



**HAL**  
open science

# Étude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils

Jérôme Michallon

► **To cite this version:**

Jérôme Michallon. Étude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT012 . tel-01171003

**HAL Id: tel-01171003**

**<https://theses.hal.science/tel-01171003v1>**

Submitted on 2 Jul 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Nano-Electronique Nano-Technologies

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Jérôme Michallon**

Thèse dirigée par **Anne Kaminski-Cachopo** et  
co-encadrée par **Vincent Consonni**

préparée au sein de l'IMEP-LAHC et du LMGP  
dans l'École Doctorale EEATS

# Etude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils

Thèse soutenue publiquement le **26 janvier 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Denis Mencaraglia**

Directeur de recherche au CNRS, Supélec, Gif-sur-Yvette, Rapporteur

**M. Christian Seassal**

Directeur de recherche au CNRS, Ecole centrale de Lyon, Rapporteur

**M. Yves Jourlin**

Professeur des Universités, Université Jean Monnet, Saint Etienne, Examineur

**M. Abdelilah Slaoui**

Directeur de recherche au CNRS, ICube, Strasbourg, Président

**Mme Claude Levy-Clement**

Directrice de recherche émérite au CNRS, ICMPE Thiais, Membre invité

**M. Davide Bucci**

Maître de conférences, Grenoble-INP, Membre invité

**M. Vincent Consonni**

Chargé de recherche au CNRS, Grenoble-INP, Co-encadrant de thèse

**Mme Anne Kaminski-Cachopo**

Professeur des Universités, Grenoble-INP, Directrice de thèse





# Remerciements

---

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit de trois années de travail au sein des laboratoires IMEP-LAHC et LMGP à Grenoble. Je tiens donc à remercier en premier lieu les directeurs successifs de ces deux entités (M. Bernard Chenevier puis M. Franz Brucker pour le LMGP et M. Gérard Ghibaudo puis M. Jean-Emanuel Broquin pour l'IMEP-LAHC) pour m'avoir accueilli durant ces années ainsi que le groupe Grenoble-INP pour le financement de la thèse via un « bonus qualité recherche ».

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt dont ils ont fait preuve envers mon travail. Ainsi, je remercie M. Yves Jourlin de l'université Jean Monet à Saint Etienne pour avoir accepté d'examiner mon travail, M. Abdelilah Slaoui de l'ICube à Strasbourg pour son rôle de président du Jury. Un grand merci à messieurs Christian Seassal de l'école centrale de Lyon et Denis Mencaraglia de Supélec à Gif-sur-Yvette pour avoir accepté le lourd travail de rapporteur. Je souhaite également remercier Mme Claude Levy-Clément spécialiste des cellules solaires ETA pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie mes encadrants Mme Anne Kaminski-Cachopo et M. Vincent Consonni pour ces trois années de travail. Je leur exprime ma gratitude pour m'avoir fait confiance, et avoir créé une ambiance de travail motivante et stimulante tout au long de ces trois années. Je les remercie aussi chaleureusement pour leur aide, leur présence et leurs conseils aux moments les plus critiques et importants comme par exemple lors de mon séjour en Italie où nous avons échangé hebdomadairement lors de réunions téléphoniques essentielles pour l'avancement du projet. Merci pour votre enthousiasme communicatif et motivant.

Merci Anne pour ta capacité à me motiver avec ta vision d'ensemble du projet ainsi que pour ta capacité à trouver des solutions concrètes et réalistes aux problèmes que nous avons rencontrés qu'ils soient de type scientifique, matériel ou autre. Cela m'a permis de me focaliser sur ma tâche principale : faire de la science. Pour ta disponibilité même lors des vacances scolaires et de tes journées de 8 h de cours, pour ton passage régulier dans notre bureau afin de vérifier que tout se passe bien, je te remercie.

Merci Vincent pour ta rigueur scientifique, pour m'avoir expliqué et aidé à comprendre les méthodes d'élaboration de matériaux permettant et notamment pour ses conseils et son encadrement efficace lors de la réalisation des couches par ALD. Vincent, je tiens aussi à te remercier pour les discussions que nous avons eu qui nous ont permis de trouver la meilleure façon de présenter ces résultats d'optimisation optique. Je t'exprime ma gratitude pour m'avoir appris à écrire des articles scientifiques pertinents et percutants.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le privilège et le bonheur de travailler. Je remercie chaleureusement messieurs Davide Bucci, Alain Morand et Quentin Rafhay pour leurs disponibilités, leurs conseils et pour tout ce qu'ils m'ont appris tout au long de la thèse, ainsi que pour leur implication importante et essentielle dans ce projet.

Merci Davide et Alain pour les discussions scientifiques essentielles à la compréhension des mécanismes d'absorption optique grâce à des analogies qui m'ont permis de découvrir votre domaine de recherche : l'optique intégrée sur verre. Merci Davide pour le logiciel de RCWA que tu as développé et sans lequel cette thèse n'aurait pas eu lieu et pour toutes nos discussions autour de cet outil. Merci aussi pour nos échanges visant à trouver la meilleure façon de présenter les résultats d'optimisation, pour le temps que tu as passé à relire mes dizaines de versions d'articles et pour tes retours très constructifs qui m'ont permis d'apprendre à structurer et à écrire convenablement des

articles scientifiques. Merci Alain pour avoir partagé tes recherches et ta culture en optique, ce qui a contribué fortement à la compréhension fine des mécanismes d'absorption que nous avons développée.

Merci Quentin pour ton aide et pour toutes nos discussions indispensables à la compréhension électrique du fonctionnement des hétérojonctions et des cellules solaires ZnO/CdTe. Merci d'avoir insisté sur le développement de modèles analytiques en compléments des simulations numériques, ce qui nous a permis de décoller les différents mécanismes de transports électroniques. Merci pour ton aide dans l'encadrement de Federico Passerini et sans qui tout ce travail de compréhension n'aurait pas été possible.

Je tiens à remercier Anne, Davide, Quentin et Vincent pour toutes les discussions qu'on a eu sur les métiers de la recherche et de l'enseignement (maitre de conférence, chargé de recherche...) qui m'ont permis d'élaborer mon projet professionnel. Merci aussi pour le temps que vous m'avez accordé pour la préparation de la soutenance qui m'a permis de comprendre les techniques pour présenter et valoriser ces trois années de travail.

Je remercie Mauro Zanucoli de l'université de Bologne pour son accueil à l'université de Bologne, pour la collaboration et tout le travail que nous avons réalisé ensemble et en particulier pour son aide lors du couplage entre les logiciels de simulation optique et électriques.

Merci à Mehdi Daanoune, mon co-bureau, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons eu et qui ont permis de faire avancer efficacement ma thèse. Merci aussi pour ta bonne humeur communicative et aussi pour ton esprit mal tourné lorsqu'on parlait de nanofils...

Je remercie Sophie Guillemin pour sa gentillesse et sa patience lorsqu'elle m'a montré et expliqué les méthodes d'élaboration des matériaux en voie liquide, pour sa disponibilité lorsque j'allai lui demandé conseil pour mes dépôts ainsi que pour son aide lors de l'écriture de ce manuscrit. Merci à elle et à tous les membres du groupe nanofils du LMGP (Romain Parize, Jérôme Garnier, Amandine Brocheux, Claire Verrier, Estelle Appert et Vincent Consonni) pour m'avoir aidé à cerner les difficultés et les enjeux liés à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux.

Merci aux membres du groupe photonique de l'IMEP-LAHC et notamment à François Parsy, Elsa Jardinier, Fabien Geoffray, Sandie De Bonault, Hana Ouslimani, Marco Cassale, Amélie Creux pour m'avoir expliqué le fonctionnement et le principe de fabrication de leurs dispositifs, c'était super intéressant et ça a contribué fortement à ma compréhension des mécanismes d'absorption dans les réseaux de nanofils.

Je tiens également remercier toute les personnes qui m'ont aidé dans la caractérisation électrique des dispositifs à basse température : Xavier Mescot, Antoine Gachon, Martine Gri, Raphaël Fillon, Frédérique Ducroquet, Fédérico Passerini. Un grand merci à Xavier, Antoine et Martine, les responsables de la plateforme de mesures électriques pour la formation qu'ils m'ont dispensée, pour avoir été arrangeant et flexible lors des campagnes de mesures.

Merci aux responsables d'équipement d'élaboration ou de caractérisation des matériaux. Merci à Corinne Perret (PTA) pour son aide et sa flexibilité pour les dépôts d'oxyde de zinc par ALD. Merci à Aude Bouchard et à Mehdi Daanoune pour le nettoyage des échantillons et à Hervé Roussel pour son aide pour l'acquisition des clichés de diffraction et pour leurs exploitations.

Lors de ces années, en plus de découvrir le monde de la recherche, j'ai eu la chance de découvrir le monde de l'enseignement. Je souhaite donc remercier l'équipe pédagogique autour des travaux pratiques (TPs) d'électroniques et plus précisément Julien Poette, Nathalie Mathieu, Lionel Bastard et Laurent Aubard pour leur disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés, pour le partage de leur goût d'enseigner et pour avoir été présent la préparation des TPs et des devoirs surveillés (DS). Merci aussi à Nicolas Rutty, Béatrice Cabon, Irina Ionica et Valier Poydenot avec qui j'ai enseigné ces TPs. Merci à toute l'équipe des TPs de physiques et notamment à Nicolas Rutty, Valier Poydenot qui nous (avec Benjamin Bouthinon et Anne Kaminski-Cachopo que je remercie au passage) ont permis de participer à la ré-écriture du TP de photovoltaïque.

Je profite de ces pages pour remercier Jean-Emanuel Broquin pour m'avoir expliqué que les moments de doutes font parti de la thèse. Je remercie tous mes amis thésards avec qui j'ai traversé ces trois années de thèse parsemées de doutes et d'espairs. Merci notamment à Sophie, Mehdi, Fabien, Julien, Alexandre pour leur soutien lors des moments les plus difficiles.

Je remercie aussi tous mes amis avec lesquels j'ai pu m'aménager des périodes de repos et d'activités différentes loin des préoccupations de la thèse. Je remercie à ce titre mes amis de phelma : Julien, Alexandre, Ismaël, Damien, Benoît, Salomé, Marine et Anthony pour toutes les randonnées, les sorties ski, bowling, bar laser game, paint ball, planche à voile et pour les soirées Mario kart...

Un grand merci aux amis que j'ai rencontré à l'IMEP-LAHC. Merci à François, Elsa, Luca, Sandie, Corentin, Elodie, Mehdi, Claire, Carlos pour toutes les activités qu'on a pu partager comme les randonnées, l'aviron, le ski, les soirées jeux, le foot ou l'Ekiden. Merci à Aude, François, Elsa et Elodie pour les séances de badminton entre midi et deux.

Merci aux collègues et amis du LMGP (et assimilés) pour les bières après le boulot : Mélanie, Sophie, Claire, Romain, Renaud, Louis, Pauline, Pierre, Anne, Cécile, Julia, Jérôme, Stéphane... Merci aussi à Gaël Giusti et Liang pour m'avoir fait découvrir la fondue chinoise, le ski de fond et le ski de randonnée. Pour finir, je remercie chaleureusement Sophie, Alexandre, Sandra et Salomé pour tous les moments de détente qu'on a passé ensemble pendant cette période difficile que fut la rédaction de thèse.



# Table des symboles

On reporte ici l'ensemble des symboles qui sont utilisés dans ce manuscrit de thèse :

$a_x$	Indice de sommation de la série de Fourier utilisé pour les harmoniques selon l'axe x (méthode RCWA)
$a_y$	Indice de sommation de la série de Fourier utilisé pour les harmoniques selon l'axe y (méthode RCWA)
$A$	Absorptance
$\vec{B}$	Vecteur d'induction magnétique
$A, B, C$	Grandeur générique utilisée pour écrire les propriétés des séries de Fourier (méthode RCWA)
$A_{ax,ay}, B_{bx,by}, C_{cx,cy}$	Coefficients de Fourier 2D pour les grandeurs génériques $A, B, C$ (méthode RCWA)
$A_{ax}, B_{bx}, C_{cx}$	Coefficients de Fourier 1D pour les grandeurs génériques $A, B, C$ (méthode RCWA)
$\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$	Matrice dans les éléments finis
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide
$C_{hkl}$	Coefficient de texture d'une couche cristallographique
$\vec{D}$	Vecteur de déplacement électrique dépendant du temps
$D_x, D_y, D_z$	Composantes du vecteur de déplacement électrique dépendant du temps
$\vec{D}$	Vecteur de déplacement électrique (notation complexe)
$D_x, D_y, D_z$	Composantes du vecteur de déplacement électrique (notation complexe)
$D$	Diamètre des fils
$D_n, D_p$	Coefficient de diffusion des électrons et des trous
$\vec{E}_s$	Champ électrique dépendant du temps dans les équations de Maxwell
$E_x, E_y, E_z$	Composantes du champ électrique dépendant du temps
$\vec{E}$	Champ électrique complexe dans les équations de Maxwell (notation complexe) ou dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur
$E_x, E_y, E_z$	Composantes du champ électrique (notation complexe)
$[E_x], [E_y], [E_z]$	Vecteurs contenant les coefficients de Fourier du champ électrique (méthode RCWA)
$[Eg_x], [Eg_y], [Eg_z]$	Vecteurs contenant les coefficients de Fourier du champ électrique global obtenu après assemblage des sections dans RCWA
$E_F$	Niveau de Fermi
$E_{Fi}$	Niveau de Fermi intrinsèque
$E_G$	Bande interdite d'un semi-conducteur
$E_T$	Energie du piège
$[f]$	Vecteur de conditions initiales pour la méthode des éléments finis
$f(E)$	Fonction de Fermi-Dirac
$FA$	Facteur d'amélioration
$FC$	Facteur de couplage entre l'onde incidente et un mode optique
$FF$	Facteur de forme
$FR$	Facteur de remplissage



G	Grandeur à intégrée dans le cadre de la méthode des éléments finis
$G_n, G_p$	Taux de génération d'électrons et de trous
H	Hauteur des fils
$H_{CdTe}^{eq}$	Hauteur équivalente de CdTe
$\vec{H}$	Champ magnétique dépendant du temps dans les équations de Maxwell
$J_x^e, J_y^e, J_z^e$	Composantes du champ magnétique dépendant du temps dans les équations de Maxwell
$\vec{H}$	Champ magnétique dans les équations de Maxwell (notation complexe)
$H_x, H_y, H_z$	Composantes du champ magnétique dans les équations de Maxwell (notation complexe)
$\hbar$	Constante de Planck réduite
h	Constance de Planck
$I_{el}$	Densité de puissance électrique délivrée par la cellule solaire
$I_{inc}$	Densité de puissance incidente
J	Densité de courant de la cellule solaire
$J_0$	Densité de courant de saturation
$J_{jonction}$	Densité de courant au niveau de la jonction dans le schéma équivalent
$J_m$	Densité de courant pour la puissance maximum de la cellule solaire
$J_{ph}$	Densité de courant photogénéré
$J_{sc}$	Densité de courant de court-circuit
$J_n^A$	Densité de courant d'électrons pour une hétérojonction avec un alignement de bande de type A
$J_n^B$	Densité de courant d'électrons pour une hétérojonction avec un alignement de bande de type B
$J_n^{diff}$	Densité de courant de diffusion pour les électrons
$J_n, J_p$	Densité de courant total d'électrons et de trous
$\vec{k}$	Vecteur d'onde
$k_x, k_y, k_z$	Composantes du vecteur d'onde
$\vec{K}_x, \vec{K}_y$	Matrice des dérivées selon x et selon y (méthode RCWA)
$k_B$	Constante de Boltzmann
$L_n^{diff}, L_p^{diff}$	Longueur de diffusion des électrons et des trous
M	Aimantation
$\vec{M}$	Matrice dans les éléments finis
$m_n, m_p$	masse effective des électrons et des trous
n	Indice optique réel des matériaux ou concentration d'électrons
$n_0$	Concentration d'électrons à l'équilibre
vect N	Champ normal aux interfaces utilisé pour la RCWA
$N_A, N_D$	Densité de dopant de type p, de type n
$N_{nanofil}^{motif}$	Nombre de nanofils dans un motif
p	Densité de trous
$p_0$	Densité de trous à l'équilibre

P	Période du réseau de nanofils
$P(z)$	Puissance traversant le plan xy utilisée pour calculé l'absorptance
$\overline{P^+}, \overline{P^-}$	Matrices de propagation dans le sens progressif et régressif
q	Charge électronique unitaire (1.6e19 C)
$R_p$	Résistance parallèle dans le schéma équivalent d'une cellule solaire
$R_s$	Résistance série dans le schéma équivalent d'une cellule solaire
$\vec{r}$	Le vecteur position : $\vec{r} = (x, y, z)$
r	Coefficient de réflexion du champ électrique à l'interface entre deux milieux
$S^{motif}$	Surface d'un motif de nanofil
t	Temps dans les équations de Maxwell ou coefficient de réflexion du champ électrique à l'interface entre deux milieux
$t_{absorbteur}$	Epaisseur de la couche absorbante
T	Température
$T, \vec{T}$	Fonction test scalaire et vectorielle
$\vec{T}$	Matrice de transfert
$T_x, T_y$	Période de répétition spatiale du motif selon x et y
V	Tension aux bornes de la cellule solaire
$V_{bi}$	Tension de bande plate
$V_{b1}$ et $V_{b2}$	Barrière de part et d'autre de l'hétérojonction pour un alignement de bande de type B
$V_m$	Tension pour la puissance maximum de la cellule solaire
$V_{CdTe}^{motif}$	Volume de CdTe dans un motif
$\overline{W}$	matrice de vecteurs propres
$[W]_i$	Le vecteur propre $i$ extrait de la matrice $\overline{W}$
x, y, z	Coordonnées spatiales
$\alpha$	Coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert Ou angle de rotation de l'échantillon dans le diffractomètre
$\beta$	Constante de propagation d'un mode optique
$\omega$	Pulsation d'excitation
$\chi$	Susceptibilité électrique ou affinité électronique
$\gamma$	Facteur d'idéalité de la cellule solaire
$\Delta t$	Pas de discrétisation en temps (méthode FDTD)
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	Pas de discrétisation en espace (méthode FDTD)
$\epsilon$	Permittivité diélectrique des matériaux
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique dans le vide
$\epsilon_R$	Permittivité diélectrique relative
$\varphi$	Déphasage dans les équations de Maxwell.
$\varphi^R$	Déphasage induit par la réflexion de la lumière entre deux matériaux.
$\phi$	Potentiel dans la jonction ou tension entre les barrières $V_{b1}$ et $V_{b2}$

$\kappa$	Partie imaginaire de l'indice optique des matériaux
$\lambda$	Longueur d'onde incidente
$\lambda_G$	Longueur d'onde correspondant à la bande interdite d'un matériau
$\bar{\Lambda}$	Matrice diagonale contenant les valeurs propres (méthode RCWA)
$\mu$	Perméabilité magnétique des matériaux
$\mu_0$	constante universelle de perméabilité magnétique
$\mu_n, \mu_p$	Mobilité des électrons et des trous
$v_x, v_y$	Fréquences de répétition spatiale du motif
$\eta$	Rendement de conversion des cellules solaires
$\eta_{\text{ultime}}$	Rendement de conversion ultime
$\rho_x, \rho_y$	Facteur de confinement selon x et selon y
$\rho$	Densité de charge
$\theta$	angle formé entre l'interface et le faisceau incident dans le guide plan ou angle de diffraction
$\theta_i$	Angle formé entre l'interface et le faisceau incident
$\theta_t$	Angle formé entre l'interface et le faisceau transmis
$\sigma$	coefficient empirique de variation avec la température du mécanisme de tunnel assisté par piège ou coefficient d'orientation cristallographique préférentielle
$\Sigma^-, \Sigma^+$	Somme dans le cas de produit de Toeplitz pour l'implémentation des symétries (méthode RCWA)
$\tau_n, \tau_p$	Durée de vie des électrons et des trous

# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>III</b>
<b>TABLE DES SYMBOLES.....</b>	<b>VII</b>
<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>XI</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : LES CELLULES SOLAIRES A BASE DE NANOFILS .....</b>	<b>5</b>
<b>I - 1. LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES.....</b>	<b>5</b>
I - 1.1. NOTIONS PRELIMINAIRES SUR LE RAYONNEMENT SOLAIRE.....	5
I - 1.2. LA DECOUVERTE DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE.....	6
I - 1.3. PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT DES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES.....	7
I - 1.3.1. L'ABSORPTION DE LA LUMIERE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS.....	8
I - 1.3.2. LA COLLECTE DES CHARGES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	9
I - 1.4. CARACTERISTIQUES IV AVEC ET SANS ECLAIREMENT.....	12
<b>I - 2. LES GENERATIONS DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....</b>	<b>14</b>
I - 2.1. PREMIERE GENERATION.....	14
I - 2.2. SECONDE GENERATION.....	16
I - 2.3. TROISIEME GENERATION.....	16
<b>I - 3. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE NANOFILS .....</b>	<b>18</b>
I - 3.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET AVANTAGES.....	18
I - 3.1.1. CONSIDERATIONS OPTIQUES.....	18
I - 3.1.2. CONSIDERATIONS ELECTRIQUES.....	19
I - 3.2. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ETA.....	20
I - 3.2.1. C-Si/A-Si.....	20
I - 3.2.2. ZNO/ABSORBEUR.....	21
I - 3.2.2.1. Nanofils de ZnO.....	21
I - 3.2.2.2. Absorbeurs.....	23
I - 3.2.2.3. Contact supérieur.....	24
I - 3.2.2.4. Rendements.....	26
I - 4. CONCLUSION.....	27
<b>CHAPITRE II : FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE NANOFILS .....</b>	<b>29</b>
<b>II - 1. INTRODUCTION .....</b>	<b>29</b>
<b>II - 2. COUCHE D'AMORCE DE ZNO.....</b>	<b>30</b>
II - 2.1. REVUE DES METHODES DE CROISSANCE.....	31
II - 2.2. DEPOT PAR TREMPAGE (DIP COATING).....	31
II - 2.2.1. PRINCIPE DU DEPOT.....	31
II - 2.2.2. ETUDE STRUCTURALE DES COUCHES.....	32
II - 2.3. DEPOT PAR ALD.....	34
II - 2.3.1. PRINCIPE DU DEPOT.....	34
II - 2.3.2. DEPOT DES COUCHES D'AMORCES DE ZNO.....	35
<b>II - 3. CROISSANCE DES NANOFILS DE ZNO .....</b>	<b>38</b>
II - 3.1. REVUE DES METHODES UTILISEES POUR FAIRE CROITRE LES NANOFILS.....	38
II - 3.2. METHODE DE CROISSANCE PAR BAIN CHIMIQUE (CBD).....	39
II - 3.2.1. PRINCIPE.....	39
II - 3.2.2. ETUDES STRUCTURALES DES NANOFILS OBTENUS.....	40

<b>II - 4.</b>	<b>DEPOT DE LA COQUILLE ABSORBANTE .....</b>	<b>42</b>
II - 4.1.	REVUE DES METHODES UTILISEES DANS LA LITTERATURE .....	42
II - 4.2.	DEPOT PAR SUBLIMATION EN ESPACE PROCHE .....	42
II - 4.2.1.	PRINCIPE DE DEPOT .....	42
II - 4.2.2.	CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES COQUILLES DEPOSEES .....	43
<b>II - 5.</b>	<b>PRISE DE CONTACT .....</b>	<b>44</b>
II - 5.1.	CONDUCTEUR DE TROUS EN CUSCN .....	45
II - 5.1.1.	PRINCIPE DE FABRICATION .....	45
II - 5.1.2.	ETUDE STRUCTURALE DE LA COUCHE DE CUSCN .....	45
II - 5.2.	DEPOT D'OR .....	46
<b>II - 6.</b>	<b>RESUME DES ECHANTILLONS REALISES .....</b>	<b>46</b>
<b>II - 7.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>46</b>
<b>CHAPITRE III : METHODES DE SIMULATION OPTIQUE .....</b>		<b>49</b>
<b>III - 1.</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>50</b>
<b>III - 2.</b>	<b>POSITIONNEMENT DU PROBLEME .....</b>	<b>50</b>
<b>III - 3.</b>	<b>PRE-REQUIS OPTIQUES .....</b>	<b>51</b>
III - 3.1.	LES EQUATIONS DE MAXWELL .....	51
III - 3.2.	APPLICATION AU CAS D'UN MILIEU HOMOGENE ET INFINI .....	52
III - 3.3.	CONTINUTE DES CHAMPS A L'INTERFACE ENTRE DEUX MILIEUX .....	54
III - 3.4.	RESONNANCES FABRY-PEROT EN INCIDENCE NORMALE .....	55
III - 3.5.	MODES GUIDES DANS UNE STRUCTURE PLANAIRE .....	55
III - 3.6.	LES MODES GUIDES, RAYONNES ET EVANESCENTS D'UNE STRUCTURE PLANAIRE .....	57
III - 3.7.	COUPLAGE AVEC UNE ONDE INCIDENTE .....	58
III - 3.8.	MODES DANS UN RESEAU PERIODIQUE .....	59
<b>III - 4.</b>	<b>GENERALITES SUR LES METHODES NUMERIQUES .....</b>	<b>61</b>
III - 4.1.	FDTD .....	61
III - 4.2.	LA METHODE DES ELEMENTS FINIS .....	66
III - 4.3.	LES METHODES DE CASCADE DE COUCHES (TMM ET RCWA) .....	68
III - 4.3.1.	TMM .....	68
III - 4.3.1.1.	Milieu homogène et infini dans les directions x et y .....	69
III - 4.3.1.2.	Réseaux de diffractions .....	70
III - 4.3.2.	RCWA .....	71
III - 4.4.	CHOIX DE LA METHODE UTILISEE .....	71
<b>III - 5.</b>	<b>DETAILS MATHEMATiques POUR LA RCWA .....</b>	<b>72</b>
III - 5.1.	CALCUL DANS UNE SECTION .....	73
III - 5.1.1.	FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME .....	73
III - 5.1.2.	FORMALISME EN MATRICES COMPACTES .....	74
III - 5.1.2.1.	Vecteur des coefficients de Fourier .....	74
III - 5.1.2.2.	Produit de convolution dans l'espace de Fourier .....	74
III - 5.1.2.3.	Dérivée des champs électriques et magnétiques dans l'espace de Fourier .....	75
III - 5.1.2.4.	Equation aux valeurs propres .....	76
III - 5.1.3.	REGLES DE LI (1996) .....	79
III - 5.1.4.	FORMULATION DU CHAMP NORMAL .....	80
III - 5.1.5.	PRINCIPE DES SYMETRIES .....	83
III - 5.2.	ASSEMBLAGE DES SECTIONS .....	87
III - 5.2.1.	DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXCITATION .....	87
III - 5.2.2.	SIGNIFICATION PHYSIQUE DU COEFFICIENT D'EXCITATION MODAL .....	89
III - 5.3.	EXTRACTION DE LA PUISSANCE ABSORBEE .....	89
III - 5.3.1.	PUISSANCE ABSORBEE PAR LA STRUCTURE .....	89
III - 5.3.1.1.	Puissance traversant le plan xy .....	90
III - 5.3.1.2.	Taux de génération .....	91
III - 5.3.2.	PUISSANCE ABSORBEE PAR UN MODE PROPRE DE LA STRUCTURE .....	92

<b>III - 6.</b>	<b>COMPARAISON ET CONVERGENCE DES METHODES UTILISEES .....</b>	<b>93</b>
<b>III - 7.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>94</b>

## **CHAPITRE IV : OPTIMISATION ET ETUDE DES MECANISMES D'ABSORPTION DES CELLULES SOLAIRES ETA .....97**

<b>IV - 1.</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>98</b>
<b>IV - 2.</b>	<b>GRANDEURS CARACTERISTIQUES.....</b>	<b>98</b>
IV - 2.1.	GRANDEURS OPTOELECTRONIQUES.....	98
IV - 2.2.	GRANDEURS MORPHOLOGIQUES.....	99
<b>IV - 3.</b>	<b>ETUDE DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE Si .....</b>	<b>100</b>
IV - 3.1.	COMPARAISON EXPERIMENTALE.....	100
IV - 3.2.	OPTIMISATION ET DISCUSSION .....	101
IV - 3.2.1.	NANOFILS EN C-Si.....	102
IV - 3.2.2.	NANOFILS EN A-Si/C-Si.....	103
<b>IV - 4.</b>	<b>ETUDE DE L'ABSORPTION DES CELLULES SOLAIRES ETA DE ZNO/CdTe .....</b>	<b>105</b>
IV - 4.1.	PROPRIETES ANTIREFLECTRICES DES NANOFILS .....	105
IV - 4.2.	OPTIMISATION DES RESEAUX DE NANOFILS DE ZNO/CdTe.....	107
IV - 4.2.1.	STRATEGIE D'OPTIMISATION .....	107
IV - 4.2.2.	EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT EN FONCTION DE H ET $T_{CdTe}$ ET COMPARAISON PLANAIRE (ETAPES 1 ET 2)	109
IV - 4.2.3.	EFFET DE LA REFLECTIVITE DU SUBSTRAT (ETAPE 3) .....	112
IV - 4.2.4.	EFFET DE LA CONFORMITE (ETAPE 3).....	113
IV - 4.2.5.	DISCUSSION SUR LES DIMENSIONS GEOMETRIQUES D ET P (ETAPE 4).....	113
IV - 4.2.6.	CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE D'OPTIMISATION .....	114
IV - 4.3.	MECANISMES D'ABSORPTION DANS LES RESEAUX DE NANOFILS DE ZNO/CdTe .....	115
IV - 4.3.1.	METHODES POUR ETUDIER LES MODES OPTIQUES.....	115
IV - 4.3.2.	DESCRIPTION DES CAS ETUDIES .....	117
IV - 4.3.3.	DIMENSIONS A : D = 200 NM .....	117
IV - 4.3.3.1.	Influence de la période .....	117
IV - 4.3.3.2.	Dimensions géométriques optimales .....	118
IV - 4.3.3.3.	Influence de l'épaisseur de CdTe .....	122
IV - 4.3.3.4.	Conclusion de l'étude des dimensions A.....	125
IV - 4.3.4.	DIMENSIONS B : P = 600 NM.....	125
IV - 4.3.4.1.	Influence du diamètre .....	125
IV - 4.3.4.2.	Etude des dimensions géométriques permettant d'obtenir Max 2 .....	126
IV - 4.3.5.	CONCLUSION SUR LES MECANISMES D'ABSORPTION OPTIQUE.....	128
IV - 4.4.	CONFIGURATIONS MULTI-DIAMETRES.....	128
IV - 4.5.	INFLUENCE DE L'ARRANGEMENT DES NANOFILS (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION).....	129
IV - 4.5.1.	ARRANGEMENT HEXAGONAL.....	130
IV - 4.5.2.	ARRANGEMENT TRIANGULAIRE.....	130
IV - 4.6.	EFFET DU CONTACT EN CuSCN (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION) .....	131
IV - 4.7.	STRATEGIE D'ECLAIRAGE (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION).....	134
IV - 4.7.1.	SANS COUCHE DE CONTACT EN CuSCN.....	134
IV - 4.7.2.	AVEC COUCHE DE CONTACT EN CuSCN : COMPARAISON ENTRE ECLAIRAGE PAR LE SUBSTRAT ET PAR LE DESSUS DES NANOFILS.....	136
IV - 4.8.	CONCLUSION DE L'OPTIMISATION DES RESEAUX DE NANOFILS ZNO/CdTe.....	138
<b>IV - 5.</b>	<b>ETUDE DES AUTRES ABSORBEURS ASSOCIES AVEC ZNO .....</b>	<b>139</b>
<b>IV - 6.</b>	<b>SYNTHESE : STRUCTURE OPTIMALE POUR LES CELLULES SOLAIRES ETA A BASE DE NANOFILS DE ZNO 140</b>	
IV - 6.1.	MESURES EXPERIMENTALES.....	141
<b>IV - 7.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>142</b>

<b>CHAPITRE V : ANALYSE OPTOELECTRONIQUE DES CELLULES</b>	
<b>PHOTOVOLTAÏQUES ZNO/CdTE.....</b>	<b>145</b>
<b>V - 1. INTRODUCTION .....</b>	<b>146</b>
<b>V - 2. CARACTERISATION ELECTRIQUE .....</b>	<b>146</b>
V - 2.1. CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS EXPERIMENTAUX .....	146
V - 2.2. MESURES SOUS ECLAIREMENT .....	147
V - 2.3. MESURES SOUS OBSCURITE .....	148
V - 2.3.1. MESURES DE LA DENSITE DE COURANT D'OBSCURITE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	148
V - 2.3.1.1. Méthodologie et caractérisation des échantillons à température ambiante .....	148
V - 2.3.1.2. Correction par la résistance série et extraction du facteur d'idéalité.....	149
V - 2.3.2. MESURES A DIFFERENTES TEMPERATURES .....	151
V - 2.3.2.1. Comparaison avec la littérature.....	151
V - 2.3.2.2. Extraction de la densité de courant de saturation.....	153
V - 2.3.2.3. Evolution du facteur d'idéalité avec la température .....	153
V - 2.4. CONCLUSION DE L'ETUDE DE DENSITE DE COURANT-TENSION .....	154
<b>V - 3. SIMULATION NUMERIQUE .....</b>	<b>154</b>
V - 3.1. GENERALITE SUR LES SIMULATIONS TCAD (TECHNOLOGY COMPUTER AIDED DESIGN) .....	155
V - 3.1.1. PRINCIPE DE LA METHODE NUMERIQUE .....	155
V - 3.1.2. MODELES DE RECOMBINAISON .....	156
V - 3.1.2.1. Les recombinaisons SRH .....	156
V - 3.1.2.2. Modèle de transport par effet tunnel assisté par pièges de Sentaurus.....	157
V - 3.2. HETEROJONCTION ZNO/CdTE.....	157
V - 3.2.1. POSITIONNEMENT DU PROBLEME.....	157
V - 3.2.2. SIMULATION DERIVE-DIFFUSION ET THERMOÏONIQUE.....	158
V - 3.2.3. EFFET DU DOPAGE.....	159
V - 3.2.4. EFFET DE LA GEOMETRIE.....	160
V - 3.2.5. EFFET DES MODELES DE RECOMBINAISON.....	161
V - 3.2.5.1. Influence de la recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace.....	162
V - 3.2.5.2. Influence du modèle de tunnel assisté par pièges .....	163
a. Influence de l'énergie du piège.....	163
b. Influence de la masse tunnel.....	165
c. Simulations en température .....	166
V - 3.3. DOUBLE HETEROJONCTION ZNO/CdTE/CuSCN.....	166
V - 3.4. CONCLUSION SUR LA SIMULATION NUMERIQUE .....	168
<b>V - 4. MODELISATION ANALYTIQUE .....</b>	<b>168</b>
V - 4.1. SIMPLE HETEROJONCTION.....	168
V - 4.1.1. FONCTIONNEMENT D'UNE HETEROJONCTION A GRANDE DISCONTINUITE (ZNO/CdTE).....	169
V - 4.1.2. MODELE THERMOÏONIQUE-DIFFUSION .....	170
V - 4.1.3. COMPARAISON AVEC LA SIMULATION NUMERIQUE .....	172
V - 4.2. DOUBLE HETEROJONCTION .....	173
V - 4.2.1. PRINCIPE DE CALCUL.....	173
V - 4.2.2. MODELISATION DE L'HETEROSTRUCTURE ZNO/CdTE/CuSCN .....	174
V - 4.3. CONCLUSION SUR LA MODELISATION ANALYTIQUE.....	177
<b>V - 5. PREDICTION DU RENDEMENT THEORIQUE .....</b>	<b>177</b>
V - 5.1. CAS DU ZNO/CdTE .....	177
<b>V - 6. CRITERES POUR OBTENIR DES CELLULES SOLAIRES ETA DE BONNE QUALITE.....</b>	<b>179</b>
<b>V - 7. CAS D'AUTRES ABSORBEURS ASSOCIES A ZNO .....</b>	<b>180</b>
<b>V - 8. CONCLUSION .....</b>	<b>181</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>185</b>

<b><u>ANNEXE A : INDICES OPTIQUES DES MATERIAUX UTILISES .....</u></b>	<b><u>193</u></b>
<b><u>A - 1. CŒUR DU NANOFIL .....</u></b>	<b><u>193</u></b>
<b><u>A - 2. COQUILLE ABSORBANTES .....</u></b>	<b><u>194</u></b>
<b><u>A - 3. MATERIAUX TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS.....</u></b>	<b><u>194</u></b>
<b><u>A - 4. SUBSTRATS .....</u></b>	<b><u>195</u></b>
<b><u>ANNEXE B : RESOLUTION ANALYTIQUE DU COURANT POUR LES</u></b>	
<b><u>HETEROJONCTIONS .....</u></b>	<b><u>197</u></b>
<b><u>B - 1. CAS D'UNE SIMPLE HETEROJONCTION .....</u></b>	<b><u>197</u></b>
B - 1.1. COURANT DE DIFFUSION.....	197
B - 1.2. DENSITE DE COURANT THERMOÏONIQUE .....	198
B - 1.3. DEVELOPPEMENT DU MODELE THERMOÏONIQUE-DIFFUSION.....	200
B - 1.4. MODELE ELECTROSTATIQUE.....	202
B - 1.5. GENERALISATION.....	204
<b><u>B - 2. CAS DE DEUX HETEROJONCTIONS EN SERIE .....</u></b>	<b><u>205</u></b>
B - 2.1. RESOLUTION GENERALE.....	206
B - 2.2. LES DEUX HETEROJONCTIONS AVEC UN ALIGNEMENT DE BANDE DE TYPE A .....	207
B - 2.3. LES DEUX HETEROJONCTIONS POUR UN ALIGNEMENT DE BANDE DE TYPE B.....	208
B - 2.4. RESUME DES EQUATIONS DE DENSITE DE COURANT .....	208
<b><u>PUBLICATIONS LIEES A CES TRAVAUX.....</u></b>	<b><u>211</u></b>
<b><u>ARTICLES DE JOURNAUX.....</u></b>	<b><u>211</u></b>
<b><u>CONFERENCES INTERNATIONALES .....</u></b>	<b><u>211</u></b>
<b><u>CONFERENCES NATIONALES .....</u></b>	<b><u>212</u></b>
<b><u>LIVRES.....</u></b>	<b><u>212</u></b>
<b><u>REFERENCES .....</u></b>	<b><u>215</u></b>
<b><u>ABSTRACT / RESUME.....</u></b>	<b><u>227</u></b>
<b><u>PHD DISERTATION ABSTRACT .....</u></b>	<b><u>227</u></b>
<b><u>RESUME DE LA THESE .....</u></b>	<b><u>228</u></b>





# Introduction Générale

---

Depuis la révolution industrielle, la consommation énergétique mondiale n'a cessé d'augmenter. Elle a plus que doublé ces 40 dernières années, passant ainsi d'environ 4000 MTep (Méga tonnes équivalent pétrole) à 9000 MTep [KWES14]. L'énergie est donc une ressource très consommée par notre société. Elle provient à 81 % des énergies fossiles : 31 % provient du pétrole, 29 % du charbon et 21 % du gaz naturel (chiffres de 2012 [KWES14]). Les ressources permettant de produire cette énergie sont finies et on estime que dans 55 à 110 ans, ces ressources seront épuisées.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables qui constituent actuellement 13 % de la production énergétique mondiale doivent être développées pour assurer nos besoins énergétiques. Parmi ces 13 %, la plupart provient de la biomasse et des déchets (10 %). Le reste est réparti entre l'énergie hydraulique (2 %) et les autres énergies renouvelables comme le solaire ou l'éolien (1 %).

