

## RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

---

### INTRODUCTION

Un des plus grands défis posés actuellement est de trouver comment subvenir aux besoins croissants en énergie dus d'une part à la croissance démographique globale et d'autre part, au développement des pays émergents. Le marché énergétique actuel est dominé par les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) qui représentent plus de 80 % de la production d'énergie en 2012. Ce système est cependant menacé. Les ressources limitées en énergies fossiles et le changement climatique dû aux émissions de gaz à effets de serre rendent nécessaire la réorganisation du marché énergétique. Les énergies renouvelables et en particulier, le solaire photovoltaïque, sont des alternatives prometteuses aux énergies fossiles. Elles permettent l'accès à une source d'énergie abondante, sûre et propre. Malgré la découverte de l'effet photoélectrique, c'est-à-dire la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, par Edmond Becquerel en 1839, il a fallu attendre les crises pétrolières des années 1970 pour qu'une utilisation à large échelle de l'énergie photovoltaïque soit envisagée. Cependant, les investissements dans le solaire photovoltaïque connaissent une croissance importante depuis 10 ans, jusqu'à représenter plus de la moitié des investissements dans les énergies renouvelables en 2012. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA), l'énergie solaire devrait occuper une place importante au sein du futur marché énergétique. Ainsi, un tiers de la demande globale en énergie pourrait être fournie par l'énergie d'origine solaire en 2060 [1].

Plusieurs filières photovoltaïques existent déjà à l'échelle industrielle. Néanmoins, la recherche dans le domaine du photovoltaïque est encore motivée par la possibilité de réduire le coût de production et d'améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires. En particulier, réduire l'épaisseur de matériau actif nécessaire est crucial pour la plupart des technologies que ce soit une question de coût (filières silicium cristallin (c-Si) et arsenure de gallium (GaAs) par exemple), de rareté des éléments chimiques utilisés (indium, tellurium ou sélénium) ou de stabilité du dispositif (silicium amorphe (a-Si:H)). Cependant, réduire la quantité de matériau absorbant utilisé signifie aussi réduire la quantité de photons absorbés, et ce particulièrement aux grandes longueurs d'onde. En conséquence, ces dernières années ont vu émerger un certain nombre de stratégies pour piéger les photons dans des couches absorbantes ultra-fines. Parmi les approches développées, il a déjà été montré que l'utilisation de cristaux photoniques [2] ou de contacts métalliques nanostructurés [3, 4, 5] permettait de confiner l'absorption de la lumière dans des couches très fines (100 – 200 nm). Ces deux approches reposent néanmoins sur la structuration de la couche active, ce qui entraîne une augmentation des recombinaisons en surface. Dans le cas de la deuxième approche, le dépôt du matériau actif sur un substrat

nanostructuré est aussi responsable de la création de zones poreuses et riches en défauts qui peuvent être à l'origine de courants de fuite dans la cellule. Dans les deux cas, l'amélioration de l'absorption due au piégeage optique est donc limitée par des dégradations de la tension de circuit-ouvert et du fill factor de la cellule solaire.

Dans cette thèse, nous proposons une stratégie originale de piégeage optique dans des cellules solaires ultra-fines basée sur des nanostructures métalliques placées en face avant de la cellule afin de conserver une couche d'absorbeur plane. D'autre part, dans notre approche, nous suggérons de donner une double fonctionnalité aux nanostructures métalliques. Elles servent à la fois à confiner la lumière dans un volume d'absorbeur réduit et à assurer le rôle d'électrode alternative. Nous avons ainsi travaillé sur trois matériaux différents (a-Si, GaAs et c-Si) avec le même objectif de réduire l'épaisseur d'absorbeur vers des couches ultra-fines, c'est-à-dire 100 nm pour les matériaux couches minces et 2 – 5  $\mu\text{m}$  pour le silicium cristallin. Le manuscrit est structuré en quatre parties.

La PARTIE 1 fournit une introduction au travail effectué dans cette thèse: en particulier, les notions de cellules ultra-fines et de contacts avant nanostructurés sont introduites dans les *chapitres 1* et *3*. Un aperçu de l'état de l'art sur les techniques de piégeage optique pour les cellules ultra-fines est présenté dans le *chapitre 2*. Enfin, le *chapitre 4* décrit la plateforme de caractérisation adaptée pour l'étude de cellules nanostructurées dont j'ai développée une partie importante pendant ma thèse.

La PARTIE 2 est dédiée à la conception de cellules solaires ultra-fines en silicium amorphe avec une épaisseur d'absorbeur inférieure à 100 nm. Nous présentons une approche originale avec un réseau métallique unidimensionnel en face avant de la cellule. Les simulations numériques sont discutées dans le *chapitre 6* et la fabrication et caractérisation optique de démonstrateurs est décrite dans le *chapitre 7*.

L'objectif de la PARTIE 3 est de présenter une preuve-de-concept en amont de la réalisation de cellules ultra-fines en GaAs. Nous proposons une architecture dans laquelle une grille métallique bidimensionnelle est couplée avec une couche ultra-fine de GaAs et un miroir arrière. Les performances théoriques de cette structure sont discutées dans le *chapitre 8*. Le *chapitre 9* présente la fabrication d'absorbeurs large bande Au/GaAs/Au.

Enfin, l'objet de la PARTIE 4 est les cellules ultra-fines en silicium cristallin. Le travail présenté dans cette partie a été effectué dans le cadre du projet ANR NATHISOL, qui vise à réaliser des cellules c-Si ultra-fines à partir de couches épitaxiées par PECVD à basse température. Le *chapitre 10* introduit le contexte du projet ainsi que ses motivations. Dans le *chapitre 11*, nous présentons les développements technologiques effectués en collaboration avec le LPICM afin de i) transférer des couches de c-Si épitaxiées d'épaisseur micrométrique et ii) de fabriquer des réseaux de nanopyramides inversées dans du silicium cristallin.

L'objet de ce résumé est de rassembler les résultats majeurs de cette étude, l'ensemble du travail de thèse pouvant être trouvé dans la version en anglais.

## INTRODUCTION AU PHOTOVOLTAÏQUE ET MOTIVATIONS DE L'ÉTUDE

Le premier défi à relever par le marché de l'énergie actuel est la croissance de la demande énergétique pour répondre au développement économique et social. Ainsi, l'Agence internationale de l'énergie a rapporté une valeur de 150.000 TWh (TWh= térawatts-heures) pour la consommation mondiale d'énergie pour l'année 2010 et une valeur de 175.000 TWh est prévue à l'horizon 2020. Comment allons-nous répondre à cette demande croissante en énergie? Le marché énergétique actuel, basé à 80 % sur les énergies fossiles, est remis en question par la nécessité de limiter l'augmentation de température due au réchauffement climatique. Le dernier rapport de l'IEA [6] montre que l'augmentation des émissions liées à l'énergie ne peut se faire qu'à la condition que les sources d'énergie renouvelables (énergie éolienne, énergie solaire, biomasse, géothermie, hydroélectricité, énergie océanique) occupent une part plus importante dans le mix énergétique mondial (27 % en 2020). La production renouvelable d'électricité est un secteur très dynamique qui en dépit du contexte économique difficile, a montré une croissance remarquable de 8 % en 2012, pour atteindre une production d'énergie renouvelable totale de 4860 TWh [6]. Les énergies renouvelables ont un bel avenir devant elles, mais des politiques à long terme et des mesures incitatives sont nécessaires afin de permettre un développement à large échelle.

