanoprismes d'argent (Figure IV-26), nous observons une décroissance de la réflectance entre 450 et 550 nm pour des épaisseurs 80, 90 et 100 nm. Cette diminution de la réflectance correspondrait à l'absorption de la résonance plasmon de surface entre 450 et 550 nm.

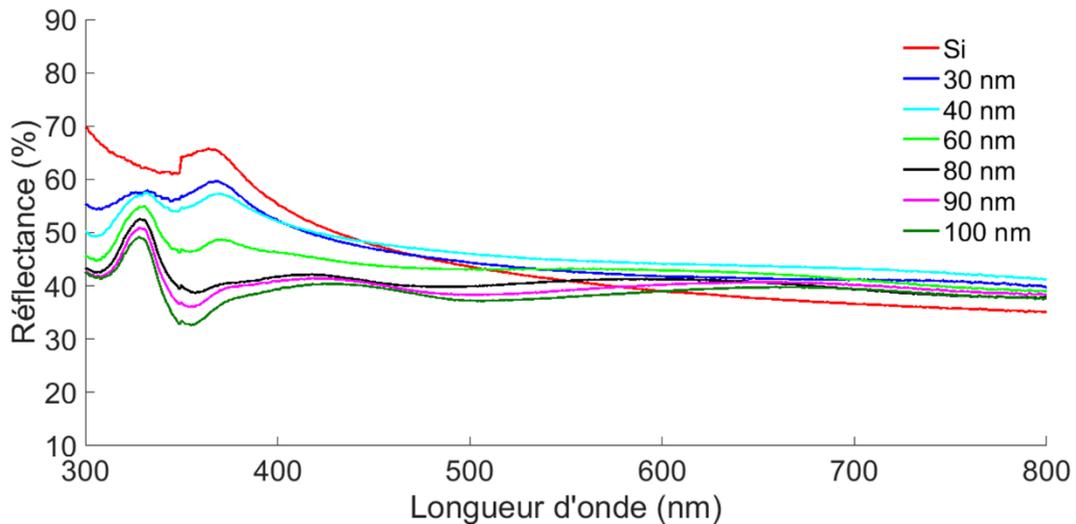


Figure IV-26. Réflectance des nanop-objets d'Ag du réseau 400 nm

Nous avons relevé les longueurs d'onde correspondantes aux minima de réflectance pour les courbes des épaisseurs de métal déposé égales à 80, 90 et 100 nm. Nous avons tracé la courbe de la position du maximum de la bande d'absorption (longueur d'onde) en fonction de l'épaisseur (Figure IV-27).

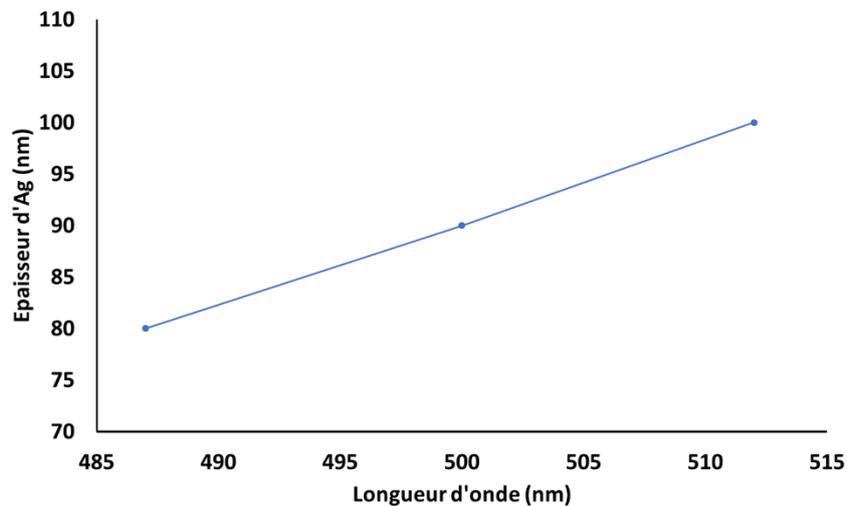


Figure IV-27. Position du pic d'absorption de la résonance plasmon de surface

Lorsque l'épaisseur de métal déposé augmente, la position du maximum de la bande d'absorption de la résonance plasmon de surface est décalée vers le rouge (phénomène observable pour des épaisseurs supérieures ou égales à 80 nm). L'écart est relativement important puisque la position du maximum de la bande d'absorption varie de 30 nm entre une épaisseur de 80 et une épaisseur de 100 nm.

Nous avons ensuite étendu cette étude à deux autres réseaux de nanoprismes d'argent obtenus à partir de microsphères de silice de 300 nm de diamètre et 236 nm. Contrairement au réseau obtenu à partir de microsphères de silice de 400 nm de diamètre, nous avons utilisé des épaisseurs de métal déposé légèrement inférieures : 40, 60 et 80 nm. En effet, une métallisation au-delà de 100 nm semble compromettre la procédure

de lift-off des microsphères. Il y a un début de formation d'un film compact car les interstices sont entièrement remplis (Figure IV-28).

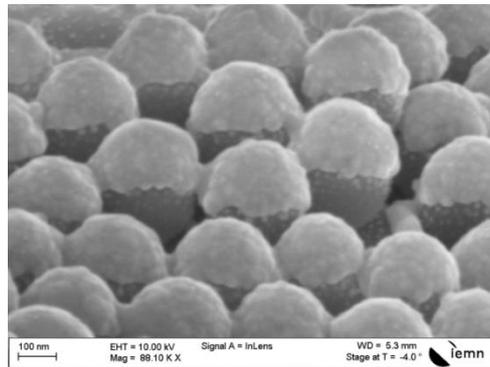


Figure IV-28. Image d'un réseau de microsphères de silice de 300 nm de diamètre sur lequel a été déposée une couche mince d'argent de 80 nm d'épaisseur

Nous avons tracé sur le même graphe (Figure IV-29) les courbes de réflectance des réseaux obtenus à partir de microsphères de silice de 300 nm de diamètre et de 236 nm pour les trois épaisseurs de métallisation 40, 60 et 80 nm.

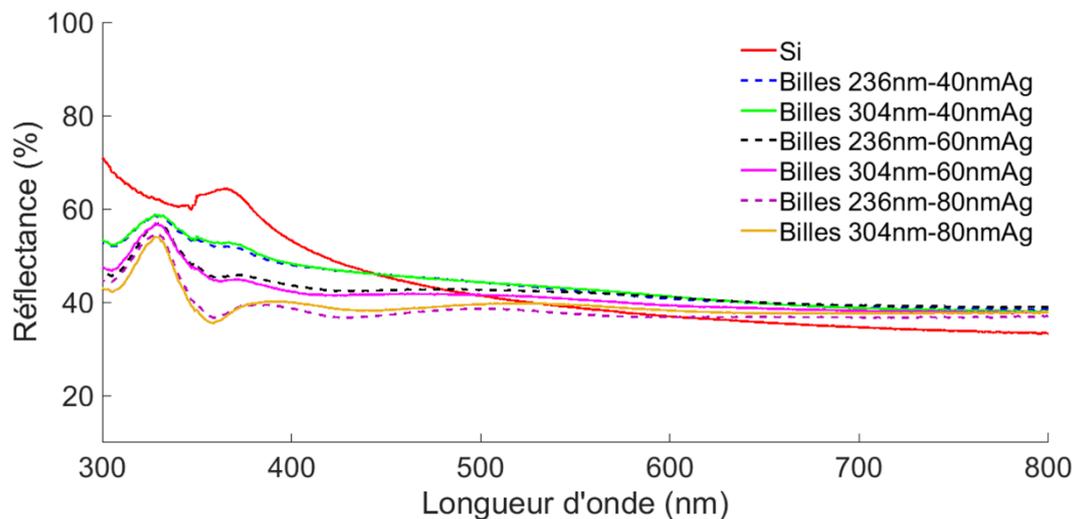


Figure IV-29. Réflectance des réseaux de nano-objets 236 nm et 300 nm pour trois épaisseurs de métallisation

Nous avons relevé pour les réseaux 300 et 236 une baisse de la réflectance dans la bande de longueur d'onde 400-450 nm. Cette baisse est plus importante pour l'épaisseur 80 nm. Nous discuterons plus largement des mesures de la caractérisation en spectroscopie UV-Visible et de l'évolution de la position du maximum de la bande d'absorption de la résonance plasmon de surface avec l'épaisseur de métallisation dans le paragraphe suivant.

4.4. Résultats et discussion

Les spectres de réflectance des réseaux de nanoprismes obtenus à partir de microsphères de silice de 400 nm de diamètre montrent une baisse de la réflectance dans l'intervalle de longueur d'onde 450-550 nm. Tandis que pour des réseaux de nanoprismes obtenus à partir de microsphères de silice de 300 nm de diamètre et 236 nm, la diminution de la réflectance se situe dans l'intervalle de 400-450 nm. Nous avons représenté comme pour le réseau 400, les positions du pic de la résonance plasmon de surface pour les deux réseaux (Figure IV-30).

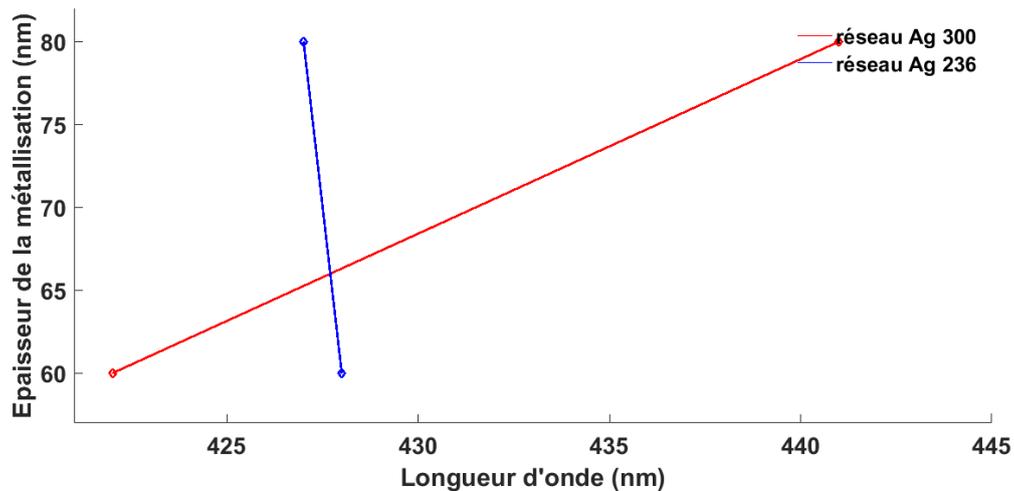


Figure IV-30. Position du pic de la résonance plasmon de surface

D'après la figure IV-30, nous avons un décalage vers le rouge pour les nano-objets du réseau 300 nm en passant de l'épaisseur 60 nm à 80 nm. Tandis que pour les nano-objets du réseau 236, nous avons un léger décalage vers le bleu entre l'épaisseur 60 et 80 nm. Nous pouvons attribuer cette diminution de la réflexion dans la région de longueur d'onde de 300 à 500 nm à la diffusion de la lumière par le biais de nanostructures métalliques agissant comme des dipôles (interaction avec les plasmons de surface).

La diffusion sur la face avant du substrat silicium dépend non seulement de la distance entre particules, mais également de la zone de contact avec le substrat (taille et forme des particules). La diffusion vers l'avant de la lumière dans le substrat augmente lorsque la surface de contact entre les nanoparticules et le substrat diminue [39].

Dans nos travaux, la distance entre les nanoparticules (D_{ip}) pour les réseaux obtenus à partir de microsphères de silice de 400 nm de diamètre, de 300 et de 236 sont 222 nm, 175 nm et 136 nm. Lorsque les distances entre particules d'Ag sont inférieures à la longueur d'onde incidente, l'interaction des particules sera dominée par les effets de champ proche et lorsque les distances entre particules sont plus grandes que la longueur d'onde incidente, seuls les effets de champ lointain peuvent jouer un rôle, comme dans notre cas. [40]

Diminuer ou augmenter la distance séparant les particules peut modifier drastiquement la diffusion. Ce type d'observation a également été démontré théoriquement, à l'aide de calculs FDTD, en considérant un ensemble étroit de nanoparticules métalliques à distances variables [31].

Nous allons étudier dans la deuxième partie de ce chapitre l'influence de ces distances entre particules sur nos réseaux de nanoprismes d'argent avec la modélisation par la méthode FDTD.

4.5. Méthode de calcul et outil numérique

4.5.1. Méthode de calcul

Aujourd'hui, la modélisation par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) est considérée comme l'une des méthodes rigoureuses les plus précises et simples pour modéliser les propriétés antireflets des cellules solaires, en particulier celles contenant des structures plasmoniques. En témoigne le nombre de publications répertoriées sur le site internet SCOPUS en effectuant la recherche par mots clefs « FDTD » : plus de 20000 publications dont 374 consacrées aux cellules solaires. Cette méthode est une méthode de résolution des dérivées partielles. Elle a d'abord été développée en 1966 par Yee puis améliorée par Taflove [41], [42]. Elle est décrite en détail dans le livre de Taflove « Electrodynamics computational: la méthode des différences finies dans le domaine temporel » [43]. Elle a d'abord été développée pour modéliser les ondes radio électromagnétiques (EM). Puis, en raison de son approche rigoureuse et polyvalente, sa popularité n'a pas cessé de croître pour des applications de plus en plus variées, en tenant compte bien évidemment de la capacité des ressources informatiques. En effet, le calcul est intensif mais il permet de modéliser toute structure de forme arbitraire. Yee a développé une approche mathématique pour discrétiser spatialement l'espace de calcul dans ce qui est maintenant connu comme le cube de Yee (Figure IV-31). Le cube de Yee est la cellule unitaire des points de calcul des champs électromagnétiques.

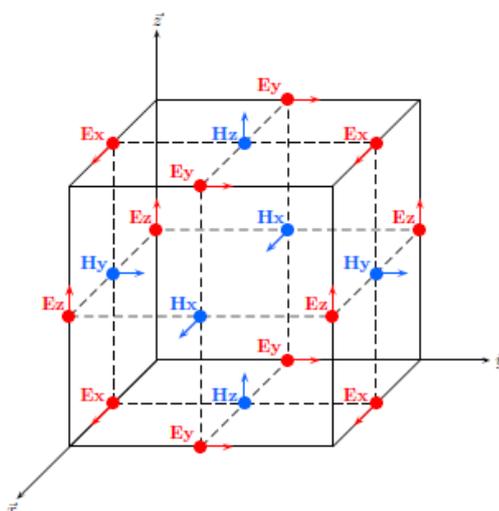


Figure IV-31. Schéma de Yee

Dans le cas du traitement de la réponse optique de cellules solaires, cette méthode repose sur une résolution directe des équations de Maxwell. Les équations de Maxwell sont au nombre de quatre en 3D dans un milieu dépourvu d'une source (Equation IV-7).

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \vec{0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\sigma * \vec{H} - \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \vec{0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

Équation IV-7

Dans ce cas, les milieux considérés sont ici linéaires, isotropes, non-dispersifs et sans pertes magnétiques, ce qui a pour conséquence l'équation IV-8 :

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \\ \mu = \mu_0 \mu_r \\ \sigma * = 0 \end{cases}$$

Équation IV-8

Cela nous amène à la simplification des quatre équations de Maxwell (Equation IV-9).

