

Thèse

Cristaux photoniques pour le contrôle de l'absorption dans les cellules solaires photovoltaïques silicium ultramincées

Présentée devant
L'École Centrale de Lyon

Spécialité : Photonique

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : École Doctorale Matériaux de Lyon

Par
Guillaume Gomard
(Ingénieur)

Soutenue le 8 Octobre 2012 devant la Commission d'examen

Jury

L. C. ANDREANI	Rapporteur
J-J. GREFFET	Rapporteur
J-P. JOLY	Examinateur
P. ROCA i CABARROCAS	Examinateur
G. LERONDEL	Examinateur
E. DROUARD	Co-directeur de thèse
C. SEASSAL	Directeur de thèse
A. FAVE	Invité
T. RIVERA	Invité

**Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon**

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	professeur	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SCORLETTI Gérard	professeur	AMPERE	ECL
SIMONET Pascal	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
VOLLAIRE Christian	professeur	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 9

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
---------------	-----------------------	---------	-----

Nbre DER EEA 1

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	professeur	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
O'CONNOR Ian	professeur	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL

ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 18

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	professeur	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	professeur	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL

<i>SIDOROFF François</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>SINOUE Jean-Jacques</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>STREMSDOERFER Guy</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>THOUVEREZ Fabrice</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>TREHEUX Daniel</i>	<i>professeur</i>	LTDS	ECL
<i>VINCENS Eric</i>	<i>maître de conférences</i>	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL

91

Remerciements

Ce travail de thèse, financé par la région Rhône-Alpes dans la cadre du projet « PV-NAME », a été mené à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) dans les équipes Nanophotonique et Photovoltaïque. J'adresse ma profonde gratitude envers M. Guy Hollinger pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et MM. Xavier Letartre et Mustapha Lemiti pour m'avoir donné l'occasion de partager la vie de leurs équipes respectives pendant ces quelques années.

J'exprime mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, Christian Seassal, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse, Emmanuel Drouard, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec eux pendant plus de trois ans. La qualité de leur encadrement, tant du point de vue scientifique qu'humain, a fait de cette thèse une expérience à la fois enrichissante et agréable. En particulier, j'ai apprécié le fait de pouvoir évoluer de manière autonome sur mon sujet de recherche, et bénéficier de leurs remarques constructives au moment opportun afin de maintenir un cap clair. Pour leur soutien, leur professionnalisme et leur sympathie, qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

La recherche étant une aventure collective, j'aimerais saluer la contribution indispensable de mes autres collègues à ce travail : Ounsi El Daif, présent au cours de mon stage Master II et au début de cette thèse, qui a permis d'initier plusieurs aspects de cette étude et qui m'a grandement facilité la prise en main du sujet grâce à son sens prononcé pour la pédagogie; Xianqin Meng, avec qui j'ai eu le plaisir de partager une thématique commune lors de ces trois ans, pour sa forte implication dans le développement technologique des cellules intégrant des cristaux photoniques et pour sa bonne humeur à toute épreuve; Alain Fave, qui a apporté une dimension supplémentaire à notre étude grâce à son expertise en photovoltaïque et qui m'a fait découvrir de nouveaux horizons; Anne Kaminski, en particulier pour son aide précieuse concernant les simulations électriques; Mustapha Lemiti, mettant sa culture du domaine photovoltaïque au service de cette nouvelle approche; Xavier Letartre, toujours disponible pour partager son expérience en photonique et dont le regard critique a permis de consolider les bases de ce travail; et finalement Romain Peretti, qui a participé activement à la compréhension des mécanismes physiques impliqués dans cette thèse grâce à son esprit d'analyse et à son enthousiasme communicatif pour la Science. Je n'oublie pas non plus les

différents étudiants qui, le temps d'un stage ou d'un projet, ont pris part à ce travail : Merci donc à Florian Longnos, Shenli Zhang et Khalil El Hajjam.

Au cours de ces années, j'ai pu compter sur l'aide et la compétence de Laurent Carrel, responsable informatique, pour les aspects liés aux simulations numériques, ainsi que sur l'ensemble du personnel de la plate-forme technologique lyonnaise Nanolyon pour les conseils prodigués en salle blanche. Pour cette raison, je remercie tout particulièrement Jean-Louis Leclercq, Pierre Cremillieu, Radoslaw Mazurczyk, Céline Chevalier, Joëlle Gregoire, Patrick Pittet et Jérôme Degouttes pour avoir pris le temps de me transmettre une partie de leurs connaissances et de leur savoir-faire. Je suis par ailleurs reconnaissant envers Brice Devif et Aziz Benamrouche pour leur aide concernant les dépôts de silice par PECVD et la caractérisation des échantillons par AFM.

Merci à mes collègues des équipes Nanophotonique et Photovoltaïque pour les échanges scientifiques réalisés durant ma thèse et pour le soutien apporté lors de la fabrication des cellules: Cécile Jamois, pour son implication dans la caractérisation des échantillons au MEB et son expérience de la gravure sèche par plasma; Régis Orobtschouk, qui a développé à l'INL la nano-structuration de couches de résine par lithographie holographique; Taha Benyattou et Emmanuel Gerelli pour les mesures effectuées par micro-réflexivité; Danièle Blanc-Pelissier et Gilles Poulain pour leur aide sur le laser UV; Maïlys Grau, pour ses conseils utiles concernant les mesures par sphère intégrante; Mohsen Erouel pour ses explications sur le banc de mesure I(V) et son aide en salle blanche; et enfin Michel Garrigues qui a bien voulu m'aiguiller en salle de caractérisation et partager avec moi quelques anecdotes aussi drôles qu'intéressantes.

Les résultats présentés dans ce manuscrit étant également le fruit d'une collaboration avec plusieurs autres laboratoires, je tiens à remercier les personnes suivantes :

- Mes collègues du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces: Enric Garcia-Caurel, pour son aide en ellispométrie, et Pere Roca i Cabarrocas, d'une part pour le dépôt des différentes couches minces, mais aussi pour ses conseils judicieux au cours de ce projet et lors de la rédaction de ce manuscrit.

- Marilyn Armand du CEA-Leti pour les actions engagées concernant la structuration de nos échantillons par nano-impression.
- Valérie Depauw, Ounsi El Daif, Christos Trompoukis, Ivan Gordon et Frédéric Dross qui, dans le cadre d'un projet commun entre l'IMEC et l'INL, ont permis d'apporter des résultats et des pistes de réflexion supplémentaires pour mon travail de thèse, entre autres.
- Wilfried Vervisch, de l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, pour les échanges d'idées portant sur les simulations électriques de nos structures.

Merci à tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et pour avoir amélioré la qualité du présent manuscrit par leurs remarques constructives.

J'exprime également toute ma sympathie au personnel administratif de l'INL pour leur aide plus qu'appréciable au quotidien.

Mes derniers remerciements sont adressés à l'ensemble de ma famille, de mes amis et de mes proches.

Table des matières

1	Introduction générale.....	10
2	Principe et état de l'art	13
2.1	Fonctionnement général d'une cellule solaire photovoltaïque.....	13
2.1.1	Propriétés de l'éclairement solaire à la surface terrestre.....	13
2.1.2	Principe de l'effet photovoltaïque	15
2.2	Gestion des coûts et du rendement dans les cellules solaires photovoltaïques	21
2.3	Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule solaire.....	25
2.4	Propriétés optiques des principales structures utilisées pour le piégeage de la lumière incidente	34
2.4.1	Diffraction de la lumière par un réseau	35
2.4.2	Couplage de la lumière avec les modes d'un cristal photonique	36
2.4.3	Excitation des modes plasmoniques par une onde incidente	37
2.5	Etat de l'art de la photonique pour le photovoltaïque	40
2.5.1	Nanostructures pour la collection de la lumière dans une couche (ultra)mince 40	
2.5.2	Substrats texturés aléatoirement.....	42
2.5.3	Structures plasmoniques.....	43
2.5.4	Réseaux de diffraction.....	48
2.5.5	Cristaux photoniques absorbants.....	51
2.5.6	Conclusion de la section.....	55
2.6	Conclusion du chapitre	56
2.7	Bibliographie	56
3	Propriétés et design optique d'un CP absorbant.....	68
3.1	Simulation électromagnétique pour le design de CP absorbants	68
3.2	Modélisation de l'absorption dans un CP membranaire	73
3.2.1	CP membranaire supportant un mode unique	73
3.2.2	Combinaison de deux modes orthogonaux au sein d'un CP membranaire.....	81
3.3	Design d'un CP absorbant.....	89
3.4	Conclusion du chapitre.....	95
3.5	Bibliographie	95
4	Design et simulations optiques et opto-électriques de cellules « photonisées ».....	97
4.1	Design optique d'une cellule solaire intégrant un CP membranaire absorbant	97
4.2	Robustesse des propriétés optiques de la cellule « photonisée »	103
4.3	Impact des recombinaisons des porteurs sur les propriétés électriques de la cellule 108	
4.3.1	Méthodologie	108
4.3.2	Effet des recombinaisons en volume.....	111

4.3.3	Effet des recombinaisons de surface	113
4.4	Conclusion du chapitre	120
4.5	Bibliographie	120
5	Fabrication de cellules solaires en couches ultramines intégrant des CP	122
5.1	Description des échantillons.....	122
5.2	Techniques pour la nano-structuration de couches minces	125
5.2.1	Structuration de la résine par lithographie holographique	125
5.2.2	Transfert du motif dans la couche active par gravure sèche	128
5.3	Présentation de la filière technologique	135
5.3.1	Filière technologique basée sur la lithographie holographique.....	135
5.3.2	Filière technologique basée sur la lithographie par nano-impression	139
5.4	Conclusion du chapitre	143
5.5	Bibliographie	143
6	Caractérisation optique des échantillons intégrant un CP.....	145
6.1	Etude des propriétés optiques des échantillons structurés	145
6.2	Conclusion du chapitre	156
6.3	Bibliographie	156
7	Synthèse et perspectives.....	158
7.1	Synthèse et analyse des résultats	158
7.2	Statut de la filière technologique.....	163
7.3	Perspectives	166
7.3.1	Structures hybrides CP / nanoparticules métalliques	166
7.3.2	Introduction de défauts périodiques dans une structure ordonnée	170
7.4	Bibliographie	175
8	Conclusion générale	178
9	Annexes	181
9.1	Indices optiques des matériaux utilisés	181
9.2	Production scientifique.....	182
9.2.1	Publications dans des revues internationales à comité de lecture	182
9.2.2	Publications dans des actes de conférences.....	183
9.2.3	Conférences sans actes, présentation orale	184
9.2.4	Communications par affiche	185
10	Résumé	187

1 Introduction générale

Portée par un contexte économique et social favorable, la recherche dans le domaine des cellules solaires photovoltaïques (PV) s'est intensifiée depuis plus de deux décennies, avec pour fil conducteur la volonté de créer une technologie mature et compétitive. Dans ce contexte, l'optimisation des matériaux et des procédés technologiques employés a longtemps été mise au premier plan. Avec le développement des cellules solaires en couches minces, une étape importante a été franchie dans la réduction des coûts grâce à la diminution de l'épaisseur de la couche active. Cependant, la faible absorption de la lumière, en particulier pour les longueurs d'onde situées près du gap du matériau absorbant, a rapidement été identifiée comme la limitation principale de ces cellules. Une attention particulière s'est donc portée sur ces pertes optiques, qui sont encore plus critiques lorsqu'on considère des couches ultraminces dont les épaisseurs sont de l'ordre du micromètre, voire moins. Pour traiter ce problème, les texturations relevant de l'optique géométrique pour les cellules à base de wafers de silicium s'avèrent inadaptées car de dimensions bien supérieures à l'épaisseur d'une couche mince. De ce fait, des concepts d'ingénierie photonique plus avancés ont été développés en introduisant des nanostructures afin d'améliorer la collection de la lumière, mais aussi assurer un piégeage efficace des photons dans la couche active pour les longueurs d'onde où l'absorption est normalement faible.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans cette thématique. Il a été réalisé dans le cadre du projet cluster région Rhône-Alpes PV-NAME (« cellules PV à absorption contrôlée par NAnostructuration MEtallique périodique ») et du projet ANR SPARCS (« Structures Photoniques pour l'Amélioration du Rendement des Cellules Solaires photovoltaïques ») regroupant un consortium de laboratoires de recherche, parmi lesquels se trouvent le LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces), le CEA-LETI (Laboratoire d'Electronique des Technologies de l'Information), le CEA-LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles) et enfin l'IM2NP (Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence). La finalité de ce dernier projet était de proposer des concepts d'ingénierie photonique (cellules intégrant des structures plasmoniques, des réseaux en face arrière, des cristaux photoniques) pour augmenter l'absorption dans des cellules issues de la filière silicium ou utilisant des matériaux actifs organiques.

Dans notre cas, nous avons cherché à tirer profit des propriétés optiques particulières et ajustables des cristaux photoniques (CP), qui sont des structures caractérisées par un indice de réfraction périodique selon une, deux ou trois directions de l'espace. Plus précisément, nous avons proposé de graver la couche active pour former un CP afin d'y contrôler le temps de résidence des photons, et ainsi d'augmenter l'absorption sur une large gamme spectrale avec une grande acceptance angulaire. La démonstration de ce concept a été effectuée à partir de couches absorbantes ultraminces (100nm d'épaisseur) à base de silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H). Ces dernières, ainsi que l'ensemble des couches nécessaires à la formation d'une cellule solaire complète, ont été déposées au LPICM.

Le présent manuscrit propose une synthèse du travail effectué pendant cette thèse au sein des équipes nanophotonique et photovoltaïque de l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon). Il a tout d'abord consisté en la conception de cellules solaires à CP par le biais d'outils de simulation en analysant au préalable les propriétés optiques de CP membranaires absorbants. L'intégration de cette nano-structuration dans les empilements de couches a ensuite été optimisée à partir d'une étape de lithographie holographique (méthode de structuration « large surface » mise en place dans le cadre d'une thèse conjointe) et d'une étape de gravure par plasma. De plus, une filière technologique spécifique a été développée pour la fabrication des cellules solaires complètes à CP. Les échantillons résultants ont finalement été caractérisés optiquement et électriquement.

La discussion des résultats de cette étude sera organisée de la manière suivante :

- **Chapitre 1** : Nous introduisons le fonctionnement général d'une cellule solaire, ainsi que ses paramètres principaux. Nous discutons ensuite de la notion de limite d'absorption dans une cellule solaire. Les principales structures employées pour le piégeage de la lumière sont alors définies, et un état de l'art de la photonique pour le PV est proposé. A l'issue de ce chapitre, un cahier des charges est constitué afin d'évaluer les contraintes à prendre en compte pour la conception de nos cellules.
- **Chapitre 2** : La méthodologie utilisée pour réaliser les simulations optiques est brièvement décrite. Puis, nous analysons les propriétés de couplage des modes de CP membranaires absorbants simples. L'objectif est d'apporter une base théorique pour

faciliter la compréhension de notre approche. Les propriétés optiques, en particulier d'absorption, de ces objets sont alors étudiées et mises en relation avec l'analyse précédente.

- **Chapitre 3** : Nous envisageons l'intégration des CP dans une cellule solaire complète. Le design retenu est justifié, et les propriétés optiques de la cellule optimisée par simulations optiques sont discutées. La fin de ce chapitre vise à démontrer que la configuration sélectionnée est suffisamment robuste pour conduire à un gain en rendement après sa fabrication via des méthodes de structuration de type « large surface ».
- **Chapitre 4** : Nous décrivons les méthodes de nano-structuration développées au cours de cette thèse afin d'intégrer des CP dans les empilements de couches ultraminces. Nous présentons ensuite deux voies de fabrication possibles pour la réalisation de cellules à CP, l'une étant basée sur la lithographie holographique et l'autre sur la lithographie par nano-impression.
- **Chapitre 5** : Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique des échantillons nano-structurés. Les résultats sont interprétés à la lumière des bases théoriques développées dans les sections précédentes et des résultats de simulation. L'accent sera porté à la fois sur les gains en absorption obtenus, mais aussi sur la qualité des nanostructures transférées dans les échantillons.
- **Chapitre 6** : Nous nous proposons de faire la synthèse des points marquant de cette étude, d'ouvrir la discussion sur les tâches à valider pour compléter la démonstration de notre approche et enfin de mettre en avant quelques structures plus prospectives pour préparer la suite de ce travail.

2 Principe et état de l'art

Le but de ce chapitre est de poser les bases nécessaires à la compréhension du sujet. Nous introduirons tout d'abord le fonctionnement général d'une cellule solaire photovoltaïque. Un des objectifs est de montrer l'influence de l'absorption sur les paramètres principaux de la cellule que nous définirons. Nous reviendrons également sur les avantages associés aux différentes générations de cellules solaires mais aussi sur leurs limitations, en particulier pour les cellules en couches (ultra)minces qui sont au cœur de cette étude. Une section sera ensuite dédiée aux différentes sources de pertes optiques. Nous discuterons alors de la notion de limite d'absorption dans une couche absorbante. Enfin, nous introduirons les caractéristiques optiques des principales structures exploitées pour le piégeage de la lumière, avant de présenter un état de l'art du domaine.

2.1 Fonctionnement général d'une cellule solaire photovoltaïque

L'objectif de cette partie est d'introduire le fonctionnement général et les paramètres électro-optiques principaux d'une cellule solaire photovoltaïque [1, 2, 3, 4]. Pour illustrer cela, nous prendrons l'exemple d'une cellule en silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) car ce semi-conducteur est à la base de l'étude présentée dans ce manuscrit. Les cellules solaires photovoltaïques reposent sur l'effet photovoltaïque, observé pour la première fois par A-E Becquerel en 1839. Il s'agit de la transformation d'une énergie solaire en une énergie électrique pouvant avoir lieu dans certains matériaux (semi-conducteurs). En préambule de cette section, nous rappellerons les notions essentielles du rayonnement solaire avant de présenter le principe de l'effet photovoltaïque.

2.1.1 Propriétés de l'éclairement solaire à la surface terrestre

La source lumineuse exploitée est ici le soleil dont le spectre d'irradiance est comparable à celui d'un corps noir à 5776K avec un pic d'émission principal autour de $\lambda=500\text{nm}$. La traversée de l'atmosphère terrestre conduit à la fois à une baisse globale de l'irradiance du fait

de la présence de poussières et autres aérosols mais modifie également ce spectre en créant des bandes plus ou moins larges caractérisées par une faible irradiancie (voir Figure 2.1). Ces dernières sont dues à l'absorption de l'énergie incidente par diverses molécules telles que l'ozone (O_3 , responsable de la faible irradiancie en-dessous de 300nm), l'oxygène ou encore la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone dans l'infra-rouge.

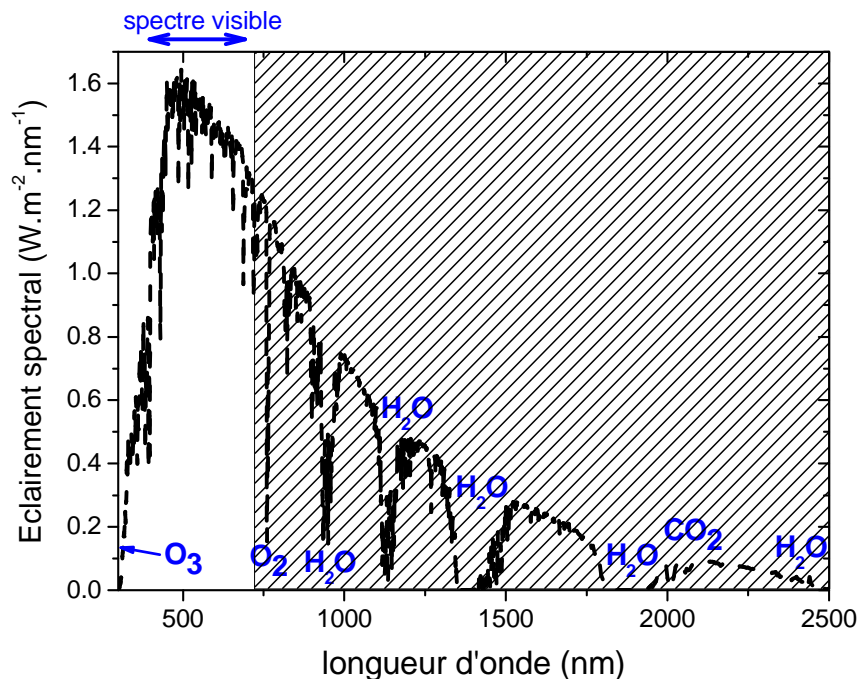


Figure 2.1: Répartition spectrale de l'éclairement solaire dans les conditions AM1.5G [5]. La zone non hachurée correspond à la gamme spectrale utile pour une cellule solaire à base de $a-Si:H$ et s'étend jusqu'à environ $\lambda=720nm$ (gap du $a-Si:H$). Les molécules reportées sur ce spectre sont à l'origine des bandes d'absorption observées.

On comprend donc que le spectre d'irradiance obtenu à la surface de la terre est fonction de la composition de l'atmosphère, de la saison et du lieu d'observation. De ce fait, on utilise généralement des spectres « standards » obtenus sous des conditions précises et qui permettent une comparaison directe des performances des différentes cellules. Dans cette thèse, nous utiliserons le spectre AM1.5G ayant un éclairement intégré cumulé d'environ $1kW/m^2$ et dont la signification est la suivante :

- AM, pour « Air Mass », est un coefficient qui prend en compte le chemin optique de la lumière à travers l'atmosphère normalisé par le chemin optique le plus court (c'est-à-dire lorsque la lumière traverse verticalement l'atmosphère). Il est défini par $1/\cos\theta$, où θ est l'angle formé entre la position du soleil et sa position au

zénith. Ainsi, « AM1.5 » correspond à un angle $\theta=48,2^\circ$. Cet angle est pertinent pour décrire la position moyenne du soleil sur une année et sous nos latitudes (en particulier en France).

- G, pour « Global », signifie que l'on considère simultanément les rayonnements directs et diffus.

2.1.2 Principe de l'effet photovoltaïque

La lumière qui parvient à la surface d'une cellule solaire et pénètre dans le matériau semi-conducteur (SC) est susceptible d'y être absorbée si son énergie $h\nu$ est supérieure à l'énergie de bande interdite (ou « gap ») notée E_g sur la Figure 2.2. Dans le cas du a-Si:H, cela correspond à la zone non hachurée sur la Figure 2.1, à savoir l'ensemble des longueurs d'onde situées entre 300nm et environ 720nm.

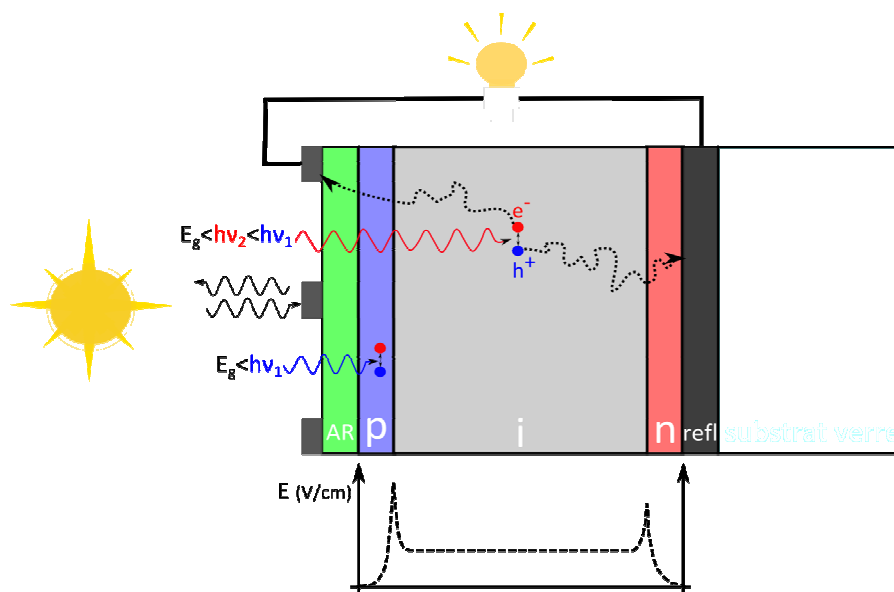


Figure 2.2 : Schéma représentant la création de porteurs de charges dans une cellule en a-Si:H simplifiée (« AR » et « refl » désignent la couche anti-reflet et le réflecteur métallique en face arrière, respectivement).

L'absorption de cette énergie électromagnétique permet alors de créer une paire électron-trou (e^-h^+) dans le matériau SC. Il est à noter que les photons présentant une énergie supérieure au gap ne peuvent générer qu'une seule paire e^-h^+ . L'excédent d'énergie ($\Delta E = h\nu - E_g$) est dissipé sous forme de chaleur : On parle alors de phénomène de thermalisation. L'architecture

de la cellule doit ensuite permettre une collection efficace des porteurs photogénérés. Dans le cas d'une cellule en silicium amorphe, il n'est pas possible d'utiliser une simple jonction $p-n$ car le dopage de la couche active dégraderait ses propriétés électriques (augmentation du nombre de liaisons pendants agissant comme des centres de recombinaison) et la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est insuffisante contrairement au silicium cristallin. Pour ces raisons, la structure retenue se compose d'une jonction $p-i-n$ comme représentée sur la Figure 2.2. Dans cette configuration, deux fines couches fortement dopées (p et n) et disposées de part et d'autre de la couche intrinsèque (i) permettent de créer un champ électrique élevé dans cette dernière. Ce potentiel intégré assiste la séparation spatiale des porteurs de charge dont le temps de vie est de l'ordre de la microseconde et les achemine jusqu'aux électrodes supérieures et inférieures avant qu'ils soient récupérés dans un circuit électrique extérieur. Il est important de mentionner que seuls les porteurs générés dans la couche intrinsèque participent au photocourant. En effet, la probabilité de recombinaison des porteurs est importante dans les couches p et n car ces dernières sont fortement dopées. Pour limiter les pertes, il est donc préférable de restreindre l'épaisseur de ces couches autant que possible, ce qui en pratique se traduit par des épaisseurs d'une dizaine de nanomètres. Le nombre de porteurs générés dans la couche intrinsèque augmente avec son épaisseur. Le facteur limitant est alors leur collection via le potentiel intégré, c'est pourquoi la couche i ne dépasse généralement pas les 300-400nm.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des caractéristiques électriques d'une cellule solaire, considérons à présent sa courbe $I=f(V)$ et son circuit électrique équivalent pour différentes conditions, comme représenté sur la Figure 2.3.

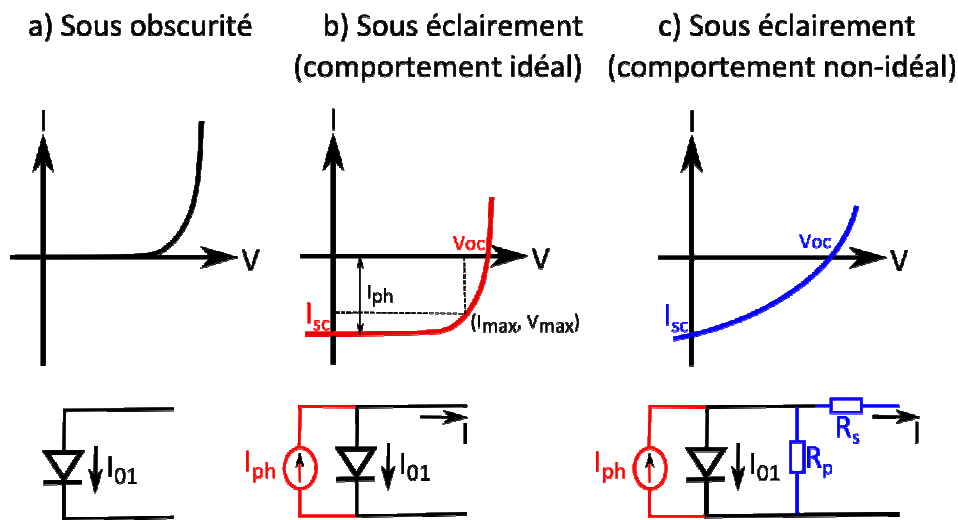


Figure 2.3 : Représentation schématique de la caractéristique $I=f(V)$ d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairement, avec ou sans la présence de résistances série (R_s) et parallèle (R_p). Le circuit électrique équivalent est également reporté pour chaque situation.

En l'absence de lumière (Figure 2.3 a), la cellule solaire se comporte simplement comme une diode et son courant d'obscurité I_{01} prend la forme suivante :

$$I = I_{01} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{n_{id}kT}} - 1 \right) \quad \text{Équation 1}$$

où I_0 est le courant de saturation de la diode, q (>0) est la charge élémentaire, n_{id} est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Si on éclaire maintenant la cellule solaire (Figure 2.3 b), la caractéristique de la cellule sous obscurité est translatée le long de l'axe des courants d'une valeur I_{ph} (courant photogénéré), conformément au principe de superposition des caractéristiques. Le courant photogénéré qui s'oppose au courant d'obscurité (voir schéma du circuit équivalent) est directement proportionnel au flux lumineux incident (N.B : Pour les cellules à base de a-Si :H, I_{ph} dépend également de la tension appliquée mais cela ne sera pas pris en compte dans les expressions suivantes pour plus de simplicité). Dans ces conditions, et pour une diode supposée idéale ($n_{id}=1$), la caractéristique de la cellule solaire photovoltaïque s'écrit maintenant :

$$I = I_{01} - I_{ph} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{Équation 2}$$

A partir de la courbe $I=f(V)$ de la Figure 2.3 b, on peut en déduire les paramètres électriques principaux :

- V_{oc} : Il s'agit de la tension maximale obtenue aux bornes de la cellule lorsque cette dernière est en circuit ouvert ($I=0$). Son expression est :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad \text{Équation 3}$$

- I_{sc} : Ce paramètre correspond au courant maximal traversant la cellule lorsqu'elle est en court-circuit ($V=0$). Dans le cas idéal, le courant de court-circuit est égal au courant photogénéré : $I_{sc}=I_{ph}$. Afin de s'affranchir de la surface de la cellule, il est fréquent d'utiliser la densité de courant de court-circuit J_{sc} [mA/cm²] plutôt que le courant de court-circuit. J_{sc} peut être aussi calculé de la manière suivante :

$$J_{sc} = q \int_{E_g(a-Si:H)}^{\infty} \frac{d\Phi}{dE} A(E) IQE(E) dE \quad \text{Équation 4}$$

avec $\frac{d\Phi}{dE}$ le nombre de photons incidents par unité de temps, de surface et d'énergie,

$A(E)$ l'absorption dans la partie intrinsèque de la couche active et $IQE(E)$ l'efficacité quantique interne pour des photons d'énergie E correspondant à des longueurs comprises entre 300nm et 720nm environ dans le cas du a-Si :H.

- I_{max} et V_{max} sont le courant et la tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule.
- A partir de ces valeurs, on peut définir le facteur de forme noté FF qui traduit l'allure de la caractéristique $I=f(V)$: Plus FF est élevé et plus la caractéristique tendra vers un profil rectangulaire.

$$FF = \frac{I_{\max} V_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad \text{Équation 5}$$

- Enfin, le rendement de conversion de la cellule η permet de quantifier la quantité d'énergie électrique délivrée par la cellule solaire par rapport à l'énergie électromagnétique reçue. En pratique, il est calculé dans des conditions standards (AM1.5G, éclairement intégré cumulé= 1kW/m², T=25°C) et vaut :

$$\eta = I_{sc} V_{oc} FF \quad \text{Équation 6}$$

Afin d'évaluer les performances des cellules, il est fréquent de comparer leur rendement à la limite de Shockley-Queisser qui est de 31%. Cette dernière correspond au rendement maximal atteignable dans une cellule solaire à jonction $p-n$ simple sous une illumination de 1kW/m² et en considérant qu'un photon absorbé (d'énergie $h\nu > E_g$) ne peut donner lieu qu'à une seule paire e^-h^+ .

Les caractéristiques $I=f(V)$ obtenues expérimentalement peuvent présenter une allure différente de celle schématisée en Figure 2.3 b qui correspond à une cellule solaire idéale. En effet, le facteur d'idéalité de la diode n_{id} peut varier entre 1 (diode idéale) et 2. De plus, il convient de considérer les résistances série et parallèle (respectivement R_s et R_p sur la Figure 2.3 c). La résistance série provient de la résistivité des différentes couches de la cellule (contacts métalliques, interfaces avec les contacts métalliques, etc.) et dégrade le facteur de forme, entre autres. Il s'agit donc de minimiser R_s . A l'inverse, une faible résistance parallèle indique la présence d'un courant de fuite ce qui abaisse le courant de la cellule. En intégrant ces différents facteurs, l'Équation 2 devient :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{n_{id}kT}} - 1 \right) + \frac{V + IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Équation 7}$$

D'autre part, le rendement de conversion est limité par les pertes optiques et les pertes par recombinaison des porteurs de charge. La première catégorie de pertes sera étudiée en détail dans les chapitres suivants et inclut la réflexion sur les contacts métalliques (effet d'ombrage représenté sur la Figure 2.2) et la face avant de la cellule, l'absorption de la lumière par des

porteurs libres (énergie dissipée sous forme de chaleur), l'absorption parasite dans les couches autres que la couche intrinsèque ou la fraction non absorbée de la lumière qui parvient à ressortir de la cellule. Ces pertes diminuent le nombre de porteurs photogénérés dans la couche i du SC. Les porteurs de charge créés dans la couche active peuvent quant à eux se recombiner en volume (recombinaison Shockley-Read-Hall ou « SRH » et recombinaison Auger) ou en surface (recombinaison de type SRH). Ce dernier type de recombinaison a un rôle majeur lorsqu'on a affaire à des cellules solaires en couches (ultra)minces en a-Si :H (importance des recombinaisons à l'interface p/i , par exemple), en particulier lorsqu'elles intègrent des nanostructures photoniques (recombinaison à la surface des nano-objets). Enfin, dans le cas du silicium amorphe, la concentration en liaisons pendantes est augmentée après une exposition prolongée à la lumière. Cet effet, connu sous le nom de Staebler-Wronski et réversible si la cellule est portée à plus de 150°C [6], induit des centres de recombinaison supplémentaires et modifie le profil du potentiel intégré dans la couche intrinsèque. Ce dernier s'éloigne du cas idéal illustré sur la Figure 2.2 et devient non-uniforme, amoindrissant ainsi la probabilité de collection des porteurs.

En conclusion, la valeur de l'absorption de la lumière influence directement la densité de courant de court-circuit de la cellule et donc son rendement. De même, l'énergie électrique délivrée est d'autant plus importante que la collection des porteurs photo-générés est efficace, c'est pourquoi la qualité électronique du matériau absorbant est déterminante. Une autre contrainte à prendre en compte pour le développement de cette technologie est le coût final de la cellule. Ces différents points sont discutés dans la prochaine section.

2.2 Gestion des coûts et du rendement dans les cellules solaires photovoltaïques

L'objectif actuel pour les cellules solaires photovoltaïques est d'accéder à la « parité réseau », c'est-à-dire au point à partir duquel l'électricité délivrée par un module photovoltaïque a un prix au kilowattheure (kWh) comparable à celui fourni par le réseau. C'est une condition nécessaire pour que leur installation ne soit plus tributaire des subventions des gouvernements et qu'elles puissent s'imposer de manière définitive sur le marché des énergies. La Figure 2.4 illustre l'évolution anticipée du coût d'un kWh pour de l'électricité issue du réseau ou d'installations PV et suivant différents scénarios. Bien que le prix du kWh utilisé pour tracer ces tendances soit indexé sur une valeur particulière, cette figure montre que la parité réseau peut être accessible avant 2020, en maintenant la réduction progressive des coûts du kWh « solaire ».

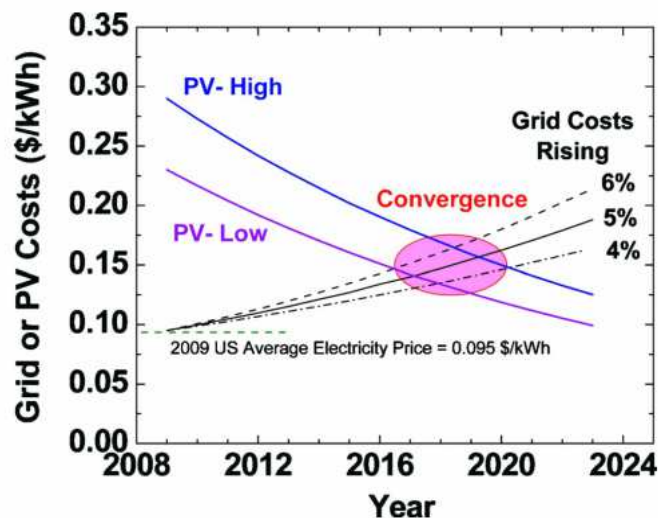


Figure 2.4 : Evolution projetée du coût du kWh (en dollars) provenant du réseau ou d'installations PV (figure issue de [7]). Suivant la diminution du coût du kWh « solaire » et l'augmentation du kWh « réseau », la parité réseau (intersection des courbes « PV » et « Grid Costs ») est prévue d'ici 4 à 8 ans.

Si l'on considère ici le module photovoltaïque, deux leviers permettent d'abaisser le ratio prix/Watt-crête et ainsi de converger vers la parité réseau : d'une part la diminution du coût de fabrication des cellules et d'autre part l'augmentation de leur rendement de conversion. Pour répondre simultanément à ces deux points, les cellules solaires ont évolué en plusieurs générations que l'on peut définir comme suit :

- **Cellules de 1^{ère} génération :** Ces cellules se basent sur l'utilisation de wafers en silicium cristallin (mono ou multi-cristallin, c'est-à-dire avec des tailles de grains supérieures au millimètre [8]) ayant des épaisseurs allant de 180 à 200 μm [9]. Elles jouissent de rendements de conversion relativement élevés grâce à l'absorption quasi-totale de la lumière pénétrant dans la cellule et à la bonne qualité électronique des matériaux actifs. Ainsi, un rendement record en laboratoire de 25% est rapporté à l'échelle de la cellule (sans concentration) [10]. Le coût en matériau constitue leur limitation principale car celui-ci compte pour environ 30% du prix final du module [11]. Malgré cela, ces cellules représentent encore une part importante du marché PV et se maintiennent grâce à l'optimisation des étapes de fabrication, notamment de la découpe des lingots responsable de 50% des pertes en matériau (développement de wafers « kerf-less »).
- **Cellules de 2^{ème} génération :** Cette génération se distingue de la précédente par l'utilisation d'absorbeurs en couches minces dont les épaisseurs sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, voire moins. Cette diminution des épaisseurs combine plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet une réduction importante du coût de la cellule en diminuant la quantité de matériau nécessaire et en déposant les couches sur de plus larges surfaces (augmentation de la surface d'un facteur 100 en passant du wafer de silicium à une surface ayant la taille d'un module [12]) à partir de substrats bas-coûts en verre, en aciers inoxydables ou encore en plastique. Le fait que certains matériaux puissent être déposés à basse température (par exemple à environ 200°C pour le a-Si :H) permet en effet d'utiliser des substrats souples ce qui facilite l'intégration de ces cellules dans les bâtiments, par exemple. Du point de vue des performances électriques, l'amincissement de la couche active provoque une augmentation de V_{oc} en diminuant le courant de saturation de la diode (I_0 , voir section précédente) et une réduction de la recombinaison des porteurs de charges (augmentation de la probabilité de collection) [9]. Cela autorise également l'utilisation de SC pour lesquels la longueur de diffusion des porteurs de charges minoritaires est faible, typiquement les SCs organiques ou le silicium polycristallin (taille des grains entre 1 μm et 1mm). Les autres matériaux utilisés pour la fabrication de cellules solaires en couches minces sont le a-Si :H, qui a longtemps occupé le premier plan (mais avec des rendements stabilisés limités à environ 10% en raison de l'effet

Staebler-Wronski), le CIGS (pour « Cuivre Indium Gallium Sélénium »), qui possède le record de rendement des cellules en couches minces avec $\eta=20,3\%$ [10]) et enfin le CdTe (tellure de cadmium). Ce dernier, dont la part de marché a fortement augmentée depuis quelques années, doit néanmoins faire face à la réticence du public vis-à-vis de la toxicité du cadmium et à la disponibilité en tellure qui pourrait être critique [7]. Enfin, les limitations associées à cette technologie couches minces sont la vitesse de dépôt modérée des couches et surtout l'absorption de la lumière qui est particulièrement faible dans certains cas [13]. Par exemple, une couche mince à base de CdTe peut absorber toute la lumière sur l'ensemble de son spectre utile avec une épaisseur d'environ $2\mu\text{m}$ [7]. Cette épaisseur s'élèverait à plus de $10\mu\text{m}$ pour le a-Si:H à cause de son coefficient d'absorption plus faible. De ce fait, si on restreint l'épaisseur des couches (ultra)minces à quelques centaines de nanomètres afin d'améliorer le rendement de collection des porteurs photogénérés, les matériaux actifs peuvent être quasiment transparents sur une large région spectrale.

- **Cellules de 3^{ème} génération** : Ce terme désigne l'ensemble des cellules qui utilisent des concepts permettant d'amener le rendement de conversion au-delà de la limite de Shockley-Queisser afin de l'approcher de la limite thermodynamique qui est d'environ 85%. Les concepts mis en jeu incluent par exemple les cellules tandem, l'up et la down-conversion ou encore les cellules à porteurs chauds (pour une explication détaillée de ces concepts, voir [12]). Un enjeu important consiste alors à intégrer ces différentes stratégies dans des cellules en couches minces pour combiner fort rendement de conversion et coût modéré. Si plusieurs études ont démontré le potentiel de ces concepts, leur transfert dans l'industrie PV ne semble pas encore à l'ordre du jour.

La Figure 2.5 permet de visualiser les caractéristiques de ces trois générations en termes de coût et de rendement.

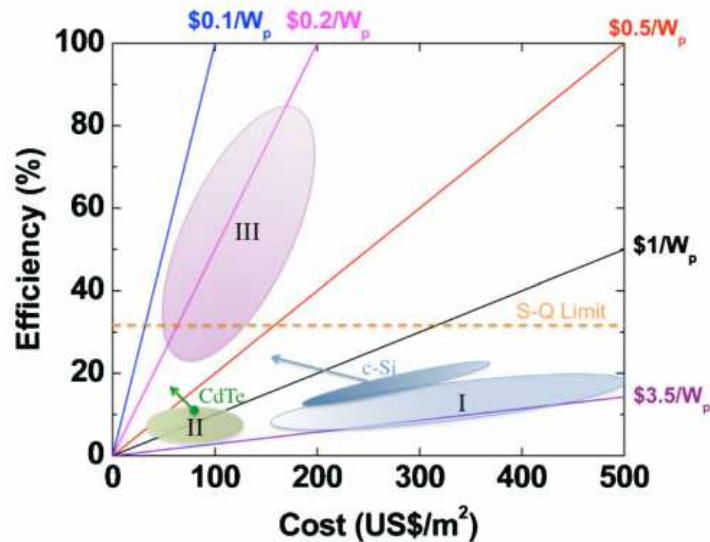


Figure 2.5 : Répartition des 3 générations de cellules solaires en fonction de leur coût et de leur rendement (comparé à la limite de Shockley-Queisser) basée sur une version actualisée de la classification de 2001 de M. A. Green. Grâce à l'amélioration des performances des cellules en CdTe et la réduction des coûts de production pour le c-Si, l'écart entre les générations I et II pourrait s'amenuiser par la suite (flèches). Figure extraite de [7].

Comme vu précédemment, le passage de la 1^{ère} à la 2^{ème} génération a permis une réduction du coût de la cellule ramené à sa surface. Néanmoins, les cellules en couches minces souffrent de rendements de conversion limités, ce qui est essentiellement imputable à leur faible absorption. Cela justifie pleinement les études actuelles qui visent à augmenter l'absorption dans les cellules en couches (ultra)minces en introduisant des concepts issus de la nanophotonique. C'est sur ce plan que se situe le travail présenté dans ce manuscrit de thèse. L'objectif consiste à la fois à réduire le gap des rendements entre les 1^{ère} et 2^{ème} générations mais aussi à développer des stratégies qui pourront améliorer la gestion de la lumière dans les cellules de 3^{ème} génération.

2.3 Limite de l'absorption de la lumière dans une cellule solaire

Afin de comprendre les enjeux de la gestion de la lumière au sein des cellules solaires, prenons l'exemple d'une couche absorbante isolée d'épaisseur finie. Lorsqu'un faisceau lumineux est dirigé vers une telle couche, trois mécanismes peuvent intervenir : la lumière peut être réfléchi, transmise ou absorbée. Pour une source lumineuse donnée, l'importance relative de ces trois phénomènes dépend à la fois des propriétés optiques de la couche absorbante, de la position de la source, de l'état de polarisation de la lumière incidente et de la longueur d'onde considérée si le matériau est dispersif. Dans tous les cas, le principe de conservation de l'énergie doit être respecté. Ainsi, l'absorption A (ou la fraction de photons absorbés) est limitée à 1 et sa valeur dépend à la fois des pertes optiques par réflexion et par transmission :

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad \text{Équation 8}$$

où $R(\lambda)$ et $T(\lambda)$ représentent la fraction de photons réfléchis et transmis à la longueur d'onde λ .

Pour illustrer cette formule, considérons à présent une couche absorbante « semi-infinie » (séparée du milieu incident par un dioptré plan). Comme écrit ci-dessus, la première source de perte optique est la réflexion de la lumière à l'interface entre les deux milieux. Pour un angle d'incidence et une polarisation donnés, celle-ci est d'autant plus grande que le contraste d'indices de réfraction entre le milieu incident et la couche absorbante est important, conformément aux formules de Fresnel. La fraction de lumière non réfléchi qui pénètre dans la couche est quant à elle progressivement absorbée, et son intensité I peut être décrite via la formule de Beer-Lambert-Bouger :

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)z} \quad \text{Équation 9}$$

avec I_0 l'intensité lumineuse à $z=0$ et α le coefficient d'absorption défini en fonction du coefficient d'extinction κ du matériau dispersif considéré via :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad \text{Équation 10}$$

A titre d'exemple, la profondeur de pénétration $d=1/\alpha$ nécessaire pour absorber 99.9% de l'intensité lumineuse incidente I_0 est représentée sur la Figure 2.6 pour une couche absorbante en a-Si :H entre 300nm et 720nm.

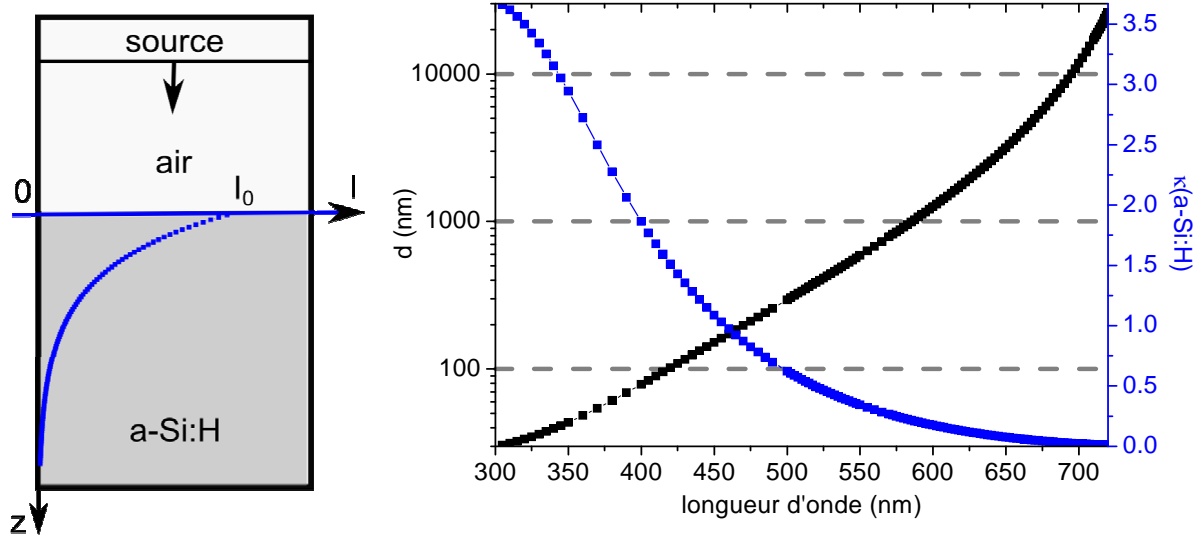


Figure 2.6 : Schéma représentatif de l'évolution de l'intensité lumineuse au sein la couche absorbante pour une longueur d'onde quelconque (gauche). Profondeur dans la couche de a-Si :H correspondant à une absorption de 99,9% de I_0 et coefficient d'extinction du a-Si :H en fonction de la longueur d'onde considérée (droite).

On remarque tout d'abord que le coefficient d'extinction (et par conséquent le coefficient d'absorption) du silicium amorphe diminue fortement lorsque la longueur d'onde augmente et est quasi-nul vers 720nm. Cela signifie qu'aux grandes longueurs d'onde, des couches épaisses sont nécessaires pour absorber totalement la lumière incidente. Plus précisément on voit que près du gap du a-Si :H, l'absorption de la lumière est quasi-totale pour des couches d'environ 26 μ m d'épaisseur. Dans le cas de couches (ultra)minces, les épaisseurs sont typiquement limitées à quelques centaines de nanomètres du fait de la longueur de diffusion des porteurs et ne permettent donc pas d'absorber l'intégralité du spectre. On comprend donc que pour atteindre une absorption aussi proche possible de 100%, deux conditions doivent être satisfaites :

1. Toute la lumière incidente doit être transmise dans la couche photoactive (suppression de la réflexion en face avant, par exemple en employant des couches anti-reflet)
2. Le temps de vie des photons à l'intérieur de cette couche doit être optimisé afin de maximiser l'absorption (cet objectif peut être atteint via une optimisation du chemin

optique au sein de la couche active, ou bien en diminuant la vitesse de groupe des photons)

Ce dernier point constitue l'objectif des méthodes de piégeage de la lumière qui visent à étendre cette condition à l'ensemble du spectre utile. La notion de « piégeage de la lumière » est apparue dès le début des années 1970 pour améliorer l'absorption de la lumière et le rendement de photodétecteurs en silicium, en particulier dans le proche infra-rouge [14]. A l'origine, il s'agissait de structurer les faces avant et/ou arrière de la couche active pour créer des surfaces Lambertiennes. Ces surfaces présentent la particularité de diffuser un rayon incident avec une répartition isotrope de la radiance près de l'interface et selon une loi du cosinus lorsqu'on s'en éloigne. Or un rayon qui, après diffusion sur une telle surface, arriverait à l'interface matériau absorbant/air, peut subir une réflexion totale interne (RTI) à condition que son angle de propagation soit supérieur à un angle critique (noté θ_c sur la Figure 2.7) donné par la loi de Snell-Descartes :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_{SC}}\right) \quad \text{Équation 11}$$

où n_{air} et n_{SC} sont les indices de réfraction de l'air et du semi-conducteur, respectivement. La Figure 2.7 montre par exemple que dans le cas du silicium amorphe, et ce pour n'importe quelle longueur d'onde située entre 300 et 720nm, il est possible d'avoir une RTI si l'angle de propagation du rayon lumineux est supérieur à 16° .

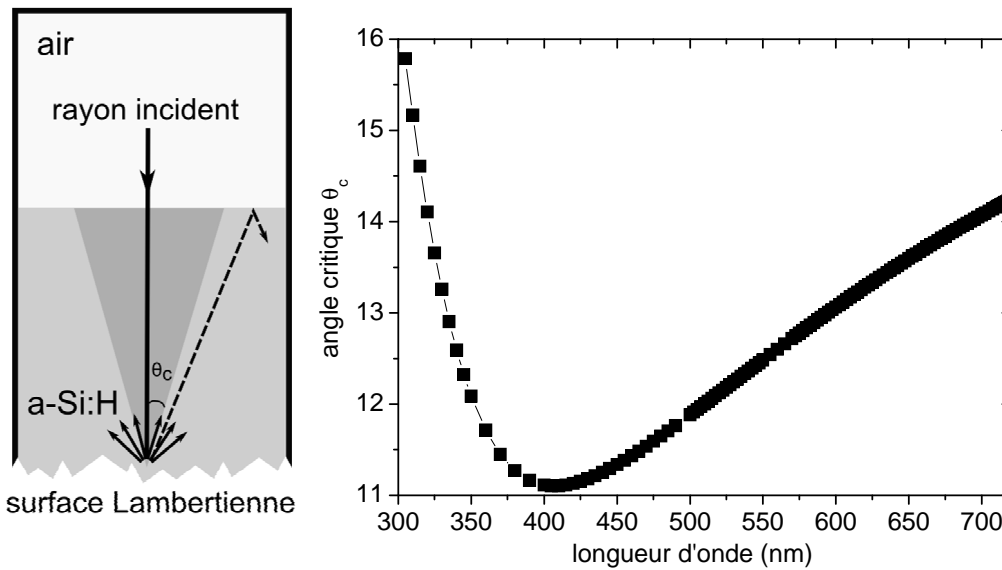


Figure 2.7 : Schéma représentatif du phénomène de RTI engendré par la présence d'une surface parfaitement diffusante (Lambertienne) ici disposée en face arrière (gauche). Angle critique de RTI en fonction de la longueur d'onde dans le cas d'une couche de a-Si :H.

Ces multiples réflexions peuvent donc conduire à un allongement significatif du chemin optique et de ce fait, à une augmentation de l'absorption. Par conséquent, Redfield suggéra en 1974 d'introduire ces surfaces ayant une texturation de quelques micromètres de hauteur dans une cellule en couche mince en silicium cristallin pour accompagner la réduction de l'épaisseur de la couche active, marquant ainsi les débuts du domaine du piégeage de la lumière pour le PV [15]. Très vite s'est posée la question de l'augmentation maximale de l'absorption qui peut être atteinte grâce à ces méthodes de piégeage de la lumière. Cette limite est encore un point central lors de la conception des cellules de 2^{ème} génération car elle permet de connaître les épaisseurs minimales de couche active qui peuvent être employées pour un courant visé (ou inversement, l'augmentation de courant maximal qui peut être escompté pour une épaisseur donnée) et apporte un repère absolu pour comparer les différentes méthodes de piégeage de la lumière entre elles. Dans son étude, Redfield considère ainsi un nombre de passages de la lumière dans une couche active en silicium polycristallin pouvant aller jusqu'à 100 du fait des RTI. Au début des années 1980, Goetzberger [16] et Yablonovitch [17] se sont intéressés spécifiquement à ce problème en calculant une limite pour des couches et configurations permettant une répartition aléatoire de la lumière dans le matériau absorbant, ce qui est typiquement le cas pour des surfaces Lambertiennes. Cette limite obtenue via une approche statistique (ou thermodynamique) est communément nommée « limite de Yablonovitch », « limite Lambertienne » ou encore « limite ergodique ». Elle montre que l'augmentation maximale de l'absorption (par rapport à l'absorption réalisée en un passage

unique de la lumière dans la couche active qui est non structurée et dont la densité locale d'états photoniques est homogène) est directement proportionnelle à n_{SC}^2 . Plus précisément, elle est égale à $4n_{SC}^2$ et tient compte de la moyenne faite sur tous les angles de propagation (premier facteur multiplicatif de 2) et du confinement de la lumière à une moitié de l'espace du à la présence d'un réflecteur en face arrière (second facteur multiplicatif de 2). Dans la littérature, certains auteurs utilisent également la notion d' « absorption augmentée » comme référence pour l'absorption maximale atteignable [18]. Cette dernière est calculée en raisonnant sur des flux d'énergie [19] en tenant compte des passages multiples de la lumière dans la structure et en prenant comme chemin optique moyen $4e$, où e est l'épaisseur physique de la couche active (voir Figure 2.8). Son expression peut être mise sous la forme suivante :

$$A = \underbrace{(1 - R_{ext})}_{1} \times \underbrace{(1 - R_b T^+ T^-)}_{2} \times \underbrace{\frac{1}{(1 - R_f R_b T^+)}}_{3}$$

$$\Rightarrow A_{augmentée} \approx \frac{(1 - R_{ext})(1 - R_b e^{-4e\alpha(\lambda)})}{(1 - R_f R_b e^{-4e\alpha(\lambda)})}$$

Équation 12

avec R_{ext} , R_b , R_f , T^+ et T^- définis sur la Figure 2.8. Dans cette expression, le terme 1 représente donc la fraction de flux transmise de l'air vers la couche SC, le terme 2 est l'absorption sur un aller-retour complet et le terme 3 provient d'une suite géométrique rendant compte des passages multiples des rayons à l'intérieur de la couche. En substituant le produit $T^+ T^-$ par $e^{-4e\alpha(\lambda)}$ (formule de Beer-Lambert-Bouger avec un chemin optique moyen de $4e$), on obtient alors l'expression générale de l'absorption augmentée (Équation 12). Si on se place dans le domaine de faible absorption ($e\alpha \rightarrow 0$), on peut montrer que le développement limité des termes exponentiels conduit à l'expression de l'absorption augmentée obtenue par Yablonovitch [19] qui est :

$$A_{augmentée, \alpha e \rightarrow 0} \approx \frac{4n_{sc}^2 \alpha e}{1 + 4n_{sc}^2 \alpha e}$$

Équation 13

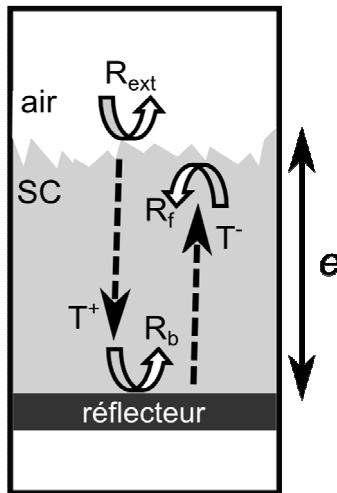


Figure 2.8 : Notations utilisées pour établir l'expression de l'absorption augmentée dans le matériau semi-conducteur (SC).