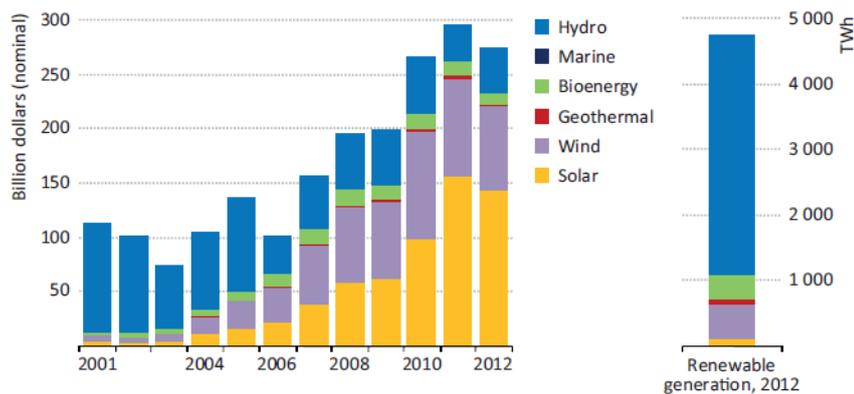


Figure 2: (gauche) Répartition des investissements mondiaux par secteur de production d'énergie renouvelable. (droite) Répartition de la production d'énergie renouvelable d'électricité totale en 2012. Figure extraite de la Ref. 6.

Figure 2 (droite) montre la répartition de la production d'énergie renouvelable en 2012. L'électricité provenant de l'énergie solaire représente une très faible fraction de la production mondiale d'électricité. Cependant, sur la figure 2 (à gauche), nous pouvons noter que les investissements dans l'énergie solaire ont considérablement augmenté depuis 2001. En 2012, le secteur de l'énergie solaire a représenté plus de la moitié des investissements mondiaux. L'énergie solaire a un potentiel énorme comme source d'électricité. En effet, elle est la plus grande ressource d'énergie sur Terre. La puissance lumineuse frappant la Terre en 90 min est suffisante pour subvenir aux besoins énergétiques de la planète pendant une année entière [1]! L'énergie solaire est exploitée sous deux

formes: le solaire photovoltaïque (PV) et l'énergie solaire à concentration. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur le solaire photovoltaïque, c'est-à-dire la conversion directe de l'énergie solaire en électricité.

Le marché du photovoltaïque a connu une croissance très impressionnante depuis 2003 avec un taux de croissance moyen de 40 % jusqu'en 2009 [1]. Une capacité de production de plus de 40 GW a été atteinte en 2010 avec un déploiement dans plusieurs pays, l'Allemagne étant le premier marché du photovoltaïque depuis 2001. En raison de l'augmentation des capacités de production, le prix de l'électricité photovoltaïque produite a chuté de façon spectaculaire dans la dernière décennie. La parité réseau a déjà été atteinte dans plusieurs pays d'Europe (Italie, Espagne, Portugal, Allemagne, Danemark) [7]. Cela signifie que l'électricité produite par les installations photovoltaïques a le même prix que celle achetée à partir du réseau. Cela montre que la production d'électricité à partir de l'énergie solaire photovoltaïque est maintenant un objectif réalisable pour la plupart des pays dans le monde.

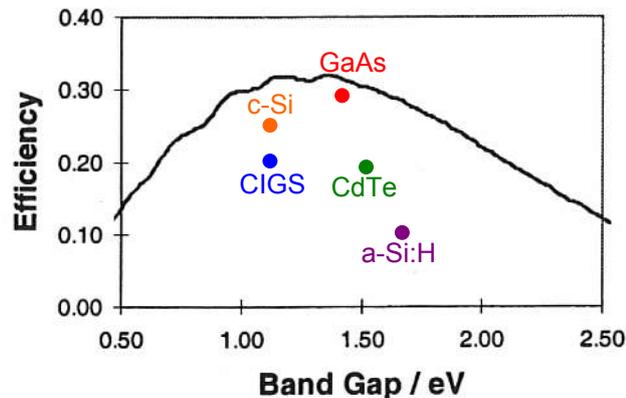


Figure 3: Limite théorique de l'efficacité de conversion (courbe noire) en fonction de l'énergie de bande interdite du matériau pour une cellule solaire à simple jonction sous une illumination avec le spectre AM1.5G (figure extraite de Ref. 8). Les efficacités records des différentes filières technologiques sont aussi montrées.

Le marché du photovoltaïque repose sur plusieurs filières technologiques qui s'organisent en deux groupes: la filière silicium cristallin et les filières couches minces. La figure 3 montre les records d'efficacité pour les principales filières ainsi que le gap du matériau correspondant. À l'heure actuelle, 80 % de l'industrie photovoltaïque est encore basée sur la technologie silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin). Le silicium est un matériau abondant et non toxique et il a une énergie de bande interdite presque optimale (1.1 eV) pour les cellules solaires. Les cellules solaires en silicium actuelles utilisent des wafers avec une épaisseur de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . La technologie de silicium cristallin est limitée par son coût: autour de 50 % du coût du module est dû au coût du matériau et à la purification nécessaire pour obtenir une qualité suffisante pour les cellules solaires. En outre, le silicium cristallin a un coefficient d'absorption faible du fait de son gap indirect. Par conséquent, une deuxième génération de cellules solaires à base de matériaux à gap direct (GaAs, a-Si:H, CdTe, CIGS) a

été développée avec des cellules solaires d'une épaisseur de quelques microns. Les technologies couches minces se sont considérablement développées jusqu'à atteindre des efficacités talonnant les 20 % pour les filières CdTe et CIGS ou dépassant même le silicium cristallin comme la filière GaAs (28.8%), comme on peut le voir sur la figure 3. Malgré son faible coût de production, le développement de la filière silicium amorphe est limité par les faibles efficacités de conversion: le record actuel dépasse à peine les 10 % [9].

Les technologies couches minces ont été la première étape vers des dispositifs photovoltaïques plus efficaces et moins coûteux. Le point de départ de cette thèse est de concevoir des cellules solaires efficaces à partir d'absorbeurs ultra-fins. Pour les matériaux en couches minces, notre objectif est de descendre en dessous de 100 nm pour l'épaisseur de la couche absorbante. Quels seraient les avantages d'aller plus loin dans la réduction de l'épaisseur des cellules vers des cellules solaires ultra-fines? Cela permettrait de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion grâce à une meilleure efficacité de collection. Cependant, la conception des cellules solaires ultra-minces n'a d'intérêt que si on parvient à générer un photocourant élevé à partir de couches de semiconducteur ultra-fines. La recherche de techniques avancées de piégeage de la lumière pour les cellules solaires ultrafines a connu un véritable essor au cours des dernières années. Parmi les stratégies proposées, les nanostructures métalliques montrent un fort potentiel pour améliorer l'absorption de la lumière dans les couches d'absorption très fines. Dans cette thèse, nous avons donc choisi de nous focaliser sur les nanostructures plasmoniques intégrées en face avant de la cellule solaire. Cette approche offre l'avantage de conserver une couche active plane.

D'autre part, nous avons aussi étudié la possibilité de donner une double fonctionnalité à la structure métallique utilisée pour piéger la lumière. Les électrodes conductrices transparentes à base de films métalliques sont une alternative intéressante aux électrodes conventionnelles de type oxyde transparent conducteur (ITO, ZnO:Al). En effet, elles possèdent à la fois une grande transparence optique et une grande conductivité et offrent des applications possibles dans le marché du photovoltaïque flexible. De façon standard, les performances des conducteurs transparents sont évaluées à partir de deux figures de mérite proposées par Haacke et Jain. Nous avons suggéré que ces figures de mérite ne sont pas adaptées à des applications photovoltaïques parce qu'elles considèrent les propriétés de l'électrode indépendamment de la cellule solaire. Dans le cas des contacts avant nanostructurés résonants qui sont l'objet de cette étude, nous proposons d'utiliser comme figure de mérite le gain de densité de courant de court-circuit  $\Delta J$  par rapport à une cellule de référence, par exemple une cellule classique sans dispositif de piégeage de lumière. Il convient de noter que la cellule de référence doit être définie très soigneusement afin de fournir une estimation précise des performances de l'électrode transparente. Cette figure de mérite permet de prendre en compte à la fois la perte de densité de courant dans le contact métallique et le gain de densité de courant dû au piégeage de la lumière.