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\mu_0 \mu_r \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \vec{0} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

Équation IV-9

Dans le repère cartésien, les champs électromagnétiques possèdent 3 composantes dans l'espace :

$$\vec{E} = \{ \vec{E}_x, \vec{E}_y, \vec{E}_z \} \text{ et } \vec{H} = \{ \vec{H}_x, \vec{H}_y, \vec{H}_z \}$$

Équation IV-10

Les deux équations (Equation IV-9) avec l'opérateur rotationnel relient le champ électrique au champ magnétique et donnent 6 équations scalaires (Equation IV-11) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vec{H}_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \left(\frac{\partial \vec{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \vec{E}_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial \vec{H}_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \left(\frac{\partial \vec{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial \vec{H}_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \left(\frac{\partial \vec{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \vec{E}_y}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{\partial \vec{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \vec{H}_y}{\partial z} - \sigma \vec{E}_x \right) \\ \frac{\partial \vec{E}_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{\partial \vec{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \vec{H}_z}{\partial x} - \sigma \vec{E}_y \right) \\ \frac{\partial \vec{E}_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{\partial \vec{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \vec{H}_x}{\partial y} - \sigma \vec{E}_z \right) \end{array} \right.$$

Équation IV-11

Ces équations déterminent les champs électriques et magnétiques dans chaque dimension : \vec{E}_x , \vec{E}_y , \vec{E}_z , \vec{H}_x , \vec{H}_y et \vec{H}_z . La discrétisation est à la fois temporelle et spatiale. Le schéma des différences finies centrées sur une fonction scalaire F selon les formules de Taylor Young de second ordre est donné par l'équation IV-12 :

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial t} = \frac{F^{n+1/2}(i, j, k) - F^{n-1/2}(i, j, k)}{\Delta t} + o(\Delta t^2)$$

$$\frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial x} = \frac{F^n(i+1/2, j, k) - F^n(i-1/2, j, k)}{\Delta x} + o(\Delta x^2)$$

Équation IV-12

Dans les équations de Maxwell, il faut que n désigne le nombre d'itérations de temps et les indices i, j et k représentent les coordonnées spatiales discrétisées du champ électrique ($E_x(t)$, $E_y(t)$, $E_z(t)$) et du champ magnétique ($H_x(t)$, $H_y(t)$, $H_z(t)$) et la fonction scalaire F est remplacée par les champs électromagnétiques E et H.

Dans le cube de Yee, les champs (E_x , E_y , E_z) et (H_x , H_y , H_z) ne sont pas situés aux sommets (i, j, k) mais aux centres des arêtes et des faces du réseau cubique. Elles supposent donc des coordonnées telles que (i-1/2,

j,k), $(i+1/2,j+1/2,k)$...etc. Les composantes du champ électrique (E_x , E_y , E_z) sont situées aux centres des arêtes et les composantes du champ magnétique (H_x , H_y , H_z) aux centres des faces.

L'affectation des positions aux centres des arêtes et aux centres des faces aux composantes de champ est arbitraire dans le sens où leurs positions peuvent être échangées sans altérer le schéma de calcul. La raison principale d'une telle affectation de position est la facilitation du calcul itératif de la boucle de chaque champ à chaque pas de temps comme cela est requis par les équations de Maxwell. Le schéma numérique prend en compte les différences dans l'espace et le temps. Le plan est explicite et exige que la condition de stabilité de Courant-Friedrichs-Lewy (Equation IV-13) soit satisfaite [43] :

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{c}{n} \sqrt{\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2}}}$$

Équation IV-13

Ici, Δt est l'intervalle de temps et Δx , Δy et Δz représentent le maillage en 3 dimensions. L'indice de réfraction du milieu considéré est donné par n et c la vitesse de la lumière dans le vide. Le pas de temps et le maillage sont maintenus constants tout au long de la simulation.

Pour effectuer les calculs FDTD, nous devons rentrer certains paramètres dans le logiciel : les constantes optiques des matériaux utilisés (permittivité et perméabilité en fonction de la fréquence d'onde incidente) et les conditions aux limites de la fenêtre de calcul qui sont détaillées dans le paragraphe suivant [43].

Les calculs dans le domaine temporel évitent le problème de la restriction de longueur d'onde unique de certaines autres méthodes. Cependant, la FDTD exige beaucoup de capacités de traitement informatique, de mémoire et de stockage par rapport aux méthodes discrétisées à base de fréquence ou non spatiales.

Pour réaliser nos modélisations, nous avons utilisé un logiciel commercial qui est présenté dans la partie suivante.

4.5.2. Présentation de l'outil numérique

Nos travaux de modélisation ont été réalisés avec le logiciel commercial OptiFDTD. Il est commercialisé par la société canadienne Optiwave. OptiFDTD permet de modéliser des systèmes optiques de géométries différentes en résolvant les équations de Maxwell pour calculer le champ E soit en deux ou trois dimensions.

Il est capable de modéliser l'interaction de la lumière avec des matériaux diélectriques, ainsi que des métaux et d'autres substances. Nous pouvons définir un système avec des dimensions particulières à l'échelle nanométrique, choisir la longueur d'onde, la polarisation et la direction de la lumière entrante, puis voir le champ E résultant dans un état stationnaire.

La première étape dans la création d'une fenêtre de calcul sur OptiFDTD a été de définir les propriétés de la zone de travail que le programme appelle « wafer ». Ces propriétés comprennent la largeur et la longueur du wafer, correspondant aux directions X et Z, ainsi que la matière du plan bidimensionnel, qui est dans notre cas l'air. Cela nous a permis de définir à la fois la taille et les propriétés optiques de notre zone de travail. Nous avons rentré dans le logiciel l'épaisseur du « revêtement » et celle du « substrat », qui correspondent aux parties du wafer qui s'étendent dans les directions + Y et - Y, respectivement. Une fois que les propriétés du wafer ont été choisies, Optiwave Designer peut alors être utilisé pour créer tout système optique que nous souhaitons étudier.

Tout d'abord, nous avons commencé par placer notre plan source (Figure IV-32). Le plan source est le plan à partir duquel un faisceau défini de lumière entre dans notre fenêtre de calcul. Nous avons choisi pour nos modélisations que la lumière se propage dans la direction + Z, nous avons sélectionné un plan d'entrée « vertical », avec un vecteur pointant parallèlement à Z.

On définit ensuite la longueur d'onde de la lumière entrante, sa polarisation, la forme du faisceau et le type de faisceau. Dans nos simulations, le faisceau a été fixé pour être une onde rectangulaire et pulsée. Cette onde est centrée à 550 nm.

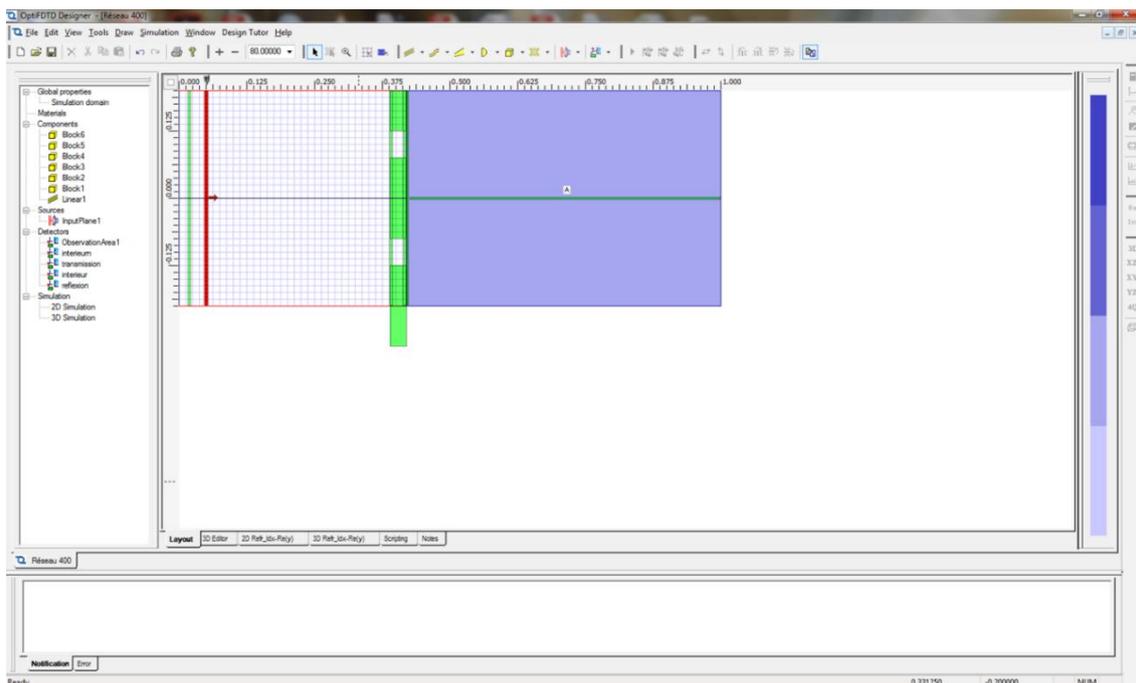


Figure IV-32. Capture d'écran de la zone de travail sous OptiFDTD Designer

Les paramètres de la simulation comprennent les conditions aux limites, le maillage... etc. Le maillage selon X, Y et Z est uniforme dans le cadre de notre étude. Plus le maillage est fin, plus le résultat sera affiné. Mais cela nécessite un temps de calcul plus long et une grande mémoire sur l'ordinateur. Le meilleur compromis pour nos simulations a porté sur la modélisation avec un maillage de 3 nm selon X, Y et Z. D'un autre côté,

le code Optiwave fait usage de deux conditions aux limites différentes : conditions aux limites anisotropes (APML pour Adaptive Perfect Matched Layer) et conditions aux limites périodiques (PBC).

Les conditions aux limites anisotropes (APML) sont utilisées dans les directions $-Z$ et $+Z$ et les conditions limites périodiques (PBC) dans les directions $-X$ et $+X$, $-Y$ et $+Y$. La couche APML placée autour du domaine d'étude permet de modéliser avec un matériau qui absorbe fortement les champs tout en empêchant les réflexions dans le domaine d'étude. Les conditions périodiques permettent de répéter la structure indéfiniment en définissant les nœuds situés sur un bord comme étant l'extérieur du bord opposé.

Ensuite, nous avons conçu la disposition réelle du système (voir paragraphe suivant). Tous les matériaux de nos simulations utilisent des constantes diélectriques selon le modèle de Drude-Lorentz. Les résultats de la modélisation peuvent être sélectionnés selon un axe donné : E_x , E_y , E_z , H_x , H_y , H_z). Le champ E_z a été désactivé car le faisceau incident est selon z . Dans nos simulations, nous plaçons trois plans dans la fenêtre de calcul :

- Un plan d'observation pour la mesure de la réflectance (derrière la source du faisceau incident)
- Un plan d'observation pour la transmission dans le silicium (dans le plan du silicium près de la surface)
- Un plan d'observation pour la transmission dans les nanoparticules (dans le plan des nano-objets)

Après cette brève présentation du code optiFDTD utilisé pour la modélisation de nano-objets, la partie suivante sera consacrée aux paramètres géométriques de nos nano-objets.

4.5.3. Paramètres de la modélisation des réseaux de nanoprismes d'argent

La structure proposée pour la modélisation présentée ci-dessous est celle d'un motif de nano-objets (Figure IV-33), notons que le vide (air) constitue le milieu incident. Les paramètres géométriques des nanoprismes sont :

- h l'épaisseur d'un nano-triangle (couche métallique),
- D_{ip} pour la période entre les nano-triangles (centre à centre),
- a_{SL} : la hauteur du triangle
- B : la base du triangle
- C : le côté du triangle
- D : le diamètre du cercle intérieur formé par les nano-triangles

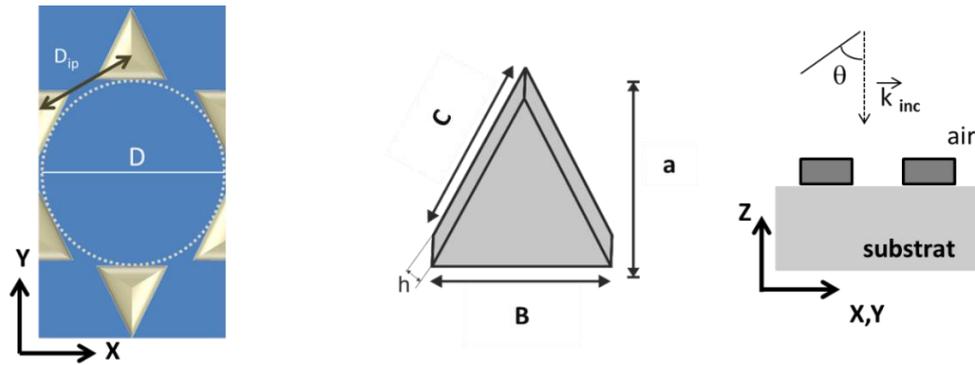


Figure IV-33.Schématisation des nano-objets simulés

Connaissant les paramètres d'un réseau de nano-objets métalliques obtenu par la méthode de la lithographie à travers les microsphères, nous avons construit nos nano-objets d'argent sous OptiFDTD Designer (Figure IV-34).

- $D_{ip} = 0.577 * D$
- $S = 0.04 * D^2$ avec S la surface d'un triangle de base
- $a_{SL} = 0.233 * D$

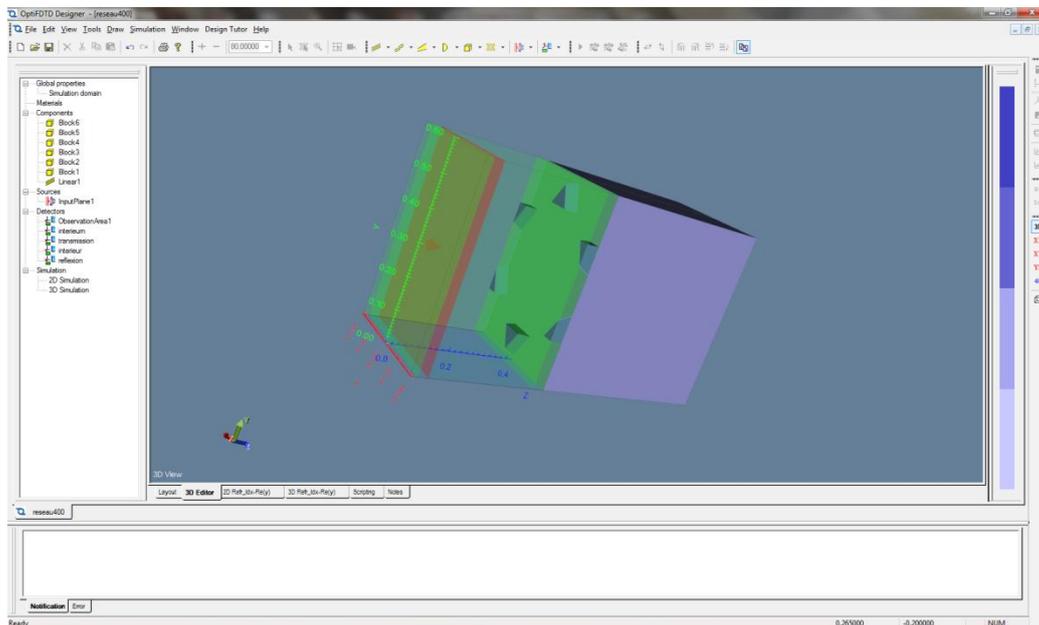


Figure IV-34.Réseau de nanoprismes d'argent sur un substrat silicium simulé sous OptiFDTD

Les informations techniques sur la modélisation des nano-objets sont les suivantes :

- Objets simulés : un réseau de 2 nanoprismes entiers et 4 moitiés en forme d'hexagone
- Métal= Argent (Ag)
- Substrat= Si

- Logiciel de travail : Optiwave FDTD commercial
- RAM= 64 Go
- Fenêtre de calcul = 450nm*300nm*1.2μm (réseau 300),350nm*236nm*1.2μm (réseau 236),
- Maillage uniforme = 3 nm* 3 nm*3 nm
- Faisceau incident = onde gaussienne centrée à 550 nm
- Incidence = normale ($\theta = 0^\circ$)
- Intervalle de Longueur d'onde : $\lambda = [300\text{nm} - 800\text{nm}]$

Les paramètres de la simulation étant maintenant décrits, la section suivante abordera d'abord l'utilisation des données de ce code de modélisation. Ensuite, les propriétés optiques de nos trois réseaux seront présentées et discutées dans la suite.