Si la limite de Yablonovitch ($4n_{SC}^2$) est parfois utilisée pour évaluer l'efficacité des méthodes de piégeage de la lumière, il est à noter que cette limite n'est réellement définie que sous les conditions suivantes [17, 20, 21] :

1. La région spectrale prise en compte correspond à un régime de faible absorption. Plus précisément, cela signifie que l'absorption obtenue en un passage unique de la lumière dans la couche active et l'absorption augmentée sont toutes deux faibles. Autrement dit, $4n_{SC}^2 \alpha(\lambda)e \ll 1 \forall \lambda$ dans la région spectrale considérée
2. L'épaisseur de la couche absorbante e est grande devant λ/n de manière à pouvoir raisonner en termes d'optique géométrique (pas de phénomène d'interférences, par exemple). Dans la littérature, la limite de Yablonovitch est donc parfois aussi appelée «bulk light-trapping limit »
3. La source lumineuse est isotrope (la répartition des états photoniques est aléatoire dans le milieu environnant qui est généralement de l'air)
4. La répartition des états photoniques est aléatoire dans la couche absorbante grâce à l'introduction d'une structuration particulière (par exemple une surface Lambertienne ou n'importe quelle structuration périodique dont la période est grande devant la longueur d'onde pour éviter tout effet de diffraction) mais n'est pas modifiée par cette structuration

5. Un réflecteur idéal est placé en face arrière de la couche ($R_b=1$)

Bien que ces hypothèses soient particulièrement restrictives, cette limite reste valide en tant qu'augmentation maximale de l'absorption qui peut être atteinte pour des épaisseurs de couches absorbantes de l'ordre ou inférieures à λ . Cela nécessite cependant d'intégrer l'absorption sur tous les angles d'incidence ou de considérer comme limite $4n_{sc}^2/\sin\theta$, où θ est l'angle du cône d'émission de la source [22]. Plus récemment, Green a proposé d'affiner cette limite en fournissant une solution analytique pour l'augmentation du chemin optique sur tout le spectre [19]. En gardant les mêmes hypothèses que celles décrites ci-dessus (hypothèses 2, 3, 4 et 5), il a ainsi montré que le chemin optique moyen pour un rayon traversant la couche absorbante s'échelonnait de $2e$ (domaine de faible absorption) à e (domaine de forte absorption), ce qui conduit après intégration sur tout le spectre à une absorption augmentée plus faible que celle présentée en Équation 12. Lorsque les hypothèses 2 et 4 ne sont plus respectées et que les effets ondulatoires ne peuvent plus être ignorés, il devient moins pertinent de prendre comme référence la limite de Yablonovitch. Pour cette raison, Yu et al. [23] ont cherché à redéfinir cette limite dans le cadre de l'optique ondulatoire et à retrouver la limite de $4n_{sc}^2$ en considérant le cas extrême où la période de la structuration est très supérieure à la longueur d'onde, ce qui est le cas pour une surface Lambertienne. Cette étude, basée sur la théorie des modes couplés, a permis d'aboutir à l'expression suivante pour le facteur maximal d'augmentation de l'absorption F_{max} (par rapport à l'absorption obtenue en un passage unique de la lumière dans la couche active) :

$$F_{max} = \frac{\left(\frac{2\pi M}{\Delta\omega N} \right)}{\frac{\alpha e}{1}} \quad \text{Équation 14}$$

où M est le nombre total de résonances dans la couche absorbante pour l'intervalle de fréquence considéré $\Delta\omega$, N est le nombre total de canaux accessibles avec l'espace libre, α est le coefficient d'absorption et e est l'épaisseur physique de la couche. Comme le montre l'approximation faite sur le terme 1 (développement limité à l'ordre 1 de l'expression $1-e^{-\alpha e}$), on suppose ici que l'absorption est faible sur l'intervalle $\Delta\omega$. Les auteurs ont pu calculer la

valeur théorique de F_{max} pour différentes géométries et périodes d'un réseau placé sur la face avant d'une couche absorbante. Ils ont montré que dans certains cas (période du réseau inférieure à λ et incidence normale de la lumière), la limite de Yablonovitch pouvait être dépassée sur un intervalle de longueurs d'onde relativement large (600nm-1200nm). Cependant, ce gain s'accompagne d'une forte dépendance angulaire quand e est de l'ordre ou supérieur à λ . A l'inverse, pour des périodes grandes devant la longueur d'onde, l'augmentation maximale de l'absorption de $4n_{SC}^2$ reste une limite valide sur l'ensemble des angles d'incidence.

Dans certains cas particuliers, il est toutefois possible de dépasser la limite de Yablonovitch même après intégration sur tous les angles d'incidence [24]. Cela peut être réalisé en exploitant par exemple les modes évanescents au sein d'une couche absorbante très fine ($e \ll \lambda$). En pratique, il est peu commode de manipuler F_{max} compte tenu de la diversité et de la complexité des configurations actuellement étudiées. De ce fait, certains auteurs préconisent de raisonner en terme de densité locale d'états photoniques (ou « LDOS » pour « local density of optical states ») [25]. En effet, les méthodes de piégeage de la lumière peuvent se comprendre comme un moyen d'augmenter la LDOS notée $\rho(r, \omega)$. Dans la région faiblement absorbante d'un matériau SC et en intégrant sur tous les modes de la structure, on peut alors approximer pour chaque point de l'espace et pour chaque fréquence le rapport des absorptions obtenues pour deux configurations données (A_1 et A_2) en fonction de leur LDOS et du nombre de photons par mode $\langle v \rangle$ selon :

$$\frac{A_1(r, \omega)}{A_2(r, \omega)} = \frac{\rho_1(r, \omega) \times \langle v \rangle_1}{\rho_2(r, \omega) \times \langle v \rangle_2} \quad \text{Équation 15}$$

En supposant que tous les modes sont totalement occupés (ce qui est le cas par exemple pour calculer la limite de Yablonovitch), le rapport des absorptions se réduit simplement au rapport des LDOS qui devient un paramètre pertinent pour évaluer l'efficacité d'une méthode de piégeage de la lumière.

En résumé, l'absorption dans une couche (ultra)mince peut être renforcée en augmentant la densité de modes optiques dans le domaine de faible absorption. Afin de juger de l'efficacité des méthodes de piégeage de la lumière, il est nécessaire de disposer du gain maximal en

absorption qui peut être obtenu comme point de comparaison. Quand l'épaisseur de la couche est grande devant λ/n , la limite de Yablonovitch de $4n_{SC}^2/\sin\theta$ constitue une telle référence. Dans notre cas (couches ultraminces étudiées dans le cadre de l'optique ondulatoire), cette limite reste valide après intégration sur l'ensemble du spectre utile et l'ensemble des angles d'incidence mais devient moins pertinente car on s'éloigne des conditions à partir desquelles elle a été calculée. D'autres approches permettent alors d'affiner cette limite. Elles présentent néanmoins l'inconvénient d'être spécifiques à une configuration donnée et demandent un développement significatif, c'est pourquoi il n'est pas aisé de les manipuler en pratique. Par conséquent, il est d'usage fréquent de comparer les absorptions obtenues avec et sans la structure permettant le piégeage de la lumière. Dans le cadre de nos travaux, nous utiliserons donc des couches non structurées comme références afin de concevoir les cellules en couches ultraminces intégrant des cristaux photoniques.

2.4 Propriétés optiques des principales structures utilisées pour le piégeage de la lumière incidente

Dans cette section, nous allons introduire les caractéristiques optiques des principales structures exploitées pour le piégeage de la lumière dans des couches de faible épaisseur. L'intérêt de ces structures réside dans la possibilité d'augmenter fortement l'absorption sur certains intervalles de longueurs d'onde, en particulier près du gap des matériaux absorbants. Comme nous le vérifierons dans l'état de l'art, elles ne peuvent bénéficier des approches d'optiques géométriques « classiques », comme des structurations anti-reflet pyramidales, mais doivent utiliser des approches d'optique ondulatoire. Le concept le plus simple est celui du réseau de diffraction ; des concepts plus élaborés sont les cristaux photoniques et les plasmons de surface. Ils sont représentés schématiquement sur la Figure 2.9.

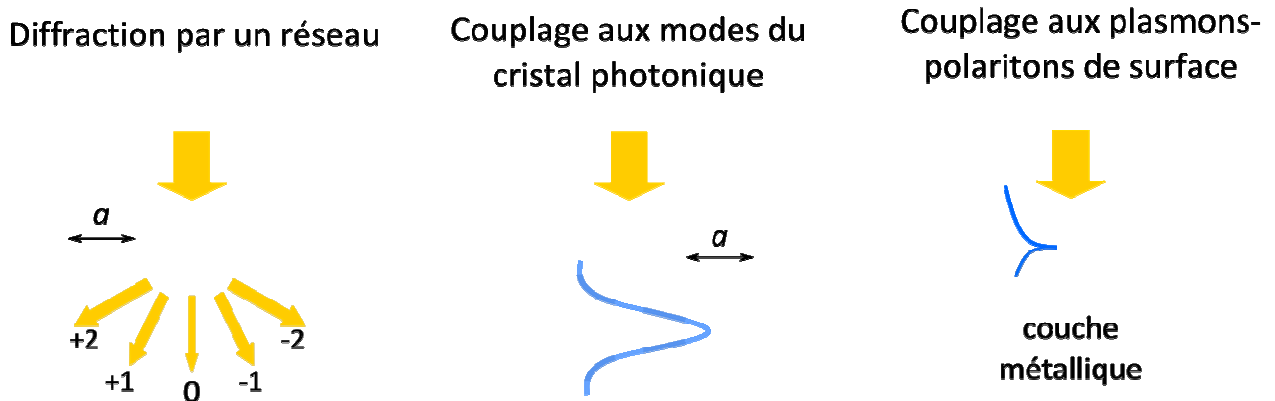


Figure 2.9 : Principales structures étudiées pour le piégeage de la lumière. Les deux premiers ordres sont représentés pour le réseau de diffraction. La période du réseau de diffraction et du CP est notée « a ».

Dans un premier temps, nous chercherons à décrire ces effets séparément à l'aide de diagrammes de dispersion types, rassemblant l'essentiel de leurs propriétés physiques. Ils permettent en effet de visualiser la relation existant entre la pulsation (ω) et la norme de la composante parallèle du vecteur d'onde (notée $k_{//}$). Nous les utiliserons pour comprendre les propriétés de couplage de ces différentes structures, dans le but d'augmenter l'absorption de la lumière incidente.

2.4.1 Diffraction de la lumière par un réseau

Le diagramme de dispersion d'un réseau de diffraction est représenté sur la Figure 2.10 pour les deux premiers ordres de diffraction. On remarque sur cette figure la présence de plusieurs « lignes de lumière » (lignes en pointillés) définissant des « cônes de lumière » (zones en gris). Ces cônes se répètent périodiquement tout les $2\pi/a$ (a étant la période du réseau), ce qui correspond aux différents ordres de diffraction. Les ondes possédant un $k_{//}$ situé dans le cône de lumière peuvent interagir avec les modes du réseau. Ainsi, pour une incidence θ_0 de la lumière (cf ligne noire sur Figure 2.10), l'ordre 0 se propage quelle que soit la fréquence considérée car $k_{//}$ est toujours compris dans le cône de lumière centré en 0. Les ordres plus élevés (s'ils existent) apparaissent pour des fréquences croissantes : ω_1 pour l'ordre 1 et ω_2 pour l'ordre 2.

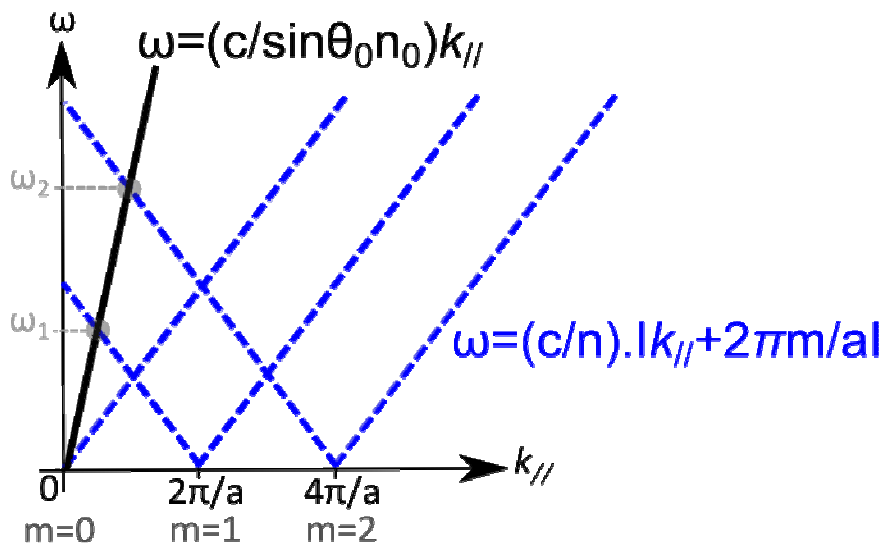


Figure 2.10 : Diagramme de dispersion schématisé d'un réseau de diffraction représenté pour les ordres de diffraction $m=0, 1$ et 2 et $k_{//} > 0$. L'angle d'incidence de la lumière noté θ_0 est considéré ici non nul.

Pour une application de piégeage de la lumière, l'objectif est alors de favoriser le couplage des ondes incidentes avec les ordres diffractés transmis ($m > 0$) afin d'allonger leur chemin optique dans la couche de matériau actif située sous le réseau de diffraction. En diminuant l'épaisseur de cette couche jusqu'à ce qu'elle soit de l'ordre de la longueur d'onde, on quantifie les états optiques dans le matériau actif. On se rapproche alors davantage d'une configuration de type cristal photonique membranaire. Ce changement progressif de configuration s'accompagne d'une modification du diagramme de dispersion et des effets physiques exploités pour le piégeage de la lumière.

2.4.2 Couplage de la lumière avec les modes d'un cristal photonique

Avant de s'intéresser au diagramme de bande d'un cristal photonique, il convient de définir au préalable ce terme. Il s'agit en général de milieux diélectriques structurés dont la permittivité est modulée périodiquement selon une, deux ou trois directions. En pratique, la plupart des structures à CP sont réalisées au sein d'une couche mince d'indice de réfraction élevée et ayant une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde. Il est donc préférable d'employer le terme de « cristal photonique membranaire », qui correspond à un CP intégré au sein d'un guide d'onde plan, ce qui permet un confinement réfractif de la lumière dans l'épaisseur de la couche. Le contrôle latéral de la lumière est assuré par un effet diffractif dans une ou deux directions de l'espace, selon le type de structuration considéré (voir Figure 2.11).

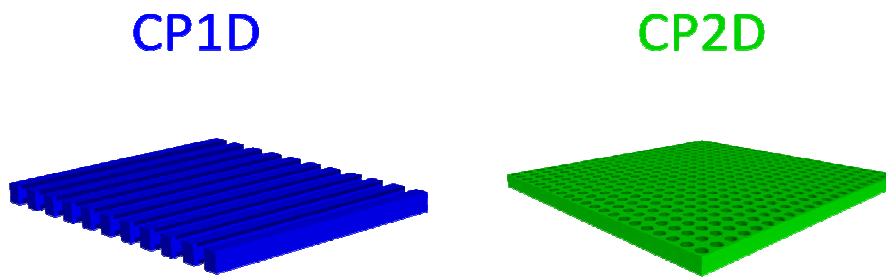


Figure 2.11 : Schémas de cristaux photoniques 1D et 2D membranaires.

Le diagramme de bande d'un CP est reporté sur la Figure 2.12 pour la première zone de Brillouin.

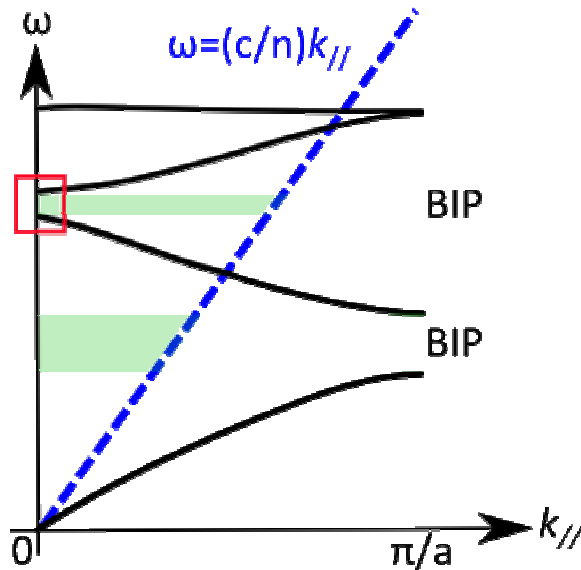


Figure 2.12 : Diagramme de dispersion schématique d'un cristal photonique représenté dans la première zone de Brillouin (période du CP notée a) et pour $k_{//} > 0$.

Par rapport au cas précédent, on note donc la discrétisation des états accessibles. On remarque de plus la présence de bandes interdites photoniques ou « BIP » aux limites de la première zone de Brillouin. Elles sont d'autant plus larges que la modulation de la permittivité est importante. Aucun mode ne peut exister avec une fréquence située dans ces bandes interdites. Les autres modes peuvent quant à eux interagir ou non avec les ondes de l'espace libre suivant leur valeur de $k_{//}$ et leur symétrie. Comme vu précédemment, une condition nécessaire pour coupler la lumière incidente avec les modes du CP est qu'ils soient situés au-dessus de la ligne de lumière. A titre d'exemple, considérons les modes encadrés en rouge sur la Figure 2.12 qui correspondent à une incidence quasi-normale ($k_{//} \approx 0$). On voit que ces modes sont disposés en bandes de part et d'autre de la BIP avec une courbure relativement faible. Cela signifie que la vitesse de groupe des photons, définie par $V_G = d\omega/dk_{//}$, tend vers 0 : on parle de « modes de Bloch lents ». En couplant une onde incidente avec ces modes, il est alors possible de diminuer la vitesse de groupe des photons dans le cristal photonique membranaire absorbant, et donc d'optimiser leur temps de vie pour améliorer l'absorption. Cette stratégie adoptée par l'INL sera développée plus en détail dans la suite de ce manuscrit.

2.4.3 Excitation des modes plasmoniques par une onde incidente

Une autre possibilité consiste à exciter directement ou indirectement des modes plasmoniques pour guider la lumière le long d'une surface métallique ou exacerber le champ

électromagnétique à l'interface de nano-objets métalliques. La Figure 2.13 montre le diagramme de dispersion d'une structure métallique fictive présentant à la fois des plasmons de surface localisés (PSL) et des plasmons-polaritons de surface (PPS). La relation de dispersion des PPS est continue et présente une borne supérieure en fréquence (fréquence de coupure) qui dépend à la fois de la fréquence plasma du métal considéré (ω_b) et de la permittivité du matériau diélectrique (ϵ_d) environnant. On voit sur ce schéma que la courbe de dispersion est située sous la ligne de lumière. Autrement dit, il n'est pas possible de coupler directement l'onde de surface avec un faisceau lumineux incident. Il faut pour cela ajouter un moment noté \mathbf{G} à \mathbf{k}_{inc} (cf Figure 2.13), ce qui peut être réalisé par une corrugation de la surface du métal comme discuté dans la prochaine section. Si les PPS existent sur une large plage de fréquences, ce n'est pas le cas des PSL qui n'existent qu'autour d'une fréquence donnée. Cette dernière dépend des propriétés du nano-objet (taille, forme, matériau, etc.) et du milieu environnant (ϵ_d) et peut donc être ajustée sur le spectre là où l'absorption doit être augmentée. Il est à noter que les modes de type PSL peuvent être directement couplés à l'espace libre.

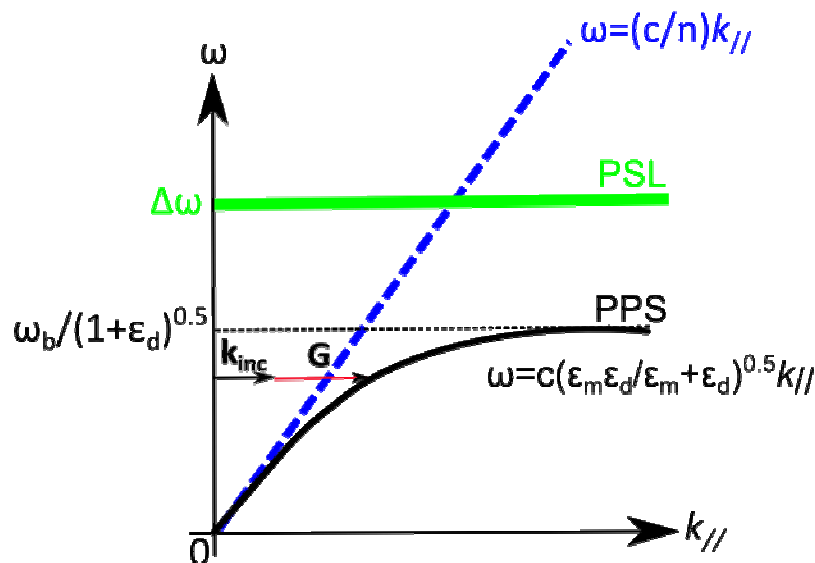


Figure 2.13 : Diagramme de dispersion schématisant d'une structure métallique (ϵ_m) en contact avec un matériau diélectrique (ϵ_d) et supportant des modes PPS et PSL.

Dans cette section, nous avons mis en évidence les propriétés optiques de trois grandes familles de structures (nano)-photoniques en traitant séparément les réseaux de diffraction, les cristaux photoniques et les structures pour la plasmonique. Nous verrons dans l'état de l'art

que pour une configuration donnée, plusieurs approches peuvent être utilisées simultanément ce qui pose des problèmes quant à la terminologie à employer pour désigner ces objets.

2.5 Etat de l'art de la photonique pour le photovoltaïque

L'émergence des cellules en couche mince, et les limitations optiques qui y sont associées, ont fait de la (nano)photonique une boîte à outil incontournable pour la réalisation de dispositifs à haut rendement. Bien que son application aux cellules solaires PV soit relativement récente, les concepts mis en jeu sont majoritairement une adaptation d'effets déjà utilisés pour d'autres composants opto-électroniques tels que les photodétecteurs, les diodes électroluminescentes ou les lasers.

Le développement accéléré des moyens de simulation numérique et de fabrication de nanostructures a constitué un creuset favorable pour de telles études, ce qui a donné lieu à une littérature prolifique [26]. En conséquence, il est impossible de décrire de manière exhaustive l'ensemble de ces études. Dans la suite, nous nous concentrerons donc sur les configurations ou les effets principaux exploités afin de contextualiser le travail présenté dans ce manuscrit.

Les effets d'anti-reflet n'interviennent pas dans le piégeage de la lumière mais peuvent être une conséquence de la nanostructuration [27] et sont à ce titre détaillés en début de section. Nous mettrons ensuite en avant les résultats obtenus récemment avec des substrats texturés aléatoirement, des structures plasmoniques, des réseaux de diffraction et enfin avec des cristaux photoniques absorbants. Pour cela, nous nous limiterons aux cas les plus proches des configurations étudiées dans cette thèse, à savoir les jonctions planaires ayant une épaisseur d'au moins quelques dizaines de nanomètres.

2.5.1 Nanostructures pour la collection de la lumière dans une couche (ultra)mince

La réflexion de la lumière sur la face avant des cellules solaires est la première source de perte optique, c'est pourquoi une couche anti-reflet (AR) est souvent déposée dans les procédés de fabrication standards. Cette dernière présente un indice de réfraction intermédiaire entre le milieu incident n_0 (air ou verre si la cellule est encapsulée en module) et la couche absorbante n_{abs} , et se compose généralement de nitrure de silicium (SiN_x). Elle permet de limiter la réflexion à quelques pourcents mais n'est optimisée que pour un certain

angle d'incidence et qu'autour d'une longueur d'onde donnée (typiquement $\lambda=600\text{nm}$). Des architectures plus complexes, faisant intervenir un empilement de couches ayant des indices de réfraction variant graduellement de n_0 à n_{abs} suivant divers profils [28], élargissent la zone spectrale efficace mais sont toujours limitées par certains facteurs tels que le choix des matériaux, les déformations thermiques, l'instabilité dans le temps ou leur coût [29].

Une alternative à cette méthode consiste à abaisser progressivement l'indice effectif d'une couche unique via une pondération avec l'indice de l'air, par exemple en remplaçant ces multicouches par des couches poreuses ou par des structures (a)périodiques gravées dans la couche en face avant des cellules. L'objectif est alors de diminuer la réflexion de Fresnel sur une large gamme de longueurs d'onde tout en assurant la plus grande insensibilité à la polarisation et à l'angle d'incidence de la lumière. Actuellement, les cellules à base de wafers de silicium intègrent une texturation de surface qui se présente sous la forme de pyramides (éventuellement inversées) d'orientation et/ou de taille aléatoire suivant qu'il s'agisse de silicium multicristallin ou monocristallin. Ces structures sont majoritairement obtenues par gravure humide et s'étendent verticalement sur quelques micromètres. Il a aussi été démontré expérimentalement sur des wafers de Si que la structuration de la surface en « cônes » ayant une hauteur de plusieurs micromètres, un diamètre d'environ 200nm et répartis de manière aléatoire permet de créer une couche AR quasi-idéale (réflexion < 1%) de l'UV au proche IR quelle que soit la polarisation considérée et pour des angles d'incidence allant jusqu'à 60° [30]. Cependant, ces méthodes ne sont pas adaptées aux couches (ultra)minces ayant des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres, voire moins.

En parallèle, des nanostructures sub-longueur d'onde ont été exploitées dès le début des années 2000 pour améliorer l'efficacité d'extraction de la lumière dans les DELs, avant d'être étudiées dans le cadre de cellules PV. Ainsi, une réflexion inférieure à 10% entre 400nm et 1100nm a été rapportée en gravant sur quelques centaines de nanomètres de profondeur un réseau 2D de trous ou un réseau triangulaire 1D dans une couche de silicium cristallin [31]. De même, des simulations portant sur un réseau 2D de nano-pyramides ont montré qu'il était possible de réduire la réflexion au-dessous de 1% entre 300nm et 1000nm, à condition d'utiliser un rapport hauteur/période suffisamment élevé [32]. Ces couches AR sont parfois qualifiées de « structures biomimétiques » dans la littérature car elles s'inspirent des nanostructures présentes sur la cornée ou les ailes de certains insectes pour y augmenter la transmission [33]. Cette thématique est à l'origine de nombreuses études visant la conception

et la réalisation de ces couches AR [30, 34, 35, 36, 37]. Du fait des dimensions mises en jeu dans ces structures (de l'ordre de λ), leurs propriétés d'AR ne peuvent pas être évaluées en considérant simplement un indice moyen entre la fraction d'air et de matériau, de telle sorte qu'une optimisation de l'arrangement (périodique ou apériodique) et de la géométrie des motifs (hauteur, forme, etc.) est nécessaire [38, 39]. Ainsi, il apparaît que sous certaines conditions, un arrangement apériodique des nanostructures peut conduire à une réflexion similaire voire plus faible que celle de son équivalent périodique suivant la taille des motifs [40]. En règle générale, les nanostructures cylindriques possédant une période sub-longueur d'onde présentent des performances comparables à celles des couches AR simples. De plus, leurs propriétés d'AR s'étendent sur une large gamme spectrale et sont moins sensibles à l'angle d'incidence que pour les couches AR planaires standards. Il est à noter que les performances de ces nanostructures cylindriques restent inférieures à celles des nanostructures coniques [41, 42]. La structure retenue doit de plus présenter des motifs avec une faible hauteur, notamment de manière à être intégrée dans des couches (ultra)minces et à minimiser les recombinaisons de surface. Par conséquent, les nano-hémisphères à faible rayon sont particulièrement bien adaptées [36, 43]. Les études expérimentales conduites sur ces nanostructures biomimétiques démontrent à la fois des gains optiques significatifs [41, 44, 45, 46, 47], mais également une amélioration du rendement des cellules [48].

2.5.2 Substrats texturés aléatoirement

Comme nous l'avons vu précédemment, une texturation aléatoire à la surface d'une couche absorbante permet d'augmenter son absorption en diminuant la réflexion et en multipliant le nombre d'angles de propagation en son sein, ce qui augmente le chemin optique moyen de la lumière (voir section 2.3). Une façon d'introduire ces surfaces Lambertiennes dans les cellules de 2^{ème} et 3^{ème} génération est de déposer les différentes couches de la cellule de manière quasi-conforme sur un substrat texturé aléatoirement, ce qui engendre la structuration de la face avant. Les procédés utilisés pour fabriquer ces substrats consistent par exemple à structurer le réflecteur métallique en le déposant à haute température [49, 50] ou par oxydation anodique [51], ou encore les couches transparentes et conductrices (SnO_2 , ZnO) par des méthodes de dépôt [52, 53] ou de gravure [54] adaptées. Cette dernière solution est fréquemment employée car elle permet de modifier la morphologie de la couche (par exemple

en jouant sur la concentration de la solution de gravure ou le temps de gravure) tout en conservant les paramètres de dépôt qui déterminent ses propriétés opto-électriques. Certains groupes de recherche sont particulièrement actifs dans ce domaine, tels que IEF-5 (Jülich) ou IMT (Neuchâtel), tant sur la fabrication [55] que sur la modélisation et l'optimisation de ces substrats structurés. Il a ainsi été établi que l'augmentation de l'absorption pour de telles structures pouvait être décrite en tenant compte à la fois de la fraction de lumière diffracté non-spéculairement mais de manière plus importante de la distribution angulaire de l'intensité [56]. Celle-ci peut en outre être modélisée pour une morphologie donnée [57]. Pour une hauteur suffisante des motifs, Fahr et al. ont montré que la densité de courant de court-circuit dépendait fortement de la dimension latérale moyenne des structures. Si cette dernière est suffisamment faible (environ 150nm), l'absorption de la structure optimisée approche celle calculée dans le cadre de la limite de Yablonovitch. Ainsi, la version commerciale de ces substrats texturés aléatoirement (Asahi glass-U [58]) est régulièrement utilisée comme référence pour évaluer expérimentalement l'efficacité des méthodes de piégeage de la lumière [59, 36]. En déposant les différentes couches sur de tels substrats, il est alors possible d'obtenir un gain optique significatif sans trop modifier les propriétés électriques de la cellule.

2.5.3 Structures plasmoniques

Les méthodes de piégeage de la lumière s'inscrivant dans le champ de la plasmonique visent à exploiter les propriétés des métaux (ou, dans une moindre mesure, celles des semi-conducteurs fortement dopés ou des oxydes métalliques) à l'échelle nanométrique, en créant une oscillation collective des électrons libres excités par les photons incidents.

Cet effet a été mis à profit pour augmenter l'absorption dans une couche mince de silicium dès 1996 par Stuart et Hall [60]. Dans leur étude, les auteurs forment des nanoparticules métalliques en face avant d'un photodétecteur afin de coupler la lumière incidente avec les modes guidés de la structure. Ils aboutissent ainsi à une augmentation du chemin optique au sein de la couche absorbante et à un gain significatif du photo-courant dans l'infrarouge proche. Il est intéressant de noter que 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. Malgré cela, il faut attendre quasiment 10 ans pour que la plasmonique soit étudiée de manière approfondie

dans le cadre des cellules solaires photovoltaïques [61], ce qui coïncide avec un développement accru des dispositifs en couches minces. Depuis lors, la plasmonique constitue une branche très active pour le piégeage de la lumière comme en témoigne la parution régulière d'articles de revue [9, 11, 62, 63, 64]. Dans la littérature, trois mécanismes principaux sont mis en avant :

1. La diffusion de la lumière dans la couche active par le biais de nanostructures métalliques agissant comme des dipôles
2. Le couplage de la lumière incidente avec les plasmons-polaritons de surface (PPS) et/ou les modes guidés de la couche absorbante grâce à une corrugation métallique en face arrière de la cellule
3. La concentration du champ électromagnétique à la surface de nanostructures métalliques via les plasmons de surface localisés (PSL)

En pratique, l'augmentation de l'absorption observée est souvent due à une combinaison de ces effets plutôt qu'à un mécanisme unique [65, 66, 67]. A cela vient s'ajouter les modes de type Fabry-Pérot qui peuvent interagir avec ces résonances plasmoniques pour éventuellement renforcer l'absorption [68, 69]. Par souci de clarté, nous allons néanmoins détailler les différents cas séparément.

Le premier mécanisme consiste à augmenter l'absorption en combinant deux effets si les nanostructures métalliques sont placées en face avant de la cellule, ce qui est généralement le cas. Premièrement, ces nanostructures permettent de diffuser préférentiellement la lumière incidente vers la couche absorbante car la densité d'états photoniques y est plus élevée. Cela se traduit par une augmentation de la transmission et donc par un effet d'anti-reflet qui peut s'étendre sur une large gamme spectrale, avec ou sans l'assistance de couches anti-reflet supplémentaires [70]. Pour des longueurs d'onde situées en-dessous de la résonance plasmonique (dipolaire ou d'ordre supérieur), des interférences destructives entre la lumière incidente et diffusée réduisent la transmission. Il s'agit donc de limiter ces effets en modifiant les caractéristiques des nanostructures comme leur forme ou leur environnement [71] afin de diminuer la longueur d'onde de résonance autant que possible.

Le second effet est la multiplication des angles de propagation de la lumière dans la couche absorbante qui conduit à l'augmentation de son chemin optique moyen. Dans l'idéal, cet angle doit permettre à la lumière de subir une réflexion totale interne avant d'être diffusée à nouveau par une autre nanostructure, comme le montre schématiquement la Figure 2.14.

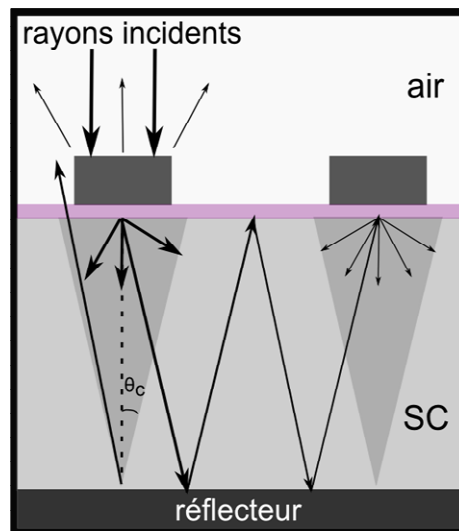


Figure 2.14 : Schéma représentatif du phénomène de diffusion de la lumière par des nanostructures métalliques en face avant d'une cellule solaire. Une réflexion totale interne est réalisée pour $\theta > \theta_c$.

Le nombre de paramètres ajustables est ici important, ce qui a donné lieu à une littérature très riche pour déterminer la configuration optimale par simulation. Parmi eux, on peut citer le matériau utilisé [72], la taille et la forme de la nanostructure [73], la densité des nanostructures sur la surface [73], la position des nanostructures dans la cellule (en face avant, enterrées dans la couche active ou en face arrière) [74], l'arrangement des nanostructures (désordonnées, réseaux métalliques 1D ou 2D) [69, 75], l'épaisseur de la couche active [75, 76] ou encore le milieu environnant (couche sous-jacente aux nanostructures, par exemple) [77]. De manière générale, la configuration retenue doit permettre de créer une section efficace de diffusion de la nanostructure supérieure à sa section efficace d'absorption, de maximiser la fraction de lumière incidente diffusée dans la couche active, de limiter la recombinaison des porteurs de charge près des nanostructures, d'éviter les matériaux onéreux et une modification trop importante des techniques de fabrication standards des cellules solaires.

Dans le second mécanisme, la couche active est localisée dans le champ proche d'un réseau métallique formé au niveau du réflecteur en face arrière ou d'un ensemble de nanoparticules

en face avant. Le but de cette structure est de coupler la lumière incidente avec les modes de type PPS confinés le long de l'interface métal/semi-conducteur et/ou les modes guidés de type « photoniques » présents dans la couche absorbante en accordant leurs moments. Suivant le profil des modes mis en jeu, la polarisation considérée et l'épaisseur de la couche absorbante, ces deux types de couplage peuvent avoir lieu simultanément et permettent d'allonger le chemin optique de la lumière qui se propage horizontalement. Dans le cas des PPS, on peut montrer que le couplage n'est permis que pour une polarisation transverse magnétique (TM), comme représenté sur la Figure 2.15 [78]. Dans ce cas, le champ est fortement concentré près de l'interface et son intensité décroît de manière exponentielle de chaque côté du réseau, ce qui permet d'augmenter l'absorption notamment dans le semi-conducteur. La difficulté est alors de limiter l'absorption parasite dans le métal. En variant la hauteur H du réseau (cf Figure 2.15), il est possible de moduler la force relative de ces couplages de manière à en privilégier un au détriment de l'autre [79]. Les modes guidés de type « photonique » présentent l'avantage d'être particulièrement bien confinés dans la couche absorbante (d'autant plus que leur ordre est faible), limitant ainsi les pertes en absorption dans la couche métallique. Une fois encore, plusieurs effets peuvent être cumulés. Ainsi, un réseau métallique en face arrière peut engendrer une corrugation sur la face avant de la cellule après dépôt des différentes couches, ce qui contribue à la diminution de la réflexion comme vu précédemment dans le cas des structures biomimétiques [67].

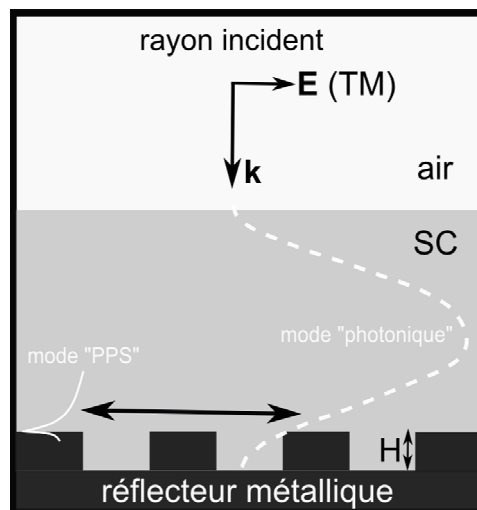


Figure 2.15 : Schéma représentatif du couplage de la lumière incidente (en polarisation TM) avec les modes PPS et photonique (ordre 0) via un réseau métallique en face arrière.

Enfin, il est possible d'exploiter la forte concentration du champ à proximité de nanostructures métalliques. Ces dernières sont alors vues comme des « antennes plasmoniques » supportant des plasmons de surface localisés et peuvent se présenter sous plusieurs formes : nanoparticules simples ayant des tailles caractéristiques plus faibles que celles utilisées pour diffuser la lumière (parfois de quelques nanomètres seulement), mais également réseaux métalliques dans lesquels est directement insérée la couche active. Dans tous les cas, il s'agit d'augmenter localement (typiquement sur quelques dizaines de nanomètres) la densité d'états pour accroître l'absorption qui doit être rapide devant le temps de vie de la résonance plasmonique. De ce fait, ce mécanisme est essentiellement utilisé pour générer des porteurs près de la jonction lorsque leur longueur de diffusion est faible et pour des matériaux organiques [80] ou inorganiques à gap direct [81]. D'un point de vue purement électrique, l'introduction de nanostructures au sein de la couche active est susceptible de dégrader les performances de la cellule du fait de recombinaisons de surface importantes, entre autres. C'est la raison pour laquelle ces nanostructures sont souvent placées à l'extérieur de la jonction.

Jusqu'à présent, de nombreux auteurs se sont attelés à l'étude de ces effets plasmoniques par le biais de simulations optiques. Plus rares sont les groupes de recherche qui, dans le cadre de couches actives inorganiques, font état d'un gain électrique expérimental par rapport aux cellules déposées sur un substrat de type Asahi glass-U en considérant l'ensemble du spectre utile. C'est le cas par exemple de l'Institut AMOLF qui rapporte un gain de plus de 10% sur la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) en intégrant un réseau métallique 2D sur la face arrière d'une cellule en a-Si :H [63]. Cette augmentation est expliquée principalement grâce au couplage entre la lumière incidente avec les modes guidés au sein de la couche absorbante (modes « photoniques » sur la Figure 2.15) favorisé par la structure plasmonique. Une autre étude réalisée sur une structure équivalente (réseau métallique hexagonal) mentionne une augmentation de J_{sc} de 17% qui est interprétée, entre autres, grâce au couplage impliquant des modes plasmoniques [82]. Un effet similaire, bien que non rapporté comme tel, a également été mis en évidence par un groupe de Stanford sur une corrugation 2D en face arrière permettant d'augmenter significativement J_{sc} [48]. Si une structuration du réflecteur peut conduire à une amélioration de J_{sc} , certains auteurs soulignent le fait que cela peut aussi engendrer une diminution du facteur de forme de la cellule car les conditions de croissance sont différentes pour la couche active [83]. Les configurations en face avant semblent quant à elles encore limitées par les effets d'interférences destructives et l'absorption parasite dans les

nanoparticules ce qui diminue J_{sc} aux faibles longueurs d'onde [84]. Afin d'adresser le problème de l'absorption parasite dans les nanoparticules métalliques, certains auteurs préconisent l'emploi de nanoparticules diélectriques sensées présenter des propriétés similaires voire supérieures tout en étant compatible avec une approche bas-coût [85].

2.5.4 Réseaux de diffraction

La diffraction de la lumière a été évoquée dans la partie précédente comme un des mécanismes pouvant intervenir dans le cadre général de la plasmonique. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les configurations qui exploitent spécifiquement les réseaux de diffraction. L'idée d'intégrer de telles structures au sein d'une cellule solaire en couches minces a été émise dès 1983 par Sheng et al. [86]. Il a été démontré par calcul numérique qu'un réseau métallique placé en face arrière d'une cellule en a-Si :H pouvait conduire à des gains de J_{sc} pouvant aller de $2\text{mA}/\text{cm}^2$ (avec un réseau 1D binaire) à $4\text{mA}/\text{cm}^2$ (pour un réseau 2D carré) entre 600nm et 800nm et par rapport à une cellule ayant un réflecteur plat. Cette thématique a alors pris une importance accrue avec la diminution des épaisseurs des couches actives et s'est généralisée à différents matériaux et différentes configurations (réseaux simples en face avant ou arrière de la cellule, dépôt conforme des couches de la cellule sur un substrat structuré, double réseaux, etc.).

Le mécanisme de base permettant d'augmenter l'absorption aux grandes longueurs d'onde peut être vu de plusieurs manières suivant la configuration considérée. Ainsi, cela peut consister à diffracter la lumière avec un angle de propagation le plus grand possible de manière à ce que le chemin optique soit maximisé (notamment via une réflexion totale interne sur la face avant), ou encore à coupler la lumière incidente avec les modes guidés se propageant dans la couche absorbante [87]. Aux faibles longueurs d'onde, les réseaux de diffraction peuvent également contribuer à l'augmentation de l'absorption en diminuant les pertes par réflexion en face avant, comme mentionné plus haut. A titre d'exemple, dans le cadre d'une collaboration entre l'INL et l'IMEC, des réseaux 1D et 2D carré de trous ont été intégrés sur la face avant de cellules en silicium monocristallin ayant une épaisseur de couche active de $1\mu\text{m}$ uniquement [88]. La caractérisation optique de ces échantillons a mis en évidence une augmentation de l'absorption sur l'ensemble du spectre utile (300nm-1100nm)

grâce à un effet d'AR aux faibles longueurs d'onde et à la création de nouveaux pics d'absorption au-delà d'environ 650nm.

Plusieurs facteurs peuvent néanmoins limiter l'efficacité des réseaux de diffraction. Il s'agit par exemple de l'absorption parasite importante qui a lieu dans le métal lorsqu'un réseau est formé directement dans le réflecteur en face arrière de la cellule. Cet effet peut être atténué en déposant une couche d'oxyde entre la couche active et le réseau métallique [89]. Une autre limitation relève des propriétés intrinsèques des réseaux de diffraction. En effet, ces derniers sont optimisés pour une gamme spectrale restreinte et un angle d'incidence donné, ce qui *a priori* s'accorde mal avec une application photovoltaïque.

Fort de ce constat, certains auteurs ont cherché à étudier l'effet du désordre au sein de réseaux de diffraction par le biais d'algorithmes génétiques et ont montré que ce désordre permettait un piégeage efficace de la lumière sur une plus grande plage de longueur d'onde [90]. Ainsi, l'optimisation des réseaux de diffraction (strictement périodiques) doit être effectuée en raisonnant sur l'ensemble du spectre pour établir des conclusions valides. Contrairement aux substrats texturés aléatoirement, ces structures permettent un contrôle précis des propriétés optiques de la cellule grâce à l'ajustement de leurs paramètres géométriques (période, profondeur de gravure, facteur de remplissage, etc.) [91]. De ce fait, il est possible de concevoir un réseau de diffraction optimisé autour d'une longueur d'onde donnée (de préférence dans le proche infra-rouge) de manière à améliorer l'absorption intégrée de la cellule ou directement son rendement [89]. Ce dernier point résume l'enjeu de nombreuses études qui se sont attelées à définir la géométrie idéale pour ces réseaux en tenant compte de trois effets principaux : les effets d'AR, l'efficacité de la diffraction et l'absorption parasite au niveau du réflecteur [92]. Dans le cas de réseaux en face arrière, il a été montré que la période optimisée devait s'approcher de la longueur d'onde visée afin de coupler la lumière avec un nombre suffisant de modes guidés tout en évitant des fuites trop importantes vers le milieu extérieur [93]. La profondeur de la corrugation n'influence pas de manière significative la position de la résonance mais permet de moduler la force du couplage et donc de jouer sur l'intensité de l'absorption correspondant à cette résonance [94].

Par ailleurs, dans le cas d'un réseau en face avant ou d'un dépôt conforme sur un réseau en face arrière, une forte corrugation engendre un gradient d'indice plus favorable entre le milieu incident et la cellule ce qui améliore l'absorption aux faibles longueurs d'onde. Cependant, les

valeurs optimales de la période et de la profondeur de gravure du réseau dépendent fortement de l'épaisseur de la couche active considérée, c'est pourquoi il est nécessaire d'ajuster ces paramètres pour chaque nouvelle configuration [95]. Plusieurs auteurs ont également étudiés l'influence du profil des réseaux. Par exemple, Naqavi et al. ont simulés trois types de réseaux 1D en face arrière (binaire, sinusoïdal ou en « dents de scie ») et mis en évidence la supériorité des réseaux en « dents de scie » fortement asymétrique concernant les gains de J_{sc} obtenus (moyennés sur les deux polarisations pour une incidence normale) [94]. Dans le cadre de sa thèse, Jo Gjessing a comparé l'efficacité de réseaux diélectriques 2D (carré) en face arrière d'une couche de 20 μm et silicium et présentant des formes « classiques » (cylindre, cône, hémisphère, pyramide) ou plus prospectives (structures en zig-zag, etc.) [96]. Les points marquants de cette étude sont l'existence d'une période optimisée unique pour les différentes géométries et la possibilité de coupler la lumière à davantage de modes en brisant la symétrie du motif élémentaire (par exemple avec une structure complexe de type « zig-zag »). De plus, pour les meilleures structures, les propriétés de piégeage de la lumière sont proches de celles relatives aux surfaces Lambertiennes de telle sorte que l'absorption est principalement limitée par la réflexion de la lumière sur la face avant de la couche absorbante.

Pour cette raison, différents groupes de recherche se sont concentrés sur la conception de cellules à double réseaux (un en face avant et un autre en face arrière) pour aboutir à une collection et à un piégeage de la lumière efficaces. On peut alors distinguer les configurations à dépôt conforme (déjà évoqué pour certaines structures plasmoniques) et celles où les deux réseaux sont optimisés de manière indépendante. Dans la première catégorie, Dewan et al. ont rapportés des gains de J_{sc} allant jusqu'à 60% pour des réseaux triangulaires, notamment grâce à des interférences constructives dans la couche active [97]. De même, Biswas et al. ont calculé pour une autre configuration (dépôt conforme sur des nano-pilliers en argent) des gains de J_{sc} de 60% par rapport à une cellule plane interprétés comme étant la résultante de faibles pertes par réflexion et de l'effet simultané de la diffraction et de résonances plasmoniques [98]. Dans la seconde catégorie, Abass et al. ont simulés le comportement optique d'une cellule en a-Si :H (200nm d'épaisseur) avec des réseaux triangulaires formés dans la couche avant (ITO) et dans le réflecteur arrière [99]. Une augmentation de l'absorption de 11,2% est alors obtenue par rapport à une cellule équivalente plane et est expliquée avec les mêmes arguments que ceux mentionnés précédemment. Il est intéressant de noter que dans ce cas, les deux réseaux ne sont pas totalement indépendants. Enfin, sur un scénario similaire, Wang et al. ont optimisé de manière indépendante un réseau 2D de nano-

cônes directement gravé sur la face avant et arrière d'une couche de 2µm de silicium [93]. Pour la configuration optimisée, la densité de courant de court-circuit calculée approche la limite de Yablonovitch. De plus, le fait d'utiliser un réflecteur plan en face arrière évite l'absorption parasite dans le métal par excitation de modes plasmoniques. Cela peut être réalisé par d'autres structures plus complexes basées sur des cristaux photoniques 2D (CP2D) placés sur un réseau de Bragg (cristal photonique 1D de type Si/SiO₂ ou Si/Si₃N₄) [100] ou sur des CP1D gravés dans le réseau de Bragg [101]. De plus, cette dernière configuration est compatible avec une approche bas-coût (large surface) car l'introduction de défauts dans la structure tend à renforcer le piégeage de la lumière dans la couche active [102].

2.5.5 Cristaux photoniques absorbants

Nous avons vu précédemment que les CP pouvaient être utilisés pour assister l'absorption en tant qu'élément externe à la couche active. Cela inclut par exemple les CP en face arrière des cellules (couplés ou non à des réseaux de diffraction) pour l'allongement du chemin optique ou encore l'exploitation de leurs propriétés optiques ajustables pour la création de réflecteurs intermédiaires au sein de cellules tandem [103, 104]. Une autre configuration consiste à structurer directement la couche absorbante en un CP afin de renforcer l'interaction lumière-matière. Cette approche, initiée par l'INL dès 2008 et développée dans le cadre du projet SPARCS, est au cœur de cette thèse, c'est pourquoi nous allons résumer ci-dessous les principaux résultats obtenus.

Au préalable, il est nécessaire de faire la distinction entre une corrugation superficielle de la couche active et la création d'un CP membranaire absorbant. Dans le premier cas, il s'agit d'améliorer le couplage entre la lumière incidente et les modes quasi-guidés dans la couche active qui sont peu perturbés par la structuration (Cf paragraphe précédent). A l'inverse, dans le second cas, on cherche à coupler la lumière incidente avec les modes propres guidés du CP membranaire absorbant. Ces derniers sont caractérisés par une vitesse de groupe faible (« modes de Bloch lents »), ce qui permet d'ajuster le temps de vie des photons (à environ 10⁻¹⁵ - 10⁻¹⁴ s) dans la couche absorbante et d'augmenter leur absorption. Cela peut être effectué dans une gamme spectrale précise grâce au contrôle des paramètres du CP, ce qui diffère d'autres approches telles que celles utilisant des substrats texturés aléatoirement. En outre,

cette structuration est particulièrement efficace pour la collection de la lumière comme évoqué plus haut pour les structures biomimétiques.

Ces effets ont tout d'abord été mis à profit par Seassal et al. pour augmenter l'absorption de 58%_{rel} dans une couche de a-Si :H de 100nm d'épaisseur grâce à une structuration 1D et cela, en vue de son intégration dans une cellule solaire complète [105]. Il a ensuite été démontré par simulation qu'une optimisation des paramètres géométriques de CP1D absorbants (période et facteur de remplissage) permettait d'augmenter l'absorption de manière significative (+35% entre 300nm et 750nm pour une couche de 100nm de a-Si :H) et que l'absorption dans les cellules obtenues était robuste vis-à-vis des paramètres du CP et de l'angle d'incidence de la lumière [106]. En parallèle, d'autres groupes de recherche ont prolongé ce concept pour différentes configurations et différents matériaux. Ainsi, Chutinan et al. ont montré par simulation que la structuration d'une couche active de silicium cristallin (c-Si) de 2 μ m d'épaisseur en un CP2D optimisé permettait d'augmenter le rendement de la cellule de 11% [107]. Bien que ces résultats soient instructifs sur un plan théorique, la structure proposée dans cette étude est néanmoins irréalisable. Par la suite, les propriétés optiques de CP2D absorbants en a-Si :H ont été étudiées au début de cette thèse afin de concevoir leur intégration dans une cellule en couches (ultra)minces optimisée [108]. Ce travail a souligné la supériorité des CP2D par rapport aux CP1D en termes d'insensibilité à la polarisation de la lumière et d'absorption maximale atteignable, et a montré qu'une augmentation de l'absorption de 27%_{rel} dans la couche active était possible du fait de la structuration 2D (réseau carré).

Des structures plus complexes, faisant intervenir un CP2D à double facteur de remplissage (défini verticalement) dans une couche de 400nm de c-Si ont fait l'objet d'une étude théorique qui rapporte des gains en absorption intégrée d'environ 250% par rapport à une cellule de référence non structurée [22]. De même, des réseaux 1D à double facteur de remplissage (défini latéralement) gravés dans une couche de silicium polycristallin ont été utilisés pour renforcer l'absorption dans le proche infra-rouge (920nm-1040nm) par un facteur 3 et pour des angles d'incidence allant jusqu'à 40° [109]. Il est intéressant de noter que dans cette structure, les modes sont distribués en « dents de scie » ce qui participe à l'allongement du chemin optique de la lumière. L'effet de la profondeur de gravure a également été mis en avant par Zanotto et al. pour des CP1D formés dans une cellule à base de a-Si :H (épaisseur= 100nm ou 300nm) ou de c-Si (épaisseur= 500nm ou 1000nm) [110]. Pour une gravure totale, les gains en J_{sc} (par rapport à une cellule équivalente plane) peuvent alors s'élever jusqu'à

12,4% pour du a-Si :H et 36,5% pour du c-Si. Cependant, il apparaît qu'une gravure partielle de la couche active est préférable, car elle permet un gain significatif du courant de court-circuit tout en facilitant la réalisation des cellules ainsi conçues. Dans ce cas, l'augmentation de l'absorption s'explique entre autres grâce au couplage de la lumière incidente avec les modes quasi-guidés de la structure. La présence d'une couche non structurée sous la corrugation permet de briser la symétrie du système et d'augmenter le nombre de modes accessibles pour le couplage avec les ondes incidentes [111]. Plus récemment, ce même groupe de recherche a généralisé l'étude en considérant également des réseaux 2D (carrés et triangulaires) et différentes épaisseurs de la couche active [20]. Les simulations optiques montrent que des réseaux 2D triangulaires optimisés peuvent conduire aux mêmes absorptions que pour des réseaux 2D carrés, bien que leur J_{sc} soit légèrement inférieur. De plus, les auteurs ont cherché à comparer les valeurs de J_{sc} obtenues pour les configurations optimisées avec celles calculées dans le cadre de la limite de Yablonovitch. Il apparaît que ces valeurs restent inférieures à la limite théorique (Yablonovitch) lorsqu'on considère l'ensemble du spectre utile, mais que l'introduction d'un « désordre contrôlé » dans la structure permet d'accroître un peu plus son absorption. Cette approche, basée sur la localisation d'Anderson, participe en effet à l'augmentation du temps de vie des photons dans la couche absorbante et donc de leur probabilité d'absorption [112]. Un autre groupe de recherche [111] a également étudié la gravure partielle de la couche active (« système hybride » formé à partir d'un CP membranaire sur une fine couche non structurée) pour ces mêmes matériaux (c-Si, a-Si :H) mais aussi pour des semi-conducteurs III-V (InP et GaAs). Les structures analysées, CP1D et réseau 2D carré de nano-trous ou de nano-piliers gravés sur la moitié de la couche active, possèdent une période et un facteur de remplissage fixes et seule l'influence des épaisseurs des couches est étudiée. Pour une épaisseur totale de 300nm, les différentes configurations « hybrides » présentent un gain optique par rapport à une référence non structurée et possédant une couche anti-reflet optimisée. Dans le cadre de cette étude, il apparaît que l'absorption dans la configuration utilisant des nano-piliers est supérieure à celle utilisant des nano-trous pour les matériaux à gap direct. Pour le a-Si :H et le c-Si, les gains obtenus dans ces deux configurations sont quasiment équivalents. En augmentant l'épaisseur totale jusqu'à 1µm pour les différents matériaux excepté le silicium amorphe (limitation sur la longueur de diffusion des porteurs de charge), deux tendances apparaissent selon la nature du gap. Pour les matériaux à gap direct, la nano-structuration partielle de la couche ne permet pas d'augmenter l'absorption par rapport à une couche plane avec une couche d'AR optimisée (observé dès

600nm en épaisseur). Cela n'est pas le cas pour le c-Si (gap indirect), comme mis en évidence dans [20].