## CONCEPTION DE CELLULES SOLAIRES ULTRA-FINES EN SILICIUM AMORPHE

*Potentiel et limites du silicium amorphe comme matériau photovoltaïque*

La technologie silicium amorphe offre des avantages non négligeables malgré des performances électroniques inférieures au silicium cristallin. Les procédés de déposition bas coût et grande surface permettent un plus haut rendement de production et un coût de fabrication réduit. De plus, comme on peut le voir sur la figure 4a, beaucoup de progrès technologiques ont été réalisés depuis la première cellule simple jonction en silicium amorphe réalisée en 1976 par Carlson and Wronski [10] pour atteindre une efficacité de conversion supérieure à 10% comme démontré par Benagli et al. [9] en 2009. Cependant, a-Si:H est un matériau avec une densité importante de défauts. L'efficacité de conversion des cellules solaires en silicium amorphe est limitée par la dégradation induite par l'exposition à la lumière, autrement connue sous le nom d'effet Staebler-Wronski. Cette dégradation peut aller jusqu'à une perte de 30% de l'efficacité de conversion après illumination. Comme on peut le voir sur la figure 4b, une solution pour limiter les effets négatifs de l'effet Staebler-Wronski est de réduire l'épaisseur de la couche intrinsèque de silicium amorphe. Absorber efficacement la lumière dans des couches ultra-fines est donc de première importance pour la filière silicium amorphe.

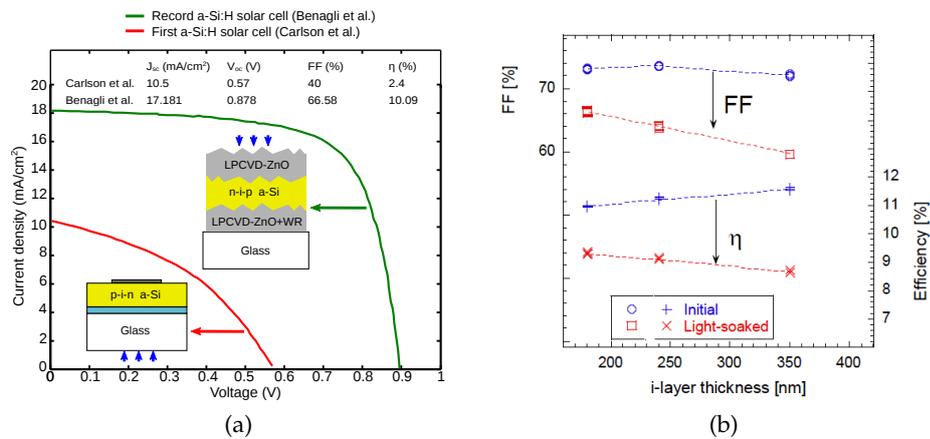


Figure 4: (a) Progrès technologiques effectués dans la filière silicium amorphe depuis la première cellule démontrée par Carlson and Wronski [10] en 1976 jusqu'au record actuel démontré par Benagli et al. [9] en 2009. (b) Valeurs initiales et stabilisées du fill factor et de l'efficacité de conversion d'une cellule simple jonction en a-Si:H en fonction de l'épaisseur de la couche intrinsèque (figure extraite de Ref. 9).

*Conception d'un contact résonant*

Notre approche est basée sur une couche métallique nanostructurée encapsulée dans une couche de diélectrique en face avant de la cellule pour obtenir un

spectre d'absorption multi-résonant. Nous avons défini plusieurs conditions que notre structure doit remplir:

1. une couche absorbante plane et ultra-mince (<100 nm)
2. une large bande d'absorption (absorption > 80 % sur 400 – 700 nm)
3. une faible dépendance à la polarisation
4. une faible dépendance à l'angle d'incidence.

Notre proposition pour remplir ces critères est décrite sur la figure 5. La couche active est composée d'une jonction a-Si:H, l'influence du dopage sur l'indice de réfraction du matériau est négligée dans les calculs numériques. Deux couches d'espacement supplémentaires sont insérées au-dessus (ITO) et en dessous (ZnO:Al) de la couche d'a-Si:H pour empêcher la diffusion de métal dans la couche absorbante. Nous proposons d'utiliser la grille métallique pour jouer le rôle d'une électrode transparente conductrice en face avant de la cellule. Le contact supérieur est formé par la fine couche d'ITO et la grille métallique, ce qui entraîne une réduction de l'absorption optique dans les couches supérieures de la structure aux faibles longueurs d'onde par rapport aux contacts standards constitués d'une couche de 80 nm d'ITO ou de ZnO:Al.

La réponse optique de cette structure est étudiée par des calculs numériques avec le code Reticolo développé par Philippe Lalanne et ses collègues à IOGS. Il est basé sur une méthode Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) et permet de déterminer la réponse optique d'empilements de structures lamellaires. Les paramètres d'entrée des calculs sont les suivants:

- les épaisseurs des différentes couches de l'empilement
- les paramètres géométriques de la grille ( $w$ ,  $p$ )
- les constantes optiques ( $n$ ,  $k$ ) de chaque matériau (ici, ZnO: Al, a-Si: H et Ag).

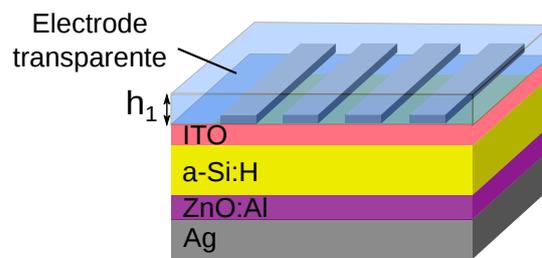


Figure 5: Schéma de la cellule solaire  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Ag})/\text{ITO}/\text{a-Si:H}/\text{ZnO:Al}/\text{Ag}$  considérée avec une couche d'a-Si:H de 90 nm d'épaisseur. L'électrode avant est constituée d'un réseau 1D d'argent (épaisseur de métal=20 nm, largeur de traits=80 nm et période=200 nm) encapsulée dans une couche de matériau non absorbant (nitrure de silicium). Les autres paramètres géométriques sont:  $h_1=60$  nm,  $h_{\text{ITO}}=10$  nm,  $h_{\text{ZnO:Al}}=15$  nm.

La réponse optique calculée numériquement de la cellule est montrée sur la figure 6a pour une polarisation TE (vert) et TM (orange) à incidence normale. Elle est comparée avec la réponse d'une structure de référence non structurée TCO/a-Si:H/ZnO:Al/Ag (mêmes épaisseurs d'a-Si:H et de ZnO:Al,  $h_{\text{TCO}} =$

$h_1 + h_{ITO} = 70$  nm, aucun réseau). On remarque que l'utilisation de l'électrode transparente alternative conduit à une amélioration de l'absorption aux courtes (300 – 380 nm) et grandes (600 – 700 nm) longueurs d'onde. Aux courtes longueurs d'onde, le remplacement de l'oxyde transparent conducteur par un matériau non absorbant (nitrure de silicium) permet de réduire les pertes par absorption dans l'électrode avant. Dans le cas de la structure de référence avec une électrode TCO conventionnelle (ZnO:Al ou ITO), il existe un compromis entre la conductivité requise et la transparence de l'électrode. L'utilisation d'une couche de TCO fortement dopée conduit à des pertes d'absorption parasites dues à l'absorption des porteurs libres. L'électrode alternative relève cette contrainte, ce qui permet la diminution des pertes aux courtes longueurs d'onde tout en conservant une conductivité élevée. Dans la partie rouge du spectre, l'amélioration de l'absorption est due aux effets de piégeage de la lumière près de la bande interdite du silicium amorphe. De façon plus précise, nous avons analysé le mécanisme d'absorption en étudiant l'influence des différents paramètres de la structure. Le résumé de cette analyse est présenté dans le tableau 1.