4.5.4. Les résultats de la simulation

Nous avons utilisé le programme Optiwave Analyzer pour relever les données des modélisations. Ces résultats sont normalisés par rapport à la puissance du faisceau incident. Nous relevons sur chaque plan d'observation la mesure concernée (réflectance et transmission). Ensuite pour le calcul de l'absorption, nous appliquons la formule de l'équation IV-14 :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$$

Équation IV-14

Dans le paragraphe suivant, nous analyserons les résultats de la simulation FDTD des réseaux 300, 236. Nous exploiterons ces résultats sous 3 angles :

- Confirmer les mesures de réflectance de la partie expérimentale sur les 2 réseaux,
- Evaluer l'apport en absorption de nos nano-objets sur le silicium,
- Faire un choix de réseau de nano-objets d'argent pour l'application sur nos cellules solaires.

4.1.4.1. Résultats sur les nanoparticules d'argent du réseau 300 et 236 et discussion

Les modélisations ont porté sur les trois épaisseurs de métallisation 40,60 et 80 nm et les courbes de réflectance obtenues sont représentées sur la figure IV-35.

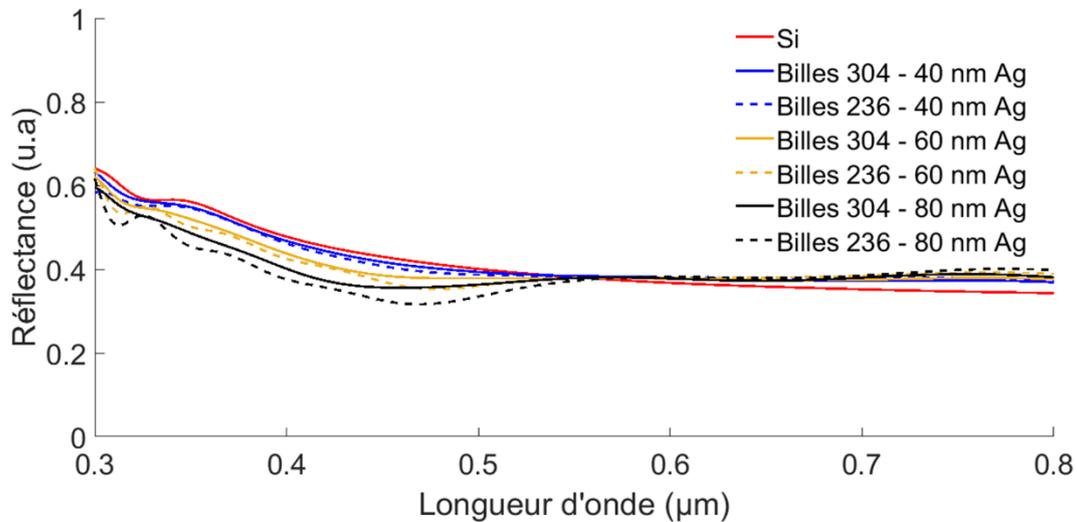


Figure IV-35. Réflectance des réseaux de nano-objets d'argent (Réseaux 300 et 236)

Le dépôt des nano-objets sur le silicium affecte la bande de longueur d'onde 300-500 nm. Les nano-objets d'argent du réseau 236 possèdent une réflectance plus atténuée que les nano-objets du réseau 300. Pour les deux réseaux, on observe une baisse de la réflectance par rapport au silicium seul pour des épaisseurs supérieures à 60 nm. Nous attribuons ces bandes d'absorption à la résonance Plasmon de surface localisée de nos nano-objets d'argent.

Expérimentalement, les bandes d'absorption de la résonance de plasmon de surface localisée se situent dans la gamme de longueur d'onde de 400 à 450 nm tandis qu'avec la simulation, nous sommes dans l'intervalle 425 et 475 nm. Ces résultats sont relativement proches et la modélisation et l'expérience sont en bon accord sur le fait que pour une épaisseur inférieure ou égale à 40 nm d'argent, nous n'observons pas de bande d'absorption de la résonance de plasmon de surface localisée.

Bien que les nano-objets du réseau 300 ont une surface de base plus importante, les nano-objets du réseau 236 donnent des bandes d'absorption plus intenses pour une épaisseur de 80 nm. Paris *et al.* ont expliqué qu'une augmentation de la taille des nanoparticules métalliques, engendre une excitation de mode d'ordre supérieur, ce qui peut soit augmenter ou diminuer l'efficacité de piégeage de lumière dans le substrat en fonction du mode excité. [44]

Nous ne constatons pas sur nos courbes de modélisations d'interactions entre nos nano-objets puisque l'existence d'un tel effet nécessiterait une distance entre nos particules inférieures à 10 nm [45]. La distance centre à centre des réseaux 300 et 236 est extrêmement grande pour obtenir une telle interaction entre les nano-objets (173 nm et 136 nm). Donc la baisse de la réflectance pourrait être expliquée par des effets locaux des champs électromagnétiques. [40]

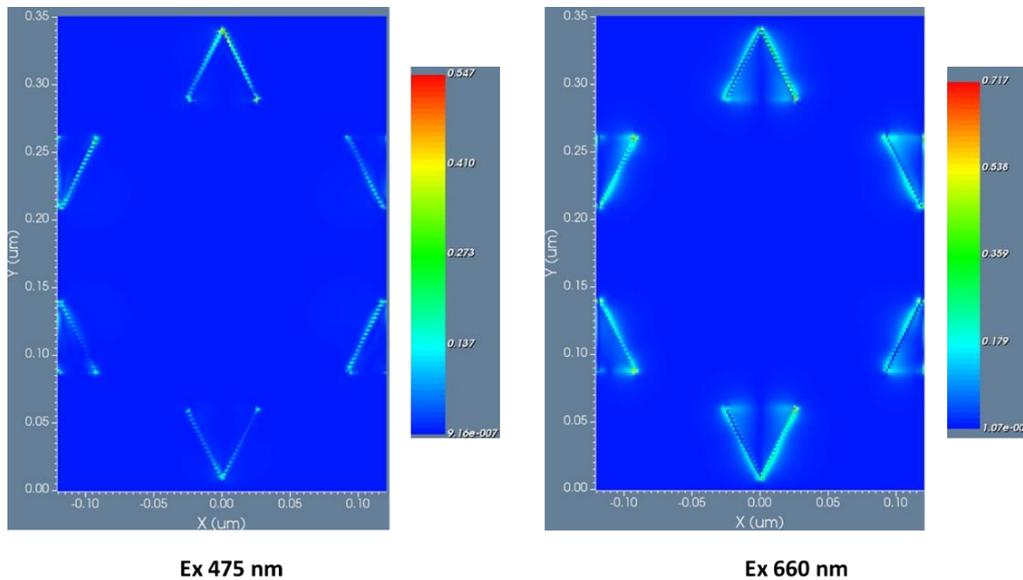
L'amélioration locale du champ électromagnétique par les nano-objets peut être expliquée par une combinaison de deux phénomènes majeurs : d'abord l'oscillation collective des électrons de surface libre

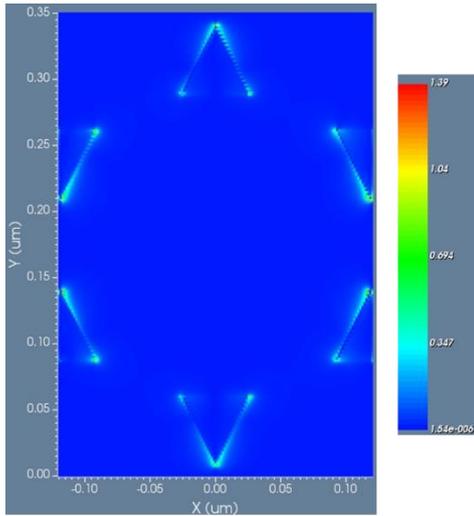
(Résonance Plasmon de Surface), et ensuite (ii) par l'effet de barrière qui est purement un phénomène géométrique qui dépend seulement de la forme de nano-objets métalliques. [46] En raison de ces effets, ces nano-objets se comportent comme des nano-antennes qui améliorent le rayonnement électromagnétique entrant. En d'autres termes, nous sommes arrivés à la conclusion que l'absorption de la résonance plasmon de surface des nano-objets est réglable autour de la longueur d'onde 480 nm en fonction des paramètres du réseau.

OptitiFDTD permet aussi la cartographie de la distribution des champs électromagnétiques autour du réseau des nano-objets. Nous avons pris les distributions des champs E_x , E_y , H_x et H_y pour quatre longueurs d'onde autour de la longueur d'onde recherchée de 480 nm et au-delà : 475, 660, 735 et 950 nm (Figures IV-36 et IV-37). Ces distributions des champs électromagnétiques sont une représentation de la densité de la puissance (P) normalisée (en fonction de x , y , z et λ) par rapport à la puissance du faisceau incidente. P est le module du vecteur de Poynting. S_x , S_y et S_z sont les composantes du vecteur de Poynting (Equation IV-15).

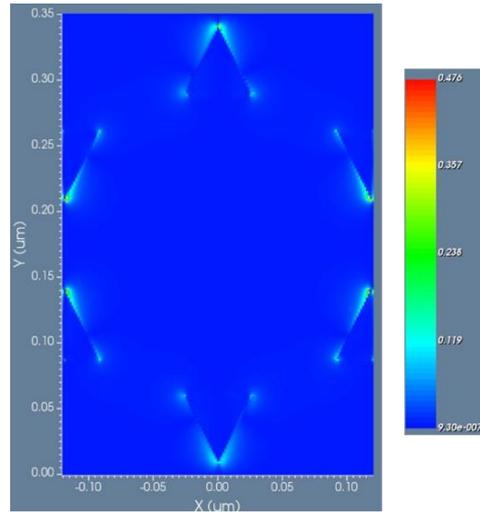
$$P_{\text{Densité normalisée}}(x, y, z, \lambda) = \frac{\sqrt{S_x(x, y, z, \lambda)^2 + S_y(x, y, z, \lambda)^2 + S_z(x, y, z, \lambda)^2}}{P_{\text{Source}}(\lambda)}$$

Équation IV-15



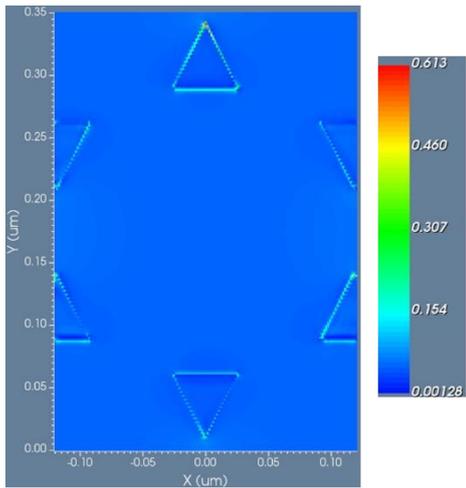


Ex 735 nm

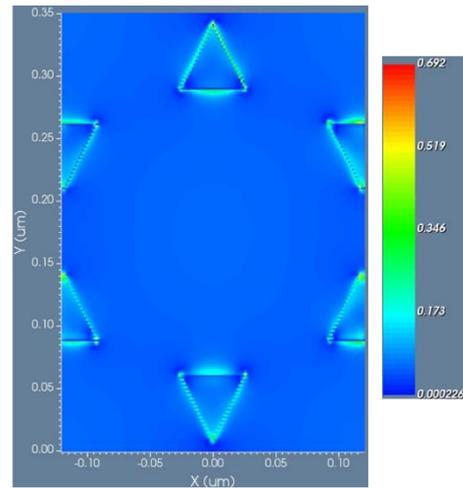


Ex 950 nm

Figure IV-36. Distribution du champ électrique (E_x) pour les nano-objets du réseau 236 pour une épaisseur de 60 nm



Ey 475 nm



Ey 660 nm

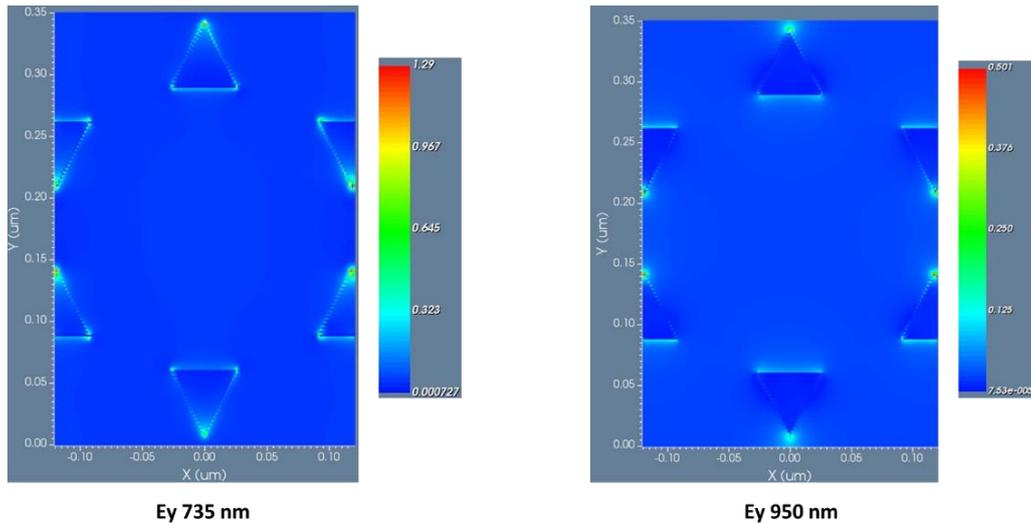


Figure IV-37. Distribution du champ électrique (E_y) pour les nano-objets du réseau 236 pour une épaisseur de 60 nm

Pour les longueurs d'onde 735 et 950 nm, l'intensité du champ électrique E_x et E_y est très importante au niveau des pointes (ou gap) des nano-objets. Alors que pour les longueurs 475 et 660 nm, l'intensité des champs électriques E_x et E_y est très élevée au niveau des ailes (les côtés des nano-objets). Cette dernière est la conséquence d'une large interaction des champs électromagnétiques avec la surface du silicium. [47]. Pour vérifier cette interaction avec le substrat, nous allons mesurer la part d'absorption du silicium dans la section suivante.

4.1.4.2. Absorption du silicium avec les nano-objets métalliques

Pour vérifier la meilleure absorption du silicium avec les nano-objets, la simulation FDTD permet de mesurer la transmission dans la zone active avec le placement d'un plan d'observation dans la zone proche de la surface du silicium. Les résultats de la modélisation confirment clairement une augmentation de l'absorption du silicium avec les nano-objets (Figure IV-38).

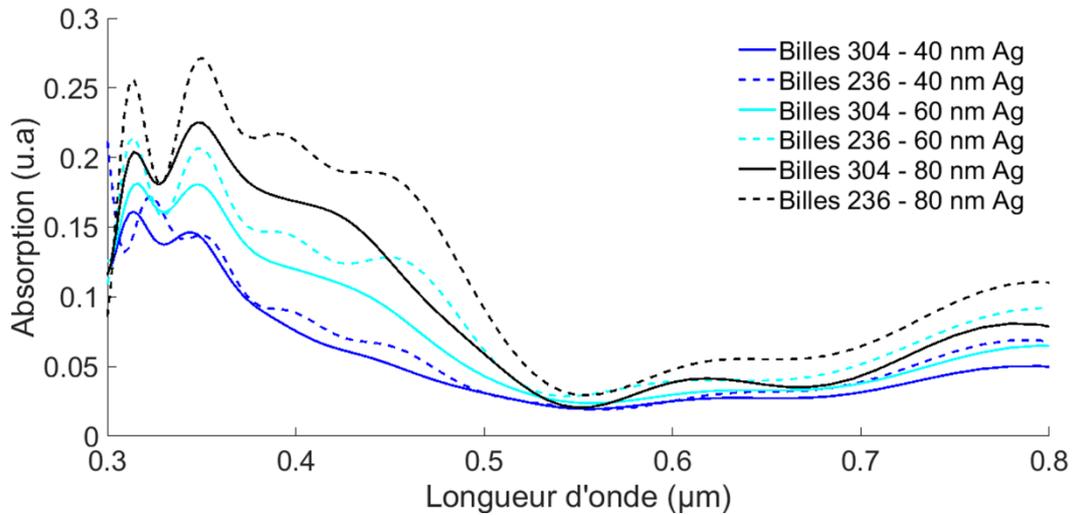


Figure IV-38. Absorption des nano-objets d'argent et du substrat silicium

A la longueur d'onde de 480 nm, nous avons une meilleure absorption dans le silicium avec les nano-objets du réseau 236 pour les épaisseurs 60 et 80 nm. Elle confirme bien que l'absorption est toujours plus importante pour le réseau 236 par rapport au réseau 300.