Si les études mentionnées jusqu'à présent ont trait aux matériaux inorganiques, le concept de lumière lente a aussi été exploité pour des hétérojonctions organiques de type P3HT/PCBM dans leur domaine de faible absorption (typiquement entre 600nm et 700nm). Par exemple, Duché et al. rapportent une augmentation de l'absorption de 35,6% dans ce domaine de longueurs d'onde grâce à des nano-colonnes de P3HT organisées selon un réseau 2D carré dans une matrice de PCBM [113]. Cependant, le faible contraste d'indice entre le P3HT et le PCBM tend à limiter les gains obtenus, c'est pourquoi d'autres auteurs ont proposé de former le CP directement entre l'hétérojonction et une autre couche bas-indice [114].

Le passage de ces études théoriques à la fabrication de CP absorbants s'est déroulé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le concept a été validé à l'INL sur la base de démonstrateurs optiques consistant en une couche ultramince de a-Si :H simple déposée sur un substrat de verre et gravée en CP1D via lithographie holographique et gravure par plasma [115]. Les mesures optiques ont montré une augmentation de l'absorption d'environ 50% sur l'ensemble du spectre par rapport à une couche plane, conformément aux résultats de simulation. Dans un second temps, un réseau carré de trous a été transféré dans un empilement complet comprenant des couches transparentes conductrices (TCO), la couche active de a-Si :H et un réflecteur d'argent en face arrière [116]. Les spectres d'absorption mesurés par sphère intégrante ont mis en évidence une augmentation de l'absorption sur l'ensemble de spectre avec en particulier, pour les grandes longueurs d'onde ($\lambda > 550\text{nm}$), la présence de plusieurs pics correspondant aux modes quasi-guidés. La filière technologique conduisant aux cellules « photonisées » a enfin été présentée et les échantillons obtenus ont été caractérisés par des mesures de micro-réflectivité afin de souligner l'homogénéité des paramètres du CP sur la surface des échantillons [117].

Dans le même temps, Mallick et al. ont mis en évidence une augmentation de l'efficacité quantique externe (EQE) dans le proche infra-rouge grâce à la structuration en CP2D d'une couche ultramince (335nm) de c-Si [118]. Il faut néanmoins préciser que cette dernière démonstration expérimentale a été réalisée sur une jonction latérale en l'absence de réflecteur et de ce fait, elle apporte plus une preuve de concept qu'une cellule opérationnelle pour le PV. Un problème propre à la fabrication de ces cellules, à savoir l'effet des recombinaisons de surface sur les flancs du CP structuré par gravure par plasma, a été soulevé dès 2010 [119]

avant d'être étudié plus spécifiquement par simulations opto-électriques dans [117, 120]. Le détail de ces études, réalisées dans le cadre du présent travail de thèse, sera présenté dans la suite de ce manuscrit.

2.5.6 Conclusion de la section

Nous avons vu dans cette partie les principaux effets et nano-structures photoniques exploités pour la collection et le piégeage de la lumière. D'autres approches ont émergé récemment, telles que les cellules utilisant des modes de galerie pour allonger le chemin optique [121, 122], mais n'ont pas été détaillées ici car elles sont pour le moment moins matures technologiquement. En complément, quelques grandes tendances semblent se dégager des études actuelles :

- Le besoin d'optimiser simultanément les paramètres des nano-structures photoniques et ceux de la cellule (ajustement de l'épaisseur de la couche active, par exemple)
- La nécessité d'aller jusqu'aux simulations opto-électriques pour une meilleure estimation des gains potentiels
- L'étude plus systématique de l'effet du désordre dans les nanostructures en vue de leur fabrication
- La complexification des nanostructures (périodes multiples, double réseaux, double facteurs de remplissage dans les CP) et/ou la combinaison de plusieurs effets

2.6 Conclusion du chapitre

Pour conclure sur l'ensemble de ce second chapitre, les différents aspects évoqués jusqu'à présent nous permettent d'établir un cahier des charges pour nos cellules en couches ultramines intégrant des cristaux photoniques absorbants.

Comme évoqué précédemment, une diminution de l'épaisseur de la couche active conduit à une réduction des « coûts matière » de la cellule tout en offrant la possibilité de relâcher les contraintes sur la qualité électronique du matériau actif. La longueur de diffusion limitée des porteurs impose alors de travailler avec des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres seulement. Cependant, nous avons observé que pour ces épaisseurs, le silicium amorphe était quasi-transparent aux longueurs d'onde situées près de son gap ce qui engendrait une diminution de l'absorption et donc du rendement de la cellule. Notre approche vise donc à augmenter la densité locale d'états photoniques dans cette région spectrale pour y renforcer l'absorption. De plus, le spectre utile couvre ici l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre 300nm et 720nm, c'est pourquoi elle doit également maintenir voire augmenter l'absorption aux faibles longueurs d'onde. Cela suppose de considérer la totalité des pertes optiques, notamment la réflexion de la lumière incidente sur la face avant des cellules. Comme la lumière solaire n'est que faiblement polarisée après la traversée de l'atmosphère terrestre et que les rayonnements arrivant sur la cellule sont à la fois directs et diffus, notre approche doit aussi permettre une insensibilité à la polarisation de la lumière et une forte robustesse de l'absorption vis-à-vis de son angle d'incidence. Enfin, la configuration de la cellule complète retenue doit être compatible avec une approche bas-coût qui est une des motivations principales des cellules de 2^{ème} génération. Cela conditionne d'une part le choix des matériaux et l'épaisseur des couches, et d'autre part celui des techniques de fabrication pour la mise en place de la filière technologique.

2.7 Bibliographie

[1] T. Markvart and L. Castaner. *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. 2003.

[2] <http://www.pveducation.org/>.

- [3] Jo Gjessing. *Photonic crystals for light trapping in solar cells*. PhD thesis, University of Oslo, 2011.
- [4] Nichiporuk Oleksiy. *Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités*. PhD thesis, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [5] International Electrotechnical Commission. Dispositifs photovoltaïques – partie 3: Principes de mesure des dispositifs solaires photovoltaïques (PV) à usage terrestre incluant les données de l'éclairement spectral de référence. 2008.
- [6] D. L. Staebler and C. R. Wronski. Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 51:3262, 1980.
- [7] Colin A. Wolden, Juanita Kurtin, Jason B. Baxter, Ingrid Repins, Sean E. Shaheen, John T. Torvik, Angus A. Rockett, Vasilis M. Fthenakis, and Eray S. Aydil. Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects, and research needs. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29:030801, 2011.
- [8] Paul A. Basore. Defining terms for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2:177–179, 1994.
- [9] Harry A. Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3):205–13, March 2010.
- [10] <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [11] P. Spinelli, V. E. Ferry, J. van de Groep, M. van Lare, M. A. Verschuuren, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman. Plasmonic light trapping in thin-film si solar cells. *Journal of Optics*, 14:024002, 2012.
- [12] Martin A. Green. *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. 2005.
- [13] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12:113–142, 2004.
- [14] A. E. St. John. Multiple internal reflection structure in a silicon detector which is obtained by sandblasting. *U.S. Patent No. 3,487,223*, 1969.
- [15] David Redfield. Multiple-pass thin-film silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 25:647–648, 1974.
- [16] Goetzberger A. Optical confinement in thin si solar cells by diffuse back reflectors. *Proceedings of the 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando*, 867–870, 1981.

- [17] Eli Yablonovitch. Statistical ray optics. *Journal of the Optical Society of America*, 72:899–907, 1982.
- [18] Stephan Fahr, Thomas Kirchartz, Carsten Rockstuhl, and Falk Lederer. Approaching the lambertian limit in randomly textured thin-film solar cells. *Optics Express*, 2011:A865–A874, 2011.
- [19] Martin A Green. Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytical solutions. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, 10:235–241, 2002.
- [20] Angelo Bozzola, Marco Liscidini, and Lucio Claudio Andreani. Photonic light-trapping versus lambertian limits in thin film silicon solar cells with 1D and 2D periodic patterns. *Optics Express*, 20:A224–A244, 2012.
- [21] Shrestha Basu Mallick, Nicholas P Sergeant, Mukul Agrawal, Jung-Yong Lee, and Peter Peumans. Coherent light trapping in thin-film photovoltaics. *MRS Bulletin*, 36:453–460, 2011.
- [22] Shrestha Basu Mallick, Mukul Agrawal, and Peter Peumans. Optimal light trapping in ultra-thin photonic crystal crystalline silicon solar cells. *Optics Express*, 18:5691–5706, 2010.
- [23] Zongfu Yu, Aaswath Raman, and Shanhui Fan. Fundamental limit of light trapping in grating structures. *Nano Letters*, 401(2004):397–401, 2010.
- [24] A. Raman Z. Yu and S. Fan. Fundamental limit of nanophotonic light trapping in solar cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107, 41:17491–17496, 2010.
- [25] Dennis M. Callahan, Jeremy N. Munday, and Harry A. Atwater. Solar cell light trapping beyond the ray optic limit. *Nano Letters*, 12:214–218, 2012.
- [26] E.T. Yu and J. van de Lagemaat. Photon management for photovoltaics. *MRS Bulletin*, 36:424–428, 2011.
- [27] B. Lipovsek, M. Cvek, A. Campa, J. Krc, M. Topic. Analysis and Optimisation of Periodic Interface Textures in Thin-Film Silicon Solar Cells, in *EUPV5 2010*.
- [28] S. Chattopadhyay, Y.F. Huang, Y.J. Jen, A. Ganguly, K.H. Chen, and L.C. Chen. Anti-reflecting and photonic nanostructures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 69:1 – 35, 2010.
- [29] Young Min Song. *Design, Fabrication and Characterization of Antireflective Subwavelength Structures (SWSs) for Optical Device Applications*. PhD thesis, School of Information and Mechatronics (Gwangju Institute of Science and Technology), 2011.
- [30] Y. J. Jen C. Y. Peng T. A. Liu Y. K. Hsu C. L. Pan H. C. Lo C. H. Hsu Y. H. Chang C. S. Lee K. H. Chen Y. F. Huang, S. Chattopadhyay and L. C. Chen. Improved broadband

and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. *Nature Nanotechnology*, 2:770–774, 2007.

[31] S H Zaidi, J M Gee, and D S Ruby. Diffraction grating structures in solar cells. *Conference Record of the Twenty Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2000 Cat No00CH37036*, 43:395–398, 2000.

[32] K. Arafune, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, Y. Kanamori, H. Sai, H. Fujii, and H. Yugami. Antireflective subwavelength structures on crystalline si fabricated using directly formed anodic porous alumina masks. *Applied Physics Letters*, 88:201116, 2006.

[33] C.G. Bernhard. *Endeavour*, 26:79, 1967.

[34] Hitoshi Sai, Homare Fujii, Koji Arafune, Yoshio Ohshita, Yoshiaki Kanamori, Hiroo Yugami, and Masafumi Yamaguchi. Wide-angle antireflection effect of subwavelength structures for solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46:3333–3336, 2007.

[35] Junshuai Li, HongYu Yu, She Mein Wong, Gang Zhang, Guo-Qiang Lo, and Dim-Lee Kwong. Si nanocone array optimization on crystalline si thin films for solar energy harvesting. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:255101, 2010.

[36] Y. L. Tsai, P. C. Tseng, P. Yu, Hao-Chung Kuo, C. H. Shen, J. M. Shieh M. A. Tsai, H. W. Han, and S. H. Lin. Embedded biomimetic nanostructures for enhanced optical absorption in thin-film solar cells. *Optics Express*, 19:A757–A762, 2011.

[37] Young Min Song, Ji Hoon Jang, Jeong Chul Lee, Eun Kyu Kang, and Yong Tak Lee. Disordered submicron structures integrated on glass substrate for broadband absorption enhancement of thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:73 – 78, 2012.

[38] S. A. Boden and D. M. Bagnall. Tunable reflection minima of nanostructured antireflective surfaces. *Applied Physics Letters*, 93:133108, 2008.

[39] S. Domínguez, O. García, M. Ezquer, M.J. Rodríguez, A.R. Lagunas, J. Pérez-Conde, and J. Bravo. Optimization of 1d photonic crystals to minimize the reflectance of silicon solar cells. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 10:46 – 53, 2012.

[40] Chenxi Lin, Ningfeng Huang, and Michelle L. Povinelli. Effect of aperiodicity on the broadband reflection of silicon nanorod structures for photovoltaics. *Optics Express*, 20:A125–A132, 2012.

[41] Jia Zhu, Zongfu Yu, George F. Burkhard, Ching-Mei Hsu, Stephen T. Connor, Yueqin Xu, Qi Wang, Michael McGehee, Shanhui Fan, and Yi Cui. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. *Nano Letters*, 9:279–282, 2009.

- [42] Young Min Song, Hee Ju Choi, Jae Su Yu, and Yong Tak Lee. Design of highly transparent glasses with broadband antireflective subwavelength structures. *Optics Express*, 18:13063–13071, 2010.
- [43] Junshuai Li; HongYu Yu; Yali Li. Optical simulation of low aspect ratio hemisphere array surface texturing for crystalline si film solar cells. *Energy Procedia*, 8:180–184, 2011.
- [44] Young Min Song, Sung Jun Jang, Jae Su Yu, and Yong Tak Lee. Bioinspired parabola subwavelength structures for improved broadband antireflection. *Small*, 6:984–987, 2010.
- [45] Chih-Hung Sun, Peng Jiang, and Bin Jiang. Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon. *Applied Physics Letters*, 92:061112, 2008.
- [46] Dan Shir, Jongseung Yoon, Debashis Chanda, Jae-Ha Ryu, and John A. Rogers. Performance of ultrathin silicon solar microcells with nanostructures of relief formed by soft imprint lithography for broad band absorption enhancement. *Nano Letters*, 10:3041–3046, 2010.
- [47] Q. Chen, G. Hubbard, P. A. Shields, C. Liu, D. W. E. Allsopp, W. N. Wang, and S. Abbott. Broadband moth-eye antireflection coatings fabricated by low-cost nanoimprinting. *Applied Physics Letters*, 94:263118, 2009.
- [48] Jia Zhu, Ching-Mei Hsu, Zongfu Yu, Shanhui Fan, and Yi Cui. Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. *Nano Letters*, 10:1979–1984, 2010.
- [49] A. Banerjee and S. Guha. Study of back reflectors for amorphous silicon alloy solar cell application. *Journal of Applied Physics*, 69:1030–1035, 1991.
- [50] Jun-Sik Cho, Sanghun Baek, and Jeong Chul Lee. Surface texturing of sputtered zno:al/ag back reflectors for flexible silicon thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1852 – 1858, 2011.
- [51] Hitoshi Sai, Hiroyuki Fujiwara, Michio Kondo, and Yoshiaki Kanamori. Enhancement of light trapping in thin-film hydrogenated microcrystalline si solar cells using back reflectors with self-ordered dimple pattern. *Applied Physics Letters*, 93:143501, 2008.
- [52] Hiroshi Sakai, Takasi Yoshida, Toshio Hama, and Yukimi Ichikawa. Effects of surface morphology of transparent electrode on the open-circuit voltage in a-si:h solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29:630–635, 1990.
- [53] Yinghuan Kuang, Karine H. M. van der Werf, Z. Silvester Houweling, and Ruud E. I. Schropp. Nanorod solar cell with an ultrathin a-si:h absorber layer. *Applied Physics Letters*, 98:113111, 2011.

- [54] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H.W. Schock. Texture etched Zn:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 351:247 – 253, 1999.
- [55] Corsin Battaglia, Jordi Escarré, Karin Söderström, Lukas Erni, Laura Ding, Grégory Bugnon, Adrian Billet, Mathieu Boccard, Loris Barraud, Stefaan De Wolf, Franz-Josef Haug, Matthieu Despeisse, and Christophe Ballif. Nanoimprint lithography for high-efficiency thin-film silicon solar cells. *Nano Letters*, 11:661–665, 2011.
- [56] C. Rockstuhl, S. Fahr, K. Bittkau, T. Beckers, R. Carius, F.-J. Haug, T. Söderström, C. Ballif, and F. Lederer. Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. *Optics Express*, 18:A335–A341, 2010.
- [57] Klaus Jäger and Miro Zeman. Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. *Optics Express*, 18:A335–A341, 2010.
- [58] Y. Wakayama Y. Hayashi K. Adachi K. Sato, Y. Gotoh and N. Nishimura. Rep. res. lab.: Asahi glass co. ltd. 42:129, 1992.
- [59] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, M. Claire van Lare, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, and Albert Polman. Optimized spatial correlations for broadband light trapping nanopatterns in high efficiency ultrathin film a-Si:H solar cells. *Nano Letters*, 11:4239–4245, 2011.
- [60] Howard R. Stuart and Dennis G. Hall. Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films. *Applied Physics Letters*, 69:2327–2329, 1996.
- [61] D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 86:063106, 2005.
- [62] S. Pillai and M.A. Green. Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9):1481–1486, September 2010.
- [63] Vivian E. Ferry, Marc A. Verschuuren, Hongbo B. T. Li, Ewold Verhagen, Robert J. Walters, Ruud E. I. Schropp, Harry A. Atwater, and Albert Polman. Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells. *Optics Express*, 18:A237–A245, 2010.
- [64] Ricky B. Dunbar, Thomas Pfadler, and Lukas Schmidt-Mende. Highly absorbing solar cells—a survey of plasmonic nanostructures. *Optics Express*, 20:A177–A189, 2012.
- [65] 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.

- [66] Aimi Abass, Honghui Shen, Peter Bienstman, and Bjorn Maes. Angle insensitive enhancement of organic solar cells using metallic gratings. *Journal of Applied Physics*, 109(2):023111, 2011.
- [67] Hung-Yu Lin, Yang Kuo, Cheng-Yuan Liao, C. C. Yang, and Yean-Woei Kiang. Surface plasmon effects in the absorption enhancements of amorphous silicon solar cells with periodical metal nanowall and nanopillar structures. *Optics Express*, 20:A104–A118, 2012.
- [68] Fu-Ji Tsai, Jyh-Yang Wang, Jeng-Jie Huang, Yean-Woei Kiang, and C. C. Yang. Absorption enhancement of an amorphous Si solar cell through surface plasmon-induced scattering with metal nanoparticles. *Optics Express*, 18:A207–A220, 2010.
- [69] F. J.; Polman A.; Catchpole K. R. Mokkapati, S.; Beck. Designing periodic arrays of metal nanoparticles for light-trapping applications in solar cells. *Applied Physics Letters*, 95:053115, 2009.
- [70] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green. Surface plasmon enhanced silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 101:093105, 2007.
- [71] P. Spinelli, C. van Lare, E. Verhagen, and A. Polman. Controlling fano lineshapes in plasmon-mediated light coupling into a substrate. *Optics Express*, 19:A303–A311, 2011.
- [72] Yu. A. Akimov, W. S. Koh, S. Y. Sian, and S. Ren. Nanoparticle-enhanced thin film solar cells: Metallic or dielectric nanoparticles? *Applied Physics Letters*, 96:073111, 2010.
- [73] Yu.A. Akimov, W.S. Koh, and K. Ostrikov. Enhancement of optical absorption in thin-film solar cells through the excitation of higher-order nanoparticle plasmon modes. *Optics Express*, 17:10195–10205, 2009.
- [74] F. J. Beck, S. Mokkapati, A. Polman, and K. R. Catchpole. Asymmetry in photocurrent enhancement by plasmonic nanoparticle arrays located on the front or on the rear of solar cells. *Applied Physics Letters*, 96:033113, 2010.
- [75] Carsten Rockstuhl, Stephan Fahr, and Falk Lederer. Absorption enhancement in solar cells by localized plasmon polaritons. *Journal of Applied Physics*, 104:123102, 2008.
- [76] V. Marrocco, M. Grande, R. Marani, G. Calò, V. Petruzzelli, and A. D. Orazio. Plasmonic nanostructures for enhanced light concentration devoted to photovoltaic applications. *Nanotechnology*, pages 3–6, 2010.
- [77] S. Pillai, F. J. Beck, K. R. Catchpole, Z. Ouyang, and M. A. Green. The effect of dielectric spacer thickness on surface plasmon enhanced solar cells for front and rear side depositions. *Journal of Applied Physics*, 109:073105, 2011.

- [78] Wei Wang, Shaomin Wu, Kitt Reinhardt, Yalin Lu, and Shaochen Chen. Broadband light absorption enhancement in thin-film silicon solar cells. *Nano Letters*, 10:2012–2018, 2010.
- [79] Vivian E. Ferry, Luke A. Sweatlock, Domenico Pacifici, and Harry A. Atwater. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano letters*, 8(12):4391–7, December 2008.
- [80] Sylvain Vedraïne, Philippe Torchio, David Duché, François Flory, Jean-Jacques Simon, Judikaël Le Rouzo, and Ludovic Escoubas. Intrinsic absorption of plasmonic structures for organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:S57 – S64, 2011.
- [81] Carsten Rockstuhl and Falk Lederer. Photon management by metallic nanodiscs in thin film solar cells. *Applied Physics Letters*, 94:213102, 2009.
- [82] Wei-Chen Tu, Yi-Tsung Chang, Chieh-Hung Yang, Dan-Ju Yeh, Chung-I Ho, Chun-Yuan Hsueh, and Si-Chen Lee. Hydrogenated amorphous silicon solar cell on glass substrate patterned by hexagonal nanocylinder array. *Applied Physics Letters*, 97:193109, 2010.
- [83] C. Eminian, F.-J. Haug, O. Cubero, X. Niquille, and C. Ballif. Photocurrent enhancement in thin film amorphous silicon solar cells with silver nanoparticles. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19:260–265, 2011.
- [84] Ounsi El Daif, Lianming Tong, Bruno Figeys, Kris Van Nieuwenhuysen, Alexander Dmitriev, Pol Van Dorpe, Ivan Gordon, and Frederic Dross. Front side plasmonic effect on thin silicon epitaxial solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104:58 – 63, 2012.
- [85] James R. Nagel and Michael A. Scarpulla. Enhanced absorption in optically thin solar cells by scattering from embedded dielectric nanoparticles. *Optics Express*, 18 Suppl 2(102):A139–46, 2010.
- [86] P. Sheng, A.N. Bloch, and R.S. Stepleman. Wavelength-selective absorption enhancement in thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, 43:579-581, 1983.
- [87] Karin Söderström, Franz-Josef Haug, Jordi Escarré, Oscar Cubero, and Christophe Ballif. Photocurrent increase in n-i-p thin film silicon solar cells by guided mode excitation via grating coupler. *Applied Physics Letters*, 96:213508, 2010.
- [88] Xianqin Meng, Valerie Depauw, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Christos Trompoukis, Emmanuel Drouard, Cecile Jamois, Alain Fave, Frederic Dross, Ivan Gordon, and Christian Seassal. Design, fabrication and optical characterization of photonic crystal assisted thin film monocrystalline-silicon solar cells. *Optics Express*, 20(S4):A465–A475, Jul 2012.

- [89] Marius Peters, Marc Rüdiger, Hubert Hauser, Martin Hermle, and Benedikt Bläsi. Diffractive gratings for crystalline silicon solar cells optimum parameters and loss mechanisms. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011.
- [90] Albert Lin and Jamie Phillips. Optimization of random diffraction gratings in thin-film solar cells using genetic algorithms. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92:1689–1696, 2008.
- [91] O. Isabella, A. Campa, M. Heijna, W.J. Soppe, R. van Erven, R.H. Franken, H. Borg, M. Zeman. Diffraction Gratings for Light Trapping in Thin-Film Silicon Solar Cells. *Conference Record of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2320–2324, 2008.
- [92] Andrej Campa, Olindo Isabella, Rob van Erven, Patrick Peeters, Herman Borg, Janez Krc, Marko Topic, and Miro Zeman. Optimal design of periodic surface texture for thin-film a-Si:H solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18:160–167, 2010.
- [93] K. X. Wang; Z. Yu; L. Victor; Y. Cui; S. Fan. Absorption enhancement in ultrathin crystalline silicon solar cells with antireflection and light-trapping nanocone gratings. *Nano Letters*, 12:1616–9, 2012.
- [94] Ali Naqavi, Karin Söderström, Franz-Josef Haug, Vincent Paeder, Toralf Scharf, Hans Peter Herzig, and Christophe Ballif. Understanding of photocurrent enhancement in real thin film solar cells: towards optimal one-dimensional gratings. *Optics express*, 19(1):128–40, January 2011.
- [95] Markus Wellenzohn and Rainer Hainberger. Light trapping by backside diffraction gratings in silicon solar cells revisited. *Optics Express*, 20:A20–A27, 2012.
- [96] Jo Gjessing. *Photonic crystals for light trapping in solar cells*. PhD thesis, University of Oslo, 2011.
- [97] Rahul Dewan and Dietmar Knipp. Light trapping in thin-film silicon solar cells with integrated diffraction grating. *Journal of Applied Physics*, 106(7):074901, 2009.
- [98] Rana Biswas and Chun Xu. Nano-crystalline silicon solar cell architecture with absorption at the classical $4n^2$ limit. *Optics Express*, 19(May):664–672, 2011.
- [99] Aimi Abass, Khai Q. Le, Andrea Alù, Marc Burgelman, and Bjorn Maes. Dual-interface gratings for broadband absorption enhancement in thin-film solar cells. *Physical Review B*, 85:115449, 2012.
- [100] Dayu Zhou and Rana Biswas. Photonic crystal enhanced light-trapping in thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 103:093102, 2008.

- [101] L. Zeng, Y. Yi, C. Hong, J. Liu, N. Feng, X. Duan, L. C. Kimerling, and B. A. Alamariu. Efficiency enhancement in si solar cells by textured photonic crystal back reflector. *Applied Physics Letters*, 89(11):111111, 2006.
- [102] Jifeng; Michel Jurgen; Agarwal Anuradha M.; Kimerling Lionel C. Sheng, Xing; Liu. Low-cost, deterministic quasi-periodic photonic structures for light trapping in thin film silicon solar cells. *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009.
- [103] James G. Mutitu, Shouyuan Shi, Caihua Chen, Timothy Creazzo, Allen Barnett, Christiana Honsberg, and Dennis W. Prather. Thin film solar cell design based on photonic crystal and diffractive grating structures. *Optics Express*, 16:15238–15248, 2008.
- [104] Andreas Bielawny, Carsten Rockstuhl, Falk Lederer, and Ralf B. Wehrspohn. Intermediate reflectors for enhanced topcell performance in photovoltaic thin-film tandem cells. *Optics Express*, 17:8439–8446, 2009.
- [105] Christian Seassal, Yeonsang Park, Alain Fave, Emmanuel Drouard, Erwann Fourmond, Anne Kaminski, Mustapha Lemiti, Xavier Letartre, and Pierre Viktorovitch. Photonic crystal assisted ultra-thin silicon photovoltaic solar cell. *Proceedings of SPIE*, 7002:700207–700207–8, 2008.
- [106] Yeonsang Park, Emmanuel Drouard, Ounsi El Daif, Xavier Letartre, Pierre Viktorovitch, Alain Fave, Anne Kaminski, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Absorption enhancement using photonic crystals for silicon thin film solar cells. *Optics Express*, 17:14312–14321, 2009.
- [107] Alongkarn Chutinan, Nazir P. Kherani, and Stefan Zukotynski. High-efficiency photonic crystal solar cell architecture. *Optics Express*, 17:8871–8878, 2009.
- [108] Guillaume Gomard, Emmanuel Drouard, Xavier Letartre, Xianqin Meng, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Enric Garcia-Caurel, and Christian Seassal. Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108:123102, 2010.
- [109] Yun-Chih Lee, Chian-Fu Huang, Jenq-Yang Chang, and Mount-Learn Wu. Enhanced light trapping based on guided mode resonance effect for thin-film silicon solar cells with two filling-factor gratings. *Optics Express*, 16:7969–7975, 2008.
- [110] Simone Zanotto, Marco Liscidini, and Lucio Claudio Andreani. Light trapping regimes in thin-film silicon solar cells with a photonic pattern. *Optics Express*, 18(5):4260–74, 2010.

- [111] Jeronimo Buencuerpo, Luis E. Munioz-Camuniez, Maria L. Dotor, and Pablo A. Postigo. Optical absorption enhancement in a hybrid system photonic crystal - thin substrate for photovoltaic applications. *Optics Express*, 20(S4):A452–A464, 2012.
- [112] Diederik S. Wiersma. Disordered photonic structures for highly efficient thin film solar cells. *Optical Nanostructures for Photovoltaics*, page PWA1, 2010.
- [113] David Duché, Ludovic Escoubas, Jean-Jacques Simon, Philippe Torchio, Wilfried Vervisch, and François Flory. Slow bloch modes for enhancing the absorption of light in thin films for photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 92:193310, 2008.
- [114] John R. Tumbleston, Doo-Hyun Ko, Edward T. Samulski, and Rene Lopez. Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer. *Applied Physics Letters*, 94:043305, 2009.
- [115] Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Guillaume Gomard, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Sungmo Ahn, Sihan Kim, Pere Roca i Cabarrocas, Heonsu Jeon, and Christian Seassal. Absorbing one-dimensional planar photonic crystal for amorphous silicon solar cell. *Optics Express*, 18:A293–A299, 2010.
- [116] Xianqin Meng, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Regis Orobitchouk, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Alexei Abramov, Pere Roca i Cabarrocas, and Christian Seassal. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1:S32 – S38, 2011.
- [117] Guillaume Gomard, Xianqin Meng, Emmanuel Drouard, Khalil El Hajjam, Emmanuel Gerelli, Romain Peretti, Alain Fave, Regis Orobitchouk, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14:024011, 2012.
- [118] Shrestha Basu Mallick, Mukul Agrawal, Artit Wangperawong, Edward S. Barnard, Kaushal K. Singh, Robert J. Visser, Mark L. Brongersma, and Peter Peumans. Ultrathin crystalline-silicon solar cells with embedded photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 100:053113, 2012.
- [119] Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Xianqin Meng, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Enric Garcia-Caurel, Pere Roca i Cabarrocas, and Christian Seassal. Design and fabrication of photonic crystal thin film photovoltaic cells. *Photonics for Solar Energy Systems III*, 7725:77250M, 2010.

- [120] K. El Hajjam, G. Gomard, E. Drouard, C. Seassal and A. Fave. Surface recombination effects on photonic crystal assisted a-si:h thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, (soumis), 2012.
- [121] Jonathan Grandidier, Dennis M. Callahan, Jeremy N. Munday, and Harry A Atwater. Light absorption enhancement in thin-film solar cells using whispering gallery modes in dielectric nanospheres. *Advanced Materials*, 23:1272–1276, 2011.
- [122] Yan Yao, Jie Yao, Vijay Kris Narasimhan, Zhichao Ruan, Shanhui Fan, and Yi Cui. Broadband light management using low-q whispering gallery modes in spherical nanoshells. *Nature Communications*, 3:664, 2012.

3 Propriétés et design optique d'un CP absorbant

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter plus en détail notre approche qui sera illustrée avec un CP membranaire absorbant simple. Dans un premier temps, nous décrirons la méthodologie employée pour calculer les propriétés optiques des différentes structures étudiées dans cette thèse. Nous proposerons ensuite une analyse des propriétés de couplage des modes exploités pour le piégeage de la lumière à partir de la théorie des modes couplés. Nous reviendrons finalement sur les propriétés optiques de CP membranaires absorbants 1D et 2D à réseau carré en a-Si :H en identifiant les mécanismes responsables de l'allure de leurs spectres d'absorption. Le but est d'apporter les éléments qui permettent de comprendre pourquoi l'introduction d'une nano-structuration de type CP dans une couche ultramince conduit à une augmentation de son absorption sur l'ensemble du spectre considéré.

3.1 Simulation électromagnétique pour le design de CP absorbants

L'objectif de cette partie est d'introduire la méthodologie générale pour le calcul des propriétés optiques des cellules à CP. Cela englobe les spectres de réflexion et de transmission des structures simulées mais également le calcul de leur absorption intégrée et l'obtention de cartographies de champ utilisées pour déterminer le taux de génération des photo-porteurs dans la jonction. Les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit ont été obtenus principalement grâce à des simulations utilisant la méthode dite « Rigorous Coupled-Wave Analysis » (RCWA) [1]. Cette méthode modale de Fourier est particulièrement bien adaptée pour traiter la propagation d'une onde électromagnétique arrivant sur un milieu périodique tel qu'un cristal photonique. La Figure 3.1 illustre l'équivalent d'un CP membranaire pour une simulation basée sur la RCWA.

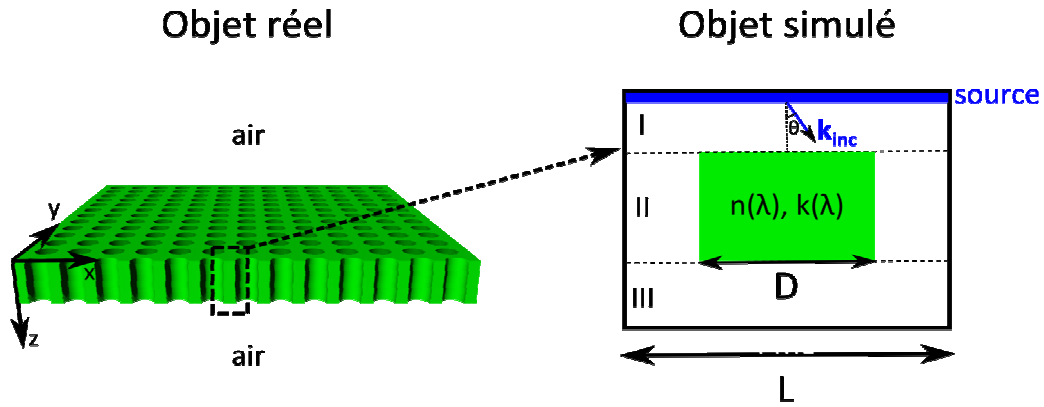


Figure 3.1: Description et paramétrage d'un CP membranaire en RCWA. Dans notre cas, la source envoie des ondes planes.

La structure simulée se décompose en plusieurs régions, deux régions homogènes I et III (il s'agira de l'air pour nos simulations) entourant le CP membranaire (région II). En pratique, on décrit une structure élémentaire sur une unique période (L) et on spécifie les conditions de périodicité de la région II. Le champ électrique et la permittivité, qui sont ici des fonctions périodiques suivant x et y , peuvent alors être développés en série de Fourier afin de résoudre l'équation de propagation (équation d'Helmholtz). Plus le nombre de termes intervenant dans la série de Fourier sera grand et plus l'erreur commise sur ces fonctions sera faible. Néanmoins, l'augmentation du nombre de termes s'accompagne d'un allongement du temps de calcul qui est plus beaucoup plus important pour une structure 2D que pour un CP1D. En effet, pour un ordre N , la résolution du problème aux valeurs propres fait intervenir une matrice de taille $2(2N+1) \times 2(2N+1)$ dans le cas 1D, et une matrice de taille $2(2N+1)^2 \times 2(2N+1)^2$ dans le cas 2D [2]. En pratique, on choisit donc le nombre de termes le plus faible possible qui permet d'assurer la convergence des résultats. Des tests de convergence réalisés sur une longueur d'onde ont montré par exemple que les valeurs de la réflexion et de la transmission d'une l'onde incidente se propageant au travers d'un CP2D membranaire se stabilisaient pour un ordre d'environ 16.

Dans l'exemple ci-dessus, et dans les résultats qui seront présentés par la suite, la surface des trous est supposée verticale selon l'axe z . Afin de définir la forme des trous dans le plan (xy), il est également nécessaire de choisir une discrétisation spatiale adaptée suivant les axes x et y . Une fois encore, plus le pas spatial est faible et plus la forme des trous est décrite de manière fidèle par rapport à l'objet réel, mais cela augmente le temps de calcul de manière significative. Pour simuler les CP2D membranaires, un pas spatial de $dx=dy=20\text{nm}$ a été choisi, ce qui correspond à une valeur inférieure à $\lambda_{min}/10$.

Chaque simulation est lancée en assignant des conditions particulières à la source. A ce niveau, on détermine l'angle d'incidence θ en jouant sur la valeur de $k_{inc,x}$ ($k_{inc,x} = 2\pi \sin \theta / \lambda$, voir Figure 3.1) et la polarisation (TE ou TM) schématisée sur la Figure 3.2.

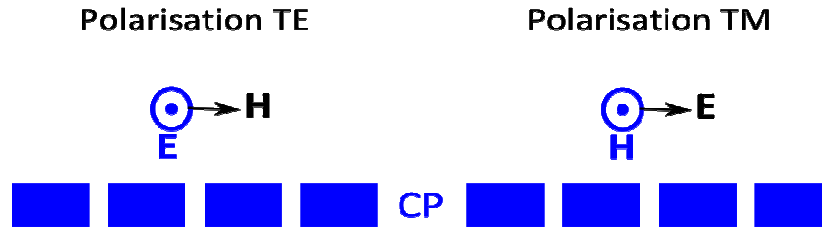


Figure 3.2: Définition de la polarisation de la lumière incidente (CP membranaire vu en coupe transverse).

Une simulation correspond à une polarisation donnée car cette dernière détermine les conditions de continuité aux interfaces. Ainsi, pour un CP1D, on lance successivement une simulation en polarisation TE puis en polarisation TM. Pour un CP2D à réseau carré, avec $\theta=0^\circ$, la symétrie de la membrane structurée induit une équivalence des polarisations et une seule simulation est donc nécessaire. Cela n'est plus le cas lorsque l'angle d'incidence devient non nul.

Enfin, la RCWA permet d'effectuer des calculs en introduisant n'importe quel fichier de dispersion des indices optiques des matériaux. Dans le cadre de cette thèse, les indices ($n(\lambda)$, $k(\lambda)$) des couches ont été soit mesurés par ellipsométrie au LPICM, soit extraits de la littérature [3] (voir Annexes 9.1). Pour le a-Si :H, les mêmes indices ont été pris pour la couche intrinsèque et pour les couches dopées.

Sous ces conditions, et en utilisant le logiciel libre CAMFR-GARCLD [4], l'absorption d'une configuration est obtenue en calculant la réflexion et la transmission de l'onde incidente pour chaque longueur d'onde située entre 300nm et 720nm et chaque ordre n en appliquant :

$$A(\lambda) = 1 - \sum_n R(\lambda) - \sum_n T(\lambda) \quad \text{Équation 16}$$

Pour obtenir l'absorption intégrée, les valeurs de $A(\lambda)$ sont pondérées par le spectre d'irradiance AM1.5G avant d'être intégrées sur la plage de longueurs d'onde considérée.

Dans le cas d'un CP1D ou d'un CP2D sous incidence oblique, l'absorption intégrée résultante est obtenue en supposant une contribution égale des deux polarisations selon :

$$\langle A \rangle = \frac{A(TE) + A(TM)}{2} \quad \text{Équation 17}$$

Le choix du design final (CP membranaire absorbant ou cellules « photonisées ») est effectué en faisant varier les paramètres du CP (D et L) et en déterminant la valeur maximale de l'absorption intégrée totale (c'est-à-dire calculée sur l'ensemble de la cellule si il s'agit d'un empilement de couches) parmi les configurations envisagées (en incidence normale). La structure retenue peut être étudiée plus en détail en calculant l'absorption intégrée pour différentes valeurs de θ et dans chacune des couches dans le cas d'une cellule solaire complète. Pour ce faire, il est possible de multiplier l'absorption intégrée totale de l'empilement par la fraction absorbée dans chaque couche ou de calculer directement l'absorption dans chaque couche en raisonnant sur les vecteurs de Poynting. Finalement, les cartographies de l'intensité du champ calculées à λ fixe servent à visualiser la répartition de l'énergie électromagnétique en tout point de la structure. Elles permettent aussi de déterminer le coefficient de génération (G) nécessaire pour créer la cartographie du taux de génération des photo-porteurs. En effet, G correspond au nombre de paires e^-h^+ par unité de volume et de temps [$m^{-3}.s^{-1}$] et est égal à :

$$G = \frac{N}{\tau_0} \quad \text{Équation 18}$$

avec τ_0 le temps de vie des photons associé aux pertes par absorption ($\tau_0 = n/\alpha.c$, où α est le coefficient d'absorption) et N la densité d'énergie électromagnétique réduite à la seule composante électrique car c'est elle qui interagit avec le matériau pour créer une paire e^-h^+ . On exprime N de la manière suivante :

$$N = \frac{\pi}{h\omega} (\epsilon_0 \epsilon_r |E|^2) \quad \text{Équation 19}$$

où h est la constante de Planck et $|E|^2$ est l'intensité du champ électrique obtenu à une longueur d'onde grâce à la cartographie de l'intensité du champ.

En remplaçant N et τ_0 par leur expression développée dans l'Équation 18 on obtient la formule de G pour une longueur d'onde donnée :

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{\pi}{h\omega} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r |E|^2 \right) \frac{\alpha c}{n} \\
 G &= \frac{\pi \lambda}{h 2 \pi c} \left(\varepsilon_0 n^2 |E|^2 \right) \frac{4 \pi k}{\lambda} \frac{c}{n} \\
 G &= \frac{2 \pi n k}{h} \left(\varepsilon_0 |E|^2 \right)
 \end{aligned}
 \tag{Équation 20}$$

En régime polychromatique, on calcule G de la même manière mais en intégrant sur l'ensemble des longueurs d'onde et en prenant en compte la répartition spectrale de l'éclairement solaire dans les conditions AM1.5G :

$$G = \sum_{\lambda_{\min}=300nm}^{\lambda_{\max}=720nm} \frac{2 \pi \varepsilon_0}{h} n(\lambda_i) k(\lambda_i) |E(\lambda_i)|^2 \underbrace{\left(\frac{e(\lambda_i) - e(\lambda_{i-1})}{2} \right)}_A (\lambda_i - \lambda_{i-1})
 \tag{Équation 21}$$

avec $e(\lambda_i)$ l'éclairement spectral à une longueur d'onde donnée en $[\text{W.m}^{-1}.\text{nm}^{-1}]$ et l'expression A correspondant à l'éclairement intégré cumulé en $[\text{W.m}^{-1}]$.

D'autres méthodes de calcul comme la FDTD (Finite Difference Time Domain) ont été utilisées ponctuellement dans le cadre de cette thèse, notamment pour tracer le diagramme de bande de CP membranaires. Ce point sera repris dans les prochaines sections.

3.2 Modélisation de l'absorption dans un CP membranaire

L'objectif de cette partie est de modéliser analytiquement les propriétés de couplage des modes de Bloch lents d'un CP membranaire absorbant avec une onde plane incidente. Dans un premier temps, nous supposons que cette membrane structurée supporte un seul mode, puis nous étudierons l'interaction entre deux modes. Pour cela, nous utiliserons un modèle analytique simple, fondé sur la théorie des modes couplés (TMC) [5], dans le but de déterminer les conditions d'optimisation de l'absorption. En se basant sur la TMC, on fait l'hypothèse que les absorptions mises en jeu sont faibles. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous sont valides lorsqu'on se place près du gap du matériau absorbant.

L'objet d'étude est représenté sur la Figure 3.3. Il s'agit d'un CP membranaire isolé, c'est-à-dire entouré d'air. Bien que cette figure illustre un CP2D membranaire à réseau carré, les raisonnements développés dans cette section s'appliquent quelle que soit sa géométrie (CP1D membranaire, CP2D membranaire à réseau triangulaire, etc.).

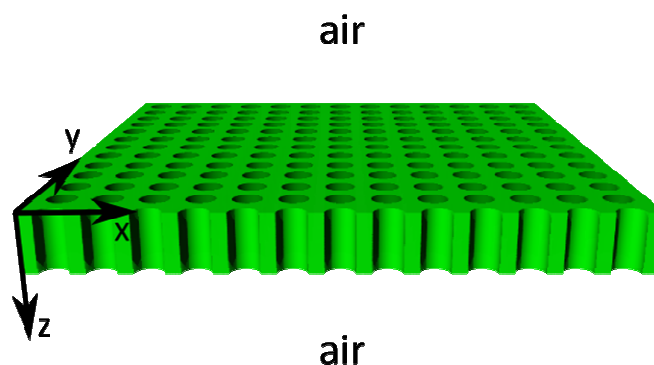


Figure 3.3: Schéma d'un CP membranaire isolé (ici 2D à réseau carré et symétrique suivant l'axe z).

3.2.1 CP membranaire supportant un mode unique

3.2.1.1 Cas général

Supposons tout d'abord que le CP membranaire supporte un mode unique et quelconque du point de vue de sa symétrie suivant z . Il est possible de décrire le couplage de ce mode avec les ondes de l'espace libre en utilisant la TMC. Pour cela, on note S_{+1} , S_{-1} et S_{-2} l'amplitude des ondes incidentes, réfléchies et transmises, respectivement. Cette situation est représentée

sur la Figure 3.4 avec l'équivalent du système étudié retranscrit dans le formalisme de la TMC.

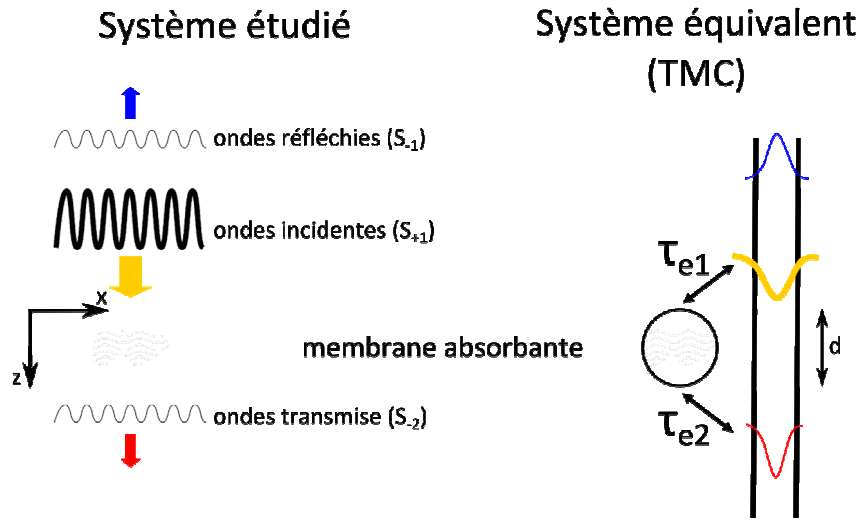


Figure 3.4: Gauche : Membrane absorptive isolée supportant un mode de symétrie quelconque. Droite : Système étudié équivalent décrit avec les termes de la TMC.

Les équations décrivant l'évolution temporelle de notre système sont :

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \left(j\omega_0 - \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_e} \right) a + \kappa_1 S_{+1} \\ S_{-1} &= -e^{-j\beta d} \kappa_2^* a \\ S_{-2} &= e^{-j\beta d} (S_{+1} - \kappa_1^* a) \end{aligned} \tag{Équation 22}$$

avec :

ω_0 : Fréquence de résonance du mode

τ_0 : Temps de vie des photons associé aux pertes par absorption (pertes intrinsèques) et défini par $\tau_0 = n/\alpha.c$, où α est le coefficient d'absorption du matériau constituant la membrane

τ_e : Temps de vie des photons associé aux pertes dues au couplage avec les ondes réfléchies et transmises (pertes externes). On distingue alors les pertes en face avant (τ_{e1}) et en face arrière (τ_{e2}) qui sont reliées à τ_e via :

$$\frac{2}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_{e1}} + \frac{1}{\tau_{e2}} \tag{Équation 23}$$

κ_1 et κ_2 : Coefficients de couplage en face avant et arrière proportionnels à $\tau_{e1}^{-0.5}$ et $\tau_{e2}^{-0.5}$, respectivement

β : Constante de propagation de l'onde dans la membrane d'épaisseur d

En posant $\delta\omega = \omega - \omega_0$, on peut exprimer les coefficients de réflexion (R) et de transmission (T) en énergie comme suit :

$$R = \frac{1}{\tau_{e2} \tau_{e1}} \left[\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_e} \right)^2 + \delta\omega^2 \right]^{-1}$$

$$T = 1 + \left[\frac{1}{\tau_{e1}} - 2 \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_e} \right) \right] \left[\tau_{e1} \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_e} \right)^2 + \delta\omega^2 \right]^{-1}$$

Équation 24

En appliquant $A=1-R-T$, on obtient finalement la formule de l'absorption (A):

$$A = 2 \left[\left(\left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_e} \right)^2 + \delta\omega^2 \right) \tau_{e1} \tau_0 \right]^{-1}$$

Équation 25

On définit ensuite un paramètre noté ζ qui correspond à l'anisotropie de couplage de notre système :

$$\zeta = \frac{\tau_{e2}}{\tau_{e1}}$$

Équation 26

En combinant l'Équation 23 et l'Équation 26, on peut mettre τ_{e1} sous la forme suivante :

$$\tau_{e1} = \frac{\tau_e}{2} \left(1 + \frac{1}{\zeta} \right)$$

Équation 27

On réinjecte cette dernière expression de τ_{el} dans l'Équation 24 et l'Équation 25 pour aboutir à R , T et A en fonction de ξ .

$$\begin{aligned}
 R &= 4 \left[\xi \left(1 + \frac{1}{\xi} \right)^2 \left(\left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)^2 + \tau_e^2 \delta\omega^2 \right) \right]^{-1} \\
 T &= 1 + 4 \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{\xi} \right)} - \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right) \right] \left[\left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right) \right]^2 \\
 A &= 4 \left[\left(\left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)^2 + \tau_e^2 \delta\omega^2 \right) \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \frac{\tau_0}{\tau_e} \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{Équation 28}$$

3.2.1.2 Influence des paramètres de couplage à la résonance

On cherche maintenant à évaluer l'influence des paramètres de couplage (rapport τ_0/τ_e et ξ) sur les propriétés optiques de la membrane lorsqu'on se place à la résonance, c'est-à-dire à $\delta\omega=0$. Dans ces conditions, l'Équation 28 devient :

$$\begin{aligned}
 R_{\delta\omega=0} &= 4 \left[\xi \left(1 + \frac{1}{\xi} \right)^2 \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)^2 \right]^{-1} \\
 T_{\delta\omega=0} &= 1 + 4 \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{\xi} \right)} - \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right) \right] \left[\left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right) \right]^2^{-1} \\
 A_{\delta\omega=0} &= 4 \left[\left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)^2 \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \frac{\tau_0}{\tau_e} \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{Équation 29}$$

Figure 3.5

On reporte sur la $R_{\delta\omega=0}$, $T_{\delta\omega=0}$ et $A_{\delta\omega=0}$ en fonction du rapport τ_0/τ_e et pour différentes valeurs de ξ .

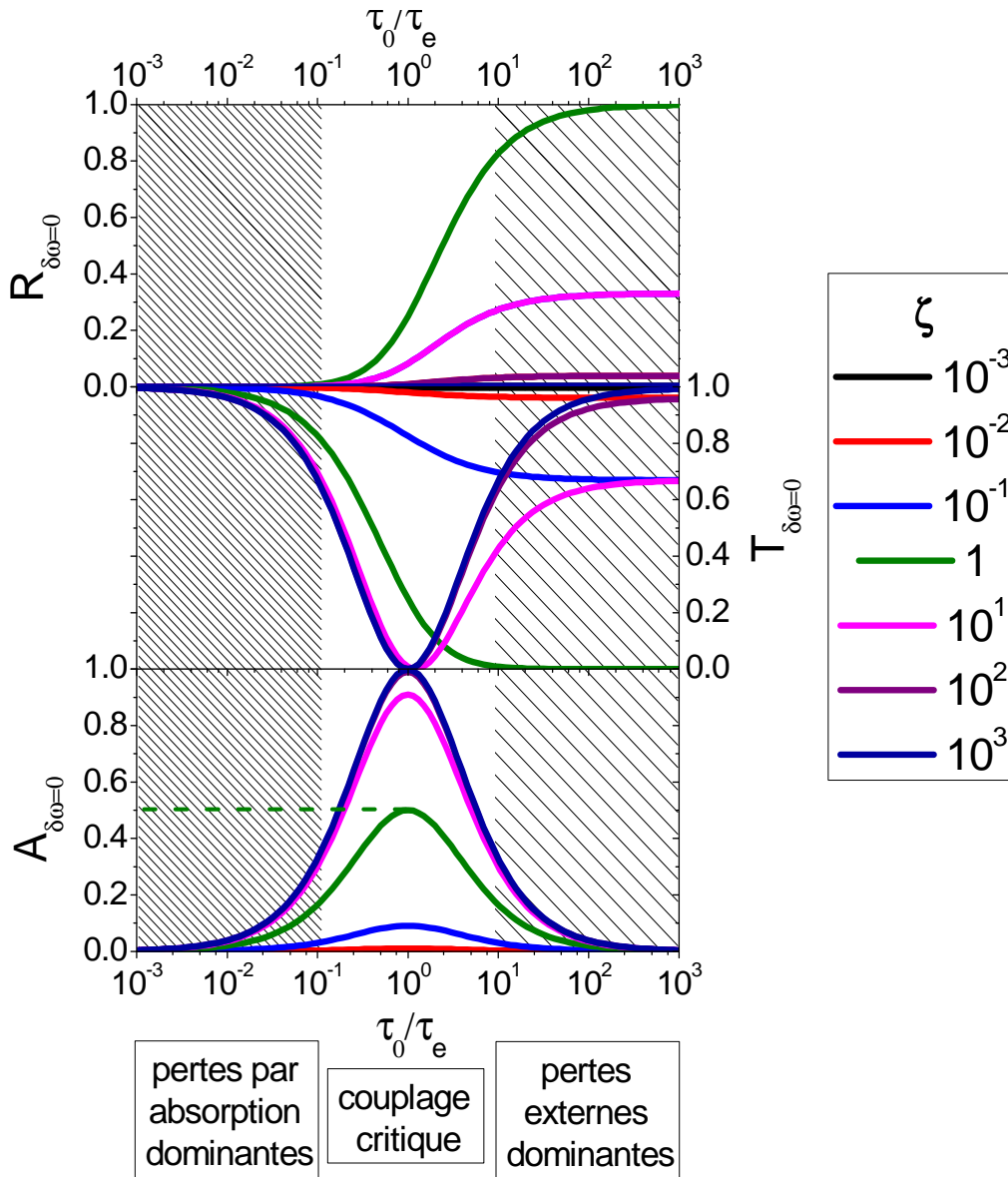


Figure 3.5: Influence des paramètres de couplage sur les valeurs de $R_{\delta\omega=0}$, $T_{\delta\omega=0}$ et $A_{\delta\omega=0}$ (calculées à la résonance).

On remarque tout d'abord que $R_{\delta\omega=0}$ est la même pour ξ et $1/\xi$ (superposition des courbes). Cela signifie que si on considère une membrane quelconque (celle-ci peut être symétrique suivant l'axe z comme sur la Figure 3.3 ou asymétrique, par exemple avec des trous coniques plutôt que cylindriques) on obtient la même valeur de la réflexion si on illumine par la face avant ou par la face arrière, même si le profil optogéométrique suivant z est différent dans le sens de propagation de la lumière. On observe également que lorsque l'absorption et

l'anisotropie diminuent, la réflexion augmente. En particulier, $R_{\delta\omega=0} = 1$ lorsque τ_0/τ_e est suffisamment élevé ($>10^2$) et que la membrane est symétrique ($\xi=1$).

