

Annexe A

Résumé

Introduction

Le management optique pour les cellules solaires connaît une demande croissante. Ces dernières années, la communauté photovoltaïque a pris conscience de l'importance de cette problématique (voir, par exemple, les présentations d'ouverture de l'EU-PVSEC 2012 et 2013). Parmi d'autres axes de la recherche, la forte réduction (d'un facteur de 10) de l'épaisseur des cellules solaires a été identifiée comme une solution prometteuse pour résoudre les challenges en matière de fabrication, de réduction des coûts et du développement au niveau du terra watt (TW) de la technologie photovoltaïque (PV). Le défi consiste désormais à proposer un piégeage de la lumière approprié pour faire face à cet objectif ambitieux. Le contrôle efficace de la lumière est l'un des facteurs limitants actuels vers des cellules solaires plus efficaces et moins coûteuses et est la clé vers de nouveaux concepts en PV. En réponse, les communautés de nano-photoniques et plasmoniques ont proposé de nouvelles solutions permettant de contrôler la lumière à l'échelle nanométrique. La tâche est conséquente en raison de la diversité des technologies, des matériaux et des dispositifs existants. Certaines structures ont déjà montré leur capacité à confiner la lumière dans des couches très minces (épaisseur = 100-200 nm) avec des cristaux photoniques [?] ou des miroirs arrière nano-structurés [? ? ?]. Dans les deux cas, la couche active est structurée et ces géométries sont donc réservées aux matériaux non cristallins. Cette remarque est valable pour l'essentiel des exemples présents dans la littérature. Il reste encore beaucoup de travail (et donc de possibilités) pour concevoir des cellules cristallines ultra-fines.

Le Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN) développe depuis des années des solutions nano-photoniques et des compétences de salle blanche dans le domaine des dispositifs photo-détecteurs proche et moyen infrarouge. En 2006, l'Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), spécialiste de la technologie PV et CIGS, a approché le LPN dans le cadre du projet français ANR THRI PV (Très Hauts Rendements et Innovation Photovoltaïque)

pour fournir des nouvelles solutions afin d'augmenter l'absorption dans des couches ultra-fines d'arsenures de gallium (GaSb) cristallines pour des applications aux cellules solaires à porteur chaud. La collaboration se poursuit en 2009 suivant les mêmes lignes directrices avec l'application aux cellules solaires CIGS ultra-minces dans le cadre des projets français ULTRACIS (ANR HABISOL) et ULTRACIS-M (depuis 2013).

Cette thèse de doctorat, effectuée entre le LPN et l'IRDEP, a commencé dans la dynamique de ces projets. L'objectif était de développer une ou plusieurs structures novatrices pour le contrôle de la lumière pouvant être universellement appliquées à des cellules solaires fines ou ultra-fines (< 100 nm) quelle que soit la technologie envisagée. La première structure envisagée est une structure type métal/isolant/métal adaptée à des cellules solaires. Nous étudions trois matériaux dans ce manuscrit : l'arsenure de gallium (GaAs - record de conversion pour des cellules solaires simple jonction), l'antimonure de gallium (GaSb - application aux cellules solaires à porteurs chaud - ANR THRI PV) et diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS - cellule solaire bas coût, haute efficacité - ANR ULTRACIS). L'objectif de notre étude est de réduire l'épaisseur de l'absorbeur de ces dispositifs pour ouvrir la voie vers des cellules solaires ultra-minces (épaisseur de 25 à 250 nm).

Ce manuscrit est structuré est de trois parties :

- La partie 1, comprenant trois chapitres, propose une introduction à l'étude. Le Chapitre ?? est une introduction générale sur le photovoltaïque dressée afin de motiver notre étude. En particulier, nous montrons que les cellules solaires ultra-minces sont une solution prometteuse pour réduire les coûts, pour améliorer la production et pour permettre le développement du PV à l'échelle mondiale. Le Chapitre ?? donne un aperçu des stratégies proposées dans la littérature pour piéger la lumière dans les cellules solaires et en particulier dans les cellules solaires ultra-minces. Dans le Chapitre ??, nous présentons les outils nanophotoniques et les concepts utilisés dans ce manuscrit. En particulier, nous présentons la structure métal/isolant/métal (MIM) ainsi que le code numérique utilisé dans le reste du manuscrit.
- Dans la partie 2, nous présentons une structure de piégeage de la lumière originale, appelée réseau de nano-cavité, appliqué à une couche ultra-mince (25 nm) de GaAs. Le Chapitre ?? s'intéresse à l'analyse numérique ainsi qu'aux règles de conception et d'optimisation de la structure pour obtenir une absorption large bande et multi-résonante à l'intérieur de la couche de semi-conducteur. Le Chapitre ?? est consacré à la fabrication et la caractérisation optique d'échantillons preuve-de-concept en GaAs.

-
- Dans la partie 3, nous proposons d'étendre cette étude pour des structures ultra-minces en GaSb et en CIGS. Le Chapitre ?? présente l'adaptation et l'optimisation de la conception de réseau de nano-cavité pour ces deux matériaux avec des résultats obtenus dans le cadre des ANR THIRPV et ULTRACIS respectivement. Pour le CIGS en particulier, deux cas sont étudiés dans un premier temps : une couche ultra-mince de 45 nm de CIGS et une étude d'une structure de cellule solaire plus complète de 100 nm. Ensuite, nous soumettons une nouvelle structure alternative adaptée pour des cellules CIGS dans la gamme d'épaisseur de 100 à 400 nm basée sur un miroir arrière métallique nano-structuré. La fabrication de cellules solaires ultra-minces nano-structurées en CIGS est présentée dans le Chapitre ??.

L'objet de ce résumé est de rassembler les résultats majeurs de cette étude. L'intégralité du travail de thèse peut être trouvée dans la version en anglais.

Introduction au photovoltaïque et motivation 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'Energie (IEA) 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 [?] montre que la baisse 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 4 860 TWh [?]. 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.

En 2012, le secteur de l'énergie solaire a représenté plus de la moitié des investissements mondiaux. L'énergie solaire a un très fort potentiel 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 [?]. 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 [?]. 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.

Le prix du photovoltaïque, bien que relativement plus élevé que les autres sources d'énergies renouvelables et non renouvelables, n'est pas le premier défi à relever. En effet, la parité réseau a déjà été atteinte dans certaines régions et pourrait être atteint dans le monde d'ici 2020 grâce à des effets d'échelles dans les développements industriels [?]. En résumé, les facteurs importants sont les suivants pour le développement de technologies photovoltaïques : un taux de production élevé est essentiel pour le développement à grande échelle ; la consommation de matériaux devrait être abaissée pour éviter les pénuries et réduire les coûts ; l'efficacité doit être élevée pour garantir des prix bas pour l'ensemble du système.