Ces résultats sont intéressants pour les applications envisagées avec la couche DC (renforcement de l'absorption autour de la longueur d'onde 480 nm). Peut-on avoir un effet plus significatif en diminuant encore la taille des microsphères de silice. La plus petite taille en microsphère de silice commercialisée par la société Microparticles GmbH est 137 nm. Donc nous avons simulé un réseau obtenu à travers des microsphères de cette taille (Figure IV-39).

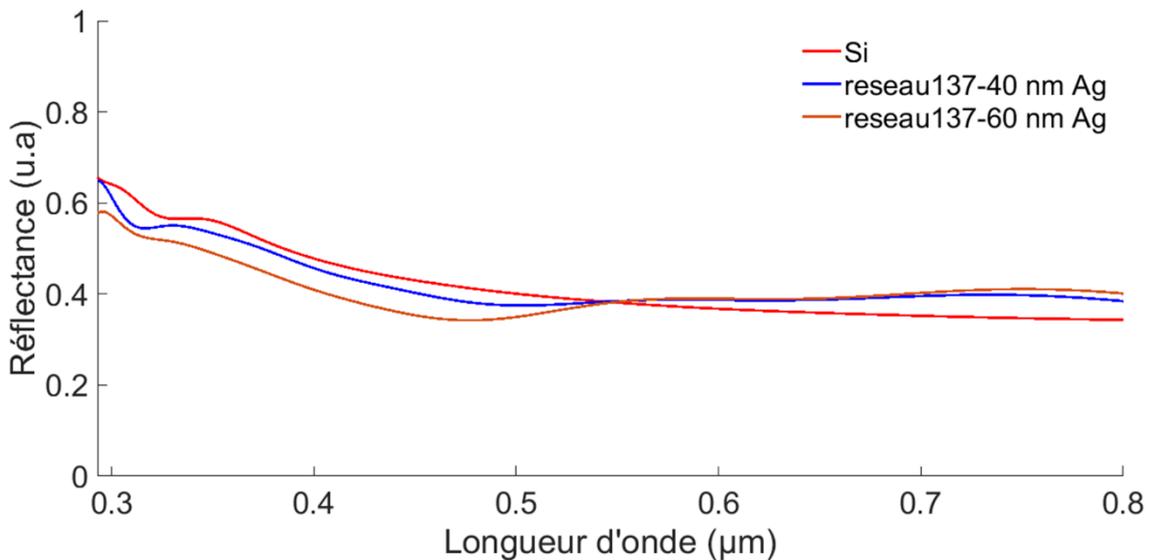


Figure IV-39. Réflectance des nano-objets du réseau 137

Le résultat de la simulation montre qu'avec une distance plus petite des nano-objets (réseau 137), nous obtenons la résonance plasmon de surface dès l'épaisseur de 40 nm et puis de 60 nm comparé aux réseaux 300 et 236 avec des épaisseurs de 60, 80 nm.

Suite à cette simulation, nous avons testé expérimentalement ce réseau avec des épaisseurs de métallisation de 40 et 60 nm. La figure IV-40 est la mesure des spectres UV-Visible de ces échantillons. Nous n'observons en aucun cas un effet plasmonique avec ces nano-objets.

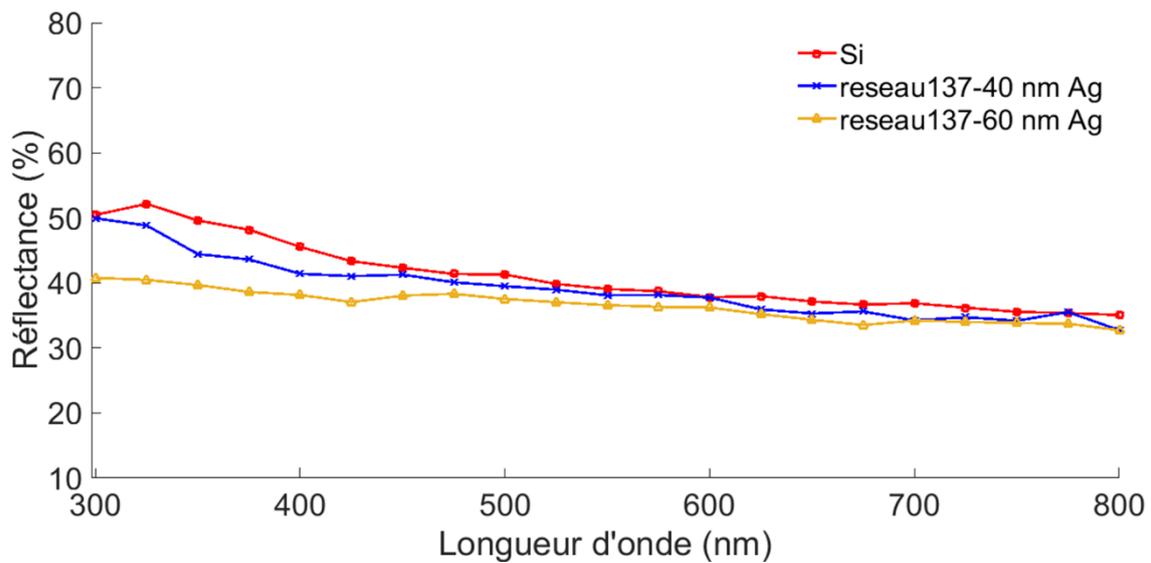


Figure IV-40. Réflectance des nano-objets expérimentaux du réseau 137

Pour vérifier l'origine de cette différence, nous avons observé au MEB les nano-objets après cette mesure. La figure IV-41 montre le manque total d'un réseau hexagonal avec les nanoprismes.

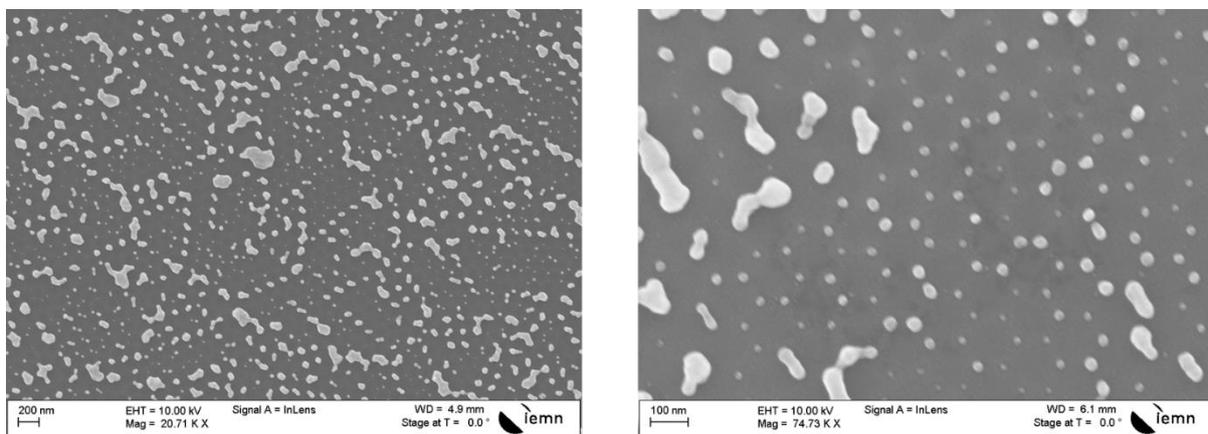


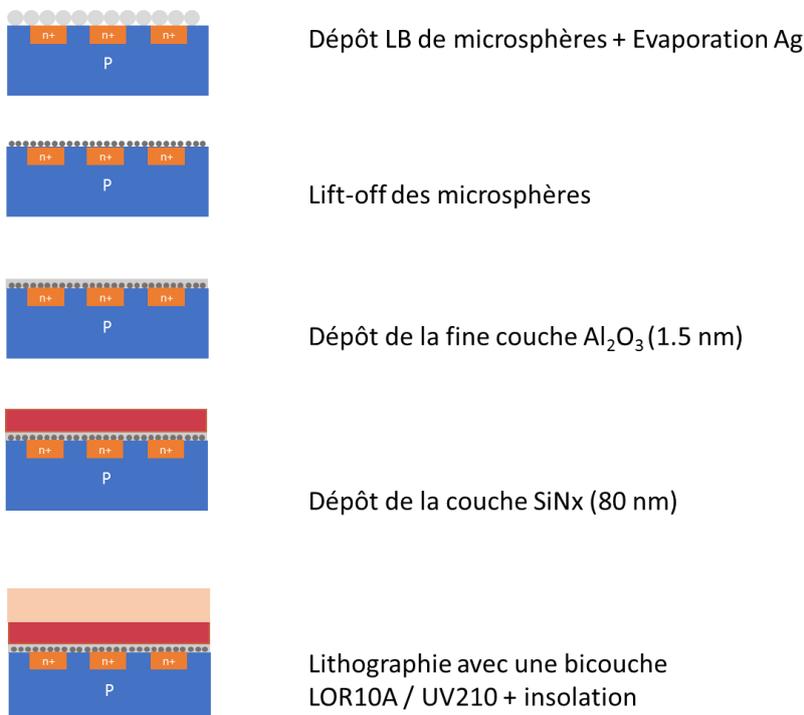
Figure IV-41. Image MEB d'un réseau 137 avec une épaisseur de métallisation de 60 nm

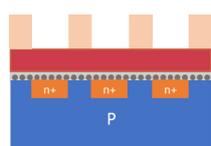
De fait, les épaisseurs de métallisation (40 et 60 nm) sur ce réseau sont trop importantes. Par conséquent, nous perdons la forme de nanoprismes habituelle avec cette technique de lithographie. Pour conclure à cette partie, le réseau 236 garde parfaitement ses qualités optiques même avec une grande épaisseur de métal. Nous avons donc choisi de réaliser notre cellule solaire avec un réseau 236 qui est celui qui possède les meilleures propriétés optiques (d'un point de vue expérimental). De plus, l'épaisseur de 60 nm nous a semblé être la plus adaptée à l'épaisseur de la couche de passivation SiN_x (80 nm).

Nous verrons dans la section suivante, le procédé de fabrication de la cellule solaire avec ces nano-objets et les résultats de la caractérisation électrique.

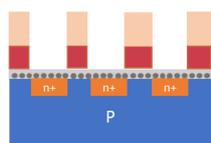
4.5.5. Fabrication de cellule solaire avec des nanoprismes d'argent

En ce qui concerne la fabrication des cellules solaires avec des nanoparticules d'argent, nous utilisons la troisième approche de la passivation avec une couche tunnel d' Al_2O_3 . Cependant, cette fine couche d'alumine est déposée au-dessus des nano-objets d'argent. Nous avons voulu protéger nos nanoparticules d'une possible oxydation entre les différentes étapes du procédé. D'un autre côté, Sung *et al.* ont montré que la couverture d'une fine couche d' Al_2O_3 sur des nanoparticules d'argent les rendrait plus stables aux traitements thermiques et par conséquent leurs propriétés optiques restent inchangées [48]. La Figure IV-42 décrit les étapes du procédé de fabrication de la cellule solaire avec les nano-objets. Pour commencer, nous faisons le dépôt des microsphères de silices sur des échantillons sur lesquels nous avons déjà effectué la première implantation.

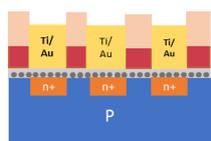




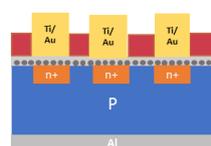
Insolation + Développement



Gravure RIE de la couche SiNx



Métallisation face avant Ti/Au 50/950



Lift-off de la résine ensuite métallisation de la face arrière Al (400 nm)

Figure IV-42. Procédé de la fabrication d'une cellule solaire avec des nano-objets d'argent

Comme tous les autres procédés de fabrication de nos cellules solaires, nous terminons par un recuit à 400°C pour créer les contacts électriques avant de l'étape de caractérisation électrique.

4.5.6. Caractérisations électriques et discussion du résultat

Le tableau IV-1 regroupe les mesures électriques de la cellule solaire avec les nano-objets métalliques et des cellules planaires non passivées et passivées avec SiN_x ou avec une couche tunnel d'Al₂O₃ et SiN_x (les courbes I-V des cellules avec et sans les nano-objets en annexe 4 et 5).

Cellules	R(%)	Voc (mV)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm ²)	Pmax(mW)	FF(%)
Sans passivation	0.4	140	8.7	10.2	0.32	26.3
SiN _x	0.37	160	8	9.8	0.3	24.3
Al ₂ O ₃ + SiN _x	1.6	190	26	30.8	1.4	27.1
Al ₂ O ₃ + SiN _x + NPs Ag	8.05	478	32.5	35.2	6.2	41.8

Tableau IV-1. Evolution des caractéristiques électriques de la cellule solaire planaire

En comparant les différents procédés de fabrication de nos cellules solaires, nous constatons que l'utilisation conjointe de la passivation de la troisième approche avec les nano-objets d'argent donne notre meilleur rendement de conversion.

Les résultats du tableau IV-1 montrent une augmentation de la performance des cellules passivées avec la troisième approche (couche tunnel $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$) avec et sans nano-objets métalliques d'un facteur 4,4. Ceci confirme les résultats des simulations sur l'effet des nano-objets d'argent sur l'absorption du silicium. Le gain en absorption s'est traduit en gain en rendement de conversion de la cellule solaire.

Nous pouvons ajouter qu'avec nos nano-objets d'argent la composante de diffusion prédomine la résonance de plasmon de surface. Elle s'accompagne d'une augmentation de la longueur du trajet dans le substrat de silicium et donc d'une augmentation de la génération de paires électron-trou [16].

De plus, la valeur de la densité de courant des cellules passivées avec la troisième approche est de 30 et 35 mA/cm^2 . Cette valeur a été multipliée par un facteur 3 entre la cellule non passivée et la cellule passivée avec la troisième approche sans nano-objets et par 3,4 avec la cellule avec les nano-objets. Mais bien que les valeurs de densités de courant de ces cellules soient amplifiées avec la passivation et les nano-objets, cela ne se traduit pas par un V_{oc} très élevée (supérieur à 500 mV). Ceci peut être dû au courant de saturation J_0 .

Pour conclure cette partie, le dépôt de nano-objets d'argent sur la face avant de nos cellules solaires a apporté une amélioration à la performance de nos cellules planaires. Nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre, l'application d'une couche SiN_x avec des ions de terres rares. Nous expliquerons aussi l'intérêt de l'association de nos nano-objets avec cette couche SiN_x codopée avec des ions de terres rares pour les cellules solaires.

4.6. Conversion du spectre solaire sur nos cellules solaires

4.6.1. Contexte

En 1961, William Shockley et Hans Queisser ont calculé un rendement maximum de 30% pour une cellule solaire au silicium (bande interdite 1.1 eV) à jonction p-n unique [49]. C'est une limite physique qui dépend de la valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur à partir duquel le dispositif photovoltaïque est fabriqué (Figure IV-43).