Concernant la transmission, on voit qu'elle est proche de 100% quel que soit le rapport τ_0/τ_e si ξ est inférieur à 10^{-2} puisque τ_e est faible. A l'inverse, si ξ est supérieur à 10, $T_{\delta\omega=0}$ présente un minimum pour $\tau_0/\tau_e=1$. Dans ces conditions, l'absorption est complètement déterminée par la valeur de la réflexion. Enfin, lorsque les pertes externes dominent, les courbes en ξ et $1/\xi$ se rejoignent car $T_{\delta\omega=0} \approx 1-R_{\delta\omega=0}$ et $R_{\delta\omega=0}(\xi)=R_{\delta\omega=0}(1/\xi)$ comme mentionné précédemment.

Le bas de la Figure 3.5 montre finalement que $A_{\delta\omega=0}$ possède la même dépendance vis-à-vis de τ_0/τ_e pour les différentes valeurs de ξ . L'absorption est maximale lorsqu'on se place dans les conditions dites de « couplage critique » ($\tau_0=\tau_e$) qui peuvent s'expliquer de la manière suivante : considérons le facteur de qualité Q du mode, qui est égal à $\omega\tau_e$ pour une membrane équivalente mais transparente. On voit sur la Figure 3.6 que la diminution du facteur de qualité améliore l'efficacité de couplage entre l'onde incidente (supposée large bande) et le mode, et provoque un élargissement spectral de la résonance. Néanmoins, cela diminue le temps de vie des photons τ_e . Or, pour augmenter l'interaction lumière-matière et favoriser le mécanisme d'absorption, il est nécessaire d'accroître la valeur de τ_e . L'optimisation de l'absorption résulte donc d'un compromis entre ces différents phénomènes et a lieu dans les conditions de couplage critique pour lesquelles $\tau_e=\tau_0$.

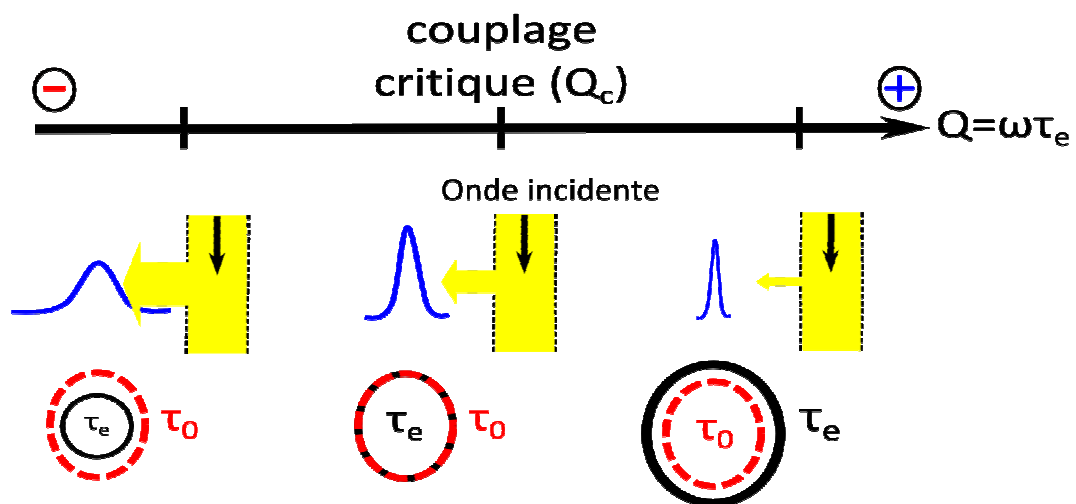


Figure 3.6: Représentation schématique des conditions de couplage entre une onde incidente (canal en jaune) et un mode du CP membranaire (cercle gris) pour différentes valeurs de son facteur de qualité Q . Le pic d'absorption résultant de ce couplage est représenté en bleu.

Le facteur de qualité critique correspondant est alors $Q_c = n/2k$ (où n est l'indice effectif du mode). En prenant $n = n(\text{a-Si:H})$, on trouve l'ordre de grandeur de Q_c qui se situe entre 100 et 200 près du gap du silicium amorphe (voir Figure 3.7).

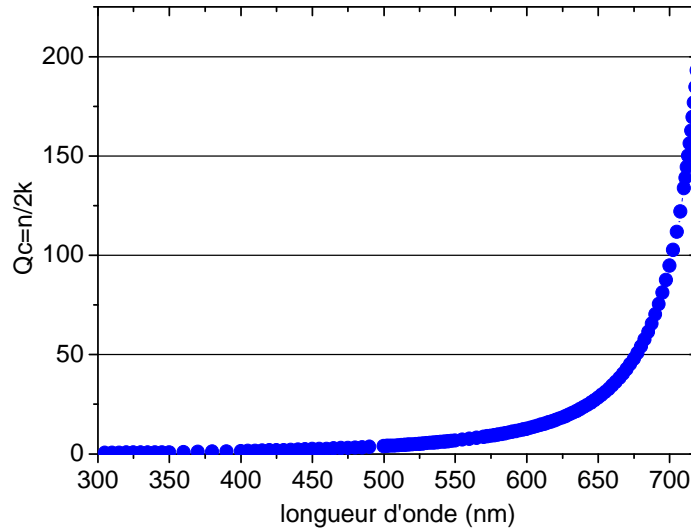


Figure 3.7: *Ordre de grandeur du facteur de qualité en couplage critique dans une membrane en silicium amorphe.*

Ainsi, en posant $\tau_o = \tau_e$ dans l'Équation 29, on trouve:

$$A_{\delta\omega=0, \tau_e=\tau_o} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{\xi}\right)} \quad \text{Équation 30}$$

L'Équation 30 montre que l'absorption maximale que l'on peut obtenir dans la membrane dépend directement de l'anisotropie de couplage [6]. Dans le cas d'une membrane symétrique suivant l'axe z ($\xi = 1$), on trouve que l'absorption maximale est de 50% (de plus, on a $R_{\delta\omega=0, \tau_e=\tau_o} = T_{\delta\omega=0, \tau_e=\tau_o} = 25\%$ comme le souligne la Figure 3.5). En revanche, il est possible d'obtenir une absorption allant au-delà de ces 50% en introduisant de l'asymétrie soit directement dans le CP membranaire absorbant, par exemple en utilisant des trous coniques, soit en ajoutant un élément externe comme un réflecteur en face arrière ou encore en utilisant deux modes orthogonaux et dégénérés. Ce dernier cas sera traité à la fin de cette section.

3.2.1.3 Calcul de l'absorption intégrée

Pour concevoir des membranes absorbantes en vue de leur intégration dans une cellule solaire, on ne cherche pas seulement à optimiser l'absorption sur une fréquence donnée comme dans le paragraphe précédent, mais plutôt à maximiser l'absorption intégrée du mode étudié (autrement dit, l'intégrale du pic d'absorption centré à la fréquence de résonance). En analysant les expressions de R , $(T-1)$ et A (Équation 28), on remarque qu'elles peuvent se mettre sous la forme de fonctions lorentziennes. Les courbes correspondantes sont caractérisées par une largeur à mi-hauteur Λ définie par

$$\Lambda = 2 \frac{\left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)}{\tau_e} \quad \text{Équation 31}$$

De ce fait, il est possible de calculer l'absorption intégrée (A_{integr}) en utilisant l'intégrale d'une fonction lorentzienne comme suit :

$$A_{integr} = A_{\delta\omega=0} \frac{\pi\Lambda}{2} = \frac{4}{\left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)^2 \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \frac{\tau_0}{\tau_e}} \frac{\pi \left(\frac{\tau_e}{\tau_0} + 1 \right)}{\tau_e} \quad \text{Équation 32}$$

La Figure 3.8 représente l'évolution de l'absorption intégrée (en unités de $1/\tau_0$) en fonction du rapport τ_e/τ_0 et pour différentes valeurs de ξ .

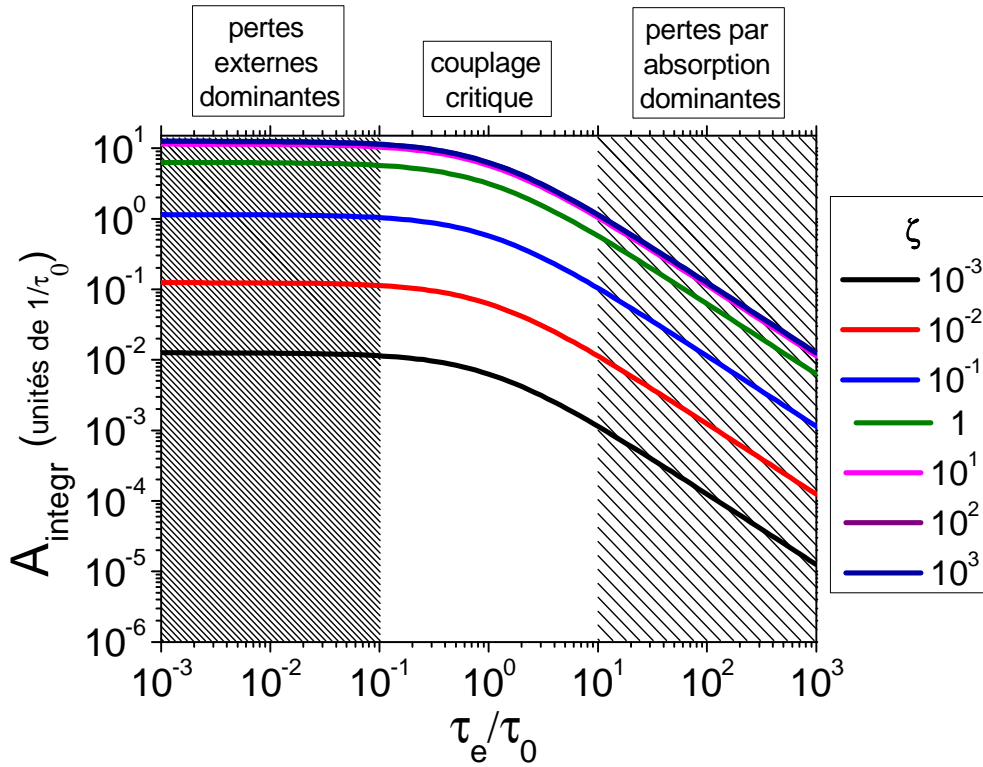


Figure 3.8: Absorption intégrée en fonction des paramètres de couplage.

Deux tendances apparaissent clairement. Premièrement, on augmente l'absorption intégrée lorsqu'on augmente l'anisotropie de couplage de 10^{-3} à 10^3 . On voit également qu'on converge vers une même valeur de A_{integr} pour $\xi > 10$. Deuxièmement, on remarque que l'absorption intégrée augmente lorsqu'on diminue τ_e , c'est-à-dire quand on renforce le poids des pertes externes (élargissement du pic d'absorption). De plus, A_{integr} commence à saturer au-delà des conditions de couplage critique ($\tau_e/\tau_0 < 1$). On en conclut donc que pour maximiser l'absorption intégrée relatif à un mode, il est nécessaire que les pertes externes soient supérieures aux pertes par absorption.

3.2.2 Combinaison de deux modes orthogonaux au sein d'un CP membranaire

3.2.2.1 Combinaison de deux modes orthogonaux et dégénérés en fréquence

Supposons à présent que le CP membranaire supporte deux modes orthogonaux. Pour plus de simplicité, nous nous restreindrons à deux modes orthogonaux dégénérés en fréquence et

notés A et B (Figure 3.9). Nous assignerons les indices « A » et « B » aux grandeurs associées à ces modes.

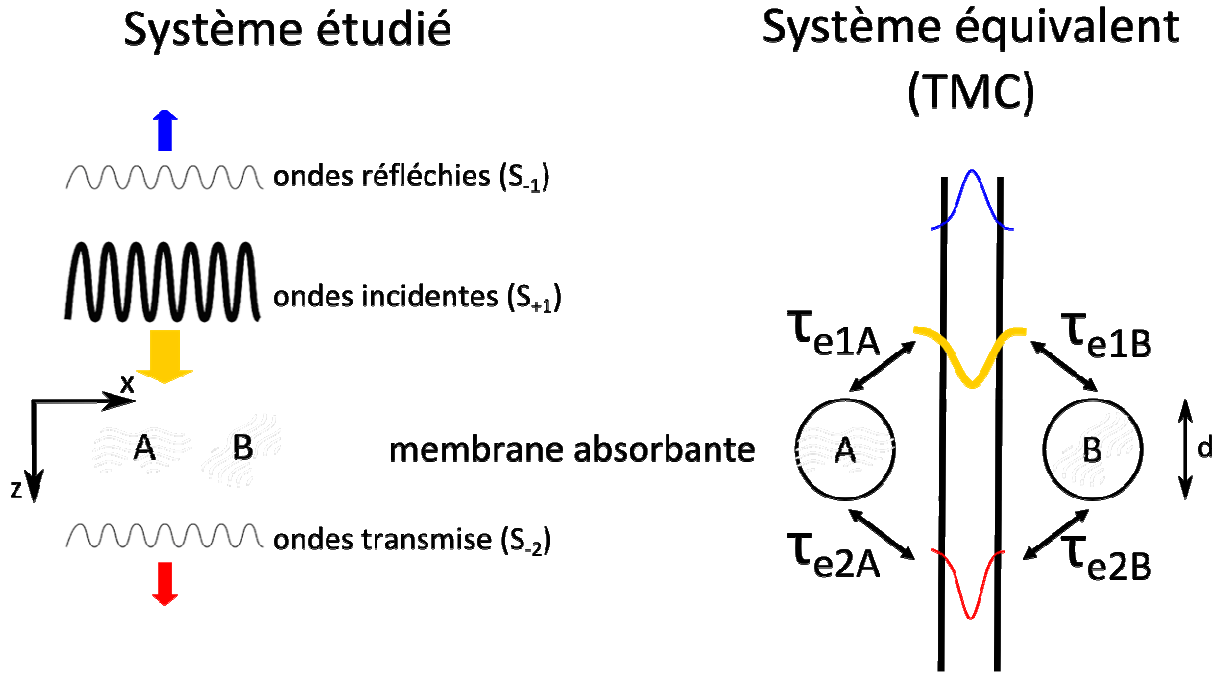


Figure 3.9: Gauche : Membrane absorbante isolée supportant deux modes orthogonaux. Droite : Système étudié équivalent décrit avec les termes de la TMC.

Sous ces hypothèses, le système d'équations décrivant l'évolution temporel du système devient :

$$\begin{aligned}
 \frac{da_A}{dt} &= \left(j\omega_0 - \frac{1}{\tau_{0A}} - \frac{1}{\tau_{eA}} \right) a_A + \kappa_{1A} S_{+1} \\
 \frac{da_B}{dt} &= \left(j\omega_0 - \frac{1}{\tau_{0B}} - \frac{1}{\tau_{eB}} \right) a_B + \kappa_{1B} S_{+1} \\
 S_{-1} &= e^{-j\beta d} \left(\kappa_B^* a_B - \kappa_A^* a_A \right) \\
 S_{-2} &= e^{-j\beta d} \left(S_{+1} - \kappa_A^* a_A - \kappa_B^* a_B \right)
 \end{aligned}
 \tag{Équation 33}$$

Comme précédemment, on peut utiliser l'Équation 33 pour obtenir R et T :

$$R = R_A + R_B - 2\Re \left[\left(\frac{S_{-1A}}{S_{+1A}} \right) \left(\frac{S_{-1B}}{S_{+1B}} \right)^* \right]$$

$$T = T_A + T_B - 1 + 2\Re \left[\left(\frac{S_{-1A}}{S_{+1A}} \right) \left(\frac{S_{-1B}}{S_{+1B}} \right) \right]$$

Équation 34

On en déduit l'absorption A qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$A = A_A + A_B$$

Équation 35

En résumé, en combinant deux modes orthogonaux et dégénérés en fréquence, on obtient une absorption résultante qui est la somme des absorptions des modes A et B. Une conséquence directe est que la limite d'absorption de 50% trouvée précédemment pour un mode et une membrane symétrique ne s'applique plus ici. Par exemple, si les modes A et B sont tous deux en condition de couplage critique ($A_A=50\%$ et $A_B=50\%$), une absorption totale peut être atteinte même dans le cas d'une structure symétrique (quand $\xi=1$). Ce dernier point est approfondi dans l'exemple ci-dessous.

3.2.2.2 Combinaison de deux modes orthogonaux et dégénérés en fréquence en couplage quasi-critique

Pour illustrer la notion d'absorptions additives (Équation 35), on cherche maintenant à obtenir une absorption quasi-totale à une longueur d'onde donnée et pour une incidence normale de la lumière. La première étape consiste à sélectionner les modes orthogonaux A et B qui sont ici un mode symétrique (mode A) et un mode anti-symétrique (mode B). La symétrie est définie par rapport au plan médian σ_z représenté sur la Figure 3.10.

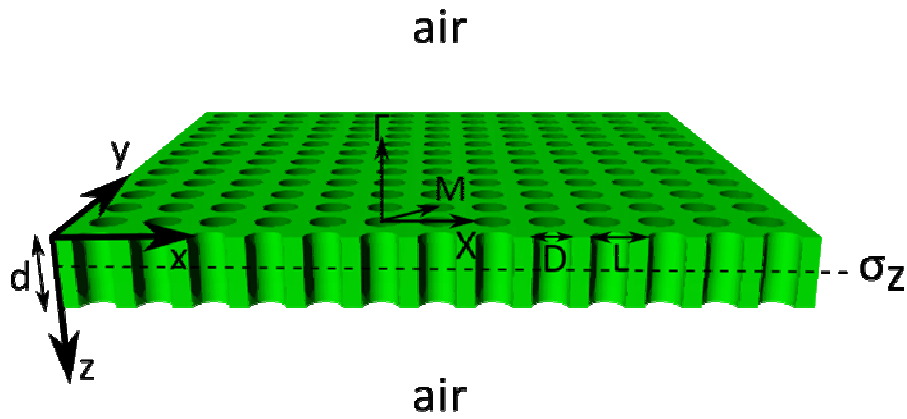


Figure 3.10: CP2D membranaire à réseau carré étudié avec ses paramètres géométriques (membrane symétrique selon l'axe z).

Le choix des modes est effectué en traçant le diagramme de dispersion du CP2D membranaire calculé à partir de la méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Le CP membranaire possède ici une épaisseur égale à $d=L/2$ (où L est la période du CP) et un facteur de remplissage surfacique en air de 15%. Ses indices optiques sont fixés à $n=4.06$ et $k=10^{-2}$, ce qui correspond aux indices du a-Si :H à 720nm (c'est-à-dire près du gap du matériau). Le facteur de qualité des modes est ensuite analysé en utilisant l'outil de calcul « Harminv » (pour « inversion harmonique » des signaux temporels) [7]. Ces résultats sont reportés sur la Figure 3.11.

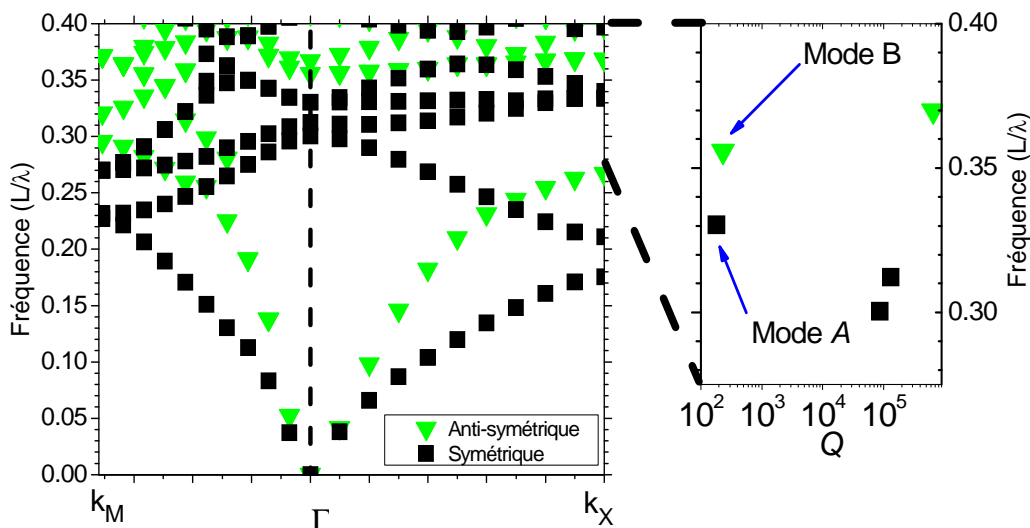


Figure 3.11: Gauche : Diagramme de bande du CP2D membranaire pour les modes symétriques et anti-symétriques. Droite : Facteur de qualité des modes situés en Γ dans le domaine de fréquences d'intérêt.

Tout d'abord, il est nécessaire de sélectionner les modes qui peuvent se coupler avec une onde plane en incidence normale (point Γ). Ces modes doivent être symétriques par rapport à l'axe x ou y . On peut montrer que pour un CP2D à réseau carré (groupe ponctuel de symétrie C_{4v}), seuls les modes de symétrie E (modes doublement dégénérés) peuvent se coupler verticalement avec une onde plane [8]. Deuxièmement, le facteur de qualité de ces modes doit permettre un couplage efficace. D'après la Figure 3.7, sa valeur optimale est donc d'environ 200 à $\lambda=720\text{nm}$. A ce stade, deux modes notés A et B sur la Figure 3.11 satisfont aux critères énumérés ci-dessus dans la plage de fréquence considérée. De plus, on peut vérifier sur la Figure 3.12 que ces modes sont bien orthogonaux du fait de leur (anti)symétrie.

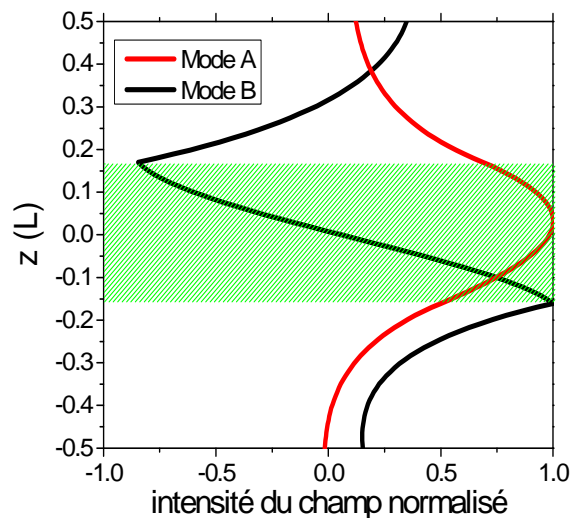


Figure 3.12: Profil de l'intensité du champ normalisé des modes A et B vu en coupe transverse de la membrane.

Ainsi, les modes A et B représentés sur la Figure 3.11 sont de bons candidats pour obtenir une absorption totale. Cette dernière est réalisable si ces modes sont en plus en condition de couplage critique et spectralement dégénérés pour pouvoir additionner leur absorption à la longueur d'onde visée. De ce fait, une première étape consiste à optimiser leur facteur de qualité pour atteindre Q_c . Cela peut être effectué en faisant varier le facteur de remplissage surfacique en air (ff_{air}) du CP2D membranaire car le diamètre des trous influence la force du couplage et donc le facteur de qualité. A titre d'exemple, la Figure 3.13 illustre l'optimisation de Q via ff_{air} pour le mode A.

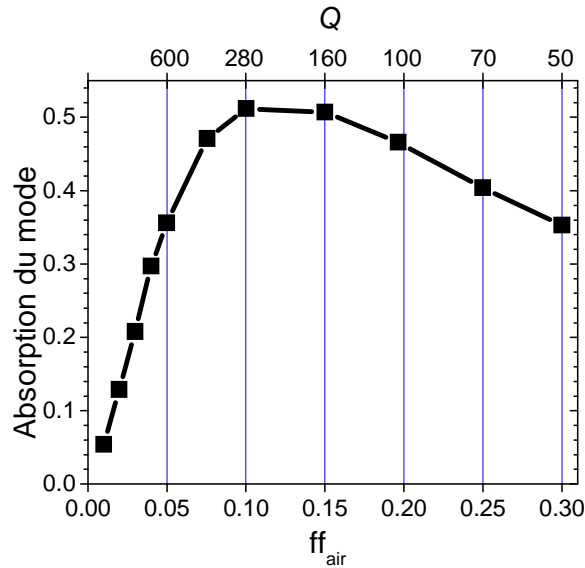


Figure 3.13: Optimisation de l'absorption du mode A à épaisseur fixe de la membrane (ici $d=0,35L$). Le facteur de qualité du mode est reporté pour chaque valeur de ff_{air} .

On remarque que la courbe présente un maximum ayant une absorption de 50%. Cela correspond bien à la limite supérieure de l'absorption obtenue pour un mode dans les conditions de couplage critique. Par ailleurs, la valeur du facteur de qualité critique se situe entre 280 et 160, conformément à l'ordre de grandeur de Q_c indiqué sur la Figure 3.7. Une optimisation similaire peut être effectuée pour le mode B, mais elle ne conduit pas forcément à la même valeur optimale de ff_{air} .

La deuxième étape d'optimisation consiste à dégénérer les modes A et B en jouant sur l'épaisseur de la membrane. Cela est rendu possible car les modes A et B sont des modes quasi-guidés (d'ordre 0) TE et TM, respectivement (voir Figure 3.12). Pour cette raison, l'indice effectif et donc la dispersion de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur de la membrane ne seront pas les mêmes pour les deux modes. Il est alors possible de jouer sur d pour amener la fréquence de résonance des deux modes à la même valeur afin de créer la dégénérescence. Simultanément, on fait varier ff_{air} pour que les facteurs de qualité des modes A et B soient le plus proche possible de leurs Q_c . L'optimisation simultanée de d et ff_{air} est réalisée par RCWA en introduisant un algorithme utilisant la méthode de gradient conjugué. Ces simulations permettent d'aboutir à une absorption d'environ 92% (absorption quasi-totale) pour $d_{optim}=0,59L$ et $ff_{air_optim}=20,7\%$ [9]. Cette valeur est légèrement inférieure à 100% à cause des erreurs numériques, mais aussi parce que les deux modes ne sont pas exactement en couplage critique. En modifiant l'épaisseur de la membrane, au-dessus ou au-

dessous de d_{optim} , on perd la dégénérescence et on obtient deux pics d'absorptions relatifs aux modes A et B ayant une absorption limitée à 50%. Cette situation est représentée sur la Figure 3.14.

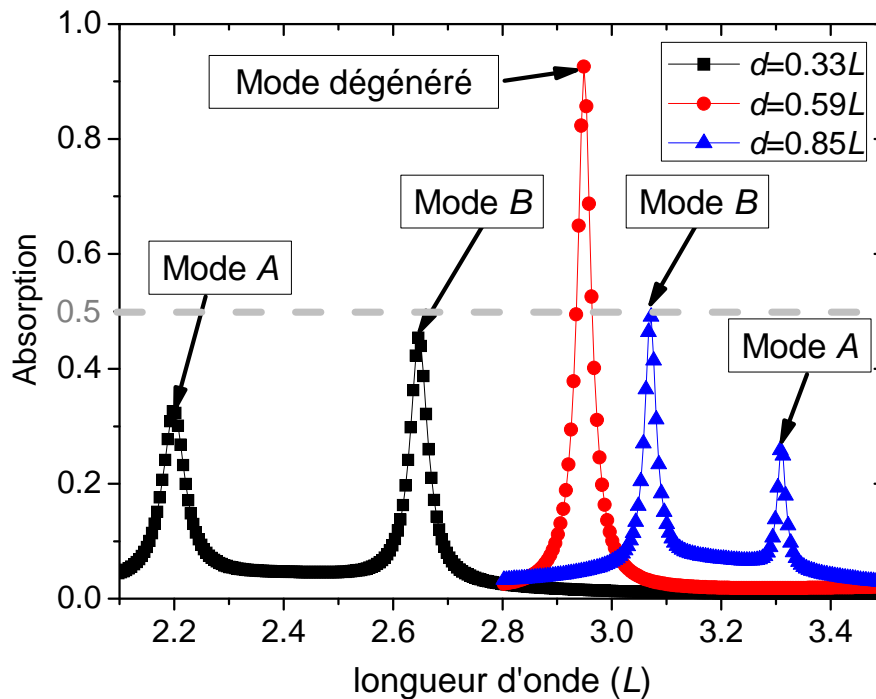


Figure 3.14: Spectres d'absorption du CP2D membranaire pour l'épaisseur correspondant au mode dégénéré et pour une épaisseur inférieure ou supérieure à d_{optim} .

On remarque enfin que la largeur du pic dégénéré correspond à la largeur des deux pics isolés.

En conclusion, nous avons vu grâce à la théorie des modes couplés que l'absorption dans une membrane isolée supportant un seul mode était influencée par l'anisotropie de couplage et le rapport entre les pertes par absorption et les pertes externes. A la fréquence de résonance du mode, l'absorption est maximale dans les conditions de couplage critique, c'est-à-dire lorsque les pertes intrinsèques sont égales aux pertes externes. Pour une membrane symétrique, elle atteint alors 50%. Cette valeur peut être augmentée jusqu'à 100% en introduisant de l'asymétrie dans le système. L'absorption intégrée dépend quant à elle de la valeur maximale de l'absorption à la résonance et de la largeur du pic d'absorption. Ainsi, on la maximise en augmentant l'anisotropie de couplage et en s'assurant que les pertes externes sont plus importantes que les pertes par absorption. Nous avons également étudié l'interaction entre deux modes orthogonaux et dégénérés en fréquence et montré que l'absorption résultante était

la somme des absorptions pour chacun des modes. En particulier, lorsqu'ils sont tous les deux en couplage critique, l'absorption atteint 100% à la longueur d'onde permettant la dégénérescence. Les différents points développés ci-dessus seront utilisés dans la prochaine section pour interpréter les spectres des CP membranaires absorbants.

3.3 Design d'un CP absorbant

L'objet de cette partie est d'introduire les propriétés optiques des CP membranaires absorbants, d'étudier leurs spectres d'absorption et de mettre en évidence les différents phénomènes physiques mis en jeu ainsi que les propriétés modales exploitées.

La structure servant de base à cette discussion est une couche ultramince absorbante en $a\text{-Si:H}$ ayant une épaisseur arbitrairement fixée à 100nm. Cette couche sera par la suite introduite dans une cellule complète et jouera le rôle de couche active. La singularité de l'approche développée dans cette thèse consiste à structurer cette couche absorbante en une membrane CP et à optimiser numériquement son absorption sur l'ensemble du spectre utile. Dans cette section, nous considérerons à la fois des CP1D et des CP2D membranaires présentant une période et une largeur de trous notés L et D , respectivement. Ces configurations sont illustrées sur la Figure 3.15.

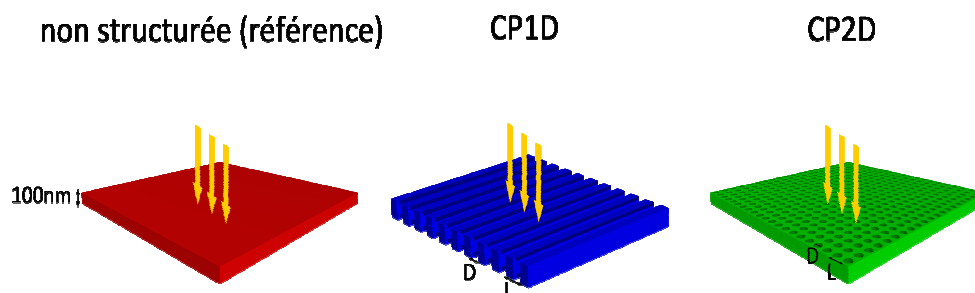


Figure 3.15: Couches de 100nm d'épaisseur en $a\text{-Si:H}$ simulées par RCWA pour une configuration non structurée, un CP1D et un CP2D (ici à réseau carré) membranaire. Le milieu environnant est l'air.

Pour présenter clairement l'effet de la structuration, l'absorption intégrée des CP membranaires est au préalable optimisée en faisant varier simultanément L et le rapport D/L sous une incidence normale de la lumière et pour une épaisseur fixe de la couche. Les paramètres optimaux calculés par RCWA sont ($L=450\text{nm}$, $D/L=32,5\%$) pour la configuration 1D [10] et ($L=300\text{nm}$, $D/L=80\%$) pour la configuration 2D [11]. Les absorptions intégrées résultantes sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Absorptions intégrées calculées pour des membranes à CP optimisés et pour la couche non structurée de référence.

Configuration	Absorption intégrée	Gain relatif/couche non structurée
Non structurée	32%	/
CP1D optimisé	44%	+38%
CP2D optimisé	61%	+91%

Pour un volume en matériau plus faible, on observe que les membranes structurées absorbent davantage la lumière incidente que la couche de référence. Les gains relatifs obtenus s'élèvent jusqu'à 91%, ce qui justifie l'intérêt de cette étude. D'autre part, on remarque que la configuration 2D conduit à une absorption plus élevée que la configuration 1D, ce qui a été corroboré par d'autres études théoriques [12, 13]. Ces informations se retrouvent sur les spectres d'absorption représentés pour les polarisations TE et TM (Figure 3.16).

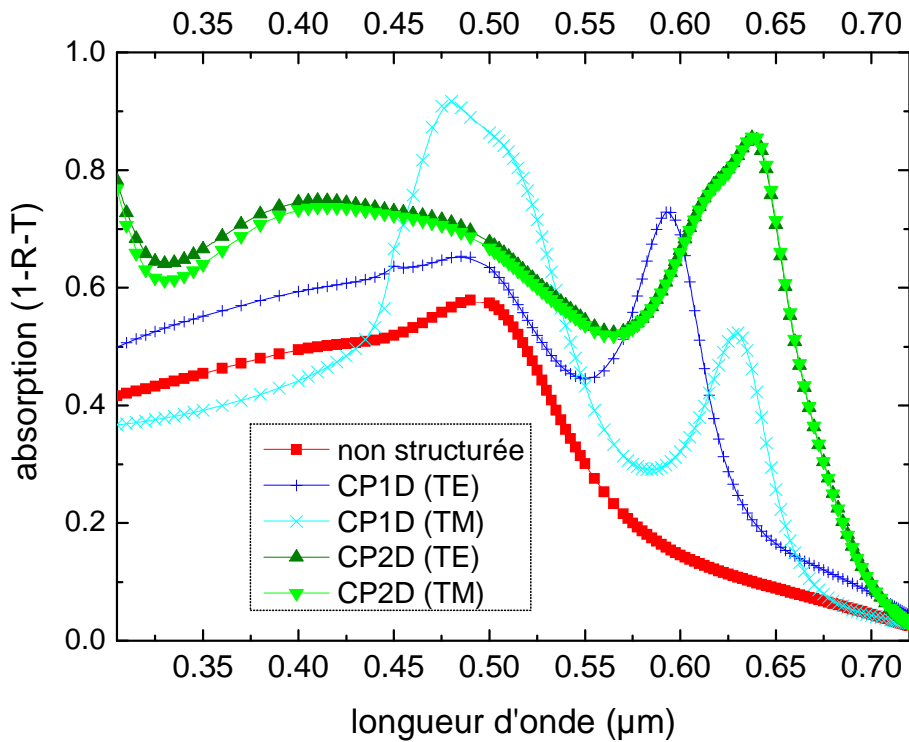


Figure 3.16: Spectres simulés en incidence normale de la lumière pour les deux polarisations (TE et TM) correspondant à une couche non structurée et aux CP 1D et 2D membranaires optimisés.

Comme mentionné dans la section 2.3, le coefficient d'extinction du a-Si :H est faible pour des longueurs d'onde au-delà d'environ 500nm. En conséquence, des épaisseurs de plusieurs micromètres sont nécessaires pour absorber totalement la lumière non réfléchiée en face avant

près du gap optique. Dans le cas présent, l'épaisseur de la couche est limitée à 100nm, ce qui explique la baisse d'absorption observée pour la référence entre 500nm et 720nm.

Les spectres correspondant aux CP membranaires diffèrent fortement du spectre de la référence. En effet, l'absorption y est presque toujours plus élevée quelle que soit la longueur d'onde considérée, ce qui est en accord avec les valeurs d'absorptions intégrées du Tableau 1. En particulier, l'absorption à 650nm est environ huit fois plus importante pour le CP2D que pour la couche non structurée. Pour le CP1D, l'allure du spectre dépend de la polarisation de la lumière. Cela n'est théoriquement pas le cas pour le CP2D membranaire à réseau carré en incidence normale. On voit cependant sur la Figure 3.16 que la superposition des courbes en polarisations TE et TM n'est pas parfaite aux faibles longueurs d'onde. Cela provient de la discrétisation spatiale limitée et des erreurs de calculs qui sont de l'ordre du pourcent. Finalement, que ce soit en termes d'insensibilité à la polarisation ou d'absorption intégrée maximale atteignable, ces résultats de simulation indiquent qu'il est préférable de travailler avec un CP2D membranaire pour une application photovoltaïque. Pour cette raison, nous nous concentrerons sur les configurations 2D dans le reste de cette section.

Après avoir mis en évidence les gains en absorption intégrée dans les CP absorbants, intéressons nous à l'interprétation des différentes régions du spectre. Trois mécanismes principaux interviennent dans le contrôle de l'absorption : les effets d'anti-reflet (AR), l'effet Fabry-Pérot (F-P) et les effets relatifs au couplage de la lumière avec les modes de Bloch lents du CP membranaire. Ces effets gouvernent l'absorption dans des régions distinctes, comme le montre la Figure 3.17.

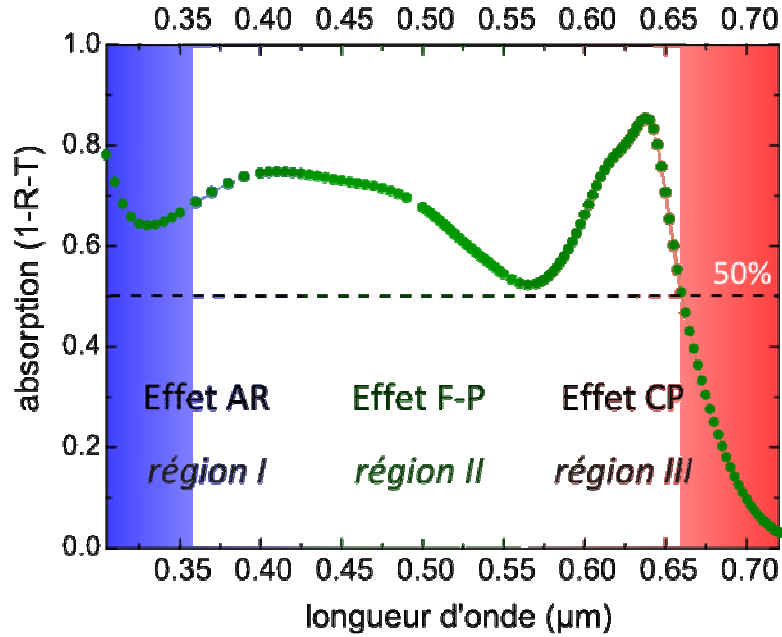


Figure 3.17: Mise en évidence des différents effets contrôlant l'absorption du CP2D membranaire optimisé.

- Région I :** Pour les longueurs d'onde inférieures à environ 420nm, la profondeur de pénétration est plus faible que l'épaisseur de la couche du fait des valeurs élevées du coefficient d'absorption dans cette région (voir section 2.3). Par conséquent, il n'est pas possible d'exciter les modes F-P ou les modes de Bloch lents. L'augmentation de l'absorption dans la région I s'explique alors par la diminution de l'indice effectif qui résulte de la structuration de la couche absorbante. Le calcul de cet indice effectif n'est pas trivial car il fait intervenir, pour chaque configuration et chaque longueur d'onde, la distribution du champ électromagnétique dans le matériau absorbant et dans l'air. Cela signifie que l'indice effectif ne peut être déduit directement d'un calcul basé sur le facteur de remplissage en air dans le CP membranaire.
- Région II :** Dans cette région, l'absorption est directement liée aux modes Fabry-Pérot existants au sein de la couche absorbante. En effet, l'ordre de grandeur de leurs facteurs de qualité est d'environ 10, ce qui correspond à la valeur du facteur de qualité critique dans la région II (voir section 3.2.1.2 pour les valeurs de Q_c en fonction de λ). L'effet F-P est dû à la réflexion de la lumière sur les faces avant et arrière de la membrane et permet de créer des ondes stationnaires, ce qui maintient l'absorption au-dessus de 50%.

- Région III** : Comme discuté dans la section 3.2, la création de pics d'absorption supplémentaires dans cette région normalement faiblement absorbante vient du couplage de la lumière incidente avec les modes de Bloch lents du CP membranaire situés au-dessus de la ligne de lumière. Les facteurs de qualité de ces modes peuvent être significativement plus élevés que ceux des modes F-P à cause de la diminution du coefficient d'extinction dans la région III. Leurs valeurs permettent donc d'approcher Q_c qui augmente fortement avec la longueur d'onde à partir d'environ 550nm. On observe sur la Figure 3.17 un large pic d'absorption (largeur > 100nm) qui atteint plus de 80% d'absorption. Sa présence s'explique de la manière suivante : dans le CP membranaire considéré, la densité de modes permettant le couplage avec la lumière incidente est élevée au-delà de 550nm. Le caractère multimode du CP membranaire permet alors un recouvrement spectral des résonances ce qui génère un large pic d'absorption. De plus, la combinaison de plusieurs modes orthogonaux permet d'additionner leur absorption pour atteindre des valeurs élevées, largement supérieures à 50%.

Pour finir, il est intéressant de noter que les propriétés d'absorption des CP membranaires sont robustes vis-à-vis de l'angle d'incidence de la lumière, comme le souligne la Figure 3.18.

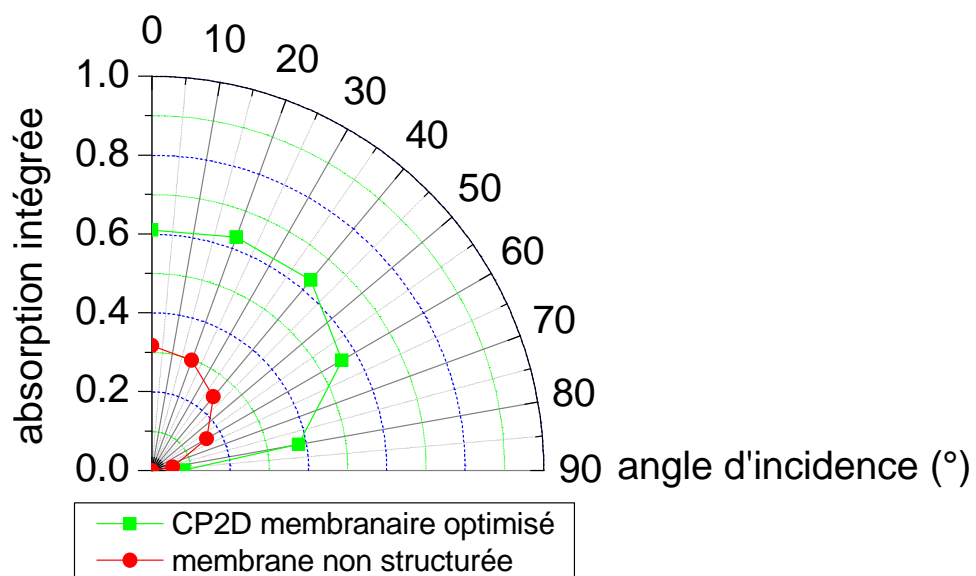


Figure 3.18: Absorption intégrée moyennée sur les polarisations TE et TM pour le CP2D membranaire optimisé et comparaison avec la membrane non structurée de référence.

Par définition, les modes de Bloch lents correspondent à des bandes à faible courbure dans les diagrammes de bande $\omega(k)$. Cela signifie que l'augmentation de l'angle d'incidence ne

modifie que très peu les propriétés optiques de la membrane structurée. L'implication de plusieurs résonances dans la création des pics d'absorption participe également à cette robustesse : l'augmentation de l'angle d'incidence permet d'exploiter de nouvelles résonances en levant l'interdiction de couplage en Γ dû à la symétrie des modes, et crée des conditions de couplage plus favorables pour certains modes qui compensent la perte des conditions de couplage critique pour d'autres modes. Ainsi, pour le CP2D membranaire optimisé, on voit que l'absorption intégrée augmente légèrement en passant de $\theta=0^\circ$ à 40° et reste supérieure à 50% jusqu'à environ $\theta=65^\circ$. On remarque enfin que l'absorption intégrée de la membrane structurée est plus importante que celle de la référence quel que soit l'angle d'incidence.

Pour résumer cette partie, la structuration de la couche absorbante en un CP membranaire permet d'augmenter significativement son absorption intégrée après optimisation de ses paramètres géométriques. Les gains obtenus sont plus importants pour un CP2D membranaire que pour son équivalent 1D. Ils résultent de la combinaison de trois effets principaux. Ainsi, l'effet d'AR est déterminant aux faibles longueurs d'onde (typiquement au-dessous de 420nm) car la lumière qui arrive à pénétrer dans la membrane y est totalement absorbée en un passage, les modes de Bloch lents du CP permettent de créer des pics d'absorption supplémentaires pour $\lambda > 560\text{nm}$ et l'effet F-P module l'allure des spectres entre ces deux régions. Pour finir, nous avons observé une forte robustesse de l'absorption intégrée à l'égard de l'angle d'incidence, ce qui est une propriété essentielle pour intégrer ce concept dans une cellule solaire complète.

3.4 Conclusion du chapitre

La théorie des modes couplés nous a permis d'obtenir l'expression de l'absorption dans un CP membranaire symétrique verticalement et supportant un mode unique (dans le domaine de faible absorption). Nous avons vu qu'elle était maximale à la fréquence de résonance du mode et dans les conditions de couplage critique. A cette occasion, nous avons calculé l'ordre de grandeur du facteur de qualité critique sur l'ensemble du spectre utile. Puis, nous avons vu que l'absorption intégrée, qui est le paramètre pertinent pour des applications PV, dépendait non seulement de la valeur maximale de l'absorption à la résonance, mais aussi de la largeur du pic d'absorption. Il apparaît alors qu'elle est maximisée lorsque les pertes externes sont plus importantes que les pertes par absorption. Nos structures étant multimodes, nous avons ensuite cherché à analyser l'interaction de deux modes dans le cas où ils sont orthogonaux et dégénérés en fréquence. Nous avons démontré que l'absorption résultante était la somme des absorptions pour chacun des modes et qu'elle pouvait atteindre 100% quand ces modes étaient tous deux en couplage critique.

Les propriétés optiques de CP membranaires 1D et 2D à réseau carré ont finalement été étudiées grâce au calcul de leur absorption intégrée dont la méthodologie a été présentée en début de chapitre. Après optimisation de leurs paramètres géométriques (période et facteur de remplissage en air), nous avons conclu que les CP2D membranaires conduisaient à des gains optiques plus importants que pour leur équivalent 1D, tout en présentant une insensibilité à la polarisation de la lumière en incidence normale. Cela a motivé notre choix de considérer des réseaux 2D carré de trous pour la suite de l'étude. L'analyse finale du spectre d'absorption du CP2D membranaire optimisé a mis en évidence trois mécanismes prépondérants intervenant sur des gammes spectrales différentes : un effet d'AR aux faibles longueurs d'onde, un effet F-P autour de 500nm et la création de pics d'absorption supplémentaires près du gap du a-Si:H grâce au couplage de la lumière avec les modes de Bloch lents du CP. Ces différents effets participent à l'augmentation de l'absorption intégrée. De plus, cette dernière est robuste à l'égard de l'angle d'incidence. La combinaison de ces différentes propriétés justifie l'intérêt de l'introduction d'une structuration 2D de trous dans une cellule solaire complète.

3.5 Bibliographie

- [1] M. G. Moharam and T. K. Gaylord. Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction. *Journal of the Optical Society of America*, 7:811–818, 1981.
- [2] Chun-Hung Lin, Hsuen-Li Chen, Wen-Chi Chao, Chung-I Hsieh, and Wen-Huei Chang. Optical characterization of two-dimensional photonic crystals based on spectroscopic ellipsometry with rigorous coupled-wave analysis. *Microelectronic Engineering*, 83(4–9):1798 – 1804, 2006.
- [3] Edward D. Palik, editor. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier, 1997.
- [4] <http://camfr.sourceforge.net/>.
- [5] H. A. Haus. *Waves and Fields in Optoelectronics*. Englewood Cliffs, 1984.
- [6] Romain Peretti, Guillaume Gomard, Christian Seassal, Xavier Letartre and Emmanuel Drouard. Modal approach for tailoring the absorption in a photonic crystal membrane. *Journal of Applied Physics*, 111:123114–1 – 123114–7, 2012.
- [7] V. Mandelshtam. Fdm, the filter diagonalization method for data processing in nmr experiments. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 38:159, 2001.
- [8] K.Sakoda. *Optical properties of photonic crystals*. Springer, 2001.
- [9] Romain Peretti, Guillaume Gomard, Christian Seassal, Xavier Letartre, and Emmanuel Drouard. Tailoring the absorption in a photonic crystal membrane: a modal approach. volume 8425, page 84250Q. SPIE, 2012.
- [10] Yeonsang Park, Emmanuel Drouard, Ounsi El Daif, Xavier Letartre, Pierre Viktorovitch, Alain Fave, Anne Kaminski, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Absorption enhancement using photonic crystals for silicon thin film solar cells. *Optics Express*, 17:14312–14321, 2009.
- [11] Guillaume Gomard, Emmanuel Drouard, Xavier Letartre, Xianqin Meng, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Enric Garcia-Caurel, and Christian Seassal. Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108:123102, 2010.
- [12] Zongfu Yu, Aaswath Raman, and Shanhui Fan. Fundamental limit of light trapping in grating structures. *Optics Express*, 18(S3):A366–A380, 2010.
- [13] Angelo Bozzola, Marco Liscidini, and Lucio Claudio Andreani. Photonic light-trapping versus lambertian limits in thin film silicon solar cells with 1D and 2D periodic patterns. *Optics Express*, 20:A224–A244, 2012.

4 Design et simulations optiques et opto-électriques de cellules « photonisées »

Après avoir présenté le concept de CP membranaire absorbant, et les propriétés optiques qui en découlent, nous chercherons à l'intégrer dans une cellule solaire complète. La structure de cette dernière sera justifiée d'un point de vue électrique et optique. Par le biais de simulations, nous maximiserons l'absorption intégrée dans sa couche active en ajustant les paramètres du CP2D, à savoir sa période et le diamètre des trous. Nous étudierons ensuite la robustesse de l'absorption intégrée pour la configuration retenue vis-à-vis des imperfections technologiques (écarts par rapport aux paramètres optimaux du CP) et de l'angle d'incidence. Finalement, nous nous concentrerons sur l'influence des recombinaisons en volume et à la surface des trous du CP sur les propriétés électriques de la cellule « photonisée ». Dans ce chapitre, il s'agit donc de réaliser la conception optique de nos cellules et de s'assurer que le gain optique engendré n'est pas contrebalancé par des pertes électriques liées aux recombinaisons en surface trop élevées.

4.1 Design optique d'une cellule solaire intégrant un CP membranaire absorbant

Dans cette partie, nous introduisons l'empilement de couches constituant nos cellules solaires en justifiant le choix des matériaux retenus et l'épaisseur des couches. Les propriétés optiques de la cellule « photonisée » seront ensuite discutées notamment à l'aide de spectres d'absorption.

L'empilement de base considéré se compose, de la face arrière à la face avant de la cellule, d'une couche d'argent (Ag), d'une couche d'oxyde de zinc (ZnO), de la couche active en silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) et finalement d'une autre couche d'oxyde conducteur transparent (TCO en anglais) en oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, ITO). Un réseau carré de trou est ensuite formé dans la couche d'ITO et dans la couche active pour former la cellule solaire « photonisée » représentée sur la Figure 4.1.

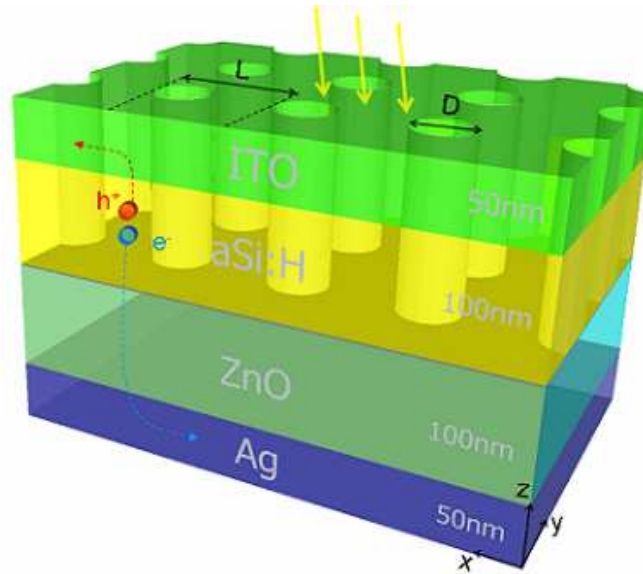


Figure 4.1: Design de la cellule solaire étudiée avec ses principaux paramètres géométriques. Un CP2D à réseau carré est gravé dans la couche d'ITO et dans la couche active. Les paires e^-h^+ générées dans le a-Si :H sont collectées via les couches TCO environnantes.

Nous verrons plus loin que dans cette configuration, la lumière incidente est absorbée préférentiellement dans la couche active. Sous l'effet du champ électrique existant au sein de la jonction $p-i-n$, les paires e^-h^+ photogénérées sont séparées puis traversent les couches TCO avant d'être collectées par les contacts métalliques (non représentés sur la Figure 4.1) disposés sur la couche d'Ag (contacts inférieurs) ou sur les parties non gravées de la couche d'ITO (contacts supérieurs). Les épaisseurs des couches résultent d'un compromis entre les propriétés électriques et optiques de la cellule, entre autres. Ainsi, la couche d'ITO possède une épaisseur de 50nm, ce qui assure un transport latéral des charges efficace sur plusieurs micromètres jusqu'aux contacts métalliques, tout en limitant l'absorption parasite de la lumière dans cette couche et la quantité de ce matériau coûteux. Comme dans le chapitre précédent, l'épaisseur de la couche de a-Si :H est seulement de 100nm. En plus des avantages énumérés pour les cellules de 2^{ème} génération dans la section 2.2, cette épaisseur permet de collecter correctement les porteurs car la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est d'environ 300nm pour le a-Si :H [1, 2]. Pour limiter la rugosité à la surface du ZnO et créer une barrière contre la diffusion de l'Ag dans le silicium, une épaisseur de 100nm a été choisie pour le TCO en face arrière. Une telle épaisseur est compatible avec son absorption et sa conductivité plus faible que pour l'ITO, car l'absorption parasite est restreinte et les charges traversent verticalement la couche de ZnO. Enfin, la couche d'Ag est épaisse de 50nm. Ce choix est motivé par la nécessité d'avoir une grande réflexion de la lumière incidente et un

faible volume d'un métal onéreux [3]. Il est à noter qu'un réflecteur en aluminium avait été envisagé dans un premier temps du fait de son coût plus modéré mais d'après les résultats de simulation, l'absorption parasite dans cette couche est quasiment le double comparée à une couche d'argent. D'un point de vue optique, la couche de ZnO est un espaceur optique permettant de moduler la force de couplage entre la lumière incidente et les modes de Bloch lents en combinaison avec le miroir arrière. La couche de a-Si :H est la couche absorbante et enfin, la couche d'ITO participe à la baisse de la réflexion en face avant grâce à son indice de réfraction intermédiaire entre celui de l'air et celui du a-Si :H.

L'absorption intégrée de la cellule illustrée sur la Figure 4.1 est ensuite calculée pour différentes configurations en changeant simultanément la période L et le rapport D/L du CP sous une incidence normale de la lumière. Pour des raisons de temps de calcul, les épaisseurs des couches sont fixées aux valeurs mentionnées précédemment. De plus, on considère un réseau 2D carré pour toutes les simulations car en pratique, un tel réseau peut être réalisé facilement sur de larges surfaces en utilisant la lithographie holographique. Ces considérations technologiques amènent également à définir les bornes inférieures et supérieures pour les paramètres géométriques du CP. Ainsi, L varie entre $0,3\mu\text{m}$ et $0,7\mu\text{m}$ et D/L entre 30% et 70%. Pour cette simulation, l'indice optique du a-Si :H est supposé constant quelle que soit la région (n , i ou p) considérée. Dans ces conditions, une valeur maximale de l'absorption intégrée de 82% est obtenue pour $L=0,38\mu\text{m}$ et $D/L=62,5\%$. On calcule ensuite l'absorption intégrée dans chacune des couches. Ces résultats sont reportés dans le Tableau 2 pour cette configuration particulière et pour une cellule équivalente du point de vue des épaisseurs mises en jeu mais non structurée (cellule de référence).

Tableau 2: Répartition des absorptions intégrées dans les différentes couches des cellules de référence et structurée et calcul du gain relatif.