Le marché du photovoltaïque repose sur plusieurs filières technologiques qui s'organisent en deux groupes : la filière silicium cristallin et les filières couches minces. 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 qui 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 μm . 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 % par Alta Devices [?]). 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 %. Au contraire, la filière CIGS est en pleine expansion grâce à son coût réduit (croissance cellule et panneau intégrée) et ses très hautes efficacités (record 20.4% sur substrat flexible [?]). Cependant, l'avenir de cette filière est très fortement dépendant du cours de l'un de ces éléments constitutifs : l'indium. Ce problème est aujourd'hui au coeur de nombreuses études qui cherchent soit à limiter l'usage de l'indium, soit à le remplacer définitivement.

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 et d'augmenter la vitesse de production tout en augmentant le rendement de conversion grâce à une meilleure efficacité de collection. Cela permettrait également de relâcher les contraintes pesant sur les matériaux rares comme l'indium ou toxiques comme le tellure [?]. Cependant, la conception des cellules solaires ultra-minces n'a d'intérêt que si l'on parvient à générer un photo-courant élevé à partir de couches de semiconducteur ultra-fines. La recherche de techniques avancées de piégeage de la lumière pour les cellules solaires ultra-fines 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 dans un premier temps sur les nanostructures plasmoniques intégrées en face avant de la cellule solaire. Cette approche offre l'avantage de conserver une couche active plane.

En particulier, notre approche est motivée par les résultats obtenus par notre équipe sur les structure métal/isolant/métal (MIM) [?]. Les principaux résultats de cette étude sont présentés sur la figure A.1. Cette structure est composée d'un miroir métallique semi-infini fait d'or, d'une couche de diélectrique non-absorbant d'épaisseur $t_l = 20$ nm et d'un réseau uni-dimensionnel de nano-particules d'or d'épaisseur $t_M = 20$ nm et de largeur $w = 200$ nm. Cet élément unique est répété avec une période $p = 400$ nm. Sur la figure, nous pouvons trouver les cartes de simulations montrant l'intensité du champ magnétique sous le métal pour le mode fondamental ($m = 1, \theta = 0^\circ$) et le mode du second ordre ($m = 2, \theta = 30^\circ$), sous l'illumination d'une onde plane de deux résonances. (une, en bas) : spectres d'absorption des résonateurs MIM mesurés sous une polarisation TM (champ magnétique parallèle aux fils) à différents angles d'incidence. (b, c) Détermination de la décroissance γ_r des pertes radiatives et non radiatives γ_{nr} à plusieurs angles pour $m = 1$ (b) et $m = 2$ (c). (d) Diagramme angulaire de l'absorption maximale des deux modes entre 3° et 60° . Les principales propriétés de ce spectre d'absorption sont la présence de deux résonances distinctes dont le mode fondamental résonne indépendamment de l'angle d'incidence avec une absorption presque totale dans un très petit volume. Le mécanisme de résonance est le suivant : la lumière incidente se couple à un mode électromagnétique se propageant le long de la couche de diélectrique composé de deux plasmons couplés. Ce mode plasmonique résonne aux extrémités de la cavité formée par la particule d'or, conformément au modèle

de Fabry-Pérot.

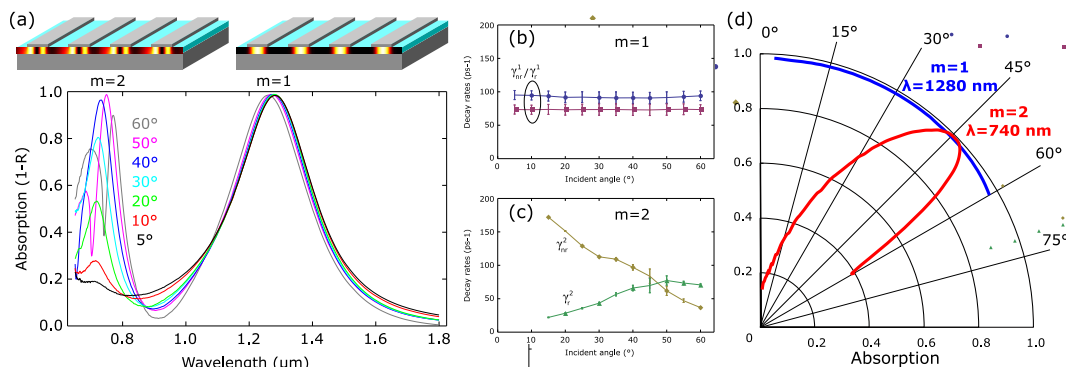


Figure A.1: Schéma de la simulation effectuée pour la structure MIM superposée aux cartes de simulations montrant l'intensité du champ magnétique sous le métal pour le mode fondamental ($m = 1$, $\theta=0^\circ$) et le mode du second ordre ($m = 2$, $\theta = 30^\circ$), sous l'illumination d'une onde plane. (une, en bas): spectres d'absorption des résonateurs MIM mesurés sous une polarisation TM (champ magnétique parallèle aux fils) à différents angles d'incidence. (b, c) Détermination de la décroissance γ_r des pertes radiatives et non radiatives γ_{nr} à plusieurs angles pour $m = 1$ (b) et $m = 2$ (c). (d) Diagramme angulaire de l'absorption maximale des deux modes entre 3° et 60° . Tiré de Cattoni *et al.* [?].

Expérimentalement, cette structure en deux dimensions a validé une absorption totale, indépendante de l'angle et de la polarisation. Ces résultats très importants démontrent la capacité de la structure à confiner la lumière efficacement dans des volumes très inférieurs à la longueur d'onde. Pour l'instant, l'intégralité de l'absorption a lieu dans le métal. Notre objectif est d'appliquer ce concept aux cellules solaires. Des contraintes supplémentaires apparaissent néanmoins : la nécessité de limiter fortement l'absorption dans le métal et de produire un spectre d'absorption large bande afin d'absorber le maximum de photons disponibles sous le gap du matériau envisagé.

Réseaux de nano-cavité métal/semi-conducteur/métal pour absorption multi-résonante et large spectre dans des couches ultra-fines de GaAs

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude numérique de l'application du concept de réseaux de nano-cavité pour la conception de cellules solaires ultra-fines en GaAs. Nous considérons ainsi le cas d'une couche de GaAs ultra-mince avec une épaisseur de 25 nm. 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 du réseau (w , p)
- les constantes optiques (n , k) de chaque matériau (ici, GaAs et Ag).