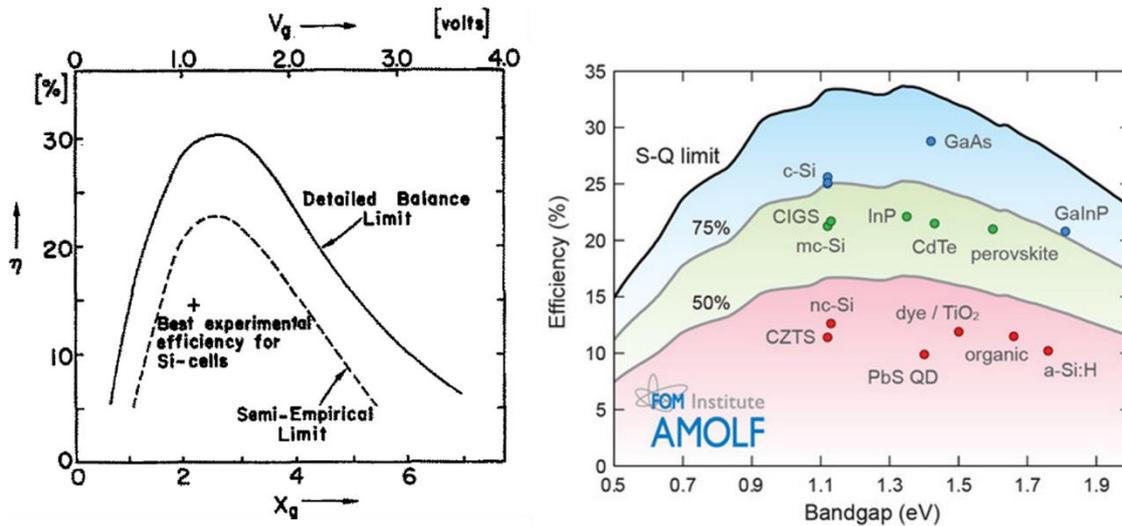


Figure IV-43. (a) Limite de Schokley-Queisser [49] et (b) efficacité des cellules solaires

Cette limite peut s'expliquer par différents mécanismes de pertes dont un des principaux à surmonter pour augmenter significativement la performance d'une cellule solaire est la perte sous forme de chaleur appelée aussi thermalisation. Cette chaleur dissipée est un excédent d'énergie provenant de la génération d'une paire électron-trou par un photon d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (Figure IV-44). Les deux autres plus importants mécanismes de pertes sont : les recombinaisons à travers les pièges dans le semi-conducteur et la transparence du silicium aux photons d'énergie plus faible que la bande interdite [50] [51].

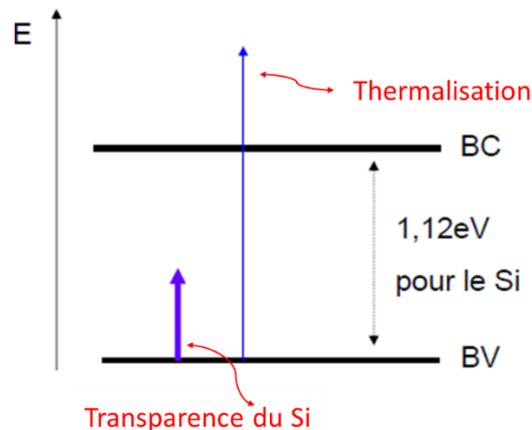


Figure IV-44. Pertes par thermalisation et transparence du silicium

Dans notre projet, nous avons choisi de concentrer nos efforts sur la diminution des pertes provenant du phénomène de thermalisation en ajoutant à nos cellules une couche de conversion de longueur d'onde du spectre solaire (Figure IV-45). L'utilisation d'ions de terre rare permettra la conversion dans le spectre solaire, par conséquent, cela devrait entraîner une augmentation du rendement de conversion de la cellule.

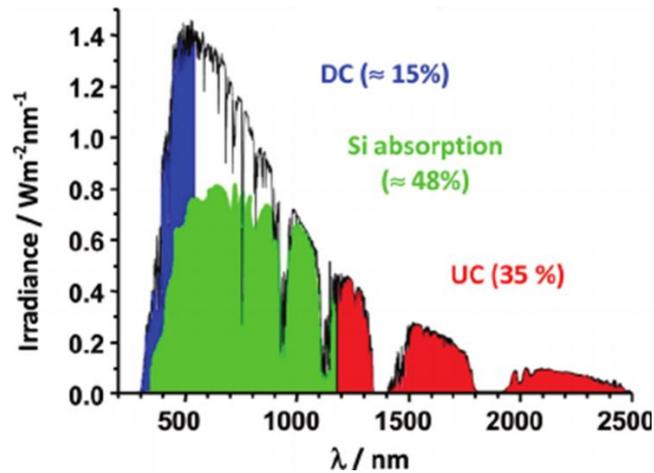


Figure IV-45. Spectre solaire avec les mécanismes de conversion [52]

Cette conversion par les ions de terre rare compte deux mécanismes : la conversion à basse fréquence (en anglais « down-conversion) ou la conversion à haute fréquence (en anglais « up-conversion »). Ces deux mécanismes sont présentés dans le chapitre 1 (paragraphe 1.6.2). Le mécanisme de down-conversion est adapté à la cellule solaire à base de silicium car le dépôt se fait sur la face avant. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons des couches down-conversion développées au sein du laboratoire CIMAP. Avec la couche DC, nous souhaitons augmenter le rendement de nos cellules en augmentant de 15% l'absorption du silicium qui seul absorbe 48% du spectre solaire (Figure IV-45). Dans le paragraphe suivant, nous présentons la couche DC choisie pour l'étude et nous décrivons succinctement le principe de down-conversion de cette couche.

4.6.2. Mécanisme down-conversion

La couche DC développée dans le cadre du projet GENESE est constituée d'une matrice SiN_x qui est codopée par Tb^{3+} et Yb^{3+} . Dans ces systèmes, Yb^{3+} est toujours choisi comme l'ion émetteur pour deux raisons. Premièrement, le diagramme de niveaux d'énergie d' Yb^{3+} se compose seulement de deux niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$. Ce diagramme simple diminue la probabilité de la désexcitation non radiative entre les ions Yb^{3+} par eux-mêmes.

Deuxièmement, l'émission unique d' Yb^{3+} se situe autour de 980 nm. Cette émission est justement au-dessus de l'énergie de bande interdite de Si et elle est donc très efficace pour des cellules solaires de Si qui dominent actuellement le marché des cellules photovoltaïques. L'écart entre la $^5\text{D}_4$ et $^7\text{F}_6$ (niveau fondamental) de Tb^{3+} est deux fois plus grand que celui entre $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Ceci permet de transférer simultanément l'énergie de Tb^{3+} à deux Yb^{3+} (Figure IV-46), le transfert est de type coopératif [53].

Dans notre cas, c'est la matrice SiN_x qui va absorber dans l'UV et qui va transmettre cette énergie à l'ion Tb^{3+} (Figure IV-46). La matrice SiN_x pourra servir également de couche de passivation pour notre cellule solaire.

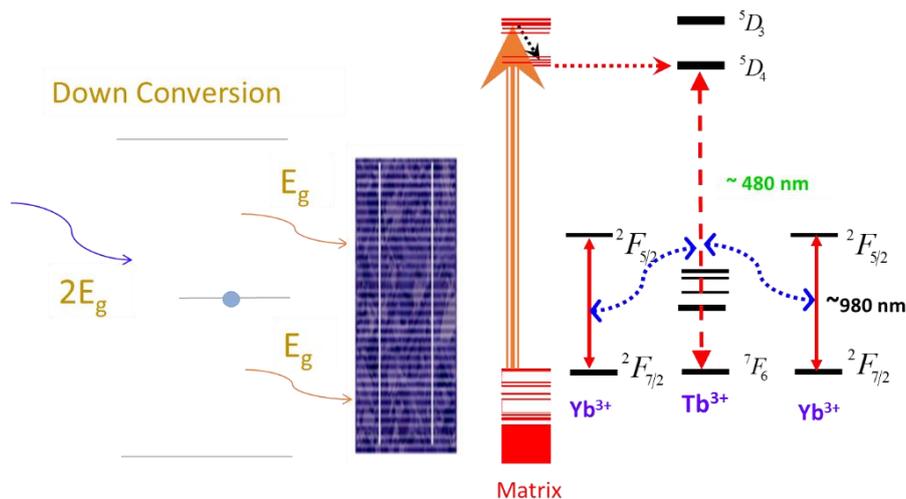


Figure IV-46. Mécanisme de conversion down-conversion

Nous allons brièvement décrire le dépôt de ces couches au CIMAP. La technique de dépôt et les mécanismes de down-conversion sont plus détaillés dans les travaux de thèse de Lucile Dumont et d'Yong Tao AN [54] [55].

4.6.3. Méthode du dépôt de la couche down-conversion

La matrice $\text{SiN}_x\text{-Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ est obtenue par la technique de pulvérisation cathodique magnétron (Figure IV-47). Cette technique est une évolution de la pulvérisation cathodique classique utilisée en électronique. Les couches fines sont condensées sur un substrat à partir de la pulvérisation de matériaux en phase solide. Lors des dépôts, trois cibles sont utilisées :

- Une cible pour le silicium
- Une autre pour les ions terbium
- Une dernière pour les ions ytterbium



Figure IV-47. Dispositifs de pulvérisation cathodique magnétron à 5 cibles (Images CIMAP)

Une puissance RF est appliquée indépendamment sur chaque cathode pour contrôler les teneurs en Tb, Yb et Si. La température de dépôt sur les substrats est 500°C. Le contrôle du débit de gaz à l'entrée du dispositif est un paramètre contrôlé et optimisée. Les gaz utilisés sont l'argon et le diazote. Ce dernier détermine la qualité de la couche SiN_x par le ratio décrit dans l'équation IV-16 :

$$r_{N_2}(\%) = \frac{f_{N_2}(sccm)}{f_{N_2}(sccm) + f_{Ar}(sccm)} \times 100$$

Équation IV-16

Les deux autres paramètres à contrôler lors d'un dépôt sont le temps de dépôt $t_{dp}(s)$ et la densité de puissance RF (W/m²). Après le dépôt, l'étape du recuit est cruciale. L. Dumont, *et al.*, [56] a optimisé une température de recuit qui donne une meilleure réponse en luminescence pour un recuit de la couche DC à 10 min à 600 °C dans un four RTA. Elle a adopté ce recuit pour l'application de la couche DC sur les cellules solaires à base de silicium. Après cette brève description de la technique de dépôt de la couche et des paramètres du dépôt, nous allons présenter l'objectif final de cette thèse qui est l'association de la couche DC et des nano-objets d'argent sur nos cellules solaires.

4.6.4. Association de nano-objets métalliques avec la couche down-conversion

Pour améliorer l'exaltation des ions de terre rare Tb³⁺, il est possible d'associer des nanoparticules d'argent. L'objectif dans cette partie est de montrer la faisabilité de cette association et leur application sur nos cellules solaires.

Comme déjà évoqué sur l'état de l'art sur les nanoparticules métalliques, elles peuvent soit absorber, soit diffuser la lumière. La composante d'absorption doit être la plus faible possible afin de limiter les pertes soit par voie thermique ou par des phonons. Cette part est nuisible pour le mécanisme de down-conversion. La part de diffusion est celle recherchée dans l'association avec la couche DC. A la résonance plasmon des nanoparticules, la direction du vecteur d'onde k de l'onde électromagnétique est modifiée par la diffusion. La part de diffusion va dépendre de la taille des nanoparticules. Dans la littérature, des nanoparticules ont déjà été utilisées mais au-dessus de la couche antireflet en SiN_x [57] mais la conclusion de cet article est que cela engendre un taux d'ombrage trop important [58]. Pour notre cas, l'intérêt de l'application de la couche DC sur nos nano-objets réside dans la diffusion à l'intérieur de la couche DC et une partie dans le substrat silicium. La diffusion vers la couche DC va renforcer le mécanisme de conversion des ions Tb³⁺ vers les ions Yb³⁺. Par conséquent, nous aurons une augmentation de l'absorption aussi dans l'infrarouge de la cellule solaire.

Des dépôts de couches DC ont été réalisées au CIMAP sur des nano-objets du réseau 236. Deux épaisseurs d'argent ont été testées : 40 et 60 nm (Figure IV-48).

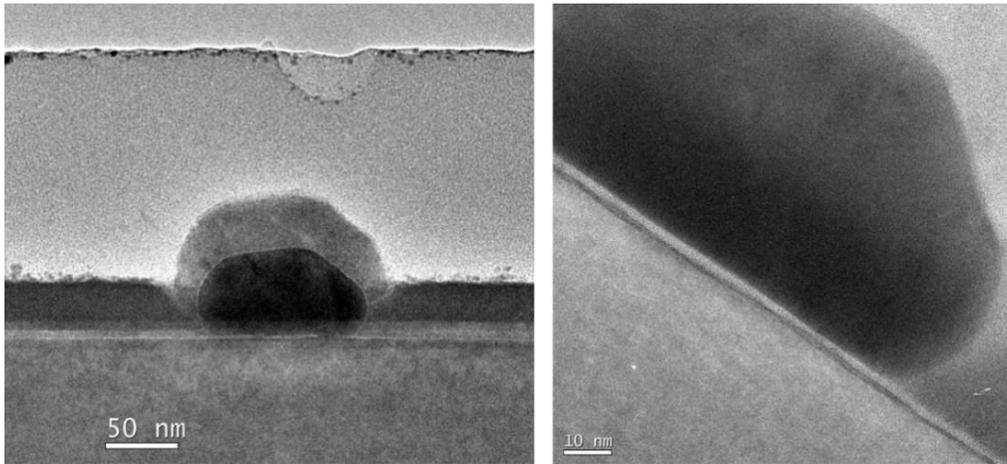


Figure IV-48. Images TEM de nos nano-objets (60 nm) recouverts de la couche DC

Ces images TEM (réalisées au laboratoire CEMES par Marzia Carrada) montre une couverture totale et homogène des nano-objets. Sur ces échantillons, l'équipe du CIMAP nous ont fait aussi une mesure de photoluminescence pour analyser l'apport des nano-objets à la conversion DC (Figure IV-49).

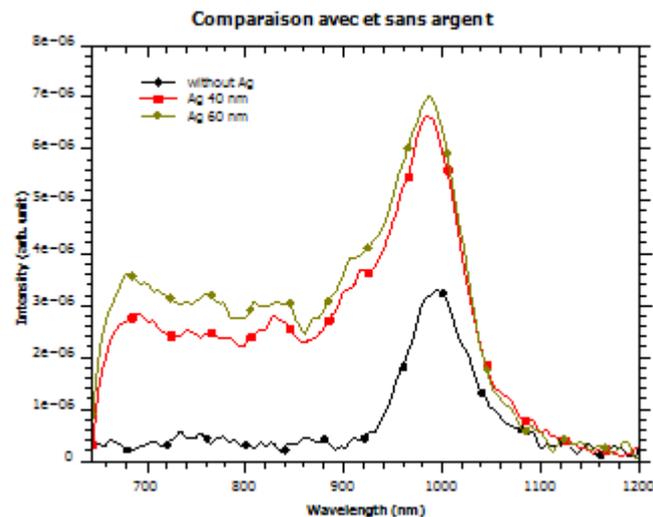


Figure IV-49. Photoluminescence de la couche DC avec les nano-objets d'argent du réseau 236

La bande centrée à 980 nm correspond bien à la transition ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ de l'ytterbium. Sur la courbe noire, il est à une intensité (unité arbitraire) de $3,2 \cdot 10^{-6}$. Dès qu'on associe cette couche DC à des nano-objets du réseau 236 d'épaisseur 40 nm, son intensité augmente à la valeur $6,8 \cdot 10^{-6}$. Et pour l'association avec des nano-objets d'épaisseur 60, elle augmente encore à $7,2 \cdot 10^{-6}$. En conclusion, l'intensité est multipliée par un facteur 2,3 entre la couche DC seule et la couche DC avec les nano-objets du réseau 236. Cela montre que le processus de transfert d'énergie coopératif (ou en anglais « CET » pour Cooperative Energy Transfer) [59] entre les ions de terre rare Tb^{3+} et Yb^{3+} est renforcé par la diffusion des nano-objets du réseau 236.

Pour avoir une telle augmentation de l'intensité de photoluminescence, la part de diffusion des nano-objets doit être importante. Les nano-objets de 60 nm d'épaisseur diffusent plus qu'ils n'absorbent et cela permet de renforcer le mécanisme de transfert d'énergie entre les ions Tb^{3+} et Yb^{3+} . Après cette première application sur du substrat silicium de nano-objets du réseau 236 et de la couche DC, nous avons fait un test sur une cellule solaire planaire. Nous discuterons de cette première application dans le paragraphe suivant.