	Absorption intégrée (%)		
	Cellule de référence	Cellule structurée ($L=0,38\mu\text{m}$ et $D/L=62,5\%$)	Augmentation/diminution relative (%)
Cellule complète	64,3	82,0	+27,5
ITO	6,4	5,9	-8,5
a-Si :H	51,7	65,7	+27,0

ZnO	2,6	3,9	+50
Ag	3,6	6,5	+80,6

Premièrement, on remarque que le gain en absorption intégrée obtenu pour l'ensemble de la cellule est comparable à celui de la seule couche active, ce qui justifie notre approche. Ce gain est d'environ 27%_{rel} pour la couche de a-Si:H entre la cellule de référence et la cellule structurée. A titre de comparaison, l'épaisseur de couche active nécessaire pour avoir une absorption intégrée équivalente dans la cellule de référence est de 230nm. A l'exception de la couche d'ITO, cette structuration 2D provoque également une augmentation de l'absorption dans les autres couches (ZnO et surtout Ag). Néanmoins, cette absorption parasite reste toujours inférieure à 10% de l'absorption intégrée dans la couche active (en valeur absolue). Cela peut être mis en évidence en traçant la distribution de l'absorption relative (définie ici par $E_y^2 \cdot n(\text{matériau}) \cdot k(\text{matériau})$) dans la structure pour une longueur d'onde correspondant à un pic d'absorption.

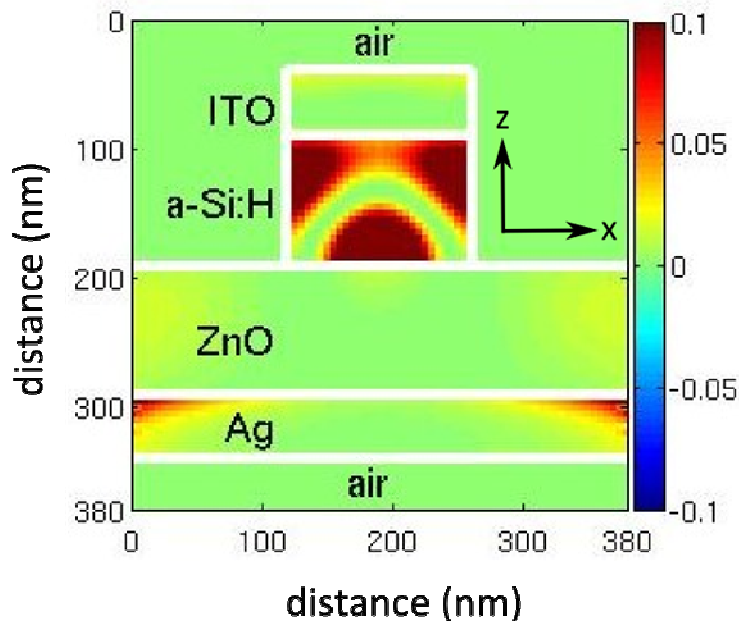


Figure 4.2: Distribution de l'absorption relative dans la cellule structurée vue en coupe transverse sur une période selon l'axe x ($\lambda=617\text{nm}$).

La Figure 4.2 rend bien compte des valeurs reportées dans le Tableau 2, à savoir une forte concentration du champ électromagnétique dans la couche active structurée, et une absorption parasite limitée (bien que plus prononcée dans le cas du réflecteur métallique) dans les autres couches. Pour souligner les effets contribuant au gain en absorption dans la cellule structurée

et mettre en avant le rôle du réflecteur, on peut tracer les spectres d'absorption dans la couche de a-Si :H pour un CP2D membranaire isolé ($L=0,38\mu\text{m}$ et $D/L=62,5\%$), la cellule structurée sans réflecteur, la cellule structurée avec réflecteur et finalement la cellule complète mais non structurée (référence). Ces spectres sont rassemblés sur la Figure 4.3.

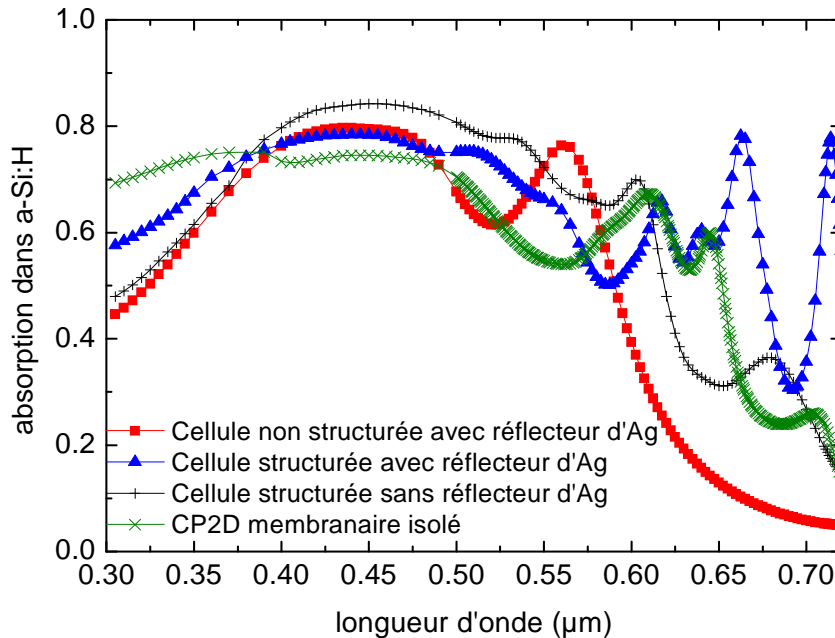


Figure 4.3: Spectres d'absorption dans la couche de a-Si:H montrant l'effet de la structuration et du réflecteur (polarisation TE).

On reconnaît pour la cellule de référence le spectre d'absorption caractéristique d'une couche de a-Si :H de 100nm d'épaisseur, avec en particulier une décroissance importante de l'absorption au-delà de 550nm. Lorsqu'on structure cette cellule (voir spectre de la cellule structurée sans réflecteur), on retrouve l'augmentation de l'absorption aux faibles longueurs d'onde grâce à l'effet d'anti-reflet induit par le réseau de trous et la création de pics d'absorption aux grandes longueurs d'onde via le couplage de la lumière incidente avec les modes de Bloch lents du CP membranaire. En plaçant un miroir en face arrière, on observe l'apparition de pics supplémentaires présentant une absorption maximale avoisinant les 80%. Ainsi, la présence d'une couche d'Ag en face arrière en combinaison avec l'espaceur optique permet de moduler la force de couplage et créant des interférences constructives (couplage renforcé) ou destructives (couplage atténué) dans la couche active. Cela entraîne une augmentation de l'intensité des pics que l'on observe sur le spectre de la cellule structurée sans réflecteur.

Le design optique de la cellule « photonisée » présentée ci-dessus a été réalisé en vue d'une fabrication expérimentale. Nous avons vu qu'en utilisant des paramètres géométriques réalistes pour le CP, il était possible d'augmenter l'absorption intégrée dans la couche active d'environ 27%_{rel.} Afin de répondre aux contraintes technologiques et aux conditions d'opération de la cellule, l'absorption de cette dernière doit de plus être robuste aux variations des paramètres du CP et de l'angle d'incidence de la lumière. Ces deux points sont étudiés en détail dans la section suivante.

4.2 Robustesse des propriétés optiques de la cellule « photonisée »

Les résultats discutés jusqu'à présent correspondent à une situation idéalisée où les paramètres du CP sont exactement ceux qui permettent de maximiser l'absorption dans la couche active et où l'angle d'incidence est supposé nul pour toutes les simulations. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au comportement optique de la cellule structurée lorsqu'on s'écarte de ces conditions. Nous introduirons d'abord la dépendance de l'absorption vis-à-vis des imperfections technologiques puis de l'angle d'incidence de la lumière.

Nous avons vu dans la section précédente qu'une absorption intégrée maximale de 82% était atteinte pour la cellule structurée lorsque $L=0,38\mu\text{m}$ et $D/L=62,5\%$ (configuration dite « optimale » dans la suite). En pratique, ces valeurs sont susceptibles d'être plus ou moins modifiées selon la précision des techniques employées pour graver le CP dans la couche active. De ce fait, l'absorption de la cellule « photonisée » doit non seulement être supérieure à celle de la référence, mais aussi suffisamment robuste pour faire face aux incertitudes technologiques. Ces caractéristiques peuvent être appréciées sur la Figure 4.4 qui rassemble les absorptions intégrées pour les différentes configurations étudiées.

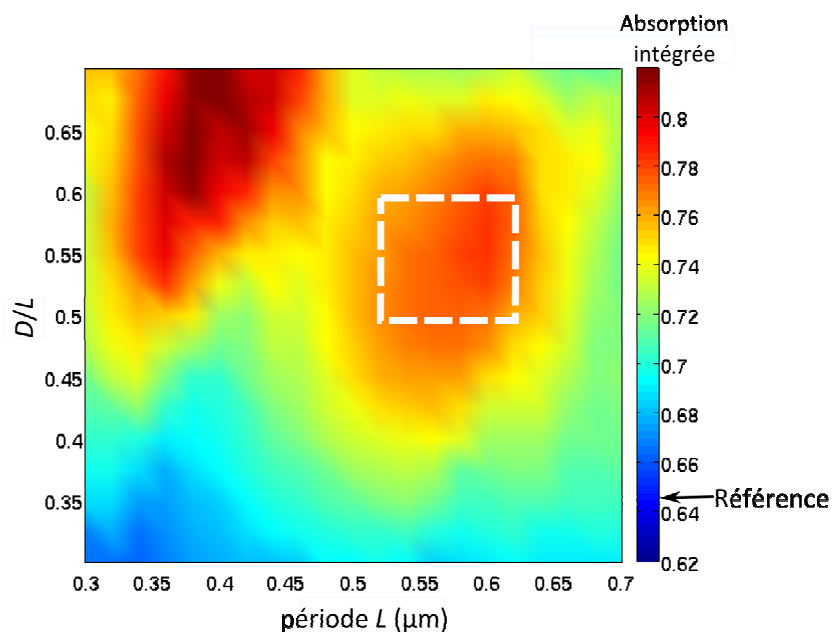


Figure 4.4: Robustesse de l'absorption intégrée de la cellule structurée vis-à-vis des paramètres géométriques du CP.

Deux régions distinctes se détachent de cette figure. La première, pour des périodes inférieures à 500nm, englobe la configuration théoriquement optimale. On remarque que cette zone est associée à une absorption importante, environ 80%, et s'étend sur une large plage de valeurs portant sur D/L et L . En d'autres termes, l'absorption élevée de la cellule est conservée pour une déviation raisonnable par rapport aux paramètres optimaux. La seconde région (carré blanc en pointillés) est plus pertinente en vue d'une réalisation expérimentale car elle correspond à des paramètres facilement atteignables avec notre filière technologique utilisant la lithographie holographique, comme nous le verrons au chapitre 5. Elle s'étend d'environ $L=520\text{nm}$ à $L=620\text{nm}$ et de $D/L=50\%$ à $D/L=60\%$. Les gains relatifs en absorption intégrée (calculés en prenant la cellule non structurée comme référence) sont plus modérés que dans la région précédente mais restent toujours au-delà de $20\%_{\text{rel}}$. Plus précisément, ils fluctuent entre 22,4% ($L=0,52\mu\text{m}$ et $D/L=60\%$) et 23% ($L=0,6\mu\text{m}$ et $D/L=57,5\%$). Cela souligne une fois de plus la robustesse de l'absorption intégrée vis-à-vis des écarts entre les paramètres réels du CP et les paramètres visés.

Un autre effet à envisager est la dispersion des paramètres autour d'une valeur donnée. La période du CP est généralement homogène à la surface de l'échantillon en utilisant la lithographie holographique. A l'inverse, le diamètre des trous présente fréquemment une dispersion en taille qui, d'après les images réalisées au microscope électronique à balayage (MEB), est typiquement de l'ordre de 10%. Afin d'évaluer l'effet de ce désordre radial, des simulations complémentaires ont été effectuées par la méthode FDTD en se restreignant aux longueurs d'onde situées entre 550nm et 720nm, c'est-à-dire à la région où des pics d'absorption apparaissent grâce au couplage avec les modes du CP. Pour mener cette étude avec un temps de calcul raisonnable, une cellule élémentaire comprenant 16 trous a été simulée en modifiant chaque diamètre de façon aléatoire entre $[D_0-5\%D_0 ; D_0+5\%D_0]$, avec $D_0=62,5\%L$ et $L=0,38\mu\text{m}$ (paramètres optimaux). La période de cette cellule a été fixée à $4L=1.52\mu\text{m}$. Son absorption a été comparée à celle de la cellule structurée ordonnée (D fixe sur tout l'échantillon) et à la référence.

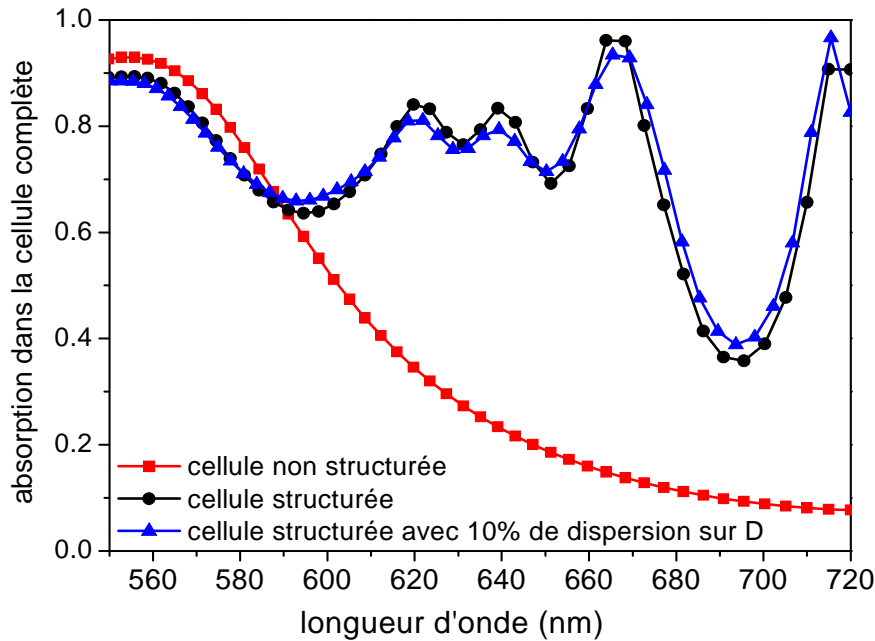


Figure 4.5: Spectres d'absorption de la cellule de référence et de la cellule structurée avec ou sans la dispersion en taille de 10% sur le diamètre des trous (incidence normale de la lumière).

Les spectres présentés sur la Figure 4.5 montrent qu'en introduisant un faible désordre radial, l'absorption est légèrement inférieure ou supérieure à celle de la cellule structurée ordonnée selon la longueur d'onde, de telle sorte que l'impact sur l'absorption intégrée est minime [4]. Récemment, Oskooi et al. ont étudié plus spécifiquement l'effet du désordre dans une cellule complète à base de silicium cristallin dont la couche active (de 500nm d'épaisseur) est gravée comme un CP2D à réseau carré [5]. Dans cette étude théorique, un désordre a été introduit graduellement en changeant de manière aléatoire la position des trous. Il apparaît que ce désordre est susceptible d'augmenter la densité d'états photoniques dans la gamme spectrale utile et permet de jouer sur le facteur de qualité des modes de Bloch. Selon les auteurs, les mêmes effets sont néanmoins attendus pour un désordre radial. Ces résultats de simulation montrent qu'en contrôlant ce désordre, il est possible d'améliorer simultanément le piégeage de la lumière et la robustesse de l'absorption vis-à-vis de la polarisation et de l'angle d'incidence de la lumière. Cela se produit pour des valeurs suffisamment faibles du désordre de manière à élargir les résonances tout en conservant certaines caractéristiques propres aux modes de Bloch. Dans le cas du silicium amorphe, les résonances induisent des pics d'absorption plus larges que pour le silicium cristallin, il est donc probable que les gains en absorption après introduction du désordre soient plus modérés. Pour conclure sur ce point, le désordre radial limité de nos structures ne devrait pas dégrader leurs propriétés optiques.

Le dernier aspect pris en compte est le comportement optique de la cellule lorsqu'on augmente progressivement l'angle d'incidence (θ). La Figure 4.6 illustre l'évolution de l'absorption intégrée dans la couche de a-Si:H de la cellule structurée et de la référence lorsqu'on balaye θ entre 0° et 90° par pas de 10° .

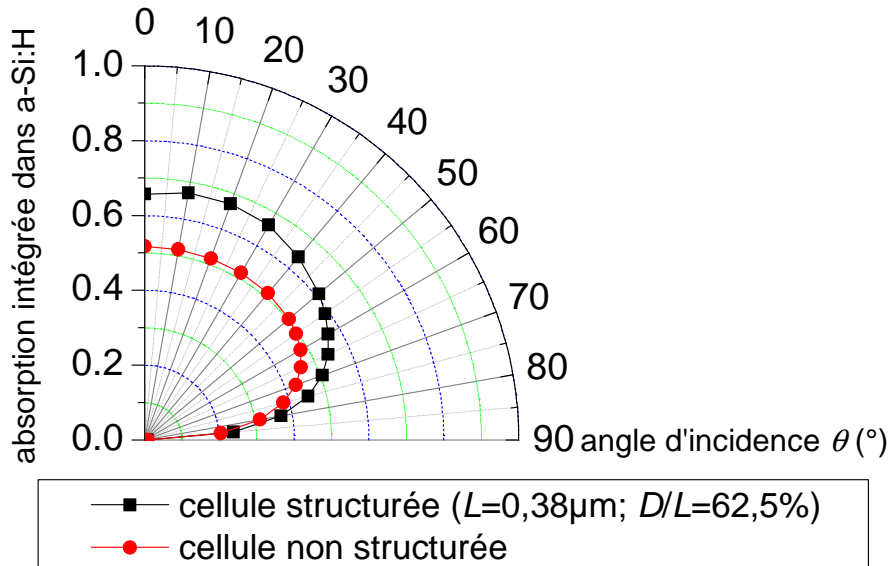


Figure 4.6: Absorption intégrée dans la couche active de la référence et de la cellule structurée en fonction de l'angle d'incidence de la lumière.

Premièrement, on note que l'absorption intégrée est toujours supérieure pour la cellule structurée. Par exemple, lorsque $\theta=70^\circ$, l'absorption intégrée de la cellule « photonisée » est égale à celle de la cellule de référence à $\theta=0^\circ$. Si on se concentre maintenant sur la cellule structurée, on observe que son absorption intégrée augmente en passant de 0° (65,7%) à 20° (67,2%), puis diminue légèrement jusqu'à environ 60° . Ce comportement, qui dénote d'une bonne robustesse en angle par rapport aux conditions d'opération normales d'une cellule solaire, est similaire à celui déjà observé dans le cas du CP membranaire isolé.

Pour résumer, les cellules solaires intégrant un CP membranaire absorbant bénéficient d'absorptions intégrées élevées comparées à leur équivalent non structuré. Les simulations optiques réalisées sur ces structures mettent en avant leur robustesse face aux imperfections technologiques (écart par rapport aux valeurs de L et D visées, variations du diamètre des trous sur un même échantillon) et à l'angle d'incidence de la lumière. Pour évaluer l'effet global de la structuration sur la cellule et valider notre approche, il est nécessaire d'étudier en parallèle ses caractéristiques électriques. La question sous-jacente est : La modification des

propriétés électriques de la cellule permet-elle de tirer profit des gains en absorption pour augmenter son rendement et si oui, sous quelles conditions ?

4.3 Impact des recombinaisons des porteurs sur les propriétés électriques de la cellule

Par le biais de simulations optiques, nous avons vu qu'il était possible d'augmenter l'absorption d'une cellule en couches (ultra)minces en structurant sa couche active en un CP et en optimisant ses paramètres. Dans cette section, nous évaluerons dans un premier temps l'impact de ce gain en absorption sur le rendement de conversion de la cellule (η) après introduction des recombinaisons en volume dans la couche active.

D'autre part, la création du réseau de trous peut être réalisée par gravure humide ou, comme dans notre filière technologique, par gravure sèche. Dans ce dernier cas, les surfaces libres créées souffrent de vitesses de recombinaison en surface importantes qui diminuent la probabilité de collection des porteurs photo-générés et donc η . De ce fait, nous nous intéresserons également à l'influence de ces recombinaisons sur les caractéristiques électriques des cellules à CP en décrivant qualitativement les mécanismes mis en jeu, puis en quantifiant leur effet sur le rendement de la cellule.

4.3.1 Méthodologie

Pour gagner en temps de calcul, cette étude est menée sur une cellule intégrant une structuration 1D, comme représenté sur la Figure 4.7. Le raisonnement développé par la suite reste néanmoins valide dans le cas 2D. Les différences éventuelles entre ces deux géométries seront mentionnées si besoin.

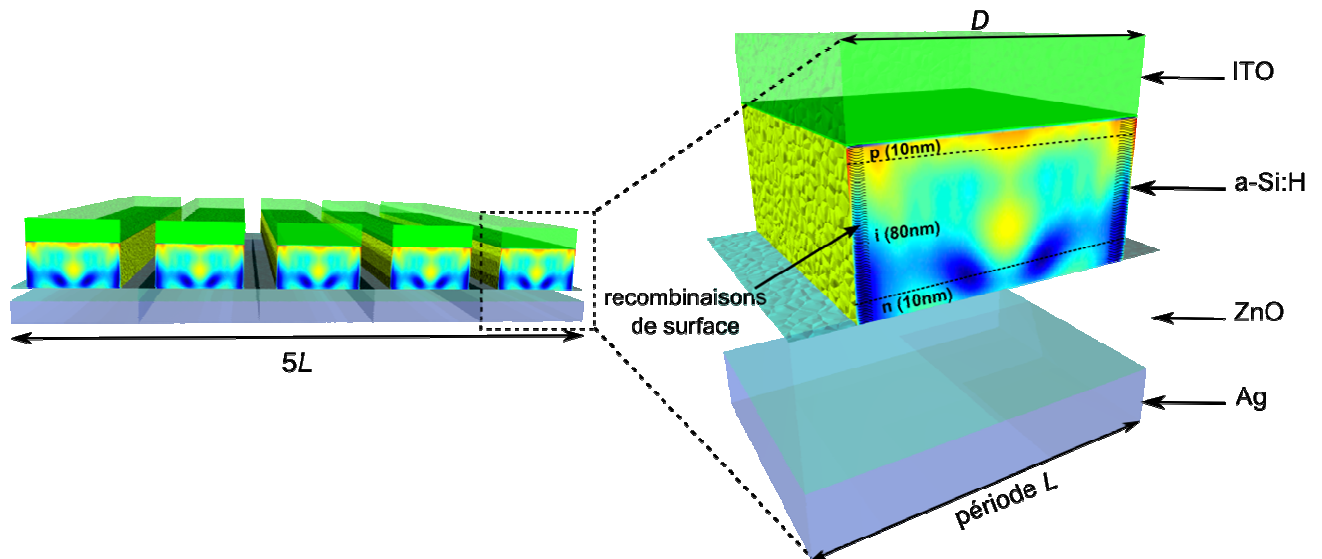


Figure 4.7: Cellule à CPID schématisée sur cinq périodes (gauche) et agrandissement sur une période (droite). La distribution du taux de génération des photo-porteurs est aussi représentée. Les recombinaisons de surface sont définies à proximité des flancs de gravure de la couche active.

Comme le montre la Figure 4.7, la structure étudiée présente le même empilement de couches que dans la section 4.1, tant sur les épaisseurs que sur les matériaux utilisés. Son absorption intégrée a été calculée en variant simultanément la période L du CP et son facteur de remplissage en air (défini par $ff_{air}=(L-D)/L$) pour une incidence normale de la lumière et en considérant successivement les polarisations TE et TM. Une valeur maximale de 61,5% a été trouvée pour l'absorption intégrée dans la couche active d'une cellule « photonisée » avec $L=480\text{nm}$ et $ff_{air}=27,5\%$. Cela correspond à un gain relatif en absorption d'environ +19% par rapport à la cellule de référence non structurée (il est également intéressant de comparer cette valeur au gain obtenu pour la cellule à CP2D qui était de $27\%_{rel}$). Pour cette configuration particulière, la cartographie du taux de génération des photo-porteurs dans la couche active est ensuite calculée en intégrant sur l'ensemble des longueurs d'onde situées entre 300nm et 720nm. Certaines études sont effectuées en considérant un taux de génération effectif et uniforme dans toute la couche active. C'est le cas par exemple pour les simulations réalisées par Mallick et al. [6] sur une jonction latérale en silicium cristallin. Les auteurs justifient leur choix en soulignant le fait que le temps nécessaire à la diffusion verticale (épaisseur de la couche) ou latérale (sur une période du CP) des porteurs est faible devant leurs temps de vie. Nous avons fait un choix différent : dans le cas des cellules en a-Si:H, ce temps de vie diminue de plusieurs ordres de grandeur et il devient pertinent de déterminer le taux de génération en chaque point de la structure, ce qui conduit à une distribution non uniforme

comme l'illustre la Figure 4.7. La cartographie est finalement introduite dans le simulateur électrique SILVACO ATLAS [7] afin de déterminer les propriétés électriques de la jonction $p-i-n$.

On définit alors deux régions à proximité des flancs de gravure pour prendre en compte les recombinaisons de surface. Ces dernières sont négligées à l'interface $a\text{-Si:H}/\text{TCO}$ car on cherchera à isoler l'effet des recombinaisons de surface sur les flancs de gravure (Figure 4.8).

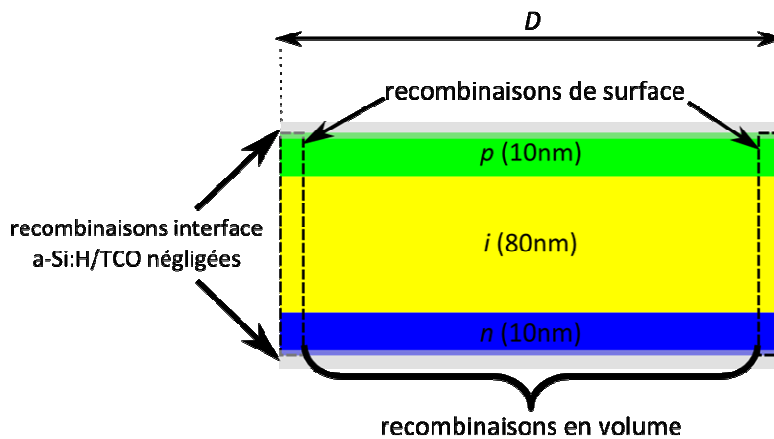


Figure 4.8: Vue en coupe transverse de la jonction $p-i-n$ représentée sur une période avec les différentes recombinaisons (en volume et sur les surfaces).

D'autres approximations sont faites pour simplifier notre modèle, par exemple un même temps de vie pour les électrons (indice « n ») et les trous (indice « p »). Les valeurs retenues pour décrire la jonction restent toutefois réalistes (voir Tableau 3) [8].

Tableau 3: Paramètres utilisés pour décrire la jonction $p-i-n$ et issus des données SILVACO pour le $a\text{-Si:H}$ [7].

Paramètres	Valeurs
Epaisseurs des couches	$p(10\text{nm})/i(80\text{nm})/n(10\text{nm})$
[trous] dans la couche p	10^{19} cm^{-3}
[électrons, trous] dans la couche i	10^{14} cm^{-3}
[électrons] dans la couche n	10^{19} cm^{-3}
Temps de vie des porteurs (τ_n, τ_p)	10^{-6} s
Gap	1,7 eV
Mobilité des électrons	$1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Mobilité des trous	$10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Densité d'états effective dans les bandes de valence et de conduction	$2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Permittivité diélectrique	11,9
Affinité électronique	3,85 eV

4.3.2 Effet des recombinaisons en volume

Pour débiter cette étude, on décide de ne considérer que les recombinaisons en volume (R_{bulk}). Ces dernières sont calculées dans les différentes régions de la jonction en utilisant un modèle de Shockley-Read-Hall (SRH):

$$R_{bulk} = \frac{[p][n] - [n_{ie}]^2}{\tau_p \left([n] + [n_{ie}] e^{\frac{E_{TRAP}}{kT}} \right) + \tau_n \left([p] + [n_{ie}] e^{\frac{-E_{TRAP}}{kT}} \right)} \quad \text{Équation 36}$$

où $[n]$ et $[p]$ sont les concentrations en électrons et en trous, respectivement ; $[n_{ie}]^2$ est leur produit dans les conditions d'équilibre, E_{TRAP} est le niveau d'énergie des pièges (ou « trap ») fixé à 0 (soit à mi-chemin entre les bandes de valence et de conduction), k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue qui est de 300K dans notre étude. On voit dans l'Équation 36 que le temps de vie des porteurs (τ_n et τ_p) influence directement la valeur de R_{bulk} .

On prend alors en compte trois configurations : celle obtenue précédemment ($L=480\text{nm}$ et $ff_{air}=27,5\%$) qui possède une absorption intégrée de 61,5%, ainsi que deux autres jonctions qui présentent la même absorption intégrée de 58% dans la couche de a-Si :H mais des paramètres différents. Plus précisément, l'une ($L=300\text{nm}$ et $ff_{air}=45\%$) possède une période plus faible, et donc plus de surfaces libres que l'autre ($L=700\text{nm}$ et $ff_{air}=20\%$). Les cartographies du taux de génération de ces jonctions sont rassemblées sur la Figure 4.9 [9].

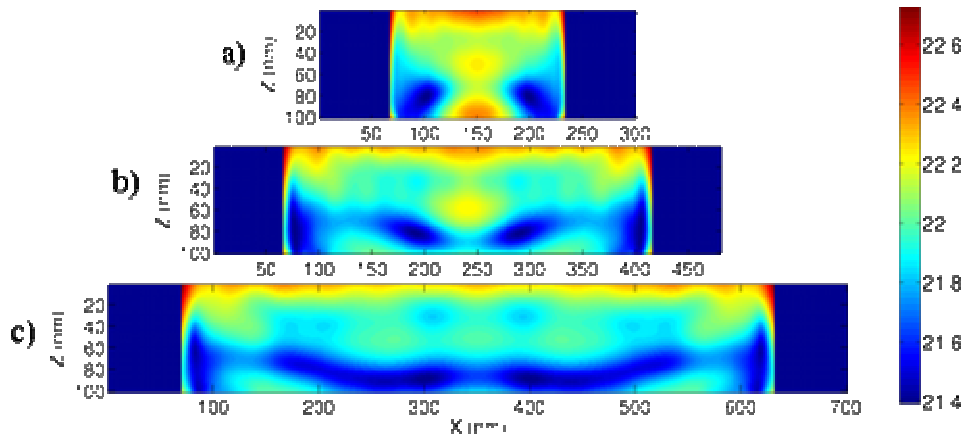


Figure 4.9: Cartographies du taux de génération des photo-porteurs vues en coupe transverse pour différentes configurations : (a) $L=300\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=45\%$, (b) $L=480\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=27,5\%$ et (c) $L=700\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=20\%$ (échelle de couleur logarithmique).

On calcule ensuite les propriétés électriques des jonctions correspondant à ces trois configurations. Une jonction de même épaisseur (100nm) mais non structurée sert de référence. Les valeurs de V_{oc} , J_{sc} , FF et η sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4: Propriétés électriques de la référence et des jonctions structurées en présence des recombinaisons en volume uniquement.

	référence	jonction structurée ($L=300\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=45\%$)	jonction structurée ($L=480\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=27,5\%$)	jonction structurée ($L=700\text{nm}$ et $ff_{\text{air}}=20\%$)
V_{oc} (V)	1,0	1,0	1,0	1,0
J_{sc} (mA/cm^2)	9,3	8,9	10,2	9,7
FF	0,9	0,9	0,9	0,9
η (%)	8,2	7,9	9,1	8,6

Premièrement, on observe que les valeurs de V_{oc} et de FF sont les mêmes pour les différentes jonctions, et que seules celles relatives à J_{sc} (et donc à η) sont sensibles à la configuration considérée. Ainsi, le rendement de la jonction optimisée ($L=480\text{nm}$) est le plus élevé, ce qui est cohérent avec sa valeur d'absorption intégrée plus élevée. De manière moins intuitive, on remarque que les rendements des deux autres jonctions présentant pourtant la même valeur d'absorption intégrée sont différents. En effet, on voit sur la Figure 4.9 que pour $L=300\text{nm}$, l'absorption est particulièrement élevée sur les faces avant et arrière, c'est-à-dire dans les zones dopées. De ce fait, les porteurs photo-générés dans ces régions se recombinaisonnent et ne participent pas au courant collecté ce qui diminue le rendement. Dans le cas de $L=700\text{nm}$,

l'absorption est élevée en face avant (couche dopée p) mais reste limitée en face arrière (couche dopée n), c'est pourquoi son rendement est plus important ($\Delta\eta=+0,7\%$) que pour la configuration précédente. Enfin, pour la configuration optimale, une fraction non-négligeable de la lumière est perdue en face avant mais on constate que l'absorption est également importante au milieu de la couche intrinsèque, ce qui résulte en un rendement d'environ 9,1%, à comparer aux 8,2% pour la jonction plane de référence.

En résumé, la structuration de la jonction permet d'augmenter l'absorption mais une partie de ce gain est perdue à cause des recombinaisons en volume dans les zones dopées. Dans ce qui suit, nous allons étudier le comportement électrique de la jonction lorsqu'on ajoute des recombinaisons de surface.

4.3.3 Effet des recombinaisons de surface

On ajoute maintenant des recombinaisons de surface près de l'interface air/a-Si :H pour la jonction structurée et optimisée ($L=480\text{nm}$ et $ff_{air}=27,5\%$). Ces recombinaisons peuvent également être décrites selon le modèle de SRH [10] en utilisant des temps de vie effectifs (τ_n^{eff} et τ_p^{eff}) qui prennent la forme suivante :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_n^{\text{eff}}} &= \frac{1}{\tau_n} + \frac{d}{A} SRV_n \\ \frac{1}{\tau_p^{\text{eff}}} &= \frac{1}{\tau_p} + \frac{d}{A} SRV_p\end{aligned}\tag{Équation 37}$$

Ces temps de vie effectifs correspondent au temps de vie des porteurs en volume modulés par un terme relié à la vitesse des recombinaisons de surface (notée SRV_n pour les e^- et SRV_p pour les h^+) appliquée à toutes les cellules élémentaires de longueur d et de surface A . En introduisant l'Équation 37 dans l'Équation 36, on aboutit à l'expression des recombinaisons en surface R_{surf} :

$$R_{surf} = \frac{[p][n] - [n_{ie}]^2}{\tau_p^{\text{eff}} \left([n] + [n_{ie}] e^{\frac{E_{TRAP}}{kT}} \right) + \tau_n^{\text{eff}} \left([p] + [n_{ie}] e^{\frac{-E_{TRAP}}{kT}} \right)}\tag{Équation 38}$$

A partir de ce modèle, la caractéristique $I=f(V)$ de la jonction a été simulée en variant la vitesse de recombinaison de surface (SRV) de 0cm/s à 10^7cm/s . Les résultats sont reportés sur la Figure 4.10. On note que les courbes sont peu modifiées pour $SRV \leq 10^3\text{cm/s}$. Au-delà de cette valeur, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) chute fortement, alors que le courant de court-circuit (I_{sc}) n'est quasiment pas perturbé. Afin d'expliquer qualitativement l'effet des recombinaisons de surface sur la collection des porteurs, il est donc nécessaire d'étudier les principales propriétés de la jonction dans les conditions de circuit ouvert (« CO ») et de court-circuit (« CC »).

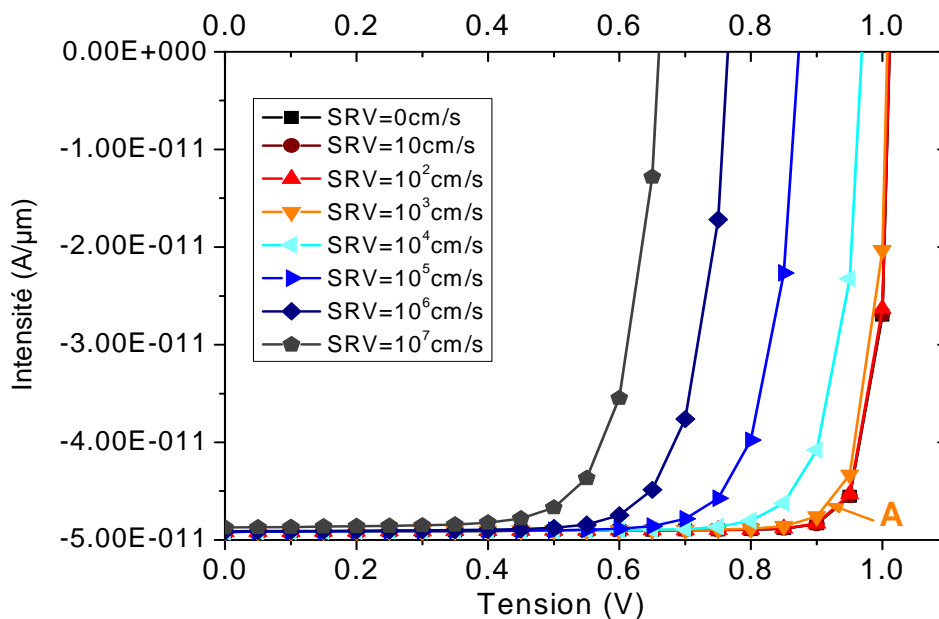


Figure 4.10: Caractéristique courant-tension de la jonction p-i-n simulée pour différentes valeurs de SRV . Le point noté « A » correspond au point de puissance maximum.

On s'intéresse tout d'abord au profil de la concentration des porteurs de charge (électrons e^- et trous h^+) à travers la jonction qui est placée successivement en circuit ouvert puis en court-circuit. Pour chaque situation, on varie la valeur de SRV (0 , 10^5 ou 10^7cm/s) pour mettre en évidence l'impact des recombinaisons de surface.

La Figure 4.11 montre que pour $SRV=0\text{cm/s}$, la distribution des porteurs est très différente selon l'état de polarisation de la jonction. En effet, en CC , les porteurs sont majoritairement concentrés dans les zones dopées p et n . Dans la partie intrinsèque, ils sont moins nombreux mais également répartis de façon inhomogène dans la couche. A l'inverse, en CO , les porteurs

sont plus concentrés dans la couche i et le gradient de concentration est constant à travers cette couche.

En introduisant des recombinaisons de surface, la situation est une fois encore différente entre les conditions de CC et de CO . Plus précisément, les profils de concentrations ne sont pas modifiés en court-circuit, même pour des valeurs de SRV aussi élevées que 10^7 cm/s. En revanche, la concentration des porteurs diminue progressivement en CO lorsque SRV passe de 0 cm/s à 10^7 cm/s. Par ailleurs, cet effet est plus prononcé au milieu de la couche intrinsèque que vers les bords (cela sera justifié par la suite). Ainsi, il apparaît que les porteurs de charge ont plus tendance à se recombiner lorsque la jonction est en circuit ouvert qu'en court-circuit.

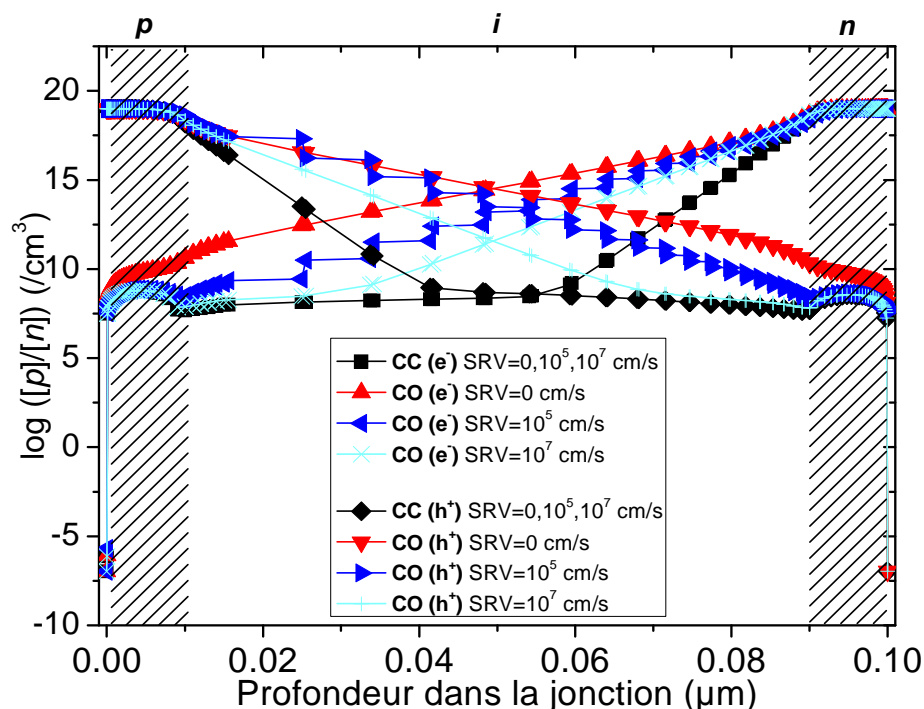


Figure 4.11: Profils de la concentration des porteurs de charge au travers de la jonction en condition de CC et de CO pour différentes valeurs de SRV. Les courbes se superposent en CC quelle que soit la SRV.

La collection des porteurs photo-générés étant assistée par le champ électrique présent dans la jonction $p-i-n$, il est intéressant d'étudier son profil à travers la couche de a-Si :H pour les différentes conditions mentionnées précédemment. Dans tous les cas, la Figure 4.12 montre que le champ électrique est maximal entre la couche intrinsèque et les zones dopées, c'est-à-dire là où le profil de concentration était peu modifié par l'augmentation de SRV . En l'absence de recombinaison de surface, ce champ est particulièrement élevé en CC (environ $1,8 \times 10^5$ V/cm au centre de la couche intrinsèque) mais plus faible d'un ordre de grandeur en CO (environ 5×10^4 V/cm pour la même position), ce qui s'explique par le profil particulier de

la concentration des porteurs de charge en circuit ouvert (gradient de concentration constant sur la Figure 4.11). Après introduction des recombinaisons de surface, le profil du champ reste le même en *CC*, mais se décale vers de plus hautes valeurs dans la couche *i* en *CO*. Une fois encore, cette tendance découle directement des profils représentés sur la Figure 4.11.

Ainsi, nous avons vu que les recombinaisons de surface affectaient principalement les propriétés de la jonction lorsque celle-ci était en circuit ouvert. En effet, la concentration des porteurs est alors élevée et le champ électrique relativement faible dans la couche *i*, ce qui favorise le mécanisme de recombinaison sur les flancs de gravure. En court-circuit, la faible concentration des porteurs dans la couche intrinsèque combinée à un champ électrique élevé (collection efficace des porteurs) désavantage les phénomènes de recombinaison.

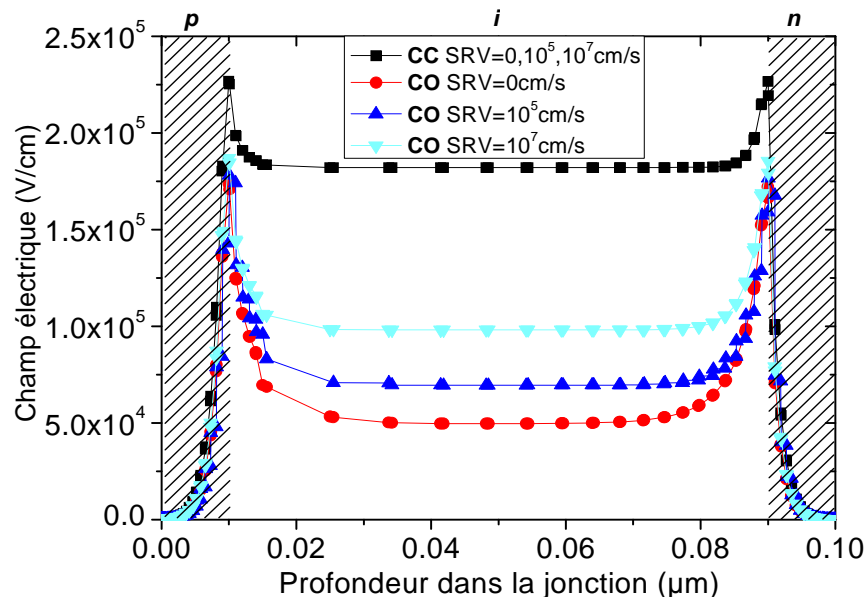


Figure 4.12: Profils du champ électrique au travers de la jonction en condition de *CC* et de *CO* pour différentes valeurs de *SRV*. Les courbes se superposent en *CC* quelle que soit la *SRV*.

Ces effets sont illustrés sur la Figure 4.13 qui représente les vecteurs de la densité de courant dans les deux états de polarisation de la jonction et pour une forte valeur de *SRV*. On voit qu'en court-circuit, tous les vecteurs (norme variable selon la position dans la jonction) sont dirigés vers les électrodes. En circuit ouvert, ces vecteurs sont maintenant nuls dans la jonction (le courant collecté étant nul par définition) mis à part près des flancs de gravure. Cela est une conséquence des recombinaisons de surface qui engendrent un courant de diffusion vers l'interface entre l'air et le a-Si :H.

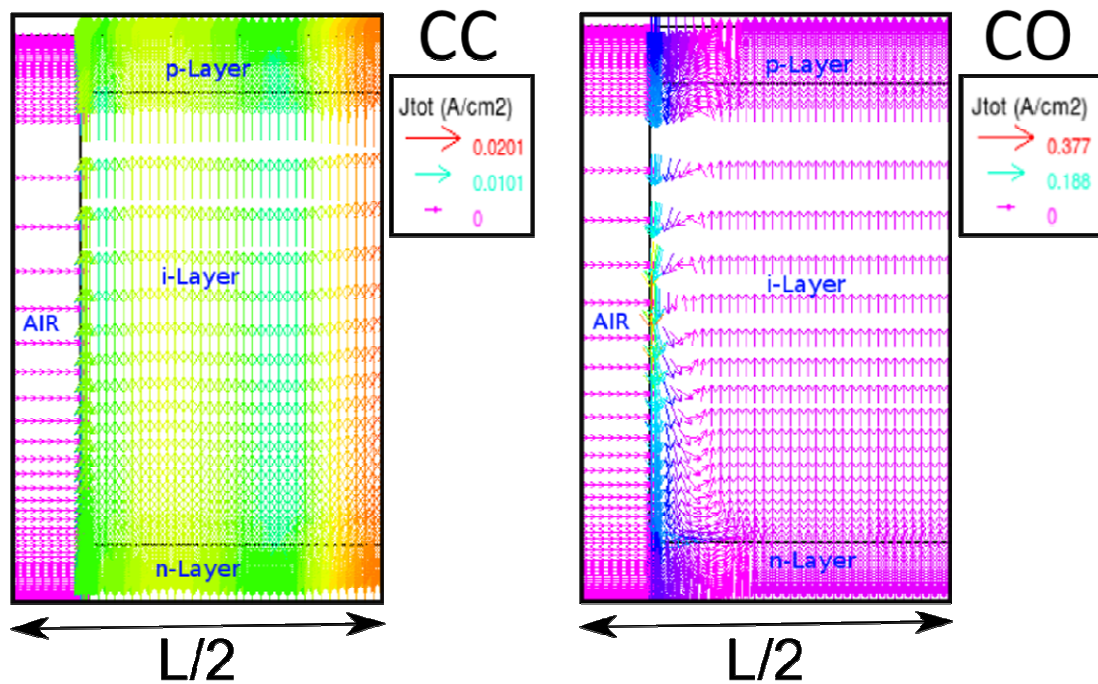


Figure 4.13: Vecteurs de la densité totale de courant représentés sur une demi-période de la jonction structurée en condition de *CC* et de *CO* pour une $SRV=10^7$ cm/s (vue en coupe transverse).

On cherche à présent à quantifier l'effet de ces recombinaisons de surface sur le rendement des jonctions structurées. Pour ce faire, on considère à nouveau les deux jonctions présentant la même absorption intégrée de 58% ($L=300$ nm ; $ff_{air}=45\%$ et $L=700$ nm ; $ff_{air}=20\%$) en plus de la jonction optimisée. On calcule alors le rendement correspondant à ces trois configurations en jouant sur la valeur de SRV (voir Figure 4.14).

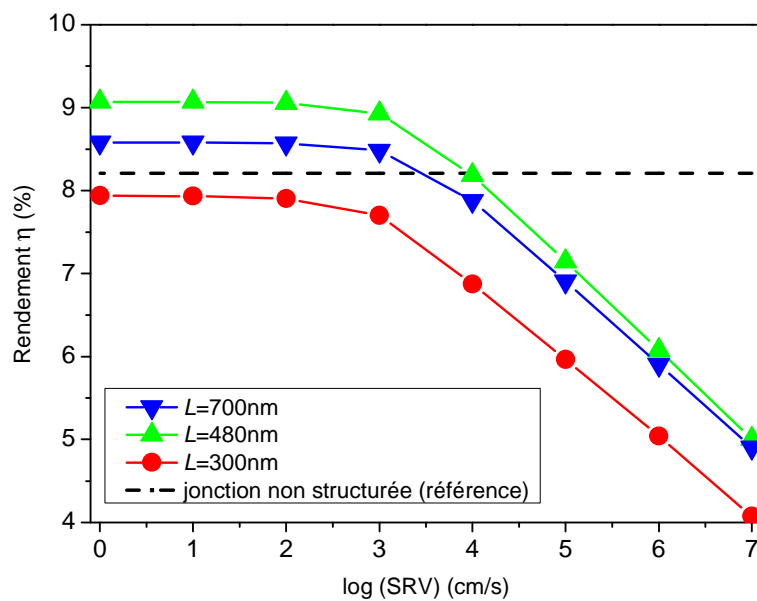


Figure 4.14: Influence de la vitesse de recombinaison de surface sur le rendement de conversion des trois jonctions structurées.

Les valeurs de η pour $SRV=0\text{cm/s}$ (en considérant uniquement les recombinaisons en volume) ont déjà été discutées dans la partie précédente et résultent directement de la distribution du champ électromagnétique dans la jonction.

Lorsqu'on augmente la vitesse des recombinaisons de surface, le rendement reste relativement stable ($\Delta\eta < 0,25\%$) jusqu'à $SRV=10^3\text{cm/s}$, ce qui est également mis en évidence par la quasi-superposition des caractéristiques $I=f(V)$ de la Figure 4.10. Au-delà de cette valeur, le rendement diminue plus fortement et de manière linéaire pour perdre environ 4% à $SRV=10^7\text{cm/s}$. En particulier, pour la configuration optimale, on constate que η devient égal à celui de la jonction non structurée pour $SRV=10^4\text{cm/s}$. Cela signifie que l'augmentation du rendement via l'amélioration de l'absorption intégrée dans la couche active ne peut avoir lieu que si la vitesse des recombinaisons de surface est inférieure à une valeur critique, qui est de l'ordre de 10^4cm/s dans le cadre de cette étude. Pour une absorption intégrée équivalente, une structuration 2D (réseau carré de trous par exemple) présente moins de surface libre qu'une configuration 1D. En conséquence, la valeur critique mentionnée ci-dessus devrait être plus élevée pour un réseau 2D. De plus, nous avons vu dans la section 3.3 qu'une structuration 2D engendrait des gains en absorption plus importants que pour une structuration 1D, ce qui devrait augmenter le rendement de manière significative par rapport à la référence. On peut aussi noter sur la Figure 4.14 que la décroissance de η est quasiment similaire pour les trois configurations, ce qui indique que seuls les porteurs à proximité des flancs de gravure sont affectés par la recombinaison de surface. On explique cela par le champ électrique important qui règne au sein de la jonction et qui permet un transport rapide des porteurs vers les couches TCO. Enfin, si on considère le point de fonctionnement qui correspond à la puissance maximale délivrée par la cellule (point « A » de la Figure 4.10), cette dernière se comporte comme si elle était en état de *CO* mais elle bénéficie d'un champ électrique plus important.

En résumé, les propriétés électriques de la jonction structurée et par extension, de la cellule « photonisée », sont influencées par les recombinaisons de surface mais peu modifiées si la valeur de la SRV est maintenue en-dessous d'environ 10^3cm/s , ce qui est une valeur atteignable en pratique après une passivation de surface appropriée. Dans ce cas, le gain en absorption intégrée obtenu après structuration de la couche active se traduit partiellement en un gain de rendement. Les limitations viennent alors des recombinaisons de surface elles-

mêmes, mais également de l'absorption dans les zones dopées qui ne contribue pas à l'augmentation du courant de court-circuit.

4.4 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de concevoir des cellules solaires à CP2D et d'étudier leurs propriétés optiques en vue de leur réalisation. Les simulations optiques et opto-électriques ont mis en évidence les points suivants :

- La possibilité d'augmenter significativement l'absorption intégrée dans la couche active par rapport à une cellule plane de référence (jusqu'à +27%) en considérant des paramètres réalistes, c'est-à-dire des paramètres du CP atteignables expérimentalement.
- La robustesse de l'absorption intégrée dans la couche active de la cellule à CP à l'égard de l'angle d'incidence de la lumière.
- La robustesse de l'absorption intégrée dans la couche active de la cellule vis-à-vis des défauts pouvant être introduits lors des étapes de nano-structuration (écart des paramètres du CP par rapport aux paramètres optimaux calculés par simulation, distribution limitée en taille du diamètre des trous).
- Un impact limité des recombinaisons de surface (surfaces libres créées lors de la gravure du CP) sur le rendement de la cellule lorsque la vitesse de recombinaison de surface est maintenue à des valeurs raisonnables, c'est-à-dire inférieures à environ 10^3 cm/s.

Les points mentionnés ci-dessus tendent à démontrer que notre approche permet d'augmenter significativement l'absorption intégrée des cellules et d'améliorer leur rendement. Les résultats de simulation soulignent également la faisabilité des structures proposées.

4.5 Bibliographie

- [1] Jia Zhu, Zongfu Yu, George F. Burkhard, Ching-Mei Hsu, Stephen T. Connor, Yueqin Xu, Qi Wang, Michael McGehee, Shanhui Fan, and Yi Cui. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. *Nano Letters*, 9:279–282, 2009.
- [2] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H Brongersma, and Z.S Yanovitskaya. *Journal of Applied Physics*, 93:8793, 2003.
- [3] Jeremy Herron. Costly silver weighs on PV. *Photon international*, August:100–105, 2011.
- [4] Guillaume Gomard, Xianqin Meng, Emmanuel Drouard, Khalil El Hajjam, Emmanuel Gerelli, Romain Peretti, Alain Fave, Regis Orobtcouk, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14:024011, 2012.
- [5] Ardavan Oskooi, Pedro A. Favuzzi, Yoshinori Tanaka, Hiroaki Shigeta, Yoichi Kawakami, and Susumu Noda. Partially disordered photonic-crystal thin films for enhanced and robust photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 100(18):181110, 2012.
- [6] Shrestha Basu Mallick, Mukul Agrawal, Artit Wangperawong, Edward S. Barnard, Kaushal K. Singh, Robert J. Visser, Mark L. Brongersma, and Peter Peumans. Ultrathin crystalline-silicon solar cells with embedded photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 100:053113, 2012.
- [7] SILVACO International. ,4701 Patrick Henry drive, bldg. 1, Santa Clara, CA 94054.
- [8] K. El Hajjam, G. Gomard, E. Drouard, C. Seassal and A. Fave. Surface recombination effects on photonic crystal assisted a-si:h thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, (soumis), 2012.
- [9] Guillaume Gomard, Xianqin Meng, Emmanuel Drouard, Khalil El Hajjam, Emmanuel Gerelli, Romain Peretti, Alain Fave, Regis Orobtcouk, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14(2):024011, 2012.
- [10] Shuqing Yu, Friedhard Roemer, and Bernd Witzigmann. Analysis of surface recombination in nanowire array solar cells. volume 8438, page 843800. SPIE, 2012.

5 Fabrication de cellules solaires en couches ultraminces intégrant des CP

Dans ce chapitre, nous aborderons la fabrication des cellules à CP en divisant la discussion en trois parties. Premièrement, nous nous intéresserons aux échantillons utilisés en présentant la structure retenue ainsi que les méthodes de dépôt utilisées. Puis, nous reviendrons sur les techniques de nano-structuration des échantillons pour l'introduction de CP. A cette occasion, nous présenterons les techniques de lithographie holographique et de gravure par plasma en soulignant l'influence de leurs paramètres principaux. L'objectif est d'obtenir des motifs qui soient les plus proches possible de ceux étudiés par simulation optique afin de bénéficier des gains en absorption élevés que l'on peut attendre de ces structures. Après validation de ces étapes, nous montrerons comment elles peuvent être intégrées dans une filière technologique complète pour aboutir à des cellules solaires « photonisées ». Pour cela, nous identifierons les problèmes technologiques pouvant entraver l'enchaînement des étapes. Une autre voie de fabrication possible reposant sur la lithographie par nano-impression sera enfin présentée. Nous mettrons en évidence les avantages liés à cette technologie.