L'énergie solaire a l'avantage d'être abondante et on estime que l'énergie solaire reçue à la surface de la Terre durant une heure pourrait suffire à pourvoir à nos besoins énergétiques pendant une année [Morton06]. Deux procédés sont utilisés pour récupérer l'énergie solaire : le solaire thermique qui récupère la chaleur du soleil et le solaire photovoltaïque qui convertit l'énergie solaire directement en énergie électrique. Afin de subvenir à nos besoins énergétiques, toutes les formes de récupération énergétique sont nécessaires. C'est pourquoi, dans cette thèse nous nous sommes intéressés au solaire photovoltaïque.

Différentes technologies sont utilisées pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique. La majorité du marché (90 %) du photovoltaïque repose sur l'utilisation de cellules photovoltaïques en silicium. Cette technologie s'est rapidement et efficacement développée en se basant sur la technologie mature développée dans le contexte de la microélectronique. Cependant, une grande quantité de matière est nécessaire à cause de la faible absorption du silicium. Des technologies employant des couches minces d'une épaisseur inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , ont donc vu le jour afin de diminuer la quantité de matière ainsi que le prix des cellules solaires.

Cette technologie à base de couches minces utilise des matériaux absorbants efficacement la lumière, comme le CdTe ou le CIGS. Les cellules photovoltaïques à base de CdTe sont notamment commercialisées par First Solar qui est l'un des leaders du photovoltaïque mondial. Pour réduire le coût des cellules solaires à base de couches minces, il est possible de diminuer davantage la quantité de matière absorbante. Néanmoins, pour garder une bonne absorption, des concepts de piégeage optique doivent être employés.

Dans ce contexte, l'utilisation de cellules solaires à base de nanofils est intéressante. En effet, les nanofils permettent un piégeage de lumière efficace. Il est alors possible de réduire drastiquement la quantité d'absorbeur consommée. On parle alors de cellules solaires à absorbeur extrêmement fin ou cellules ETA (*extremely thin absorber*, en anglais). La géométrie des nanofils permet, de plus une collecte efficace des porteurs de charges photogénérés. Cependant, ces cellules solaires n'en sont qu'à leur début : les mécanismes de piégeage de lumière ou les dimensions optimales pour les nanofils sont encore mal connus.

Ce travail de thèse réalisé au sein de l'IMEP-LAHC<sup>1</sup> et du LMGP<sup>2</sup> se focalise principalement sur les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO recouverts d'une fine couche absorbante de CdTe. Il vise, plus précisément, à les dimensionner, grâce à des simulations optiques, pour obtenir un piégeage de la lumière efficace et analyser les mécanismes physiques qui en sont à l'origine. Les aspects électriques de ces cellules solaires sont également étudiés grâce à une comparaison entre des mesures expérimentales et des modélisations électriques.

---

<sup>1</sup> Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique et le Laboratoire d'Hyperfréquences et de Caractérisation

<sup>2</sup> Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique

Ce manuscrit est découpé en 5 chapitres. Le premier décrit le fonctionnement général des cellules solaires photovoltaïques. Les cellules solaires planaires sont d'abord décrites puis les différentes générations de cellules solaires sont détaillées. Finalement, les avantages des cellules solaires ETA ainsi que les rendements déjà obtenus sont reportés.

Le second chapitre se focalise sur la fabrication des cellules solaires ETA réalisées au LMGP et étudiées durant ce travail de thèse. Il s'attarde plus particulièrement sur les caractéristiques morphologiques et structurales des couches constituant les cellules solaires.

Le troisième chapitre présente les logiciels de simulation optique généralement employés pour simuler les réseaux de nanofils. Nous traitons plus précisément de la description du fonctionnement du logiciel de RCWA (*rigorous coupled wave analysis*, en anglais) présent au laboratoire qui a été adapté à la simulation de nos structures.

Le quatrième chapitre présente l'optimisation des dimensions du réseau de nanofils. Une fois optimisé, les mécanismes d'absorption à l'origine du piégeage efficace de la lumière sont décrits. L'influence de l'arrangement des nanofils ainsi que la stratégie d'éclairage (*i.e.* éclairage par les nanofils ou par le substrat) sont également étudiés.

Le dernier chapitre se focalise sur les aspects électriques et optoélectriques des cellules solaires ETA. Le rendement des cellules solaires réalisées au chapitre II est mesuré et les faibles valeurs obtenues sont analysées. Pour cela, des mesures de densité de courant en fonction de la tension et de la température sont réalisées sous obscurité et des modélisations numériques et analytiques sont ensuite menées afin de mettre en évidence les mécanismes de transport électronique. Pour finir, le rendement théorique maximum des cellules solaires ETA est déterminé.





# Chapitre I : Les cellules solaires à base de nanofils

---

<b>I - 1.</b>	<b>LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES .....</b>	<b>5</b>
I - 1.1.	NOTIONS PRELIMINAIRES SUR LE RAYONNEMENT SOLAIRE .....	5
I - 1.2.	LA DECOUVERTE DE L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE .....	6
I - 1.3.	PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT DES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES .....	7
I - 1.3.1.	<i>L'ABSORPTION DE LA LUMIERE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS .....</i>	<i>8</i>
I - 1.3.2.	<i>LA COLLECTE DES CHARGES DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES .....</i>	<i>9</i>
I - 1.4.	CARACTERISTIQUES IV AVEC ET SANS ECLAIREMENT .....	12
<b>I - 2.</b>	<b>LES GENERATIONS DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES .....</b>	<b>14</b>
I - 2.1.	PREMIERE GENERATION .....	14
I - 2.2.	SECONDE GENERATION .....	16
I - 2.3.	TROISIEME GENERATION .....	16
<b>I - 3.</b>	<b>LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE NANOFILS .....</b>	<b>18</b>
I - 3.1.	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET AVANTAGES .....	18
I - 3.1.1.	<i>CONSIDERATIONS OPTIQUES .....</i>	<i>18</i>
I - 3.1.2.	<i>CONSIDERATIONS ELECTRIQUES .....</i>	<i>19</i>
I - 3.2.	CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ETA .....	20
I - 3.2.1.	<i>C-Si/A-Si .....</i>	<i>20</i>
I - 3.2.2.	<i>ZNO/ABSORBEUR .....</i>	<i>21</i>
I - 3.2.2.1.	Nanofils de ZnO .....	21
I - 3.2.2.2.	Absorbours .....	23
I - 3.2.2.3.	Contact supérieur .....	24
I - 3.2.2.4.	Rendements .....	26
<b>I - 4.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>27</b>

## I - 1. Les cellules solaires photovoltaïques

Dans ce chapitre nous présenterons les éléments nécessaires à la compréhension des cellules solaires photovoltaïques à base de nanofils. Après une brève introduction sur le rayonnement solaire, nous verrons le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques avec et sans éclairage. Nous ferons ensuite une revue de l'ensemble des générations de cellules photovoltaïques en nous attachant sur les cellules photovoltaïques à base de nanofils. Nous décrirons notamment les avantages des nanofils, le rôle de chaque couche et les rendements obtenus jusqu'à présent.

### I - 1.1. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Il est essentiel de connaître les caractéristiques du rayonnement solaire pour développer et optimiser les cellules solaires photovoltaïques. Le spectre du rayonnement solaire peut être modélisé par un corps noir à 5800 K qui possède un pic d'émission à la longueur d'onde de 570 nm, (Fig. I-1). Le rayonnement solaire est partiellement absorbé par l'atmosphère terrestre, atténuant l'intensité lumineuse pour certaines longueurs d'onde : l'ozone (O<sub>3</sub>) absorbe une grande partie des ultra-violet ; de larges et nombreux pics d'absorption proviennent de l'absorption des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) ; finalement, l'oxygène (O<sub>2</sub>) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ont respectivement, une contribution aux faibles et grandes longueurs d'ondes.

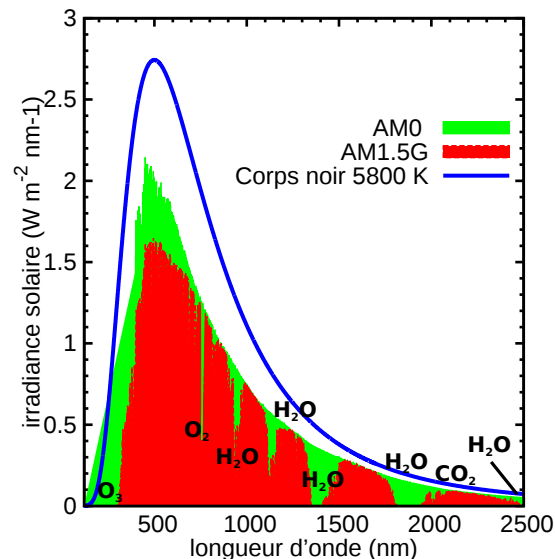


Fig. I-1 : Spectre du rayonnement solaire

Outre l'absorption du rayonnement solaire par l'atmosphère, l'intensité du rayonnement solaire varie en fonction de la position géographique sur Terre, de l'angle entre le zénith et le soleil ainsi que du moment de la journée. Des spectres standards ont été édités par l'ASTM (*american society for testing material*) pour permettre de comparer les performances des cellules photovoltaïques. Le spectre AM0, représenté sur la Fig. I-1, correspond au spectre solaire mesuré par des satellites en dehors de l'atmosphère terrestre, il est utilisé pour étudier les cellules photovoltaïques spatiales. Le spectre AM1 correspond au spectre solaire reçu sur Terre lorsque le soleil est au zénith. Finalement, le spectre AM1.5G [ASTM14] est obtenu pour un angle de  $48,2^\circ$  par rapport au zénith et prend en compte l'intensité diffusée par les particules de l'atmosphère. Il est utilisé pour mesurer les performances des cellules photovoltaïques développées pour des applications terrestres.

## I - 1.2. La découverte de l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert sur des cellules solaires électrochimiques par Alexandre-Edmond Becquerel, en 1839 [Becquerel39]. Dans son expérience, schématisée sur la Fig. I-2, il a plongé deux électrodes de platine dans une solution aqueuse contenant quelques gouttes d'acide nitrique. L'une des électrodes était recouverte de matériaux photosensibles, comme le chlorure d'argent, le bromure d'argent ou l'iodure d'argent. Lorsque ces matériaux sont soumis à un rayonnement lumineux, ils créent des paires électron-trou. Une partie de ces paires électron-trou réduit les ions  $\text{Ag}^+$  et induit un noircissement des matériaux photosensibles [Becquerel39]. L'autre partie de ces paires électron-trou participe au courant électrique : les électrons parcourent le circuit électrique. Lorsqu'ils arrivent à la deuxième électrode de platine, ils participent à la réduction des molécules d'eau et forment des ions  $\text{OH}^-$ . Ces ions  $\text{OH}^-$  diffusent jusqu'à l'électrode de platine recouverte du matériau photosensible et une réaction d'oxydation a lieu consommant les trous photogénérés.

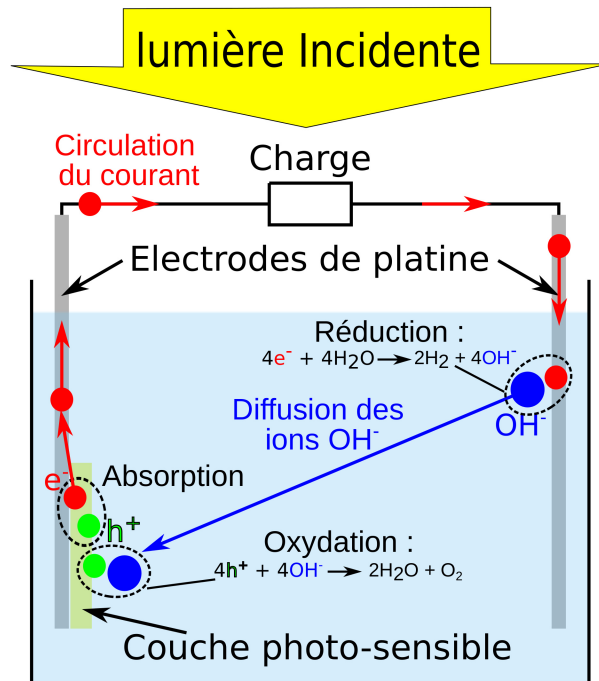


Fig. I-2 : Schéma de l'expérience de Becquerel

66 ans après la découverte de l'effet photovoltaïque par Becquerel, l'effet photoélectrique rebaptisé plus tard effet photovoltaïque a été théorisé par Albert Einstein, en 1905. En 1954, la première cellule solaire photovoltaïque moderne, basée sur une jonction p-n en silicium, a été mise au point par des chercheurs du laboratoire de Bell avec des rendements de l'ordre de 6 %. [Chapin54]

### I - 1.3. Principe du fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques

L'effet photovoltaïque consiste en la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette conversion peut être réalisée dans des dispositifs à base de semi-conducteurs, d'électrolytes ou de matériaux organiques comme les polymères. Les dispositifs à semi-conducteurs sont en général réalisés en juxtaposant un matériau de type n à un matériau de type p, créant ainsi une jonction p-n. La conversion s'effectue en deux étapes, schématisées sur la Fig. I-3 :

1. La lumière constituée de photons est absorbée et crée des paires électron-trou au niveau du (des) semi-conducteur(s) qui constitue(nt) l'élément actif de la cellule solaire photovoltaïque
2. Les paires électron-trou ainsi photogénérées sont ensuite séparées et collectées grâce à la présence de la jonction p-n.

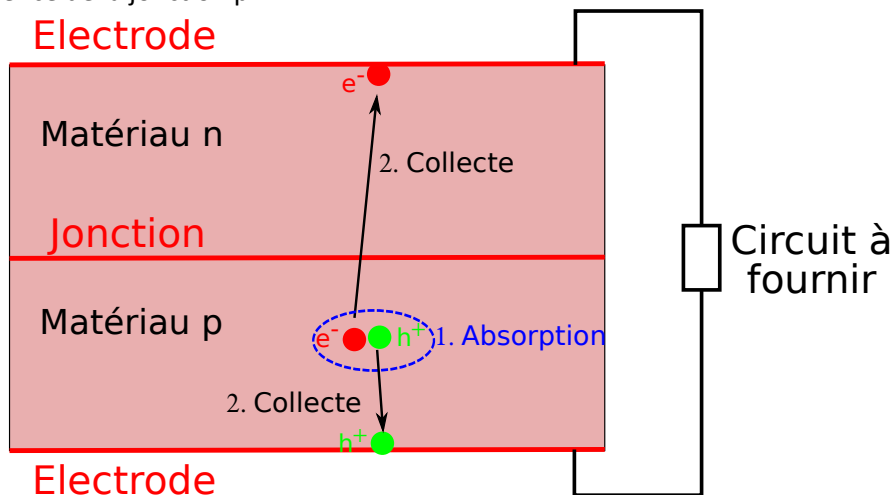


Fig. I-3 : Génération et collecte de porteurs dans une cellule photovoltaïque.



Pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques efficaces, l'absorption et la collecte des porteurs photogénérés doivent être optimisées. Dans les paragraphes suivants, nous verrons ces phénomènes de manière plus détaillée.

### I - 1.3.1. L'absorption de la lumière dans les semi-conducteurs

La répartition énergétique des électrons dans les matériaux cristallins, comme les semi-conducteurs, est décrite par la théorie des bandes [Mathieu87; Sze06]. A la température de 0 K, les bandes énergétiques dans les matériaux semi-conducteurs sont remplies jusqu'à une plage d'énergie interdite communément appelée bande interdite (ou *gap* en anglais). La dernière bande remplie, avant la bande interdite, s'appelle la bande de valence alors que la bande énergétique juste au dessus de la bande interdite se nomme la bande de conduction, comme on peut le voir sur la Fig. I-4. La bande de conduction est vide d'électrons à 0 K. Lorsque la température est non-nulle, une quantité d'électrons, donnée par la statistique de Fermi-Dirac, peuple la bande de conduction laissant ainsi des trous dans la bande de valence. En ajoutant des impuretés dopantes dans le semi-conducteur, il est possible d'induire un excès de porteurs. Les dopants donneurs (resp. accepteurs) sont situés dans la bande interdite, à une énergie proche de la bande de conduction (resp. de valence). Les électrons (resp. les trous) vont donc passer vers la bande de conduction (resp. de valence), et créer un excès d'électrons (resp. de trous), on parle alors d'un semi-conducteur dopé de type n (respectivement p).

La Fig. I-4 montre les bandes énergétiques de deux semi-conducteurs en fonction du vecteur d'onde  $k$  des électrons se propageant dans le cristal. Lorsque le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de la bande de valence, on dit que la bande interdite du semi-conducteur est directe, autrement, elle est indirecte.

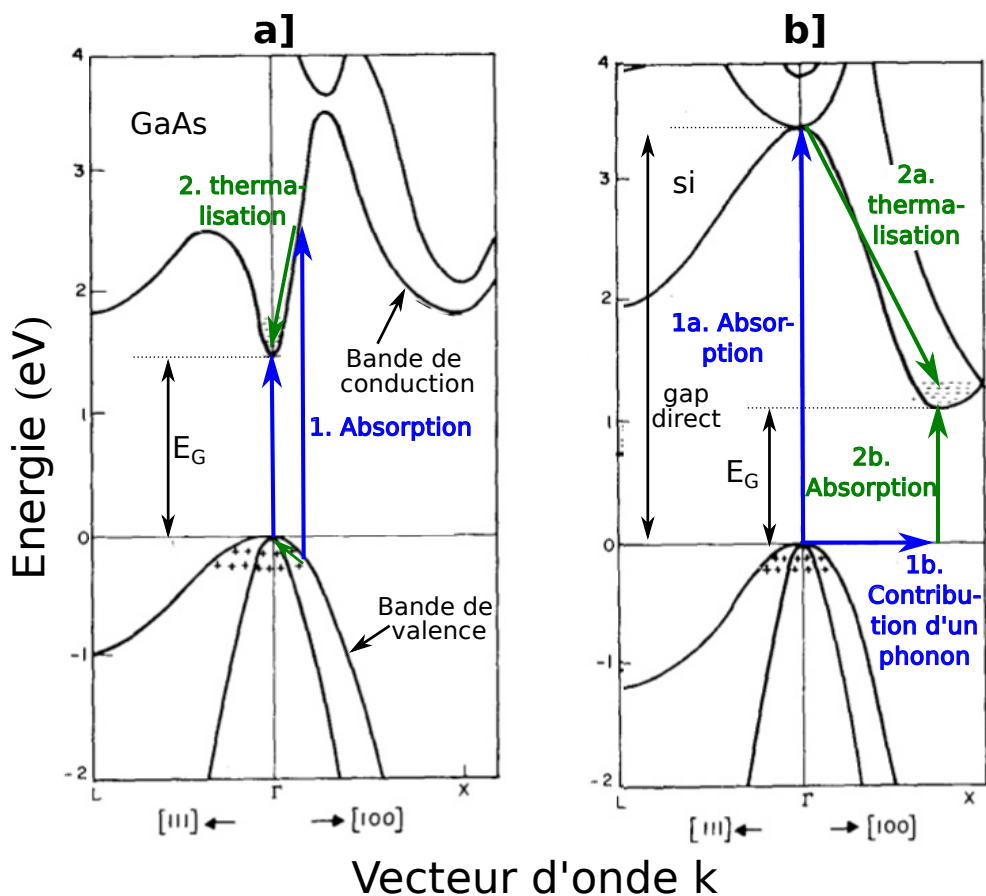


Fig. I-4 : Diagramme de bande énergétique pour (a) le GaAs (gap direct) et (b) le c-Si (gap indirect) (d'après [Sze06])

Les photons ayant une énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur peuvent être absorbés ; pour les autres, la cellule photovoltaïque est transparente. L'absorption d'un photon par un matériau semi-conducteur à bande interdite directe engendre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi un trou dans la bande de valence : on parle de paire électron-trou. Lorsque le photon absorbé a une énergie plus grande que la bande interdite du semi-conducteur, les électrons (respectivement les trous) perdent de l'énergie sous forme de chaleur pour se positionner au minimum (respectivement maximum) de la bande de conduction (respectivement de valence), on dit qu'ils se thermalisent (Fig. I-4a). Lors de l'absorption, l'énergie et la quantité de mouvement ( $\hbar k$ ) doivent être conservées. Ainsi, dans le cas de matériaux à gap indirect, la transition décrite précédemment doit être assistée par des phonons (vibrations du cristal). Deux transitions schématisées sur la Fig. I-4b sont possibles : (a) la lumière est absorbée au niveau de la bande interdite du semi-conducteur puis les électrons se thermalisent, avec l'assistance de phonons, au minimum de la bande de conduction. (b) un phonon assiste l'absorption de lumière, permettant de faire passer un électron du maximum de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction, situé à des vecteurs d'ondes différents. Il est toutefois à noter que la transition (a) est moins probable puisque l'énergie du photon doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite directe généralement élevée (3,4 eV dans le cas du Si, Fig. I-4b).

Dans les cellules photovoltaïques, on cherche à optimiser l'absorption de la lumière pour de larges plages de longueurs d'onde correspondant au spectre solaire afin de convertir un maximum de lumière en énergie électrique. Etant donné que les photons doivent avoir une énergie supérieure à la bande interdite du matériau semi-conducteur pour être absorbés, une partie significative du spectre solaire est perdue pour la conversion d'énergie et une autre par thermalisation des porteurs. A titre d'exemple, la Fig. I-5 montre la partie du spectre pouvant être absorbée par une cellule solaire photovoltaïque en silicium cristallin (c-Si) ou en CdTe. La cellule photovoltaïque en c-Si (resp. en CdTe) peut ainsi au maximum convertir 63 % (resp. 42%) du rayonnement solaire.

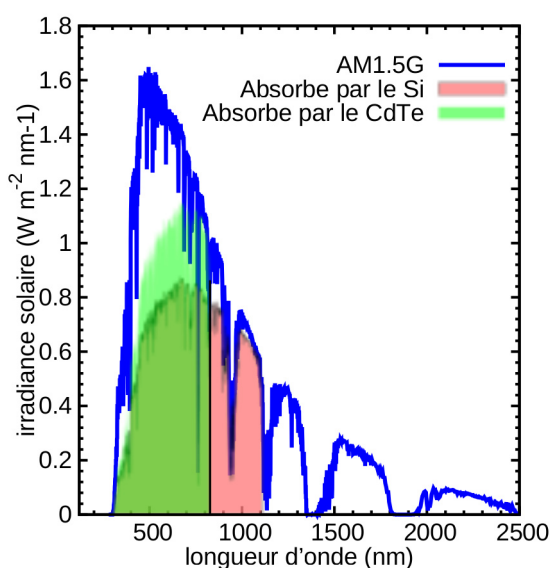


Fig. I-5 : Absorption théorique de la lumière par une cellule photovoltaïque en c-Si ou en CdTe.

### I - 1.3.2. La collecte des charges dans les cellules photovoltaïques

En plus d'absorber efficacement la lumière, une cellule photovoltaïque doit efficacement séparer les porteurs (électrons ou trous) grâce à une jonction p-n. Pour comprendre les phénomènes de collecte des porteurs, le fonctionnement électrique des cellules photovoltaïques est décrit ci-dessous.

Lorsqu'on juxtapose un semi-conducteur de type p à un semi-conducteur de type n, on forme une jonction p-n. Les trous (resp. électrons) concentrés et libres de se déplacer côté p (resp. n) diffusent alors vers le semi-conducteur de type n (resp. p) où ils sont moins nombreux. Ils se recombinent ensuite avec les porteurs de type opposés présents. Les semi-conducteurs n et p étant neutres avant la juxtaposition, ils vont laisser les atomes accepteurs (resp. donneurs) ionisés et chargés négativement côté p (resp.

positivement côté n), créant ainsi une zone de déplétion chargée (ou zone de charge d'espace) à proximité de la jonction (Fig. I-6). Loin de la jonction, les matériaux demeurent neutres avec la même quantité de porteurs libres que d'atomes ionisés. Les atomes ionisés de la zone de charge d'espace induisent un champ électrique et une barrière de potentiel  $V_{bi}$  ( $V_{bi}$  pour *built-in voltage*, en anglais, voir Fig. I-6(a)) qui s'oppose à la diffusion des porteurs vers le matériau de type opposé. Un équilibre est donc atteint lorsque le courant de diffusion résultant des gradients de concentration des porteurs libres et le courant de conduction (dérive) lié au champ électrique se compensent.

Lorsque la jonction p-n est polarisée en direct, *via* une tension appliquée  $V$ , la barrière de potentiel entre les matériaux semi-conducteurs est réduite. Le champ électrique est alors diminué, les porteurs diffusent vers le matériau de type opposé où ils sont minoritaires et se recombinent. Un courant de diffusion circule ainsi dans la structure. La densité de courant total ( $J_D$ ) prenant en compte la diffusion des électrons vers le matériau de type p et des trous vers le matériau de type n est donnée par :

$$J_D = J_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{\gamma k_B T}\right) - 1 \right) \tag{Eq. I-1}$$

Avec  $q$ ,  $k_B$  et  $T$  qui sont respectivement la charge unitaire des porteurs, la constante de Boltzmann et la température.  $J_0$  est la densité de courant de saturation.  $\gamma$  est le facteur d'idéalité égal à 1 pour le courant de diffusion.

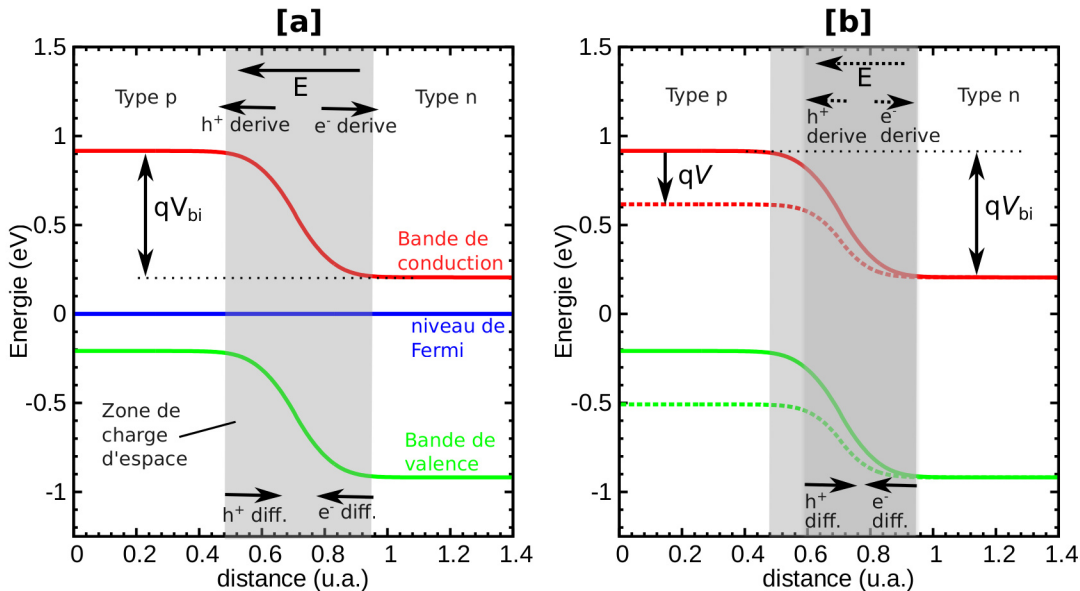


Fig. I-6 : Homojonction p-n (a) à l'équilibre et (b) polarisée en direct.

Il est à noter que lorsque les deux semi-conducteurs qui forment la jonction sont de même nature, on obtient une homojonction représentée sur les Fig. I-6 et Fig. I-7. Lorsque l'homojonction p-n est illuminée, des paires électron-trou vont être photogénérées par absorption de photons. Celles qui sont photogénérées dans la zone de charge d'espace, sont séparées grâce au champ électrique qui propulse les électrons côté n et les trous côté p. Dans les zones neutres de type p (resp. de type n), les électrons (resp. les trous) photogénérés diffusent vers la jonction. Lorsqu'ils atteignent la zone de charge d'espace, ils sont projetés vers la zone neutre de type n (resp. type p) grâce au champ électrique, comme on peut le voir sur la Fig. I-7. La distance statistique sur laquelle les porteurs diffusent dépend de la durée de vie ( $\tau_{n,p}$ ) et de la constante de diffusion ( $D_{n,p}$ ) qui est proportionnelle à la mobilité ( $\mu_{n,p}$ ) des porteurs minoritaires dans le matériau :

$$L_{n,p}^{diff} = \sqrt{D_{n,p} \tau_{n,p}} = \sqrt{\frac{k_B T \mu_{n,p} \tau_{n,p}}{q}} \tag{Eq. I-2}$$

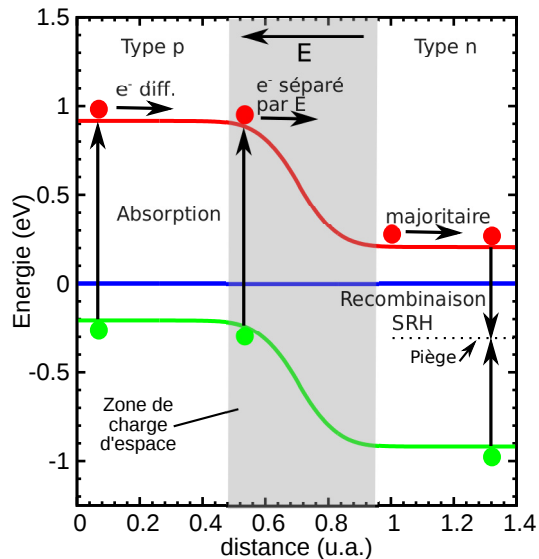


Fig. I-7 : Absorption et collecte des porteurs photogénérés dans le cas d'une homojonction.

Une fois séparés par le champ électrique, les électrons (resp. les trous) se retrouvent côté n (resp. côté p) : ils sont majoritaires et vont pouvoir se déplacer facilement vers les électrodes (voir Fig. I-3), ils créent une densité de courant photogénéré ( $J_{ph}$ ) qui s'oppose à la densité de courant d'obscurité ( $J_D$ ) donné par l'Eq. I-1. La densité de courant totale ( $J$ ) obtenue aux bornes de la cellule photovoltaïque est donc :

$$J = J_{ph} - J_D$$

Eq. I-3

Dans le cas où des impuretés sont présentes dans le matériau, une partie des porteurs photogénérés vont être perdus par recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) [Shockley52] : un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence relaxeront sur le niveau énergétique introduit par un centre de recombinaison et s'annihileront (Fig. I-7).

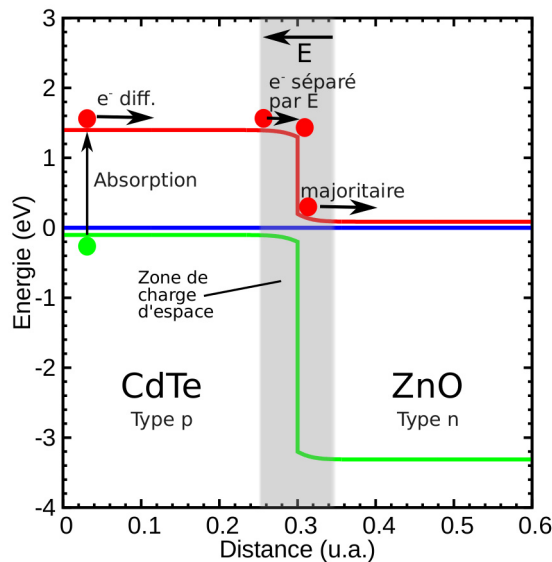


Fig. I-8 : Absorption et collection des porteurs photogénérés dans le cas d'une hétérojonction.

Une hétérojonction est obtenue lorsque les matériaux qui forment la jonction sont de nature différente : une discontinuité dépendant exclusivement des propriétés intrinsèques des matériaux est alors présente à l'interface. La barrière provenant de l'équilibre des porteurs s'ajoute ensuite à cette discontinuité, comme on peut le voir sur la Fig. I-8. Les mécanismes de collecte des porteurs photogénérés sont similaires au cas des homojonctions. Lorsque la position énergétique du minimum de la bande de valence du semi-conducteur 1 est située au niveau de la bande interdite de semi-conducteur 2, et que le minimum de la bande de conduction du semi-conducteur 2 est situé au niveau de la bande interdite de semi-conducteur 1, on parle alors d'hétérojonction de type II (voir Fig. I-8).

### I - 1.4. Caractéristiques IV avec et sans éclairement

Les cellules photovoltaïques décrites au paragraphe précédent peuvent être modélisées par un schéma électrique équivalent reporté sur la Fig. I-9. La jonction p-n sous obscurité est symbolisée électriquement par une diode et le courant photogénéré par un générateur de courant s'opposant au courant d'obscurité de la diode. La résistance série ( $R_s$ ) modélise la résistance liée aux contacts métalliques, aux couches semi-conductrices et aux interfaces métal/semi-conducteur. La résistance parallèle ( $R_p$ ) modélise les fuites au niveau de la cellule photovoltaïque (*i.e.* les courants parasites qui la traversent).