4.6.5. Applications sur une cellule solaire

Pour le premier test de fabrication de cellule solaire planaire associant couche DC et réseaux de nano-objets d'argent, nous avons utilisé la deuxième approche de passivation avec le SiN_x seul. Par contre afin de protéger les nano-objets de l'oxydation, nous avons légèrement modifié le procédé, c'est-à-dire que juste après la fabrication du réseau 236 de nano-objets d'épaisseur 60 nm sur une cellule solaire planaire, nous déposons une couche de 10 nm de SiN_x par PECVD à l'IEMN. La figure IV-50 présente les différentes étapes du procédé de fabrication de cette cellule.

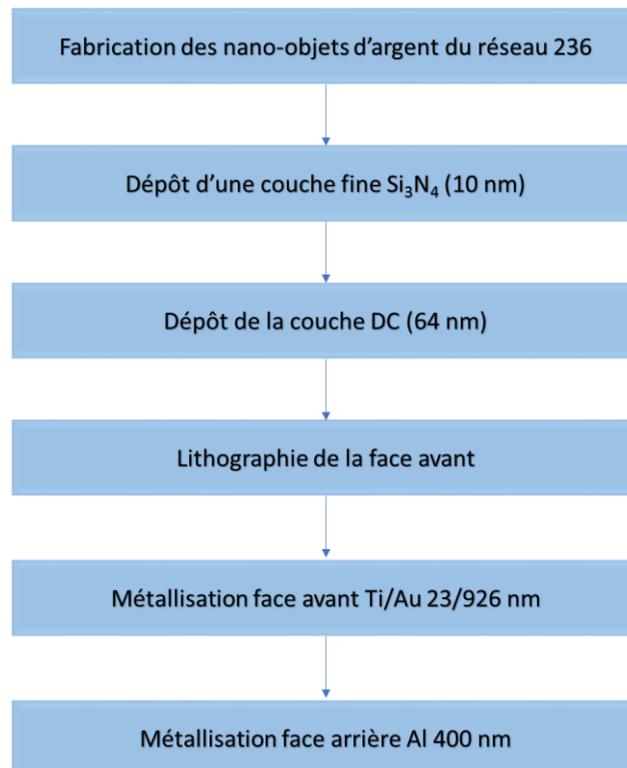


Figure IV-50. Procédure de la fabrication de cellule planaire avec nano-objets et couche DC

Des images MEB ont été réalisées sur la face avant de celle-ci après le recuit final (Figure IV-51).

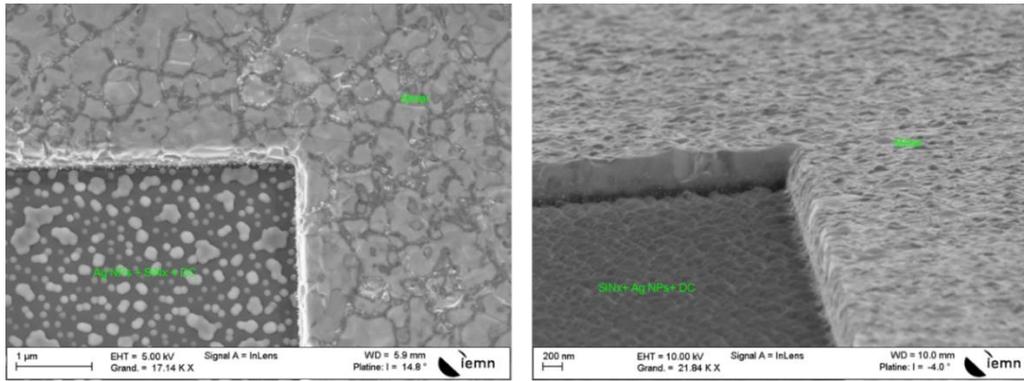


Figure IV-51. Cellule solaire planaire avec nano-objets et la couche DC

La caractérisation au simulateur solaire de cette cellule nous donne le résultat du tableau IV-2 :

Cellules	R(%)	Voc (mV)	Isc (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	Pmax (mW)	FF (%)
Nano-objets + couche DC	0.32	297	5	5.7	0.282	19.3

Tableau IV-2. Résultat de la cellule avec les nano-objets et la couche DC

La performance de cette cellule est très décevante. Elle a à peu près le même rendement qu'une cellule solaire avec la passivation SiN_x seul (0,36 %). Ce résultat s'explique par le fait que lors de la gravure RIE de la couche DC en utilisant la même recette avec le mélange de gaz CF₄/CHF₃, nous avons gravé en partie le substrat silicium. Et la métallisation sur une zone avec des défauts de surface ne permet pas une bonne collecte des porteurs au niveau des électrodes. Suite à ce résultat non satisfaisant, nous avons effectué un nouvel essai avec la troisième approche de la passivation sur des cellules : couche tunnel Al₂O₃ et SiN_x. Lors de ce second test, nous avons ajouté une cellule de référence avec la couche DC sans les nano-objets d'argent. Les différents dépôts sur les deux types de cellules sont regroupés dans le tableau IV-3.

Cellules	Dépôts
Couche DC	Al ₂ O ₃ (1.5 nm) + SiN _x (10 nm) + couche DC (78 nm)
Couche DC + nano-objets d'argent	Nano-objets réseau 236 (60 nm) + Al ₂ O ₃ (1.5 nm) + SiN _x (10 nm) + couche DC (78 nm)

Tableau IV-3. Les différents dépôts sur les cellules avec la couche DC

Sur ces échantillons, nous avons utilisé la lithographie électronique pour la gravure de la couche DC et la métallisation. A l'étape de la gravure, nous n'avons pas réussi à graver la couche DC bien que la recette pour la gravure des couches SiN_x est resté la même dans tous nos processus de gravure de ces couches. Habituellement, nous mettons un temps de gravure de 1 minute et 30 secondes pour la gravure d'une couche

de 80 nm. Avec la couche DC, nous ne sommes pas arrivés même avec un temps plus long de 7 minutes. Au point que la résine qui nous servait de masque a été gravée en sa totalité.

Une deuxième lithographie a été refaite sur ces échantillons pour un deuxième test de gravure. Cet essai n'a pas été concluant. Nous avons fait des mesures EDX pour vérifier que la couche DC était bien présente au niveau des lignes (Figure IV-52). D'après ces images, la couche DC n'a pas été gravée sur ces endroits comme le montre la présence des ions terres rares.

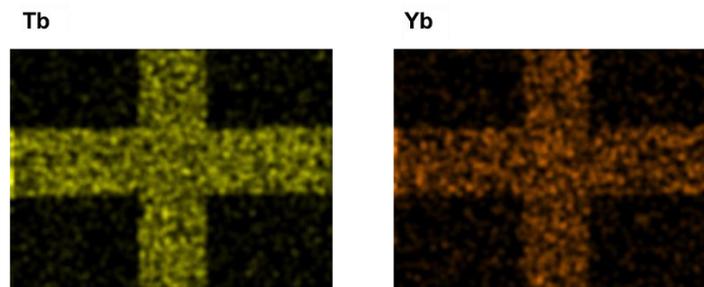


Figure IV-52. Image EDX sur les lignes pour la métallisation

Il est clair que la puissance RIE ne suffit pas à la gravure de ces échantillons. Le SiN_x de la couche DC est durci par les terres rares et les recuits. Nous avons choisi la gravure ICP-RIE sur l'échantillon avec la couche DC. La recette pour cette expérience est résumée dans le tableau IV-4. Nous avons utilisé le gaz SF_6 . L'intérêt de l'utilisation du gaz SF_6 en puissance ICP-RIE est comme pour les gaz CF_4/CHF_3 en RIE, on ne grave pas la couche tunnel Al_2O_3 .

Gaz	Concentration (sccm)	Puissance RIE (W)	Puissance ICP(W)	Température (°C)	Temps (mn)
SF_6	25	150	50	30	2

Tableau IV-4. Recette pour la gravure ICP-RIE de la couche DC

Nous avons fait ensuite la métallisation face avant et face arrière par évaporation. Après le recuit pour les contacts électriques, nous avons mesuré au simulateur solaire la performance de cette cellule solaire (Tableau IV-5).

Cellule	R(%)	Voc (mV)	Isc (mA)	Jsc (mA/cm^2)	Pmax (mW)	FF (%)
Couche DC sans nano-objets	2.71	460	15	17.6	2.3	33.7

Tableau IV-5. Caractéristiques électriques de la cellule avec la couche DC sans les nano-objets d'argent

Au vu de ce résultat, nous avons une augmentation de la performance de la cellule solaire planaire avec la couche tunnel. A titre de comparaison, nous avons 1.6 % de rendement avec la cellule planaire avec la couche tunnel (1.5 nm) et la couche SiNx (80 nm). En utilisant, la couche DC nous augmentons ce rendement à 2.7 % soit une augmentation d'un facteur 1.68. On constate aussi sur cette cellule, le facteur de forme est encore faible (33.7%). La densité de courant court-circuit est faible par rapport aux échantillons avec la couche tunnel (17.6 mA/cm²). Une résistance série élevée peut engendrer une baisse du paramètre électrique Jsc.

Ce résultat est une démonstration de l'efficacité de la couche de conversion d'énergie sur nos cellules solaires. Il serait intéressant de vérifier l'apport des nano-objets à la couche DC sur les cellules. Cette deuxième expérience est actuellement en cours.

Conclusion

Pour conclure, dans ce chapitre 4 nous avons optimisé la fabrication de nano-objets d'argent par la technique de la lithographie à travers les microsphères. Les nano-objets du réseau 236 grâce à leurs propriétés optiques, nous ont permis d'obtenir un résultat très satisfaisant pour l'application à une cellule solaire planaire passivée avec la troisième approche : couche tunnel Al₂O₃ et SiN_x. En effet, un rendement de 7% a été obtenu pour une cellule passivée contenant des nano-objets par rapport au rendement de 1,6% de la cellule passivée.

L'association du réseau de nano-objets d'argent avec la matrice SiN_x dopées avec les terres rares Tb³⁺ et Yb³⁺ montrent une amplification de l'intensité de la photoluminescence d'un facteur 2,3. Ce qui est un résultat très encourageant. L'association de la couche DC et du réseau de nano-objets d'argent est actuellement en cours. La couche DC seule permet l'augmentation du rendement d'un facteur 1,68.

Références

- [1] J.M. Bingham «Fundamental and Applied Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Studies from Nanoparticle Arrays to Single Nanoparticles» Northwestern University, 2010.
- [2] Q. Fu, W. Sun «Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium» *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 9, pp. 1354–1361, 2001
- [3] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz «Surface plasmon resonance sensors: review» *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 54, pp. 3–15, 1999.
- [4] U. Kreibig, M. Vollmer «Optical Properties of Metal Clusters» *Springer Series in Materials Science*, Vol. 25; 1995
- [5] W. A. Murray, W. L. Barnes «Plasmonic Materials» *Adv. Mater.* 2007, 19, 3771–3782.
doi:10.1002/adma.200700678
- [6] C. F. Bohren, D. R. Huffman «Absorption and Scattering of Light by Small Particles» Wiley, 1983,
DOI: 10.1002/9783527618156
- [7] K. Schröder, A. Csáki «Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing» 15 June 2011, SPIE Newsroom. DOI: 10.1117/2.1201105.003692
- [8] M. Hu, J. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia «Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications » *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 1084.
- [9] P. Mulvaney « Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles » *Langmuir*, 1996, 12 (3), pp 788–800, Doi: 10.1021/la9502711
- [10] G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid St. Chem.* 1980, 12, 185.
- [11] Y. A. Attia, D. Buceta, F.G. Requejo, L. J. Giovanetti, M. Arturo López-Quintela « Photostability of gold nanoparticles with different shapes: role of Ag clusters » *The Royal Society of Chemistry* 2013, DOI: 10.1039/C5NR01887K
- [12] Y. H. Lee, H. Chen, Q.-H. Xu, and J. Wang «Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 16, pp. 7997–8004, avril 2011.
- [13] Howard R. Stuart, Dennis G. Hall «Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films» *Applied Physics Letters*, 69:2327–2329, 1996

- [14] H. R. Stuart, D. G. Hall «Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors» *Appl. Phys. Lett.* 73, 3815–3817 (1998).
- [15] D. M. Schaadt, B. Feng, E. T. Yu «Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles» *Applied Physics Letters*, 86:063106, 2005
- [16] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green «Surface plasmon enhanced silicon solar cells» *J. Appl. Phys.* 101, 093105 (2007).
- [17] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E. T. Yu «Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles» *Applied Physics Letters* 89, 093103 (2006)
- [18] P. Matheu, S. H. Lim, D. Derkacs, C. McPheeters, E. T. Yu «Metal and dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices » *Appl. Phys. Lett.* 93, 113108 (2008)
- [19] D. Derkacs, W. V. Chen, P. M. Matheua, S. H. Lim, P. K. L. Yu, E. T. Yu «Nanoparticle-induced light scattering for improved performance of quantum-well solar cells » *Appl. Phys. Lett.* 93, 091107 (2008).
- [20] K. Nakayama, K. Tanabe, H. A. Atwater «Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells» *Appl. Phys. Lett.* 93, 121904 (2008).
- [21] Harry A. Atwater, Albert Polman «Plasmonics for improved photovoltaic devices» *Nature materials*, 9(3):205–13, March 2010
- [22] P. Spinelli, V. E. Ferry, J. van de Groep, M. van Lare, M. A. Verschuuren, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, A. Polman «Plasmonic light trapping in thin-film si solar cells» *Journal of Optics*, 14:024002, 2012
- [23] S. Pillai, M.A. Green « Plasmonics for photovoltaic applications» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9):1481–1486, September 2010
- [24] V. E. Ferry, M.A. Verschuuren, H. B. T. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, A. Polman «Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells» *Optics Express*, 18: A237–A245, 2010.
- [25] R. B. Dunbar, T. Pfadler, L. Schmidt-Mende «Highly absorbing solar cells—a survey of plasmonic nanostructures» *Optics Express*, 20: A177–A189, 2012.
- [26] Ragip A. Pala, Justin White, Edward Barnard, John Liu, and Mark L. Brongersma. “Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements» *Advanced Materials*, 21:3504–3509, 2009.

- [27] Hong Nhung Tran, Van Hieu Nguyen, Bich Ha Nguyen, Dinh Lam Vu «Light trapping and plasmonic enhancement in silicon, dye-sensitized and titania solar cells» *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2016) 013001
- [28] P. Mandal, S. Sharma «Progress in plasmonic solar cell efficiency improvement: A status review» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65 (2016) 537–552
- [29] Y.H. Jang, Y.J. Jang, S. Kim, K. Chung, D.H. Kim «Plasmonic Solar Cells: From Rational Design to Mechanism Overview » *Chemical Reviews*, 2016, 116 (24), pp. 14982-15034
- [30] M.A. Van Dijk, A. L. Tchebotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, B. Lounis « Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8 (2006) 3486-3495.
- [31] K.R. Catchpole and A. Polman « Design principles for particle plasmon enhanced solar cells » *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 191113, Nov. 2008
- [32] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, C. A. Ward « Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared » *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 7, pp. 1099–1020, 1983
- [33] R. J. Veenkamp, W. N. Ye «Plasmonic metal nanocubes for broadband light absorption enhancement in thin-film a-Si solar cells» *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 12, p. 124317, Mar. 2014
- [34] A. Bottomley, D. Prezgot, A. Ianoul «Plasmonic properties of silver nanocube monolayers on high refractive index substrates» *Appl. Phys. A*, vol. 109, no. 4, pp. 869–872, Oct. 2012
- [35] Xiao-Yu Wang, Jin-Liang Wang, Hai Wang «Improvement of the efficiency and power output of solar cells using nanoparticles and annealing » *Solar Energy* 101 (2014) 100–104
- [36] J.C. Hultheen, Richard P. Van Duyne «Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces » *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 13, 1553 (1995); doi: <http://dx.doi.org/10.1116/1.579726>
- [37] M. Tabatabaei, A. Sangar, N. Kazemi-Zanjani, P. Torchio, A. Merlen, F. Lagugné-Labarthe «Optical Properties of Silver and Gold Tetrahedral Nanopyramid Arrays Prepared by Nanosphere Lithography » *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (28), 14778-14786
- [38] Yuan yuan Li, Jian Pan, Peng Zhan, Shining Zhu, Naiben Ming, Zhenlin Wang, Wenda Han, Xunya Jiang, and Jian Zi « Surface plasmon coupling enhanced dielectric environment sensitivity in a quasi-three

dimensional metallic nanohole array » Vol.18, Issue 4, pp.3546-3555 (2010)
<https://doi.org/10.1364/OE.18.003546>

[39] A. Centeno, J. Breeze, B. Ahmed, H. Reehal, N. Alford « Scattering of light into silicon by spherical and hemispherical silver nanoparticles » Opt Lett. 2010 Jan 1; 35(1):76-8. doi: 10.1364/OL.35.000076.