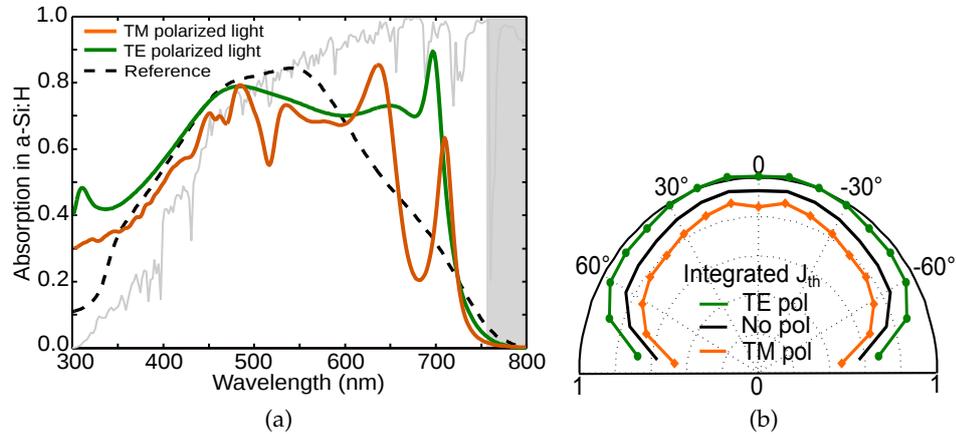


Figure 6: (a) Absorption dans la couche d'a-Si:H pour la cellule solaire illustrée sur la figure 5 pour une polarisation TE (vert) et TM (orange) à incidence normale. Le spectre solaire AM1.5G normalisé est représenté pour référence (courbe grise). Courbe pointillée: spectre d'absorption de la structure de référence non structurée TCO/a-Si:H/ZnO:Al/Ag (mêmes épaisseurs d'a-Si:H et de ZnO:Al,  $h_{TCO} = h_1 + h_{ITO} = 70$  nm, aucun réseau). Le gap du a-Si:H est représenté en gris. (b) Dépendance angulaire de l'intensité de court-circuit intégrée pour la structure représentée sur la figure 5. Les valeurs de  $J_{th}$  sont normalisées par rapport à la valeur maximale de  $J_{th}$  sous polarisation TE (égale à  $15.97$  mA/cm<sup>2</sup> pour  $\theta = 10^\circ$ ).

Nous avons calculé la densité théorique de court-circuit pour la structure optimisée. Nous montrons que l'utilisation du réseau métallique comme une électrode transparente conduit à un  $J_{th}$  de  $14.6$  mA/cm<sup>2</sup> pour 90 nm d'a-Si:H. Une valeur de  $14$  mA/cm<sup>2</sup> a été calculée pour la structure de référence. Cette amélioration de la densité de courant de court-circuit par rapport à la structure de référence peut être attribuée à:

Paramètre géométrique	Type de résonance	Gamme spectrale
Épaisseur de diélectrique $h_1$	Rés. F-P dans la couche supérieure	450 – 500 nm
Épaisseur d'a-Si:H	Rés. F-P dans la couche d'a-Si:H	600 – 650 nm
Période du réseau $p$	Excitation de modes guidés	650 – 750 nm

Table 1: Résumé de l'analyse du mécanisme d'absorption. "Rés. F-P" signifie "Résonance de Fabry-Pérot".

- la réduction des pertes d'absorption aux courtes longueurs d'onde (300 – 380 nm) en raison du remplacement du TCO par du nitrure de silicium
- l'amélioration de l'absorption à proximité de la bande interdite de a-Si:H (600 à 700 nm) en raison de résonances Fabry-Perot dans la couche d'a-Si et du couplage à des modes guidés.

Nous avons aussi étudié la dépendance en angle des performances de la structure comme montré sur la figure 7b. Pour les deux polarisations (TE et TM), la dépendance angulaire est faible.

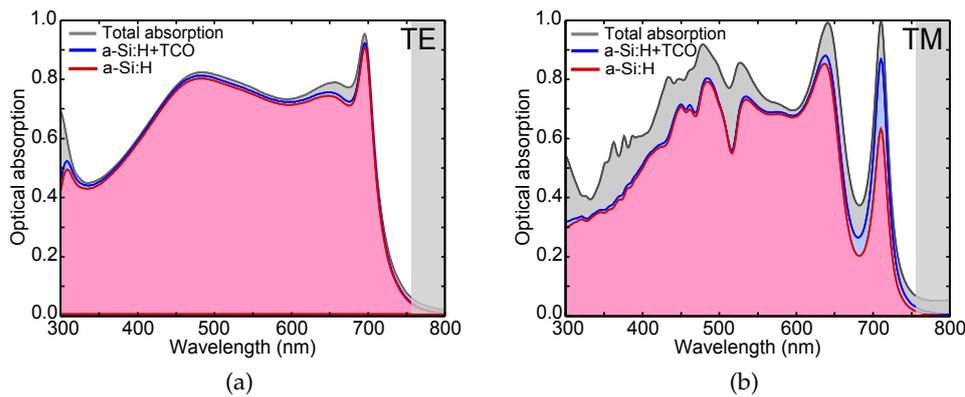


Figure 7: Absorption calculée numériquement dans chaque matériau de la cellule ultrafine en a-Si:H pour une excitation avec une polarisation TE (a) et TM (b) à incidence normale (courbe rouge: absorption dans a-Si:H; courbe bleue: absorption dans a-Si:H et les couches tampons d'TiO<sub>2</sub> et de ZnO:Al; courbe grise: absorption totale). Le gap du a-Si:H est représenté en gris.

Il est important de rappeler que seuls les photons absorbés dans la couche d'a-Si:H contribuent à la génération de photocourant. La partie restante des photons incidents est soit réfléchié soit absorbée dans le métal (réseau + miroir arrière) ou les couches tampons. Sur les figures 7a et 7b, nous montrons la proportion de l'absorption dans chaque matériau constituant la cellule solaire pour les polarisations TE (Fig. 7a) et TM (Fig. 7b). En particulier, nous avons évalué la fraction de photons absorbés dans les deux contacts métalliques définis comme le rapport de l'absorption dans le métal (réseau + miroir) (en gris sur les figures) sur l'absorption totale dans la structure. Nous avons constaté que les pertes parasites dans le métal sont inférieures à 10 % des photons incidents

(pour une excitation avec de la lumière non polarisée en incidence normale). Ce résultat contredit l'idée répandue que placer des structures métalliques en face avant de la cellule conduit à des pertes par absorption parasite dans le métal très importantes.

A travers cette étude numérique, nous avons montré que la combinaison de résonances de Fabry-Pérot verticales et du couplage à des modes guidés conduit à un spectre d'absorption large bande avec une faible dépendance par rapport à la polarisation et l'angle d'incidence. Nous avons ainsi montré que notre structure vérifiait les critères que nous avons fixés précédemment. Cette approche versatile peut être appliquée à différents matériaux et géométries de l'électrode. Elle ouvre de nouvelles possibilités pour les électrodes transparentes à haute conductivité et transparence optique.

#### *Fabrication et caractérisation de cellules solaires ultra-fines en silicium amorphe*

Des cellules solaires ultra-fines en a-Si:H avec des couches d'argent nanostructurées ont été fabriquées comme montré sur la figure 8a. Les échantillons ont ensuite été caractérisés avec le montage présenté dans le chapitre 4. La figure 8b montre l'absorption totale à  $\theta = 5^\circ$  (plan d'incidence perpendiculaire aux fils) d'une cellule de 4 mm<sup>2</sup> avec un réseau 1D en argent (épaisseur=20 nm, période =500 nm, facteur de remplissage=0,38) pour une lumière polarisée en TE (vert) et TM (orange). La réponse mesurée d'une cellule de référence non structurée est représentée en pointillés noirs pour comparaison. Sans aucune structuration, seuls deux pics d'absorption ( $P_1$  and  $P_2$ ) sont visibles, ils sont dus à des résonances de Fabry-Pérot verticales dans l'empilement. Ces pics  $P_1$  and  $P_2$  sont également mis en évidence pour la cellule structurée. En outre, les spectres de la cellule structurée présentent dans les deux polarisations TE et TM plusieurs pics d'absorption attribués au piégeage de la lumière aux grandes longueurs d'onde. Malheureusement, nous constatons que la plupart de ces pics sont situés au-delà de la longueur d'onde de bande interdite (en gris sur la figure 8b) et donc ne contribuent pas à la génération de porteurs dans la cellule.