Nous proposons ainsi une structure avec un réseau métallique unidimensionnel pour obtenir un spectre d'absorption multi-résonant et large spectre. Notre approche est décrite dans la figure A.2a. Elle est composée d'une couche de GaAs 25nm d'épaisseur, un miroir en argent et d'un réseau métallique unidimensionnel (c.-à-d. infini sur la longueur et l'axe des y) de fils d'argent. Nous avons calculé numériquement l'absorption intégrée dans la couche de GaAs entre 300 et 1000 nm en fonction des différents paramètres de la structure variable. Le meilleur résultat est obtenu pour les paramètres du réseau suivant: période $p = 200$ nm ; largeur $w = 100$ nm ; épaisseur $t = 15$ nm. Nous avons représenté le spectre d'absorption correspondant à la structure optimale sur la figure A.2c. Nous obtenons trois pics distincts d'absorption quasiment totale. Un spectre d'absorption très large est obtenu grâce à ces multiples résonances comparé aux structures de références. On peut remarquer tout de suite que l'absorption dans le métal, représentée par la différence entre la courbe d'absorption totale et d'absorption dans le GaAs, reste inférieure à 15 % sur tout le spectre.

Dans la partie rouge du spectre, l'amélioration de l'absorption est due aux effets de piégeage de la lumière. 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 A.1. Nous avons mis en exergue des lignes directrices simples pour l'optimisation visuelle du spectre d'absorption de cette structure grâce à des modèles simplifiés de Fabry-Pérot. Nous avons réalisé une étude poussée des mécanismes de résonances et du phénomène d'absorption totale grâce à la théorie des modes-couplés temporelle.

Par la suite, nous avons montré que la version bidimensionnelle de la structure donnait des résultats et des performances similaires et ce selon les deux polarisations (TE et TM). Nous avons aussi étudié la dépendance en angle des performances de la structure comme montré sur la figure A.3. Pour les deux polarisations (TE et TM), la dépendance angulaire du spectre d'absorption est faible. Au final, nous pouvons calculer, pour cette structure 2D, un courant de court-circuit théorique de 18 mA/cm² indépendamment de l'angle d'incidence. Cela représente une amélioration très prometteuse de 92 % par rapport à une cellule solaire de référence de 25 nm en GaAs. C'est également une amélioration notable par rapport aux structures similaires disponibles dans la littérature [?].

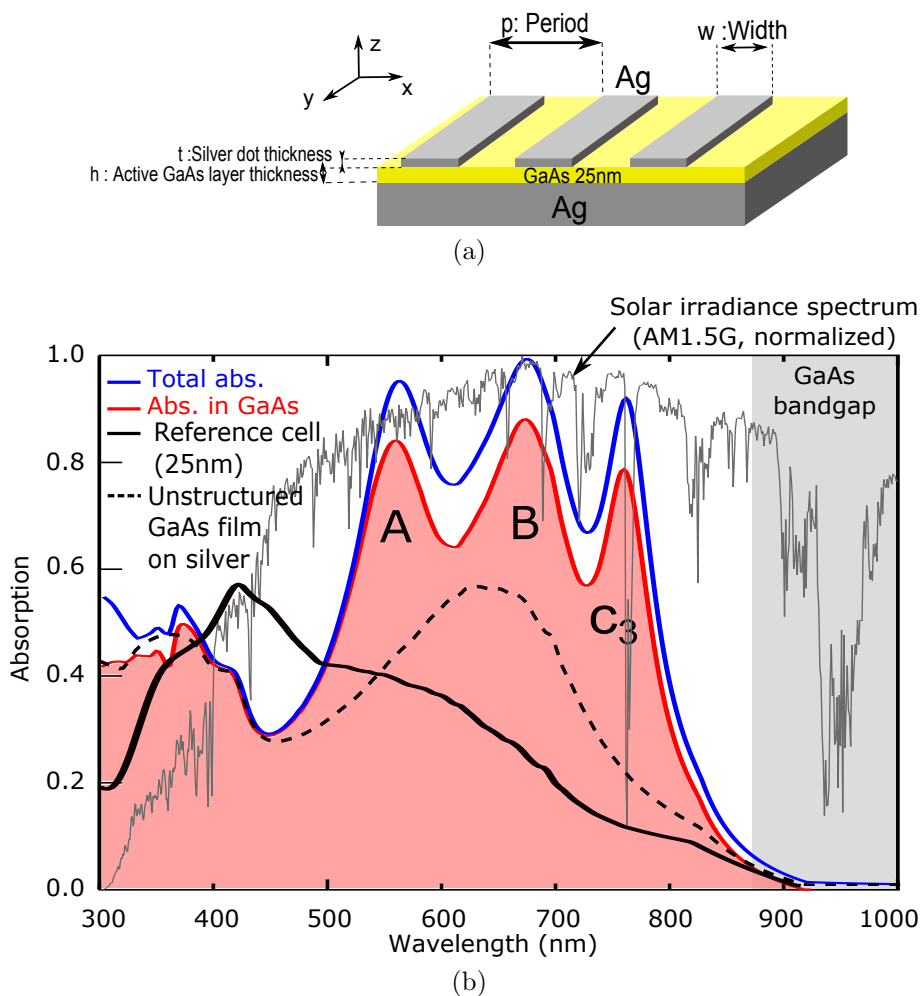


Figure A.2: (a) Structure du réseau nano-cavité MSM de 1D. Elle est composée d'une couche de GaAs 25nm d'épaisseur, un miroir en argent et d'un réseau métallique unidimensionnel (c.-à-d. infini sur la longueur et l'axe des y) de fils d'argent. Les paramètres du réseau sont: période $p = 200$ nm ; largeur $w = 100$ nm ; épaisseur $t = 15$ nm. (b) Simulation du spectre d'absorption dans les 25 nm d'épaisseur GaAs en polarisation TM et à incidence normale. Les courbes bleues et rouges représentent l'absorption totale et l'absorption en GaAs respectivement. La différence entre ces deux courbes représente l'absorption dans les autres couches, c'est-à-dire dans le métal. Elle est comparée à l'absorption dans le GaAs d'une cellule solaire de référence en GaAs de 25 nm (en noir) et à l'absorption dans un film de la GaAs 25 nm d'épaisseur sur un miroir argenté avec aucune structure (ligne pointillée). Le spectre du rayonnement solaire est tracé en gris. Le gap du GaAs est représenté en gris à $\lambda \geq 870$ nm.