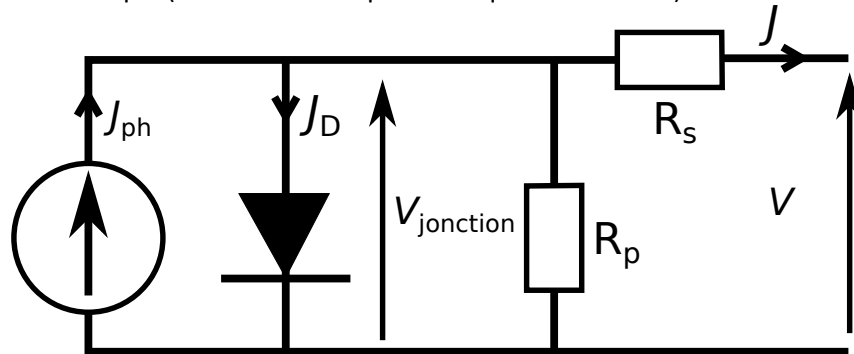


Fig. I-9 : Schéma équivalent de la cellule photovoltaïque

La caractéristique densité de courant – tension ( $JV$ ) typique d'une cellule photovoltaïque est reportée sur la Fig. I-10. Sans illumination ( $J_{ph} = 0 \text{ mA/cm}^2$ ), la densité de courant d'obscurité  $J_{obs}$  est alors exprimé par :

$$J_{obs} = -J = J_0 \left( \exp \left( \frac{q(V + R_s J_{obs} S_{ech})}{\gamma k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V + R_s J_{obs} S_{ech}}{S_{ech} R_p} \quad \text{Eq. I-4}$$

Avec  $S_{ech}$ ,  $\gamma$  et  $J_0$  la surface de la cellule solaire, le facteur d'idéalité et la densité de courant de saturation.

La densité de courant d'obscurité (Eq. I-4) est reportée sur la Fig. I-10a et montre un caractère redresseur. Lorsque la cellule solaire est illuminée, la caractéristique est décalée vers les densités de courant négatives grâce à la densité de courant photogénéré ( $J_{ph}$ ), voir Fig. I-10a. On représente généralement les caractéristiques  $JV$  des cellules solaires avec une densité de courant photogénérée positive (voir la Fig. I-10b) :

$$J = J_{ph} - J_0 \left( \exp \left( \frac{q(V - R_s J S_{ech})}{\gamma k_B T} \right) - 1 \right) - \frac{V - R_s J S_{ech}}{S_{ech} R_p} \quad \text{Eq. I-5}$$

La courbe caractéristique de la Fig. I-10b est utilisée pour déduire les paramètres électriques caractéristiques de la cellule photovoltaïque : la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) lorsque  $V = 0 \text{ V}$ , ainsi que la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) lorsque  $J = 0 \text{ mA/cm}^2$ . La courbe de la densité de puissance électrique  $I_{el}$  (calculée par  $J \times V$ ) en fonction de  $V$  (Fig. I-10) permet d'extraire le point de puissance maximum obtenu pour  $V = V_m$  et  $J = J_m$ .

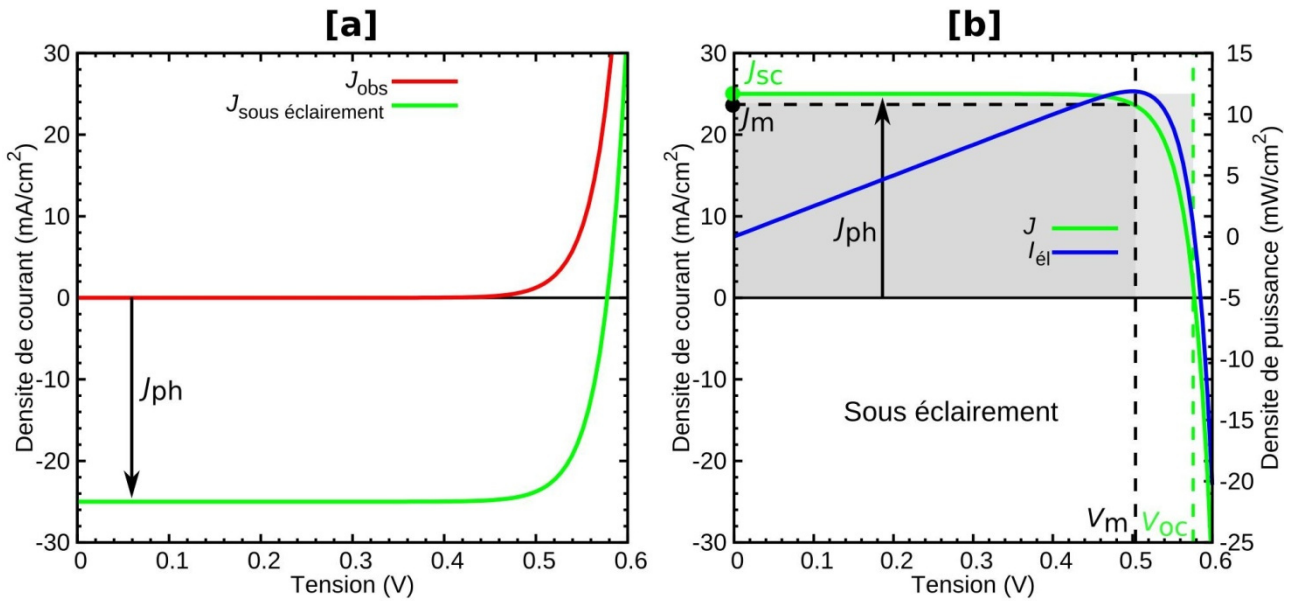


Fig. I-10 : Caractéristiques JV d'une cellule solaire (a) avec et sans illumination, (b) JV et  $I_{el}V$ .

Avec la densité de puissance lumineuse incidente ( $I_{inc}$ ), il est possible d'extraire le rendement de conversion de la cellule photovoltaïque via l'Eq. I-6. Le facteur de forme  $FF$  traduisant l'écart par rapport à la réponse idéale (rectangle gris clair de la Fig. I-10) de la cellule photovoltaïque peut également être déduit.

$$\eta = \frac{J_m V_m}{I_{inc}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_{inc}} \quad \text{Eq. I-6}$$

Le rendement ultime des cellules photovoltaïques a été calculé en 1961 par Shockley et Queisser [Shockley61]. Dans leur modèle, seules les recombinaisons radiatives sont prises en compte : la recombinaison des porteurs induit l'émission de photons (processus inverse de l'absorption). L'intensité lumineuse de ces photons émis est donnée par le modèle du corps noir avec une température de 300 K (température de la cellule solaire). Le rendement ultime tel que calculé par Shockley et Queisser considère un spectre solaire provenant du modèle du corps noir à 6000 K. L'efficacité ultime a depuis été recalculée en considérant le rayonnement AM1.5G [ASTM14] : elle est de 33 % pour le Si qui a un gap de 1,12 eV et de l'ordre de 31 % pour des semi-conducteurs avec des gaps de 1,5 eV comme le CdTe (Fig. I-11).

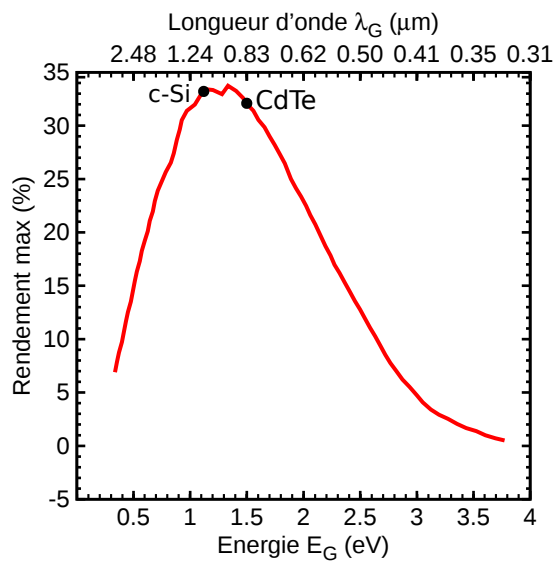


Fig. I-11 : Efficacité ultime calculée avec le spectre AM1.5G [pvcdrom14]

## I - 2. Les générations de cellules photovoltaïques

Le principe de fonctionnement décrit précédemment peut être appliqué pour des cellules solaires photovoltaïques à semi-conducteur très variées et généralement classées en trois catégories : première, seconde et troisième génération. On résume les principales caractéristiques de ces générations dans le tableau suivant :

	Première génération	Deuxième génération	Troisième génération
Particularités	Technologie mature	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Couches minces</li> <li>• Matériaux très absorbants</li> <li>• Possibilité de fabriquer des modules flexible.</li> </ul>	Nouveaux concepts Cellules solaires avec des rendements visés supérieurs au rendement de Shockley-Queisser ou dans le but de diminuer le coût de fabrication
Matériaux utilisés	c-Si, Silicium multicristallin massifs, hétérojonction avec c-Si massif/a-Si	CdTe, CIS, CIGS, CZTS, a-Si, matériaux organiques	Matériaux semi-conducteurs III-V, couches minces, matériaux nanostructurés...
Epaisseur typique	~ 200 $\mu\text{m}$	< 10 $\mu\text{m}$	Large gamme d'épaisseur Pour les ETA : < 150 nm
Efficacité record des cellules photovoltaïques	25 % [NREL14]	23 % [NREL14]	Multijonction : 46 % [Green15] Nanofils : 13,8 % [Wallentin13]

Tab. I-1 : Principales caractéristiques des cellules solaires.

### I - 2.1. Première génération

Historiquement, les premières cellules photovoltaïques ont été réalisées sur un substrat de silicium en utilisant les procédés stables et robustes mis au point par la micro-électronique [Chapin54]. La plupart des cellules photovoltaïques commerciales sont actuellement fabriquées à l'aide de substrats de silicium cristallin de type p d'une épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m}$ . Le semi-conducteur de type p constitue la couche active de la cellule solaire (Fig. I-12). Une couche de type n relativement fine (typiquement < 1  $\mu\text{m}$ ) est formée sur la face avant de la couche p. Elle sert à former la jonction mais comme elle est très dopée, les porteurs photogénérés vont se recombiner et ne pourront pas être collectés. Pour améliorer le piégeage optique, la surface de la cellule photovoltaïque est texturée et la face avant est recouverte d'une couche antireflet (Fig. I-12). Sur la face arrière de ces cellules on dépose une couche métallique planaire qui assure un bon contact avec le semi-conducteur. Une grille métallique est déposée sur la zone n pour obtenir un bon contact tout en laissant passer la lumière incidente (Fig. I-12).

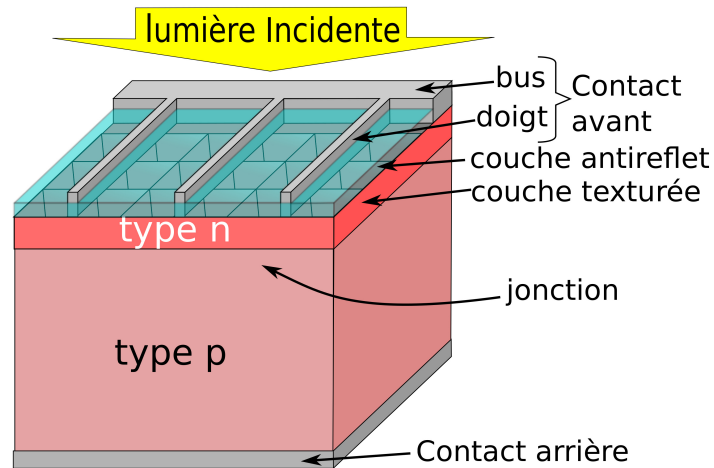


Fig. I-12 : Schéma d'une cellule photovoltaïque de première génération

Le rendement de conversion record de cette technologie est de 25,6 % [NREL14; Green15] et les cellules photovoltaïques commerciales montées en modules affichent un rendement de l'ordre de 16 à 23 % [Green15]. Ces dernières années, le prix des modules commerciaux a drastiquement baissé, comme le montre la Fig. I-13, passant de 5 \$US par watt (fourni au circuit électrique) en 1998 à environ 86 centimes de \$US par watt en 2012 [Feldman13]. Cette diminution s'explique par plusieurs facteurs : (i) la capacité de production du silicium multicristallin a été augmentée en 2007 en raison des nombreuses politiques incitatives (notamment dans certains pays européens), (ii) la technologie s'est améliorée et (iii) la compétition entre les acteurs (et notamment la guerre des prix pratiquée par les chinois) a forcé les prix à diminuer.

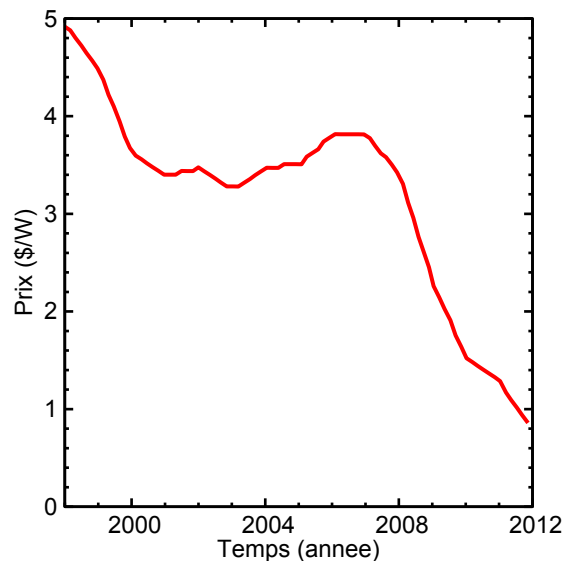


Fig. I-13 : Evolution du prix des modules commerciaux en fonction des années (d'après [Feldman13])

Cette technologie, bien qu'étant financièrement très compétitive, présente toutefois quelques inconvénients techniques. Les substrats de silicium sont obtenus par le sciage de gros lingots de silicium grâce à des scies à fils, notamment : la moitié de la matière est ainsi perdue. De plus, le silicium ayant une bande interdite indirecte, son absorption n'est efficace que pour des couches épaisses. La feuille de route du photovoltaïque de mars 2014 [IRTPV14] préconise donc, pour diminuer les coûts de production, d'améliorer le système de sciage et de réduire l'épaisseur des substrats jusqu'à environ 100  $\mu\text{m}$  en 2024, tout en améliorant l'absorption de la lumière avec de nouveaux concepts.



## I - 2.2. Seconde génération

Étant donné que le prix des cellules photovoltaïques est très dépendant de la quantité de matière utilisée, la seconde génération de cellules photovoltaïques vise à la diminuer ( $< 10 \mu\text{m}$ ) tout en gardant un bon rendement. Pour cela, des matériaux à bande interdite directe absorbant particulièrement bien la lumière tels que le CdTe, CuInSe<sub>2</sub> (CIS), Cu(In,Ga)S (CIGS), Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> (CZTS), ou Si amorphe (a-Si), par exemple, sont utilisés. Le rendement record des cellules photovoltaïques de seconde génération (23,3 % pour du CIGS) est plus faible que celui des premières générations (25 % [NREL14]). Le rendement record des modules suit la même tendance : il est de 17,5 % pour un module de CdTe contre 23 % [Green15] pour un module de première génération.

La faible quantité de matière permet la réalisation de cellules photovoltaïques flexibles à base de a-Si qui sont généralement fabriquées par le procédé *roll-to-roll*. Elles sont essentiellement utilisées dans les applications nomades : camping-car, tente, sac à dos. Elles sont résistantes aux flexions, pliables, et légères.

Il faut également noter que l'entreprise américaine First Solar (l'un des leaders du photovoltaïque mondial) commercialise des cellules photovoltaïques en CdS/CdTe (Fig. I-14) avec un rendement typique d'environ 13 %. Le record de First Solar est de 20,4 % obtenu en laboratoire sur une cellule photovoltaïque et de 17,5 % pour un module complet [NREL14; Green15]. Les cellules photovoltaïques de First Solar sont fabriquées à partir d'un substrat de verre sur lequel on dépose premièrement un matériau transparent et conducteur (*transparent conducting oxide* (TCO) en anglais), d'une épaisseur de 0,5-1,5  $\mu\text{m}$  (Fig. I-14). Ce matériau permet d'assurer un bon contact, tout en laissant passer la lumière incidente. On dépose ensuite successivement une fine couche de CdS ( $< 200 \text{ nm}$ ) et quelques microns de CdTe. Pour finir, un contact métallique est déposé par évaporation.

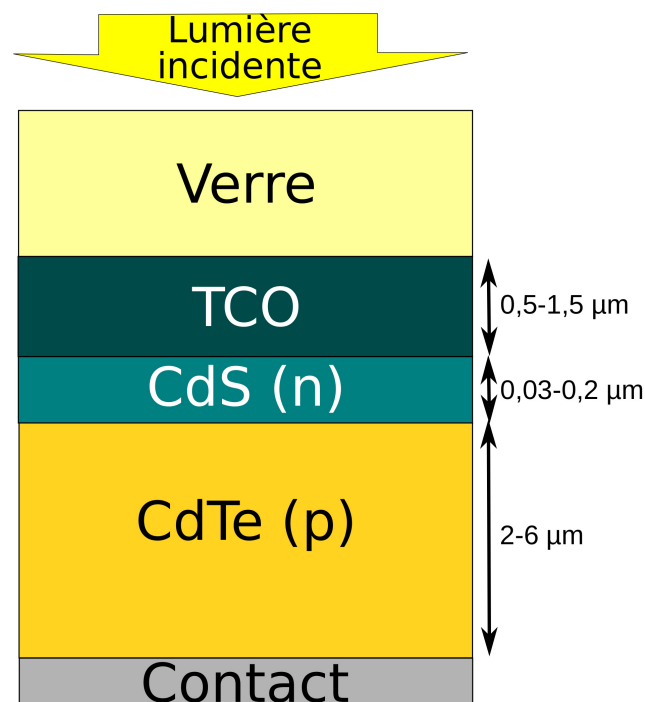


Fig. I-14 : Schéma des cellules photovoltaïques de seconde génération développées par First Solar.

## I - 2.3. Troisième génération

Cette dernière catégorie peut être découpée en plusieurs axes de recherches visant à (i) développer des cellules photovoltaïques à forts rendements et (ii) diminuer leur coût de fabrication en réduisant l'épaisseur des couches actives. Afin de réaliser ces objectifs, des concepts physiques avancés sont utilisés mais peu donnent actuellement des résultats probants. On peut, par exemple, citer les cellules photovoltaïques qui sont couplées à un convertisseur de photons. Deux photons de basse énergie peuvent ainsi être convertis en un photon de plus haute énergie (*upconversion*) ou bien un photon de haute énergie en deux photons de plus basse énergie (*downconversion*). D'autres cellules photovoltaïques possèdent des niveaux énergétiques

intermédiaires dans la bande interdite. Les électrons peuvent ainsi passer soit de la bande de valence à la bande de conduction comme pour une cellule photovoltaïque classique ou soit par l'absorption de deux photons de plus faible énergie que la bande interdite : le premier fait transiter l'électron de la bande de valence à la bande d'énergie intermédiaire et le second de cette dernière vers la bande de conduction.

Le principe physique le plus prometteur pour réaliser des cellules solaires à haut rendement est sans doute la mise en série de plusieurs cellules photovoltaïques absorbant chacune une partie différente du spectre solaire. On parle alors de cellule photovoltaïque tandem à multijonctions. Ces cellules solaires tandems sont généralement réalisées en matériaux semi-conducteurs composés III-V. On peut par exemple utiliser un empilement de cellules photovoltaïques en InGaAs, GaAs et InGaP, comme l'a fait l'entreprise Sharp (Fig. I-15a). Ces trois cellules photovoltaïques sont reliées électriquement par des jonctions tunnels. En concentrant le rayonnement solaire avec des lentilles disposées au dessus de la cellule photovoltaïque, il est possible d'augmenter le rendement de conversion : en concentrant 302 fois le spectre solaire sur la cellule photovoltaïque fabriquée par l'entreprise Sharp, un rendement record de 44,4 % a été atteint [NREL14]. Le rendement record est actuellement détenu par l'entreprise Soitec avec une valeur de 46 % [Green15].

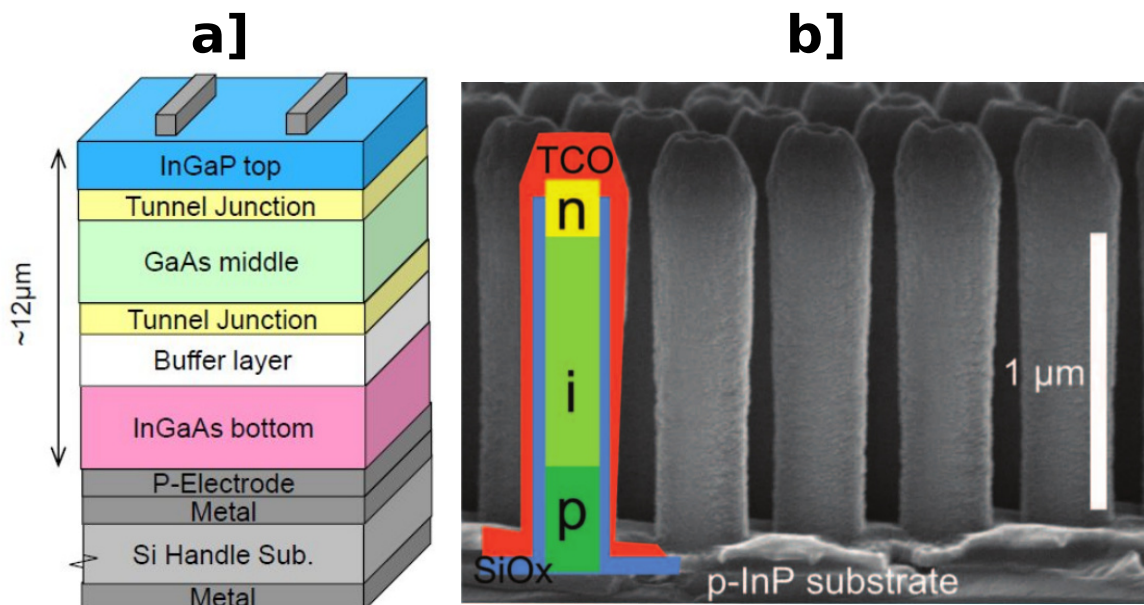


Fig. I-15 : Cellules photovoltaïques de troisième génération (a) à multijonction ; (b) à base de nanofils d'InP (d'après [Sharp12; Wallentin13])

Pour diminuer la quantité de matière utilisée et le coût des cellules photovoltaïques de troisième génération, on peut recourir à un piégeage de lumière efficace. Depuis les années 2000, les réseaux de nanofils ont été développés pour atteindre cette exigence. Un rendement record de 13,8 % a été atteint pour un réseau de fils d'InP [Wallentin13] dont la morphologie est visible sur la Fig. I-15b. Un rendement record de 10 % [Jia14] a aussi été obtenu pour une cellule à base d'un réseau de nanofils de c-Si recouvert d'une couche de 7 nm de a-Si.

Les cellules photovoltaïques à base d'un réseau de nanofils recouvert d'une fine couche absorbante constituent une variation intéressante du concept de cellule solaire à base de nanofils. Ces cellules solaires peuvent être fabriquées par des techniques de croissance ou de dépôt peu onéreuses sur des substrats de verre [Levy-Clement05], ou de polymères rendant ces cellules photovoltaïques flexibles [Plass09], par exemple.

Les cellules photovoltaïques à base de nanofils sont l'objet de ce travail de thèse. Nous allons donc détailler leurs particularités et potentialités dans les paragraphes qui suivent.

## I - 3. Les cellules photovoltaïques à base de nanofils

### I - 3.1. Principe de fonctionnement et avantages

Les réseaux de nanofils avec des diamètres de nanofils de l'ordre de la centaine de nanomètres constituent des éléments intéressants pour les nouvelles cellules photovoltaïques. Ils permettent notamment de diminuer les pertes optiques, grâce à un piégeage de la lumière efficace, et d'améliorer la collecte des porteurs photogénérés avec la configuration cœur/coquille. Dans les parties qui vont suivre, nous décrirons le principe de fonctionnement de ces cellules photovoltaïques avant de nous focaliser sur les cellules photovoltaïques à base de ZnO/absorbeur et c-Si/a-Si.

Avant de commencer cette description, il nous faut définir le terme ETA (signifiant *extremely thin absorber*, en anglais). Au sein de la communauté scientifique, ce terme désigne généralement les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO ou de TiO<sub>2</sub> recouverts d'une couche absorbante extrêmement fine. Dans ce document, nous étendrons cette désignation aux cellules photovoltaïques réalisées à base de nanofils de c-Si recouverts d'une fine couche absorbante de a-Si. En effet, le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces de Paris (LPICM) développe des cellules solaires constitués de nanofils de c-Si avec un faible diamètre (~ 50 nm) recouvert d'une coquille absorbante en a-Si (~ 50-150 nm) [Misra13]. Ainsi, dans les deux cas évoqués, le c-Si et le ZnO sous forme de nanofils absorbent faiblement la lumière et sont donc recouverts d'un absorbeur efficace de faible épaisseur (typiquement inférieure à 150 nm).

#### I - 3.1.1. Considérations optiques

Les réseaux de nanofils ou de nanocônes (*i.e.* nanofils pointus) sont des éléments optiques très intéressants et ils sont utilisés :

- pour adapter graduellement les indices optiques entre deux milieux. Ils peuvent donc être utilisés comme couche antireflet permettant d'adapter l'indice optique entre l'air et la couche active de la cellule photovoltaïque [Jung10; Du12; Nowak14; Li14]. Quelques fois, ils sont même employés pour adapter les indices entre plusieurs couches de la cellule photovoltaïque [Li14].
- comme couche active. Ils absorbent la lumière et, associés à une jonction, permettent la séparation des charges photogénérées<sup>3</sup>.

Lorsque les nanofils sont employés pour adapter les indices optiques (Fig. I-16a et Fig. I-16b), ils sont généralement réalisés avec le même matériau que le substrat sur lequel ils sont crûs ou déposés. Ils se comportent alors principalement comme une couche plane ayant un indice optique moyen ( $n_{\text{moyen}}$ ) entre l'indice optique du nanofil (ou du substrat) ( $n_{\text{substrat}}$ ) et celui du milieu qui l'entoure ( $n_{\text{milieu}}$ ). En d'autres termes, la couche de nanofils sert à faire varier graduellement l'indice optique depuis l'indice du milieu vers celui du substrat (Fig. I-16b).

Ce principe est également utilisé pour diminuer la réflexion de la couche active de certaines cellules photovoltaïques (Fig. I-16a). En effet, le réseau de nanofils placé au dessus de la cellule photovoltaïque est entouré d'air ( $n_{\text{milieu}} = 1$ ) (Fig. I-16a) permettant ainsi à l'indice moyen  $n_{\text{moyen}}$  d'être inférieur à celui d'une couche plane ayant comme indice  $n_{\text{substrat}}$ . La réflexion ( $R$ ) de la lumière entre deux couches étant donnée par la formule de Fresnel (Eq. I-7), elle est diminuée grâce au réseau de nanofils. L'utilisation des nanocônes permet d'améliorer encore cet effet [Jung10].

$$R = \left( \frac{n_{\text{air}} - n_{\text{moyen}}}{n_{\text{air}} + n_{\text{moyen}}} \right)^2 \quad \text{Eq. I-7}$$

<sup>3</sup> Voir les références de [Levy-Clement05; Tena-Zaera05; Belaidi08; Krunks10; Xu11b; Nadarajah12; Jiang13; Whittaker-Brooks13; Lévy-Clément13; Lee14].

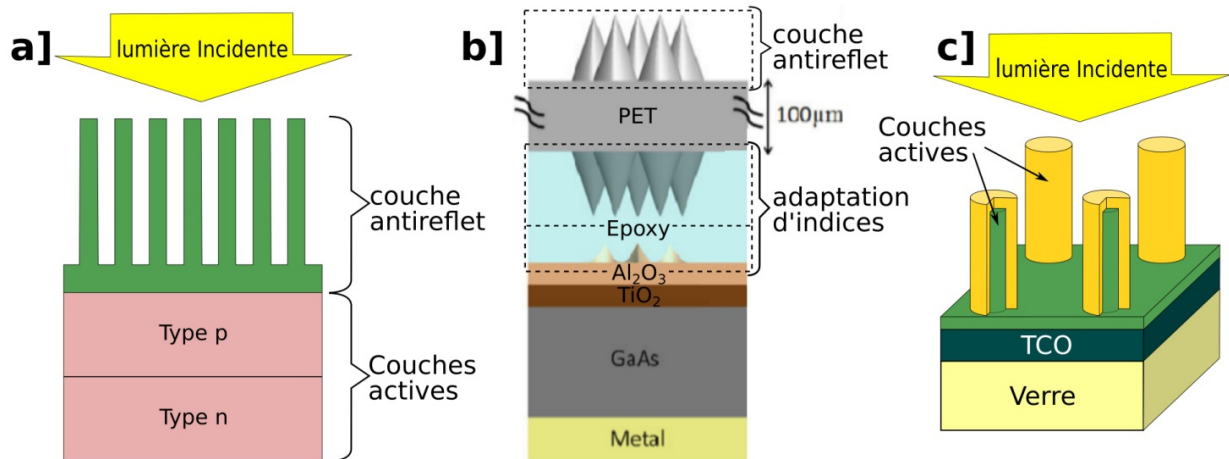


Fig. I-16 : Différentes utilisations des nanofils ou nanocônes, (a) comme couche antireflet, (b) comme adaptation d'indices optiques au sein de la cellule photovoltaïque (d'après [Li14]), (c) comme couche absorbante.

Enfin, d'autres architectures de cellules photovoltaïques utilisent les nanofils comme couche active pour absorber la lumière et collecter les porteurs photogénérés. Ces dispositifs permettent de bénéficier de bonnes propriétés antirélectrices diminuant ainsi les pertes par réflexion, comme nous l'avons vu ci-dessus. De plus, avec une période de réseau de l'ordre de la centaine de nanomètres, les nanofils diffractent la lumière et augmentent son absorption. En confinant la lumière dans les nanofils [Sturmborg11; Wen12; Foldyna13], il est possible d'augmenter fortement l'absorption de la structure, comme nous le verrons au chapitre IV.

### I - 3.1.2. Considérations électriques

Lorsque la lumière est absorbée par les nanofils, utilisés comme couche active, il faut séparer et collecter les porteurs photogénérés en utilisant une jonction p-n. Deux configurations sont possibles : la jonction radiale et la jonction axiale (Fig. I-17).

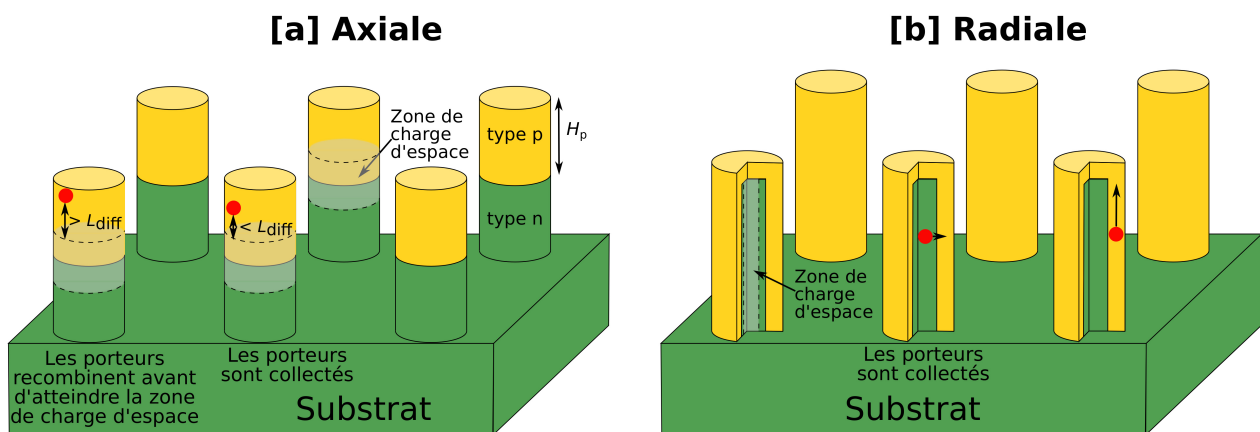


Fig. I-17 : Deux configurations de cellules photovoltaïques à base de nanofils

Dans le cas de la jonction axiale, la zone de charge d'espace s'étend dans le sens de la hauteur des nanofils. Ainsi, les porteurs photogénérés au sommet des nanofils recombineront avant d'atteindre la zone de charge d'espace s'ils sont photogénérés à une distance de la zone de charge d'espace plus grande que la longueur de diffusion (Eq. I-2) (voir Fig. I-17a).

Dans le cas de la jonction radiale, la zone de charge d'espace s'étend, le long du rayon du nanofil. Cela permet de séparer efficacement les porteurs photogénérés lorsque le rayon du nanofil est inférieur à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Cette seconde configuration est donc, en général, plus favorable pour les applications photovoltaïques.

Les nanofils ont une plus grande surface externe que les structure planaire. Ils présenteront donc plus de centres de recombinaison en surface ou aux interfaces liés à la rupture de la périodicité du cristal et à des liaisons pendantes. Cette augmentation de surface extérieure est moins pénalisante pour les jonctions radiales que pour les jonctions axiales. En effet, dans les jonctions radiales, les porteurs photogénérés sont efficacement propulsés vers la jonction par le champ électrique de la zone de charge d'espace : ils ont donc moins tendance à aller vers la surface extérieure. Ces cellules solaires sont donc probablement plus efficaces lorsque l'interface entre les semi-conducteurs de type n et p est de bonne qualité : la recombinaison de porteurs  $\gamma$  est faible.

Dans ce travail, nous étudierons principalement les cellules photovoltaïques cœur/coquille à base de ZnO/absorbeur. Les cellules solaires à base de nanofils c-Si/a-Si seront aussi étudiées à titre de comparatif lors de l'optimisation de l'absorption optique. Ces structures ETA sont généralement constituées d'un nanofil central (cœur) réalisé en matériau peu absorbant (c-Si, ZnO, TiO<sub>2</sub>, par exemple) et recouvert d'une couche radiale très absorbante (a-Si, II-VI, CIS...).

### I - 3.2. Cellules photovoltaïques ETA

Les cellules photovoltaïques ETA sont le plus souvent crues sur un substrat de verre à bas coût, comme le montre le schéma de la Fig. I-18. Ce dernier étant isolant, le contact est pris sur les nanofils grâce à un oxyde transparent et conducteur (TCO pour *transparent conducting oxide*, en anglais) comme l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) ou encore l'oxyde d'étain dopé fluor (FTO). Les TCO possèdent une bonne transmittance et une faible résistivité: ils permettent de laisser passer la lumière tout en assurant un bon contact électrique avec les couches actives des cellules photovoltaïques. Dans le cas des nanofils de ZnO ou de TiO<sub>2</sub>, une couche d'amorce (*seedlayer*, en anglais) est nécessaire pour amorcer la nucléation des nanofils. Les nanofils sont finalement recouverts d'une couche fine de matériau absorbant sur lequel le contact est pris en déposant un second matériau transparent et conducteur. A l'exception des cellules solaires en c-Si/a-Si du LPICM, une couche de métal planaire recouvrant toute la surface est ensuite déposée sur la structure pour prendre le contact.

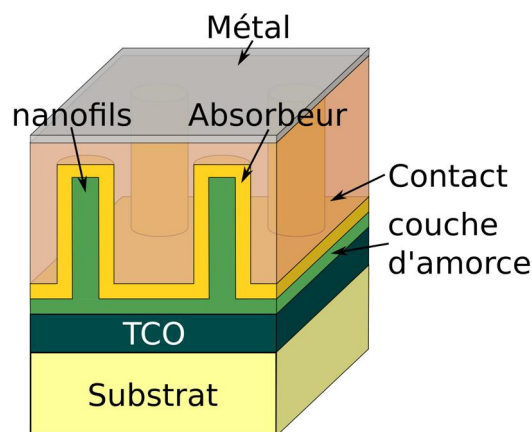


Fig. I-18 : Schéma typique d'une cellule photovoltaïque ETA à base de nanofils

#### I - 3.2.1. c-Si/a-Si

Les cellules photovoltaïques ETA à base de c-Si/a-Si sont réalisées par le dépôt d'une fine couche absorbante de a-Si sur un réseau de nanofils en c-Si comme le montre la Fig. I-19.