5.1 Description des échantillons

L'objectif de cette section est d'introduire la structure des échantillons utilisés pour nos tests de fabrication, et de rappeler succinctement les méthodes de dépôt employées.

L'empilement de base utilisé pour la fabrication de cellules à CP est soit verre/Ag/ZnO/*n*-a-Si :H/*i*-a-Si :H/*p*-a-Si :H/ITO (configuration « NIP »), soit verre/Ag/ZnO/*p*-a-Si :H/*i*-a-Si :H/*n*-a-Si :H/ITO (configuration « PIN »). Dans tous les cas, du verre est utilisé comme substrat et la lumière entre du côté opposé (voir Figure 5.1). En effet, dans notre approche, on cherche à structurer la face avant de la cellule avec un réseau de trous, c'est pourquoi ces géométries ont été retenues. On notera que dans la configuration « NIP », la lumière rencontre en premier la couche *p*-a-Si :H dans la couche active. Or, l'absorption de la lumière est plus importante en face avant des cellules (voir les cartographies du taux de génération des photoporteurs de la section précédente pour illustration) et les trous ont des mobilités plus faibles

que les électrons (environ deux ordres de grandeur de différence). Il est donc préférable de mettre la couche dopée p en face avant pour réduire le chemin que doivent parcourir les h^+ vers cette couche [1].

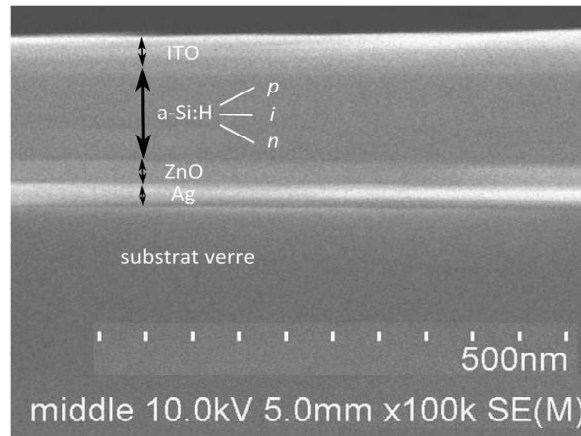


Figure 5.1: Image MEB de l'empilement de base, ici en configuration « NIP », vu en coupe transverse.

Les différentes couches ont été déposées au LPICM par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (« Plasma-enhanced chemical vapor deposition » ou « PECVD » en anglais) dans un système multi-chambres. Cette technique permet de former des couches (ultra)minces sur un substrat de grande surface à des températures relativement basses ($T \leq 200^\circ\text{C}$ pour le a-Si:H) en dissociant des précurseurs (par exemple SiH_4 ou Si_2H_6) en phase gazeuse grâce à une décharge électrique radiofréquence (13,56 MHz) [2]. Les ions et radicaux ainsi créés migrent alors vers la surface de l'échantillon et se recombinaient pour former la couche (ultra)mince désirée.

Dans notre cas, les dépôts ont été effectués sur des substrats dont les dimensions sont typiquement de 10cmx10cm. Après découpe à la scie à disque, ces derniers permettent de générer environ cent échantillons (dimension 1cmx1cm) ayant des propriétés optiques et électriques quasi-équivalentes (à l'exception des échantillons situés sur les bords du substrat). Cependant, ces propriétés peuvent ne pas être exactement les mêmes d'une campagne à une autre car elles dépendent fortement des conditions de dépôt (comme la température du substrat, la pression de travail, etc.). Ceci est particulièrement vrai pour les propriétés de la couche d'ITO qui sont sensibles à la concentration d'oxygène dans la chambre. L'indice des matériaux et/ou l'épaisseur des couches sont contrôlés par ellipsométrie. A noter que les couches n -a-Si:H et i -a-Si:H sont modélisées par une couche unique du fait de leurs propriétés optiques proches et qu'il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur de la couche d'Ag au-delà de 60nm ce qui conduit à un certain nombre d'approximations sur la structure

modélisée. Une couche supplémentaire de silice est enfin déposée par PECVD sur la face avant des échantillons pour jouer le rôle de masque dur lors de la gravure du réseau de trous.

5.2 Techniques pour la nano-structuration de couches minces

L'objectif de cette section est de montrer comment il est possible d'intégrer un CP (ici 2D) au sein d'un empilement complet de couches (ultra)minces. Pour cela, nous nous concentrerons sur la structuration de la couche de résine par lithographie holographique et sur le transfert du réseau de trous jusque dans la couche active grâce à la gravure par plasma.

5.2.1 Structuration de la résine par lithographie holographique

La première étape consiste à définir les motifs du CP dans une résine, comme représenté sur la Figure 5.2.

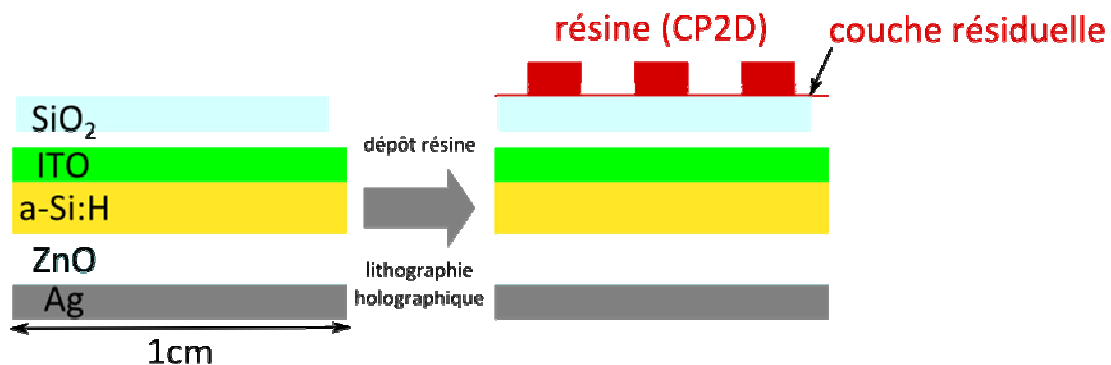


Figure 5.2: Introduction du réseau 2D de trous dans la résine via lithographie holographique (échelle des CP non respectée).

La lithographie holographique a été choisie pour réaliser cette structuration car elle combine plusieurs avantages. Premièrement, elle permet la nano-structuration de larges surfaces qui peuvent aller jusqu'à plus d'un mètre carré [3]. Le banc de lithographie présent à l'INL permet quant à lui de traiter des surfaces de plusieurs cm^2 avec des insolations de quelques dizaines de secondes, ce qui requerrait des temps incomparablement plus longs avec une lithographie par faisceau d'électrons. Deuxièmement, elle permet de faire varier facilement les paramètres des motifs (période et diamètre des trous) par rapport à la lithographie par nano-impression et offre donc une grande liberté pour la fabrication de démonstrateurs.

La première étape consiste à déposer par enduction centrifuge une résine sensible à l'UV (NEB 22 negative tone chemically amplified resist) sur le masque dur de silice, puis à insoler

cette résine avec un laser à $\lambda_{laser}=266\text{nm}$ qui illumine la surface avec des franges d'interférences sur plusieurs cm^2 . A ce stade, on peut tout d'abord définir la période L du réseau selon :

$$L = \lambda_{laser} / (2 \sin \theta) \quad \text{Équation 39}$$

où θ est l'angle d'incidence des rayons monochromatiques défini par rapport à la droite normale à la surface de l'échantillon.

On modifie le diamètre D des trous (pour un réseau 2D, ou la distance entre les lignes pour une configuration 1D) en jouant conjointement sur le temps d'exposition et sur la durée du recuit avant développement de la résine (ce dernier paramètre influence le taux de réticulation de la résine et donc ses propriétés physico-chimiques). Ce faisant, on peut viser des rapports D/L allant de 35% à 65% pour des périodes comprises entre 520nm et 620nm [4]. Il est également possible de jouer sur la géométrie du réseau enregistré dans la résine : une exposition unique donne lieu à un réseau 1D. Si on réitère cette exposition en tournant l'échantillon de $\alpha=90^\circ$ ou de $\alpha=60^\circ$, on obtient alors un réseau 2D carré et triangulaire, respectivement. Les images MEB de la surface de la résine après ces expositions et l'étape de développement sont rassemblées sur la Figure 5.3.

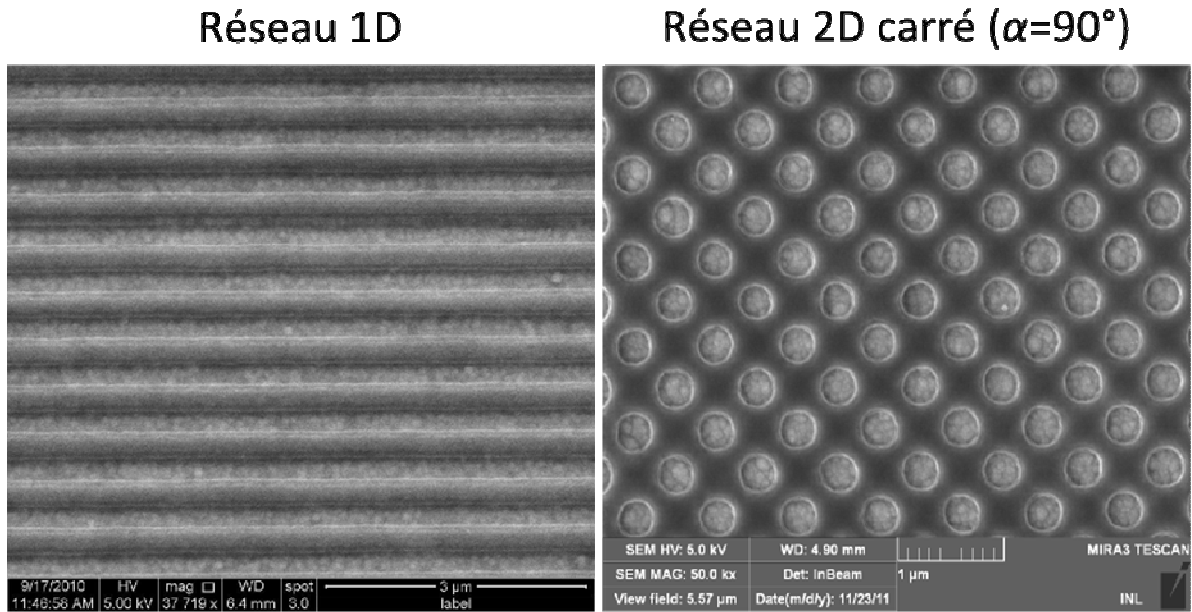


Figure 5.3: Surface de l'échantillon vue au MEB après une (à gauche) ou deux (à droite) insolation(s) et le développement de la résine.

Dans le cadre de cette thèse, on se concentrera uniquement sur le réseau 2D carré de trous pour la réalisation de cellules à CP. Après développement de la résine, il est possible d'observer plusieurs effets parasites qui sont mis en évidence sur la Figure 5.4. Il s'agit par exemple d'un anneau intérieur de résine qui réduit le diamètre des trous. On remarque également la présence de motifs sur plusieurs niveaux de la résine (notés n_0 , n_1 , n_2 et n_3 sur la Figure 5.4). En effet, les échantillons possédant un réflecteur en face arrière, les rayons incidents et réfléchis sur la couche d'Ag interfèrent pour créer des ondes stationnaires responsables des effets mentionnés ci-dessus. De plus, une fine couche de résine (quelques dizaines de nanomètres sur le niveau n_0) tapisse généralement le fond des trous après l'étape de développement, ce qui gêne le transfert des motifs dans le masque dur [5]. Afin d'obtenir le diamètre visé et de retirer la couche de résine résiduelle qui pourrait bloquer l'ouverture de la silice, on expose l'échantillon à un court plasma à base d' O_2 (étape détaillée dans le prochain paragraphe).

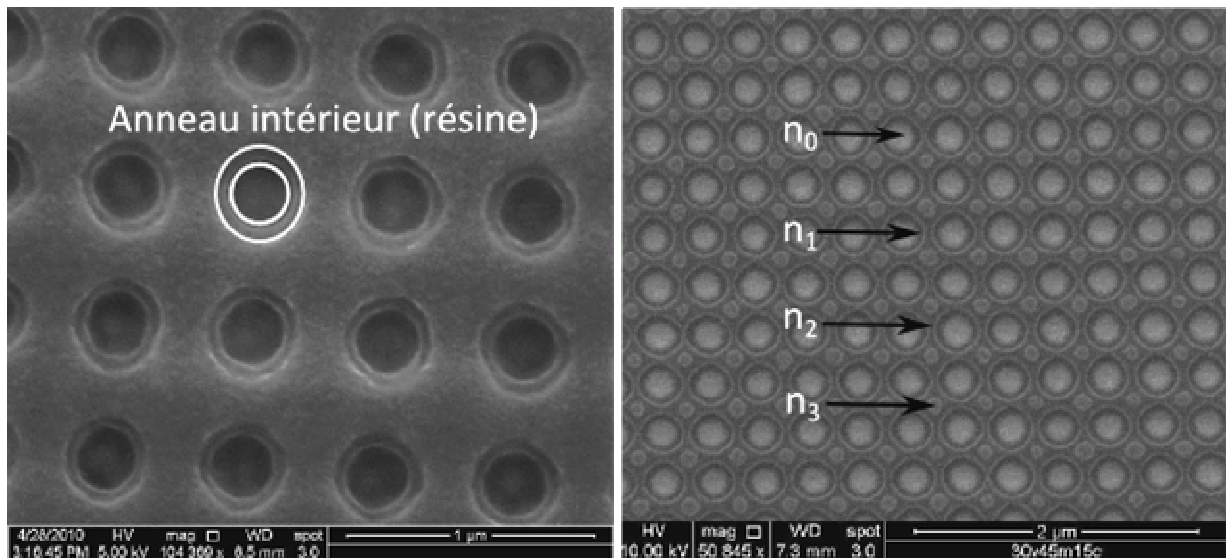


Figure 5.4: Mise en évidence des différents effets parasites observés après développement de la résine (images MEB).

Enfin, on peut apprécier sur la Figure 5.4 la forme des trous et la régularité du motif (D et L) à la surface de l'échantillon. Si les trous sont disposés de manière régulière (L quasi-constant), leur diamètre présente néanmoins une dispersion en taille estimée à environ 10%. De plus, leur contour ne décrit pas un cercle parfait. Ces différents points, déjà évoqués dans la section 4.2, seront également adressés lors de la caractérisation optique des échantillons.

5.2.2 Transfert du motif dans la couche active par gravure sèche

La structuration des différentes couches, schématisée sur la Figure 5.5, est ensuite réalisée grâce à une méthode de gravure par plasma qui dans notre cas est de la gravure ionique réactive, ou « RIE » en anglais.

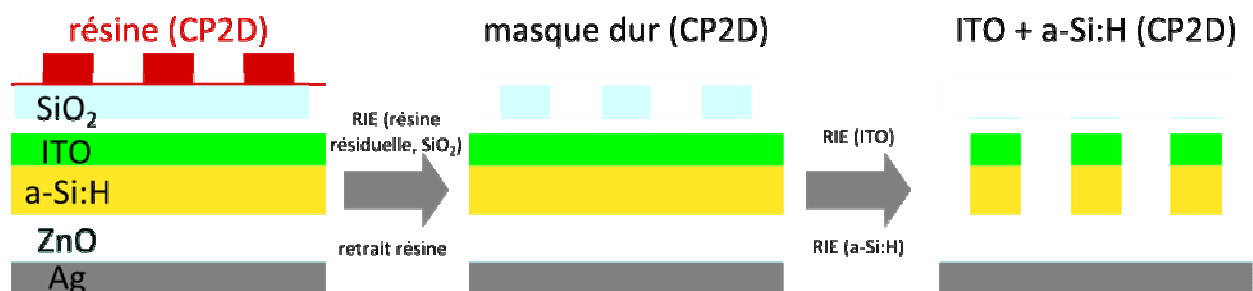


Figure 5.5: Transfert du motif jusque dans la couche active par gravure ionique réactive.

Il s'agit d'une technique de gravure sèche combinant à la fois des espèces réactives et d'autres gaz inertes. Ces espèces peuvent être injectées simultanément dans la chambre du réacteur (*Alcatel Nextral NE110*) en contrôlant les débits mis en jeu (exprimés en « sccm » pour « standard cubic centimeters per minute »), la pression dans la chambre (en mTorr) et la puissance (en W) du champ électrique de fréquence 13,56MHz créé entre l'électrode supérieure et la cathode en quartz supportant l'échantillon afin de générer le plasma.

Le mécanisme qui domine la gravure (gravure physique ou gravure chimique) dépend des conditions d'opération. Ainsi, lorsque la pression est suffisamment faible (<10mTorr), un flux directionnel d'ions énergétiques bombarde les surfaces exposées. Leur énergie étant supérieure aux énergies de liaison mises en jeu dans le matériau, de la matière est éjectée sous forme d'ions ou de particules neutres et des profils anisotropes sont ainsi créés (gravure physique). Plus la pression régnant dans la chambre est faible et plus l'énergie des ions incidents est élevée ce qui augmente la vitesse de gravure mais diminue sa sélectivité. A l'inverse, en augmentant la pression (par exemple à environ 100mTorr), le processus de gravure physique devient moins efficace. La gravure peut quand même avoir lieu en présence d'espèces réactives (CHF_3 , SF_6 , etc.) et à condition que le produit de réaction soit volatil (gravure chimique). Dans ce cas, la réaction dépend de la nature chimique du matériau considéré, c'est pourquoi ce type de gravure bénéficie d'une sélectivité élevée. La pression de travail permet de contrôler la concentration et le transport des espèces au niveau de la surface (réactifs vers le substrat et produits de réaction dans le sens opposé) ce qui conditionne la vitesse de la gravure. Cette gravure chimique est peu adaptée pour le transfert de motifs car elle s'accompagne d'un certain écart à la verticalité des flancs de gravure. Afin de graver le masque dur et les couches d'ITO et de a-Si :H, nous nous sommes placés dans des conditions intermédiaires (10mTorr<pression≤30mTorr) pour lesquelles il y a coexistence de ces deux mécanismes. Il s'agit donc d'un processus basé à la fois sur les gravures physique et chimique (« ion-assisted etching » en anglais) qui permet de combiner les avantages de ces deux familles pour des paramètres bien choisis. En effet, les ions accélèrent les réactions de surface en créant des défauts par bombardement et confèrent de l'anisotropie à la gravure du fait de la directivité du flux incident.

Comme nous l'avons vu précédemment, une première étape de RIE intervient en fin de lithographie holographique afin d'élargir le diamètre des trous et d'éliminer la résine résiduelle. Cette dernière, principalement composée d'espèces organiques, peut être retirée

grâce à un plasma d' O_2 qui conduit à la scission des chaînes de polymères et à la formation de CO, CO_2 ou encore H_2O . Les conditions d'opération sont les suivantes : $O_2=20\text{sccm}$, $p=50\text{mTorr}$ et $P=100\text{W}$. La surface de l'échantillon est exposée au plasma pendant une durée variant entre 5s et 15s selon l'épaisseur de l'anneau intérieur de résine. A titre d'exemple, la Figure 5.6 montre qu'après un plasma d' O_2 de 15s, le diamètre intérieur des trous correspond au diamètre extérieur des trous avant plasma. Ainsi, la durée de cette gravure permet d'ajuster le rapport D/L .

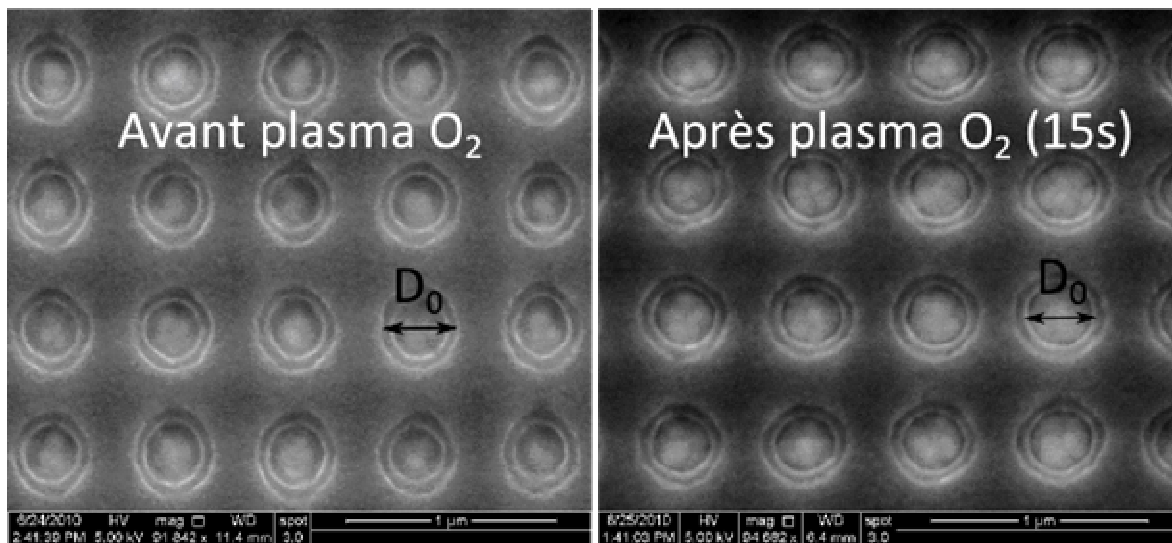


Figure 5.6: Effet du plasma d' O_2 sur l'élargissement du diamètre des trous dans la résine structurée (images MEB à la même échelle).

Le réseau de trous est ensuite transféré dans le masque dur de silice (100nm d'épaisseur) via un plasma basé sur du CHF_3 ($CHF_3=16\text{sccm}$, $p=15\text{mTorr}$, $P=100\text{W}$) [6]. L'utilisation d'un masque dur est ici nécessaire car on grave successivement les couches d'ITO et de a-Si:H ce qui dégrade la résine et en particulier la forme des trous. Le temps de gravure est choisi suffisamment long (typiquement de l'ordre de 1500s) afin de s'assurer que les trous sont gravés sur toute l'épaisseur de la silice.

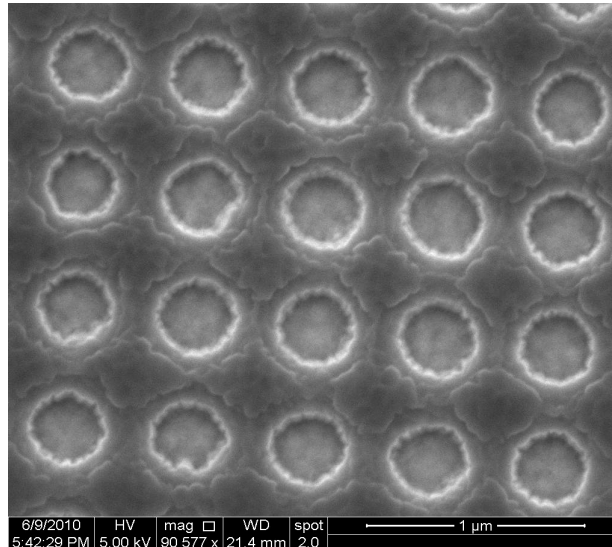


Figure 5.7: Surface de l'échantillon après gravure du masque dur (avant le retrait de la résine).

La surface de l'échantillon après gravure du masque dur est présentée sur la Figure 5.7. Par rapport à l'étape précédente, on peut noter la présence de stries sur les flancs de gravure qui provient de l'amincissement de la résine près des trous. A l'inverse, on voit que la résine forme encore une couche épaisse entre les trous. Celle-ci est retirée grâce à un plasma d'O₂ maintenu pendant plusieurs centaines de secondes.

Le CP est alors transféré dans la couche d'ITO en utilisant un plasma à base de CH₄:H₂ comme pour les composés semi-conducteurs III-V [7] (CH₄=10sccm, H₂=30sccm, p=30mTorr, P=200W). L'hydrogène réduit dans un premier temps l'oxygène contenu dans la couche mince d'ITO puis les métaux (In, Sn) réagissent avec l'H₂ ou du CH₃ pour former des produits volatils [8]. La vitesse de gravure correspondante est ici d'environ 0,4nm/s. Il faut néanmoins préciser qu'elle dépend fortement de la densité des motifs et de leur rapport d'aspect, c'est pourquoi elle est différente pour d'autres configurations (comme dans le cas d'un CP1D) et évolue au cours de la gravure [9].

On introduit finalement le réseau 2D de trous dans la couche de a-Si:H grâce à un procédé de gravure développé pendant cette thèse. Ce dernier permet d'obtenir une bonne sélectivité vis-à-vis du masque dur de silice et des cinétiques suffisamment faibles pour pouvoir contrôler la profondeur des trous. Il a été sélectionné en optimisant les paramètres principaux de gravure qui influencent le transfert du motif de la manière suivante :

- **Influence de la composition du plasma** : La gravure est réalisée en utilisant un plasma à base de SF₆ :Ar. En effet, l'hexafluorure de soufre permet de réagir avec la surface du a-Si :H via les radicaux fluorés F* selon :



On notera que l'Équation 40 correspond à la réaction majoritaire. Du SiF₂ est aussi créé mais il s'agit d'un produit de réaction minoritaire. L'argon, gaz inerte, permet quant à lui de stabiliser le plasma et de jouer sur l'anisotropie des profils et la vitesse de la gravure par dilution des espèces réactives [9]. En augmentant la concentration en Ar durant les tests de gravure, nous avons observé un renforcement progressif du caractère physique de la gravure et donc de l'anisotropie. Nous en avons déduit qu'il fallait travailler avec un plasma riche en Ar (≈80% dans la composition du plasma) pour assurer la verticalité des flancs de gravure. De plus, dans ces conditions, une vitesse moyenne de gravure d'environ 5,7nm/s a été mesurée pour le a-Si :H. Cette valeur est à comparer à celle du masque dur de silice qui est d'environ 0,5nm/s. Une fois encore, il faut préciser que la vitesse de gravure est propre à une configuration donnée et évolue à la fois au cours de la gravure et en fonction de la température du substrat. Même si une forte concentration en Ar engendre une baisse de la sélectivité (renforcement de la gravure physique), les chiffres mentionnés ci-dessus montrent qu'elle reste suffisante pour la composition de plasma sélectionnée.

- **Influence de la pression de travail** : Du fait des mécanismes mis en jeu, l'augmentation de la pression de travail s'accompagne d'une baisse de l'anisotropie, ce que l'on cherche à éviter. On s'attend également à une amélioration de la sélectivité de la gravure car on augmente la concentration d'espèces réactives tout en réduisant la gravure physique du masque dur. Comme la sélectivité n'est pas un point critique au vu des valeurs mentionnées précédemment, nous avons décidé de travailler avec une pression relativement basse (15mTorr) afin d'assurer la verticalité des flancs de gravure.

- Influence de la puissance RF** : Des tests réalisés en faisant varier la puissance RF de 50W à 100W ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de gravure. En effet, une puissance RF élevée permet d'enrichir le plasma en espèces réactives et accélère les ions incidents ce qui renforce la gravure physique. En revanche, ces tests ne nous ont pas permis de conclure quant à l'influence de la puissance RF sur la sélectivité de la gravure. Néanmoins, l'étude effectuée sur le silicium poreux a indiqué une diminution de la sélectivité avec l'augmentation de la puissance car la gravure physique domine alors [10], comme avec la diminution de la pression de travail. Dans notre cas, on vise une sélectivité importante et une vitesse de gravure modérée. Nous avons donc fixé la puissance à 50W.

En utilisant le procédé de gravure retenu ($Ar=20sccm$, $SF_6=5sccm$, $p=15mTorr$, $P=50W$), les motifs de la couche d'ITO ont finalement été transférés dans la couche active en a-Si:H. La Figure 5.8 rassemble les images MEB de la surface d'échantillons en fin de gravure pour deux configurations différentes. Afin d'évaluer la verticalité des flancs de gravure, cette figure présente également une couche de a-Si:H seule structurée comme un CP1D et vue en coupe transverse.

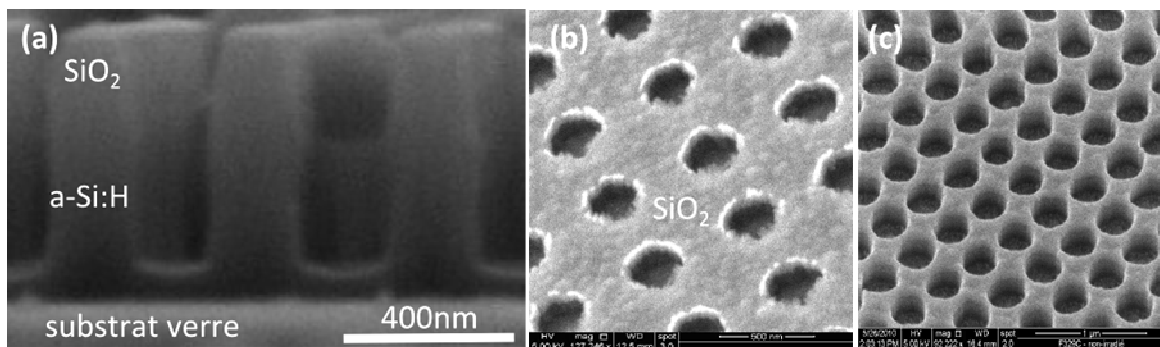


Figure 5.8: Echantillons observés au MEB après transfert d'un motif 1D du masque dur dans une couche de a-Si:H seule (a), ou gravures successives de la silice, de l'ITO et du a-Si:H (b) et (c).

Pour résumer cette section, nous avons cherché à intégrer un CP2D jusque dans la couche active d'un empilement de couches (ultra)minces. Du fait de sa capacité à traiter de larges surfaces dans des temps raisonnables, la lithographie holographique est particulièrement bien adaptée pour réaliser ces tests. Nous l'avons utilisée pour former un réseau carré de trous dans une couche de résine en optimisant les paramètres du CP ainsi formé. Ce motif a ensuite été transféré dans un masque dur, puis dans les couches d'ITO et de a-Si:H par gravure ionique réactive. Afin de rassembler les conditions de gravure du a-Si:H les plus favorables pour

obtenir une vitesse et une sélectivité de gravure adaptées ainsi qu'une verticalité suffisante des flancs du CP, nous avons développé un procédé de gravure spécifique en évaluant l'influence des ses paramètres principaux. Dans la section suivante, nous chercherons à établir une filière technologique autour de ces étapes de nano-structuration pour réaliser des cellules solaires à CP.

5.3 Présentation de la filière technologique

Pour concevoir une filière technologique complète, on cherche d'une part à limiter le nombre d'étapes nécessaires à la fabrication du dispositif final, mais aussi à préserver au mieux les propriétés des différents matériaux qu'il est nécessaire de structurer. Des verrous technologiques apparaissent fréquemment lors des premiers tests et obligent à reconsidérer l'enchaînement des étapes ou à trouver des alternatives à une technologie donnée. Dans cette section, nous présenterons la voie de fabrication développée dans la cadre de cette thèse pour la réalisation de cellules solaires à CP et qui tient compte de ces contraintes que nous mettrons en avant. Nous introduirons également une voie de fabrication alternative et plus prospective, basée sur la lithographie par nano-impression.

5.3.1 Filière technologique basée sur la lithographie holographique

Nous prendrons comme point de départ l'empilement de couches complet ayant le masque dur structuré selon le design du CP visé, et ce sur toute la surface (voir Figure 5.9), ce qui correspond à l'état de la cellule après lithographie holographique et transfert des motifs dans la couche de silice. Nous pouvons également garder à l'esprit que cela peut être réalisé par nano-impression (ce point sera abordé en fin de section). Dans un premier temps, on définit la zone sur laquelle seront disposés les contacts métalliques supérieurs. Cette étape est réalisée par lithographie UV négative (photomasqueur *Karl-Suss MJB3*) qui laisse un plot de résine inversible (*AZ5214E*) de 4,5mmx4,5mm ayant une épaisseur d'environ 1 μ m. L'échantillon est ensuite exposé à une plasma à base de CHF₃ qui permet de graver la silice autour de ce plot (création du niveau inférieur), puis à un plasma d'O₂ pour éliminer le masque de résine. Ce dernier plasma dégrade la couche d'ITO située sur le niveau inférieur mais celle-ci sera gravée par la suite, c'est pourquoi cette étape n'est pas critique.

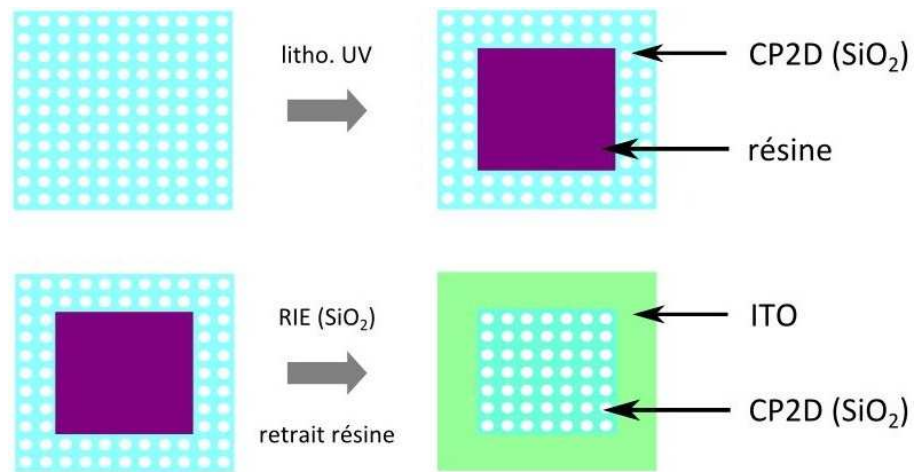


Figure 5.9: Schéma représentatif du retrait de la silice créant une marche entre les futurs niveaux supérieurs et inférieurs (échantillon vu de dessus). Le CP2D n'est pas représenté à l'échelle.

Une seconde étape de lithographie UV négative vise à recouvrir la surface de l'échantillon de résine à l'exception d'une zone dans laquelle seront intégrés les contacts supérieurs. Cette situation est illustrée schématiquement sur la partie gauche de la Figure 5.10.

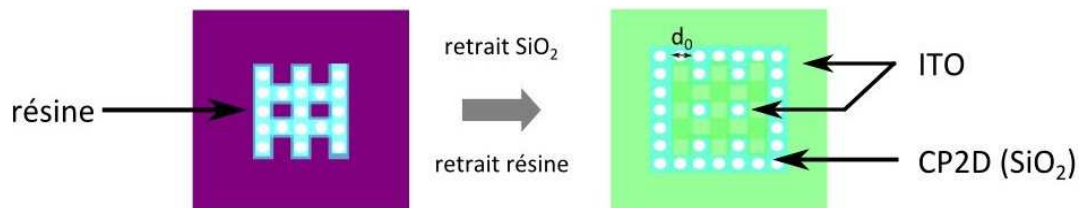


Figure 5.10: Ouverture du masque dur pour définir les zones dans lesquelles seront déposés les contacts supérieurs (ces zones sont schématisées et simplifiées).

Comme les contacts supérieurs reposent directement sur la couche d'ITO, le masque dur doit être retiré. On pourrait envisager d'effectuer cette étape par gravure sèche en exposant à nouveau l'échantillon à un plasma à base de CHF_3 . Cependant, la présence d'une nano-structuration ne permet pas de suivre la gravure par interférométrie laser. Pour cette raison, il n'est pas possible d'évaluer en temps réel la profondeur de gravure, et l'ITO est inévitablement exposé au plasma pendant une durée plus ou moins longue, ce qui a tendance à affecter ses propriétés électriques. Cette étape est particulièrement critique puisque même en l'absence de nano-structuration, le retrait du masque dur par gravure sèche modifie la couche d'ITO ce qui s'accompagne d'une dégradation de la caractéristique $I(V)$ (en particulier, augmentation de la résistance série). De plus, la résine a tendance à durcir lorsqu'elle est exposée au plasma, rendant son retrait particulièrement difficile à l'acétone (un plasma à l' O_2

n'est plus envisageable à cette étape car il dégraderait encore plus la portion de la couche d'ITO supportant les contacts). Pour faire face à ce problème, qui est le point bloquant de la filière technologique, nous considérons à présent l'attaque du masque dur par voie humide en utilisant une solution à base de NH_4/HF (Aldrich AF 875-125). Des premiers tests ont montré qu'il était possible de retirer les 100nm de silice en plongeant l'échantillon pendant environ 5s dans cette solution. La couche de résine, qui protège le reste de l'échantillon, est finalement dissoute dans l'acétone.

Les dimensions latérales des lignes (d_0 sur la Figure 5.10) sont de $200\mu\text{m}$, soit $50\mu\text{m}$ de plus que la largeur des contacts métalliques supérieurs (même écart en taille dans le sens de la longueur). Cela permet de laisser un espace non structuré de $25\mu\text{m}$ entre les contacts et les zones CP. On évite ainsi de générer des courts-circuits qui résulteraient d'un désalignement et d'un dépôt de métal dans les trous du CP.

A l'issue de cette étape, une nouvelle lithographie UV est effectuée (cette fois-ci positive) en utilisant le même masque que précédemment. Le but est de protéger les zones où l'ITO est exposé sur la partie supérieure (voir Figure 5.11) en vue de la gravure de l'ITO et du a-Si :H.

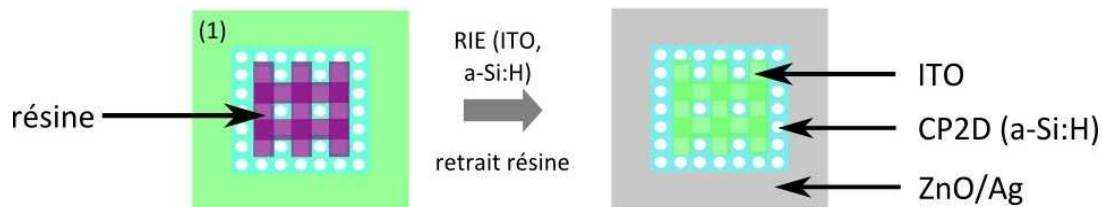


Figure 5.11: Gravure de la couche d'ITO et de a-Si:H permettant le transfert des motifs dans la couche active et la création du niveau inférieur sur lequel reposent les contacts inférieurs.

Lors de cette gravure, on transfère les motifs du masque dur (CP2D) jusque dans la couche active et dans le même temps, on retire les couches d'ITO (plasma $\text{CH}_4:\text{H}_2$) et de a-Si :H (plasma $\text{Ar}:\text{SF}_6$) dans la zone (1) de la Figure 5.11. Le choix du temps de gravure de l'ITO et surtout du a-Si :H résulte d'un compromis : il est possible de suivre la gravure dans la zone (1) par interférométrie laser, et ainsi de déterminer le temps nécessaire pour graver complètement les couches d'ITO (t_{ITO}) et de a-Si :H ($t_{\text{a-Si:H}}$) sur cette partie. On sait également que la vitesse de gravure dans les trous du CP est plus faible que dans la zone (1). De ce fait, si on utilise un temps de gravure $t \leq t_{\text{a-Si:H}}$, le CP ne sera pas totalement transféré dans la couche active. Si $t \gg t_{\text{a-Si:H}}$, la couche de a-Si :H sera entièrement structurée mais on attaque la couche de ZnO voire d'Ag sur la zone (1). Le ZnF_2 qui pourrait être formé lors de la

gravure du a-Si :H étant une espèce peu volatile (sa pression de vapeur saturante n'est que de 1 Torr à 1243°C [11]), en l'absence de radicaux carbonés, on explique cette gravure du ZnO par le simple bombardement des ions Ar^+ . La gravure partielle ou totale du ZnO n'est, *a priori*, pas critique car les contacts métalliques inférieurs peuvent reposer sur la couche d'argent sans modification significative du comportement électrique de la cellule. La gravure du réflecteur est plus problématique car cela peut diminuer la collection des porteurs et des particules d'Ag peuvent éventuellement contaminer les flancs de gravure entre les parties supérieure et inférieure. Comme des grands temps de gravure durcissent en plus le masque de résine, on prolonge le plasma pendant une dizaine de secondes seulement après la gravure totale du a-Si :H dans la zone (1). Les profils peuvent être caractérisés *a posteriori* en observant le CP en coupe transverse au MEB.

Enfin, les contacts métalliques sont intégrés séparément sur la cellule, comme illustré sur la Figure 5.12.

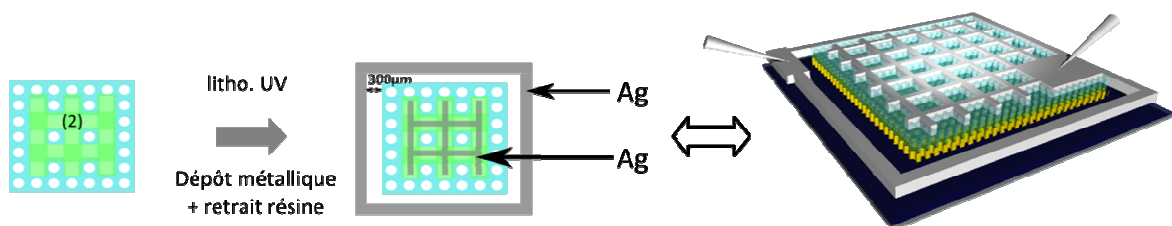


Figure 5.12: Intégration des contacts métalliques inférieurs et supérieurs avec une vue 3D de la cellule en fin de fabrication (à droite, échelle non respectée).

Les contacts inférieurs de la cellule, qui forment une bande métallique autour de la zone à CP, reposent sur la couche de ZnO (ou d'Ag), et les contacts supérieurs forment une grille entre les zones à CP et sont déposés sur l'ITO non structuré. Ils possèdent une largeur située entre 150µm (contacts supérieurs) et 200µm (contacts inférieurs) et convergent vers une zone métallique (3mmx1,2mm pour les contacts inférieurs et 1,15mmx1,15mm pour les contacts supérieurs) qui permet de prendre les contacts avec les pointes métalliques. Leur réalisation est fondée sur un enchaînement d'étapes faisant intervenir de la lithographie UV et des dépôts métalliques sous vide (bâti *Leybold*).

La lithographie UV est utilisée pour définir les zones où les contacts métalliques doivent être déposés. Cela est effectué au moyen de deux masques différents. Une fois les motifs définis dans la résine, les échantillons sont placés dans un bâti de dépôt. L'évaporation des métaux est effectuée par canon à électrons sous un vide d'environ 10^{-7} mbar avec des vitesses de dépôt

inférieurs à 4Å/s. Une couche de chrome de 5nm d'épaisseur est d'abord évaporée à la surface de l'échantillon et sert de couche d'accroche. Une couche d'Ag est ensuite déposée et son épaisseur est typiquement de l'ordre de 150nm. La dernière étape consiste à retirer la résine par immersion de l'échantillon dans l'acétone, ce qui s'est avéré possible même en l'absence de profils en « casquette ». A l'issue de ce lift-off, les contacts métalliques sont intégrés à la cellule solaire. On peut souligner le fait que dans le cas de la première série de masques réalisés, les contacts supérieurs recouvrent environ 36% de la surface absorbante, dont 11% proviennent directement de la zone pour la prise de contacts. Ce chiffre est à mettre en relation avec la taille limitée de nos échantillons (1cmx1cm, voir Figure 5.13), et diminuerait donc en augmentant la surface de la cellule.



Figure 5.13: Photographies d'une cellule de référence (à gauche) et d'une cellule « photonisée » intégrant un CP2D (à droite) obtenues en fin de fabrication. Pour plus de clarté, le contour des contacts inférieurs a été tracé pour la cellule de référence.

5.3.2 Filière technologique basée sur la lithographie par nano- impression

Pour compléter cette section, nous pouvons présenter une approche alternative qui consiste à utiliser la lithographie par nano-impression pour structurer la résine déposée au-dessus du masque dur. Cette technique est particulièrement pertinente lorsqu'on vise la reproductibilité des cellules « photonisées ». De plus, cette technique offre la possibilité de travailler avec des paramètres différents de ceux accessibles avec notre banc de lithographie holographique (en particulier, la période du CP peut être plus faible) car le masque initial est réalisé via lithographie par faisceau d'électrons. Un exemple de masque est représenté sur la Figure 5.14.

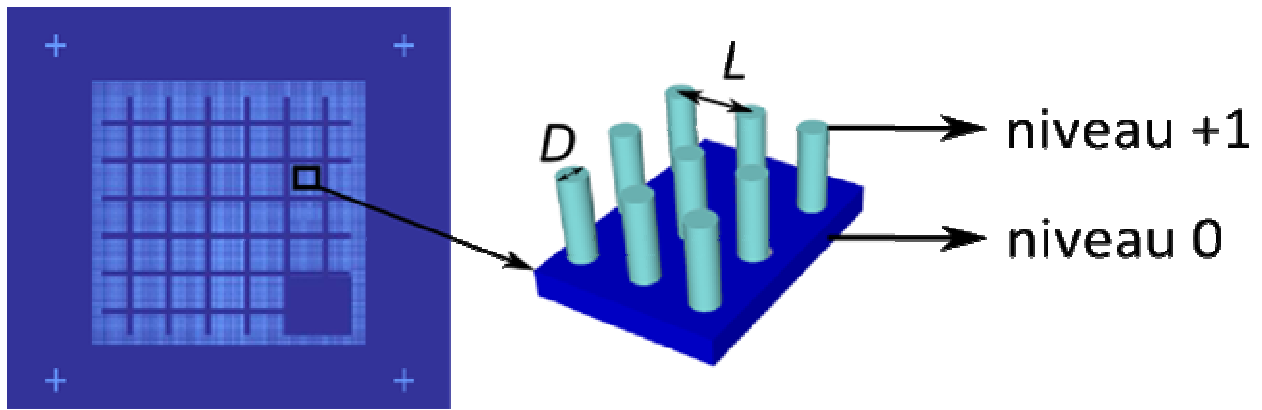


Figure 5.14: Gauche: Vue de dessus du masque pouvant être utilisé pour la nano-impression. Droite : Vue en 3D du masque dans une zone CP. Les nano-colonnes (niveau +1 sur le masque) permettent de définir les trous dans la résine. Des croix placées dans les coins du masque servent à intégrer des marques d'alignement sur les échantillons pour les lithographies UV.

Comme le montre cette figure, il est possible de définir les zones dans lesquelles on grave le CP tout en protégeant celles où les contacts supérieurs doivent être déposés. Une fois la résine résiduelle retirée du creux des motifs et le réseau de trous transféré dans le masque dur par RIE, on peut continuer la fabrication comme schématisé sur la Figure 5.15.

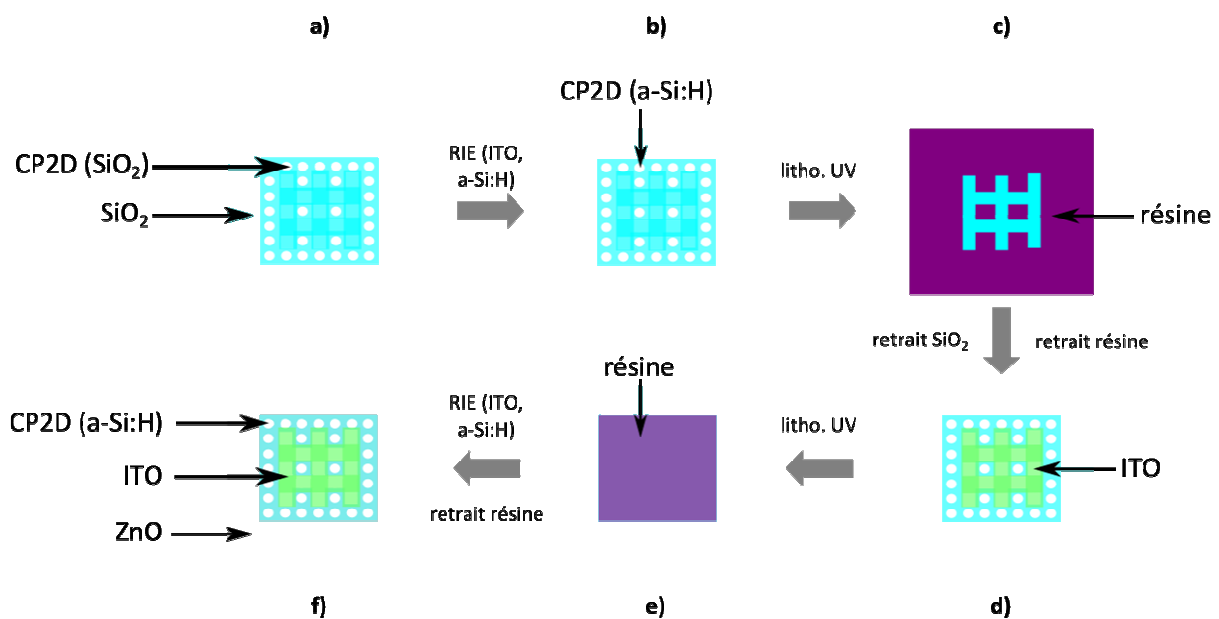


Figure 5.15: Enchaînement des étapes technologiques après transfert des motifs dans le masque dur par nano-impression. Ce schéma illustre une voie de fabrication possible jusqu'à l'étape d'intégration des contacts métalliques.

Dans un premier temps, on prolonge la gravure du CP2D jusque dans la couche de a-Si :H (étape a → étape b). L'échantillon est ensuite recouvert de résine, à l'exception des zones sur

lesquelles seront déposés les contacts métalliques supérieurs (étape *c*). Une gravure par voie humide permet de retirer la silice à ces endroits. Une nouvelle lithographie UV assure la protection de la zone CP (étape *d* → étape *e*) avant la gravure des couches d'ITO et de a-Si :H par RIE autour du plot central (étape *e* → étape *f*). Après le retrait de la résine, les contacts métalliques sont intégrés de la même manière que pour la filière technologique utilisant la lithographie holographique.

Par rapport au cas précédent, cette voie de fabrication permet de découpler facilement la gravure de l'ITO et du a-Si :H pour la création du CP et pour celle de la partie inférieure de la cellule. En conséquence, il est possible d'ajuster les temps de gravure de manière indépendante ce qui résout la majorité des problèmes cités dans la section 5.3.1. De ce fait, un masque circulaire de 10cm de diamètre a été fabriqué au CEA-LETI dans le cadre du projet SPARCS (voir Figure 5.16). Celui-ci a été conçu de manière à permettre le transfert de 2 cellules de référence (sans CP) et de 50 cellules structurées représentant au total 25 configurations. Ces dernières diffèrent par la valeur de la période du CP (L entre $0,37\mu\text{m}$ et $0,42\mu\text{m}$) et/ou par celle du diamètre des trous (D entre $0,22\mu\text{m}$ et $0,28\mu\text{m}$). On notera donc que ces paramètres correspondent à la configuration « optimale » et aux configurations voisines calculées à la section 4.1. Pour le moment, seule la couche de résine a été structurée. La prochaine étape consistera à transférer, pour chaque cellule, les motifs de la résine dans le masque dur afin de préparer la suite du procédé de fabrication (voir Figure 5.15) qui aura lieu à l'INL dans les prochains mois.

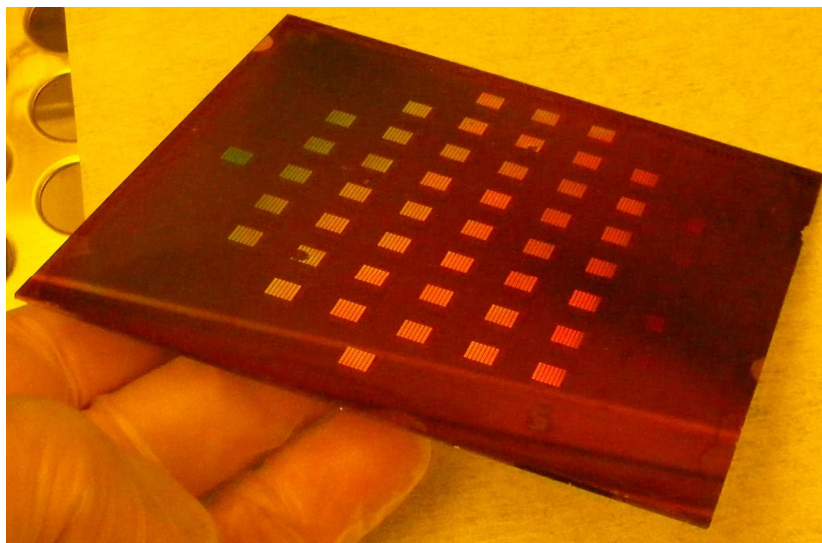


Figure 5.16: Photographie d'un échantillon (10cmx10cm) correspondant à un empilement complet de couches après transfert des 52 configurations avec et sans CP dans la couche de résine. On remarque la diffraction de la lumière à la surface des cellules du fait de la nano-structuration.

Nous avons vu dans cette section une manière d'articuler les différentes étapes technologiques pour assurer la fabrication complète d'une cellule à CP à partir d'un empilement de couches (ultra)minces. Actuellement, la filière technologique la plus aboutie a été développée à partir d'échantillons structurés par lithographie holographique. En parallèle, nous avons cherché à mettre en place une seconde voie de fabrication utilisant la lithographie par nano-impression. Celle-ci peut bénéficier de la validation des différentes étapes technologiques et offre plusieurs avantages : une plus grande reproductibilité et la possibilité d'introduire le réseau de trous sur une zone restreinte (cela permet de graver le CP et le reste de la cellule séparément) ainsi que de transférer une cinquantaine de cellules en une seule campagne de nano-impression sur un échantillon de 10cmx10cm. De plus, les paramètres des cellules gravées sur le masque correspondent aux configurations « optimales » pour le design choisi. Ainsi, cette technique facilite la mise en place d'études plus systématiques pour l'optimisation de la fabrication de nos cellules.

5.4 Conclusion du chapitre

Pour résumer les points principaux de ce chapitre, nous avons vu qu'en combinant une étape de lithographie holographique et une étape de gravure ionique réactive, il était possible de créer un réseau 2D carré de trous sur des surfaces de l'ordre du cm^2 dans une couche de résine, et de transférer ce CP jusque dans la couche de a-Si:H grâce à l'utilisation d'un masque dur en silice. Ce dernier permet de conserver les paramètres du CP au cours du transfert. En optimisant la composition du plasma, la pression de travail et la puissance RF, un procédé spécifique a été développé pour la gravure de la couche active afin d'obtenir les profils recherchés tout en assurant un contrôle suffisant des autres paramètres (vitesse de gravure et sélectivité par rapport au masque dur). Les propriétés optiques des échantillons structurés seront étudiées en détail dans le prochain chapitre. Une filière technologique a ensuite été développée afin d'intégrer ces étapes de nano-structuration dans une cellule solaire complète. Elle a été conçue de manière à limiter le nombre d'étapes et à préserver au mieux les propriétés des matériaux. Enfin, nous avons vu qu'une autre voie de fabrication reposant sur la lithographie par nano-impulsion permettait de réaliser des campagnes de tests plus complètes du fait du nombre d'échantillons générés (52 cellules présentes sur le masque), et était donc plus adaptée à ce stade d'avancement de l'étude.

5.5 Bibliographie

- [1] Étienne MOULIN. *Accroissement de l'absorption lumineuse au sein de cellules solaires à couches minces de silicium par addition de nanoparticules et nanostructures métalliques*. PhD thesis, Université Paul Verlaine de Metz, 2009.
- [2] Jérôme Perrin, Pere Roca i Cabarrocas, Bruno Allain, and Jean-Marie Friedt. a-Si:H deposition from SiH_4 and Si_2H_6 rf-discharges: pressure and temperature dependence of film growth in relation to the α - γ discharge transition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27:2041–2052, 1988.
- [3] Benedikt Bläsi, Hubert Hauser, and Andreas J. Wolf. Photon management structures for solar cells, *Proceedings of the SPIE*, Volume 8438, pp. 84380Q-84380Q-12, 2012.
- [4] Xianqin Meng, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Regis Orobtschouk, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Alexei Abramov, Pere Roca

- i Cabarrocas, and Christian Seassal. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1:S32 – S38, 2011.
- [5] Chris A. Mack. *Field Guide to Optical Lithography*. SPIE Press, 2006.
- [6] C. Seassal X. Letartre P. Regreny M. Gendry P. Viktorovitch-M. Zussy L. Di Cioccio Ben Bakir, B. and J.M. Fedeli. Room-temperature inas/inp quantum dots laser operation based on heterogeneous. *Optics Express*, 14:9269–9276, 2006.
- [7] 17th international colloquium on plasma processes. In *Short courses*, 2009.
- [8] Mikio Mohri, Hiroaki Kakinuma, Masaaki Sakamoto, and Hideo Sawai. Plasma etching of ITO thin films using a CH₄/H₂ gas mixture. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29:L1932–L1935, 1990.
- [9] Daniel L. Flamm Dennis M. Manos. *Plasma etching, an introduction*. Academic Press, 1989.
- [10] Cheng Li. *Nouvelle filière nanotechnologique sur silicium poreux : Application à des dispositifs photoniques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [11] Jong-Ha Moon Gun-Kyo Lee and Byung-Teak Lee. Inductively coupled plasma reactive ion etching of zno using C₂F₆ and NF₃-based gas mixtures. *Semiconductor Science and Technology*, 21:971–974, 2006.