Paramètre géométrique	Type de résonance	Label
Épaisseur de GaAs	Rés. F-P dans la couche de GaAs sous les plots du réseau	Résonance A : $\lambda = 560$ nm
Épaisseur de GaAs	Rés. F-P dans la couche de GaAs entre les plots du réseau	Résonance B : $\lambda = 675$ nm
Largeur des particules d'Ag	Résonance type metal/semi-conducteur/métal plasmonique d'ordre 3	Résonance C ₃ : $\lambda = 560$ nm

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

Au travers cette étude numérique, nous avons montré que la combinaison de résonances de Fabry-Pérot verticales et horizontales (résonance MSM) 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 indispensables propres aux cellules solaires. Cette approche versatile peut être appliquée à différents matériaux et géométries de cellules solaires. Elle ouvre de nouvelles possibilités vers l'étude de dispositifs ultra-fins dans le visible.

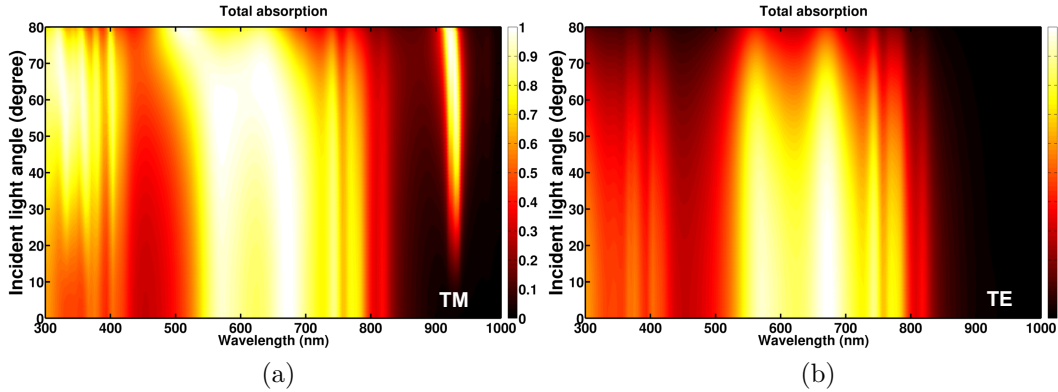


Figure A.3: Total absorption spectrum of the 2D GaAs structure as a function of the incident light angle (rotating around the y axis) with either (a) the magnetic field H parallel to the y axis (TM polarization) or (b) the electric field E parallel to the y axis (TE polarization).

Mise en évidence expérimentale d'une absorption multi-résonante et large spectre dans des couches ultra-fines de GaAs

Pour valider les simulations numériques du chapitre précédent, nous avons développé un procédé de fabrication afin de réaliser des absorbeurs large spectre 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. Un réseau bidimensionnel d'argent est ensuite structurée par lithographie électronique sur la couche de GaAs. Enfin, la grille métallique est encapsulée dans une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO :Al) de 55 nm d'épaisseur.

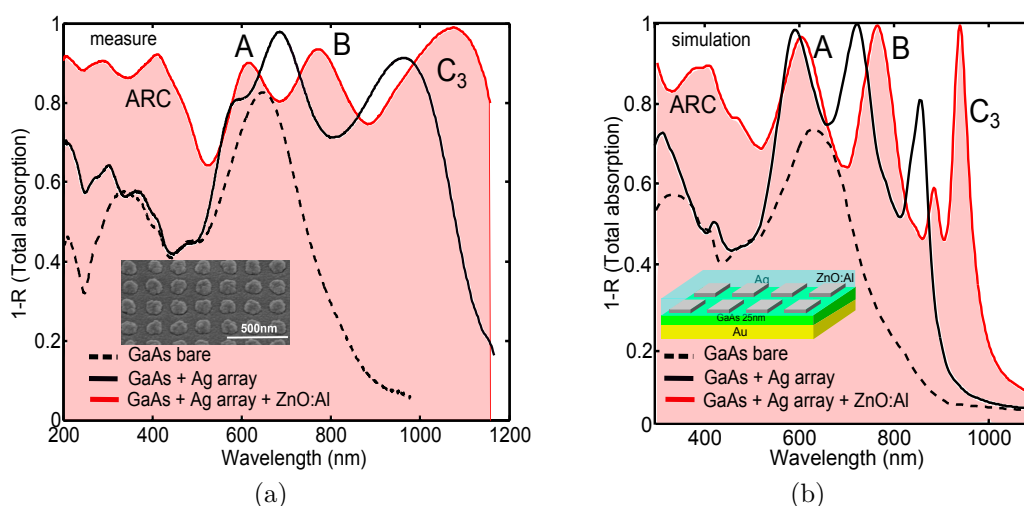


Figure A.4: Absorption totale mesurée (a) et calculée (b) pour une couche de GaAs de 25 nm transférée sur un miroir d'or avec un réseau bidimensionnel d'argent (épaisseur= 20 nm, période= 200 nm, largeur des plots= 120 nm) encapsulée dans une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO :Al) de 55 nm d'épaisseur. En médaillon sont disponibles respectivement l'image MEB d'un réseau bidimensionnel d'argent après dépôt de la couche de ZnO :Al et le schéma de la structure modélisée dans les simulations.

La figure A.4a montre une image MEB d'un réseau 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. Le spectre noir représente le spectre d'absorption de la structure sans couche de ZnO :Al. Ce spectre présente

effectivement trois pics d'absorption, en bon accord avec les calculs numériques (figure A.4b). Le spectre rouge représente le spectre d'absorption de la structure encapsulée. Il présente une large bande d'absorption ($A_{\text{tot}} > 80\%$, moyenne entre 200 et 1200 nm) encore plus large que celle du chapitre précédent avec un pic d'absorption supplémentaire autour de 400 nm.

Ce dernier pic d'absorption est dû à l'effet anti-reflet de la couche d'encapsulation (l'épaisseur de cette dernière étant choisie en conséquence). En plus de cet effet anti-reflet, la couche d'encapsulation sert à éviter la sulfuration du réseau d'argent et également de jouer le rôle de contact avant. Le rajout de cette couche d'encapsulation permet donc d'élargir encore plus le spectre d'absorption. Son effet optique est prévu de manière quantitative par les simulations optiques, validant le modèle développé dans le chapitre précédent.

Dans la figure A.5, nous avons vérifié expérimentalement que la structure fabriquée présentait effectivement un spectre d'absorption d'une indépendance remarquable par rapport à l'angle d'incidence et ce en lumière non polarisée jusqu'à un angle de 45° au moins.