Deux configurations avec un cœur de type n (respectivement de type p) et une coquille de type p (resp. de type n) ont été réalisées avec des rendements de 10 % [Jia14] (resp. de 8,14 % [Misra13]). Dans ces cellules photovoltaïques, la coquille de a-Si a un rôle de passivation du c-Si, réduisant les liaisons pendantes et prévenant les recombinaisons de porteurs. Lorsque la coquille de a-Si est de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres, elle contribue efficacement à l'absorption de la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 725 nm (la bande interdite du a-Si est égal à 1,7 eV).

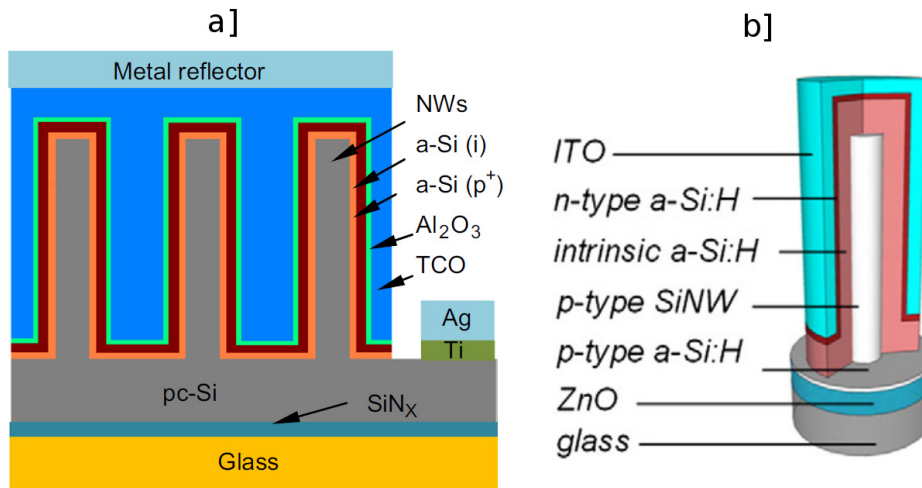


Fig. I-19 : Structures typiques pour les cellules photovoltaïques ETA à base de c-Si/a-Si, d'après [O'Donnell12; Jia14]

### I - 3.2.2. ZnO/absorbeur

Dans cette partie, nous verrons chacun des éléments constituant une cellule photovoltaïque ETA à base de nanofils de ZnO de type n recouvert d'une fine couche absorbante de type p suivi d'une couche de contact conducteur de trous. La structure typique est reportée sur la Fig. I-20 pour une coquille en CdSe.

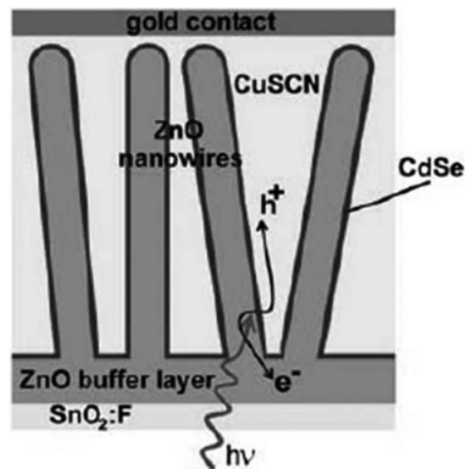


Fig. I-20 : Schéma de principe de la cellule photovoltaïque ETA à base de nanofils de ZnO (d'après[Lévy-Clément13]).

#### I- 3.2.2.1. Nanofils de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau II-VI intéressant pour produire des dispositifs à base d'hétérojonctions à bas coût et respectueux de l'environnement, car il est non-toxique, et croit facilement sous forme de fils.

La plupart des composés II-VI cristallisent selon les structures zinc blende, wurtzite car ces phases sont très proches en énergie. Les propriétés structurales du ZnO sont décrites dans le livre de Hadis Morkoc [Morkoç08]. On donne ici un bref résumé des paramètres intéressants pour nos études. La structure zinc blende (Fig. I-21a) peut être obtenue lorsqu'on fait croître de l'oxyde de zinc sur un substrat dont les atomes sont organisés selon un réseau de mailles carrées. Cette structure cristallographique correspond à deux réseaux cubiques à faces centrées l'un constitué d'atomes de zinc et l'autre d'atomes d'oxygènes. Ces réseaux cubiques à faces centrées sont décalés d'un quart selon la diagonale d'un cube, comme on peut le voir sur la Fig. I-21a.

La structure wurtzite (Fig. I-21b) est la structure cristallographique thermodynamiquement stable à température et à pression ambiantes : c'est donc celle qui croît naturellement. Elle peut être décrite par deux réseaux hexagonaux compacts (sphères grises et jaunes) décalés selon l'axe 0002 (ou axe c) de  $3/8$ . Un réseau hexagonal compact est constitué d'un empilement d'atomes arrangés selon un réseau hexagonal centré (plans repérés en rose sur la Fig. I-21b).

Comme on peut le voir sur la Fig. I-21b, l'arrangement des atomes selon les plans m est différent de celui du plan c (faces de l'hexagone). Il est donc possible que les phases cristallographiques de l'absorbeur soient différentes pour ces deux familles de plan. On peut remarquer sur la Fig. I-21b que la structure cristallographique du ZnO n'est pas centro-symétrique, deux polarités existent donc : lorsque le vecteur, allant d'un atome de zinc vers l'atome d'oxygène le plus proche, est orienté selon la direction (0002), on dit que le cristal est de polarité +c (ou oxygène), sinon, il est de polarité -c (ou zinc). Les propriétés d'interfaces entre le ZnO et l'absorbeur sont donc différentes en fonction de la polarité des fils.

De plus, le ZnO est un matériau semi-conducteur intrinsèquement de type n grâce à des défauts structurels présents dans sa structure cristalline (*i.e.* lacunes d'oxygènes, interstitiel de zinc, notamment) produisant des électrons libres de se déplacer.

La phase thermodynamiquement stable du ZnO est la phase wurtzite, ainsi, les nanofils croissent facilement selon l'axe c et sont généralement crûs avec une polarité zinc [Guillemin13].

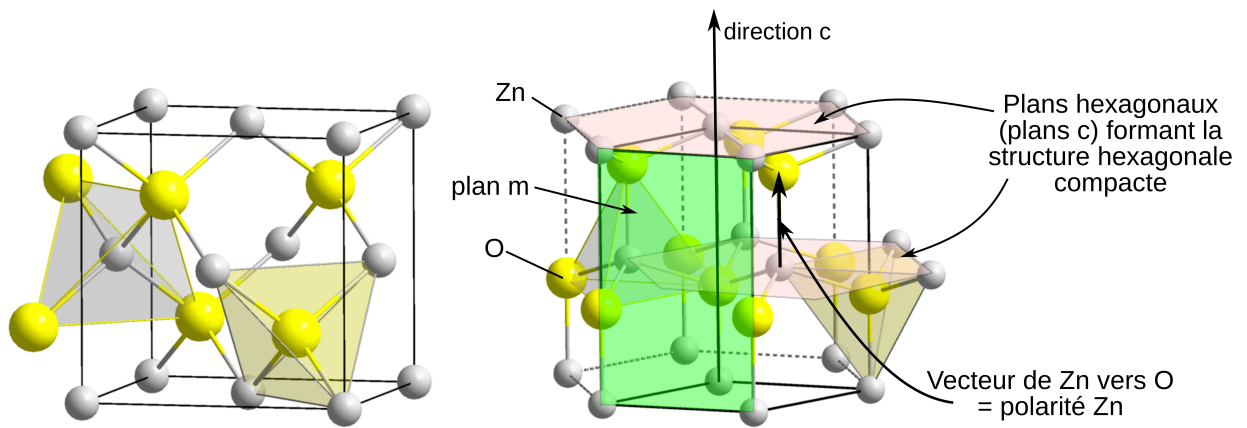


Fig. I-21 : (a) structure zinc blende (b) structure wurtzite (d'après [Wikipedia14]).

La Fig. I-22 montre le diagramme de bande du ZnO déterminé en utilisant des calculs ab-initio [Vogel95]. On peut constater que pour  $k=\Gamma$ , il y a 3 bandes de valences différentes (Fig. I-22) qui auront des contributions électroniques différentes : la masse effective des trous étant différente.

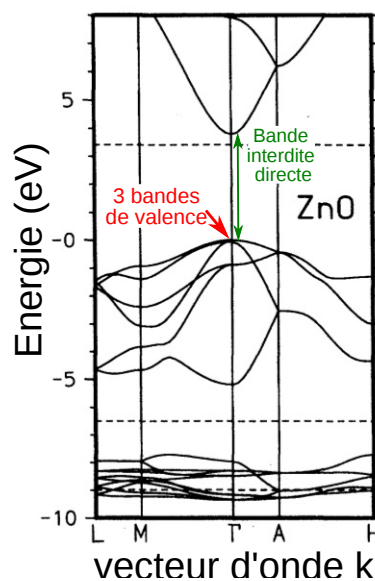


Fig. I-22 : Diagramme de bande du ZnO (d'après [Vogel95]).

De plus, l'oxyde de Zinc est un semi-conducteur à bande interdite directe (Fig. I-22) qui a été mesurée expérimentalement et égale à 3,3eV : le ZnO absorbe efficacement la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 375 nm. Il ne participe donc pas beaucoup à l'absorption du spectre solaire représenté sur la Fig. I-5 et doit donc être associé à un absorbeur efficace.

### I- 3.2.2.2. Absorbours

Les absorbours de type p associés aux cellules photovoltaïques ETA à base de nanofils de ZnO sont généralement formés avec les éléments Zn ou Cd (colonne II du tableau périodique de Mendeleïev) associés avec le Te, Se, S (colonne VI du tableau périodique de Mendeleïev). Comme tous les éléments II-VI, ils peuvent exister sous forme zinc blende ou wurtzite [Potter91]. Les éléments constituant ces absorbours de type p sont plus lourds que ceux qui constituent le ZnO. Ainsi, la structure zinc blende (voir Fig. I-21a) sera plus stable pour ces absorbours [Potter91].

Pour illustrer les propriétés électroniques, on reporte le diagramme de bande du CdTe sur la Fig. I-23. Comme pour le cas du ZnO, il existe trois bandes de valence qui auront des contributions électriques différentes, car la masse effective des trous est différente.

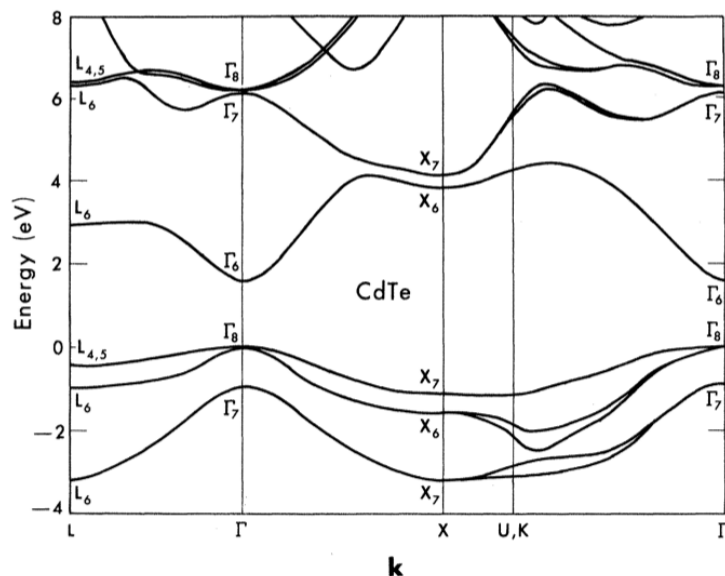


Fig. I-23 : Structure de bande du CdTe (d'après [Chadi72])

Des absorbours organiques (polymères) comme par exemple le P3HT [Whittaker-Brooks13] sont également associés avec les nanofils de ZnO. Plus rarement, des matériaux comme le  $AgGa_{0,5}In_{0,5}Se_2$  ou le ZnGaON sont utilisés comme couche absorbante.

Plusieurs couches sont parfois successivement déposées sur les nanofils. En plus d'absorber plus efficacement la lumière, elles sont utilisées pour passiver la surface de ZnO [Krunks10; Lee14] ou pour éviter la détérioration de l'absorbours par des colorants ou électrolytes utilisés comme contact [Rawal12].

Chacun des absorbours déposés possède une bande d'énergie interdite différente. Ils absorberont ainsi une partie plus ou moins importante du spectre solaire. L'efficacité théorique ultime (Shockley-Queisser) de ces matériaux est reportée sur la Fig. I-24<sup>4</sup>. On peut constater que le CuO, CIS, CdTe et CdSe sont, par exemple, théoriquement prometteurs avec des rendements supérieurs à 25 %.

<sup>4</sup> Voir les références : [Levy-Clement05; Tena-Zaera05; Belaidi08; Tak09; Krunks10; Chao10; Xu11b; Nadarajah12; Zhang12; Jiang13; Whittaker-Brooks13; Karaagac13; Campo13; Lévy-Clément13; Lee14; Kim14]



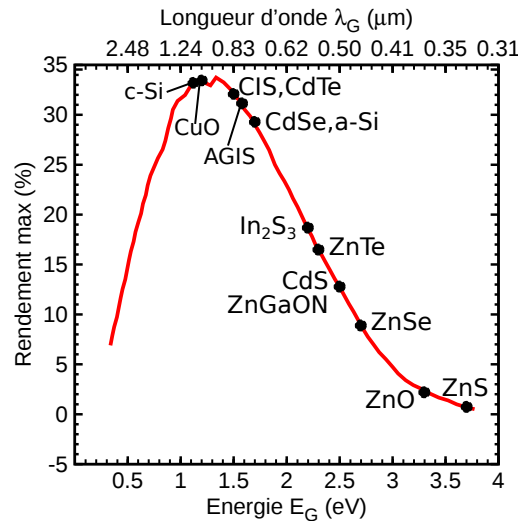
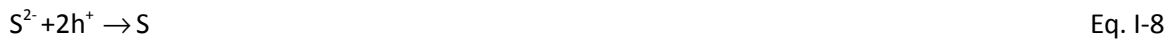


Fig. I-24 : Efficacité ultime pour les matériaux considérés pour une configuration planaire (d'après [Tamargo02; pvcldrom14])

### I- 3.2.2.3. Contact supérieur

Pour terminer la cellule photovoltaïque, un contact sur la coquille absorbante doit être pris. Ce point est crucial pour le bon fonctionnement des cellules photovoltaïques ETA et rendu délicat par la finesse de la coquille. Dans les cellules photovoltaïques à film mince CdS/CdTe, le contact sur le CdTe est généralement obtenu en surdopant la surface extérieure de la cellule photovoltaïque et en déposant une couche métallique [Bätzner01]. Cependant, à cause de la finesse de l'absorbant, cette technique ne peut pas être adoptée pour les cellules photovoltaïques ETA. Pour ces dernières, un contact sélectif pour les trous est utilisé en déposant une couche solide ou un électrolyte. Lorsqu'un électrolyte est employé, la cellule photovoltaïque formée est une cellule photovoltaïque photoélectrochimique qui fonctionne selon le même principe que la première cellule photovoltaïque développée par Becquerel (voir Fig. I-2). L'électrolyte le plus utilisé est formé d'un couple redox à base de polysulfures (ions soufre du type  $S_x^{2-}$ ). Un trou ( $h^+$ ) provenant de la paire électron-trou séparée par la jonction permet d'oxyder les ions sulfures *via* les Eq. I-8 et Eq. I-9 [Jun13].



Les ions sulfures diffusent vers l'électrode métallique généralement en platine (voir Fig. I-18) et se réduisent *via* l'équation :



Le matériau solide le plus adopté comme conducteur de trous est le thiocyanate de cuivre (CuSCN). Deux structures cristallographiques sont connues pour ce matériau : la phase  $\alpha$  (réseau orthorombique) [Kabešová76] et la phase  $\beta$  (réseau hexagonal) [Smith82]. La phase  $\beta$  est stable et plus facilement obtenue [Perera05]. Elle correspond à la structure wurtzite du ZnO dans laquelle les atomes d'oxygène (resp. de zinc) sont remplacés par le groupement linéique d'atomes S-C-N (resp. par l'atome de Cu) (Fig. I-25). Elle possède une bande interdite directe d'environ 3,9 eV [Jaffe10] et est intrinsèquement de type p, grâce à un excès de thiocyanate (SCN) [Perera05].

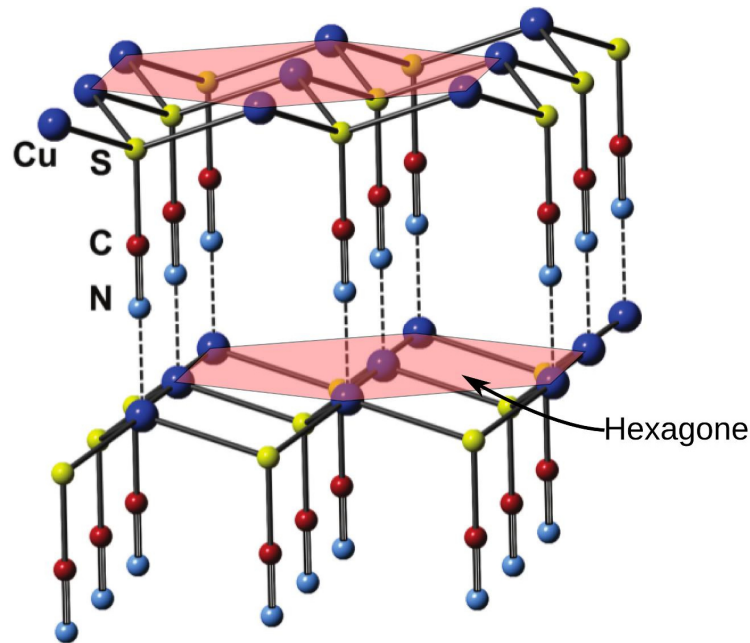


Fig. I-25 : Structure cristallographique de la phase  $\beta$  du CuSCN (d'après [Jaffe10]).

Le CuSCN a été utilisé pour la première fois sur des cellules photovoltaïques à base de  $\text{TiO}_2$  nanoporeux recouvert de sélénium en 1998 [Tennakone98], affichant un rendement de 0,13 %. Trois ans plus tard le CuSCN a été incorporé à des cellules photovoltaïques à base de nanofils de  $\text{TiO}_2$  recouvert de CIS [Kaiser01]. Malheureusement, aucun rendement n'a pu être obtenu pour cette cellule photovoltaïque. En 2005, il a été déposé avec succès sur des cellules photovoltaïques ETA à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{CdSe}$  avec un rendement de conversion de 2,3 % [Levy-Clement05]. Ce matériau présente un alignement de bandes permettant une bonne collecte des trous photogénérés lorsqu'il est associé au CdSe (Fig. I-26). Malheureusement, peu de données bibliographiques existent sur ce matériau.

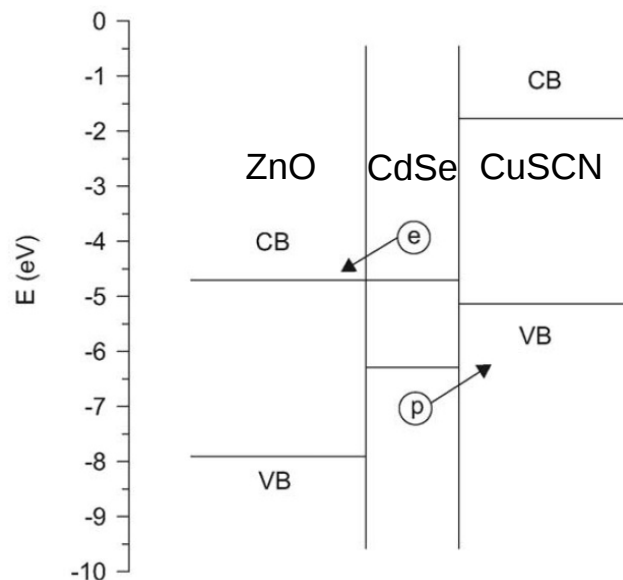


Fig. I-26 : Alignement de bande d'une cellule ETA  $\text{ZnO}/\text{CdSe}$  recouverte de CuSCN (d'après [Tena-Zaera06]).

Quelques fois, le contact supérieur est pris avec de l'ITO (notamment sur  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}$  [Zhang12]) mais aucun rendement n'a pour le moment été reporté dans la littérature avec ce contact. Sur des cellules photovoltaïques à absorbeur en polymère [Nadarajah12; Whittaker-Brooks13], le contact est généralement obtenu en déposant une couche métallique (or le plus souvent).

### I- 3.2.2.4. Rendements

Les meilleurs rendements de cellules solaires ETA à base de nanofils avec un seul absorbeur ont été obtenus avec les jonctions ZnO/CdSe (4,74 %) [Xu11b], ZnO/CdS (3,5 %) [Tak09] et ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (3,4 %) [Belaidi08] (Fig. I-27). Lorsque l'alignement de bande le permet, l'utilisation de plusieurs couches permet d'augmenter le rendement jusqu'à 4,17 % pour les couches InS/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CIS. En effet, en plus d'absorber la lumière, la première couche permet aussi de passiver la surface, réduisant ainsi les pièges et défauts au niveau de l'interface avec le ZnO [Krunks10]. La deuxième couche en CIS permet quant à elle une bonne absorption de la lumière.

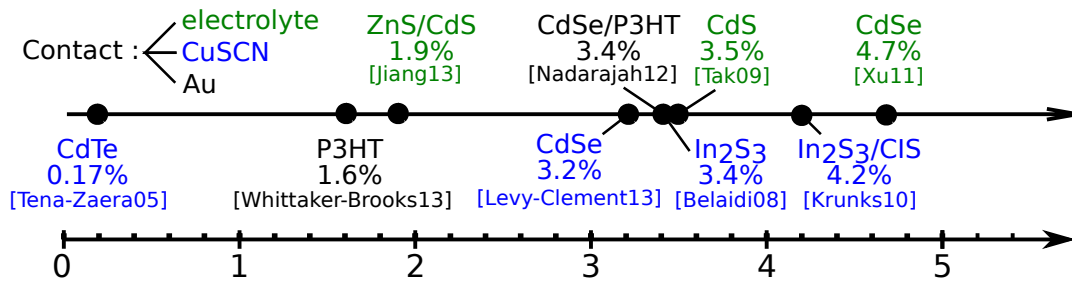


Fig. I-27 : Rendements maximaux obtenus pour des cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO.

Les cellules photovoltaïques à base de nanofils ZnO/CdTe n'ont, pour le moment, pas montré un rendement significatif (0,17 % au maximum [Tena-Zaera05]). Cependant, sous forme planaires, les cellules photovoltaïques de ZnO/CdTe ont enregistré de bons rendements. La première cellule photovoltaïque planaire de ZnO/CdTe a été réalisée par Aranovich et son équipe [Aranovich80] en 1980. Ils ont déposé une fine couche de ZnO sur un substrat de CdTe et ont obtenu des rendements de l'ordre de 9,2%. Plus récemment, en 2014, une cellule photovoltaïque basée sur des dépôts de couches minces a été réalisée par Panthani avec un rendement de 12,3% [Panthani14]. La cellule photovoltaïque est composée d'une couche planaire de ZnO dopée par de l'indium et déposée sur 500-600 nm de CdTe, comme on le voit sur la Fig. I-28. Le contact est réalisé sur CdTe par une couche d'ITO et sur le ZnO par une couche d'aluminium. Ces résultats sont encourageants et laissent présager de bons rendements pour les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO/CdTe.

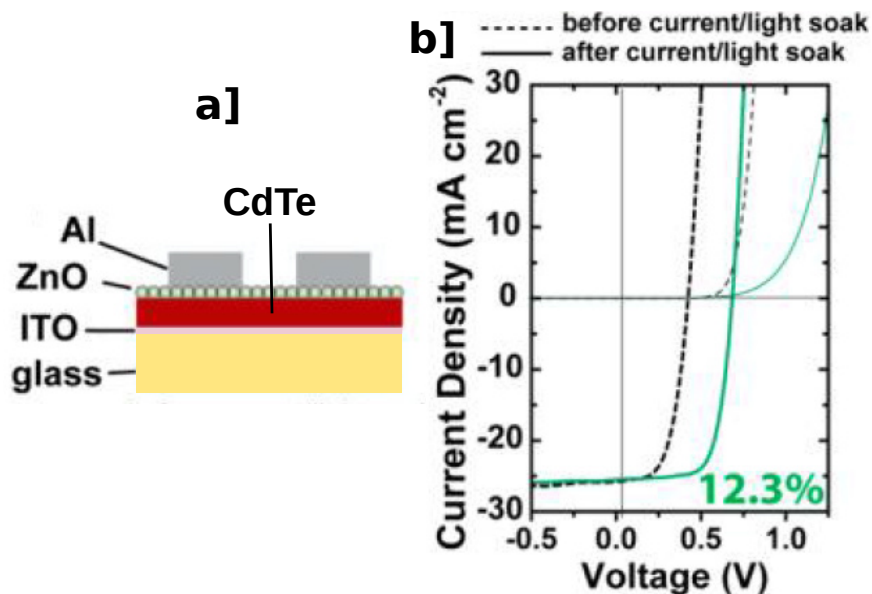


Fig. I-28 : Cellule photovoltaïque planaire ZnO/CdTe ayant un rendement de 12,3 % (d'après [Panthani14]).

## I - 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'absorption et la collection des porteurs de charges dans les cellules solaires photovoltaïques à homojonction et à hétérojonction. Puis nous avons évoqué les différentes générations de cellules solaires avant de développer plus spécifiquement les cellules solaires de troisième génération à base de nanofils. Le but de ces cellules solaires est de diminuer la quantité de matière pour diminuer leur coût de fabrication. Pour cela, la lumière est efficacement absorbée par le réseau de nanofils et les porteurs photogénérés sont efficacement séparés grâce à des jonctions radiales.

Nous avons décrit deux types de cellules solaires ETA à base de nanofils : les cellules solaires ETA en c-Si/a-Si et en ZnO/absorbeur. Pour chacune d'entre elles, nous avons expliqué le rôle de chacune des couches les constituant. Ces cellules solaires sont prometteuses et affichent déjà des rendements de l'ordre de 10 % pour les cellules solaires en c-Si/a-Si et de 5 % pour les cellules solaires en ZnO/CdSe. Afin d'améliorer les rendements, une optimisation optique et électrique, permettant une bonne absorption et collection des charges photogénérées, est nécessaire. L'objet de cette thèse est d'étudier les mécanismes d'absorption optique et de transport de charges électriques dans les structures ZnO/absorbeur.

Plus spécifiquement, dans le chapitre suivant, nous décrivons les étapes de fabrications des cellules solaires ETA en ZnO/CdTe que nous optimiserons ensuite. Pour cela, le chapitre III décrit le fonctionnement du logiciel de simulation optique de RCWA utilisé dans le chapitre IV pour optimiser les dimensions des cellules solaires ETA alors que le chapitre V traite des aspects électriques et optoélectroniques.



# Chapitre II : Fabrication des cellules solaires à base de nanofils

<b>II - 1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>29</b>
<b>II - 2.</b>	<b>COUCHE D'AMORCE DE ZNO.....</b>	<b>30</b>
II - 2.1.	REVUE DES METHODES DE CROISSANCE .....	31
II - 2.2.	DEPOT PAR TREMPAGE (DIP COATING) .....	31
II - 2.2.1.	PRINCIPE DU DEPOT .....	31
II - 2.2.2.	ETUDE STRUCTURALE DES COUCHES.....	32
II - 2.3.	DEPOT PAR ALD.....	34
II - 2.3.1.	PRINCIPE DU DEPOT .....	34
II - 2.3.2.	DEPOT DES COUCHES D'AMORCES DE ZNO .....	35
<b>II - 3.</b>	<b>CROISSANCE DES NANOFILS DE ZNO.....</b>	<b>38</b>
II - 3.1.	REVUE DES METHODES UTILISEES POUR FAIRE CROITRE LES NANOFILS .....	38
II - 3.2.	METHODE DE CROISSANCE PAR BAIN CHIMIQUE (CBD) .....	39
II - 3.2.1.	PRINCIPE .....	39
II - 3.2.2.	ETUDES STRUCTURALES DES NANOFILS OBTENUS .....	40
<b>II - 4.</b>	<b>DEPOT DE LA COQUILLE ABSORBANTE .....</b>	<b>42</b>
II - 4.1.	REVUE DES METHODES UTILISEES DANS LA LITTERATURE .....	42
II - 4.2.	DEPOT PAR SUBLIMATION EN ESPACE PROCHE .....	42
II - 4.2.1.	PRINCIPE DE DEPOT.....	42
II - 4.2.2.	CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES COQUILLES DEPOSEES .....	43
<b>II - 5.</b>	<b>PRISE DE CONTACT .....</b>	<b>44</b>
II - 5.1.	CONDUCTEUR DE TROUS EN CUSCN .....	45
II - 5.1.1.	PRINCIPE DE FABRICATION .....	45
II - 5.1.2.	ETUDE STRUCTURALE DE LA COUCHE DE CUSCN .....	45
II - 5.2.	DEPOT D'OR .....	46
<b>II - 6.</b>	<b>RESUME DES ECHANTILLONS REALISES.....</b>	<b>46</b>
<b>II - 7.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>46</b>

## II - 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur la fabrication de cellules solaires ETA à base d'hétérostructures à nanofils cœur-coquille ZnO/CdTe, qui font l'objet de ce travail de thèse. Ces dernières seront modélisées et caractérisées dans les chapitres IV et V pour optimiser leur rendement et étudier les mécanismes physiques d'absorption et de transport électronique en leur sein.

Les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe ont été réalisées sur un substrat de verre (verre borosilicaté Corning C1737 de Delta Technology d'une taille de 2,5x7,5 cm), préalablement recouvert d'une couche mince d'oxyde d'étain dopé fluor (FTO) d'une épaisseur d'environ 300 nm déposée par pyrolyse d'aérosol au LMGP [Consonni12] (voir Fig. II-1). Les différentes étapes de fabrication qui sont détaillées dans ce chapitre sont reportées sur la Fig. II-1. Une couche d'amorce de ZnO relativement mince est tout d'abord déposée et sert à la germination des nanofils de ZnO élaborés en solution. Les nanofils sont ensuite recouverts par sublimation en espace proche d'une fine couche d'absorbant en CdTe puis le contact de type p est pris sur la structure en déposant du CuSCN (un semi-conducteur de type p à large bande interdite) suivi par l'évaporation d'une fine couche d'or.

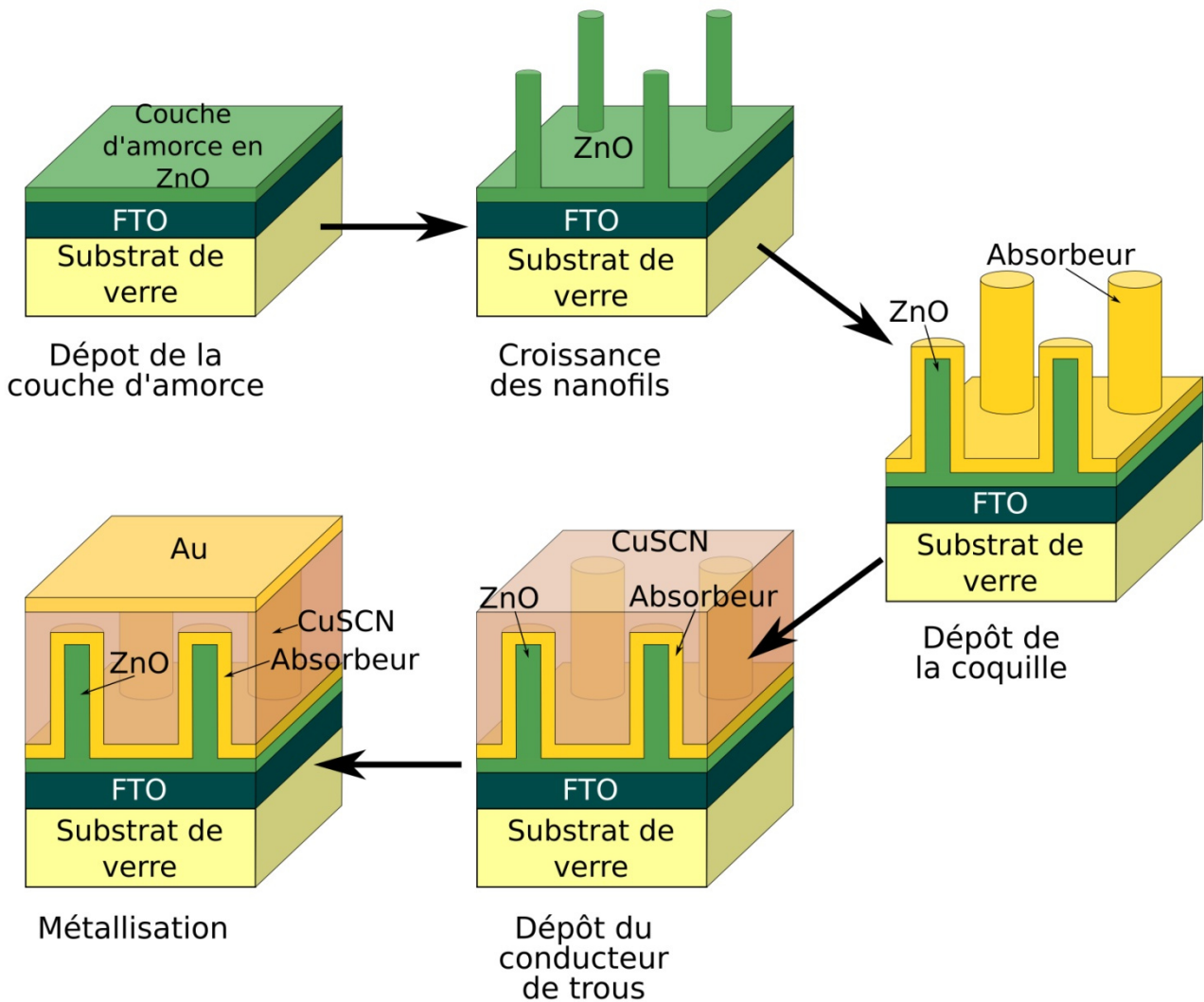


Fig. II-1 : Etapes de fabrication d'une cellule solaire ETA à base d'hétérostructures à nanofils cœur-coquille ZnO/Absorbeur.

## II - 2. Couche d'amorce de ZnO

La couche mince d'amorce (appelée *seed layer* en anglais) de ZnO qui est nécessaire pour initier la germination des nanofils de ZnO se doit d'avoir les propriétés physiques suivantes :

- Elle doit être orientée selon l'axe polaire  $c$  afin de favoriser la nucléation épitaxiale des nanofils sur ces plans et donc perpendiculairement à la surface (voir partie I- 3.2.2.1 du chapitre I).
- Cette couche étant polycristalline, la taille des grains doit être grande et l'épaisseur relativement fine (typiquement 20 nm) pour réduire les pertes électriques (*i.e.* recombinaisons de porteurs).
- Elle doit être moins dopée que les nanofils pour éviter de créer une barrière de potentiel à l'interface avec les nanofils.

## II - 2.1. Revue des méthodes de croissance

Dans le cadre des cellules solaires ETA, la couche d'amorce est déposée sur substrat de verre, recouvert de FTO (ou d'ITO), par différentes techniques qui peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de dépôt en phase vapeur et celles en phase liquide. Généralement, les méthodes en phase vapeur sont intrinsèquement plus onéreuses que les méthodes en phase liquide en raison de leur difficulté de mise en œuvre qui nécessite par exemple l'utilisation de bâtis sous vide ou l'utilisation de températures plus élevées.

Les méthodes de dépôt en phase vapeur comme la pyrolyse d'aérosol (*spray pyrolysis* en anglais) [Levy-Clement05; Tena-Zaera05; Nadarajah12], la pulvérisation cathodique (*Sputtering* en anglais) [Belaidi08; Whittaker-Brooks13], l'épitaxie par jet moléculaire (*Molecular beam epitaxy* (MBE) en anglais) [Wu11], ou le dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition* (ALD), en anglais) [Pung08; Solís-Pomar11; Ladanov13] ont par exemple été utilisées pour former les couches d'amorces.

Parmi les méthodes en phase liquide, on peut citer l'électrodépôt [Lévy-Clément02; AbdulMohsin12; Sanchez13; Miao13], le dépôt à la tournette (*spin coating* en anglais) [Chou13; Deng14; Zhang14] ou le dépôt par trempage (*dip coating* en anglais) [Majidi11; Guillemin13].