6 Caractérisation optique des échantillons intégrant un CP

La caractérisation optique des échantillons a été utilisée pour atteindre différents objectifs. Dans un premier temps, les mesures d'absorption réalisées sur des couches en a-Si :H intégrant un CP1D nous ont permis de valider expérimentalement les concepts avancés. Par la suite, ces mêmes mesures ont été effectuées sur des empilements de couches intégrant un réseau 2D de trous afin d'évaluer les gains en absorption dans une cellule complète à CP par rapport à une cellule de référence non structurée, mais aussi la robustesse de l'absorption à l'égard de l'angle d'incidence de la lumière. L'analyse des spectres obtenus a finalement été utilisée pour caractériser la conformité et l'homogénéité du CP à la surface des échantillons. Le présent chapitre retrace ces différentes étapes.

6.1 Etude des propriétés optiques des échantillons structurés

Les caractérisations optiques permettent tout d'abord de valider les concepts étudiés et de confronter les résultats expérimentaux à ceux issus de simulations. Dans un premier temps, on considère la structuration d'une simple couche de a-Si :H d'environ 95nm d'épaisseur. Cette dernière est déposée sur un substrat de verre et un motif 1D (période et largeur des lignes de a-Si :H notées L et D , respectivement) est gravé dans la couche en combinant une étape de lithographie holographique et une étape de gravure ionique réactive. Les procédés de fabrication utilisés sont ceux décrits dans les sections précédentes et assurent une bonne verticalité des flancs de gravure. L'échantillon résultant est représenté sur la Figure 6.1 avec la référence qui correspond à la même configuration mais sans la structuration 1D. On notera la présence d'une couche de silice d'environ 100nm d'épaisseur au-dessus de celle en a-Si :H qui sert de masque dur lors de la gravure. On décide de ne pas retirer cette couche de SiO_2 car elle a un effet limité sur les valeurs d'absorption mesurées et est destinée à être remplacée par une couche mince d'oxyde transparent conducteur dans la cellule complète. Les valeurs de L et D ont été choisies sur la base de simulations optiques réalisées par RCWA [1] et permettent d'augmenter significativement l'absorption intégrée de l'échantillon structuré par rapport à celle de la référence.

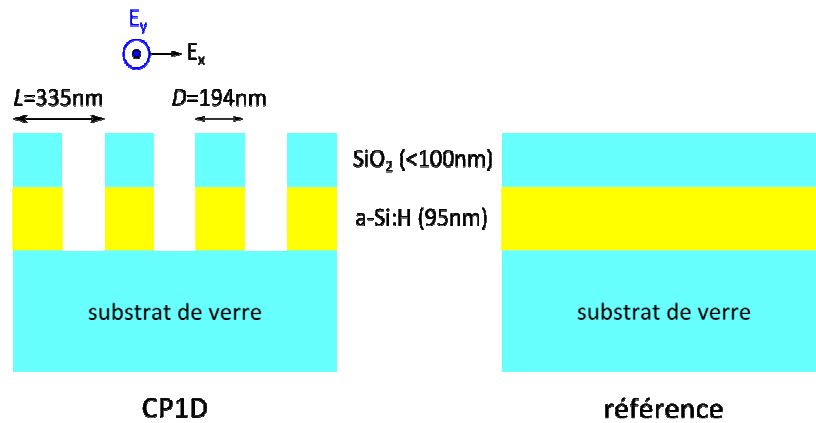


Figure 6.1: Représentation schématique des échantillons étudiés avec, à gauche, l'échantillon structuré (CP1D) et à droite la référence non structurée. Les deux états de polarisation de la lumière incidente sont également reportés.

Les mesures optiques sont effectuées par sphère intégrante en mesurant, pour chaque longueur d'onde située entre environ 380nm et 750nm et chaque état de polarisation de la lumière incidente, la réflexion (R) et la transmission (T) de l'échantillon. On en déduit alors l'absorption (A) selon :

$$A_{TE/TM}(\lambda) = 1 - R_{TE/TM}(\lambda) - T_{TE/TM}(\lambda)$$

$$\langle A(\lambda) \rangle = \frac{A_{TE}(\lambda) + A_{TM}(\lambda)}{2} \quad \text{Équation 41}$$

L'erreur expérimentale commise sur chaque mesure est estimée à environ 5% (non représentée sur les graphiques) mais est beaucoup plus élevée lorsque $\lambda < 380\text{nm}$ (faible rapport signal/bruit), ce qui justifie l'intervalle de longueurs d'onde retenu. Pour réaliser les différentes mesures, on illumine les échantillons par la face avant (côté opposé au substrat) avec un spot d'environ 1mm de diamètre. La géométrie du porte-échantillon utilisé induit un angle d'incidence de 8° ce qui permet également de collecter la lumière réfléchie à l'ordre 0.

La Figure 6.2 (a) montre les spectres de réflexion et de transmission de l'échantillon structuré obtenus pour une lumière non polarisée. On voit en particulier que R reste inférieur à 30% jusqu'à environ 550nm. A titre de comparaison, le coefficient de réflexion en énergie calculé pour une incidence normale et un dioptre air/a-Si:H est plus élevée d'environ 10% sur cette

gamme spectrale. On remarque également que la transmission atteint environ 10% autour de 400nm, longueur d'onde pour laquelle la lumière est totalement absorbée dans une couche ultramince plane de même épaisseur selon la loi de Beer-Lambert-Bouger. Pour des longueurs d'onde plus élevées, la transmission augmente et s'élève à environ 70% lorsque $\lambda=750\text{nm}$. En conséquence, on voit que l'absorption diminue fortement près du gap du a-Si :H, comme l'indique la Figure 6.2 (b). On y observe également la forte dépendance de l'absorption vis-à-vis de la polarisation de la lumière incidente pour cette structuration anisotrope 1D.

Finalement, la Figure 6.2 (c) permet de comparer les spectres d'absorption expérimentaux de la référence et de l'échantillon structuré. L'absorption est moyennée sur les deux polarisations, ce qui est pertinent pour des applications solaires. Dans le cas de la référence, on retrouve l'allure du spectre d'absorption typique d'une couche de a-Si :H plane d'environ 100nm d'épaisseur, c'est-à-dire un plateau d'absorption jusqu'à 500nm puis une décroissance très prononcée de $\langle A \rangle$ qui est la conséquence directe de la baisse du coefficient d'extinction du silicium amorphe. La structuration des couches conduit à une augmentation de l'absorption sur l'ensemble du spectre. Aux faibles longueurs d'onde, elle entraîne une diminution de la réflexion en abaissant l'indice effectif. Dans la région près du gap, le couplage de la lumière incidente avec les modes de Bloch lents donne naissance à de nouveaux pics d'absorption (voir par exemple à 620nm) et permet d'augmenter fortement l'absorption qui, en l'absence de structuration, est inférieure à 10% dès $\lambda=600\text{nm}$. Traduit en termes d'absorption intégrée (spectre AM1.5G pris en compte), on passe de 29% d'absorption entre 380nm et 750nm pour la référence à 44% après gravure de la couche de a-Si :H, soit une augmentation relative d'environ 52%. Pour l'échantillon structuré, on retrouve l'ordre de grandeur d'absorption intégrée qui correspondait à la configuration optimisée par simulation (voir section 3.3), bien qu'il y ait quelques différences entre ces structures (présence du substrat de verre et d'un masque dur pour l'échantillon, intervalle de longueurs d'onde légèrement différent, etc.). Ces informations se retrouvent sur la Figure 6.3 qui présente le rapport des absorptions entre l'échantillon structuré et la référence. En dessous de 500nm, le gain en absorption est quasiment constant et environ égal à 1,35. En effet, dans cette plage de longueurs d'onde, les deux spectres présentent la même allure et sont simplement décalés. En revanche, pour $\lambda>500\text{nm}$, le gain en absorption augmente fortement : un rapport de 6 est observé à 620nm, c'est-à-dire au pic d'absorption sur le spectre de l'échantillon structuré, et le gain est supérieur à 11 lorsqu'on s'approche de 700nm.

Pour compléter ces mesures, le spectre d'absorption d'une couche de a-Si :H de 400nm d'épaisseur déposée sur un substrat de verre a également été mesuré et est reporté sur la Figure 6.2 (c). Son absorption est proche de celle de la référence de 95nm d'épaisseur jusqu'à environ $\lambda=500\text{nm}$. Au-delà de cette longueur d'onde (région faiblement absorbante du a-Si :H), l'allure de ces spectres devient différente. Ainsi, pour la référence la plus épaisse, le spectre présente des oscillations caractéristiques d'un effet Fabry-Pérot. Cela engendre une augmentation de l'absorption intégrée qui est d'environ 40% pour cette seconde référence, soit 4% plus faible que pour l'échantillon structuré alors que le volume en matériau absorbant est sept fois plus élevé. Ces chiffres mettent donc en évidence la forte concentration du champ électromagnétique dans la couche de silicium amorphe structurée.

Finalement, les spectres expérimentaux relatifs à la couche de 95nm d'épaisseur sont comparés à ceux calculés par RCWA (Figure 6.2 (c)). Les spectres simulés rendent bien compte de l'allure générale des courbes mesurées. On note toutefois des différences, plus prononcées pour l'échantillon structuré, qui s'expliquent par la différence des indices optiques pris pour les simulations, la topographie imparfaite des échantillons (flancs légèrement obliques au niveau du masque dur, dispersion sur L et D) et les incertitudes de mesure. Ces dernières sont plus importantes lorsque l'absorption est faible, ce qui est à l'origine des écarts observés pour la référence aux grandes longueurs d'onde.

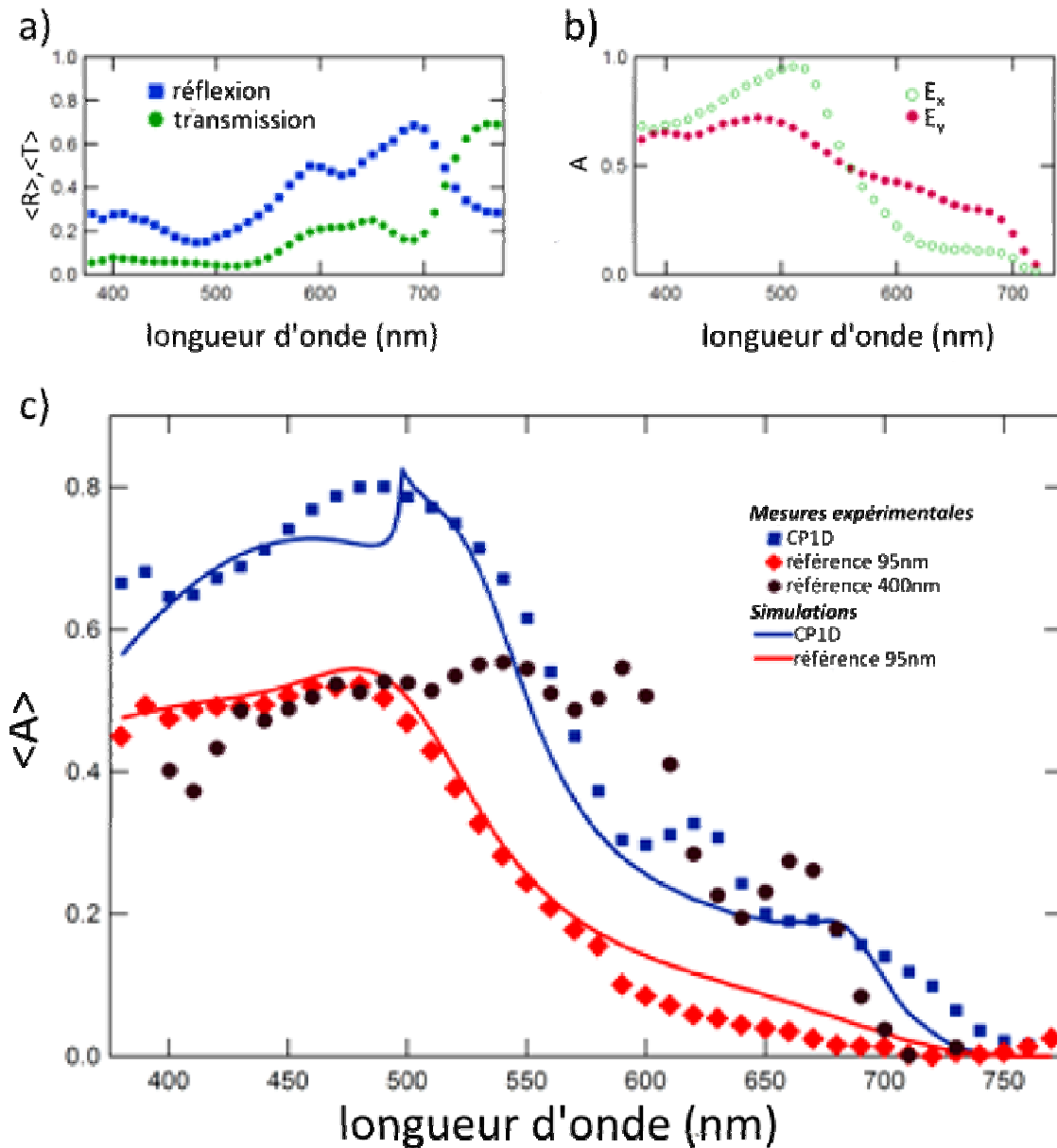


Figure 6.2: (a) Spectres de réflexion et de transmission expérimentaux de l'échantillon structuré (95nm) en lumière non polarisée. (b) Spectres d'absorption expérimentaux de l'échantillon structuré (95nm) pour les deux états de polarisation de la lumière. (c) Spectres d'absorption expérimentaux et simulés pour l'échantillon structuré (95nm), la référence non structurée (95nm) et la référence structurée (400nm) en lumière non polarisée (figure adaptée de [1]).

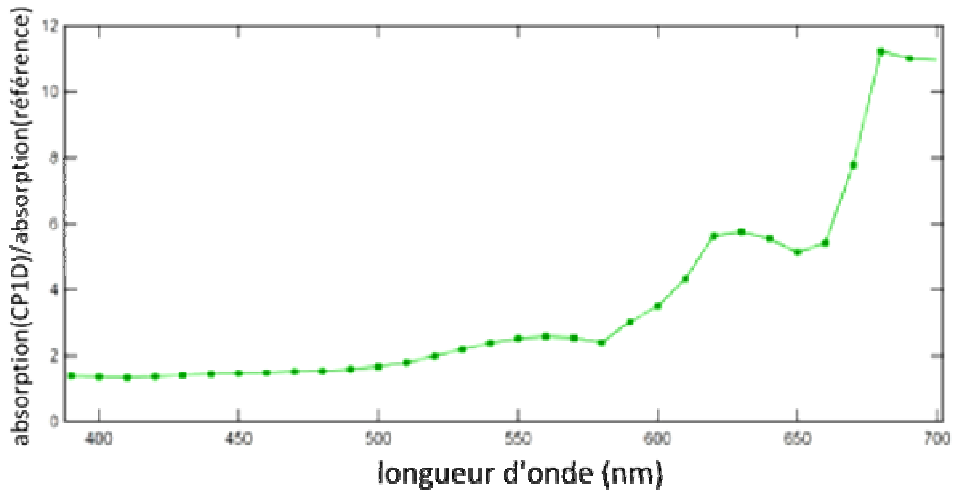


Figure 6.3: Rapport des absorptions entre l'échantillon structuré et la référence de 95nm calculé pour une lumière non polarisée à partir des spectres expérimentaux (figure adaptée de [1]).

On cherche maintenant à déterminer expérimentalement l'effet d'une structuration 2D introduite dans un empilement complet de couches, comme représenté sur la Figure 6.4.

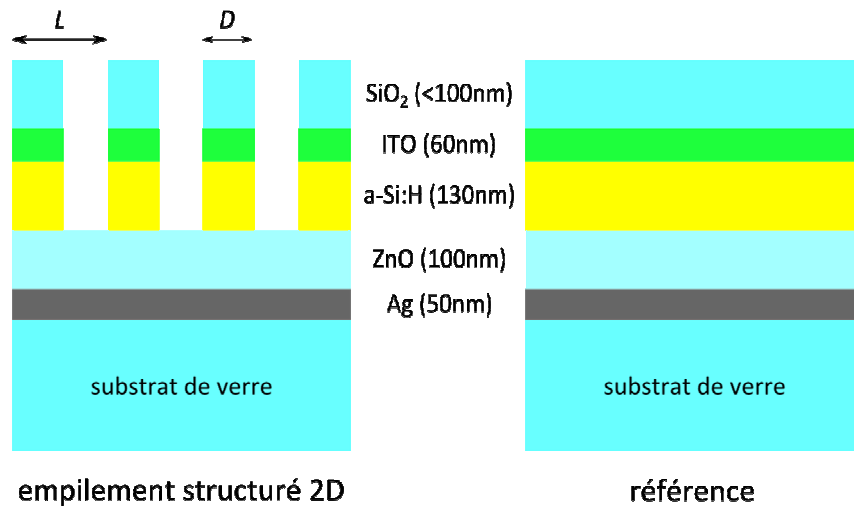


Figure 6.4: Représentation schématique de l'empilement complet structuré (CP2D, à gauche) et non structuré (référence, à droite).

Comme ces échantillons possèdent un réflecteur en face arrière, la transmission est négligeable devant la réflexion et l'Équation 41 se simplifie de la manière suivante:

$$A_{TE/TM}(\lambda) = 1 - R_{TE/TM}(\lambda)$$

$$\langle A(\lambda) \rangle = \frac{A_{TE}(\lambda) + A_{TM}(\lambda)}{2} \quad \text{Équation 42}$$

Un CP2D est gravé dans la couche active d'un de ces échantillons, dépourvus de contacts métalliques. Les paramètres sont $L=585\text{nm}$ et $D/L=47\%$. Les spectres d'absorption expérimentaux sont alors obtenus pour cet échantillon structuré et pour la référence entre environ 380nm (signal trop bruité en-dessous de cette longueur d'onde) et 720nm (haut de la Figure 6.5). On reconnaît l'allure générale du spectre de la référence caractérisée par un plateau d'absorption jusqu'à environ 520nm puis une décroissance rapide de $\langle A \rangle$ entre 520nm et 720nm. Le pic d'absorption centré à environ 650nm n'est pas attribué à la couche de a-Si:H mais plutôt à son environnement (absorption parasite dans les couches TCO ou celle d'Ag) car il n'est pas observé dans les spectres d'absorption de la couche active présentés dans la section 4.1. Comme précédemment, la structuration des couches en face avant de l'empilement induit une augmentation notable de l'absorption autour de 400nm (effet d'anti-reflet de la nano-structuration) et surtout la création de pics d'absorption supplémentaires plus ou moins larges au-delà de 550nm. Entre ces deux zones, les absorptions de la référence et de l'échantillon structuré sont comparables et dominées par un effet Fabry-Pérot. Le gain en absorption pour l'ensemble de la région située entre 550nm et 720nm est plus important que dans le cas précédent (structuration CP1D) mais les spectres reportés ci-dessous correspondent à l'empilement complet donc il n'est pas possible de conclure directement quant au gain en absorption dans la seule couche de a-Si:H. Ces spectres ont également été simulés par RCWA et sont reportés sur la Figure 6.5 (en bas). On retrouve à nouveau les trois régions spectrales distinctes (région « AR », région « F-P » et région « CP ») avec en particulier les deux pics d'absorption autour de 650nm et 700nm pour l'empilement structuré. Ces spectres permettent également d'évaluer clairement l'effet de la structuration aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 380\text{nm}$) ce qui n'était pas possible sur les courbes expérimentales. Le gain en absorption observé sur les spectres simulés est plus faible, notamment à cause de l'absorption élevée de la référence au-delà de 550nm. Ces différences proviennent des écarts entre les indices optiques choisis pour la simulation et ceux des matériaux déposés, mais surtout de l'incertitude portant sur l'épaisseur des couches et du fait qu'on suppose des interfaces parfaites pour les calculs.

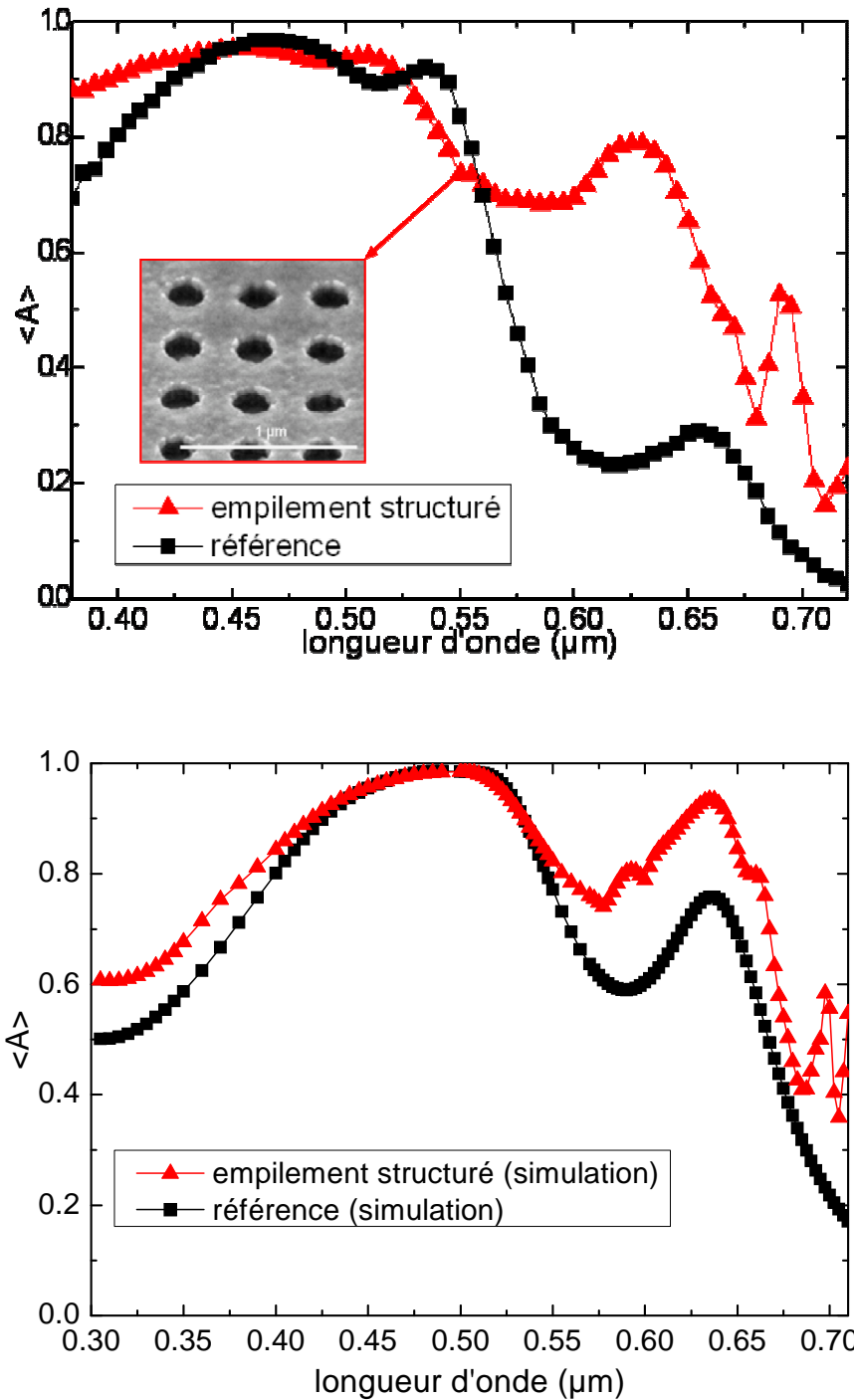


Figure 6.5: Spectres d'absorption de l'empilement structuré (CP2D) et de la référence obtenus expérimentalement (en haut) et par simulations RCWA (en bas) sous un angle d'incidence de 8° (figures adaptées de [2]).

Les spectres d'absorption de l'empilement structuré ont finalement été obtenus en changeant les conditions d'illumination. Ainsi, l'échantillon a été pivoté de $\theta=90^\circ$ dans le plan parallèle à sa surface ou incliné de 8° supplémentaires ($\alpha=16^\circ$) pour changer l'angle d'incidence du faisceau. Les spectres correspondants sont rassemblés sur la Figure 6.6.

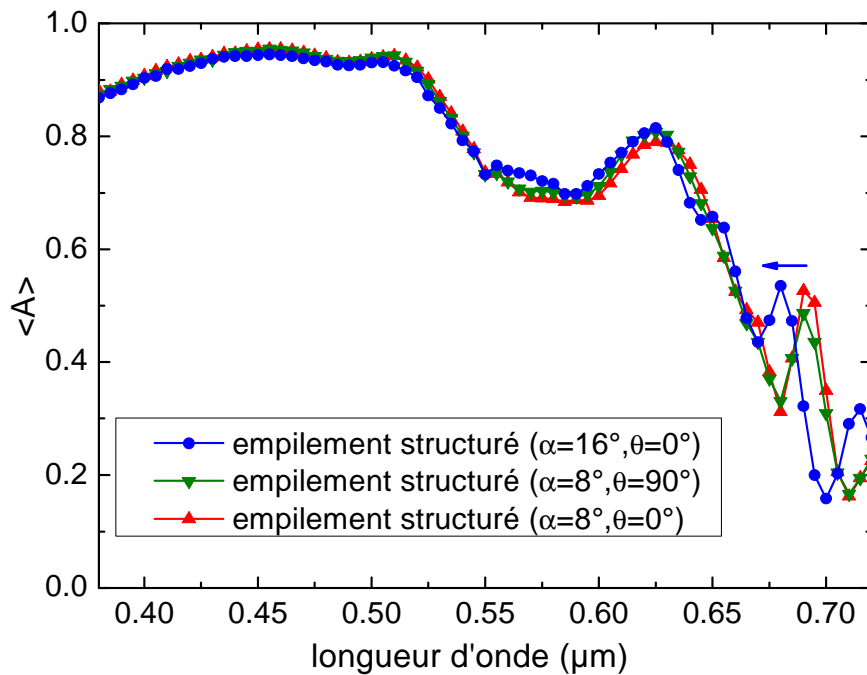


Figure 6.6: Spectres d'absorption expérimentaux de l'empilement structuré sous différentes conditions d'illumination (figure adaptée de [2]).

Tout d'abord, on remarque que les spectres de l'échantillon structuré avant et après rotation de 90° ($\theta=0^\circ \rightarrow \theta=90^\circ$) se superposent quasiment parfaitement. Cela démontre que les trous du CP sont bien isotropes, comme le suggère l'encadré de la Figure 6.7 (image MEB), et que la période est sensiblement la même dans les deux directions. En augmentant l'angle d'incidence de $\alpha=8^\circ$ à $\alpha=16^\circ$, le spectre d'absorption est peu modifié à l'exception de la région située au-delà d'environ 650nm. En effet, on remarque un décalage de deux pics d'absorption vers les longueurs d'onde plus faibles. Pour résumer, l'absorption intégrée entre 300nm et 720nm dépend peu de l'angle d'incidence (si α est faible), ce qui résulte notamment du caractère multimode de la couche active structurée et de la stabilité des modes de Bloch lents en fonction de la valeur de $k_{//}$.

Afin d'aller plus loin dans l'étude portant sur l'effet de l'angle d'incidence, des mesures complémentaires ont été effectuées à l'IMEC sur un autre échantillon (cellule structurée 2D avec $L=600\text{nm}$ et $D/L=58\%$) et dans une sphère intégrante permettant d'ajuster α jusqu'à 50° (on vérifie au préalable que les spectres mesurés avec ces deux sphères intégrantes sont quasi-similaires pour $\alpha \approx 8^\circ$). Les spectres résultants, obtenus entre 300nm et 720nm, ainsi que l'image MEB de la surface de la cellule dans la zone CP sont illustrés sur la Figure 6.7.

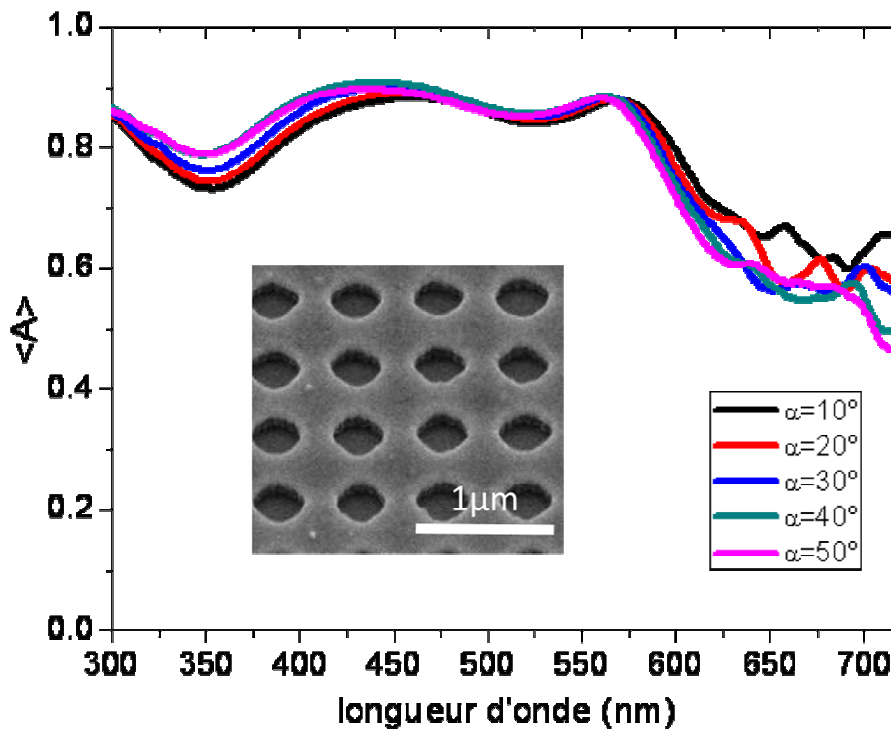


Figure 6.7: Spectres d'absorption expérimentaux d'une cellule structurée ($L=600\text{nm}$ et $D/L=58\%$) obtenus sous différents angles d'incidence (α).

Si on s'intéresse à la région spectrale entre 550nm et 720nm, il apparaît que les spectres présentent une allure plus « plate » que pour l'échantillon structuré précédent ($L=585\text{nm}$ et $D/L=47\%$), ce qui en définitive conduit à une absorption intégrée plus élevée.

Concernant l'effet de l'angle d'incidence sur l'ensemble du spectre, on peut faire deux observations. Premièrement, on note une augmentation de l'absorption entre 300nm et environ 500nm lorsque α passe de 10° à 50° et deuxièmement, on remarque que l'absorption a généralement tendance à diminuer entre 500nm et 720nm quand l'angle d'incidence augmente. Les spectres étant relativement plats dans cette dernière région, il est difficile de déterminer si de nouvelles résonances sont exploitées quand on change α . L'analyse de ces courbes montre que la différence entre leurs intégrales n'est que de quelques pourcents. Ainsi, l'augmentation de $\langle A \rangle$ aux faibles longueurs d'onde compense sa diminution près du gap du a-Si :H, ce qui confère un comportement robuste de la cellule structurée vis-à-vis de l'angle d'incidence jusqu'à (au moins) 50° . Cette observation peut être mise en relation avec les résultats de simulation (section 4.2) qui indiquaient une diminution de l'absorption intégrée de seulement 5% pour la cellule structurée optimisée entre $\alpha=0^\circ$ et $\alpha=50^\circ$.

Enfin, l'homogénéité des propriétés optiques sur la surface de la cellule, et indirectement des paramètres du CP2D, a été caractérisée sur ce même échantillon (cellule structurée 2D avec $L=600\text{nm}$ et $D/L=58\%$) par micro-réflectivité. Cette technique permet de diriger un faisceau d'environ $100\mu\text{m}$ de diamètre dans les zones à CP, entre les contacts métalliques de la cellule, puis de collecter le signal réfléchi afin de calculer l'absorption (en incidence normale). Il est important de noter que le signal réfléchi n'est pas collecté dans son intégralité. De ce fait, on utilise uniquement cette méthode de mesure pour mener des études comparatives, et non pour mesurer quantitativement l'absorption. Les mesures sont effectuées à plusieurs endroits de la cellule et couvrent une surface de quelques mm^2 (voir Figure 6.8 a).

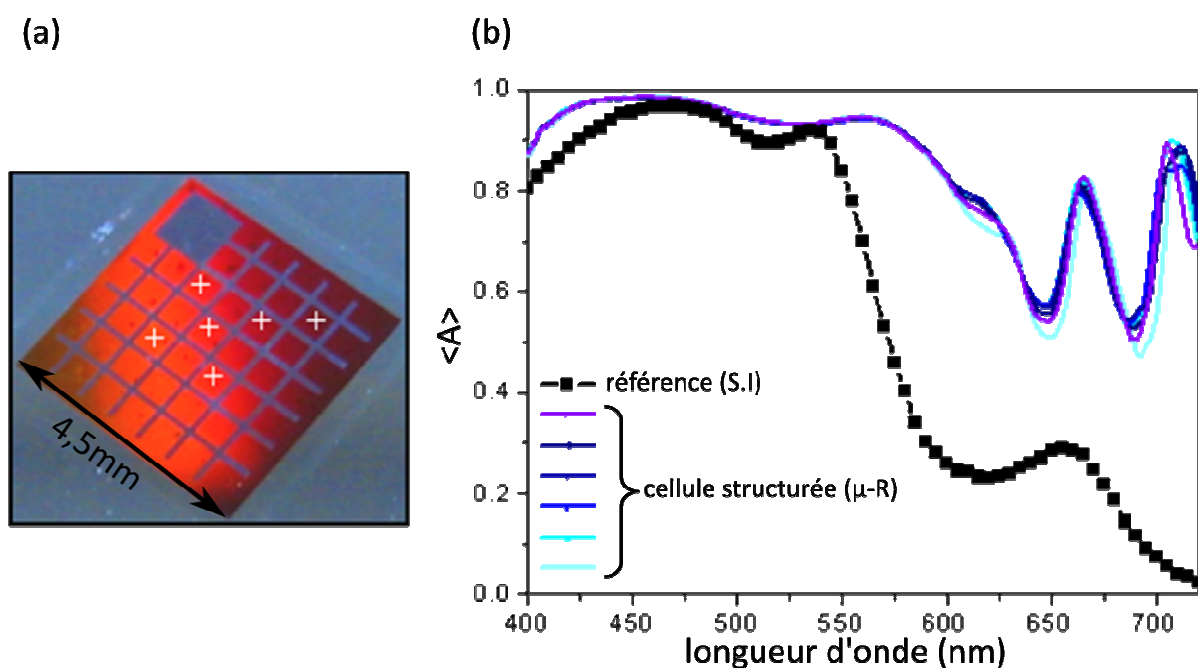


Figure 6.8: (a) Cellule « photonisée » étudiée vue sous angle oblique. Les croix blanches correspondent aux points où ont été effectuées les mesures. (b) Spectres d'absorption de la cellule structurée mesurés par micro-réflectivité ($\mu\text{-R}$) à $\alpha=0^\circ$. Pour comparaison, on reporte également le spectre d'absorption de la référence (mesuré par sphère intégrante ou « S.I. ») (figure adaptée de [3]).

Les spectres de la Figure 6.8 b font apparaître une réponse optique presque similaire quel que soit l'endroit considéré dans la zone étudiée. Cela tend à prouver la dispersion limitée des paramètres du CP et la robustesse de la cellule « photonisée » à l'égard de ces défauts, et confirme les conclusions établies sur la base des simulations optiques (section 4.2).

6.2 Conclusion du chapitre

Dans cette section, nous avons validé expérimentalement l'intérêt de l'approche retenue pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en couches (ultra)minces. La structuration de la couche active en a-Si :H conduit à une augmentation de son absorption sur l'ensemble du spectre utile. Cette même observation est effectuée pour une cellule complète « photonisée » intégrant un CP2D. Les spectres d'absorption mesurés à la sphère intégrante mettent la lumière sur l'effet d'anti-reflet induit par les nano-structures aux faibles longueurs d'onde (typiquement autour de 400nm), mais aussi sur la création de pics d'absorption supplémentaires entre 550nm et 720nm. L'analyse des spectres mesurés à différents angles d'incidence permet d'aboutir aux mêmes conclusions que les simulations optiques, à savoir une absorption intégrée constante à +/- 5% lorsque α varie entre 0° et 50°. Nous avons également utilisé ces mesures optiques pour caractériser la topographie du CP2D transféré dans la cellule par micro-réflexivité. Une conclusion importante est l'homogénéité suffisante des paramètres du CP sur une zone de plusieurs mm² qui assure l'unicité de la réponse optique en différents points de la cellule. Cela montre donc que la lithographie holographique est une technique de structuration adaptée à cette approche. Enfin, les simulations optiques réalisées par RCWA sont particulièrement pertinentes pour dégager des tendances concernant les propriétés optiques de ces cellules structurées. Les écarts observés entre les grandeurs mesurées et calculées proviennent des incertitudes sur les indices optiques et l'épaisseur des couches mais également du profil des flancs de gravure qui s'éloigne quelque peu de la situation idéalisée.

6.3 Bibliographie

- [1] Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Guillaume Gomard, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Sungmo Ahn, Sihan Kim, Pere Roca i Cabarrocas, Heonsu Jeon, and Christian Seassal. Absorbing one-dimensional planar photonic crystal for amorphous silicon solar cell. *Optics Express*, 18(S3):A293–A299, Sep 2010.
- [2] Xianqin Meng, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Regis Orobitchouk, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Alexei Abramov, Pere Roca i Cabarrocas, and Christian Seassal. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar

cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1:S32 – S38, 2011.

[3] Guillaume Gomard, Xianqin Meng, Emmanuel Drouard, Khalil El Hajjam, Emmanuel Gerelli, Romain Peretti, Alain Fave, Regis Orobchouk, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14:024011, 2012.

7 Synthèse et perspectives

Le dernier chapitre de ce manuscrit a pour objectif de synthétiser les résultats marquants de cette étude, de faire un état des lieux de la filière technologique développée au cours de cette thèse et enfin de mettre la lumière sur des structures plus complexes permettant de prolonger les concepts utilisés. Ces différents points seront l'occasion d'ouvrir la discussion sur les caractéristiques propres à notre approche par rapport aux autres méthodes pour le contrôle de l'absorption dans les cellules solaires photovoltaïques à couches ultraminces, mais aussi d'apporter de nouvelles pistes de réflexion pour préparer la suite de ce travail.

7.1 Synthèse et analyse des résultats

Nous avons choisi comme point de départ pour notre étude une cellule solaire à base de a-Si:H dont l'épaisseur de la couche active est de seulement 100nm. En l'absence de structures photoniques spécifiques, cette couche ultramine souffre d'une faible absorption (en particulier près du gap du matériau) limitant ainsi le rendement de la cellule.

Afin d'adresser ce problème, nous avons proposé de graver totalement cette couche pour former un CP et d'optimiser ses paramètres (période L et facteur de remplissage en air ff_{air}) afin d'augmenter la densité locale d'états photoniques aux grandes longueurs d'onde [1]. Les premières études réalisées par simulation optique ont montré que la structuration d'une couche de a-Si:H isolée en un CP1D membranaire permettait d'augmenter l'absorption intégrée de 38% en valeur relative pour des paramètres optimisés.

En analysant ce gain, nous avons démontré qu'il résultait de la combinaison de plusieurs mécanismes : aux faibles longueurs d'onde ($\lambda < 400\text{nm}$ environ), la nano-structuration induit un effet d'anti-reflet du fait de la diminution de l'indice effectif (champ électromagnétique concentré partiellement dans les trous du CP). Aux grandes longueurs d'onde ($\lambda > 550\text{nm}$ environ), des pics d'absorption supplémentaires apparaissent. Ceci est la conséquence du couplage de la lumière incidente avec les modes de Bloch lents du CP lorsque les conditions portant sur la symétrie et le facteur de qualité des modes sont réunies. Cette approche (forte perturbation dans la couche active) est donc différente d'une corrugation superficielle qui

favorise le couplage des ondes incidentes avec les modes quasi-guidés de la couche non-structurée sous-jacente. En particulier, la gravure profonde du CP offre davantage de latitude pour renforcer le couplage d'une onde incidente au voisinage de la normale tout en assurant une large ouverture de bande interdite et donc de faibles vitesses de groupes des modes du CP autour de Γ ($k_{\parallel}=0$).

En modélisant les propriétés optiques d'une membrane isolée supportant un mode unique via la théorie des modes couplés, nous avons montré que l'absorption intégrée était maximisée lorsque les pertes externes étaient supérieures aux pertes par absorption. De plus, sa valeur est directement liée à l'anisotropie de couplage du système. L'absorption obtenue à une longueur d'onde donnée dépend également de ces paramètres et est optimisée à la fréquence de résonance du mode dans les conditions de couplage critique (compensation des pertes externes et des pertes par absorption). Ainsi, lorsque cette membrane est symétrique verticalement, l'absorption est limitée à 50%. Les valeurs observées sur les spectres simulés sont supérieures à cette limite. Ceci s'explique par le caractère multi-mode de nos CP membranaires. En effet, lorsque la densité de modes adressables est suffisante, ces modes peuvent interagir et amener l'absorption au-delà de 50% sur une large gamme spectrale (jusqu'à une centaine de nanomètres). En particulier, il est possible d'atteindre une absorption totale en dégénéralant deux modes orthogonaux qui sont chacun dans leur condition de couplage critique [2].

La seconde partie de cette étude a consisté à étendre notre approche dans le cas de CP2D membranaires absorbants [3]. Pour ce faire, nous nous sommes restreint au cas d'un réseau carré de trous qui présente l'avantage d'être facilement réalisable par lithographie holographique. Les simulations optiques ont mis en avant les avantages de cette configuration par rapport au cas 1D, à savoir une insensibilité à la polarisation de la lumière en incidence normale et des gains en absorption intégrée plus importants (+17% en valeur absolue par rapport au CP1D membranaire isolé).

De ce fait, nous avons ensuite intégré cette structure dans une cellule solaire complète. Le choix des matériaux et des épaisseurs des couches (fixées pour cette étude) a été effectué en considérant les propriétés de transport des charges dans la cellule, les aspects « matériaux » telle que la diffusion de l'argent dans la couche active (nécessité d'introduire une barrière en ZnO suffisamment épaisse), et les propriétés optiques des couches (limitation de l'absorption

parasite, entre autres). Nous avons cherché à maximiser l'absorption de la cellule en étudiant différentes configurations grâce à la variation simultanée de la période et du facteur de remplissage en air du CP. Ce dernier est gravé dans la totalité des couches d'ITO et de a-Si :H. Comme l'absorption intégrée des CP2D membranaires est robuste vis-à-vis de l'angle d'incidence jusqu'à environ 60°, nous avons choisi de mener ce balayage de paramètre en fixant également l'angle d'incidence à 0°. Les gains en absorption intégrée s'élèvent alors jusqu'à 27%_{rel} pour la seule couche active par rapport à une cellule équivalente mais non structurée.

Il est à noter que ces simulations n'utilisent pas un algorithme d'optimisation. En principe, un maillage plus fin des paramètres pourrait conduire à une absorption intégrée plus élevée, mais la pertinence de cette démarche doit être confrontée aux incertitudes technologiques liées à la méthode de fabrication des nanostructures. Pour des questions de ressources de calcul et d'analyse des données, nous avons restreint le nombre de variables aux seuls paramètres géométriques du CP tout en assurant la faisabilité des structures simulées. A partir de la configuration retenue, il a été démontré qu'un ajustement de l'épaisseur de la couche de ZnO permettait d'augmenter l'absorption intégrée de 6,8% en valeur absolue en passant de 100nm à 30nm [4]. Cependant, une telle réduction doit être compatible avec les problèmes de diffusion de l'Ag. De même, une diminution de l'épaisseur de la couche d'ITO est envisageable mais fortement limitée par les contraintes électriques auxquelles est soumise cette couche. Pour ces raisons, si on désire ajouter des degrés de liberté pour la conception de ces cellules et pour une géométrie donnée (par exemple réseau 2D carré), il semble préférable de jouer tout d'abord sur la profondeur de gravure. A titre d'exemple, Bozzola et al. ont calculé une densité de courant de court-circuit maximale pour une gravure profonde mais non-totale d'un réseau 2D de trous dans une cellule basée sur une couche de a-Si :H de 300nm d'épaisseur [5]. Ce paramètre peut être ajusté après avoir sélectionné les valeurs de L et ff_{air} en procédant à des balayages successifs. Pour aller plus loin, il serait aussi intéressant de jouer sur l'épaisseur de la couche active. Comme notre travail repose sur une approche bas-coût, la figure de mérite qui permettrait de sélectionner la configuration finale devrait inclure la valeur maximale atteignable de J_{sc} (calculée en ne prenant en compte que l'absorption dans la couche intrinsèque) rapportée au coût « matériau » de la couche active (estimé en considérant l'épaisseur de la couche de a-Si :H).

En parallèle de ces études analytiques et numériques, des mesures optiques ont été effectuées par sphère intégrante et micro-réflexivité sur des échantillons d'environ 1cm^2 de surface pour valider expérimentalement les concepts avancés. La structuration des couches s'articule autour des étapes de lithographie holographique et de gravure ionique réactive dont les paramètres ont été optimisés de manière à obtenir les profils recherchés (période et facteur de remplissage en air du CP, rugosité des trous, verticalité des flancs de gravure, etc.) [6]. Dans un premier temps, des CP1D membranaires en a-Si :H d'environ 100nm d'épaisseur ont été caractérisés [7]. Les spectres mesurés ont mis en évidence un gain en absorption sur l'ensemble du spectre utile, conformément aux résultats de simulation. Dans un second temps, un réseau 2D de trous a été gravé dans la couche active d'un empilement complet. Les mesures indiquent que cette structuration augmente l'absorption aux faibles et aux grandes longueurs d'onde grâce aux effets d'AR et au couplage de la lumière avec les modes de Bloch lents du CP. Les simulations optiques donnent accès à l'allure générale des spectres d'absorption mais ces derniers s'écartent parfois des spectres expérimentaux. Cela s'explique notamment par l'incertitude sur les épaisseurs des couches et les indices optiques utilisés. A ce niveau, les simulations optiques restent un outil intéressant pour prévoir rapidement l'allure générale des spectres d'absorption, en particulier dans la seule couche active ce qui n'est pas accessible expérimentalement. Les mesures d'absorption réalisées à différents angles d'incidence ont conforté les calculs numériques quant à la robustesse de l'absorption intégrée jusqu'à des angles de 50° . Cette observation résulte du fait que nous exploitons les modes de Bloch lents de nos structures multi-modes. Enfin, les mesures optiques ont été utilisées pour caractériser la topographie des échantillons. Elles montrent la régularité des paramètres du CP sur l'ensemble de la surface structurée. Si on ajoute à cela la robustesse de l'absorption vis-à-vis des incertitudes sur certains paramètres tels que la période ou le diamètre des trous (avec ou sans distribution limitée en taille, voir résultats de simulation), il apparaît que nos structures s'accommodent des imperfections technologiques et sont compatibles avec une approche « large surface ».

L'impact des recombinaisons de surface (surfaces libres créées lors de la gravure du réseau de trous) a finalement été évalué sur la base d'un modèle de Shockley-Read-Hall pour une jonction *p-i-n* simple structurée comme un CP1D. Au préalable, le taux de génération des porteurs a été calculé en intégrant entre 300nm et 720nm en tout point de la jonction. En augmentant la vitesse des recombinaisons de surface, la densité de courant de court-circuit est peu perturbée alors que la tension en circuit ouvert diminue significativement [8]. En effet,

selon la polarisation de la jonction, les profils du champ électrique et de la concentration des porteurs à travers la jonction favorisent ou non le mécanisme de recombinaison de surface. La diminution progressive de V_{oc} provoque un abaissement du rendement qui devient notable pour une vitesse de recombinaison de surface supérieure à environ 10^3 cm/s. En dessous de cette valeur, le gain en rendement entre la jonction structurée et la référence plane est d'environ 1%. Ce chiffre pourrait être augmenté en structurant la jonction avec un réseau 2D carré de trous car cette configuration conduit à des gains en absorption plus importants, comme vu précédemment. Afin de compléter ces remarques, on peut rappeler que les résultats ont été obtenus en faisant un certain nombre de simplifications, c'est pourquoi il faut considérer la valeur de 10^3 cm/s comme un ordre de grandeur. Afin d'affiner cette limite, on pourrait par exemple considérer une distribution gaussienne pour simuler les défauts dans la bande interdite du a-Si :H. Les structures 2D étudiées présentant moins de surfaces libres que les configurations 1D, il est raisonnable de penser que la limite mentionnée ci-dessus est plus élevée pour un réseau carré de trous. La vérification de ce dernier point pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire. De plus, il serait intéressant de comparer cette limite pour différentes géométries (réseau carré, triangulaire ou hexagonal de trous) car des simulations optiques préliminaires [9] ont indiqué que ces configurations pouvaient conduire à des absorptions intégrées comparables après optimisation des paramètres alors qu'elles présentent des surfaces libres différentes. Ceci pourrait être à la base d'une étude approfondie sur l'influence du type de réseau 2D.

Dans le paragraphe suivant, nous allons revenir plus en détail sur le statut actuel de la filière technologique en soulignant les points qui restent à valider pour assurer l'intégration complète des CP dans les cellules solaires.

7.2 Statut de la filière technologique

Afin de fabriquer nos cellules solaires « photonisées », nous avons développé une filière technologique spécifique qui permet de structurer la couche active à partir d'un empilement complet de couches (ultra)minces.

Contrairement aux configurations où les différentes couches sont déposées sur un substrat structuré aléatoirement (substrats de type Asahi glass-U [10] généralement utilisés comme références), nos nanostructures pour la collection et le piégeage de la lumière sont gravées directement dans la couche de a-Si:H. La mise en place de cette approche est donc moins directe car les propriétés électriques de la cellule sont également modifiées lors des étapes de gravure. Les problèmes associés à cette technique sont une augmentation des recombinaisons de surface et une dégradation de la couche d'ITO en face avant car celle-ci est placée sous le masque dur de silice qui est retiré en cours de fabrication. Néanmoins, l'avantage de nos structures est qu'elles assurent un contrôle accru des propriétés optiques de la cellule. En effet, ces dernières sont déterminées par les paramètres du CP et sont donc facilement ajustables. A titre d'exemple, il est possible d'adapter les propriétés d'absorption de la cellule à CP en fonction de la source lumineuse utilisée, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications photovoltaïques non solaires (par exemple lorsque la source lumineuse est une DEL ou un tube fluorescent).

Nous avons choisi de réaliser la nano-structuration des couches en utilisant la lithographie holographique. Cette technique, qui dans notre cas permet de couvrir des surfaces de quelques cm^2 , a été optimisée de manière à transférer des réseaux 1D et 2D carré de trous dans une couche de résine. En modifiant ses paramètres, la lithographie holographique permet de jouer sur la période et le facteur de remplissage en air du CP ce qui en fait une méthode versatile et adaptée à ce genre d'étude. Les motifs ont ensuite été transférés jusque dans la couche active en utilisant la gravure ionique réactive. Pour cela, un procédé de gravure a été développé pour le a-Si:H afin d'obtenir les profils et les cinétiques de gravure recherchés. Ces étapes nous ont permis de structurer des empilements complets de couches qui, après caractérisation à l'aide d'une sphère intégrante, ont montré un gain significatif de l'absorption sur l'ensemble du spectre utile. Ainsi, l'aspect optique de notre approche est désormais validé.

Comme mentionné précédemment, la gravure par plasma induit des défauts dans les couches qui peuvent dégrader leurs propriétés électriques. En définissant un plot de résine de 4,5mmx4,5mm à la surface de nos échantillons (empilement complet de couches sans masque dur de silice), nous avons gravé localement les couches d'ITO et de a-Si :H afin de prendre les contacts de part et d'autre de la jonction. Les caractéristiques $I(V)$ résultantes, mesurées sous obscurité et sous illumination, sont généralement conformes au comportement escompté (à noter cependant la présence de résistances parallèles anormalement basses sur certains échantillons traduisant l'existence de courants de fuite). En revanche, nous avons observé une augmentation de la résistance série sur la caractéristique $I(V)$ à chaque fois que la couche d'ITO était exposée pendant une durée plus ou moins longue au plasma de CHF_3 lors du retrait du masque dur et cela, même en l'absence de CP. Ce problème est actuellement le point bloquant de la filière technologique et des alternatives sont étudiées pour conserver au mieux les propriétés électriques de l'ITO. Pour cette raison, nous considérons en ce moment le retrait du masque dur par voie humide. Dans un premier temps, l'objectif est de travailler sur un échantillon sans CP et de mesurer la caractéristique $I(V)$ après dépôt et retrait de la silice. Pour l'instant, mis à part les simulations opto-électriques, rien ne permet d'évaluer l'impact réel des recombinaisons de surfaces sur les flancs de gravure mais une étape de passivation de surface finale paraît d'ores et déjà incontournable pour le bon fonctionnement de nos cellules.

Pour compléter ce paragraphe, on peut mentionner la possibilité d'utiliser une filière technologique alternative qui se base sur la lithographie par nano-impression. Afin de développer cette autre voie de fabrication, un masque de nano-impression a été fabriqué au CEA-LETI. Il a permis de transférer les motifs de 52 cellules dans une couche de résine déposée sur un empilement complet de couches (ultra)minces. L'objectif de cette campagne de tests est de poursuivre la fabrication de nos cellules à partir de 2 cellules de références et de 50 cellules structurées représentant 25 configurations différentes et « optimisées » (en termes de périodes et de diamètre des trous). Les avantages propres à la lithographie par nano-impression sont une grande reproductibilité des motifs transférés dans la résine, le nombre important de configurations générées par test, et la possibilité d'isoler l'étape de gravure des zones à CP.

Enfin, les techniques de nano-structuration développées pour les cellules à base de a-Si :H ont été utilisées dans la cadre d'une collaboration avec l'IMEC afin d'intégrer des réseaux 1D et 2D carré sur la face avant de cellules en silicium monocristallin (c-Si) [11]. La motivation de cette étude provient de l'épaisseur réduite de la couche active (1 μ m seulement) qui requiert l'assistance de méthodes efficaces pour la collection et le piégeage de la lumière. En combinant une étape de lithographie holographique et des étapes de gravure par plasma, les réseaux 1D et 2D de trous ont été transférés sur une centaine de nanomètres dans la couche de c-Si, en recouvrant une surface de plusieurs cm². Après retrait du masque dur par voie humide et dépôt d'une couche d'ITO en face avant des cellules, des gains en absorption ont été mesurés sur l'ensemble du spectre utile par rapport aux cellules sans structuration (effet d'AR aux faibles longueurs d'onde et couplage aux modes de Bloch du CP entre environ 650nm et 1100nm). Récemment, des caractérisations électriques réalisées sur ces cellules ont montré que ces dernières étaient non seulement fonctionnelles, mais qu'elles présentaient aussi une densité de courant de court-circuit de 15mA/cm², soit environ 20% plus élevée que celle des cellules planes de référence.

Nous allons à présent discuter de structures plus prospectives permettant de prolonger les concepts utilisés. L'objectif n'est pas d'optimiser ces structures mais plutôt de mettre la lumière sur des effets qui pourront éventuellement faire l'objet d'études plus spécifiques par la suite. Nous aborderons tout d'abord le cas de structures hybrides intégrant des nanoparticules métalliques dans les trous d'un CP2D membranaire en a-Si :H. Nous introduirons ensuite une membrane structurée dans laquelle des défauts sont disposés de manière régulière. Cette dernière approche est différente de celle de Oskooi et al [12] car on ne cherche pas à « lisser » le spectre d'absorption grâce à un désordre de position sur l'ensemble des trous mais à créer de nouveaux pics d'absorption en perturbant périodiquement le réseau.