Nous avons utilisé le montage GonioVISIR décrit au chapitre 4 pour étudier l'évolution du spectre d'absorption en fonction de l'angle d'incidence. Des mesures de réflectivité ont été effectuées sur la même cellule que précédemment (épaisseur=20 nm, période =500 nm, facteur de remplissage=0,38) pour un angle d'incidence entre 5 et 60 degrés, avec un pas de 5 degrés. Les résultats sont montrés sur la figure 9. Nous avons aussi mené des caractérisations optiques sur le second montage MicroVISIR. Nous avons ainsi étudié l'évolution de la réponse optique en fonction de l'angle d'incidence mais aussi des paramètres géométriques du réseau métallique. Nous avons attribué les pics d'absorption à des résonances de Fabry-Pérot ainsi qu'à l'excitation de modes guidés se propageant dans la couche d'a-Si:H et à des résonances localisées de plasmons de surface. Cette étude expérimentale confirme donc l'approche multi-résonante que nous avons considérée dans cette thèse.

La caractérisation de ce système particulier a mis en évidence la complémentarité des deux montages expérimentaux que nous avons développés et

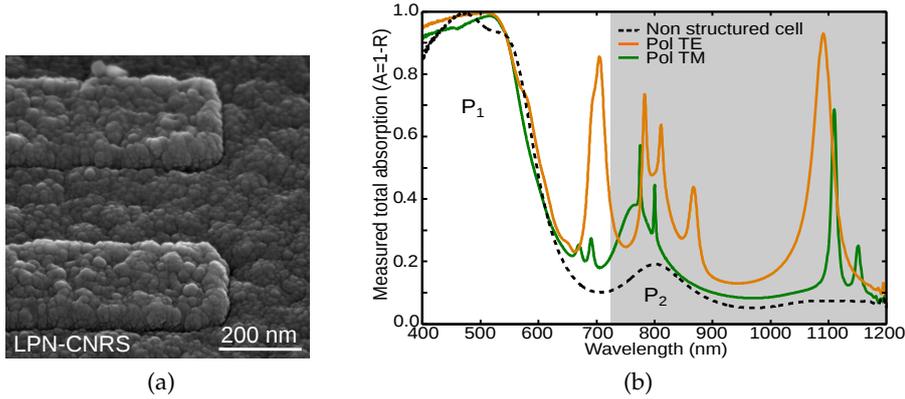


Figure 8: (a) Image MEB d'un réseau unidimensionnel d'argent après encapsulation avec un contact avant en ITO. (b) Absorption totale mesurée de cellules en a-Si:H avec un réseau 1D d'argent ( $p=500$  nm,  $ff=0.38$ ) pour une excitation à  $\theta=5^\circ$  avec une lumière polarisée en TE (vert) et TM (orange) par rapport à la réponse de cellules non structurées (courbe en pointillés noirs). Le gap du a-Si:H est représenté en gris.

présentés dans le *chapitre 4*. Le montage GonioVISIR a permis de mettre en évidence le couplage à des ordres diffractés grâce à la haute résolution des pics observés. Malgré sa résolution spectrale inférieure, la configuration MicroVISIR a permis de caractériser même les plus petites structures et ainsi de fournir des informations sur l'influence des paramètres du réseau sur la réponse optique.

Enfin, la structure fabriquée ne correspond pas à la structure optimisée avec les calculs numériques et étudiée dans le *chapitre 6*. En particulier, les constantes optiques de l'a-Si:H déposé expérimentalement étaient différentes des valeurs utilisées dans les calculs. En conséquence, la plupart des résonances observées ont été déplacées au-delà de la longueur d'onde de bande interdite du matériau. Ce travail montre que le contrôle des propriétés du matériau déposé est essentiel pour réaliser un piégeage efficace de la lumière. Il est essentiel d'effectuer des simulations optiques en forte synergie avec la caractérisation avancée des matériaux.

#### APPLICATION À L'ARSENURE DE GALLIUM: VERS DES CELLULES SOLAIRES ULTRA-FINES À HAUTE EFFICACITÉ

##### *Conception d'absorbeurs large bande ultra-fins en GaAs avec une grille métallique sub-longueur d'onde*

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'application du concept de contact métallique nanostructuré résonant pour la conception de cellules solaires ultra-fines en GaAs. Considérons ainsi le cas d'une couche de GaAs ultra-mince avec une épaisseur de 25 nm. La quantité de photons absorbés dans la couche peut être visualisée à partir du calcul de l'absorption simple passage dans la couche, c'est à dire la fraction de photons absorbés après un seul passage à travers la couche. Figure 10b affiche l'absorption simple passage pour 25 nm

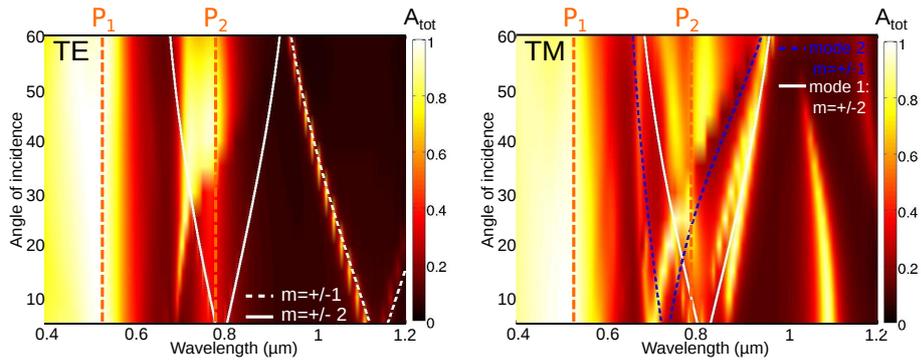


Figure 9: Absorption totale mesurée de cellules en a-Si:H avec un réseau 1D en argent ( $p=500$  nm,  $ff=0.38$ ) en fonction de la longueur d'onde pour une excitation à  $\theta=5^\circ$  avec une lumière polarisée en TE (gauche) et TM (droite). Les principaux pics d'absorption sont attribués à des résonances de Fabry-Pérot (orange pointillé) et modes guidés dans la couche d'a-Si:H (ligne de couleur blanche et pointillée pour la polarisation TE; ligne de couleur blanche et ligne pointillée bleue pour la polarisation TM).

de GaAs (courbe bleue). A 500 nm, seulement 20 % de la lumière incidente est absorbée dans la couche de GaAs. La façon la plus simple d'augmenter le nombre de photons absorbés dans la couche de GaAs est d'ajouter un miroir arrière métallique. L'absorption dans une couche de GaAs d'épaisseur 25 nm sur un miroir d'argent est représentée sur la figure 10b (courbe verte). Entre 470 et 920 nm, l'absorption est augmentée grâce à des résonances de Fabry-Pérot dans la cavité Air/GaAs/Ag. Un large pic d'absorption est ainsi mis en évidence avec une intensité atteignant 65 % à 620 nm. Cependant, la bande d'absorption obtenue est restreinte (largeur à mi-hauteur de 250 nm) et l'intensité trop faible.

Nous proposons ainsi une structure avec une grille métallique bidimensionnelle pour obtenir un spectre d'absorption multi-résonant et large bande. Notre approche est décrite dans la figure 10a. Une grille d'argent 2D (période  $p$ , largeur de traits  $w$  et épaisseur de métal  $h_m$ ) est déposée sur une couche de GaAs d'épaisseur 25 nm sur un miroir d'argent. La grille d'argent est encapsulée dans une couche anti-réfléchissante avec une épaisseur totale  $h_1$ . Quand  $h_1 = h_m$ , le matériau diélectrique remplit exactement les trous de la grille métallique. Nous avons choisi le nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) comme matériau diélectrique en raison de son indice optique (environ 2) entre celui du GaAs (entre 3.5 et 5.1) et celui de l'air.