Dans les parties qui vont suivre, nous allons détailler les deux techniques principales et complémentaires qui sont utilisées au LMGP pour former les couches d'amorces : le dépôt par trempage et l'ALD. Cette dernière, bien que plus coûteuse, pourrait mener à la formation de couches d'amorce avec une qualité optique bien meilleure que celles obtenues par trempage. De plus, elle devrait permettre le dépôt de couches plus conformes sur des surfaces rugueuses et texturées de FTO.

Ces deux techniques de dépôt sont premièrement développées et optimisées sur substrats de silicium orientés suivant la direction [100] dont la rugosité de surface est faible et varie peu d'un substrat à l'autre. Une fois optimisés, les dépôts sont transférés sur substrat de FTO/verre pour réaliser des cellules solaires.

## II - 2.2. Dépôt par trempage (dip coating)

### II - 2.2.1. Principe du dépôt

Le dépôt par trempage est un dépôt en phase liquide de type sol-gel qui est utilisé au LMGP depuis plusieurs années. Il a été particulièrement développé et optimisé dans le cadre de la thèse de Sophie Guillemin[Guillemin14].

La solution du bain de trempage contenant une suspension stable de particules (*i.e.* solutions colloïdales) est réalisée en dissolvant en concentration équimolaire à 0,375 mol/L de l'acétate de zinc dihydraté et du monoéthanolamine (MEA) dans une solution d'éthanol absolu. Cette solution est ensuite agitée pendant 12 h à 60 °C pour assurer la formation de particules colloïdales à base d'oxo-acétate de zinc à travers des réactions d'hydrolyse (réaction avec l'eau provenant principalement des sels hydratés) et de condensation présentées sur la Fig. II-2. L'éthanol absolu permet une bonne dissolution de l'acétate de zinc tandis que la MEA favorise une bonne stabilité de la solution colloïdale [Znaidi10; Guillemin14].

En plus d'aider à la dissociation de l'acétate de zinc, la MEA permet probablement d'assurer une bonne reproductibilité de la fabrication des particules et ralentit probablement la précipitation d'hydroxyde de zinc, qui appauvrirait la solution en ions  $Zn^{2+}$ .



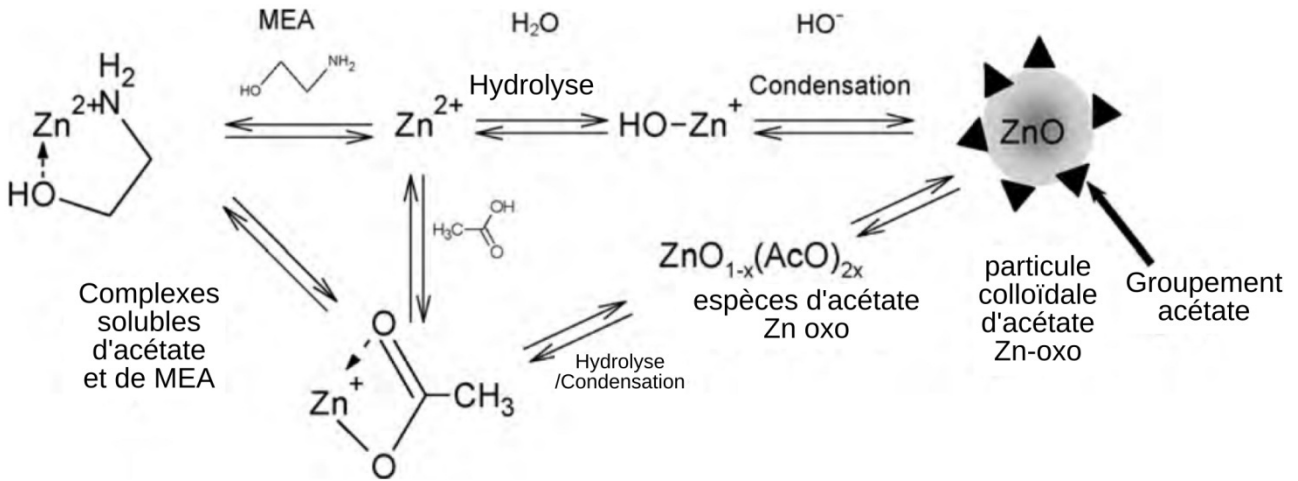


Fig. II-2 : Schéma des équilibres chimiques lors de la formation des particules (d'après [Znaidi10]).

Une fois la formation d'une suspension stable de particules colloïdales en solution, elles sont déposées par trempage. Pour cela, le substrat est suspendu sur un bras mobile (Fig. II-3). Ce dernier descend et plonge l'échantillon dans la suspension de particules qui vont ainsi recouvrir le substrat. Lors du retrait du substrat à vitesse constante, une partie du solvant s'évapore et les particules sont déposées sur le substrat. Pour évaporer totalement le solvant et les résidus organiques présents et également dissocier les groupes oxo-acétate de zinc, le substrat est déposé sur une plaque chauffante à 300 °C pendant 10 min. L'échantillon est finalement recuit à 500 °C pendant 1 h afin de cristalliser les couches.

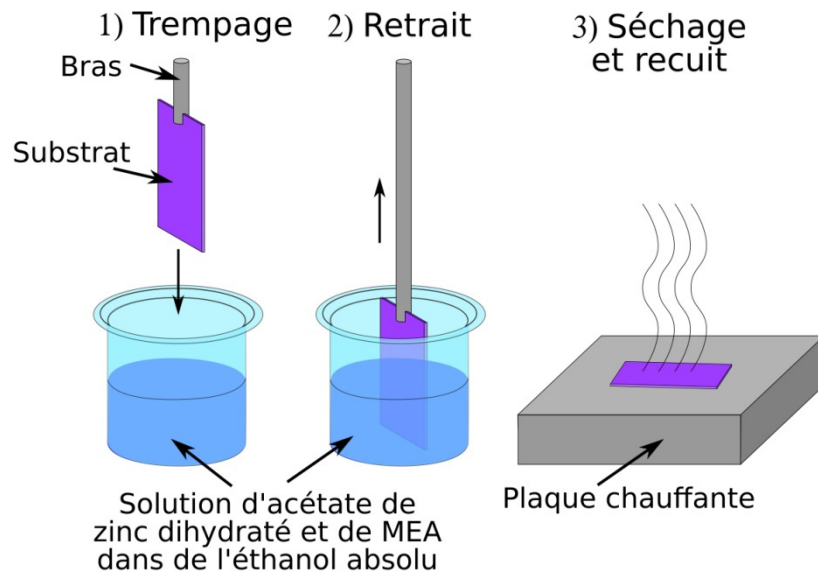


Fig. II-3 : Principe du dépôt par trempage

### II - 2.2.2. Etude structurale des couches

Une fois déposées, les propriétés morphologiques des couches sont typiquement analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'épaisseur des couches ainsi déposées est de l'ordre de 20 à 30 nm (Fig. II-4) pour un diamètre moyen des grains de l'ordre de 15 à 20 nm. Les couches d'amorce déposées en conditions standard ne sont pas totalement compactes puisqu'une certaine porosité est présente en leur sein. En effectuant plusieurs dépôts ou en jouant précisément sur les conditions de croissance, il est toutefois possible d'augmenter fortement la compacité des couches [Guillemin14].

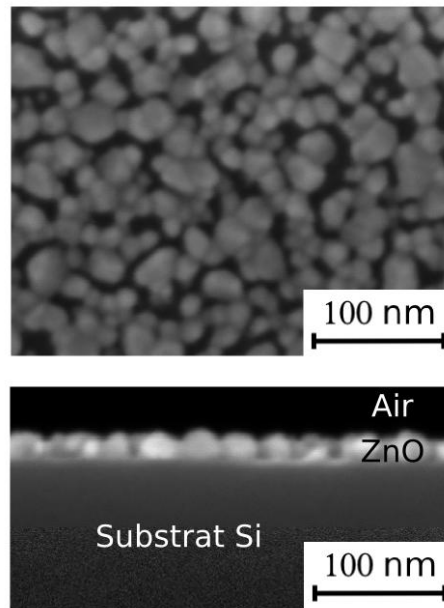


Fig. II-4 : Images MEB d'une couche d'amorce préparée par trempage (d'après [Guillemin14])

Pour étudier plus en détail les couches déposées, on réalise des diagrammes de diffraction suivant la configuration de type Bragg-Brentano entre  $2\theta = 31^\circ$  et  $2\theta = 38^\circ$ . Chaque pic est associé à une phase cristalline et caractéristique d'une orientation cristallographique. Ainsi, l'angle de  $34,4^\circ$  mesuré permet de déduire que l'oxyde de zinc a cru suivant la direction  $[0002]$  de la structure cristalline de type wurtzite. Cependant, les intensités des pics ne sont pas les mêmes pour chaque orientation. Les fiches ICDD (*international centre for diffraction data*, en anglais) reportent les intensités de diffraction obtenues sur une poudre de ZnO qui contient toutes les orientations en proportion équivalente. Ainsi, les directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ,  $\langle 0002 \rangle$  ou  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  donnent les contributions les plus intenses avec des amplitudes de 57, 44, et 100, respectivement. Le pic le plus intense obtenu pour la couche d'amorce de ZnO correspondant à la direction  $\langle 0002 \rangle$  est le moins intense des 3 principaux pics d'une poudre de ZnO. Cela montre que la couche d'amorce est principalement texturée selon l'axe c (direction  $[0002]$ ). Notons qu'un seul pic est obtenu à cause de la faible épaisseur de la couche d'amorce (*i.e.* l'intensité de diffraction est proportionnelle au volume de matière diffractant).

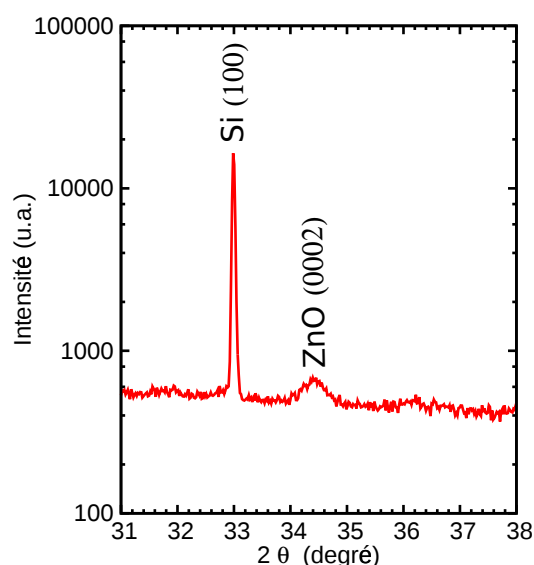


Fig. II-5 : Diagramme de diffraction obtenu pour le dépôt par trempage (d'après [Guillemin14]).

## II - 2.3. Dépôt par ALD

### II - 2.3.1. Principe du dépôt

Une seconde méthode a été utilisée pour déposer les couches d'amorces de ZnO : l'ALD. Cette technique de dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapour deposition*, en anglais) permet de déposer des couches minces de manière contrôlée couche atomique par couche atomique. Elle permet ainsi de réaliser des dépôts conformes de très bonne qualité [Puurunen05] à des températures modérées de 100 à 300 °C. Le recuit à 500 °C destiné à cristalliser les couches d'amorce par trempage n'est à priori pas nécessaire pour le dépôt par ALD.

Durant cette thèse, nous avons effectué des dépôts dans un bâti ALD commercial Fiji de Cambridge Nanotech dont la partie principale est schématisée sur la Fig. II-6. Le dépôt de ZnO est le plus souvent réalisé à l'aide de précurseurs gazeux de di-éthylzinc (DeZn) et de vapeur d'eau [Yamada97; Pung08; Solís-Pomar11], qui sont reliés à des vannes très rapides permettant d'injecter, pendant une courte durée (typiquement 0,06 s), une petite quantité de matière. Les précurseurs sont chauffés à 150 °C avant d'être injectés dans le bâti. La température de dépôt est réglée à différents endroits : au niveau du réacteur ( $T_{\text{réacteur}}$ ) pour chauffer les précurseurs à la température souhaitée, au niveau du porte-échantillon ( $T_{\text{chuck}}$ ) pour chauffer le substrat et au niveau du cône ( $T_{\text{cône}}$ ) pour maintenir une température homogène dans le bâti. Lors du dépôt, la chambre est maintenue à une pression de 200 mTorr en ajustant l'ouverture d'une vanne papillon.

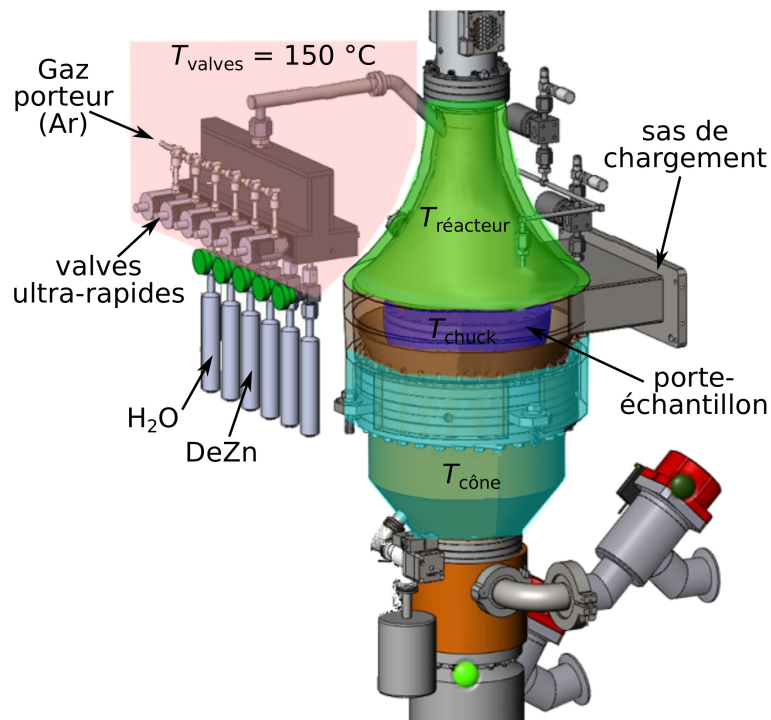


Fig. II-6 : Schéma du bâti ALD Fiji de Cambridge Nanotech

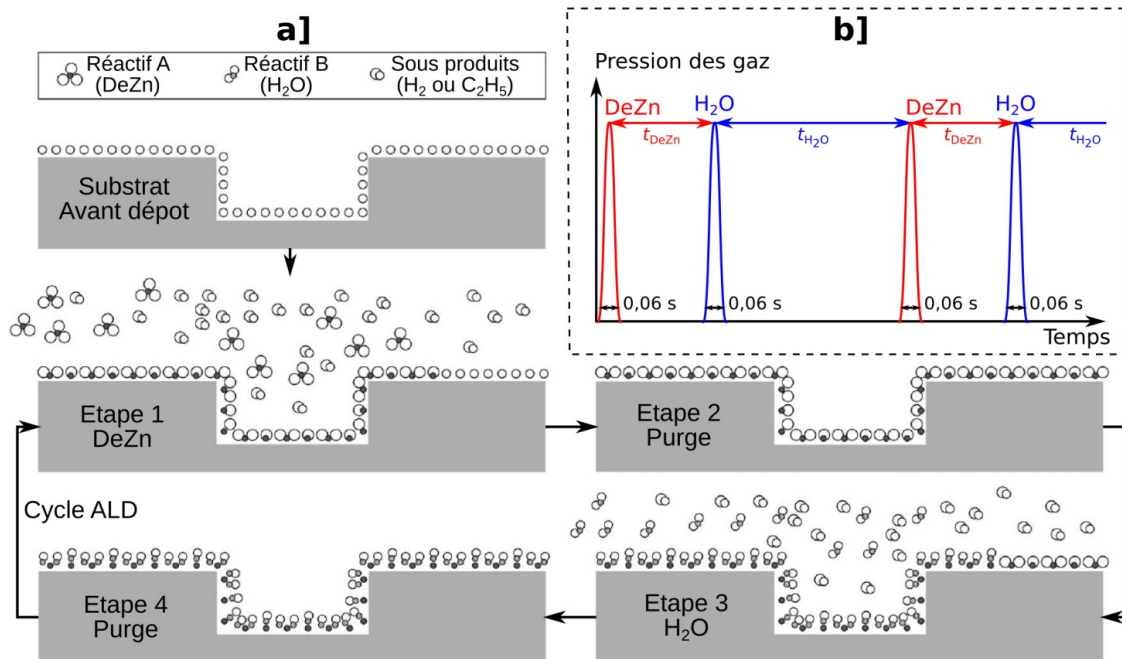


Fig. II-7 : (a) Schéma de principe du dépôt par ALD (d'après [Puurunen05]). (b) Séquence d'injection des précurseurs gazeux.

Pour réaliser le dépôt, les précurseurs sont injectés dans le bâti à l'aide d'un gaz porteur inerte d'argon. Quatre étapes schématisées sur la Fig. II-7 sont nécessaires. Les précurseurs gazeux de DeZn et de vapeur d'eau sont injectés dans le bâti grâce au gaz porteur d'argon avec des pulses d'une durée de 0,06s (étapes 1 et 3). Les molécules de précurseurs s'adsorbent alors à la surface au cours de ces deux étapes et forment une couche d'oxyde zinc. Les sous-produits (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et H<sub>2</sub>) et les molécules de précurseurs n'ayant pas réagi sont évacués par le gaz porteur lors des étapes 2 et 4. Les étapes 1 et 2 durent le temps  $t_{DeZn}$  alors que les étapes 3 et 4 le temps  $t_{H_2O}$  (voir Fig. II-7b). Cette séquence de quatre étapes est ensuite recommencée  $N_{cycles}$  fois pour réaliser le dépôt de la couche. Pour chaque température, les temps de pulse et de réaction des précurseurs ( $t_{DeZn}$  et  $t_{H_2O}$ ) doivent être ajustés et donnent lieu à des vitesses de croissance ( $v_{croissance}$ ) différentes (Tab. II-1).

### II - 2.3.2. Dépôt des couches d'amorces de ZnO

Pour déterminer les conditions de dépôt optimales, nous avons fait varier la température de dépôt en veillant à maintenir une épaisseur déposée constante ( $\sim 20$  nm). Pour cela, nous avons ajusté les paramètres de dépôt en nous basant sur les données fournies par le constructeur du bâti d'ALD (Tab. II-1). Cette épaisseur constante d'environ 20 nm permet une comparaison plus aisée des résultats, notamment en termes de taille de grains et de cristallinité. Les dépôts ont été réalisés sur substrat de silicium orienté [100], car ce dernier possède une faible rugosité de surface.

$T_{chuck}$ et $T_{cône}$ (°C)	$T_{reactors}$ (°C)	$t_{DeZn}$ (s)	$t_{H_2O}$ (s)	$N_{cycles}$	$v_{croissance}$ (Å/cycles)
100	100	45	60	131	$\sim 1,5$
150	150	30	40	134	$\sim 1,5$
200	200	10	20	148	$\sim 1,35$
250	250	5	10	167	$\sim 1,2$
275	250*	5*	7*	167	$\sim 1,2^*$

Tab. II-1 : Paramètres du constructeur utilisés pour un dépôt de ZnO sur substrats de silicium. \* Pour le dépôt à 275 °C, les paramètres ont été déduits en interpolant linéairement les données du constructeur présentes pour les températures de 250 et 300 °C.

Les couches d'amorce de ZnO ont été élaborées par ALD pour des températures de dépôt de 100 à 275 °C et observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Fig. II-8). L'épaisseur des couches extraites à partir de ces images MEB (Fig. II-8) sont comme attendu, de l'ordre de 20 nm pour l'ensemble des températures de dépôt testées. La taille moyenne des grains a été déterminée précisément, pour chaque échantillon, en ajustant par une Gaussienne la distribution de tailles de grains extraites des images MEB. Elle est relativement constante et homogène (15,5 - 18 nm) pour les différents échantillons réalisés (voir Fig. II-9). Ces paramètres morphologiques (taille de grain et épaisseur des couches) sont comparables à ceux extraits de la couche d'amorce déposée par trempage de manière standard. Il semble toutefois que la porosité soit plus faible dans le cas des dépôts par ALD (Fig. II-8), qui sont connus pour leur meilleure conformité par rapport au dépôt réalisé par trempage (Fig. II-4).

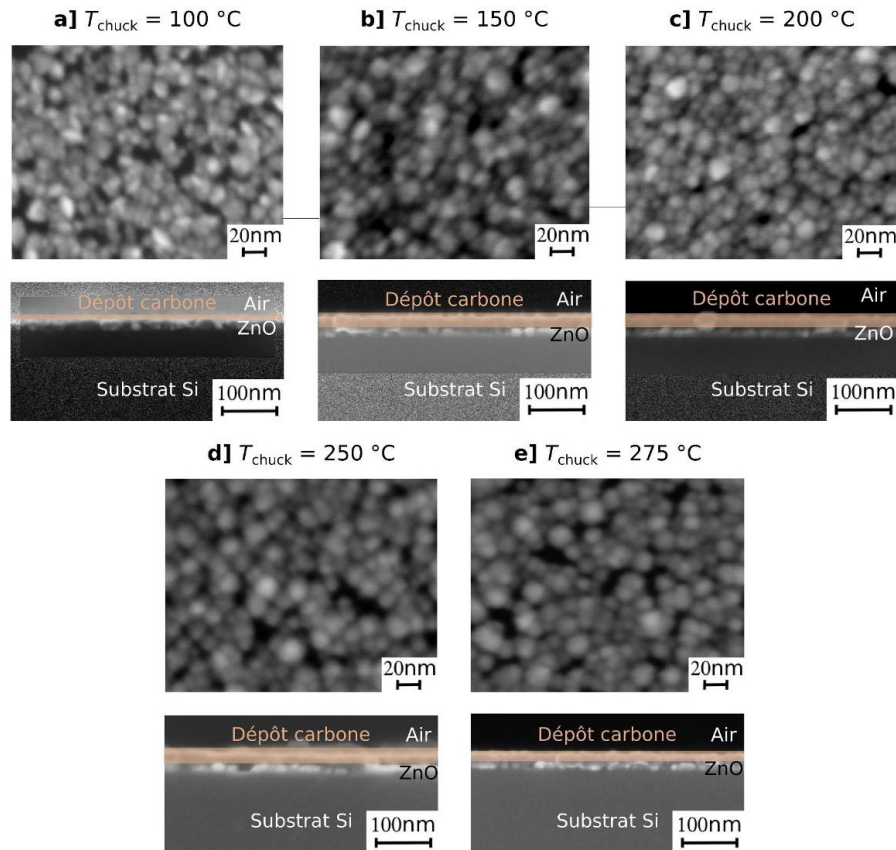


Fig. II-8 : Images MEB de couches minces de ZnO déposées par ALD sur substrats de Si.

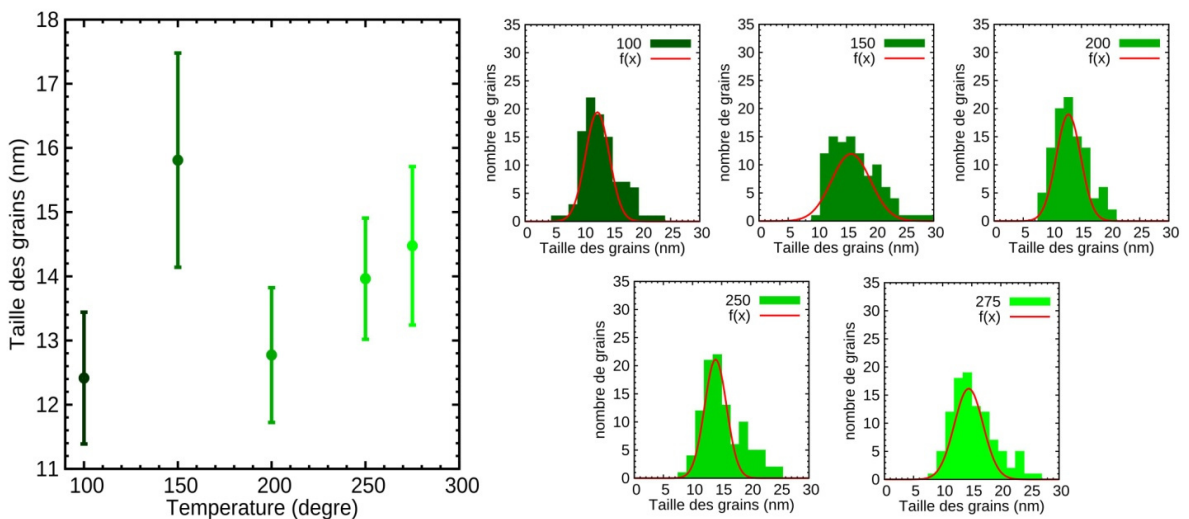


Fig. II-9 : Mesure de la taille des grains pour les dépôts réalisés par ALD à différentes températures

Comme pour la couche déposée par trempage, à cause de la faible épaisseur des couches ( $\sim 20$  nm), une seule contribution pour l'orientation  $\langle 0002 \rangle$  de la structure cristallographique wurtzite a pu être mesurée par diffraction des rayons X. L'augmentation de l'intensité de ce pic de diffraction montre que les couches de ZnO sont mieux texturées selon cet axe lorsque la température de dépôt augmente (Fig. II-10b). En dessous de  $200^\circ\text{C}$ , l'intensité du pic de diffraction est faible. En effet, lorsque la température est inférieure à  $200\text{--}220^\circ\text{C}$ , il est possible que les groupements éthyle ne soient pas dissociés correctement : des fragments de type  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  ou  $\text{CH}_3^-$  chargés négativement peuvent alors adhérer aux surfaces de zinc chargées positivement et limiter la croissance selon la direction  $[0002]$  (*i.e.* axe  $c$ ) [Pung08].

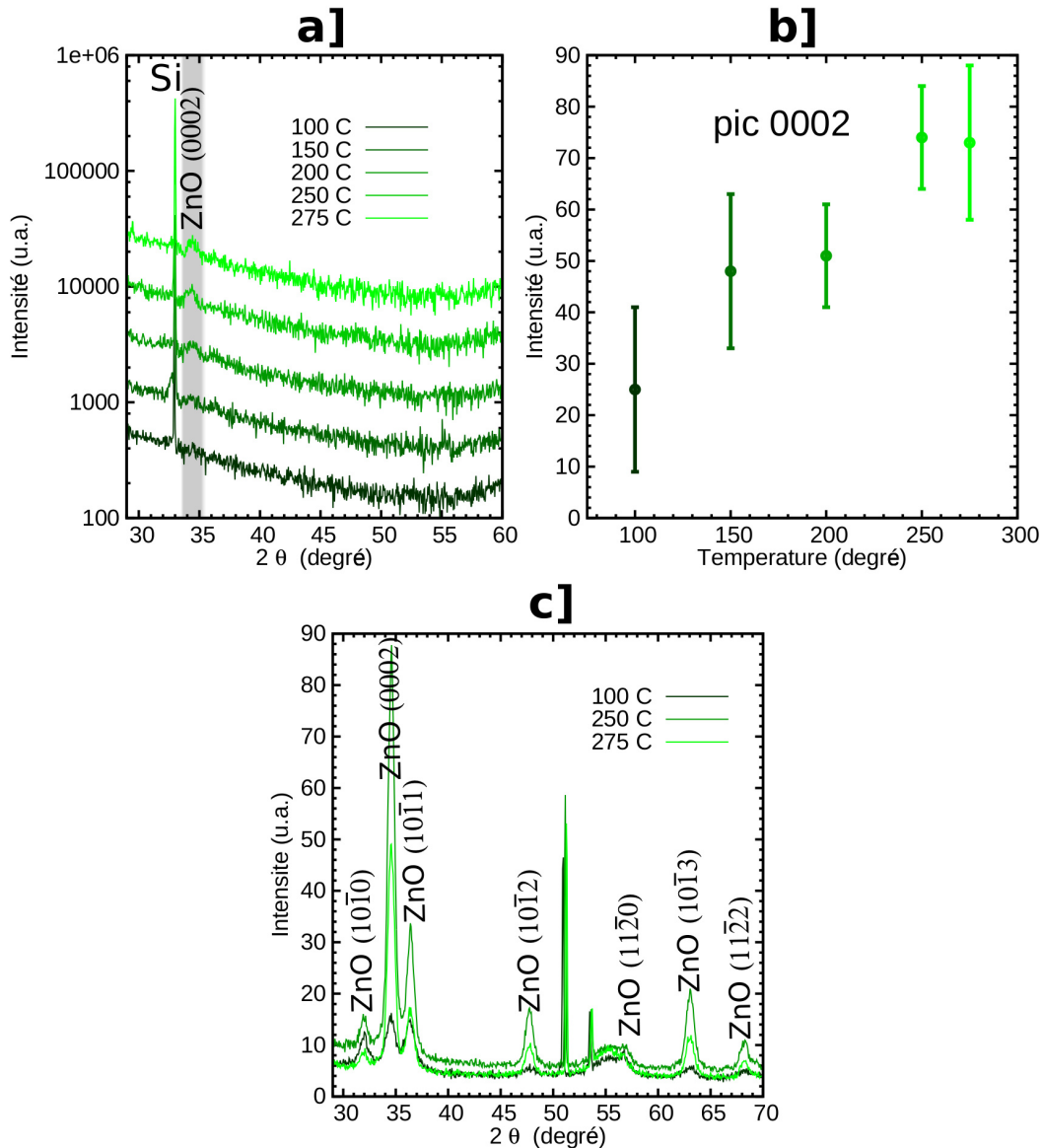


Fig. II-10 : Diagrammes de diffraction obtenus pour la croissance de couches minces de ZnO sur substrats de  $c$ -Si. (a) configuration de type Bragg-Brentano (b), intensité du pic (0002) en fonction de la température de dépôt et (c) mesure en incidence rasante.

Afin de vérifier s'il existe d'autres orientations que celles de l'axe  $c$ , des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante sont reportées sur la Fig. II-10c pour les échantillons déposés à  $100$ ,  $250$  et  $275^\circ\text{C}$ . Cette mesure ne permet pas de quantifier l'orientation des couches puisqu'aucune donnée tabulée n'est disponible, mais permet néanmoins de voir l'évolution qualitative de la cristallinité des couches déposées. Elle permet de confirmer que lorsque la température de dépôt augmente de  $100^\circ\text{C}$  à  $250\text{--}275^\circ\text{C}$ , la couche est bien plus cristalline et mieux orientée. En effet, l'intensité du pic diffracté pour la direction  $[0002]$  est significativement augmentée en comparaison des autres pics de diffraction.

Un pic de diffraction est présent pour des angles d'environ  $50^\circ$  et provient probablement de la diffraction d'un plan atomique dont le signal de rayons X provient de la diffraction d'un autre plan atomique. Ce pic de diffraction n'est donc pas tabulé et devrait disparaître en tournant l'échantillon dans le plan. Cependant, à cause de la géométrie des échantillons réalisés, cette mesure n'a pas pu être faite.

En conclusion, lorsque la température de dépôt augmente, on constate que la cristallinité de la couche d'amorce déposée par ALD augmente et est mieux orientée selon l'axe c. De plus amples études devront être réalisées après la remise en état du réacteur ALD en panne depuis près d'un an. L'étude du recuit des couches d'amorce est envisagée pour tenter d'améliorer davantage la cristallinité des couches.

## II - 3. Croissance des nanofils de ZnO

Les couches d'amorce présentées précédemment sont majoritairement texturées selon la direction [0002] (axe c) qui favorise la nucléation épitaxiale des nanofils de ZnO perpendiculairement à la surface. Dans la partie suivante, nous listons les principales méthodes utilisées pour faire croître les nanofils, puis nous nous focalisons sur la méthode de croissance en bain chimique utilisée dans cette étude.

### II - 3.1. Revue des méthodes utilisées pour faire croître les nanofils

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour faire croître des nanofils. Les méthodes de dépôt en phase vapeur comme la pyrolyse d'aérosol [Krunks06; Krunks10], ou le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition* (CVD), en anglais) ont notamment été utilisées. La CVD est méthode proche de l'ALD présentée précédemment dans laquelle les précurseurs gazeux sont injectés en même temps et en continu, permettant une croissance continue et plus rapide. Deux procédés peuvent être utilisés pour faire croître des fils de ZnO: croissance auto-induite ou catalysée. Dans le premier cas, une couche d'amorce de ZnO ou un substrat de saphir sont utilisés et en ajustant les paramètres de pression et de température, la nucléation des nanofils est possible [Wang10a]. Le second procédé utilise la méthode VLS (*vapor-liquid-solid*, en anglais) pour laquelle la couche d'amorce de ZnO est remplacée par une très fine couche métallique (généralement de l'or, du fer ou de l'étain) de quelques nanomètres. Lorsque le substrat est chauffé, cette fine couche de métal dé-mouille et forme des gouttes de métal qui servent de catalyseur à la réaction chimique. Cette réaction chimique se déroule à la température eutectique. Un nanofil cristallin se forme sous la goutte métallique qui reste au sommet du fil lorsque la sur-saturation en son sein est atteinte. Cette méthode est la méthode la plus utilisée pour faire croître des nanofils de Si ou III-V mais reste marginale dans le cas du ZnO dont la forte anisotropie permet de les élaborer de manière auto-induite (*i.e.* spontanée).

Les techniques de dépôt en phase liquide sont également très utilisées, notamment pour les applications photovoltaïques car elles ont un faible coût de production et sont faciles à mettre en œuvre aussi bien à petite qu'à grande échelle. Parmi les méthodes en phase liquide, la méthode d'électrodépôt [Levy-Clement05; Tena-Zaera05; Sanchez13], et les méthodes hydrothermales ou en bain chimique sont les plus employées.

Les méthodes hydrothermales ou en bain chimiques sont très proches et la différence entre ces deux techniques réside dans l'appareil utilisé : une autoclave est utilisée pour la méthode hydrothermale, alors qu'un bécher fermé hermétiquement est employé pour la croissance en bain chimique. La pression dans l'autoclave peut augmenter jusqu'à une valeur bien plus grande que la pression atmosphérique alors que, pour le dépôt en bain chimique, lorsque la pression est trop grande, le capuchon se soulève et la pression diminue jusqu'à la pression atmosphérique. Cette distinction aboutit à des conditions de croissance légèrement différentes pour l'obtention de nanofils de ZnO.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique de croissance en bain chimique développée au sein du LMGP.

## II - 3.2. Méthode de croissance par bain chimique (CBD)

### II - 3.2.1. Principe

La croissance des nanofils est effectuée au LMGP par dépôt en bain chimique (*chemical bath deposition* (CBD), en anglais). Une solution contenant du nitrate de zinc hexahydraté et de l'hexaméthylentétramine (HMTA) dissous en proportion équimolaire de concentration 0.03 mol/L dans de l'eau déionisée est préparée avant la croissance. Les substrats recouverts d'une couche d'amorce de ZnO sont déposés dans un bécher contenant la solution de croissance. Ces substrats sont inclinés à environ 40° par rapport à la verticale. Les béchers sont ensuite scellés avec un capuchon de verre recouvert de paraffine assurant une relativement bonne étanchéité et sont placés 3 h dans une étuve chauffée à 90 °C (Fig. II-11).

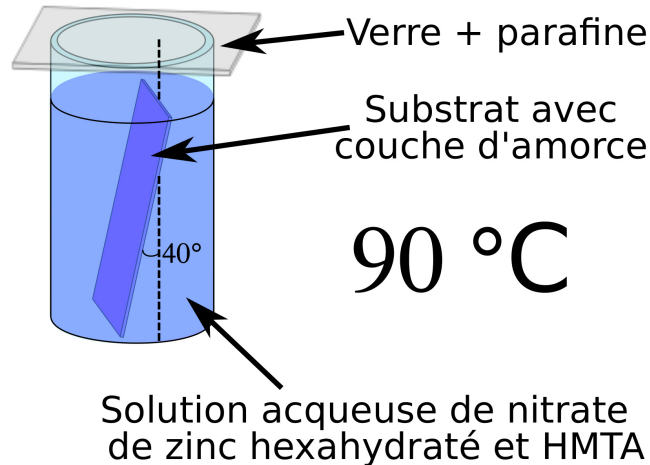


Fig. II-11 : Schéma de principe pour la croissance de nanofils par bain chimique.