7.3 Perspectives

7.3.1 Structures hybrides CP / nanoparticules métalliques

L'intérêt de cette approche réside dans la possibilité de combiner les propriétés optiques de CP membranaires avec celles de nanoparticules métalliques supportant des plasmons de surface localisés. Les structures envisagées sont représentées sur la Figure 7.1. Il s'agit de nano-sphères (NS) métalliques, ici en Ag, placées dans les trous d'un CP2D membranaire en a-Si:H ayant une épaisseur de 100nm. Le diamètre de la NS (noté D), correspond exactement à celui du trou cylindrique du CP.

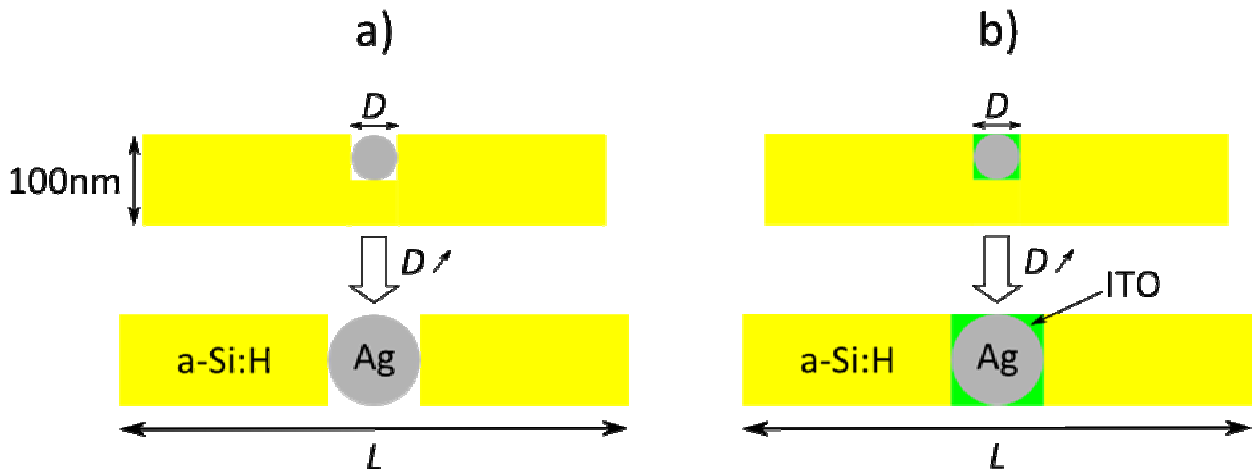


Figure 7.1 : Structures hybrides étudiées vues en coupe transverse. Les nanosphères d'Ag, situées dans les trous du CP2D membranaire, sont soit entourées d'air (a), soit intégrées dans une matrice d'ITO (b).

Les spectres d'absorption de la seule couche de a-Si:H et de la NS métallique sont alors calculés par FDTD en considérant plusieurs configurations. Plus précisément, la période L du CP et le diamètre de la NS ont été variés de 200nm à 400nm en 10 pas et de 10nm à 100nm en 5 pas, respectivement. On calcule également les spectres d'absorption des CP membranaires sans NS qui feront office de références. De plus, deux cas sont considérés : le trou du CP est rempli soit d'air, soit d'ITO. Le nombre de configurations étudiées a été fortement limité en raison des temps de calculs importants pour réaliser ces simulations 3D.

Comme le montre la Figure 7.2, on retrouve l'allure connue des spectres pour la couche de a-Si:H, c'est-à-dire une région dominée par les effets d'AR aux faibles longueurs d'onde, une

région modulée par les modes F-P autour de 500nm et finalement une zone caractérisée par la présence de pics d'absorption plus fins (pour $\lambda > 600\text{nm}$).

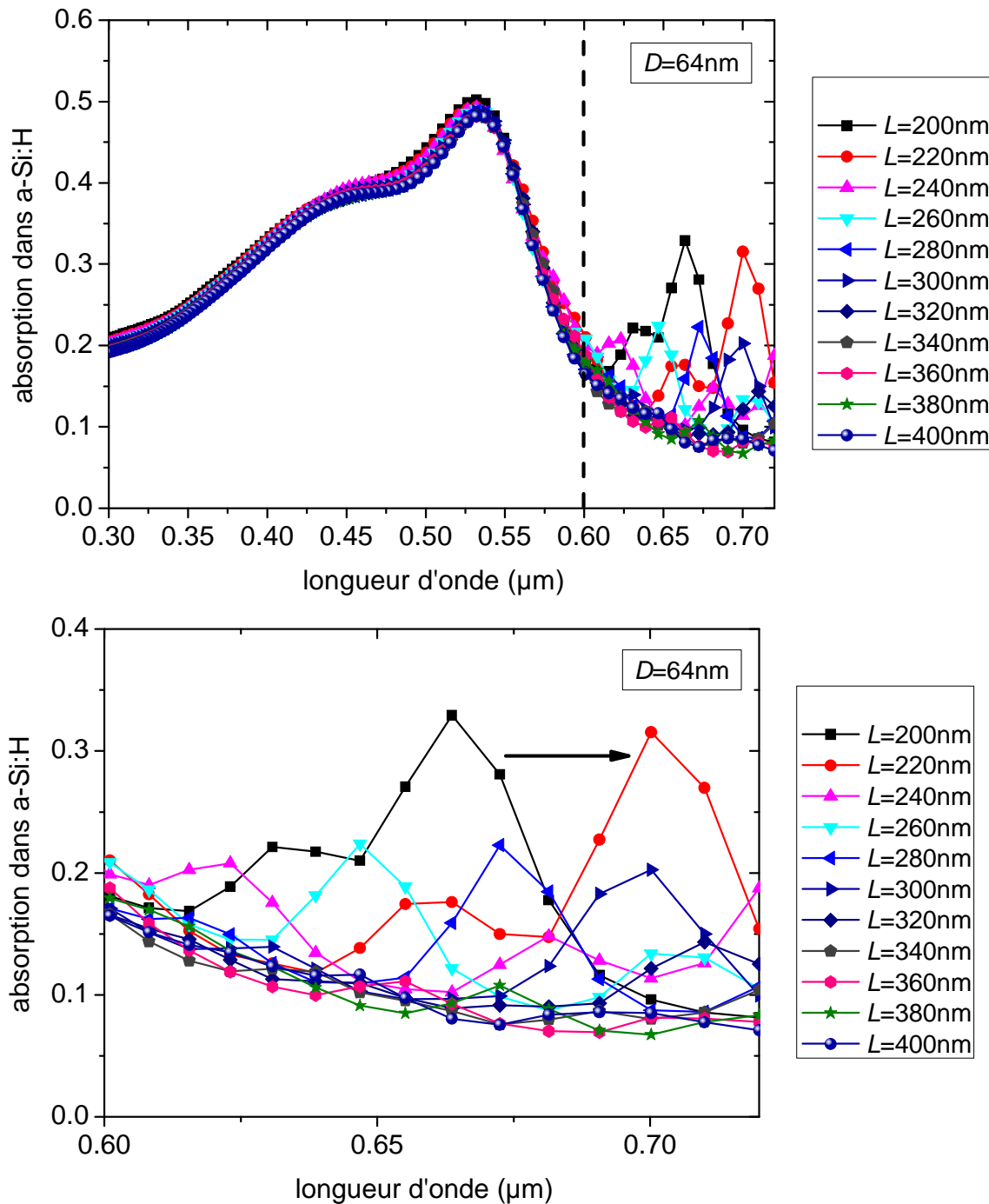


Figure 7.2 : Influence de la période sur le spectre d'absorption dans la couche de a-Si :H pour la configuration hybride (D fixé à 64nm). L'absorption est reportée sur l'ensemble du spectre utile (en haut) et pour les longueurs d'onde uniquement supérieures à 600nm (en bas).

Lorsque la période augmente, les pics d'absorption situés près du gap se décalent progressivement vers les grandes longueurs d'onde ce qui conduit à une forte diminution de

l'absorption intégrée pour $L > 220\text{nm}$ (on observe cela quel que soit le diamètre considéré). De ce fait, nous fixerons L à 200nm dans les exemples suivants.

Pour une période donnée, l'introduction de NS dans les trous du CP a peu d'effet sur les spectres d'absorption dans le a-Si :H lorsque $D < 30\text{nm}$. Cependant, la Figure 7.3 montre que les spectres de la configuration hybride sont fortement perturbés par rapport à la référence pour $D = 64\text{nm}$. L'augmentation de ce diamètre jusqu'au cas extrême où $D = 100\text{nm}$ (CP membranaire gravé sur toute son épaisseur) provoque une forte diminution de l'absorption aux faibles longueurs d'onde, ce qui est la conséquence directe d'une augmentation de la réflexion dans cette région spectrale. Ainsi, pour renforcer l'absorption au-delà de 600nm tout en limitant l'effet négatif des NS sur les propriétés d'AR de la structure, il apparaît qu'un diamètre autour d'environ 64nm est préférable.

En comparant les spectres de la structure hybride et de la référence pour cette configuration ($L = 200\text{nm}$ et $D = 64\text{nm}$), on remarque une augmentation significative de l'absorption pour $\lambda > 600\text{nm}$ sur la Figure 7.3, notamment grâce à la création d'un pic supplémentaire à environ 625nm (on n'observe qu'un léger épaulement des courbes pour les références). L'introduction d'ITO dans les trous du CP permet d'augmenter l'absorption en-dessous d'environ 500nm , et décale les pics situés près du gap du a-Si :H vers les faibles longueurs d'onde (cet effet est plus prononcé dans le cas des structures hybrides).

Sur la base de ces seules simulations, il n'est pas possible de mettre en évidence un effet de plasmon de surface localisé, car une allure similaire du spectre s'observe également pour une référence ayant un diamètre de trou plus important (par exemple $D = 82\text{nm}$, non représenté sur la Figure 7.3). Dans ce cas, les valeurs d'absorption sont néanmoins plus faibles que pour la structure hybride de période $L = 200\text{nm}$ et de diamètre $D = 64\text{nm}$. On interprète donc les pics d'absorption pour les NS comme la conséquence de la fuite du champ électromagnétique vers les nanoparticules (absorption parasite) plutôt que la signature d'une résonance plasmon. De plus, il faut rappeler que la référence correspond uniquement à la configuration hybride mais sans NS. Contrairement au CP2D membranaire présenté à la section 3.3, elle n'est pas optimisée, c'est pourquoi les gains en absorption observés sont à prendre avec précaution. En l'absence de simulations supplémentaires (balayage plus fin des paramètres, étude de l'influence de la forme de la nanoparticule et du matériau utilisé, influence de l'épaisseur de la couche de a-Si :H, etc.), la pertinence de cette approche reste encore à démontrer.

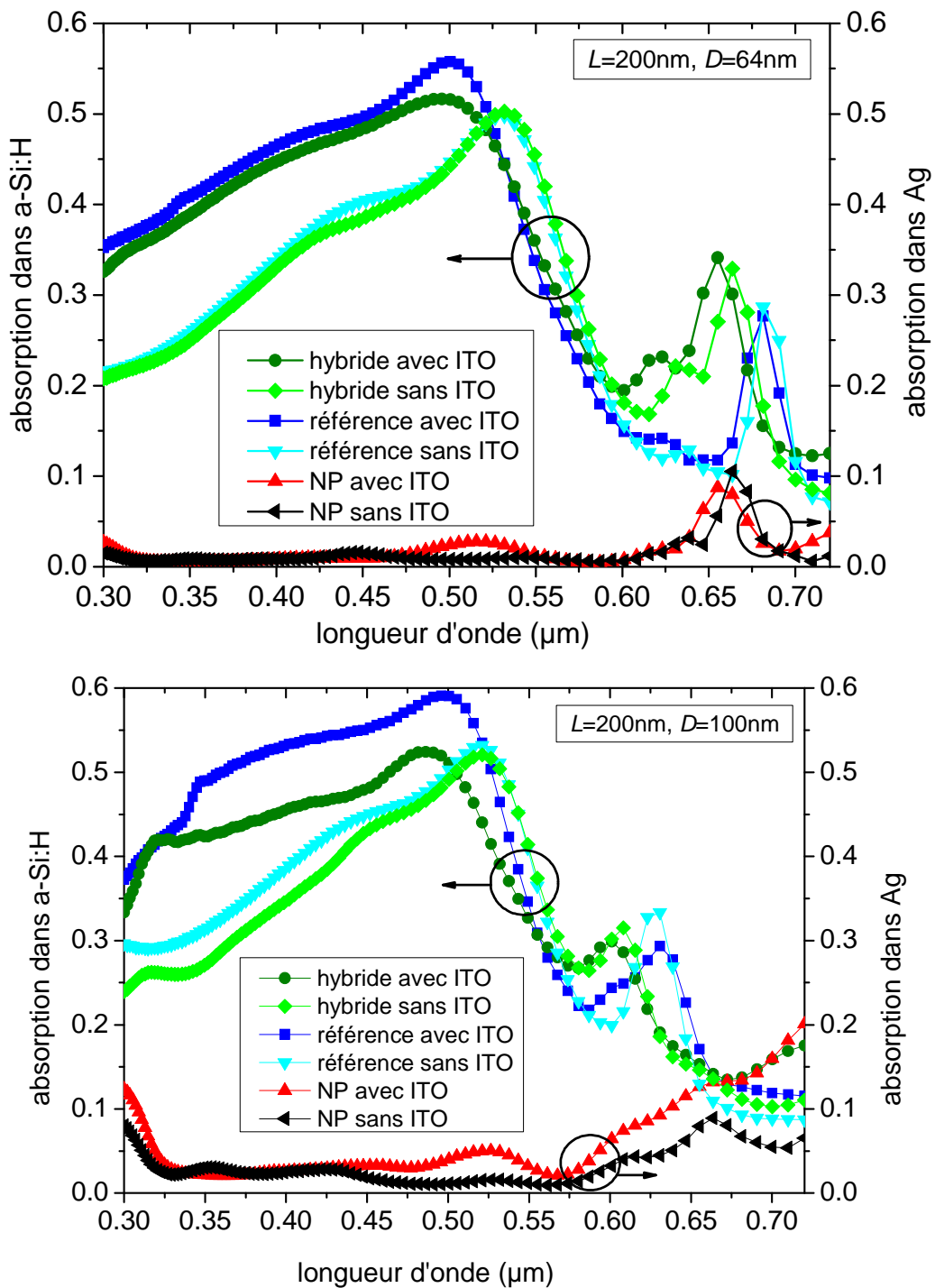


Figure 7.3 : Spectres d'absorption de la couche de a-Si :H (dans la configuration hybride ou pour la référence) et de la NS d'Ag, avec et sans ITO, calculés pour une période de 200nm. Le diamètre de la NS est soit de 64nm (en haut), soit de 100nm (en bas).

7.3.2 Introduction de défauts périodiques dans une structure ordonnée

Nous avons vu dans les sections précédentes que pour coupler efficacement un mode du CP membranaire avec une onde incidente, son facteur de qualité devait être proche du facteur de qualité critique qui est de quelques centaines près du gap du a-Si :H. Les modes possédant des facteurs de qualité trop élevés ($Q \gg Q_c$) ou trop faibles ($Q \approx 10$) ne permettent pas de créer des pics d'absorption supplémentaires du fait des conditions de couplage défavorables. Un moyen d'ajuster leur Q consiste à introduire une perturbation localisée dans le réseau périodique de trous. Ce point est illustré ci-dessous en changeant la période et/ou le facteur de remplissage en matériau d'un motif élémentaire tous les 3, 4 ou 5 plots (voir Figure 7.4). Cette étude est réalisée pour une polarisation TE et à partir du CP1D membranaire optimisé et sans perturbation décrit dans la section 3.3 ($L=0,45\mu\text{m}$ et $D/L=0,675$). Son absorption intégrée est d'environ 46% pour cette polarisation et servira de référence dans la suite. L'objectif est de montrer qu'il est possible d'adresser de nouveaux modes, et donc d'augmenter l'absorption, en créant des défauts bien définis en taille et en position dans le CP membranaire. Pour cela, on calcule l'absorption intégrée de la structure pour une incidence normale de la lumière en balayant à la fois L_1 et le rapport D_1/L_1 de $0,33\mu\text{m}$ à $0,59\mu\text{m}$ et de $0,465$ à $0,855$, respectivement.

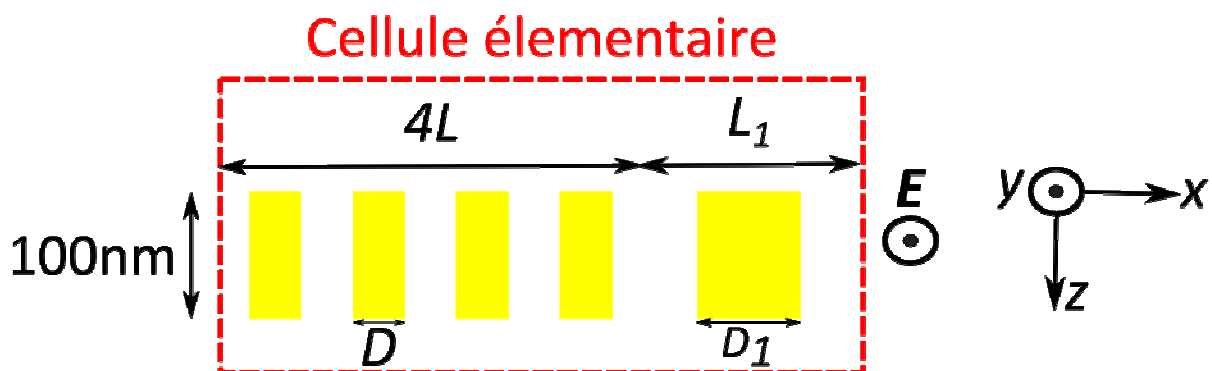


Figure 7.4 : Introduction d'une perturbation (période L_1 et largeur du plot de a-Si :H notée D_1) dans le CP1D membranaire, ici tous les 4 plots. Le champ électrique est parallèle aux fentes du CP1D (polarisation TE).

Les résultats de simulation ne font état d'aucune amélioration de l'absorption intégrée pour les paramètres étudiés lorsque la perturbation est introduite tous les 5 plots, alors qu'un gain

net est observé dans le cas où elle intervient tous les 3 ou 4 plots. L'absorption intégrée est représentée sur la Figure 7.5 pour ces deux dernières configurations en fonction de L_1 et D_1/L_1 .

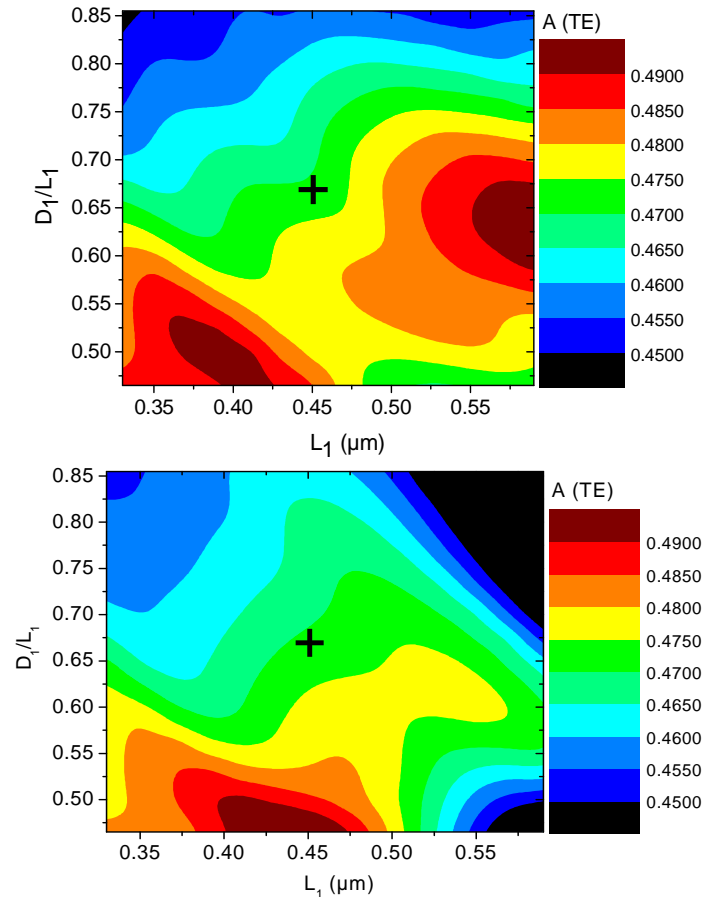


Figure 7.5 : Influence de L_1 et de D_1/L_1 sur l'absorption intégrée du CPID membranaire quand la perturbation est introduite tous les 3 plots (en haut) et tous les 4 plots (en bas). Les paramètres correspondant à la référence sont représentés par une croix.

Dans les deux cas, on observe une augmentation de l'absorption intégrée lorsqu'on diminue simultanément L_1 et D_1/L_1 . Une absorption intégrée maximale de 49,7% est obtenue en créant un défaut tous les 4 plots avec $L_1=0,43\mu\text{m}$ et $D_1/L_1=0,465$ (bas de la Figure 7.5). Un nouveau balayage de paramètres est effectué autour de ce maximum local. Les résultats sont reportés sur la Figure 7.6. Ces simulations conduisent à une absorption intégrée de 50,3% lorsque $L_1=0,46\mu\text{m}$ et $D_1/L_1=0,435$, soit un gain relatif d'environ +9% par rapport à la référence.

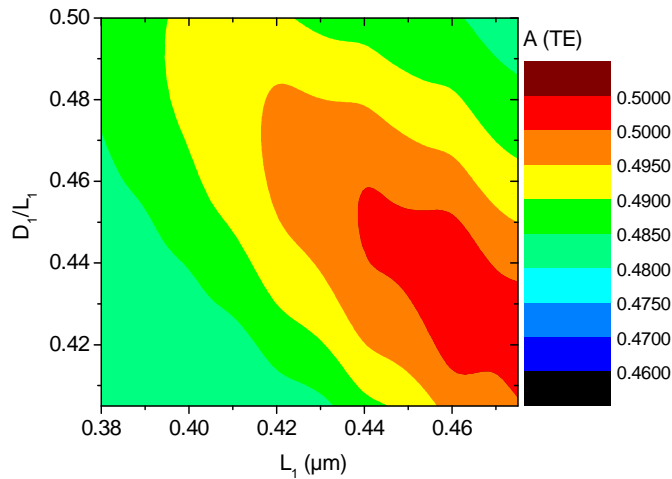


Figure 7.6 : Influence de L_1 et D_1/L_1 sur l'absorption intégrée du CP1D membranaire quand la perturbation est introduite tous les 4 plots (second balayage de paramètres).

Comme le montre la Figure 7.7, ce gain est principalement dû à la création d'un nouveau pic d'absorption d'environ 40% et centré à $\lambda=670\text{nm}$. Cette figure souligne la possibilité d'exploiter de nouvelles résonances près du gap du a-Si :H en introduisant un défaut dans le réseau de trous sans trop modifier le reste du spectre aux plus faibles longueurs d'onde (l'écart observé en-dessous de 400nm provient de la différence de la transmission et dans une moindre mesure de la réflexion entre les deux structures). Une augmentation de L_1 ou de D_1/L_1 à partir des paramètres « optimaux » s'accompagne d'un décalage du pic vers les plus grandes longueurs d'onde, ainsi qu'une baisse de la valeur de l'absorption au maximum du pic (non représenté sur la Figure 7.7).

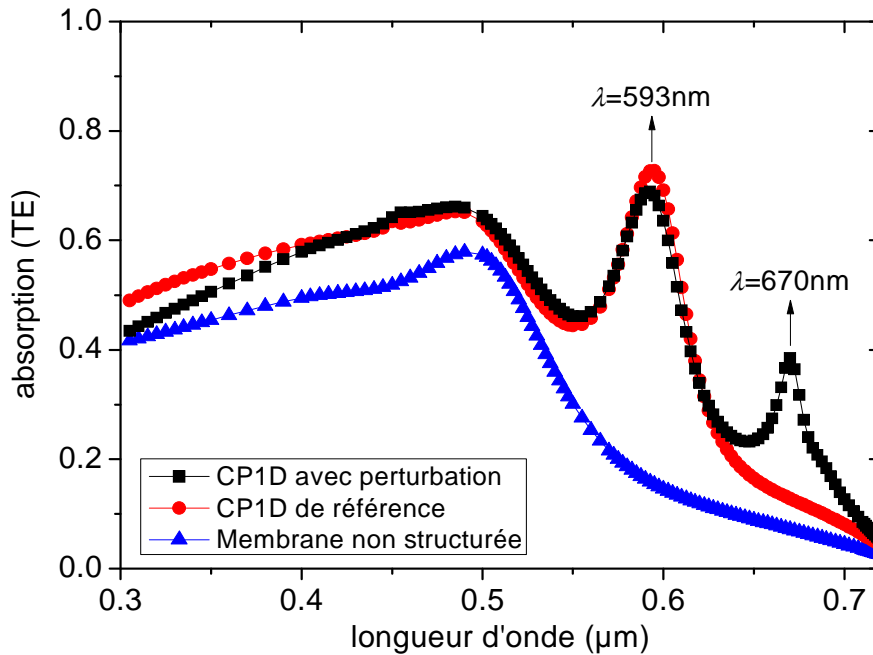


Figure 7.7 : Spectres d'absorption du CP1D membranaire de référence et du CP1D membranaire avec la perturbation ($L_I=0,46\mu\text{m}$ et $D_I/L_I=0,435$) en polarisation TE. Le spectre de la membrane non structurée est également reporté pour comparaison.

La Figure 7.8 illustre la répartition du champ électrique (en amplitude) dans le plan (xz) de la cellule élémentaire. Pour le pic d'absorption à $\lambda=593\text{nm}$, on voit que la symétrie du champ est la même entre la référence et le CP1D membranaire perturbé. La seule différence réside dans l'intensité du champ plus faible dans le plot correspondant à la perturbation ($D_I=0,2\mu\text{m}$), ce qui engendre une baisse de l'absorption de quelques pourcents pour cette configuration à cette longueur d'onde. La situation est inversée à $\lambda=670\text{nm}$ car le champ est concentré principalement dans le plot de largeur D_I . Le mode excité a un profil de champ électrique très différent : dans les plots de largeur D , il rappelle celui de modes antisymétriques, qui ne se couplent pas à une onde plane en incidence normale, alors que dans le plot de largeur D_I , il est symétrique. Ainsi, l'intégrale de recouvrement entre le champ du mode et celui de l'onde plane, et donc leur couplage, ne sont pas nuls mais plus faibles que pour le mode à $\lambda=593\text{nm}$, et même modulables par la fréquence du défaut. Ce point corrobore le résultat précédent, c'est-à-dire l'absence de pic d'absorption pour un défaut tous les 5 plots. En effet, dans ce cas, le couplage est sans doute trop faible pour satisfaire la condition de couplage critique.

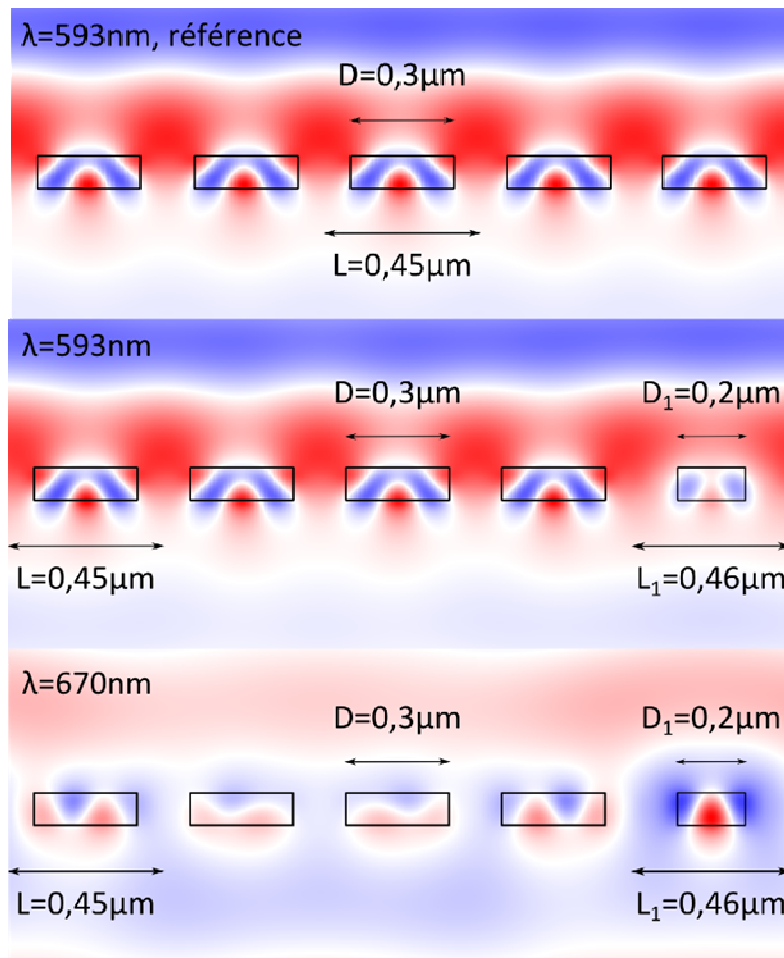


Figure 7.8 : Cartographie de l'amplitude du champ électrique (normalisée par rapport à la source) dans la cellule élémentaire de la référence et du CP1D membranaire perturbé pour $\lambda=593\text{nm}$ (haut et centre) et $\lambda=670\text{nm}$ (bas). On considère une polarisation TE.

Finalement, l'influence de l'angle d'incidence a été étudiée en comparant les absorptions intégrées de la membrane non structurée, du CP1D membranaire de référence et du CP1D membranaire avec perturbation. Les résultats rassemblés sur la Figure 7.9 indiquent que le gain absolu en absorption est maximal pour $\alpha=0^\circ$ et reste positif quel que soit l'angle d'incidence considéré (par rapport à la membrane non structurée et au CP1D membranaire de référence). Pour, $\alpha>40^\circ$, cela s'explique par une augmentation générale de l'absorption entre 500nm et 720nm.

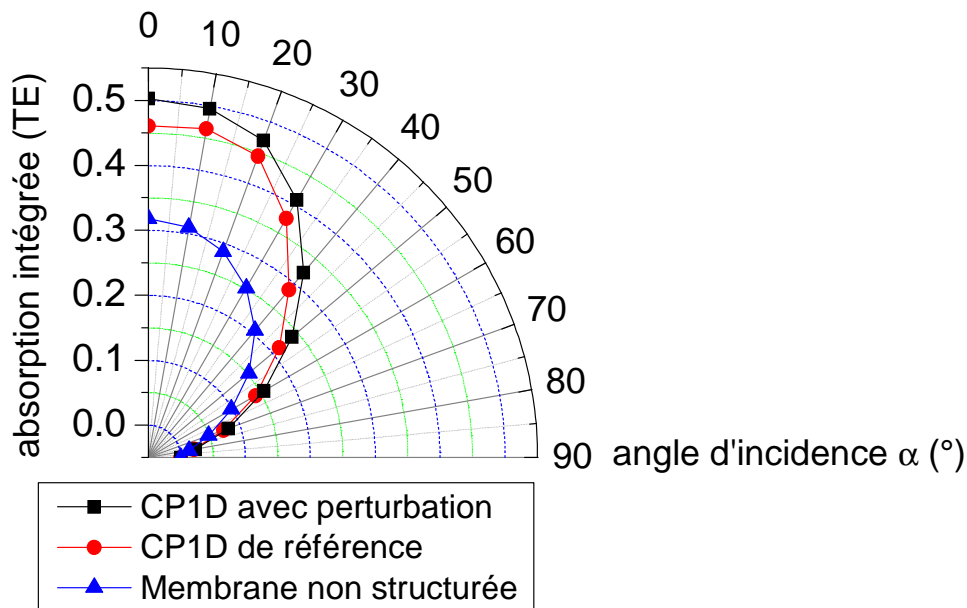


Figure 7.9 : Influence de l'angle d'incidence sur les absorptions intégrées de la membrane non structurée, du CP1D membranaire de référence et du CP1D membranaire avec perturbation.

Pour conclure, nous venons de voir comment les CP membranaires absorbants présentés dans cette thèse pouvaient être complexifiés afin de renforcer l'absorption près du gap du matériau actif. En introduisant périodiquement une perturbation (changement du facteur de remplissage et/ou de la période) dans le réseau de trous et pour une configuration bien choisie, il est possible de modifier la symétrie du champ dans la structure et de jouer sur le facteur de qualité du mode afin de favoriser son couplage avec une onde incidente. Dans l'exemple ci-dessus, la création d'un pic d'absorption supplémentaire donne lieu à un gain en absorption de quelques pourcents en incidence normale en considérant une polarisation donnée. Pour aller plus loin dans ce concept, il convient d'analyser plus spécifiquement les conditions pour lesquelles un nouveau pic d'absorption apparaît (par exemple en quantifiant ΔQ avant et après perturbation), de viser la création simultanée de plusieurs pics d'absorption, et d'étendre cette approche aux CP2D membranaires.

7.4 Bibliographie

- [1] Yeonsang Park, Emmanuel Drouard, Ounsi El Daif, Xavier Letartre, Pierre Viktorovitch, Alain Fave, Anne Kaminski, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal.

Absorption enhancement using photonic crystals for silicon thin film solar cells. *Optics Express*, 17:14312–14321, 2009.

[2] Romain Peretti, Guillaume Gomard, Christian Seassal, Xavier Letartre and Emmanuel Drouard. Modal approach for tailoring the absorption in a photonic crystal membrane. *Journal of Applied Physics*, 111:123114–1 – 123114–7, 2012.

[3] Guillaume Gomard, Emmanuel Drouard, Xavier Letartre, Xianqin Meng, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Enric Garcia-Caurel, and Christian Seassal. Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108:123102, 2010.

[4] Guillaume Gomard, Xianqin Meng, Emmanuel Drouard, Khalil El Hajjam, Emmanuel Gerelli, Romain Peretti, Alain Fave, Regis Orobtcouk, Mustapha Lemiti, and Christian Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14:024011, 2012.

[5] Angelo Bozzola, Marco Liscidini, and Lucio Claudio Andreani. Photonic light-trapping versus lambertian limits in thin film silicon solar cells with 1D and 2D periodic patterns. *Optics Express*, 20:A224–A244, 2012.

[6] Xianqin Meng, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Regis Orobtcouk, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Alexei Abramov, Pere Roca i Cabarrocas, and Christian Seassal. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1:S32 – S38, 2011.

[7] Ounsi El Daif, Emmanuel Drouard, Guillaume Gomard, Anne Kaminski, Alain Fave, Mustapha Lemiti, Sungmo Ahn, Sihan Kim, Pere Roca i Cabarrocas, Heonsu Jeon, and Christian Seassal. Absorbing one-dimensional planar photonic crystal for amorphous silicon solar cell. *Optics Express*, 18(S3):A293–A299, 2010.

[8] K. El Hajjam, G. Gomard, E. Drouard, C. Seassal and A. Fave. Surface recombination effects on photonic crystal assisted a-Si:H thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, (soumis), 2012.

[9] X. Meng. *Conception et réalisation de cristaux photoniques et de réseaux de diffraction pour les cellules photovoltaïques silicium en couches ultra-minces*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2012.

[10] Y. Wakayama Y. Hayashi K. Adachi K. Sato, Y. Gotoh and N. Nishimura. Rep. res. lab.: Asahi glass co. ltd. 42:129, 1992.

- [11] Xianqin Meng, Valerie Depauw, Guillaume Gomard, Ounsi El Daif, Christos Trompoukis, Emmanuel Drouard, Cecile Jamois, Alain Fave, Frederic Dross, Ivan Gordon, and Christian Seassal. Design, fabrication and optical characterization of photonic crystal assisted thin film monocrystalline-silicon solar cells. *Optics Express*, 20(S4):A465–A475, 2012
- [12] Ardavan Oskooi, Pedro A. Favuzzi, Yoshinori Tanaka, Hiroaki Shigeta, Yoichi Kawakami, and Susumu Noda. Partially disordered photonic-crystal thin films for enhanced and robust photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 100(18):181110, 2012.

8 Conclusion générale

Afin de converger vers la parité réseau et de faciliter l'intégration des cellules solaires photovoltaïques dans notre environnement, des absorbeurs en couches minces ont été développés, donnant naissance aux cellules dites de 2^{ème} génération. Aujourd'hui, cet effort de réduction des coûts se poursuit, ce qui se traduit notamment par un amincissement des couches actives. Le rendement de ces cellules ultraminces souffre néanmoins de la faible absorption de la lumière, en particulier pour les longueurs d'onde situées près du gap du matériau absorbant considéré. Cette problématique est au cœur de l'étude présentée dans ce manuscrit de thèse.

Pour favoriser le piégeage de la lumière tout en augmentant sa collection, nous nous sommes proposé de structurer une couche active ultramince comme un CP membranaire. Une couche en a-Si :H de 100nm d'épaisseur a été retenue pour valider cette approche. Notre démarche a consisté à étudier les propriétés optiques de CP membranaires isolés, pour ensuite se concentrer sur leur intégration dans une cellule solaire complète.

Des simulations optiques réalisées sur une couche ultramince supposée suspendue dans l'air ont montré que sa structuration en un CP membranaire conduisait à une augmentation significative de l'absorption intégrée, à condition que les paramètres géométriques du CP (période, facteur de remplissage) soient optimisés. De plus, ces résultats ont indiqué que les gains obtenus pour un réseau 2D carré de trous (+91%) étaient supérieurs à ceux calculés pour une configuration 1D (+38%), la référence étant une couche similaire mais plane. Ainsi, pour la suite de notre étude, nous avons décidé de travailler sur ces configurations 2D qui, de plus, présentent l'avantage d'être insensibles à la polarisation de la lumière en incidence normale.

L'augmentation de l'absorption dans ces structures a ensuite été interprétée sur la base de spectres d'absorption simulés et d'un modèle analytique fondé sur la théorie des modes couplés. Tout d'abord, nous avons mis en évidence un effet d'anti-reflet aux faibles longueurs d'onde grâce à la nano-structuration de la couche absorbante. Nous avons également montré que la lumière incidente pouvait se coupler aux modes de Bloch lents du CP si les conditions

portant sur la symétrie et le facteur de qualité (déterminé par les paramètres du CP) de ces modes étaient réunies. Dans ce cas, des pics d'absorption supplémentaires apparaissent près du gap du a-Si :H et peuvent atteindre des valeurs élevées grâce à l'interaction entre ces modes. Enfin, les simulations optiques ont souligné la robustesse de l'absorption intégrée à l'égard de l'angle d'incidence de la lumière. Cela s'explique par le caractère multi-mode de nos structures et par la stabilité des modes de Bloch lents en fonction de la composante parallèle du vecteur d'onde.

Nous avons ensuite proposé un design de cellule solaire complète pour lequel un réseau 2D carré de trous est gravé jusque dans la couche active ultramince. Celui-ci a été sélectionné en faisant varier les paramètres du CP afin de maximiser l'absorption intégrée dans la couche de a-Si :H. Cette dernière atteint environ 66% pour la cellule « photonisée », contre seulement 52% pour la cellule planaire de référence. Cette caractéristique, c'est-à-dire la possibilité de contrôler le comportement optique de la cellule en ajustant les paramètres du CP, constitue un des avantages de notre approche. En outre, il apparaît que l'absorption intégrée de la cellule structurée est robuste vis-à-vis de l'angle d'incidence et des écarts des paramètres géométriques principaux du CP (période et diamètre des trous, entre autres) par rapport à la configuration optimale calculée par simulation. Ces résultats tendent à démontrer que notre design est compatible avec une approche « large surface », qui est un des leviers pour abaisser les coûts de fabrication.

Afin de réaliser ces cellules, un procédé de nano-structuration a été développé en combinant une étape de lithographie holographique et une autre de gravure par plasma. Un procédé de gravure spécifique a été étudié pour transférer le réseau de trou dans la couche de a-Si :H avec un bon contrôle des différents paramètres. De cette manière, nous avons introduit un réseau 2D de trous possédant les paramètres visés sur une surface d'environ 1cm^2 dans plusieurs empilements complets de couches. Ces derniers ont été caractérisés optiquement par sphère intégrante. Les spectres expérimentaux ont démontré un gain en absorption sur quasiment tout l'intervalle de longueurs d'onde considéré par rapport à un empilement de couches planes, une robustesse de l'absorption intégrée vis-à-vis de l'angle d'incidence de la lumière et l'homogénéité suffisante des paramètres du CP à la surface des échantillons.

Une filière technologique complète a été établie autour de ce procédé de nano-structuration. L'enchaînement et la nature des étapes résultent d'un choix effectué pour préserver au mieux

les propriétés des matériaux lors de la gravure des couches. En l'état actuel des choses, seules les simulations opto-électriques réalisées sur des jonctions structurées 1D en a-Si :H donnent une idée de l'influence des recombinaisons de surface au niveau des flancs de gravure sur les propriétés électriques de la cellule. Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la vitesse de recombinaison de surface (SRV) induit une diminution de V_{oc} (J_{sc} étant peu perturbée), mais que l'impact sur le rendement ne devrait pas être significatif lorsque $SRV < 10^3 \text{ cm/s}$ (ordre de grandeur uniquement). Ce dernier point sera au centre des prochaines études expérimentales.

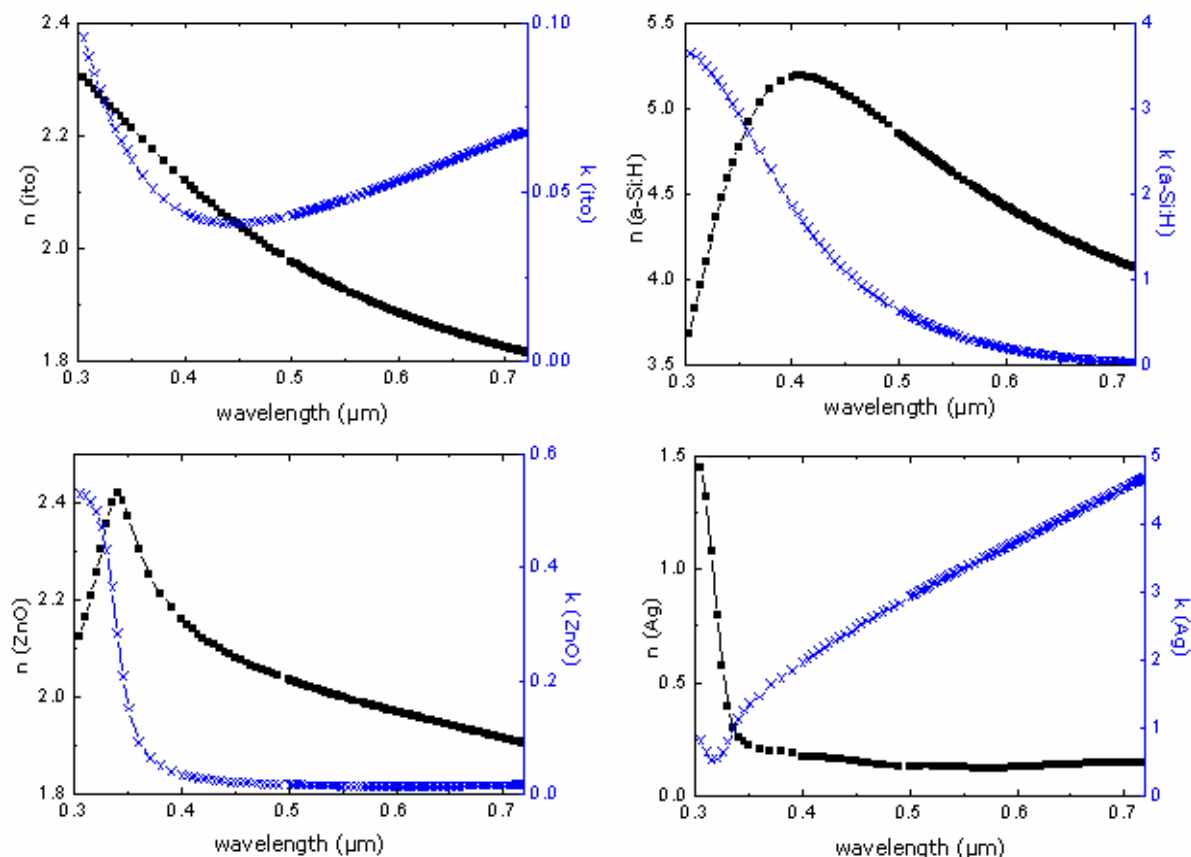
Pour améliorer la reproductibilité de nos échantillons et relâcher les contraintes liées à la gravure du CP dans la couche active, nous avons également considéré une seconde filière technologique basée sur la lithographie par nano-impression. Un masque a été fabriqué à cette occasion et permet le transfert simultané d'une cinquantaine de configurations optimisées par simulation optique. La mise en place de cette voie de fabrication alternative devrait faciliter l'optimisation de la fabrication des cellules solaires « photonisées ».

Une première suite de ce travail de thèse consistera à adapter cette approche pour des cellules photovoltaïques à base de a-Si :H exploitant des sources lumineuses autres que le soleil. Comme mentionné précédemment, l'ajustement des paramètres du CP permet de contrôler ses propriétés d'AR et l'absorption aux grandes longueurs d'onde en recouvrant une large gamme d'angles d'incidence. Nous utiliserons cette propriété pour optimiser l'absorption de la lumière de sources d'intérieur (photovoltaïque « indoor »). En parallèle, notre activité se poursuivra pour la filière c-Si à couche ultramince ($1 \mu\text{m}$). L'objectif à court terme est d'optimiser expérimentalement les gains en rendement obtenus en intégrant un réseau 2D carré de trous sur la face avant de ces cellules. Ces résultats serviront de base aux prochaines études qui viseront à introduire des structures plus complexes, comme des doubles réseaux sur les faces avant et arrière de la cellule, afin d'optimiser simultanément la collection et le piégeage de la lumière.

9 Annexes

9.1 Indices optiques des matériaux utilisés

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k ont été mesurés par ellipsométrie pour l'ITO, le a-Si:H et le ZnO. Les indices optiques de l'Ag sont extraits de [1] et ont été extrapolés pour couvrir l'ensemble des longueurs d'onde situées entre 300nm et 720nm avec le même pas $\Delta\lambda$ que pour les autres matériaux. Sauf indication contraire, ces courbes de dispersion ont été prises en compte pour simuler les différentes structures. Les indices (n,k) du a-Si:H ont été utilisés pour simuler à la fois la couche intrinsèque et les couches dopées de la couche active (approximation). De plus, il est à noter que les indices optiques de l'ITO sont fortement dépendants des conditions de dépôt pour chaque échantillon, ce qui peut introduire des différences supplémentaires entre les spectres mesurés et les spectres simulés.



[1] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier, 1997.

9.2 Production scientifique

9.2.1 Publications dans des revues internationales à comité de lecture

2010

O. El Daif, E. Drouard, G. Gomard, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, S. Ahn, S. Kim, P. Roca i Cabarrocas, H. Jeon, and C. Seassal. Absorbing one-dimensional planar photonic crystal for amorphous silicon solar cell. *Optics Express*, 18(S3):A293–A299, 2010.

G. Gomard, E. Drouard, X. Letartre, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia-Caurel and C. Seassal. Two-dimensional photonic crystal for absorption enhancement in hydrogenated amorphous silicon thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108:123102, 2010.

2011

X. Meng, G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, R. Orobtschouk, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, A. Abramov, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal. Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, Supplement 1:S32 – S38, 2011.

T. Kampfe, S. Tonchev; G. Gomard, C. Seassal and O. Parriaux. Hydrogenated amorphous silicon microstructuring for 0th-order polarization elements at 1.0–1.1 μm wavelength. *Photonics Journal, IEEE*, 3:1142 – 1148, 2011.

2012

G. Gomard, X. Meng, E. Drouard, K. El Hajjam, E. Gerelli, R. Peretti, A. Fave, R. Orobtschouk, M. Lemiti, and C. Seassal. Light harvesting by planar photonic crystals in solar cells: the case of amorphous silicon. *Journal of Optics*, 14(2):024011, 2012.

R. Peretti, G. Gomard, C. Seassal, X. Letartre and E. Drouard. Modal approach for tailoring the absorption in a photonic crystal membrane. *Journal of applied physics*, 111:123114–1 – 123114–7, 2012.

X. Meng, V. Depauw, G. Gomard, O. El Daif, C. Trompoukis, E. Drouard, C. Jamois, A. Fave, F. Dross, I. Gordon and C. Seassal. Design, fabrication and optical characterization of photonic crystal assisted thin film monocrystalline-silicon solar cells. *Optics Express*, 20(S4):A465–A475, Jul 2012.

X. Meng, E. Drouard., G. Gomard, R. Peretti, A. Fave, C. Seassal. Combined front and back diffraction gratings for broad band light trapping in thin film solar cell. *Optics Express*, accepted, 2012.

E. Drouard C. Seassal A. Fave K. El Hajjam, G. Gomard. Surface recombination effects on photonic crystal assisted a-si:h thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, (soumis), 2012.

9.2.2 Publications dans des actes de conférences

2009

O. El Daif, E. Drouard, G. Gomard, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, Y. Park, X. Letartre, P. Viktorovitch, S. Ahn, H. Jeon and C. Seassal. Photonic crystal enhanced absorption of amorphous silicon for solar cells. *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 548–552, 2009.

2010

G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia-Caurel, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal. Design and fabrication of photonic crystal thin film photovoltaic cells., *Proc. of SPIE Photonics for Solar Energy Systems III*, 7725:77250M, 2010.

O. El Daif, E. Drouard, G. Gomard, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia Cavrel, P. Roca i Cabarrocas, S. Ahn, H. Jeon and C. Seassal. Absorbing photonic crystals for thin film photovoltaics. *Proc. of SPIE Photonic Crystal Materials and Devices IX*, 7713(1):771308, 2010.

2011

X. Meng, V. Depauw, G. Gomard, O. El Daif, C. Trompoukis, E. Drouard, A. Fave, F. Dross, I. Gordon and C. Seassal. Design and fabrication of photonic crystals in epitaxial-free silicon for ultrathin solar cells. *Display, Solid-State Lighting, Photovoltaics, and Optoelectronics in Energy III*, 8312:831207, 2011.

2012

R. Peretti, G. Gomard, C. Seassal, X. Letartre, and E. Drouard. Tailoring the absorption in a photonic crystal membrane: a modal approach. *Proc. of SPIE*, volume 8425, page 84250Q, 2012.

X. Meng, V. Depauw, G. Gomard, O. El Daif, C. Trompoukis, E. Drouard, C. Jamois, A. Fave, F. Dross, I. Gordon and C. Seassal. Absorbing photonic crystals for mono-crystalline silicon thin film solar cells. *Proc. of SPIE*, volume 8425, page 84250R. SPIE, 2012.

9.2.3 Conférences sans actes, présentation orale

2010

G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia-Cavrel, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal, “Design and fabrication of photonic crystal thin film photovoltaic cells”, Rencontres thématiques GT2 – Micro, nano-structures et dispositifs de l’optique aux micro-ondes, Lille, France, 11-12 Mai 2010.

G. Gomard, E. Drouard, O. El Daif, X. Meng, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti and C. Seassal, “Design and simulation of 2D photonic crystal thin-film photovoltaic cells”, 25th

European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion), Valencia, Espagne, 6-9 Septembre 2010.

G. Gomard, X. Meng, E. Drouard, O. El Daif, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal, "Absorption enhancement in 2D photonic crystal-assisted thin-film solar cells", 3rd International Forum on Multidisciplinary Education and Research for Energy Science, Ishigaki island, Okinawa, Japon, 9-14 Décembre 2010.

2011

G. Gomard, X. Meng, E. Drouard, O. El Daif, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal, "Cristaux photoniques pour les cellules solaires en couches minces", Organized by FédEsol (Fédération de Recherche sur l'Energie Solaire), Lyon, France, 4-5 Avril 2011.

G. Gomard, X. Meng, E. Drouard, O. El Daif, R. Orobtschouk, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, P. Roca i Cabarrocas, D. Daineka and C. Seassal, "Fabrication and experimental investigation of 2D photonic crystal thin film photovoltaic cells", 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Allemagne, 5-9 September 2011.

9.2.4 Communications par affiche

2010

G. Gomard, O. El Daif, X. Meng, E. Drouard, Y. Park, A. Fave, A. Kaminski, M. Lemiti, X. Letartre, P. Viktorovitch and C. Seassal, "Cristaux photoniques en silicium amorphe: Application aux cellules solaires photovoltaïques", Journées Nanosciences et Industrie, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France, 25-26 Mars 2010.

G. Gomard, X. Meng, O. El Daif, E. Drouard, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, E. Garcia-Cauel, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal, "Fabrication and characterization of photonic crystal amorphous silicon photovoltaic cells", Workshop on Photonics, Near field optics,

Waves and Imaging (Disordered/Random Optical Media), Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France, 18-19 Novembre 2010.

X.Meng, G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, A. Kaminski, A. Fave, P. Roca i Cabarrocas and C. Seassal, "Design and fabrication of photonic crystal thin film photovoltaic cells", The International Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, France, 27-28 Mai 2010.

2012

G. Gomard, K. El Hajjam, E. Drouard, A. Fave and C. Seassal, "Influence of surface defects on the performance of photonic crystal assisted solar cells", The International Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, France, 6-8 Juin 2012.

G. Gomard, K. El Hajjam, E. Drouard, A. Fave and C. Seassal, "Photonic crystal assisted solar cells: Influence of the surface defects on their electrical properties ", 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Francfort, Allemagne, 24-28 September 2012.

10 Résumé

La technologie photovoltaïque se caractérise par sa capacité à réduire constamment le coût de l'électricité délivrée, notamment grâce aux innovations technologiques. Un pas important a été franchi dans ce sens grâce à la mise en place d'une filière utilisant des couches minces, réduisant significativement la quantité de matériau actif nécessaire. Aujourd'hui, ces efforts se poursuivent et des couches semi-conductrices ultraminces voient le jour. Du fait de leur faible épaisseur, ces couches souffrent d'une faible absorption de la lumière, ce qui limite le rendement de conversion des cellules.

Pour répondre à ce problème, les concepts issus de la nano-photonique peuvent être employés afin de contrôler la lumière à l'échelle des longueurs d'onde mises en jeu. Dans ce contexte, nous proposons de structurer la couche active des cellules solaires en cristal photonique (CP) absorbant. Cette nano-structure périodique assure simultanément une collection efficace de la lumière aux faibles longueurs d'onde et un piégeage des photons dans la couche active (ici en silicium amorphe hydrogéné) pour les longueurs d'onde situées près de la bande interdite du matériau absorbant.

Dans le cadre de cette étude, des simulations optiques ont été utilisées de manière à optimiser les paramètres du CP, engendrant ainsi une augmentation de l'absorption de plus de 27% dans la couche active sur l'ensemble du spectre utile, et à établir des règles de design en vue de la fabrication des cellules structurées. Les principes physiques régissant leurs propriétés optiques ont été identifiés à partir d'une description analytique du système. Des mesures optiques, réalisées sur les échantillons structurés, ont conforté les résultats de simulation et mis en évidence la robustesse de l'absorption de la cellule à l'égard de l'angle d'incidence de la lumière et des imperfections technologiques. Des simulations opto-électriques complémentaires ont démontré qu'une augmentation du rendement de conversion est réalisable, à condition d'introduire une étape de passivation de surface appropriée dans le procédé de fabrication de ces cellules.

Mots-clés : Cellules solaires photovoltaïques, cristaux photoniques, nano-photonique, piégeage de la lumière.

The photovoltaic technology is pursuing its constant effort for lowering the price of the electricity delivered, notably thanks to the technological innovations. The use of thin-films based solar cells was an important step towards that direction since it enabled to decrease the amount of active material needed. Recently, ultrathin semi-conductor layers have emerged. Due to their limited thickness, those layers are suffering from a weak absorption of the incoming light which degrades the conversion yield of the resulting cells.

To tackle this issue, nano-phonic concepts may offer well-suited solutions to handle the light at the wavelength scale. In this context, we propose to pattern the active layer of solar cells as an absorbing photonic crystal (PC). This periodical nano-structure ensures simultaneously an efficient collection of the light at low wavelengths, together with an appropriate method for trapping photons inside the active layer for the wavelengths close to the material bandgap, which in our case consists in hydrogenated amorphous silicon.

In the framework of this study, optical simulations were used to optimize the PC parameters so as to provide a significant (+27% in the sole active layer) absorption increase over the whole spectrum considered and guidelines for the fabrication of the patterned cells. The physics principles ruling their optical properties were identified out of an analytical description of the system. Optical measurements carried on the patterned samples confirmed the simulation results and highlighted the robustness of the overall absorption with regards to the angle of incidence of the light and technological imperfections. In addition, opto-electrical simulations revealed that an increase of the conversion yield can be expected, provided that an appropriated surface passivation step is introduced in the fabrication process.

Keywords: Photovoltaic solar cells, photonic crystals, nano-phonic, light trapping.