Nous avons calculé numériquement l'absorption intégrée dans la couche de GaAs entre 400 et 900 nm en fonction des différents paramètres de la structure variable ( $h_1, p, w, h_m$ ). Le meilleur résultat est obtenu pour  $h_1=80$  nm,  $p=500$  nm,  $w=125$  nm et  $h_m=20$  nm. Nous avons représenté le spectre d'absorption correspondant à la structure optimale sur la figure 10c. Pour cette épaisseur de nitrure de silicium, on obtient cinq pics d'absorption. Un spectre d'absorption très large est obtenu grâce à ces multiples résonances. Notez que cette réponse est indépendante de la polarisation de la lumière incidente en incidence normale grâce à la bidimensionnalité de la structure. Nous avons évalué les performances de cette structure en calculant la densité de courant théorique  $J_{th}$

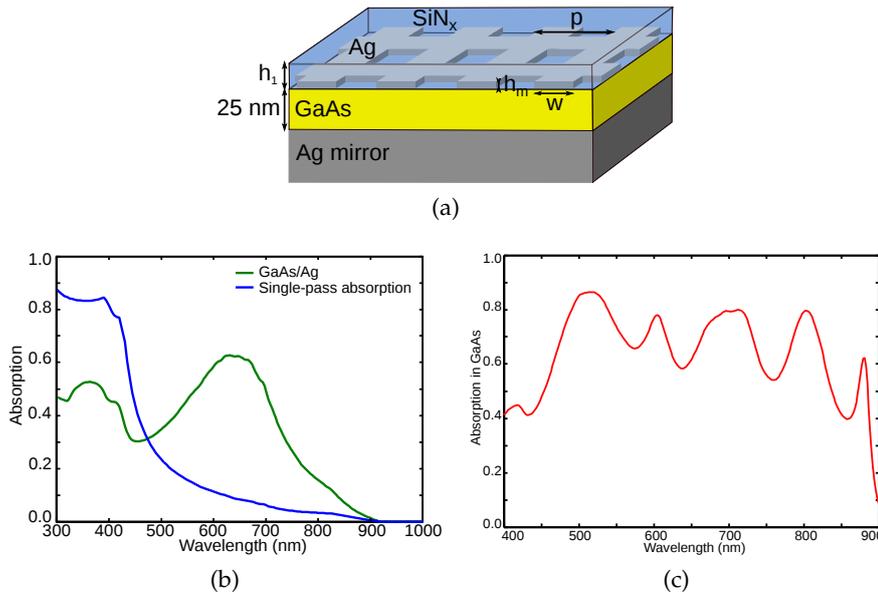


Figure 10: (a) Schéma de la structure proposée pour un absorbeur large bande ultrafin (épaisseur de 25 nm) à base de GaAs. (b) Absorption en un simple passage dans une couche de 25 nm de GaAs (courbe bleue) comparée à l'absorption pour la même couche déposée sur un miroir d'argent (courbe verte). (c) Spectre d'absorption dans la couche de GaAs pour la structure suivante:  $h_1 = 80$  nm,  $h_{GaAs} = 25$  nm,  $p = 500$  nm,  $w = 125$  nm et  $h_m = 20$  nm.

pour la courbe montrée sur la figure 10c. Une valeur de  $J_{th} = 21.6$  mA/cm<sup>2</sup> a été obtenue pour une excitation à incidence normale. Par souci de comparaison, le record actuel expérimental pour une cellule solaire GaAs simple jonction est un rendement de conversion de 28.8% obtenu par Alta Devices en 2012 [11]. La densité de courant de court-circuit mesurée est  $J_{SC} = 29.68$  mA/cm<sup>2</sup> pour une épaisseur de GaAs de 1 μm. Dans notre approche, la densité de courant de court-circuit théorique n'est donc réduite que d'un facteur 1.4 par rapport au record expérimental tandis que l'épaisseur de GaAs a subi une réduction d'un facteur 40. En raison de la couche absorbante ultrafine, nous nous attendons également à une meilleure collection des porteurs et une tension en circuit ouvert plus importante.

Nous avons aussi étudié la dépendance de la réponse de la structure en fonction de l'angle d'incidence, comme présenté sur la figure 11. La densité de courant montre une faible diminution lorsque l'angle d'incidence augmente: à 60°,  $J_{th}$  est toujours égale à 18.6 mA/cm<sup>2</sup>, à comparer à la valeur de 21.6 mA/cm<sup>2</sup> pour une incidence normale.

Grâce à une analyse numérique du mécanisme d'absorption, nous avons montré que cette structure combinait des résonances de Fabry-Pérot verticales dans la couche de GaAs et des modes guidés par couplage avec la grille métallique. Les dimensions de la grille métallique et l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium permettent d'ajuster la position et l'intensité des résonances. Pour l'instant, la structure proposée n'est qu'une preuve-de-concept, la couche de GaAs étant trop fine pour intégrer une jonction p-n et donc pour réaliser une

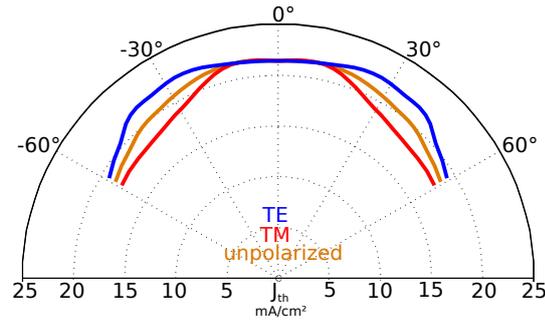


Figure 11: Densité de courant de court-circuit théorique en fonction de l'angle d'incidence pour une polarisation TE (bleu), TM (rouge) et pour une lumière non polarisée (orange). La structure considérée est la suivante:  $h_1 = 80$  nm,  $h_{GaAs} = 25$  nm,  $p = 500$  nm,  $w = 125$  nm et  $h_m = 20$  nm.

cellule solaire. Cependant, ce concept montre des résultats très prometteurs. Il peut être appliqué à des dispositifs plus épais (100 – 200 nm) comprenant une jonction p-n et des couches barrière, ouvrant ainsi la voie à des dispositifs photovoltaïques ultra-minces et très efficaces (efficacité > 20 %).

#### *Fabrication et caractérisation de démonstrateurs Au/GaAs/Au*

Nous avons développé un procédé de fabrication pour réaliser des absorbeurs large bande à base de couches ultra-fines (épaisseur nominale de 25 nm) de GaAs. Nous utilisons du GaAs cristallin obtenu par croissance épitaxiale sur un substrat de GaAs. La fabrication de démonstrateurs nécessite d'abord un transfert de la couche de GaAs épitaxiée depuis le substrat initial de GaAs sur un miroir d'or. Une grille bidimensionnelle d'or est ensuite structurée par lithographie électronique sur la couche de GaAs. Enfin, la grille métallique est encapsulée dans une couche de nitrure de silicium.

La figure 12c montre une image MEB d'une grille à la fin du procédé de fabrication. Nous avons mesuré la réflectivité à incidence normale de ces structures et déduit l'absorption totale comme montré sur la figure 12a. Le spectre d'absorption mesuré présente une large bande d'absorption ( $A_{tot} > 80\%$  entre 450 et 830 nm) en bon accord avec les calculs numériques (figure 12b). L'analyse des résultats expérimentaux montre que le spectre d'absorption multi-résonant provient de la combinaison de résonances Fabry-Pérot dans la couche de GaAs et de modes guidés dus à la grille métallique.