La formation des nanofils d'oxyde de zinc se déroule suivant quatre réactions chimiques principales [Xu11a] dans lesquelles la concentration des réactifs conditionne majoritairement la densité des nanofils alors que le temps de croissance influe plus directement sur la longueur et le diamètre des nanofils. Lorsqu'on chauffe la solution dans l'étuve, la cinétique des réactions augmente. Ainsi, le nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) se décompose en ions zinc II (*i.e.*  $\text{Zn}^{2+}$ ) :



Le HMTA ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) quant à lui s'hydrolyse (*i.e.* il réagit avec l'eau) pour former du formaldéhyde (HCHO) et de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (voir Eq. II-2). L'ammoniac réagit ensuite avec l'eau pour former des ions  $\text{OH}^-$  (Eq. II-3). La cinétique de réaction entre le HMTA et l'eau est plus lente lorsque le pH est élevé (basique). Ainsi, lorsque le pH est élevé, moins d'ions  $\text{OH}^-$  sont produits : le HMTA assure donc un pH constant (il joue un rôle de buffer de pH) [Xu11a].



Finalement, le ZnO est formé avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  via l'Eq. II-4. Il est fortement probable que, lors de cette réaction, un composé intermédiaire d'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) soit formé mais aucune expérience n'a pour le moment pu formellement le montrer [Guillemin13].



Le rôle du HMTA est critique dans la formation des nanofils de ZnO. Comme nous l'avons dit, sa cinétique de réaction avec l'eau est lente. Si elle était rapide, elle produirait rapidement une grande quantité d'ions  $\text{OH}^-$ . Ces derniers réagiraient avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  pour créer majoritairement un précipité de zinc en solution (*i.e.* nucléation homogène) qui consommerait rapidement les réactifs et empêcherait ainsi la croissance des nanofils [Xu11a].



Thermodynamiquement, l'énergie de surface est plus grande sur les faces *c* polaires que sur les plans *m* formant les facettes latérales des nanofils (voir la maille cristallographique du ZnO dans la partie I- 3.2.2.1 du chapitre I). Lorsque les nanofils de ZnO se développent axialement, la surface du plan *c* reste constante alors que celle des plans *m* augmente. L'énergie du système est donc minimisée pour les nanofils, car l'énergie de surface des plans *m* est plus faible que celle des plans *c* : les nanofils de ZnO ont donc thermodynamiquement tendance à se développer axialement [Guillemin13].

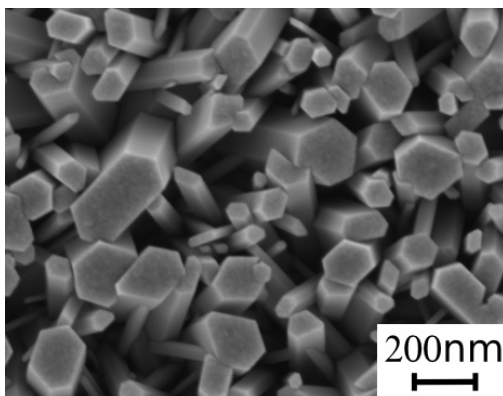
De plus, les ions chargés  $Zn^{2+}$  et  $OH^-$  interagissent préférentiellement avec les faces *c* polaires qui peuvent être finies par des plans chargés d'oxygène ou de zinc. Ainsi, la vitesse de croissance selon l'axe *c* est plus importante que celle des plans *m*, ce qui contribue aussi à la formation de nanofils mais pour des raisons cinétiques [Guillemin13].

Quelques fois, des additifs comme la polyéthylèneimine sont ajoutés dans la solution pour bloquer la croissance latérale des nanofils et ainsi produire des nanofils ayant un fort rapport de forme (rapport entre la hauteur et le diamètre du nanofil) qui peut atteindre des valeurs allant de 30 à 75.

### II - 3.2.2. Etudes structurales des nanofils obtenus

Cette technique en bain chimique a été utilisée pour faire croître un réseau de nanofils sur les couches d'amorce réalisées après dépôt par ALD à 100 et 275 °C sur substrat de silicium orienté suivant la direction [100]. Comme on peut le voir sur la Fig. II-12, les nanofils élaborés sur la couche d'amorce déposée par ALD à 275 °C sont plus homogènes en terme de diamètre (70–180 nm) et sont plus droits (quasiment perpendiculaires par rapport à la surface du substrat) que ceux élaborés sur la couche d'amorce déposée à 100 °C (diamètre de 36–180 nm). Cela provient probablement de la meilleure texturation de la couche d'amorce selon l'axe *c*, qui guide fortement la densité des nanofils de ZnO et donc leur diamètre (Fig. II-10b).

**a]**  $T_{\text{chuck}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$



**b]**  $T_{\text{chuck}} = 275 \text{ } ^\circ\text{C}$

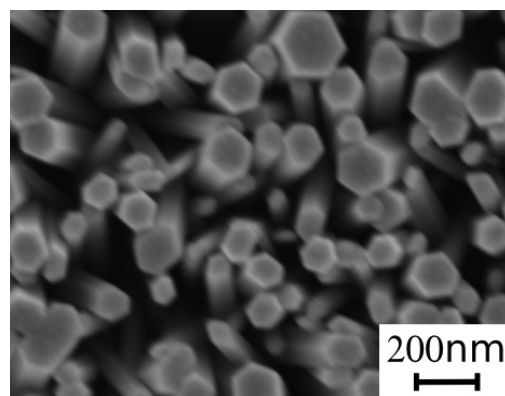


Fig. II-12 : Croissance de nanofils réalisés par CBD sur des couches d'amorce réalisées par ALD

Les mécanismes de nucléation des nanofils sur les couches d'amorces polycristallines de ZnO ont été étudiés dans le cadre de la thèse de Sophie Guillemin [Guillemin14]. On reporte sur la Fig. II-13, un diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur un réseau de nanofils de ZnO. On constate que les nanofils croissent suivant une structure cristallographique de type wurtzite (*i.e.* système cristallin hexagonal) et sont exclusivement orientés selon la direction [0002].

A l'aide de figures de pôles, il est possible de caractériser quantitativement la verticalité des nanofils. Sur la figure de pôle de la Fig. II-13b collectée le long de la direction symétrique [0002], on constate que les nanofils sont orientés selon l'axe *c* : la tâche de diffraction est au centre de la figure de pôle. La largeur à mi-hauteur nous renseigne sur la désorientation des nanofils par rapport à la direction [0002]. Elle est reliée à l'angle moyen mesuré par rapport à la normale de l'échantillon et vaut généralement entre 10 ° et 15 ° (Fig. II-13).

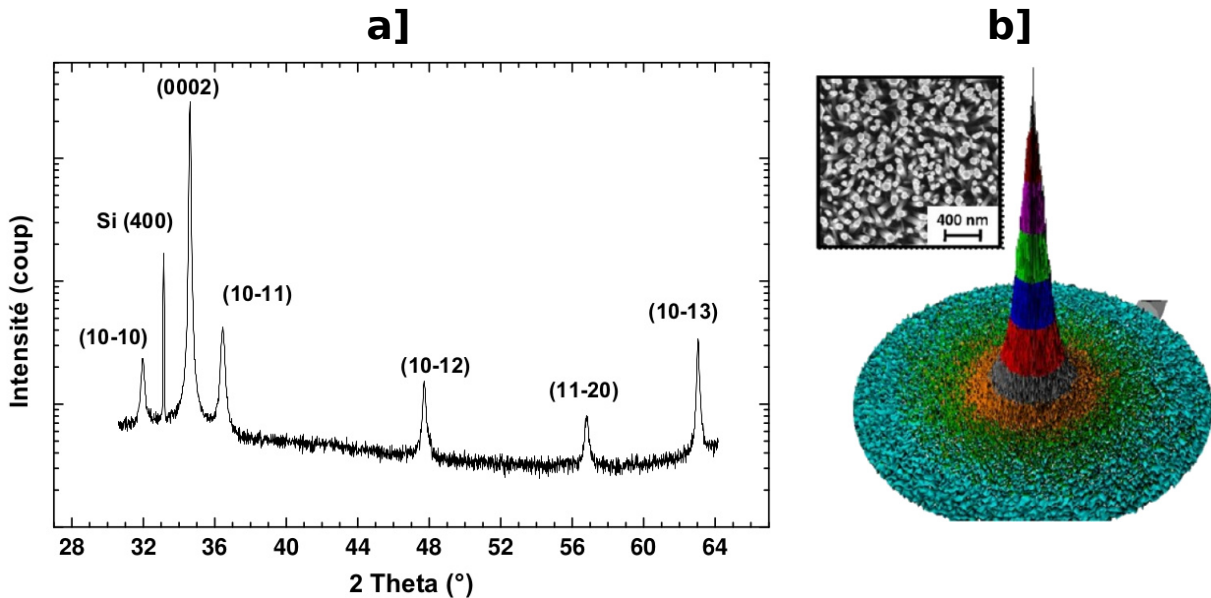


Fig. II-13 : (a) diagramme de rayons X obtenu pour un réseau de nanofils de ZnO en configuration Bragg-Brentano. (b) figure de pôle pour la direction [0002] (d'après [Guillemin14])

Finalement, des images ont été réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) et ont pu montrer que, dans nos conditions de croissances, une relation d'épitaxie existe entre les nanofils et les grains orientés suivant l'axe c de la couche d'amorce (Fig. II-14). Ainsi, la texture des grains de la couche d'amorce conditionne directement la verticalité des couches : lorsque la couche d'amorce est mieux orientée selon l'axe c, les nanofils sont plus droits mais surtout plus denses. C'est ce que nous avons observé précédemment pour les couches d'amorces réalisées par ALD (voir Fig. II-12a-b). De plus, les nanofils sont légèrement tournés les uns par rapport aux autres (les faces hexagonales ne sont pas alignées), comme on peut le voir sur la Fig. II-12. Etant donné qu'une relation d'épitaxie existe entre la couche d'amorce de ZnO et les nanofils, cet effet provient probablement de la forte désorientation dans le plan des grains de la couche d'amorce.

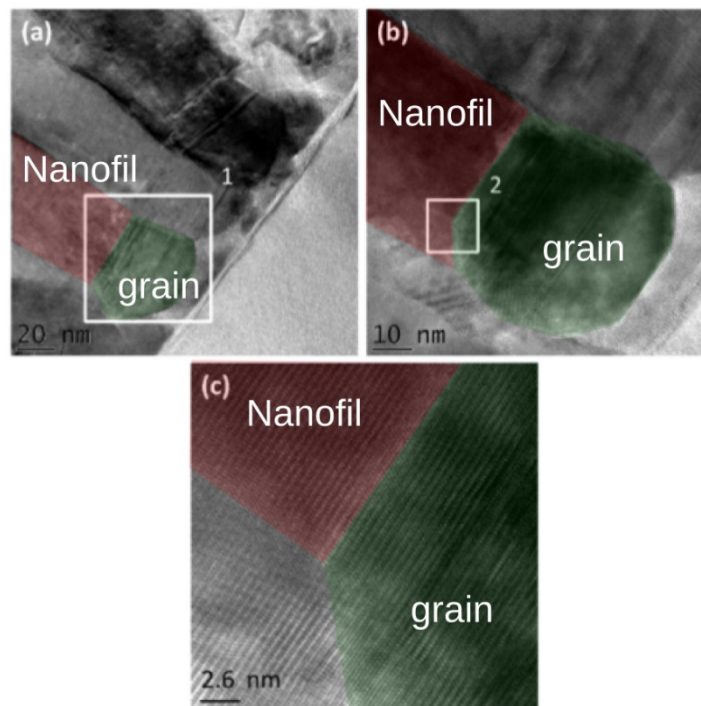


Fig. II-14 : Image MET de la nucléation d'un nanofil sur un grain d'une couche d'amorce (d'après [Guillemin12])

## II - 4. Dépôt de la coquille absorbante

Une fois les nanofils élaborés, une fine couche de matériau absorbant est déposée. Après une revue des techniques de dépôts employées pour déposer le CdTe, nous nous concentrons sur la description des dépôts de CdTe réalisés sur nos réseaux de nanofils.

### II - 4.1. Revue des méthodes utilisées dans la littérature

Le dépôt de la couche absorbante en CdTe a été réalisé dans la littérature par différentes méthodes en phase liquide ou en phase vapeur. Parmi les méthodes en phase liquide, on peut citer les méthodes d'électrodépôt [Wang10b; Liu13b], ou de dépôt par SILAR [Zhang14]. Le SILAR (pour *successive ionic layer adsorption and reaction*, en anglais) est une technique prometteuse facilement industrialisable réalisée à température ambiante et peu onéreuse. Elle repose sur l'adsorption d'ions présents dans une solution sur la surface des nanofils. Ainsi, des cations (par exemple du Cd) puis des anions (par exemple du S, Se ou Te) sont successivement adsorbés en surface. Entre chaque étape d'adsorption, une étape de rinçage avec de l'eau déionisée ou de l'éthanol est réalisée. Ces étapes sont ensuite répétées pour former une couche. Cette technique a notamment été utilisée pour déposer des couches de CdS, CdSe ou de CdTe [Chou13; Deng14; Zhang14].

Des méthodes en phase vapeur comme la CVD [Tena-Zaera05], ou la sublimation en espace proche (*close space sublimation* (CSS), en anglais) ont également été employées. La méthode CSS est une méthode industrielle largement utilisée par First Solar pour la réalisation de cellules solaires de seconde génération à base d'hétérojonction de type p-CdTe/n-CdS et qui présente l'avantage de déposer plus de 90 % de la matière, d'éviter qu'une concentration importante d'impuretés soit présente dans le film déposé [Saraie72], et de permettre une croissance rapide pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}/\text{h}$  [Fahrenbruch74]. C'est la méthode qui a été retenue pour déposer la couche absorbante de CdTe sur les réseaux de nanofils de ZnO.

### II - 4.2. Dépôt par sublimation en espace proche

#### II - 4.2.1. Principe de dépôt

Lors du dépôt par sublimation en espace proche, l'échantillon est disposé dans un bâti à une distance de l'ordre du millimètre de la source de CdTe 5 N (pur à 99,999 %) à l'aide d'espaceurs en quartz (Fig. II-15) [Consonni08]. L'échantillon et la source sont ensuite entourés de blocs de graphite et sont chauffés séparément à l'aide de lampes halogènes indépendantes. Les températures du substrat et de la source sont régulées grâce à la mesure de température réalisée par des thermocouples. Lors du dépôt qui dure 6 min, la source est chauffée à 480 °C alors que le substrat atteint une température d'environ 100 °C inférieure. Le CdTe étant chauffé à 480 °C sous vide secondaire, il se sublime (il passe de l'état solide à l'état vapeur) suivant la réaction :



Les gaz ainsi produits diffusent vers le substrat grâce au gradient de température et le CdTe se dépose sur le substrat suivant la réaction :



Une fois la couche absorbante de CdTe déposée, le réseau de nanofils recouverts de CdTe a ensuite été immergé dans une solution de  $\text{CdCl}_2$  et de méthanol pendant 30 minutes, puis recuit pendant une heure sous atmosphère d'argon à 300 et 450 °C. Ce traitement de recuit post-croissance est bien connu pour faire croître les grains de CdTe et augmenter leur cristallinité, ainsi que pour les doper par inclusion de chlore et pour diminuer les pièges non radiatifs par passivation des joints de grains [Consonni14a].

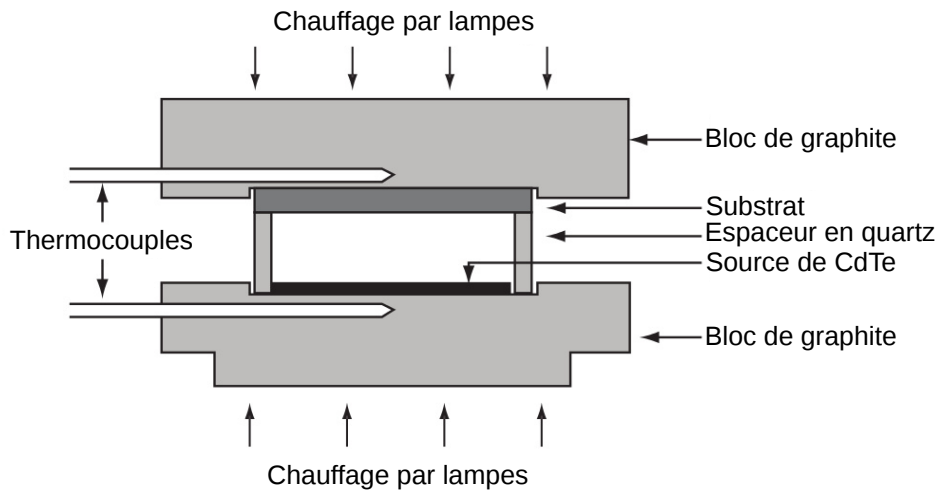


Fig. II-15 : Schéma de principe du bâti de dépôt par sublimation en espace proche (d'après [Pinheiro06])

#### II - 4.2.2. Caractéristiques structurales des coquilles déposées

La Fig. II-16a montre un réseau typique de nanofils de ZnO élaboré sur substrat de verre recouvert de FTO avec des diamètres de nanofils entre 50 et 100 nm. Une couche de CdTe qui recouvre relativement bien le réseau de nanofils a ensuite été déposée par CSS [Consonni14a] (Fig. II-16a). On constate que plusieurs nanofils sont souvent recouverts par une même coquille de CdTe (Fig. II-16a-b). L'épaisseur moyenne de la couche de CdTe est d'environ 60 – 80 nm avec une épaisseur plus élevée sur le dessus des nanofils. Cette épaisseur peut être un peu plus importante par endroit et peut atteindre 100 nm.

Un diagramme de diffraction de rayons X a été réalisé et montre que le CdTe a une structure blende de zinc. Le coefficient de texture pour la direction  $\langle 531 \rangle$  est le plus fort et vaut  $C_{531} = 2,4$ , alors que le coefficient d'orientation préférentiel vaut  $\sigma = 0,6$ . Ces valeurs sont toutefois relativement faibles, car si la couche était parfaitement orientée,  $C_{531}$  vaudrait 7 et  $\sigma$  vaudrait 2,5. Ainsi, la couche de CdTe est faiblement texturée suivant la direction  $\langle 531 \rangle$  (voir Fig. II-17).

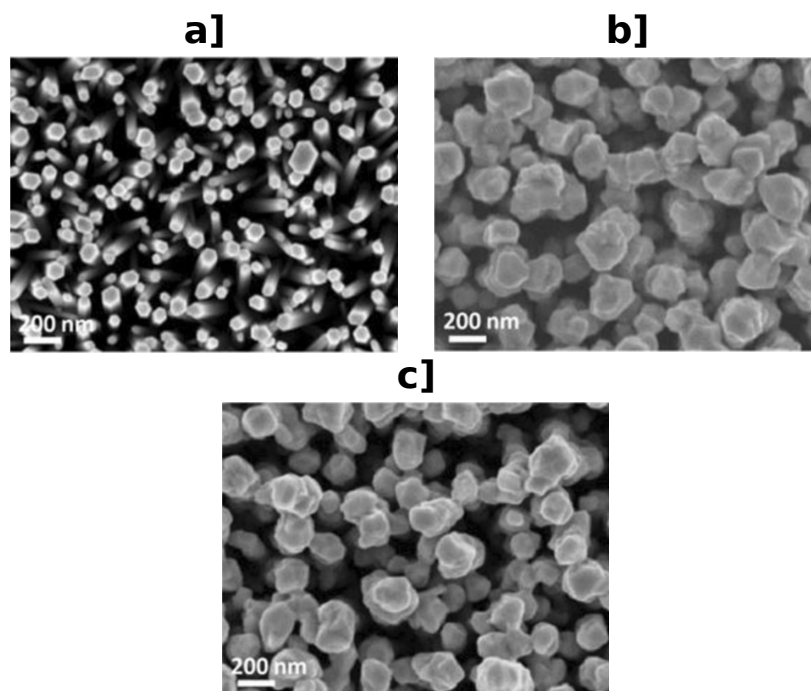


Fig. II-16 : Images MEB de nanofils de ZnO sur verre/FTO (a) sans et (b) avec un absorbeur de CdTe déposé par CSS. (c) avec structure ZnO/CdTe après traitement CdCl<sub>2</sub> et recuit à 300 °C (d'après [Consonni14a])

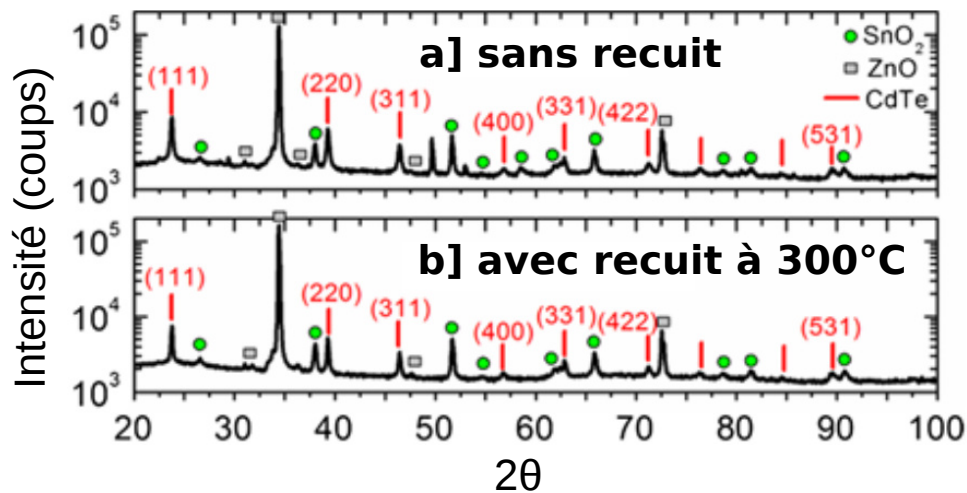


Fig. II-17 : Diagramme de diffraction aux rayons X pour le réseau de nanofils recouvert de CdTe (a) avant et (b) après traitement  $\text{CdCl}_2$  et recuit à  $300^\circ\text{C}$  (d'après [Consonni14a]).

La taille moyenne des cristallites (*i.e.* grains) déduite du diagramme de diffraction par la loi de Debye-Scherrer est de 32 nm. Etant donné que l'épaisseur déposée est de 50 à 100 nm, cela montre que deux ou trois couches de grains ont été déposées en épaisseur.

Finalement la faible texture de la couche de CdTe ainsi que l'image MET (Fig. II-18) montrent qu'il n'y a pas de relation d'épitaxie entre la couche de CdTe et les nanofils de ZnO. Cela provient probablement de la grande différence entre les paramètres de mailles du ZnO et du CdTe ainsi que de la vitesse de dépôt élevée du CdTe ( $\sim 1 \mu\text{m}/\text{h}$  dans notre cas).

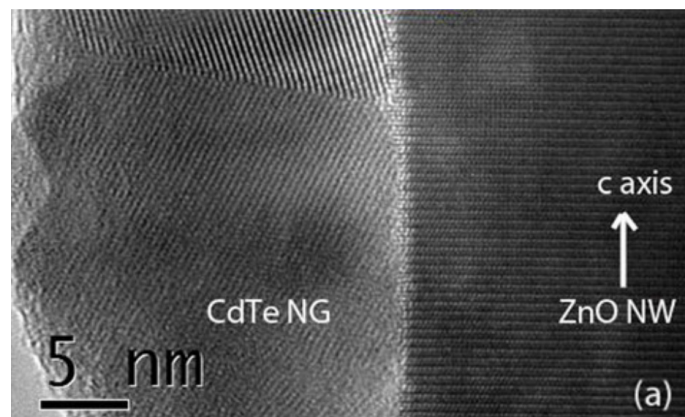


Fig. II-18 : Image MET entre le ZnO et le CdTe avant traitement  $\text{CdCl}_2$ .

Lorsque le réseau de nanofils de ZnO recouverts de CdTe est traité avec une solution de  $\text{CdCl}_2$  et recuit, la taille des grains déduite des diagrammes de diffraction (Fig. II-17) augmente : elle passe de 32 nm à 56 nm pour un recuit à  $400^\circ\text{C}$ . De plus, la texturation de la couche de CdTe selon la direction  $\langle 531 \rangle$  diminue :  $C_{531}$  diminue de 2,4 à 1,9 alors que  $\sigma$  diminue de 0,6 à 0,14 avec un recuit à  $450^\circ\text{C}$  [Consonni14a].

## II - 5. Prise de contact

Afin d'achever la fabrication globale de la structure, un conducteur de trous est généralement déposé sur l'absorbeur. Des solutions électrolytiques à base de sulfures [Wang10b; Liu13a] ou des couches en  $\text{CuSCN}$  [Tena-Zaera05] sont, pour cela, généralement utilisées. Plus rarement, des TCO (comme l'ITO [Panthani14]) sont déposés.

## II - 5.1. Conducteur de trous en CuSCN

### II - 5.1.1. Principe de fabrication

Dans cette thèse, les contacts ont été pris sur le CdTe à l'aide de CuSCN déposé par la technique d'imprégnation schématisée sur la Fig. II-19. Pour ce faire, 50 mg de poudre de CuSCN a été dissout dans 10 mL de sulfure n-propylée formant une solution concentrée à 0,04 mol/L. Afin de favoriser l'évaporation du solvant, le substrat a été chauffé sur une plaque chauffante à 100 °C. Des gouttes de la solution de CuSCN ont ensuite été déposées sur le substrat pour former une couche de CuSCN recouvrant les nanofils.

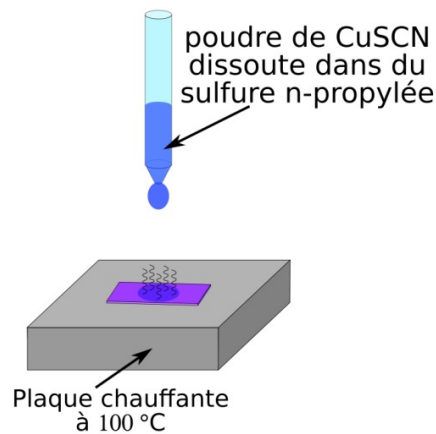


Fig. II-19 : Principe de dépôt du CuSCN par imprégnation.

### II - 5.1.2. Etude structurale de la couche de CuSCN

La couche de CuSCN a été déposée sur un réseau de nanofils de ZnO afin d'étudier le dépôt. Le dépôt, de type colonnaire, remplit bien l'espace entre les nanofils et recouvre le réseau jusqu'à une hauteur de 2-3  $\mu\text{m}$  (Fig. II-16a). Un diagramme de diffraction de rayons X a été réalisé et montre que la couche déposée possède la structure cristallographique de la phase  $\beta$  (voir chapitre I partie I- 3.2.2.3) et est majoritairement orientée selon la direction [003] (voir Fig. II-16b).

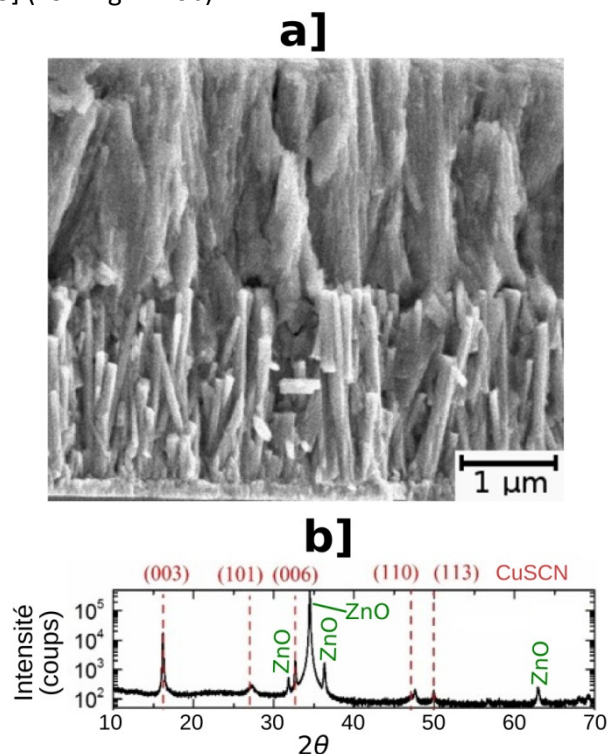


Fig. II-20 : (a) image MEB (b) diagramme de diffraction d'un dépôt de CuSCN déposé sur nanofils de ZnO (sans absorbeur).

## II - 5.2. Dépôt d'or

Finalement, une fine couche d'or de 40 nm environ a été déposée par évaporation dans un bâti Edwards pompé à des pressions de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar. La couche d'or ainsi déposée permet donc de diminuer la résistance série de la cellule solaire, le CuSCN étant plutôt faiblement conducteur.

## II - 6. Résumé des échantillons réalisés

Dans les parties précédentes, nous avons décrit les différentes méthodes de croissance des matériaux utilisées pour la réalisation de dispositifs étudiés dans les chapitres III, IV et V. Ces méthodes ont été employées afin de réaliser une cellule solaire à base de nanofils de ZnO recouverts d'une fine couche de CdTe absorbante (Fig. II-21). Les nanofils de ZnO ont été élaborés par dépôt en bain chimique sur une couche d'amorce initialement réalisée par trempage sur un substrat de verre/FTO. La coquille en CdTe a été déposée par CSS avec une épaisseur d'environ 60 – 80 nm. Les nanofils utilisés dans cette thèse ont un diamètre moyen incluant le CdTe d'environ 200 - 240 nm et sont, en moyenne, séparés d'une distance d'environ 360 nm (*i.e.* période moyenne).

Le substrat recouvert du réseau de nanofils a été découpé en deux parties qui ont été traitées avec une solution de  $\text{CdCl}_2$  pendant 30 minutes puis recuites pendant une heure à 300 ou 450 °C sous atmosphère d'argon. Finalement, un dépôt de CuSCN, remplissant l'espace entre les nanofils et ayant une épaisseur d'environ 2-3  $\mu\text{m}$ , a été réalisé par imprégnation suivi par une étape d'évaporation d'or.

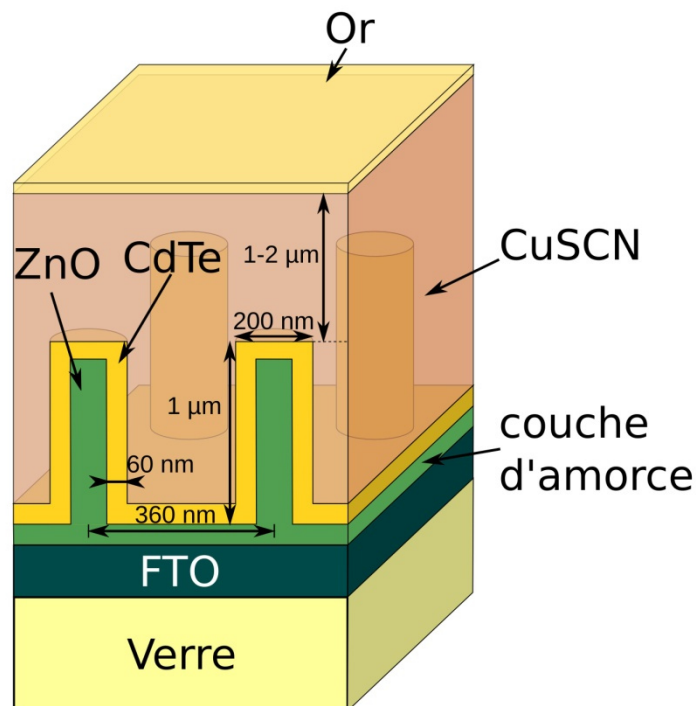


Fig. II-21 : représentation schématique des cellules solaires ETA à base de nanofils ZnO/CdTe.

## II - 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu l'ensemble des techniques de dépôt permettant de réaliser les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO. Nous avons d'abord décrit deux techniques permettant de déposer la couche d'amorce requise pour la nucléation épitaxiale des nanofils de ZnO : le trempage et l'ALD.

La technique de trempage est une technique en phase liquide bas-coût qui consiste à déposer une solution de particules colloïdales à la surface d'un substrat. L'ALD permet de déposer des couches minces de manière contrôlée couche atomique par couche atomique. Elle permet ainsi de réaliser des couches conformes de très bonne qualité.

Pour l'ensemble des couches déposées par trempage ou ALD, les couches d'amorces polycristallines en ZnO ont une structure wurtzite principalement texturée selon l'axe c. Il a été montré que lorsque la température de dépôt d'ALD augmente, la texturation selon l'axe c augmente, ce qui est favorable pour la formation des nanofils de ZnO.

Des nanofils ont ensuite été élaborés sur ces couches d'amorce avec une technique de croissance en bain chimique. Les études structurales ont permis de montrer que les nanofils poussent sur la surface libre des grains de la couche d'amorce et qu'une relation d'épitaxie est établie. En raison de cette relation d'épitaxie, plus la couche d'amorce de ZnO est texturée selon l'axe c et plus les nanofils sont denses et croissent verticalement.

Une couche absorbante en CdTe a ensuite été déposée par la technique de sublimation en espace proche puis traitée avec une solution de  $\text{CdCl}_2$  et recuite pour augmenter la cristallinité de la couche, passiver les joints de grains et doper par inclusion d'atomes de chlore. La couche déposée est polycristalline avec une épaisseur de 50 à 100 nm et faiblement texturée selon la direction  $\langle 531 \rangle$ . Cette couche ne possède aucune relation d'épitaxie avec les nanofils qu'elle recouvre.

Pour finir, une couche de CuSCN d'une épaisseur de plusieurs microns a été déposée par imprégnation sur le réseau de nanofils de ZnO recouverts de CdTe afin de prendre le contact de type p sur la structure. Cette couche de contact a été complétée par le dépôt d'une fine couche d'or sur le dessus de l'échantillon.

Les cellules solaires ainsi réalisées seront étudiées dans cette thèse, tout d'abord optiquement dans les chapitres III et IV puis électriquement dans le chapitre V.





# Chapitre III : Méthodes de simulation optique

---

<b>III - 1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>50</b>
<b>III - 2.</b>	<b>POSITIONNEMENT DU PROBLEME .....</b>	<b>50</b>
<b>III - 3.</b>	<b>PRE-REQUIS OPTIQUES.....</b>	<b>51</b>
III - 3.1.	LES EQUATIONS DE MAXWELL.....	51
III - 3.2.	APPLICATION AU CAS D'UN MILIEU HOMOGENE ET INFINI .....	52
III - 3.3.	CONTINUTE DES CHAMPS A L'INTERFACE ENTRE DEUX MILIEUX.....	54
III - 3.4.	RESONNANCES FABRY-PEROT EN INCIDENCE NORMALE .....	55
III - 3.5.	MODES GUIDES DANS UNE STRUCTURE PLANAIRE.....	55
III - 3.6.	LES MODES GUIDES, RAYONNES ET EVANESCENTS D'UNE STRUCTURE PLANAIRE .....	57
III - 3.7.	COUPLAGE AVEC UNE ONDE INCIDENTE .....	58
III - 3.8.	MODES DANS UN RESEAU PERIODIQUE.....	59
<b>III - 4.</b>	<b>GENERALITES SUR LES METHODES NUMERIQUES .....</b>	<b>61</b>
III - 4.1.	FDTD .....	61
III - 4.2.	LA METHODE DES ELEMENTS FINIS .....	66
III - 4.3.	LES METHODES DE CASCADE DE COUCHES (TMM ET RCWA).....	68
III - 4.3.1.	TMM .....	68
III - 4.3.1.1.	Milieu homogène et infini dans les directions x et y .....	69
III - 4.3.1.2.	Réseaux de diffractions.....	70
III - 4.3.2.	RCWA.....	71
III - 4.4.	CHOIX DE LA METHODE UTILISEE .....	71
<b>III - 5.</b>	<b>DETAILS MATHEMATIQUES POUR LA RCWA .....</b>	<b>72</b>
III - 5.1.	CALCUL DANS UNE SECTION.....	73
III - 5.1.1.	FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME.....	73
III - 5.1.2.	FORMALISME EN MATRICES COMPACTES .....	74
III - 5.1.2.1.	Vecteur des coefficients de Fourier .....	74
III - 5.1.2.2.	Produit de convolution dans l'espace de Fourier.....	74
III - 5.1.2.3.	Dérivée des champs électriques et magnétiques dans l'espace de Fourier .....	75
III - 5.1.2.4.	Equation aux valeurs propres .....	76
III - 5.1.3.	REGLES DE LI (1996) .....	79
III - 5.1.4.	FORMULATION DU CHAMP NORMAL .....	80
III - 5.1.5.	PRINCIPE DES SYMETRIES.....	83
III - 5.2.	ASSEMBLAGE DES SECTIONS .....	87
III - 5.2.1.	DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXCITATION.....	87
III - 5.2.2.	SIGNIFICATION PHYSIQUE DU COEFFICIENT D'EXCITATION MODAL .....	89
III - 5.3.	EXTRACTION DE LA PUISSANCE ABSORBEE .....	89
III - 5.3.1.	PUISSANCE ABSORBEE PAR LA STRUCTURE .....	89
III - 5.3.1.1.	Puissance traversant le plan xy.....	90
III - 5.3.1.2.	Taux de génération.....	91
III - 5.3.2.	PUISSANCE ABSORBEE PAR UN MODE PROPRE DE LA STRUCTURE.....	92
<b>III - 6.</b>	<b>COMPARAISON ET CONVERGENCE DES METHODES UTILISEES.....</b>	<b>93</b>
<b>III - 7.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>94</b>

### III - 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les cellules solaires à base de nanofils permettent de diminuer la réflexion de la lumière incidente ainsi que d'absorber efficacement la lumière. Dans le chapitre II, nous avons décrit l'empilement des couches formant les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO/CdTe. Ces dernières seront étudiées optiquement dans le chapitre IV. Afin de réaliser ces études optiques, nous avons besoin de méthodes numériques efficaces. Plusieurs méthodes numériques sont généralement utilisées pour étudier optiquement les réseaux de nanofils : la méthode FDTD (*finite difference time domain*, en anglais), la méthode aux éléments finis (*finite element method*, en anglais), ou les méthodes TMM (*transfer matrix method*, en anglais) / RCWA (*rigorous coupled wave analysis*, en anglais).