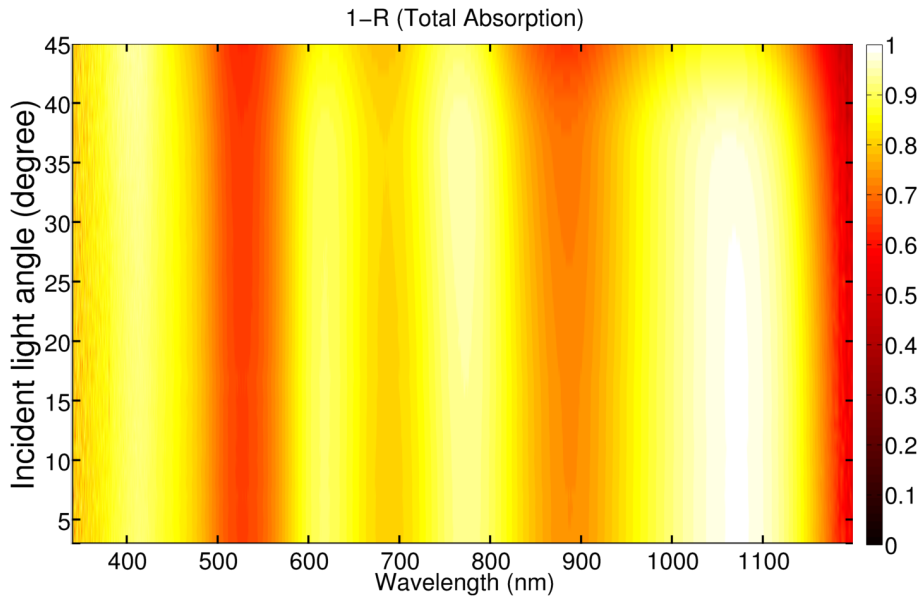


Figure A.5: Spectres mesurés 1-R (absorption totale) sur l'échantillon de GaAs d'épaisseur 25 nm avec $w = 120$ nm en fonction de l'angle d'incidence pour une lumière non polarisée.

Les performances de cette structure en termes d'absorption dans de petits volumes sont supérieures aux performances des autres « super-absorbeurs » de la littérature [?]. De plus, il est important de noter que dans la plupart des approches de type plasmonique existantes pour réaliser des absorbeurs larges bandes, 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 réseau de nano-cavités 2D non seulement pour obtenir une absorption totale importante mais surtout pour confiner la lumière dans une couche semi-conductrice dans un volume sub-longueur d'onde tout en conservant de bonnes performances. Nous capitalisons ces très bons résultats en adaptant cette structure à deux autres matériaux cristallins et poly-cristallins que sont le GaSb (application aux cellules à porteurs chauds) et le CIGS (cellules bas coût et haute efficacité).

Piégeage optique dans de cellules solaires cristalline ultra-fines : application au GaSb et au CIGS

Dans un premier temps, une adaptation directe de la structure de réseau de nano-cavités a été proposée pour une couche simple de GaSb de 25 nm (cf. figure A.6a). Le GaSb un l'un des candidats les plus prometteurs dans l'étude des cellules à porteurs chauds grâce à son petit gap en énergie comparé aux matériaux standards du PV et de ses bonnes propriétés électroniques. L'enjeu de ce genre de concept est d'obtenir une population de porteurs très chauds, ce qui peut être obtenu grâce à un fort confinement de la lumière dans de très petits volumes. Après optimisation des paramètres géométriques ($t_{réseau} = 26$ nm, largeur $w = 170$ nm, période $p = 300$ nm), le spectre d'absorption tracé sur la figure A.6b est obtenu. Les courbes bleues et rouges représentent respectivement l'absorption totale et l'absorption dans GaSb de la structure. La courbe noire représente l'absorption dans la même structure sans le réseau. La courbe grise représente la densité spectrale normalisée du spectre solaire AM1.5G. La courbe rouge présente quatre pics d'absorption comme dans le cas du GaAs et s'étend sur la gamme 400nm-1100 nm avec une valeur toujours supérieure à 70 % (avec toujours moins de 15% d'absorption dans le métal). Le spectre d'absorption est encore une fois indépendant de l'angle d'incidence et de la polarisation.

Dans le cadre de l'ANR TRHIPV, ces résultats ont servi à estimer les performances de cellules à porteur chaud dans le cadre du projet de recherche d'Arthur Le Bris et de Jean-François Guillemoles. Cette structure permet d'atteindre des courants de court-circuit de l'ordre de 37.7 mA/cm² jusqu'à des angles d'incidence de 60°, soit jusqu'à une concentration de 40 000 soleils. Cela représente une amélioration de la densité de courant de court-circuit de l'ordre de 50% par rapport à la même structure sans réseau. Avec ces hypothèses et dans le modèle des cellules à porteurs chauds à contacts semi-sélectifs [? ?], une efficacité de 38 % est envisagée pour une telle structure. Ces résultats sont encourageants et pour le moment

supérieurs aux autres propositions de la littérature [?] (couche de GaSb plus fine) ainsi plus facilement réalisable expérimentalement.

Dans la dynamique de l'ANR ULTRACIS, nous avons ensuite appliqué la structure de réseau de nano-cavités pour des cellules solaires en CIGS. Dans un premier temps, nous avons vérifié que la structure s'appliquait à une couche simple de CIGS de 45 nm d'épaisseur (cf. figure A.7a) composée d'une couche de fenêtre de 50 nm d'épaisseur ZnO :Al, un réseau 2D de nano-particules d'argent, une couche de 45 nm d'épaisseur absorbante de CIGS et un miroir arrière en argent. Les paramètres du réseau donnant le meilleur courant de court-circuit sont : épaisseur $t = 20$ nm, largeur $w = 290$ nm, période $p = 530$ nm. Les spectres d'absorption simulés de la structure CIGS 45 nm d'épaisseur sont présentés sur la figure A.7b. Les courbes bleues et rouges représentent respectivement l'absorption totale et l'absorption dans le CIGS. La courbe noire pleine et pointillée représente l'absorption d'une cellule solaire CIGS plane de référence de 45 nm d'épaisseur plane avec un contact arrière respectivement en Mo ou en Ag. La courbe grise représente la densité spectrale normalisée du spectre solaire AM1.5G. Nous avons marqué quatre résonances $\lambda_1 = 490$ nm, $\lambda_2 = 840$ nm, $\lambda_3 = 999$ nm et $\lambda_4 = 1100$ nm. Le spectre d'absorption multi-résonant et large spectre présente les mêmes caractéristiques que pour le cas GaAs et GaSb (indépendance par rapport à l'angle d'incidence et à la polarisation). Le courant de court-circuit théorique calculé à partir de cette structure est comparable à celui d'une cellule solaire CIGS non structurée de 1 micron d'épaisseur sur un contact en Mo (38 mA/cm²). Cette structure de piégeage optique permettrait donc une très forte réduction de l'épaisseur de CIGS, permettant de relâcher les contraintes sur l'approvisionnement en indium.