Il est important de noter que dans la plupart des approches de type plasmonique existantes pour réaliser des absorbeurs large bande, la lumière est absorbée entièrement dans le métal. Afin d'intégrer les structures plasmoniques dans des dispositifs photovoltaïques efficaces, la lumière doit être absorbée principalement dans la couche de semi-conducteur active. Dans le cadre de notre étude, nos calculs montrent des valeurs de densité de courant de court-circuit importantes, comme mentionné plus haut. Cette étude expérimentale confirme donc le potentiel de la grille 2D non seulement pour obtenir une absorption totale importante mais surtout pour confiner la lumière dans une

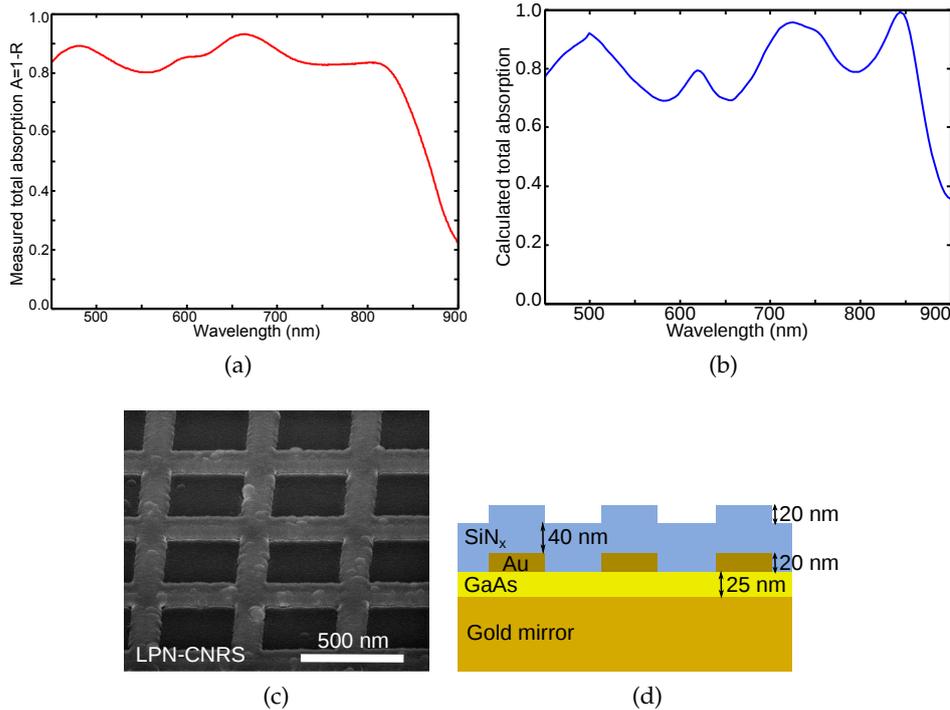


Figure 12: Absorption totale mesurée (a) et calculée (b) pour une couche de GaAs de 23 nm transférée sur un miroir d'or avec une grille bidimensionnelle d'or (épaisseur= 20 nm, période= 500 nm, largeur des traits= 125 nm) encapsulée dans une couche de nitrure de silicium de 60 nm. (c) Image MEB d'une grille bidimensionnelle d'or après dépôt de la couche de SiN<sub>x</sub>. (d) Schéma de la structure modélisée dans les simulations, prenant en compte un profil non plan pour la couche supérieure de SiN<sub>x</sub>.

couche semi-conductrice dans un volume sub-longueur d'onde tout en conservant de bonnes performances.

#### CONFINER LA LUMIÈRE DANS DES CELLULES SOLAIRES ULTRA-FINES EN SILICIUM CRISTALLIN

##### *Contexte et motivations du projet ANR NATHISOL*

Les PARTIES 2 et 3 de la thèse portent sur les stratégies de piégeage de lumière pour les cellules solaires couches minces (a-Si:H et GaAs). Le potentiel de la nanophotonique pour confiner l'absorption de la lumière dans de très petits volumes est également applicable à d'autres matériaux photovoltaïques. En particulier, les stratégies poussées de piégeage de lumière pourraient permettre une réduction de l'épaisseur des cellules en silicium cristallin d'un facteur 20 à 100 par rapport aux cellules commerciales, ce qui représenterait une formidable avancée pour cette filière. Mon travail sur les cellules solaires silicium couches minces fait dans le cadre du projet ANR NATHISOL est présenté dans la PARTIE 4. L'objectif du projet est d'atteindre un rendement de conversion de 13,5 %

pour des cellules solaires en silicium cristallin avec une épaisseur entre 2 et 5 microns. Comme décrit sur la figure 13, la structure visée repose sur l'utilisation de couches minces de c-Si épitaxiées par PECVD à basse température au LPICM et ensuite transférées sur un substrat à faible coût. Cette technique de dépôt produit des couches fines de c-Si de bonne qualité cristalline mais la densité de courant de court-circuit est limitée en raison de la faible épaisseur de la couche de c-Si. Notre approche repose également sur le transfert de la couche épitaxiale sur un substrat hôte afin d'intégrer des stratégies de piégeage de lumière allant du simple réflecteur arrière à des structures photoniques et plasmoniques avancées.

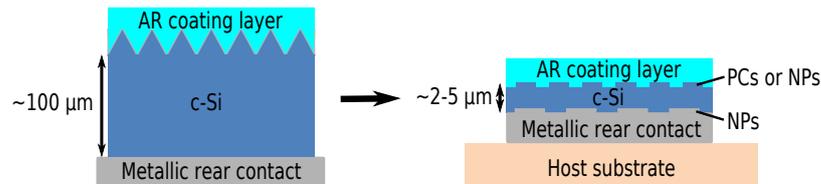


Figure 13: Vers des cellules en silicium cristallin ultra-fines.

#### *Fabrication de cellules solaires ultra-fines en silicium cristallin transférées sur substrat bas coût*

Nous avons développé un procédé pour transférer des couches minces de c-Si épitaxiées par PECVD d'un substrat wafer à un substrat hôte bas coût. Il est basé sur un détachement thermique de la couche épitaxiale. Des couches en silicium cristallin épitaxié (épaisseur entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ ) ont été détachées et transférées sur un substrat hôte PDMS/verre suivant ce procédé (figure 14a). Elles ont ensuite été caractérisées par spectroscopie Raman (figure 14b) et par ellipsométrie (figure 14c). Les résultats sont très encourageants et semblent montrer qu'il n'y a pas de variation de la qualité cristalline lors du détachement et du transfert. Nous avons également fabriqué une diode à partir d'une couche de c-Si épitaxiée transférée et complétée par une couche d'a-Si:H dopée n pour créer une hétérojonction. Un comportement redresseur a été démontré par des mesures I-V sous illumination (figure 14d). Des caractérisations électriques supplémentaires avec une jonction p-i-n complète devraient fournir davantage d'informations sur les propriétés de ce matériau pour les applications photovoltaïques.

Jusqu'à présent, la quantité de couches disponibles et les divergences dans les propriétés de ces couches ont limité la reproductibilité du procédé de transfert de couches. Une étude systématique de l'influence des paramètres (température, nature du métal, épaisseur de la couche de c-Si épitaxiée) est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de lift-off.

Le deuxième objectif du projet est de mettre en œuvre des nanostructures de piégeage de lumière dans des cellules solaires en c-Si ultra-minces. En particulier, la fabrication de nanostructures périodiques (des cristaux photoniques

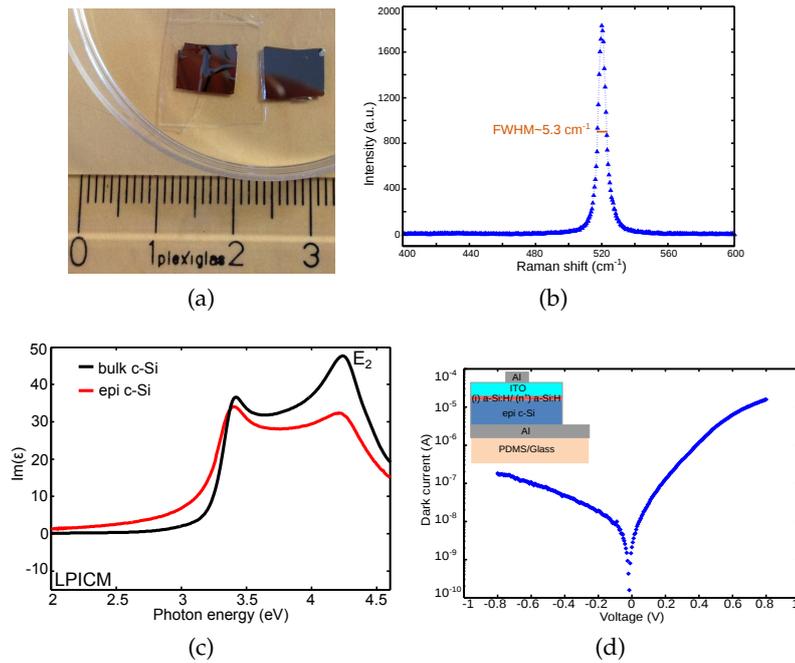


Figure 14: Caractérisation de couches intrinsèques de c-Si épitaxiées par PECVD (a) Photographie d'une couche epi de  $2.5 \mu\text{m}$  transférée sur substrat hôte PDMS/verre (gauche) et du substrat wafer initial (droite). (b) Spectre Raman de la couche epi de  $2.5 \mu\text{m}$ . (c) Courbe de  $\text{Im}(\epsilon)$  mesurée par ellipsométrie sur une couche epi de  $6 \mu\text{m}$  après détachement (courbe rouge) comparée au spectre du silicium cristallin massif. (d) Courbe I-V mesurée sous illumination (surface =  $3 \text{mm}^2$ ) sur une diode réalisée à partir d'une couche epi de  $2.5 \mu\text{m}$  transférée sur substrat hôte PDMS/verre.