Afin de choisir la méthode la plus indiquée pour étudier les réseaux de nanofils, nous commencerons par rappeler les équations de Maxwell régissant les phénomènes physique dans ces réseaux et que ces méthodes résolvent et par décrire les modes optiques dans les réseaux de diffraction. Nous décrirons ensuite les 4 méthodes énoncées précédemment, puis nous nous focaliserons sur la méthode RCWA pour simuler les réseaux de nanofils, qui présente l'avantage d'être rapide et indiquée pour l'étude de modes optiques. Nous décrirons alors minutieusement le formalisme matriciel qu'elle utilise en mettant l'accent sur les parties de l'implémentation du logiciel qui ont été développées pendant cette thèse.

Dans le chapitre IV, cette méthode sera utilisée pour optimiser l'absorption des cellules solaires ETA à base de nanofils en termes de morphologie et pour étudier les mécanismes d'absorption opérant en leur sein.

### III - 2. Positionnement du problème

Des réseaux de nanofils parfaitement ordonnés peuvent être réalisés en masquant une partie de la surface de nucléation (les parties non masquées serviront de site de nucléation pour la croissance des nanofils). Ainsi, en utilisant une étape de lithographie électronique visant à ouvrir le réseau périodique de trous, le réseau de nanofils de ZnO de la Fig. III-1a a pu être réalisé au LMGP sur des monocristaux de ZnO [Consonni14b]. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur l'optimisation de ces réseaux dont les nanofils peuvent être disposés en carré, en hexagone ou en triangle et constituent un système idéal duquel il est possible de dé-corréler les effets optiques. De plus, ces réseaux permettent de réduire drastiquement la taille des éléments numériques manipulés et ainsi de diminuer le temps de calcul et la mémoire utilisée grâce à l'utilisation de conditions aux limites périodiques. Le réseau de la Fig. III-1a peut être schématisé par la Fig. III-1b où quatre dimensions géométriques suffisent à décrire totalement ses dimensions caractéristiques : le diamètre ( $D$ ) et la hauteur ( $H$ ) des nanofils, l'épaisseur de la couche absorbante ( $t_{\text{absorbeur}}$ ), et la période ( $P$ ) (*i.e.* la distance entre deux centres de nanofils adjacents). Les tendances extraites des simulations numériques pourront ensuite être utilisées également pour les réseaux de nanofils non ordonnés, en cherchant à ce que le diamètre et la période moyens soient proches des dimensions géométriques optimisées.

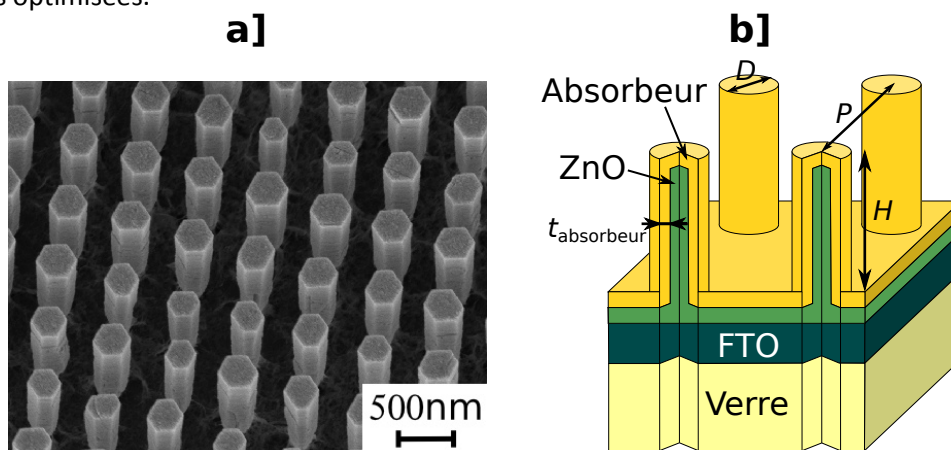


Fig. III-1 : Réseaux de nanofils ZnO/CdTe idéalement arrangés sur (a) sur monocristal de ZnO : image MEB d'après [Consonni14b] et (b) sur substrat de ZnO/FTO/verre : schéma de principe.

### III - 3. Pré-requis optiques

Avant de décrire le fonctionnement des logiciels, nous allons décrire les éléments indispensables à la compréhension des méthodes numériques ainsi que des phénomènes physiques en jeu dans l'absorption de la lumière. Nous verrons donc la propagation de la lumière dans un milieu homogène ainsi que dans des guides d'onde et dans un réseau périodique de guides d'onde. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter, entre autre, au livre de Saleh et Teich [Saleh91].

#### III - 3.1. Les équations de Maxwell

La lumière est une onde électromagnétique dont la propagation dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad \text{Eq. III-1a}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \sigma\vec{E} + \vec{j} \quad \text{Eq. III-1b}$$

$$\text{div}\vec{D} = \rho \quad \text{Eq. III-1c}$$

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad \text{Eq. III-1d}$$

Où  $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ ,  $\vec{D} = (D_x, D_y, D_z)$ ,  $\vec{B} = (B_x, B_y, B_z)$  et  $\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)$  sont respectivement les champs électriques, champs de déplacement électrique, l'induction magnétique et champs magnétiques dépendants du temps  $t$  et de l'espace.  $\sigma$  est la conductivité et  $\rho$  la charge. Dans le cas général,  $\vec{j} = (j_x, j_y, j_z)$  est la densité de courant fournie par les sources. Dans notre cas, il n'y a pas de sources externes et de charges :  $\vec{j} = \vec{0}$  et  $\rho = 0$ .

Si l'on considère une étude en régime sinusoïdal permanent, les champs  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{H}$  ont une dépendance temporelle en  $\cos(\omega t + \varphi)$ , on peut écrire (par exemple pour  $\vec{E}$ ) :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re} \left[ \vec{E} \exp(j\omega t) \right] \quad \text{Eq. III-2}$$

$$\text{Avec } \vec{E} = \vec{E}_0 \exp(j\varphi)$$

Avec  $\omega$  la pulsation,  $\varphi$  un déphasage et  $\vec{E}_0$  l'intensité du champ électrique pour  $t = 0$ .

On définit alors les grandeurs complexes  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{H}$  qui permettent de décrire les équations de Maxwell dans le domaine fréquentiel en utilisant l'Eq. III-2. Les Eq. III-1 deviennent alors :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -j\omega\vec{B} \quad \text{Eq. III-3a}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = j\omega\vec{D} + \sigma\vec{E} \quad \text{Eq. III-3b}$$

$$\text{div}\vec{D} = 0 \quad \text{Eq. III-3c}$$

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad \text{Eq. III-3d}$$

La relation entre les champs électriques (resp. magnétiques) et les champs de déplacement électrique (resp. induction magnétique) dépend des propriétés des matériaux considérés :

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \chi)\vec{E} = \varepsilon\vec{E} \quad \text{Eq. III-4a}$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + M)\vec{H} = \mu\vec{H} \quad \text{Eq. III-4b}$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique et  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide.  $\chi$  et  $\varepsilon$  sont respectivement la susceptibilité électrique et la permittivité diélectrique.  $M$  et  $\mu$  sont l'aimantation et la perméabilité magnétique du matériau. Dans cette thèse, nous avons pris  $\mu$  égal à  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m parce que tous les matériaux sont non-magnétiques.

$\varepsilon$  est de manière générale une grandeur complexe  $\varepsilon = \varepsilon^r - j\varepsilon^i$ . L'Eq. III-3b peut ainsi se réécrire comme :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = j\omega \left( \varepsilon^r - j \left( \varepsilon^i + \frac{\sigma}{\omega} \right) \right) \vec{E} \quad \text{Eq. III-5}$$

La partie imaginaire  $\varepsilon^i$  modélise la génération de porteurs par absorption de photons alors que la partie  $\sigma / \omega$  modélise l'absorption de la lumière par les porteurs libres, qui ne participent pas à la densité de courant photogénéré (*i.e.* les photons cèdent leur énergie à des électrons de la bande de conduction qui sont excités vers des niveaux d'énergie plus importante de la bande de conduction). Pour plus de commodité, on peut redéfinir  $\varepsilon$  par:

$$\varepsilon = \varepsilon^r - j\varepsilon^i \quad \text{Eq. III-6}$$

$$\text{Avec } \varepsilon^i = \left( \varepsilon^i + \frac{\sigma}{\omega} \right)$$

La permittivité diélectrique et les indices optiques réels ( $n$ ) et imaginaires ( $\kappa$ ) d'un matériau sont reliés par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (n - j\kappa)^2 \quad \text{Eq. III-7}$$

Ainsi, la partie imaginaire ( $\kappa$ ) de l'indice optique d'un matériau modélise donc l'absorption par les deux phénomènes confondus décrits précédemment.

Pour notre étude, les équations de Maxwell en fréquentiel se réduisent alors à :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -j\omega\mu\vec{H} \quad \text{Eq. III-8a}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = j\omega\varepsilon\vec{E} \quad \text{Eq. III-8b}$$

$$\text{div}\vec{D} = 0 \quad \text{Eq. III-8c}$$

$$\text{div}\vec{B} = 0 \quad \text{Eq. III-8d}$$

### III - 3.2. Application au cas d'un milieu homogène et infini

Avant de résoudre numériquement ces équations, nous allons donner quelques notions sur les ondes planes et leur propagation dans un milieu homogène. Ces notions seront ensuite utilisées pour décrire le fonctionnement des méthodes de simulations optiques ainsi que les modes optiques qui existent dans les structures périodiques considérées.

On souhaite donc décrire la propagation de la lumière dans un milieu homogène d'indice optique  $n$ . Pour cela, il est nécessaire de découpler les équations de Maxwell. En écrivant le rotationnel de l'Eq. III-8, il vient :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\mu^{-1}\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}(\omega)) = -j\omega\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H}(\omega) = \omega^2\varepsilon\vec{E}(\omega) \quad \text{Eq. III-9}$$

Puis, grâce à l'égalité  $\overrightarrow{\text{rot}}\overrightarrow{\text{rot}} = \text{grad}\text{div} - \Delta$ , l'Eq. III-8c et  $v^{-1} = \sqrt{\varepsilon\mu}$ , on obtient l'équation d'onde qui décrit la propagation de la lumière dans un milieu homogène :

$$\Delta\vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\omega^2 v^{-2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad \text{Eq. III-10}$$

Avec  $v$  la vitesse de l'onde dans le milieu,  $\Delta$  l'opérateur Laplacien et  $\vec{r} = (x, y, z)$  le vecteur de position. Notons que le même type d'équation peut être obtenu pour le champ magnétique.

La solution générale de cette équation est une onde plane :

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{E}_0 \exp(-j\vec{k} \cdot \vec{r} + j\omega t) = \vec{E} \exp(j\omega t) \quad \text{Eq. III-11}$$

$$\text{Avec } \vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-j\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{Eq. III-12}$$

Où  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  et  $\vec{E}_0$  sont respectivement le vecteur d'onde et l'amplitude du champ électrique.  $\omega$  est la pulsation reliée à la vitesse de l'onde ( $v$  dans le milieu et  $c$  dans le vide) ainsi qu'au module du vecteur d'onde  $k$  par :

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} \quad \text{Eq. III-13}$$

A partir de la solution complexe de l'équation d'onde (Eq. III-11), il est possible d'obtenir la solution réelle de l'étude en régime sinusoïdal permanent en utilisant l'Eq. III-2 :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[ \vec{E} \exp(j\omega t) \right] = \vec{E}_0 \cos(-\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t) \quad \text{Eq. III-14}$$

Comme on peut le voir avec l'Eq. III-14, l'amplitude de l'onde plane oscille lorsque le temps augmente pour un point de l'espace fixé. La direction de propagation de l'onde plane est donnée par le vecteur d'onde (Fig. III-2). Ainsi, lorsqu'on se déplace sur un axe parallèle au vecteur d'onde (axe  $\vec{u}$  sur la Fig. III-2), on constate que l'amplitude oscille avec la position. On dit que cette onde plane se propage dans la direction  $\vec{u}$ . Pour un temps donné, on obtient la même amplitude du champ électrique lorsque  $\vec{k} \cdot \vec{r} = 2\pi m$  ( $m$  est un entier). Les fronts d'onde (même déphasage à un multiple de  $2\pi$  près) sont donc perpendiculaires au vecteur d'onde et sont représentés sur la Fig. III-2 par des droites. Ces fronts d'ondes sont de plus espacés spatialement de la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} n = \frac{2\pi c}{\omega} \quad \text{Eq. III-15}$$

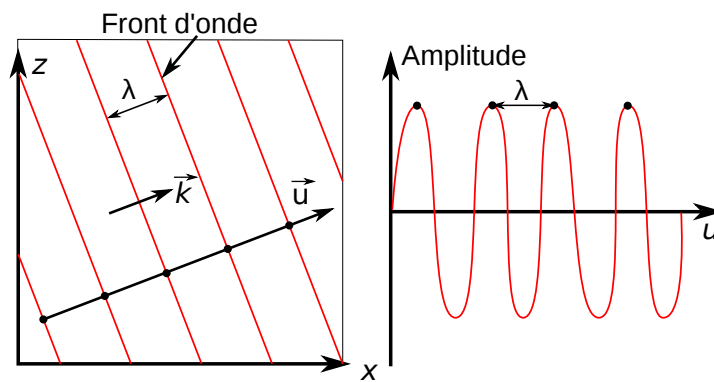


Fig. III-2 : Illustration d'une onde plane.

Si l'on considère maintenant le cas d'un matériau absorbant, l'indice optique  $n$  est remplacé par un indice optique complexe. Le vecteur d'onde est alors complexe :

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda} n - j \frac{2\pi}{\lambda} \kappa \quad \text{Eq. III-16}$$

Une onde électromagnétique transporte une puissance lumineuse dans la direction donnée par le vecteur de Poynting ( $\vec{S}$ ). La valeur de cette puissance est obtenue en intégrant le vecteur de Poynting ( $\vec{S}$ ) sur la surface perpendiculaire au vecteur  $\vec{S}$  :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \int_{\text{surface}} \frac{1}{2} \text{Re} [\vec{S}] dx dy \quad \text{Eq. III-17}$$

Où  $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}^*$

Avec le vecteur de Poynting ( $\vec{S}$ ), il est aussi possible de montrer que l'intensité lumineuse ( $I$ ) est proportionnelle au module au carré du champ électrique. Avec les Eq. III-11 et Eq. III-16, on retrouve ainsi la loi de Beer-Lambert :

$$I(u) = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} \kappa u\right) = I_0 \exp(-\alpha u) \quad \text{Eq. III-18}$$

Avec  $I_0$  l'intensité de l'onde au début de la structure,  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$  le coefficient d'absorption du matériau. Notons que  $\alpha^{-1}$  modélise la distance à laquelle 63 % de la lumière est absorbée par un matériau homogène et infini.

Dans cette partie, nous venons de décrire la propagation de la lumière dans un milieu homogène et infini. Dans la partie suivante, nous allons voir ce qui se passe à l'interface entre deux milieux.

### III - 3.3. Continuité des champs à l'interface entre deux milieux

De manière générale, les conditions de continuité des champs au passage d'un milieu de permittivité  $\varepsilon_2$  à un milieu de permittivité  $\varepsilon_1$ , lorsqu'il n'y a pas de charge de surface ni de densité de courant surfacique, s'écrivent :

$$\vec{n} \wedge (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0} \quad \text{Eq. III-19a}$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{D}_1 - \vec{D}_2) = 0 \quad \text{Eq. III-19b}$$

$$\vec{n} \wedge (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{0} \quad \text{Eq. III-19c}$$

$$\vec{n} \cdot (\vec{B}_1 - \vec{B}_2) = 0 \quad \text{Eq. III-19d}$$

Avec  $\vec{n}$  la normale dirigée du milieu 2 vers le milieu 1.  $\vec{E}_1, \vec{D}_1, \vec{B}_1$  et  $\vec{H}_1$  (resp.  $\vec{E}_2, \vec{D}_2, \vec{B}_2$  et  $\vec{H}_2$ ) sont les champs électriques, champs de déplacement électriques, l'induction magnétique et champs magnétiques dans le milieu 1 (resp. 2).

Ainsi, les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques sont continues aux interfaces entre deux milieux ainsi que les composantes normales des champs de déplacement électrique et d'induction magnétique. Etant donné que la permittivité (reliée aux indices optiques des matériaux) est différente de part et d'autre de l'interface, la composante normale du champ électrique  $\vec{E}$  est discontinue.

En utilisant la continuité des composantes tangentielles du champ électrique (Eq. III-19a) pour une onde plane et une structure planaire, il est possible de déterminer la loi de Snell-Descartes qui permet d'obtenir l'angle avec lequel la lumière est transmise depuis le milieu 2 vers le milieu 1 (voir Fig. III-3) :

$$n_2 \cos \theta_i = n_1 \cos \theta_t \quad \text{Eq. III-20}$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  les indices optiques des milieux 1 et 2.  $\theta_i$  et  $\theta_t$  sont les angles d'incidence mesurés par rapport à l'interface entre les deux milieux pour la lumière incidente et transmise (voir Fig. III-3).

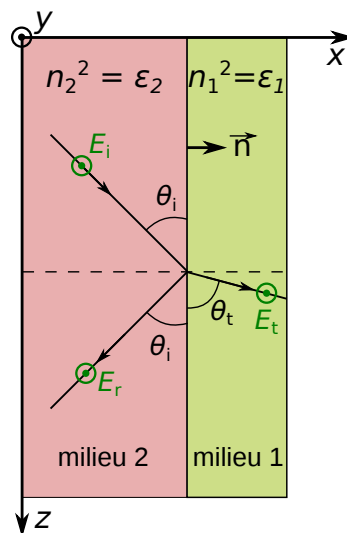


Fig. III-3 : Schéma de la réflexion et de la transmission d'une onde plane polarisée TE à l'interface entre deux matériaux.

L'intensité du champ électrique après l'interface dépend de la polarisation de l'onde plane (Eq. III-14). Ainsi, deux cas sont à dissocier. Lorsque le champ électrique est orthogonal au plan d'incidence, on parle de polarisation TE (*transverse electric*, en anglais). Lorsque le champ magnétique est orthogonal au plan d'incidence ou le champ électrique parallèle au plan d'incidence, on parle de polarisation TM (*transverse magnétique*, en anglais).

Dans le cas d'une onde plane polarisée TE, les coefficients de transmission  $t$  et de réflexion  $r$  du champ électrique à travers l'interface sont obtenus lorsqu'on applique les conditions aux limites (Eq. III-19a et c). On obtient ainsi le coefficient de réflexion de Fresnel (Fig. III-3) :

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_2 \sin \theta_i - n_1 \sin \theta_t}{n_2 \sin \theta_i + n_1 \sin \theta_t} \quad \text{Eq. III-21a}$$

$$t = \frac{E_t}{E_i} = 1 - r \quad \text{Eq. III-21b}$$

L'onde plane est également déphasée lorsqu'elle est réfléchiée à l'interface. Ce déphasage est obtenu en calculant l'argument de l'Eq. III-21a et en utilisant l'Eq. III-20 :

$$\tan \frac{\phi_{2 \rightarrow 1}^R}{2} = \sqrt{\frac{\sin^2 \theta_c}{\sin^2 \theta_i} - 1} \quad \text{Eq. III-22}$$

$$\text{avec } \theta_c = \cos^{-1} \frac{n_1}{n_2}$$

### III - 3.4. Résonances Fabry-Pérot en incidence normale

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque la lumière (par exemple une onde plane) qui se propage dans le milieu 2 atteint une interface avec le milieu 1, une partie de celle-ci est transmise alors qu'une autre partie est réfléchiée. La partie de la lumière réfléchiée peut alors se propager à nouveau dans le milieu 2. Si le milieu 2 est délimité également au dessus par un autre milieu d'indice  $n_1$ , la lumière est également réfléchiée sur cette interface. Elle effectue ainsi plusieurs allers-retours dans le milieu 2 (Fig. III-4). Ce phénomène est appelé résonances Fabry-Pérot. Lorsque la lumière est en opposition de phase après un aller-retour, on obtient des ondes destructives. A l'inverse, lorsqu'elle est en phase, on obtient des ondes constructives qui renforceront l'intensité des champs électriques et magnétiques.

Ainsi, dans le cas de matériaux absorbants, les résonances Fabry-Pérot pour lesquelles l'onde est en phase permettent d'absorber plus efficacement la lumière (voir chapitre IV).

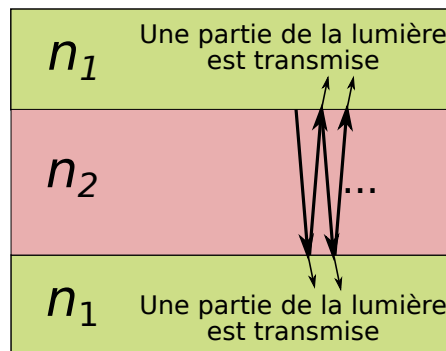


Fig. III-4 : Illustration des résonances Fabry-Pérot en incidence normale.

### III - 3.5. Modes guidés dans une structure planaire

Dans cette partie, nous allons décrire les modes guidés car, comme nous le verrons dans le chapitre IV, la lumière est confinée, guidée et absorbée dans le cœur d'un guide qui dans notre cas sera un nanofil. Pour plus de détails sur les modes optiques, le lecteur peut notamment se reporter au livre de Saleh et Teich [Saleh91], ainsi qu'à la publication de Taylor et Yariv [Taylor74].

Pour le moment, nous ne considérons pas de matériaux absorbants et on souhaite propager et guider de la lumière dans la couche centrale planaire (milieu 2, indice  $n_2$ ) que nous nommerons par la suite le cœur du guide. Elle est prise en sandwich entre deux couches d'indice  $n_1$  (Fig. III-5a). Le principe de guidage de la lumière est par exemple utilisé dans les fibres optiques pour transmettre des signaux lumineux sur de grandes distances.



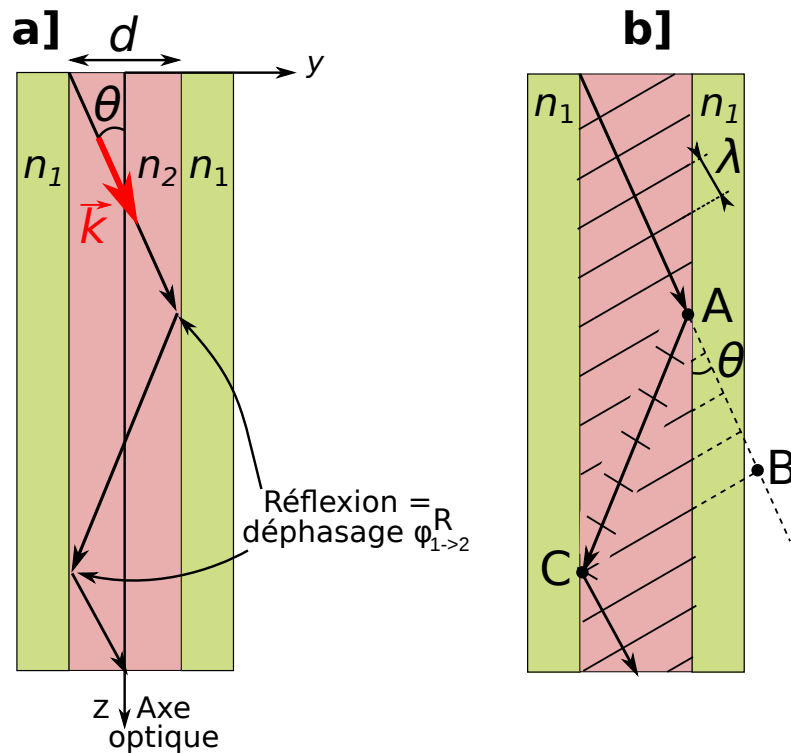


Fig. III-5 : Illustration des modes guidés dans le cas d'un guide plan : (a) structure à 3 couches (b) fronts d'onde.

Un rayon lumineux se propage rectilignement dans le cœur du guide (*i.e.* milieu 2) d'épaisseur  $d$  et forme un angle  $\theta$  avec l'axe optique (axe de symétrie de rotation du système). On lui associe une onde représentée sur la Fig. III-5b dont le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est parallèle au rayon lumineux. Cette onde peut être décrite, dans le milieu 2, comme une onde plane (Eq. III-14). Cependant, en dehors du milieu 2, l'expression de l'onde plane ne peut plus être utilisée car l'onde considérée est confinée dans le cœur du guide.

A chaque interface entre les milieux 1 et 2, l'onde qui se propage dans le cœur du guide est réfléchiée et se déphase donc d'un angle  $\phi_{2 \rightarrow 1}^R$  (à l'interface entre les milieux 2 et 1). Lorsque l'onde originale (*i.e.* le déphasage entre les points A et B) est en phase avec l'onde qui s'est propagée après réflexions (*i.e.* déphasage obtenu après réflexion, propagation de A à C et une nouvelle réflexion), on parle de mode guidé. On obtient ainsi la condition de phase suivante :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \sin \theta - 2\phi_{2 \rightarrow 1}^R = 2\pi(m-1) \quad \text{Eq. III-23}$$

Où  $m$  est un entier naturel supérieur ou égal à 1.

Avec l'Eq. III-22, il vient :

$$\tan\left(\frac{\pi}{\lambda} n_2 d \sin \theta - \frac{\pi}{2}(m-1)\right) = \sqrt{\frac{\sin^2 \theta_c}{\sin^2 \theta} - 1} \quad \text{Eq. III-24}$$

Cette équation ne peut pas être résolue analytiquement. Nous reportons donc sur la Fig. III-6, le tracé de la partie droite et de la partie gauche de l'Eq. III-24. Lorsque les deux courbes se croisent, l'angle  $\theta_m$  correspondant à un mode guidé dans le milieu 2 est déterminé. L'ensemble des angles  $\theta_m$  est discret et correspond à des ondes qui peuvent se propager dans le guide pour former des modes guidés.

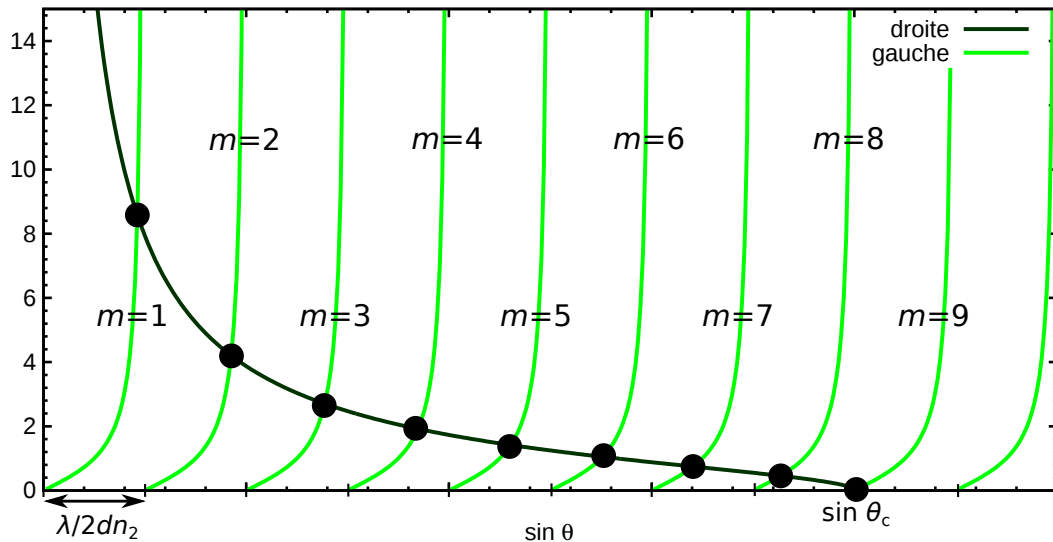


Fig. III-6 : Résolution graphique de l'Eq. III-24.

Comme nous l'avons vu, il y a deux ondes (Fig. III-5b) qui se propagent dans le cœur du guide avec les angles  $\theta_m$  et  $-\theta_m$ . On peut donc obtenir l'expression des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  en les projetant sur les axes  $y$  et  $z$  à l'aide des angles discrétisés  $\theta_m$  :

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(0, \pm \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \sin \theta_m, \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cos \theta_m\right) \quad \text{Eq. III-25}$$

Ces deux ondes ont la même amplitude avec un déphasage de  $m\pi$ . Ainsi, en utilisant l'expression de l'onde plane dans le milieu 2, on peut obtenir la forme du champ électrique des modes guidés :

$$E_x(y, z) = u_m(y) \exp(-j\beta_m z) \quad \text{Eq. III-26}$$

$$\text{Avec } u_m(y) \propto \begin{cases} \cos\left(\frac{2\pi n_2}{\lambda} \sin \theta_m y\right), & \forall m \text{ pair} \\ \sin\left(\frac{2\pi n_2}{\lambda} \sin \theta_m y\right), & \forall m \text{ impair} \end{cases} \quad \text{Eq. III-27}$$

Et  $\beta_m$  est la constante de propagation selon  $z$  donnée par :

$$\beta_m = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cos \theta_m \quad \text{Eq. III-28}$$

Comme nous pouvons le constater avec l'Eq. III-26, la forme transversale (*i.e.* dans le plan  $xy$  perpendiculaire à l'axe de propagation) du mode guidé est indépendante de la propagation selon  $z$ . Le mode guidé se propage selon l'axe  $z$ , grâce à un terme de déphasage donné par sa constante de propagation.

En résumé, cette illustration basée sur l'optique ondulatoire, nous a permis de mettre en évidence deux propriétés importantes des modes guidés : ils forment un ensemble discret ( $m$  est entier) et la forme de leurs champs électriques et magnétiques transverses est constante. De plus, un simple terme de déphasage est utilisé pour leur propagation.

### III - 3.6. Les modes guidés, rayonnés et évanescents d'une structure planaire

L'approche précédente ne permet pas de déterminer la forme des champs électriques des modes guidés dans les milieux 1 de la Fig. III-5. Pour cela, nous devons résoudre l'équation d'onde donnée par l'Eq. III-10. On cherche donc les modes optiques avec des formes de champs électriques et magnétiques transverses invariantes et se propageant selon  $z$  avec une constante de propagation  $\beta_m$  (*i.e.* la forme des modes est donnée par l'Eq. III-26). Ainsi, l'équation d'onde devient :

$$\frac{\partial^2 u_m(y)}{\partial y^2} = (-k^2 + \beta_m^2) u_m(y) \quad \text{Eq. III-29}$$

Cette équation est résolue dans les trois milieux d'indices optiques  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_1$ . Une fois résolue dans ces trois milieux, on impose la continuité du champ électrique (Eq. III-19a) et de sa dérivée pour obtenir les différents modes de la structure [Taylor74]. Cette approche permet de déterminer les modes guidés de la structure mais également d'autres types de modes que l'on représente schématiquement sur la Fig. III-7 avec l'hypothèse  $n_2 > n_1$ . Afin de comparer facilement la constante de propagation d'un mode avec les indices optiques, on introduit l'indice effectif *via* :

$$n_{\text{eff}} = \frac{\beta\lambda}{2\pi} \quad \text{Eq. III-30}$$

En fonction de la valeur de cet indice effectif, on obtient différents types de modes :

Lorsque  $n_{\text{eff}} > n_2$ , on obtient un mode qui n'est pas physique dans le cas d'un guide isolé et sans sources puisque le champ électrique diverge (Fig. III-7a). Ainsi, sa puissance diverge également, ce qui n'est pas possible.

Lorsque  $n_2 > n_{\text{eff}} > n_1$ , la forme des modes est sinusoïdale dans le milieu 2 et diminue exponentiellement dans les milieux 1. Il s'agit donc de modes optiques guidés que nous avons mis en évidence dans la partie précédente. Deux formes de champs électriques sont reportées sur les Fig. III-7b et c. L'énergie de ces modes est confinée à l'intérieur du milieu 2 lors de leur propagation. Ces modes forment un ensemble discret, comme nous l'avons vu précédemment et existent seulement lorsque  $n_2 > n_1$ . Ils sont orthogonaux, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent pas échanger de l'énergie entre eux, lors de leur propagation et se propagent essentiellement dans la direction  $z$ .

Quand  $n_1 > n_{\text{eff}} > 0$ , la forme du mode est sinusoïdale dans tous les milieux (Fig. III-7d). Le mode rayonne dans les milieux 1 et 2. Il se propage cependant toujours dans la direction  $z$ , mais également perpendiculairement au guide d'onde dans le plan  $xy$  (i.e. la solution est sinusoïdale).

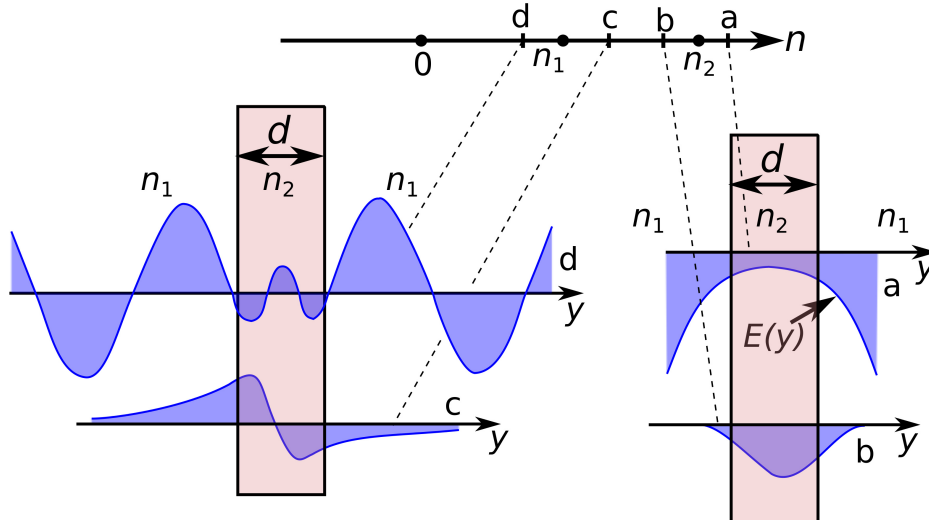


Fig. III-7 : Ensemble des modes dans une structure planaire (d'après [Taylor74]) pour (a)  $n_{\text{eff}} > n_2$ , (b-c) des modes guidés  $n_1 < n_{\text{eff}} < n_2$ , (d) un mode rayonné  $n_{\text{eff}} < n_1$ .

Comme nous le verrons au chapitre IV, les modes guidés et rayonnés jouent un rôle dans l'absorption de la lumière par les réseaux de nanofils lorsqu'ils sont efficacement excités par la lumière incidente (i.e. une partie significative de la puissance lumineuse est propagée par ces modes). Dans la partie suivante, nous présentons le couplage entre une onde incidente et un mode optique.