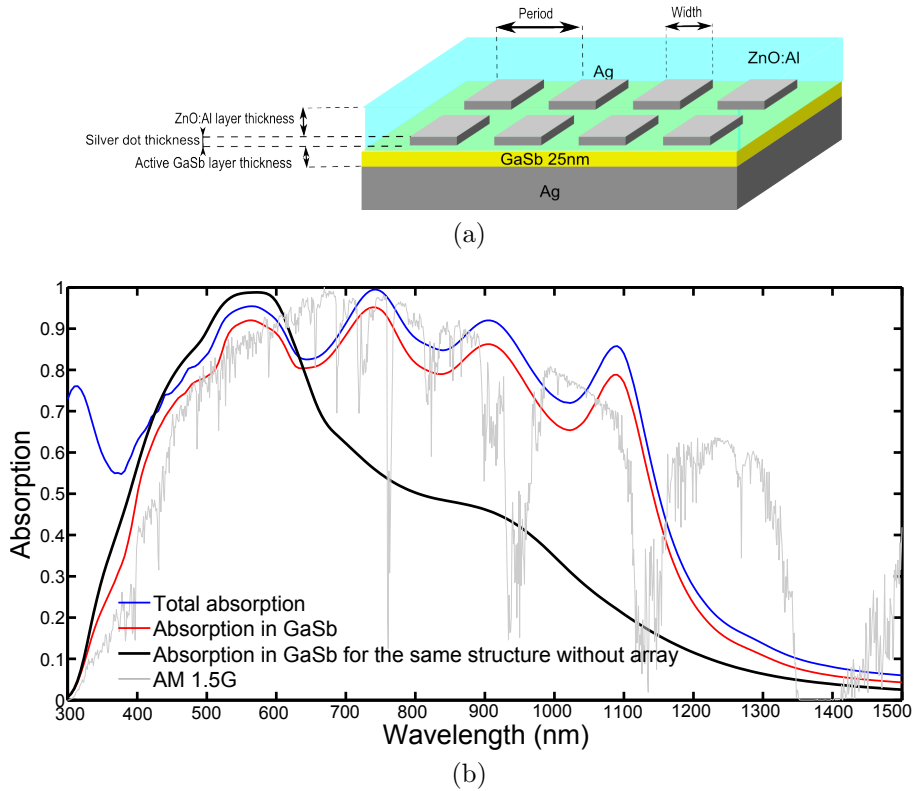


Figure A.6: (a) Schéma de la structure de GaSb de 25 nm d'épaisseur. Elle se compose d'une couche de GaSb 25 nm d'épaisseur sur un miroir argent, couvert par un réseau à deux dimensions des nanoparticules d'argent carrées (épaisseur $t_{réseau} = 26$ nm, largeur $w = 170$ nm, période $p = 300$ nm) et une couche de fenêtre de 50 nm d'épaisseur en ZnO :Al. (b) Spectres d'absorption simulés de la cellule solaire de 25 nm d'épaisseur GaSb. Les courbes bleues et rouges représentent l'absorption totale et l'absorption dans GaSb de la structure, respectivement. La courbe noire représente l'absorption dans la même structure sans le réseau. La courbe grise représente la densité spectrale normalisée du spectre solaire AM1.5G.

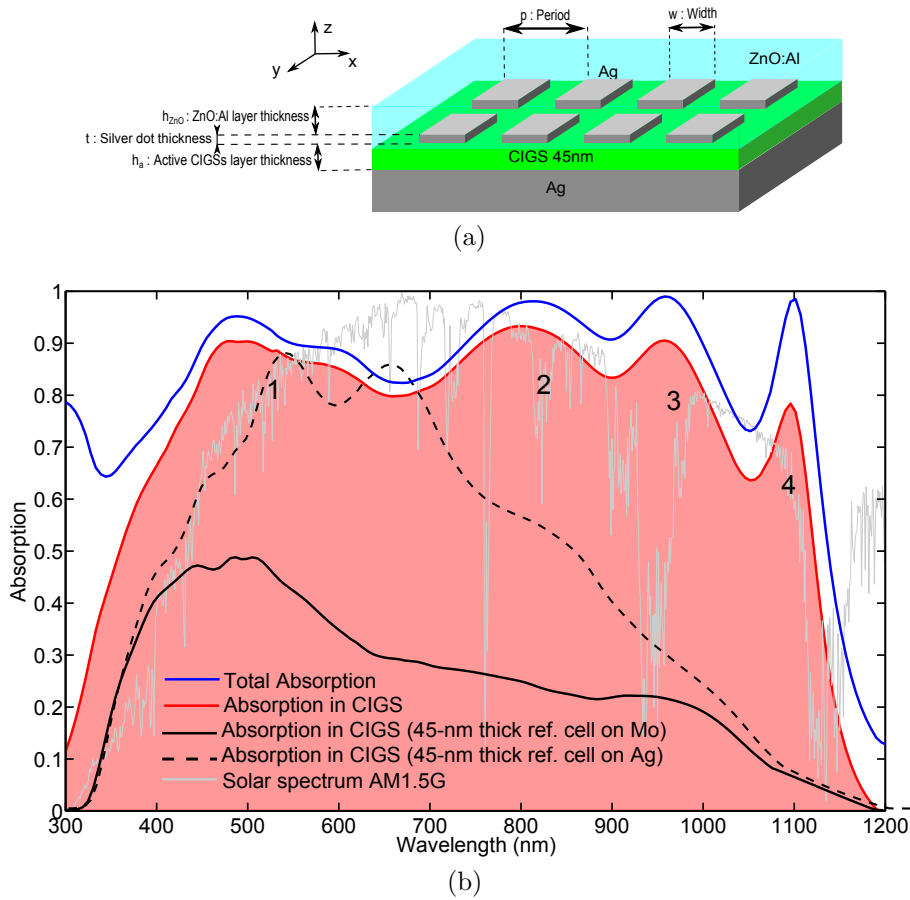
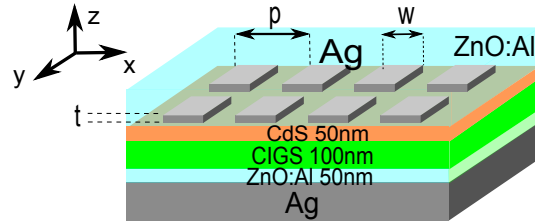