par exemple) soit par gravure humide ou gravure plasma est considérée. Dans cette thèse, nous présentons les premiers développements technologiques en vue de réaliser une nanotexturation contrôlée de cellules solaires en silicium cristallin épitaxié. Ainsi, nous avons adapté un processus de texturation de c-Si bien connu (gravure anisotropique humide avec du KOH) pour effectuer une structuration contrôlée de nanopyramides inversées dans des wafers de c-Si. Le processus de gravure humide KOH a conduit à des motifs propres et bien définis, avec une bonne homogénéité sur de grandes surfaces, comme on peut le voir sur la figure 15a après dépôt d'une couche anti-reflet de nitrure de silicium. La réflectivité mesurée (figure 15b) a montré une diminution de la réflectivité sur l'ensemble du spectre solaire très prometteuse ( $R < 10\%$  entre 500 et 900 nm).

Jusqu'à présent, nous n'avons pas été en mesure de fabriquer des réseaux de nanopyramides inversées sur des couches de c-Si épitaxiées par PECVD. Cependant, nous avons rapporté la gravure sélective de pyramides aléatoires sur des couches de c-Si épitaxiées de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ceci apporte une preuve supplémentaire que le matériau déposé est cristallin. La structuration de réseaux périodiques de nanopyramides semble être rapidement réalisable.

Par ailleurs, cette première étude de texturation de surface des couches de c-Si épitaxiées par PECVD ouvre la voie à des stratégies de piégeage de lumière plus avancées que les pyramides. Elle peut aussi permettre de répondre à des problématiques communes à toutes les approches de texturation. Par exemple, il est essentiel d'optimiser la passivation de la surface texturée pour empêcher l'augmentation des recombinaisons de surface.

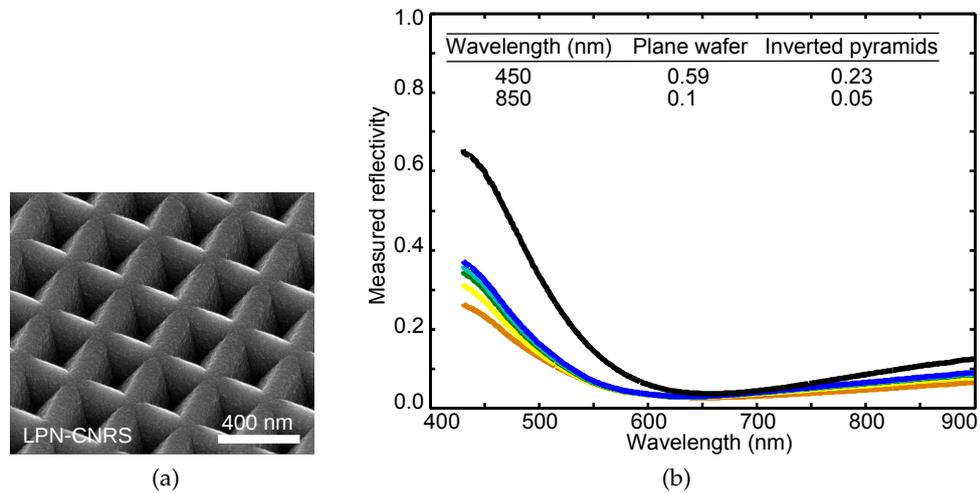


Figure 15: Nanostructuration de pyramides inversées dans du silicium cristallin massif avec un process avec un masque de gravure en résine HSQ. (a) Image prise au MEB de pyramides inversées après déposition d'une couche anti-reflet en nitrure de silicium (épaisseur= 80 nm). (b) Mesures de réflectivité sur un substrat de silicium plan (courbe noire) et des pyramides inversées (courbes colorées) avec une période constante de 300 nm et une taille variable entre 240 (courbe bleue) et 280 nm (courbe orange). Dans les deux cas, l'échantillon a une couche anti-reflet en nitrure de silicium (épaisseur= 80 nm). Insert: valeurs de la réflectivité à 450 et 850 nm extraites des courbes noire et orange.

#### CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE L'ÉTUDE

En conclusion générale, cette thèse s'est présentée comme le fruit de la rencontre entre la nanophotonique et le domaine du photovoltaïque. En effet, la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur vers des couches ultra-minces pourrait ouvrir la voie vers des dispositifs photovoltaïques plus efficaces et moins coûteux et soulager la contrainte pesant sur les matériaux rares. Cependant, cette avancée technologique n'a lieu d'être que s'il est possible de générer un photocourant élevé dans de très petits volumes de semi-conducteurs. Dans ce but, nous avons proposé une nouvelle structure avec une très fine couche métallique nanostructurée pour concentrer la lumière dans la cellule solaire ultra-mince mais également comme un contact avant alternatif. L'idée d'utiliser une grille métallique comme une électrode alternative a déjà été développée dans le domaine du photovoltaïque organique depuis plusieurs années. Dans cette thèse, nous avons montré des résultats prometteurs pour l'application de ce

concept à d'autres matériaux que sont le silicium amorphe et l'arsenure de gallium. Pourquoi ne pas étendre cette approche dans un premier temps à d'autres matériaux couches minces tels que CdTe ou CIGS et dans un deuxième temps aux cellules ultra-fines en silicium cristallin ?

De fait, la recherche des cellules photovoltaïques ultimes à faible coût et à haut rendement brouille les frontières entre les différentes filières technologiques. Par exemple, dans cette thèse, nous avons déjà étudié l'application de techniques de nanofabrication classiquement associées aux technologies couches minces à la structuration du silicium monocristallin. Plus globalement, quelle que soit la technologie considérée, cette thèse a montré que la mise en œuvre efficace de structures avancées de piégeage optique nécessite une forte synergie entre la conception numérique, la science des matériaux et les techniques de nanofabrication.



## BIBLIOGRAPHY

---

- [1] IEA. *Solar Energy Perspectives*. 2011.
- [2] X. Meng. *Conception et réalisation de cristaux photoniques et réseaux de diffraction pour les cellules photovoltaïques silicium en couches ultra-minces*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2012.
- [3] K. Söderström, F.-J. Haug, J. Escarré, O. Cubero, and C. 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.
- [4] V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. T. Li, E. Verhagen, R. J. Walters, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman. Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells. *Optics Express*, 18:A237–A245, 2010.
- [5] J. Zhu, C. Hsu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui. Nanodome solar cells with efficient light management and self-cleaning. *Nano Letters*, 10:1979–1984, 2010.
- [6] IEA. *World Energy Outlook Special Report - Redrawing the energy-climate map*. 2013.
- [7] H. Ossenbrink, A. Jäger-Waldau, T. Huld, and N. Taylor. New opportunities for PV systems. In *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt, Germany*, pages 3727–3730, 2012.
- [8] J. Nelson. *The physics of solar cells*. Imperial College Press, 2003.
- [9] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hoetzel, J. Bailat, J. Steinhauser, M. Marmelo, G. Monteduro, and L. Castens. High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZnO prepared in industrial KAI-M R&D reactor. In *Proceedings of 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, pages 2293–2298, 2009.
- [10] D. E. Carlson and C. R. Wronski. Amorphous silicon solar cell. *Applied Physics Letters*, 28:671–673, 1976.
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21:827–837, 2013.