[40] H. R. Stuart, D. G. Hall 1998 «Enhanced dipole–dipole interaction between elementary radiators near a surface» Phys. Rev. Lett. 80, 5663-5666, 1998

[41] K.S. Yee « Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media » IEEE Trans. Antennas Propag. 1966, 14, 302–307

[42] A. Taflove, M.E. Brodwin « Numerical-solution of steady-state electromagnetic scattering problems using time-dependent maxwells equations » IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 1975, 23, 623–630

[43] A. Taflove, S.C. Hagness « Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method » 3rd ed.; Artech House, Inc.: Norwood, MA, USA, 2005

[44] A. Paris, A. Vaccari, A. CalaLesina, E. Serra, L. Calliari « Plasmonic scattering by metal nanoparticles for solar cell » Plasmonics September 2012, Volume 7, Issue 3, pp 525–534

[45] Zubair Buch, Vineet Kumar, Hitesh Mangain, and Santa Chawla « Silver Nanoprisms Acting as Multipolar Nanoantennas under a Low-Intensity Infrared Optical Field Exciting Fluorescence from Eu³⁺ » J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4 (22), pp 3834–3838

[46] S. A. Maier « Plasmonics: Fundamentals and Applications » Springer: New York, 2007; p 162.

[47] Z. G. Dai, X. H. Xiao, Y. P. Zhang, F. Ren, W. Wu, S. F. Zhang, J. Zhou, F. Mei, C. Z. Jiang « In situ Raman scattering study on a controllable plasmon-driven surface catalysis reaction on Ag nanoparticle arrays » Nanotechnology 23 (2012) 335701

[48] Jiha Sung, Kathryn M. Kosuda, Jing Zhao, Jeffrey W. Elam, Kenneth G. Spears, and Richard P. Van Duyne « Stability of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography and Atomic Layer Deposition to Femtosecond Laser Excitation » J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (15), pp 5707–5714

[49] William Shockley and Hans J. Queisser « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells » Shockley Transistor, Unit of Clevite Transistor, Palo Alto, California, Journal Of Applied Physics, Vol 32, Number 3, March, 1961

[50] B.S. Richards « Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers » Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2329–2337

- [51] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. vrček, C. del Cañizo, I. Tobias «Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007,91, 238–249
- [52] Svetlana V. Eliseeva, Jean-Claude G. Bunzli « Rare earths: jewels for functional materials of the future » *New J. Chem.*, 2011, 35, 1165 –1176]
- [53] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. d. Hertog, J. P.J. M. van der Eerden, and A. Meijerink « Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ » *Physical Review B*, 71 (2005): 014119
- [54] Thèse Lucile Dumont, Université de Caen Basse-Normandie, Laboratoire CIMAP (2016)
- [55] Thèse Yong Tao AN, Université de Caen Basse-Normandie, Laboratoire CIMAP (2013)
- [56] L. Dumont, J. Cardin, P. Benzo, M. Carrada, A. L. Richard, D. C. Ingram, W. M. Jadwisienczak, F. Gourbilleau « $\text{SiN}_x: \text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, doi:10.1016
- [57] H. K. Singh, K. Sandeep, C. Mallikarjuna, A. Balraj, P. Sharma, C.S. Solanki « Investigation on silver nanoparticles-based plasmonic antireflection and its impact on electrical performance of mono c-Si solar cells » National Centre for Photovoltaic Research and Education (NCPRE) Department of Energy Science and Engineering IIT Bombay, Powai, Mumbai 400076, India hemantks.sst@iitb.ac.in
- [58] Dzhafarov, D. Tayyar, Pashaev, Arif M.; Tagiev, Bahadur G.; Aslanov, Shakir S.; Ragimov, Shirin H.; Aliev, Akper A.; «Influence of silver nanoparticles on the photovoltaic parameters of silicon solar cells », *Advances in Nano Research*, Vol. 3, No. 3 (2015) 133-141
- [59] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, F. Gourbilleau « Highly Efficient Infrared Quantum Cutting in $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ Codoped Silicon Oxynitride for Solar Cell Applications» *Advanced Optical Materials*, 1: 855–862 (2013) doi :10.1002

Liste des figures

Figure IV-1. Propagation d'un plasmon - polariton de surface	146
Figure IV-2. Oscillation collective de nanoparticules sphériques	147
Figure IV-3. Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule	149
Figure IV-4. Illustration du mode dipolaire (a) et du mode quadrupolaire pour une particule de diamètre élevé.....	150
Figure IV-5. Spectre d'extinction de nanotriangles d'argent	150
Figure IV-6. Effet de la forme des NPs sur la résonance plasmon de surface	151
Figure IV-7. Spectres d'extinction théoriques de sphères d'argent de 20 nm de diamètre en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant	151
Figure IV-8. L'effet plasmonique correspondant aux différents types de déposition des nanoparticules métalliques (a) par la diffusion de la lumière (b) ou le confinement du champ électrique autour des nanoparticules (c) ou par le couplage par l'intermédiaire d'une surface structurée.....	153
Figure IV-9. Illustration d'une cellule solaire avec des Ag NPs sur la face avant.....	155
Figure IV-10. Paramètres électriques de cellules solaires avec des Ag.....	156
Figure IV-11. Schéma du principe de la fabrication des nanoprismes d'argent (a) vue de coupe et (b) vue de dessus.....	157
Figure IV-12. Auto-assemblage de MS de silice de diamètre 400 nm.....	157
Figure IV-13. Réseau de microsphères de diamètre 880 nm métallisé avec une couche d'épaisseur 20 nm	158
Figure IV-14. Réseau de nanoprismes d'Ag d'épaisseur 30 nm obtenu sur des microsphères de silice de 400 nm de diamètre	158
Figure IV-15. Schéma du réseau hexagonal obtenu par la technique de lithographie par les microsphères	159
Figure IV-16. Exemple d'un isotherme de dépôt de microsphères de silice de diamètre 1554 nm	160
Figure IV-17. Image MEB binarisé avec le logiciel MoutainsMap d'un réseau de nanoparticules d'Ag (D=880 nm)	160
Figure IV-18. Illustration d'un motif du réseau fabriqué avec la technique de la lithographie par les microsphères	161
Figure IV-19. Représentation graphique de l'écart entre les valeurs de Dip théoriques et Dip expérimentales	162
Figure IV-20. Coque métallique au-dessus des MS de silice	163
Figure IV-21. Images MEB des différentes épaisseurs de métallisation	164
Figure IV-22. Représentation schématique du procédé de fabrication d'un réseau 3D de nano-coques métalliques	164
Figure IV-23. Test de dépôt de microsphères de silice sur des nanostructures à NCs (a) et NPs (b)	165
Figure IV-24. Des nano-objets d'argent fabriqués sur des nanostructures de silicium à NCs	165
Figure IV-25. Réseau de nanoparticules métalliques à travers des microsphères de silice de diamètre 400 nm	166
Figure IV-26. Réflectance des nanop-objets d'Ag du réseau 400 nm	167
Figure IV-27. Position du pic d'absorption de la résonance plasmon de surface.....	167
Figure IV-28. Image d'un réseau de microsphères de silice de 300 nm de diamètre sur lequel a été déposé une couche mince d'argent de 80 nm d'épaisseur	168
Figure IV-29. Réflectance des réseaux de nano-objets 236 nm et 300 nm pour trois épaisseurs de métallisation	168
Figure IV-30. Position du pic de la résonance plasmon de surface.....	169
Figure IV-31. Schéma de Yee	170
Figure IV-32. Capture d'écran de la zone de travail sous OptiFDTD Designer.....	174

Figure IV-33.Schématisation des nano-objets simulés.....	176
Figure IV-34.Réseau de nanoprismes d'argent sur un substrat silicium simulé sous OptiFDTD.....	176
Figure IV-35. Réflectance des réseaux de nano-objets d'argent (Réseaux 300 et 236)	178
Figure IV-36.Distribution du champ électrique (E_x) pour les nano-objets du réseau 236 pour une épaisseur de 60 nm.....	180
Figure IV-37.Distribution du champ électrique (E_y) pour les nano-objets du réseau 236 pour une épaisseur de 60 nm.....	181
Figure IV-38.Absorption des nano-objets d'argent et du substrat silicium.....	182
Figure IV-39.Réflectance des nano-objets du réseau 137	182
Figure IV-40.Réflectance des nano-objets expérimentaux du réseau 137	183
Figure IV-41.Image MEB d'un réseau 137 avec une épaisseur de métallisation de 60 nm.....	183
Figure IV-42.Procédé de la fabrication d'une cellule solaire avec des nano-objets d'argent.....	185
Figure IV-43. (a) Limite de Shockley-Queisser et (b) efficacité des cellules solaires	187
Figure IV-44. Pertes par thermalisation et transparence du silicium	187
Figure IV-45.Spectre solaire avec les mécanismes de conversion	188
Figure IV-46.Mécanisme de conversion down-conversion	189
Figure IV-47.Dispositifs de pulvérisation cathodique magnétron à 5 cibles (Images CIMAP)	189
Figure IV-48.Images TEM de nos nano-objets (60 nm) recouverts de la couche DC.....	191
Figure IV-49.Photoluminescence de la couche DC avec les nano-objets d'argent du réseau 236.....	191
Figure IV-50.Procédure de la fabrication de cellule planaire avec nano-objets et couche DC.....	192
Figure IV-51.Cellule solaire planaire avec nano-objets et la couche DC.....	193
Figure IV-52.Image EDX sur les lignes pour la métallisation	194

Liste des tableaux

Tableau IV-1. Evolution des caractéristiques électriques de la cellule solaire planaire	185
Tableau IV-2.Résultat de la cellule avec les nano-objets et la couche DC.....	193
Tableau IV-3.Les différents dépôts sur les cellules avec la couche DC	193
Tableau IV-4.Recette pour la gravure ICP-RIE de la couche DC	194
Tableau IV-5.Caractéristiques électriques de la cellule avec la couche DC sans les nano-objets d'argent	194

Conclusion générale

Conclusion et perspectives

L'objectif de ma thèse était de réaliser une nouvelle structure de cellule solaire permettant d'augmenter le rendement de conversion des cellules à base de silicium en intégrant plusieurs approches : augmentation de l'absorption de la lumière au sein de la couche active par texturation bas coût du substrat et association d'un réseau de nanoprismes d'argent (recherche de la diffusion de la lumière et d'effets plasmoniques) avec une couche DC pour la conversion UV vers IR.

Pour fabriquer notre cellule, nous avons commencé par optimiser les étapes de fabrication de la jonction n⁺-p par implantation ionique. Les résultats de la simulation faits à l'IEMN ont permis de choisir le dopant puis d'établir la dose et l'énergie nécessaire pour l'implantation de ce dopant sur un wafer de silicium. Pour du silicium planaire, avec une dose de 10^{14} atomes/cm² et une énergie d'implanteur de 180 keV, nous avons réussi à créer une jonction n⁺-p avec une diffusion homogène du dopant jusqu'à une profondeur de 500 nm en utilisant un recuit post-implantation à 900°C durant 5 min. Pour les cellules nanostructurées, la simulation de l'implantation ionique recommande l'utilisation d'une deuxième implantation après la nanostructuration. Cette fois-ci, la dose du dopant est 2×10^{13} atomes/cm² pour une faible énergie 50 keV. Cette deuxième implantation a permis d'homogénéiser la concentration du dopant au niveau des coins des nanopiliers et des nanocônes.

Sur ces échantillons implantés, nous avons développé de nouvelles formes de nanostructuration sur la face avant de la cellule solaire avec la lithographie à travers des microsphères de silice afin d'améliorer le piégeage de la lumière. Nous avons utilisé la technique à bas coût Langmuir-Blodgett. Deux types de nanostructures ont été fabriqués en utilisant comme masque des microsphères de silice de diamètre 880 nm (formes nanopiliers) ou 400 nm (formes nanocônes). L'absorption de ces deux types de cellules nanostructurées est bien plus élevée que celle du silicium planaire surtout dans le domaine du visible : 15% plus élevée pour les formes à nanopiliers et 25% plus élevée pour les formes à nanocônes.

Ces deux premières étapes de fabrication de nos cellules solaires créent de nombreux défauts à la surface. La problématique de la passivation de ces défauts a alors été traitée. Nous avons testé trois approches pour la passivation avec les matériaux SiN_x et Al₂O₃.

La première approche a été consacrée à l'étude de la passivation chimique. L'expérience a porté sur les trois types de cellules solaires : planaires, à nanopiliers et à nanocônes. Le mode

opératoire a consisté au dépôt de 100 nm de SiN_x ou 100 nm d' Al_2O_3 , de leur recuit à 500 °C suivi de leur lift-off dans une solution d'acide fluorhydrique. Les résultats ont montré que les performances des cellules planaires et à nanopiliers passivées par SiN_x étaient multipliées par un facteur 2 par rapport aux mêmes cellules non passivées tandis le rendement de conversion de la cellule à nanocônes passivée par SiN_x a augmenté d'un facteur 1,5 par rapport à la cellule à nanocônes non passivée.

En ce qui concerne la passivation alumine, la comparaison avec les cellules solaires non passivées montre que les cellules solaires passivées ont un rendement de conversion 6,5 fois plus élevé pour les planaires, 5 fois plus élevé pour les cellules à nanopiliers et 9 fois plus élevé pour les cellules à nanocônes.

L'utilisation d'une couche DC (SiN_x) interdit le lift-off mais demande alors une étape supplémentaire de gravure pour les contacts électriques. L'épaisseur de 80nm ayant été calculée comme optimale par le CIMAP (Caen), nous avons réalisé une passivation chimique avec 80 nm de SiN_x ; nous avons obtenu un rendement de 0,37%. Ce faible résultat est dû au problème de la maîtrise de la gravure (surgavure possible de la couche SiN_x) et de la non passivation de la surface après la gravure, i.e. au niveau des contacts métalliques. Nous n'avons pas continué sur la passivation avec cette épaisseur sur les cellules à nanocônes et à nanopiliers.

La même approche avec la couche de passivation Al_2O_3 alliant l'effet de la passivation chimique et l'effet de champ a mené au même problème (rendement de la cellule planaire de 0,62%). La gravure ICP a non seulement gravé l' Al_2O_3 mais aussi le substrat silicium. A la suite de ces résultats, nous avons développé une troisième approche de passivation.

Dans la troisième approche, nous déposons une couche fine d' Al_2O_3 (1,5 nm – couche tunnel) sur la surface de la cellule planaire avec une couche de SiN_x (80 nm) comme couche ARC. L' Al_2O_3 passive la surface et la gravure de couche SiN_x s'arrête automatiquement sur l'alumine, plus sélective. Le premier résultat sur une cellule planaire (rendement de 1,6%) nous a amené à adopter cette passivation pour la suite de nos travaux.