FIGURE A.7: (a) Schéma de la structure CIGS de 45 nm d'épaisseur : une couche de fenêtre de 50 nm d'épaisseur ZnO :Al, un réseau 2D de nanoparticules d'argent, une couche de 45 nm d'épaisseur absorbante de CIGS et un miroir arrière en argent. Les paramètres du réseau sont : épaisseur $t = 20$ nm, largeur $w = 290$ nm, période $p = 530$ nm. (b) Spectre d'absorption simulé de la structure CIGS 45 nm d'épaisseur. Les courbes bleues et rouges représentent l'absorption totale et l'absorption dans le CIGS respectivement. La courbe noire pleine et pointillée représente l'absorption d'une cellule solaire CIGS plane de référence référence de 45 nm d'épaisseur plane avec un contact arrière en Mo ou en Ag respectivement. La courbe grise représente la densité spectrale normalisée du spectre solaire AM1.5G. Nous avons marqué les résonances $\lambda_1 = 490$ nm, $\lambda_2 = 840$ nm, $\lambda_3 = 999$ nm et $\lambda_4 = 1100$ nm

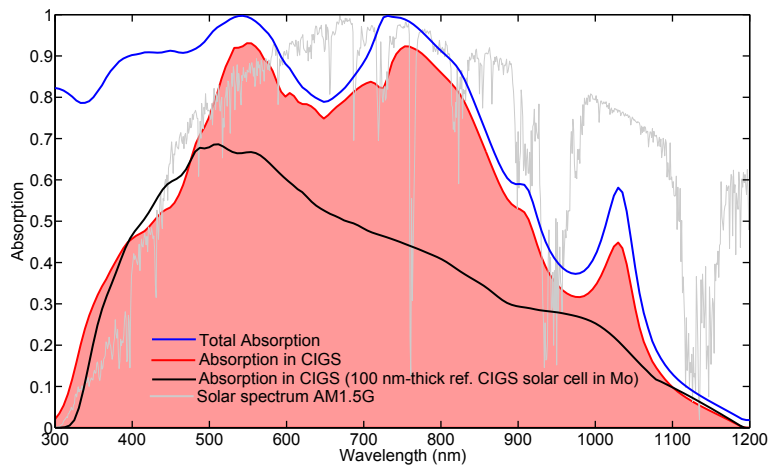
Pour aller plus loin, nous avons évalué le potentiel de cette structure sur une cellule solaire CIGS plus complète, schématisée sur la figure A.8a. Elle est com-

posée d'une couche de fenêtre de 50 nm d'épaisseur en ZnO :Al, un réseau 2D de nano-particules d'argent, une couche de sulfure de cadmium de 50 nm d'épaisseur, une couche absorbante en CIGS d'épaisseur 100 nm, une couche de ZnO :Al de 50 nm d'épaisseur pour empêcher la diffusion du miroir arrière en argent. Les paramètres du réseau optimisé sont : épaisseur $t = 20$ nm, largeur $w = 290$ nm, période $p = 530$ nm. Les spectres d'absorption simulés sont présentés sur la figure A.8b. Les courbes bleues et rouges représentent l'absorption totale et l'absorption dans le CIGS de la structure représentée en (a) respectivement. La courbe noire représente l'absorption dans le CIGS pour la cellule planaire de CIGS de référence de 100 nm d'épaisseur avec contact en Mo. La structure nano-structurée permet une amélioration de l'ordre de 80 % de la densité de courant de court-circuit théorique par rapport à une cellule de référence de même épaisseur sur molybdène et ce, indépendamment de l'angle d'incidence et de la polarisation. C'est un résultat prometteur, motivant une étude plus complète sur les cellules CIGS ultra-fines. Cependant, de nombreux problèmes sont à résoudre et de différents éléments à prendre en compte pour imaginer un jour un dispositif complet.

L'étude de la structure précédente nous a confirmé une chose : les réseaux de nano-cavités sont efficaces pour absorber la lumière dans des couches ultra-fines mais ne sont peut être pas les plus adaptés pour des épaisseurs supérieures à 100 nm. De plus, il est pour l'instant difficile de concevoir des cellules solaires de cette épaisseur en CIGS avec les moyens technologiques à notre disposition. C'est pour cela que nous avons proposé en dernier lieu une structure alternative pour confiner la lumière dans des cellules CIGS d'épaisseur comprise entre 100 et 400 nm. Le principe est de remplacer le miroir arrière plan par une miroir arrière métallique nano-structuré. Cette solution, ayant déjà prouvé son potentiel dans la littérature [? ? ?] pour le silicium amorphe, permet de coupler les photons non absorbés par un simple passage dans la couche à un mode guidé dans le guide d'onde constitué de la couche active. La structure est présentée sur la figure A.9a. L'originalité de cette structure est de conserver une couche active plane grâce à un procédé innovant présenté dans le chapitre suivant et donc de pouvoir appliquer cette structure aux matériaux cristallins ou polycristallins. Suite à une optimisation des paramètres géométriques de la structure (synthétisés dans le figure A.9b), nous avons montré numériquement que cette dernière permettait d'augmenter le courant de court-circuit théorique (J_{th}) d'une valeur moyenne de 12% quelque soit l'épaisseur de la couche de CIGS (dans la gamme 100-400 nm). De plus, cette augmentation est maximale pour une période constante d'environ 600 nm. L'universalité de cette structure est donc un très bon point pour la future fabrication de démonstrateurs.

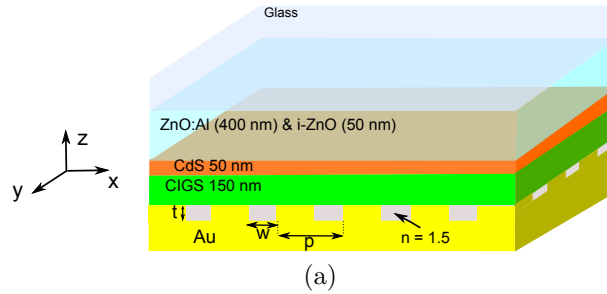


(a)



(b)

Figure A.8: (a) Schéma de la cellule solaire CIGS de 100 nm d'épaisseur nanostructurée : une couche de fenêtre de 50 nm d'épaisseur en ZnO :Al, un réseau 2D de nano-particules d'argent, une couche de sulfure de cadmium de 50 nm d'épaisseur une couche absorbante en CIGS d'épaisseur 100 nm, une couche de ZnO :Al de 50 nm d'épaisseur pour empêcher la diffusion du miroir arrière en argent. Les paramètres du réseau sont : épaisseur $t = 20$ nm, largeur $w = 290$ nm, période $p = 530$ nm. (b) Spectres d'absorption simulés. Les courbes bleues et rouges représentent l'absorption totale et l'absorption dans le CIGS de la structure représentée en (a) respectivement. La courbe noire représente l'absorption dans le CIGS pour la cellule planaire de CIGS de référence de 100 nm d'épaisseur avec contact en Mo. La courbe grise représente la densité spectrale normalisée du spectre solaire AM1.5G.



(a)

Epaisseur de CIGS (nm)	Meilleure période (nm)	J_{th} (mA/cm ²)	J_{th} (mA/cm ²) de la cell. de ref. cell on Mo	Amélioration	J_{th} (mA/cm ²) de la cell. de ref. sur Au	Amélioration
100	300	29.9	19.2	55 %	26.7	12 %
150	600	34.1	23.8	44 %	30.4	12 %
200	500	36.5	27.5	32 %	33.7	11 %
300	500	37.4	30.8	22 %	34.5	11 %

(b)

Figure A.9: (a) Structure CIGS de 150 nm d'épaisseur avec un miroir arrière nanostructuré en Au. Les paramètres de la structuration du miroir arrière sont t l'épaisseur de la structure, w la largeur de la structuration et p la période de la structure. Le milieu entre la structure et le CIGS est considéré comme un matériau homogène avec un indice de réfraction $n = 1,5$. Le milieu incident considéré également comme un matériau homogène avec un indice de réfraction $n = 1,5$ (verre). (b) Meilleurs résultats J_{th} obtenus avec la simulation de la nano-structure face arrière pour différentes épaisseurs CIGS. Pour chaque épaisseur est mentionnée la meilleure période et le J_{th} est comparé au courants calculés pour les cellules solaires de référence en CIGS de même épaisseur sur des miroirs en Mo ou Au.

Procédé de fabrication de cellules solaires CIGS ultra-fines nanostructurées

Pour terminer ce manuscrit, nous avons souhaiter apporter des solutions technologiques pour la problématique de fabrication de cellules solaires CIGS ultra-fines nanostructurées. Pour cela nous avons repris et amélioré un procédé existant à l'IRDEP pour transférer des couches épaisses de CIGS co-évaaporé sur Mo sur des substrats alternatifs. Nous avons fourni un effort particulier pour amincir et polir les couches de CIGS au maximum pour tester les structures simulées dans le chapitre précédent.

Cependant, le résultat le plus marquant est le développement d'un procédé de nano-structuration pour des couches de CIGS rugueuses, non planes et présentant des défauts. Nous avons mis en place un procédé de lithographie par nano-impression avec un moule mou de PDMS assisté par dégazage. Ce procédé a permis d'obtenir des résultats inédits concernant les cellules solaires en CIGS, dépassant le cadre de ce manuscrit. Par exemple, nous avons mené à bien la fabrication d'un réseau de nano-particules d'Or (cf. figure A.10a) ainsi que d'une structuration face arrière d'une cellule solaire CIGS de 300 nm d'épaisseur (cf. figure A.10b) avec contacts ponctuels.

Ce dernier procédé innovant permet d'intégrer simplement une nano-structuration améliorant le piégeage de lumière au contact arrière. De plus, le contact arrière présente désormais des contacts ponctuels très denses. Cette géométrie permet potentiellement de réduire d'un facteur 4 la surface de contact arrière et ainsi que le courant de saturation à l'obscurité et donc d'améliorer la tension de circuit ouvert de la cellule. Les échantillons fabriqués avec ce procédé font l'objet de caractérisations poussés et présentent des premiers résultats optiques et électroniques prometteurs qui restent à renforcer.

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. Dans cette thèse, nous avons montré des résultats prometteurs pour l'application de ce concept à des matériaux que sont l'arsenure de gallium, l'antimoniure de gallium et le CIGS. Actuellement, les perspectives à court terme sont de caractériser complètement des cellules solaires

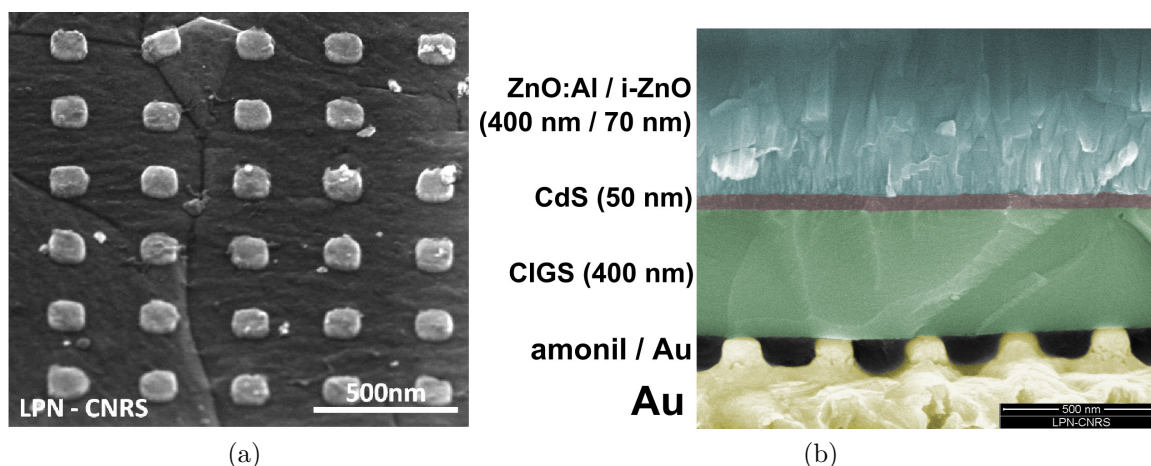


Figure A.10: (a) Image au microscope électronique (MEB) d'un réseau d'or tableau (période = 400 nm, largeur = 200 nm et épaisseur = 20 nm) réalisées sur des surfaces CIGS par nano-impression. (b) image en coupe transversale (MEB) de la cellule de solaire CIGS de 300 nm d'épaisseur nano-structurée face arrière par par nano-impression et ses contacts ponctuels.

ultra-fines et nanostructurées en CIGS, ce qui représente une première mondiale.

Pourquoi ne pas étendre cette approche dans un premier temps à d'autres matériaux couches minces tels que CdTe ou et le silicium amorphe et dans un deuxième temps aux cellules ultra-fines en silicium cristallin ainsi qu'au nouveaux concepts ? 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.