Après avoir diminué le nombre de défauts issus de la procédure d'implantation et de la nanostructuration, nous avons étudié l'apport de réseaux de nano-objets métalliques à nos cellules solaires (effet plasmonique et de diffusion). L'optimisation de la fabrication a consisté à l'obtention d'un taux de couverture des nano-objets d'argent entre 9 et 11% sur la face avant des cellules solaires. Ensuite, nous avons étudié les propriétés optiques de ces nano-objets

d'argent en fonction de la taille des microsphères de silice et de l'épaisseur de métal déposé. Nous avons obtenu des effets plasmoniques pour les nano-objets fabriqués avec des microsphères de silice de diamètres 400, 300 et 236 nm. La résonance plasmon de surface est situé pour les nano-objets du réseau 400 aux longueurs d'onde 487, 500 et 512 nm. Plus on augmente l'épaisseur de métal déposé, et plus la position du maximum de la bande d'absorption du plasmon de surface est décalée vers le rouge de plusieurs dizaines de nm. Nous avons optimisé des nano-objets d'argent à travers des microsphères de silice de diamètre 300 et 236 nm. L'absorption de la résonance plasmon de surface est plus intense entre 425 et 450 nm avec les nano-objets du réseau 236 pour les épaisseurs 60 et 80 nm. Nous avons simulé en FDTD, les nano-objets d'argent de ces deux réseaux pour comparer avec les résultats expérimentaux. Comme dans l'expérience, les réseaux 236 des nano-objets donnent une meilleure absorption de la résonance plasmon de surface avec toujours les épaisseurs 60 et 80 nm. Enfin, nous avons simulé un réseau de nano-objets à travers des microsphères de silice de diamètre 137 nm. Du fait de leur distance interparticule plus petite, nous avons eu une meilleure absorption de la résonance plasmon de surface aux épaisseurs 40 et 60 nm. Nous n'avons malheureusement pas pu fabriquer ce réseau expérimentalement. L'épaisseur de métal déposé n'est pas adaptée aux microsphères de diamètre 137 nm. Nous avons donc retenu le réseau de nano-objets du réseau 236 pour l'application sur les cellules solaires et nous avons regardé l'effet d'une association de ce réseau avec une couche down conversion (DC).

La cellule planaire avec les nano-objets d'argent a donné un rendement de 7,05 % soit une augmentation d'un facteur 4,4 par rapport à la cellule solaire planaire avec la troisième approche (1,6%). Nous avons démontré qu'utiliser les NP d'Ag comme centre diffuseur est une voie efficace. L'étape suivante a été l'association des réseaux de nanoprismes d'argent avec la couche DC dans le but d'exalter les ions terres rares Tb^{3+} à 480 nm pour le transfert d'énergie aux ions Yb^{3+} , tout en augmentant la diffusion de la lumière (et en particulier les photons IR issus de la conversion des photons UV) vers la couche de silicium. Le dépôt d'une couche DC de 80 nm sur des nano-objets du réseau 236 d'une épaisseur 60 nm a montré une augmentation de l'intensité de la photoluminescence d'un facteur 2,3 à la longueur d'onde 980 nm. Ceci est la preuve de l'augmentation de la conversion des photons très énergétiques de l'UV en IR. Le rendement de la cellule solaire associée est passé de 1,6% pour une cellule sans couche DC à 2,7 % pour la cellule avec couche DC, soit une augmentation d'un facteur 1,68. Enfin, l'association d'une couche DC avec un réseau de nanoprismes d'argent est en cours.

En conclusion, ces travaux de thèse ont permis la fabrication d'une nouvelle structure de cellule solaire associant différents concepts avec un rendement de conversion raisonnable. De nombreuses perspectives sont envisagées :

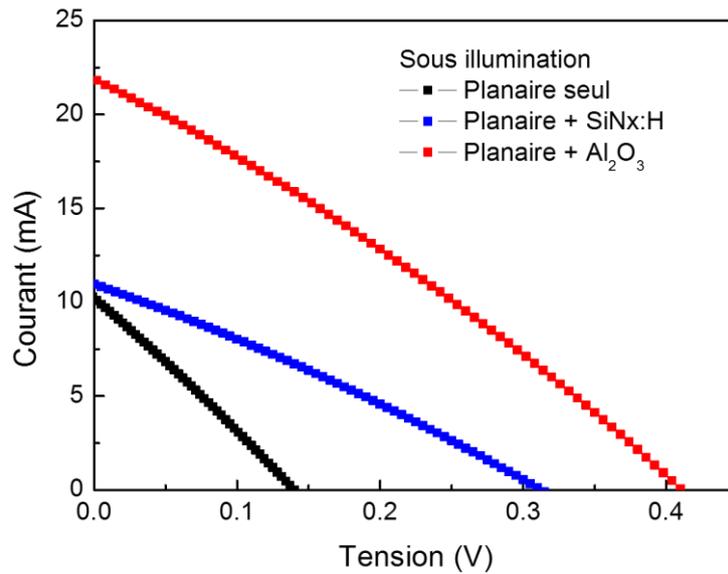
- Le temps de recuit post-implantation est sûrement suffisant pour une activation des dopants mais trop court pour une guérison des défauts liés à l'implantation (effet sur la durée de vie et sur le facteur de forme). Une optimisation de ce temps est à entreprendre.
- Des cellules solaires à NPs et à NCs avec une couche tunnel Al_2O_3 sont en cours de fabrication. Elles vont nous permettre de confronter les résultats d'une passivation chimique et par effet de champ Al_2O_3 avec un effet d'une couche tunnel Al_2O_3 .
- Jusqu'à présent, l'étude de la passivation a porté uniquement sur la face avant. Il faudrait envisager la passivation des deux faces avec la couche tunnel Al_2O_3 .
- L'application des réseaux de nano-objets d'argent sur des cellules nanotexturées serait intéressante. La technique de lithographie avec des microsphères de silice n'étant pas possible, de premiers essais avec des dépôts métalliques recuits à différentes températures afin de réaliser le démouillage d'une couche d'argent sur les cellules solaires à NPs et à NCs pourraient être une première piste pour démontrer l'apport des plasmoniques sur ces deux types de cellules solaires.
- En utilisant cette technique, pour les cellules solaires à nanostructures, nous pourrions également tester l'association entre des nanoparticules obtenues par démouillage d'une couche d'argent après recuit et une couche DC.

Annexe

Annexe

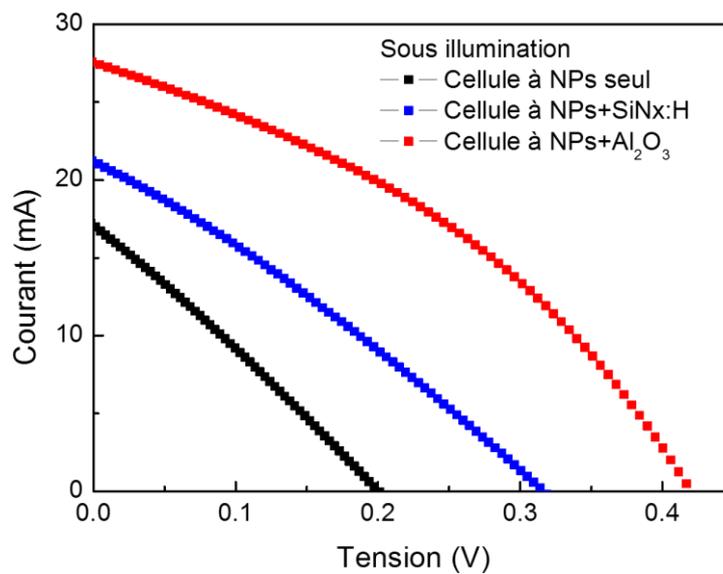
1) Caractérisations électriques des cellules solaires planaires, à nanopiliers et à nanocônes avec et sans la passivation chimique SiN_x et Al_2O_3 (1^{ère} approche de la passivation)

- Cellules solaires planaires



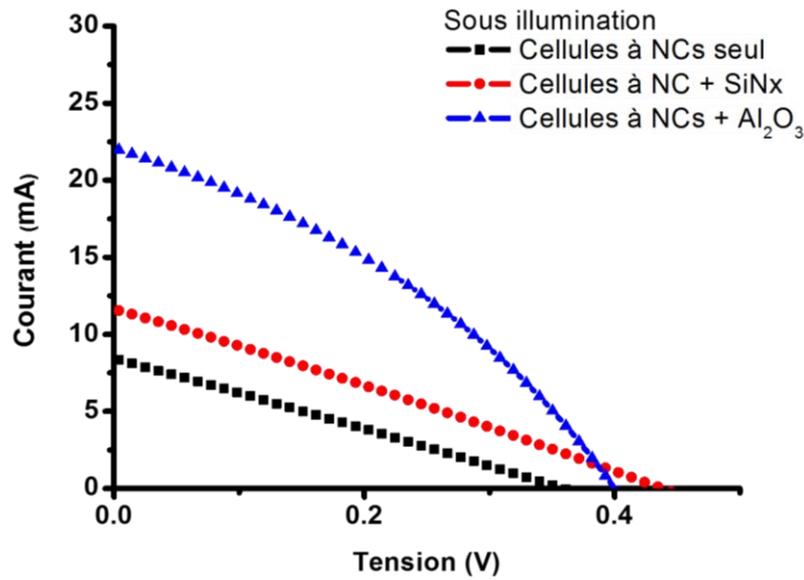
Annexe 1. Courbes I-V des cellules planaires

- Cellules solaires à nanopiliers



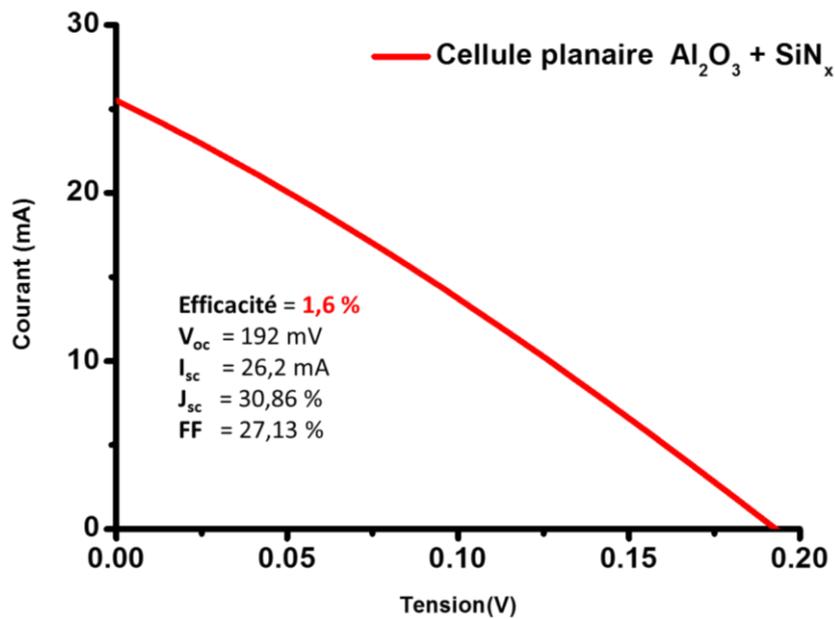
Annexe 2. Courbes I-V des cellules à nanopiliers

- Cellules solaires à nanocônes



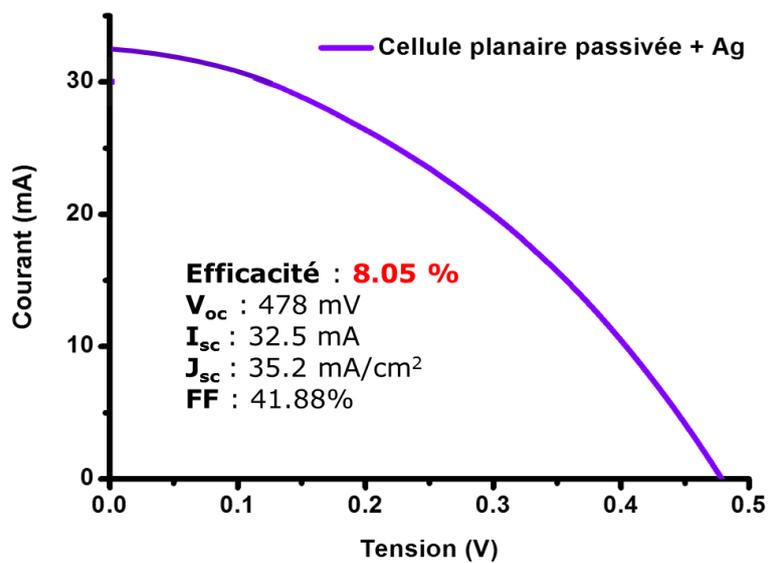
Annexe3.Courbes I-V des cellules à nanocônes

2) Caractérisation électrique de la cellule solaire plane (3^{ème} approche de la passivation)



Annexe 4.Courbe I-V de la cellule planeaire (3ème approche)

3) Caractérisation électrique de la cellule solaire planaire avec les nano-objets d'argent (3^{ème} approche de la passivation)



Annexe 5. Cellule planaire passivée avec les nano-objets d'argent

RESUME :

Le réchauffement climatique a enclenché une prise de conscience de la protection de l'environnement. La production de l'électricité avec le photovoltaïque est devenue une solution par rapport aux énergies fossiles. La viabilité de la filière silicium pour la conversion photovoltaïque n'est plus à démontrer, notamment au regard du nombre croissant d'industries de cellules solaires qui s'implantent dans les pays développés. Pour obtenir une forte absorption de la lumière, le développement de nouvelles structures ou dispositifs optiques afin d'améliorer le piégeage de la lumière au sein des cellules solaires est un véritable défi. Les travaux de cette thèse portent sur une nouvelle génération de capteurs solaires performants en s'appuyant sur l'association d'une nanostructuration de la surface, d'un réseau de nano-objets métalliques et de terres rares au sein d'une matrice vitreuse. Dans un premier temps, nous avons optimisé deux formes de textures à la surface du silicium qui ont augmenté l'absorption de 15 % pour les formes à nanopiliers et de 28 % pour les nanocônes. La gravure du silicium engendre l'apparition de défauts sur la surface. Nous avons travaillé sur trois approches de passivation pour limiter les phénomènes de recombinaison avec les matériaux Al_2O_3 et SiN_x . La deuxième étape de ces travaux a porté sur l'étude des plasmoniques d'un réseau de nano-objets d'argent fabriqués à travers des microsphères de silice auto-assemblées et déposées par la technique Langmuir-Blodgett. Leur intégration dans la matrice vitreuse a augmenté significativement le rendement de nos cellules solaires. Dans la dernière partie, nous avons étudié l'association de ces nano-objets métalliques avec une couche down-conversion constituée d'une matrice SiN_x avec les terres rares Tb^{3+} et Yb^{3+} . Cette association a montré une augmentation de l'intensité de photoluminescence d'un facteur 2,3 et l'application de la couche DC seule sur nos cellules a augmenté l'efficacité d'un facteur 1,68.

ABSTRACT :

The global warming engaged an awareness of the environmental protection. The production of the electricity with the photovoltaic became a solution compared to the fossil fuels. The viability of the silicon sector for the photovoltaic conversion is not any more in demonstrated, in particular with regard to the increasing number of industries of solar cells which become established in the developed countries. To obtain a large absorption of the light, the development of new structures or optical devices to improve the light trapping within solar cells is a real challenge. The works of this thesis concern a new generation of solar cells on the association of a network of metallic nano-objects and rare earth within a SiN_x matrix. At first, we optimized two forms of textures on the surface of the silicon which increased the absorption the 15 % for the forms with nanopillars and the 28 % for nanocones. The etching process of the silicon engenders the appearance of defects on the surface. To reducing these fatal defects, we worked on three approaches of the surface passivation using thin layers of Al_2O_3 and SiN_x materials to limit the phenomena of recombination. The second step of these works concerned the study of the plasmonics of a silver nanoparticles arrays fabricated through auto-assembled silica microspheres deposited by the Langmuir-Blodgett technique. The incorporation of silver nanoparticles in the matrix increased significantly our solar cells efficiency. In the last part, we studied the association of these metallic nano-objects with a down-conversion layer established of a matrix SiN_x with rare earth Tb^{3+} and Yb^{3+} . This association showed an increase of the intensity of photoluminescence of a factor 2,3 and the application of the DC layer alone on our cells increased the efficiency of a factor 1,68.