### III - 3.7. Couplage avec une onde incidente

Nous considérons maintenant une onde se propageant dans la direction  $z$  dans un milieu d'indice  $n_1$  (voir Fig. III-8). En  $z = 0$ , cette onde rencontre un guide d'onde admettant plusieurs modes optiques, il y a donc une discontinuité. Une partie de la lumière incidente va être réfléchi alors qu'une autre va exciter ces modes optiques. En d'autres termes, un couplage s'effectue entre l'onde incidente et les modes optiques du guide d'onde. Il est caractérisé par un coefficient de couplage en amplitude donné par (voir la démonstration dans la partie III - 5.2.2) :

$$FC = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{mode}}^* E_{\text{inc}} dx dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E_{\text{mode}}|^2 dx dy}$$

Eq. III-31

Avec  $E_{\text{mode}}$  et  $E_{\text{inc}}$  les champs électriques du mode et de l'onde incidente (voir Fig. III-8).

Cette équation montre que plus la forme transversale (*i.e.* perpendiculaire à son axe de propagation) du champ incident est proche de celle du mode du cœur du guide et plus le mode sera efficacement excité.

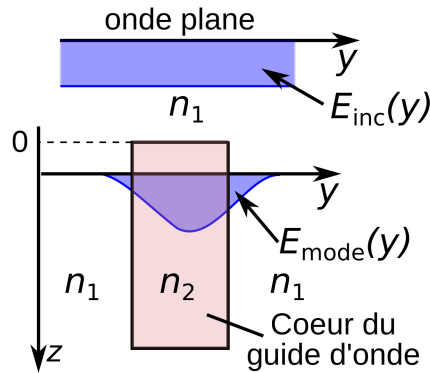


Fig. III-8 : Illustration du couplage entre une onde plane et un mode guidé dans le cœur d'un guide d'onde

### III - 3.8. Modes dans un réseau périodique

Le modèle de la partie III - 3.6 permet de décrire le comportement des modes optiques qui sont guidés dans le cœur du guide d'onde ou rayonnés à l'extérieur de celui-ci. Cependant, dans le cas des réseaux de diffraction (*i.e.* par exemple un réseau de nanofils), le cœur du guide est répété pour former un arrangement périodique. Ainsi, les modes d'un guide d'ondes peuvent interagir avec ceux des guides d'ondes voisins. Pour mettre en évidence ces interactions, nous présentons premièrement la propagation de la lumière dans un arrangement périodique de matériaux diélectriques (il s'agit d'un cristal photonique, Fig. III-9). Puis, nous faisons le lien avec les modes optiques se propageant dans les cœurs de guides d'ondes uniques décrits précédemment.

Un cristal photonique est composé d'un arrangement périodique de matériaux diélectriques (avec des indices optiques différents), comme on peut le voir sur la Fig. III-9. La description de la propagation d'une onde plane dans un cristal photonique est extraite du papier de Yablonovitch [Yablonovitch01]. L'onde plane se propageant dans le cristal photonique se réfléchit partiellement à chaque interface et forme un ensemble d'ondes réfléchies (Fig. III-9a2 et Fig. III-9b2). Deux cas de figure existent alors. Lorsque les ondes réfléchies sont toutes en phase, l'onde résultante forme une onde stationnaire (Fig. III-9a3) : l'onde plane incidente ne se propage pas dans la structure. Cependant, lorsque les ondes réfléchies ne sont pas en phase, elles s'annulent entre elles. L'onde incidente se propage alors dans la structure en s'atténuant légèrement (Fig. III-9b3). On obtient alors un mode du réseau.

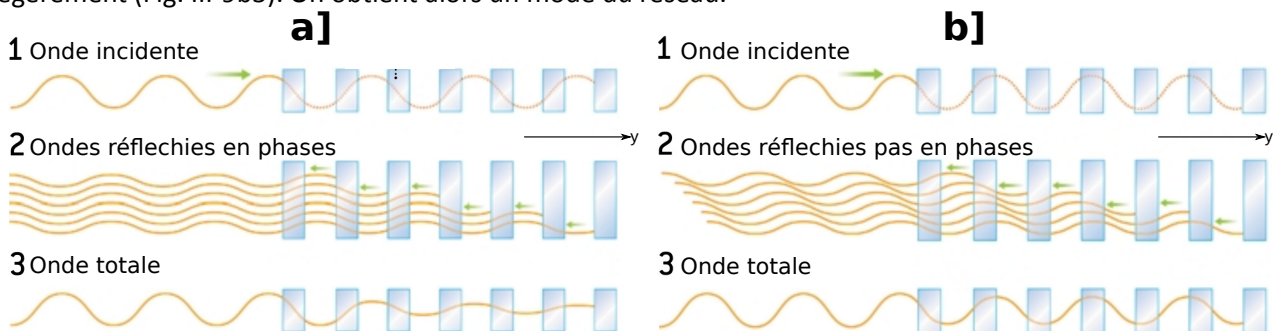


Fig. III-9 : Illustration des modes optiques d'un cristal photonique (d'après [Yablonovitch01]). Cas où les ondes réfléchies (a) sont en phases et forment une onde stationnaire dans le réseau et (b) ne sont pas en phase et induisent la propagation d'une onde dans le réseau.

Comme nous l'avons vu précédemment, suivant la valeur des indices effectifs des modes optiques, on obtient des modes guidés ou rayonnés pour chaque guide. Les modes guidés se propagent principalement à l'intérieur du cœur de chaque guide d'onde (Fig. III-7 et Fig. III-10a) (*i.e.* dans la direction  $z$ ) et leurs interactions avec le réseau périodique est très faible. Ils sont donc principalement dépendants de la morphologie des guides d'onde.

Les modes rayonnés, quant à eux, se propagent dans le cœur des guides d'ondes (*i.e.* dans la direction  $z$ ) mais également à l'extérieur de ceux-ci dans le plan  $xy$  (Fig. III-10b). Ils interagissent donc avec les cœurs de guides d'onde voisins. Ainsi, lorsque la lumière rayonnée par les différents cœurs de guides d'ondes est en phase, on obtient une onde stationnaire qui ne se propage pas dans le réseau. Cependant, lorsque la lumière rayonnée est en opposition de phase, on obtient un mode optique qui se propage dans le réseau (partie III - 3.8 (Fig. III-10c)). Suivant les conditions de phase, les modes rayonnés des cœurs de guides d'onde peuvent donc correspondre à des modes du réseau. Tout comme les modes optiques guidés, ils peuvent être excités par une onde incidente se propageant selon la direction  $z$  (voir Fig. III-8)

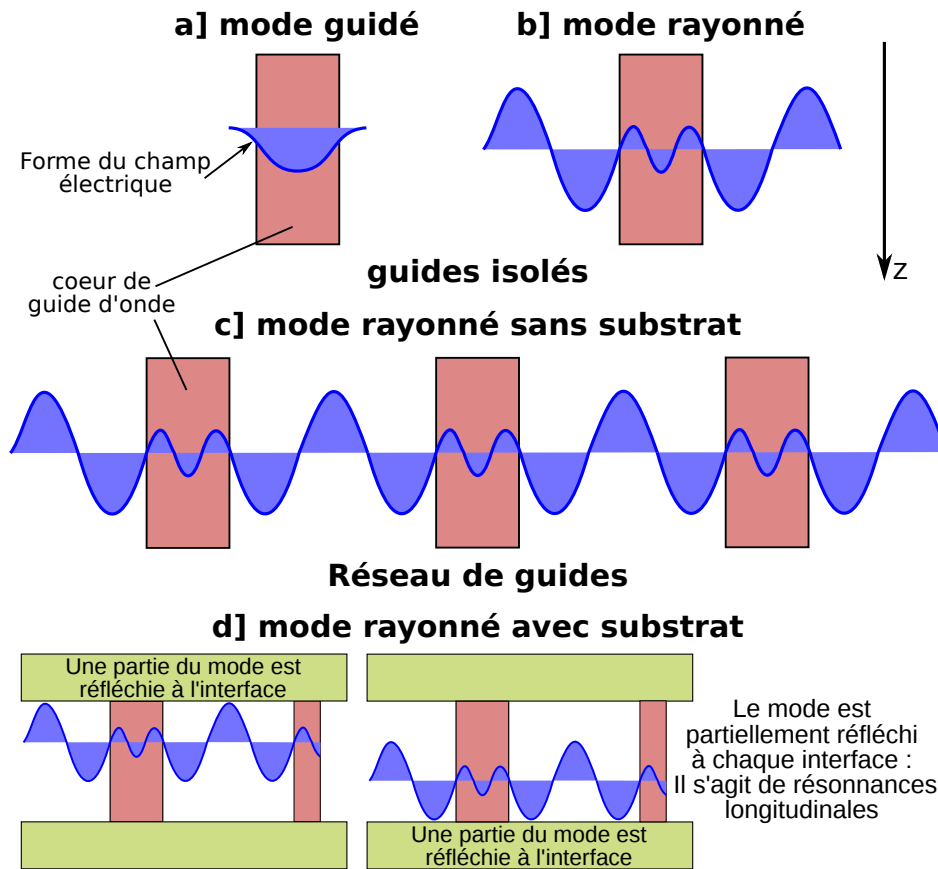


Fig. III-10 : Illustration d'un mode guidé (a) et d'un mode rayonné (b) dans un nanofil isolé. (c) Mode rayonné dans un ensemble de nanofils (d) Résonances longitudinales dans une structure périodique.

En résumé, nous avons deux familles de modes optiques pouvant exister dans un réseau de cœurs de guides d'ondes: (i) les modes guidés dans chacun des cœurs de guides d'onde, qui n'interagissent pas entre eux et dont les propriétés dépendent donc uniquement de la morphologie de ces guides, et (ii) les modes rayonnés à l'extérieur de chacun des guides d'onde qui interagissent entre eux (*i.e.* avec les guides d'onde voisins). De plus, le couplage de l'onde plane incidente sur le réseau est efficace lorsque l'intégrale de recouvrement entre l'onde incidente et les modes optiques de chacun des cœurs de guides d'onde (Eq. III-31) est grande.

Lorsqu'on considère des matériaux absorbants ou des guides à fuites, la constante de propagation et l'indice effectif sont complexes (Eq. III-7) :

$$\beta_m = \beta_m^r - j\beta_m^i \quad \text{Eq. III-32a}$$

$$n_{\text{eff}m} = n_{\text{eff}m}^r - jn_{\text{eff}m}^i \quad \text{Eq. III-32b}$$

La partie réelle modélise le déphasage de l'onde (Eq. III-26) alors que la partie imaginaire représente ses pertes (*i.e.* absorption ou fuite). Ainsi, une nouvelle famille de modes est possible : les modes évanescents qui correspondent à des modes dont l'indice effectif est un imaginaire pur. Cette famille de modes ne se propage donc plus selon l'axe du guide, mais de manière totalement perpendiculaire à ce dernier. Leur forme transversale est donc principalement perpendiculaire à l'axe du guide et l'intégrale de recouvrement (Eq. III-31) avec l'onde plane incidente est très faible. Ces modes ne pourront donc pas être excités efficacement par une onde plane en incidence normale.

On considère maintenant que la couche contenant le réseau de guides est entourée dans la direction  $z$  de deux couches d'indices différentes (Fig. III-10c). Les modes guidés et modes rayonnés (ou modes du réseau) vont être réfléchis lorsqu'ils arrivent à l'interface avec la couche suivante (Fig. III-10c). Une partie de la lumière sera donc réfléchi et se propagera à nouveau dans le réseau de guide avant d'atteindre une autre interface où elle sera également réfléchi. On obtient alors des résonances longitudinales similaires aux résonances Fabry-Pérot que l'on obtient pour une couche planaire (voir III - 3.4).

Nous avons décrit les différents modes optiques qui peuvent exister dans les réseaux de nanofils, ces modes serviront à discuter des mécanismes d'absorption dans les réseaux de nanofils étudiés après avoir optimisé l'absorptance de la structure. La description des modes optiques faite précédemment montre que les phénomènes d'absorption sont complexes et qu'il faut utiliser des méthodes numériques pour déterminer l'absorption de la lumière. Ainsi, plusieurs méthodes de simulations optiques peuvent être employées et sont décrites dans la partie qui suit.

### III - 4. Généralités sur les méthodes numériques

Les notions que nous avons rappelées précédemment vont être utilisées pour décrire les méthodes numériques qui sont utilisées pour simuler la propagation et l'absorption de la lumière dans les réseaux de nanofils. Les différentes méthodes numériques peuvent être classées en deux catégories : les méthodes temporelles qui résolvent les équations de Maxwell dépendantes du temps (Eq. III-1) et les méthodes fréquentielles qui résolvent les équations de Maxwell en régime sinusoïdal permanent (Eq. III-8).

Dans les parties suivantes, nous allons décrire les quatre méthodes les plus employées pour modéliser optiquement les réseaux de nanofils. La méthode FDTD qui est une méthode temporelle [Kelzenberg09; Bao10; Du11; Wen12; Du12], la méthode aux éléments finis qui peut être une méthode temporelle ou fréquentielle [Li09; Li10; Wang11; Li12], ainsi que les méthodes RCWA [Foldyna11; Alaeian12; Foldyna13] et TMM [Hu07; Lin11; Lin11; Huang12a] qui sont des méthodes fréquentielles. Lors de la description des méthodes, nous nous efforcerons de lister leurs avantages et inconvénients respectifs.

#### III - 4.1. FDTD

La méthode FDTD (pour *finite difference time domain*, en anglais) est probablement la méthode temporelle de simulation optique la plus employée. Pour décrire le principe de cette méthode, nous considérons d'abord des indices optiques constants en fonction de la longueur d'onde. Les équations de Maxwell dépendantes du temps (Eq. III-1) peuvent donc être réécrites comme :

$$\vec{\text{rot}}\vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad \text{Eq. III-33a}$$

$$\vec{\text{rot}}\vec{J} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Eq. III-33b}$$

En développant le rotationnel, l'Eq. III-33a devient :

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -\mu \frac{\partial J_x}{\partial t} \quad \text{Eq. III-34a}$$

$$-\frac{\partial E_z}{\partial x} + \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\mu \frac{\partial J_y}{\partial t} \quad \text{Eq. III-34b}$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial y} = -\mu \frac{\partial \mathcal{H}_z}{\partial t} \quad \text{Eq. III-34c}$$

La méthode FDTD a été proposée par Yee en 1966 [Yee66] et repose sur la discrétisation des équations de Maxwell dépendantes du temps (Eq. III-33). Pour cela, la structure à simuler est premièrement maillée en cellules de Yee, représentées sur la Fig. III-11a. Les cellules de Yee ont une taille  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$ . Elles sont faites de telle sorte que les composantes des champs magnétiques (resp. électriques) soient au centre d'une face de la cellule de Yee et « entourées » par des composantes de champs électriques (resp. magnétiques), comme on peut le voir sur la Fig. III-11a. Les équations de Maxwell sont ensuite discrétisées en utilisant ces cellules de Yee. Par exemple, la dérivée temporelle de  $\mathcal{H}_y$  donnée par l'Eq. III-34b est calculée sur la face  $xz$  avec les composantes situées sur les arêtes du cube *via* (voir Fig. III-11a) :

$$\mu \frac{\partial \mathcal{H}_y}{\partial t} = \frac{\mathcal{E}_z - \mathcal{E}_z}{\Delta x} - \frac{\mathcal{E}_x - \mathcal{E}_x}{\Delta z} \quad \text{Eq. III-35}$$

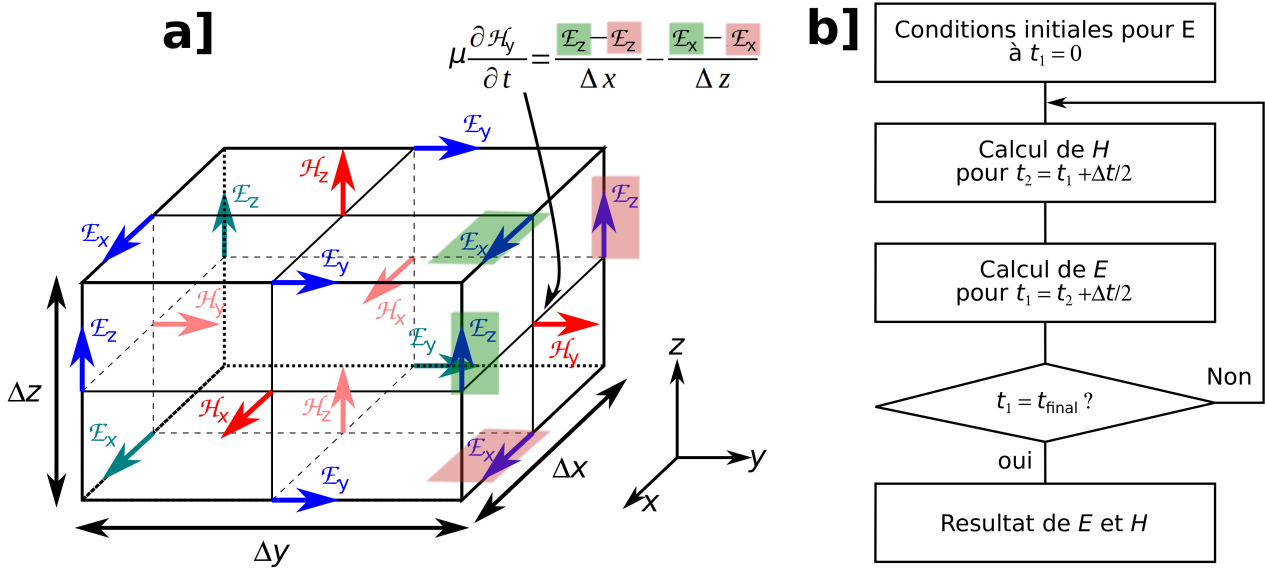


Fig. III-11 : Principe de la méthode FDTD. (a) cellule de Yee, (b) diagramme d'itérations.

Lorsque les pas de discrétisation spatiale  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$  tendent vers 0, on retrouve des dérivées et donc la formulation exacte des équations de Maxwell (*i.e.* l'Eq. III-35 tend vers l'Eq. III-34). Une discrétisation temporelle est également effectuée et débouche sur une formulation permettant de calculer le champ magnétique en fonction du champ électrique présent à un temps  $t_0 + 0,5 \Delta t$ . Cette valeur de champ magnétique est ensuite utilisée pour calculer le champ électrique à un temps  $t_0 + \Delta t$ , comme on le voit sur le diagramme de la Fig. III-11b. En itérant ces deux étapes, il est possible de calculer les champs électriques et magnétiques en fonction du temps. La simulation s'arrête après avoir atteint un temps final défini avant la simulation. Ce temps doit être choisi de telle sorte que les champs soient établis dans la structure : la simulation a convergé. Un critère de stabilité (Eq. III-36) qui relie les pas de discrétisation en temps et en espace doit être respecté pour éviter la divergence de la méthode :

$$\Delta t^{-1} \leq c \sqrt{\frac{1}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(\Delta y)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2}} \quad \text{Eq. III-36}$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Plusieurs types de conditions aux limites peuvent être utilisés à l'extrémité du volume de calcul. Les conditions aux limites les plus simples à imposer sont celles de type réflecteur parfait [Yee66; Mur81] : la lumière qui arrive au bout du volume de calcul sera entièrement réfléchi. Pour simuler des systèmes ouverts dans lesquels la lumière qui sort de la structure se propage infiniment sans revenir dans le volume de calcul, il faut introduire des couches parfaitement absorbantes (*perfectly matched layer* (PML), en anglais) [Mur81; Berenger94]. Notons toutefois que malgré leur nom évocateur, ces couches n'absorbent pas

totale toute la lumière incidente notamment pour le cas de lumière en incidence rasante. Ainsi, en jouant sur le nombre de couches de PML utilisées, on peut réduire leur réflectivité. Finalement, des conditions aux limites périodiques ont également été développées [Tsay93] et permettent d'imposer les mêmes valeurs de champs électrique et magnétique à gauche et à droite du volume de calcul. Cela permet de répéter indéfiniment la structure dans la direction désirée. De plus, il est souvent possible d'exploiter la symétrie de la structure pour diminuer drastiquement la quantité de cellules considérées et ainsi réduire le temps de calcul et la mémoire utilisée.

Dans le cadre des simulations de nanofils, des couches de PML doivent être présentes au dessus et en-dessous de la structure (voir Fig. III-12) pour éviter que la lumière transmise ou réfléchiée par la structure ne revienne et excite à nouveau la structure. Des conditions aux limites périodiques sont utilisées pour répéter indéfiniment le motif de nanofils dans les directions x et y (Fig. III-12).

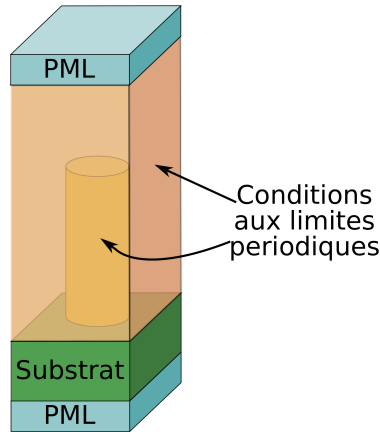


Fig. III-12 : Conditions aux limites utilisées pour simuler les réseaux de nanofils.

Cette méthode temporelle peut être utilisée de deux façons pour obtenir l'absorptance spectrale (*i.e.* absorptance en fonction de la longueur d'onde) d'une structure. On répète les simulations monochromatiques : l'indice optique est fixe au sein d'une simulation mais change pour chaque simulation. Pour chaque simulation, on obtient donc un point sur le spectre d'absorptance en fonction de la longueur d'onde.

La seconde façon d'utiliser la méthode est d'exploiter la dépendance temporelle de la méthode. Pour cela, on excite le système avec une fonction gaussienne dépendante du temps, ce qui revient également à l'exciter avec une fonction gaussienne dépendant de la pulsation (cela découle des propriétés des transformées de Fourier). Etant donné que la pulsation d'excitation ( $\omega$ ) est liée à la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda$ ) (voir Eq. III-15), il est possible de simuler un spectre d'absorptance en une seule simulation. Cependant, il faut prendre en compte la dépendance des propriétés des matériaux (permittivité diélectrique, susceptibilité électrique  $\chi$  ou indices optiques) avec la longueur d'onde et donc avec la pulsation (voir Eq. III-4) . Dans le domaine fréquentiel, le champ de déplacement électrique s'écrit (voir Eq. III-4) :

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) \tag{Eq. III-37}$$

La dépendance fréquentielle peut être exprimée dans l'espace temporel grâce au lien qu'il existe entre la pulsation et le temps : la transformée de Fourier de l'Eq. III-37 donne :

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}(t) + \epsilon_0 \chi(t) * \vec{E}(t) \tag{Eq. III-38}$$

Où \* est un produit de convolution.

Ainsi, pour prendre en compte la dépendance temporelle des indices optiques, l'Eq. III-33a devient :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{f} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \epsilon_0 \chi(t) * \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{Eq. III-38}$$

Ce produit de convolution doit être calculé pour chaque point et à chaque itération temporelle du champ électrique. Ainsi, toute la difficulté de cette méthode de simulation réside en la détermination d'une fonction  $\chi(\omega)$  analytique qui ajuste au mieux les valeurs de la susceptibilité des matériaux. Cette fonction analytique doit aussi avoir une forme temporelle simple  $\chi(t)$  pour effectuer le calcul à chaque pas de temps.



Dans le cas où les matériaux absorbent (*i.e.*  $\kappa \neq 0$ ),  $\chi(\omega)$  est complexe : l'ajustement est alors plus difficile à réaliser.

Trois logiciels de FDTD ont été testés durant ce travail de thèse : Rsoft (version 2013 12-2), Meep (version 1.1.1) et Lumerical (version 7.5). Meep et Rsoft peuvent ajuster la permittivité avec une somme de fonctions qui peuvent par exemple décrire le modèle de Drude [Meep14]. Cependant, ces fonctions ont beaucoup de peine à ajuster correctement les indices optiques expérimentaux. La Fig. III-13 montre un exemple d'ajustement de la permittivité diélectrique avec les fonctions de Meep. Même si l'ajustement de la permittivité semble relativement fidèle pour les faibles longueurs d'onde, les faibles erreurs d'ajustement produisent de fortes erreurs sur la partie réelle de l'indice optique (voir Fig. III-13a).

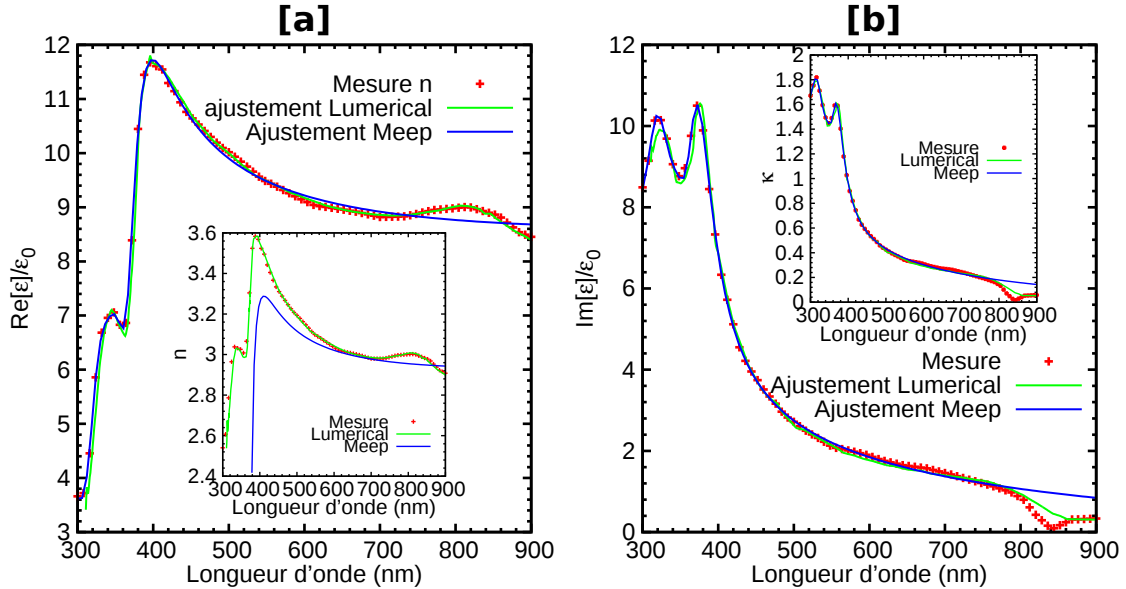


Fig. III-13 : Exemple d'ajustement de la permittivité diélectrique et des indices optiques du CdTe avec les fonctions de Meep et Rsoft ou de Lumerical. (a) partie réelle et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique (ou insert des indices optiques).

De plus, les implémentations de Meep et Rsoft ne permettent pas d'utiliser en même temps les conditions aux limites périodiques et les symétries, ce qui débouche sur des temps de calcul très longs. Par exemple, avec Meep, plus de 3 jours ont été nécessaires pour obtenir le résultat de la Fig. III-14 pour lequel, on a simulé un réseau de cubes de silicium dans de l'air (Fig. III-14a) de très petite taille. Les nanofils étant beaucoup plus gros, plus de mailles de Yee sont nécessaires, ce qui augmente drastiquement le temps de simulation : ces logiciels sont donc trop lents pour modéliser et optimiser des réseaux de nanofils.

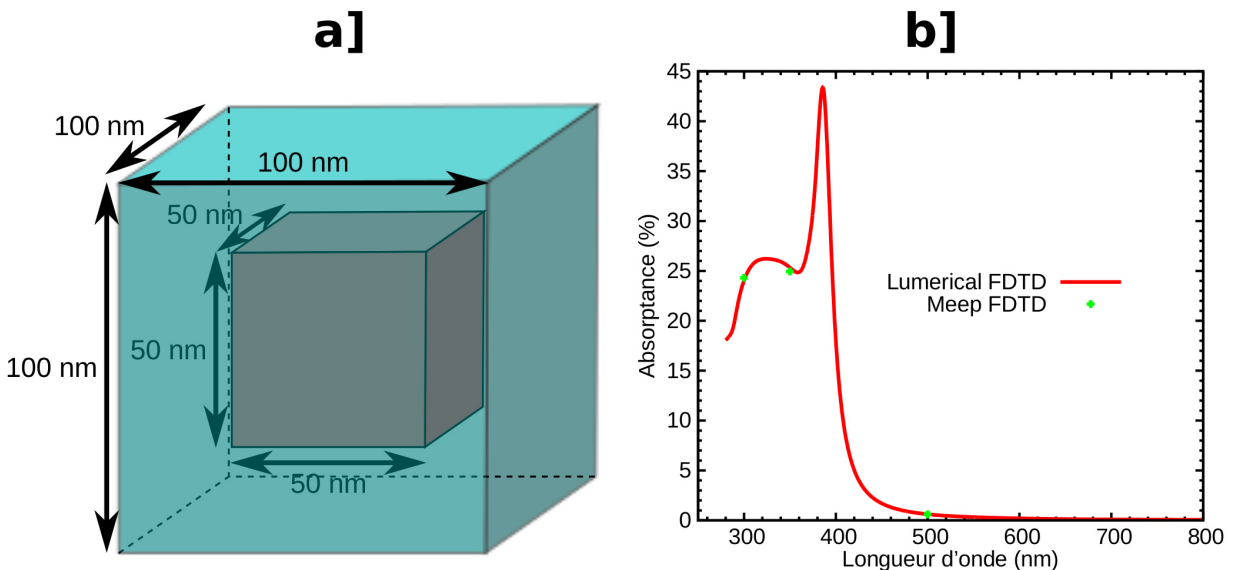


Fig. III-14 : Comparaison des logiciels FDTD Lumerical et Meep. (a) schéma du motif du réseau de nanocube de c-Si dans l'air, (b) son absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Le logiciel de FDTD le mieux adapté pour la simulation de nanostructure est probablement Lumerical. En effet, c'est le logiciel le plus rapide qui a été testé durant ce travail. Il utilise des fonctions internes permettant un très bon ajustement de la susceptibilité diélectrique des matériaux ( $\chi(\omega)$ ) : dans le cas du CdTe, la permittivité diélectrique et les indices optiques sont par exemple bien ajustés (voir Fig. III-13). Il est capable d'utiliser simultanément les conditions aux limites périodiques et les symétries. De plus, il est possible d'exploiter les architectures multi-cœurs des processeurs permettant de lancer des calculs en parallèle pour diminuer le temps de calcul. Pour effectuer la même simulation testée avec Meep (Fig. III-14a), 3 heures ont suffi.

La Fig. III-14 compare les courbes d'absorptance obtenues avec Lumerical et Meep. La courbe a été obtenue en effectuant une simulation spectrale avec Lumerical et des simulations monochromatiques avec Meep avec des pas de maillages de l'ordre du nanomètre. Ces courbes ont été obtenues pour une structure de petite taille, afin de diminuer au maximum le temps de calcul. On peut constater que ces deux méthodes donnent les mêmes résultats. Les tests effectués ont montré que le maillage doit être typiquement de 1 à 3 nm.

Malgré ces très bonnes performances, Lumerical peine à décrire correctement le comportement des réseaux de nanofils. En effet, les fonctions internes utilisées par Lumerical ne permettent pas d'ajuster correctement la susceptibilité diélectrique (*i.e.* ou les indices optiques ( $n - j\kappa$ )) lorsque la partie imaginaire de l'indice optique ( $\kappa$ ) est nulle (*i.e.* lorsque le matériau n'absorbe pas), comme on peut le voir sur la Fig. III-13b pour une longueur d'onde supérieure à 800 nm. Cela crée donc une absorption artificielle qui induit de grosses erreurs sur l'absorptance pour les réseaux de nanofils car de fortes résonances longitudinales existent.

On a reporté sur la Fig. III-15, un spectre d'absorption réalisée avec une méthode RCWA que l'on prend comme référence (ce logiciel a fourni un bon accord avec des courbes de la littérature [Michallon12]) ainsi qu'un spectre calculé par Lumerical. On constate que Lumerical surestime grandement l'absorption aux hautes longueurs d'onde à cause des erreurs d'ajustement de la susceptibilité diélectrique. De plus, à cause des résonances et de la morphologie cylindrique des nanofils, il faut mailler finement pour simuler un réseau de nanofils. Les pas de discrétisation sont typiquement inférieurs à 3 nanomètres pour obtenir une bonne convergence. Les calculs menant au spectre de la Fig. III-15 durent typiquement 2-3 jours.

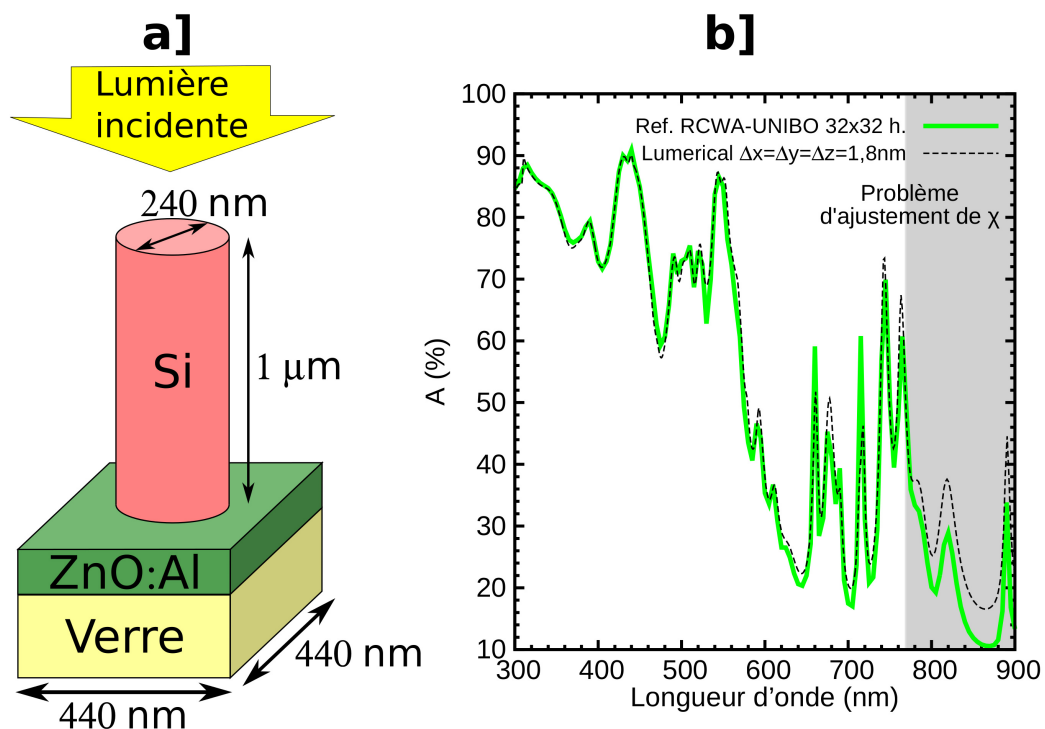


Fig. III-15 : Comparaison des méthodes numériques (a) structure simulée (b) spectres d'absorption obtenus.

Pour obtenir une convergence avec les méthodes FDTD, il faut jouer sur plusieurs paramètres de simulation : (i) le temps de simulation, (ii) la taille du maillage, (iii) la réflexion des PML, ce qui rend la convergence difficile à atteindre.

### III - 4.2. La méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (*finite element method* (FEM), en anglais) peut être utilisée sous forme de méthode temporelle ou fréquentielle. Le détail de la résolution des équations de Maxwell utilisant la technique des éléments finis est décrit par Jin *et al* [Jin09]. Dans la partie qui suit, on en donne une brève description.

La méthode des éléments finis est basée sur l'intégration des équations physiques dans un petit volume défini par un maillage pour se réduire à un système du type :

$$\overline{M}[G]=[f] \quad \text{Eq. III-39}$$

Où  $\overline{M}$  et  $[f]$  sont des matrices et vecteurs qui définissent le système physique et  $[G]$  est un vecteur qui contient la grandeur dont on cherche la valeur à chaque point du maillage. En inversant ce système, on obtient les valeurs de la grandeur  $G$ .

L'avantage de la méthode des éléments finis par rapport à la méthode FDTD est que le maillage n'a pas besoin d'être cubique mais peut former des hexaèdres, des tétraèdres, par exemple, de tailles variables. Cela permet de réduire drastiquement la mémoire utilisée par rapport aux méthodes FDTD puisqu'on maillera plus finement seulement aux endroits sensibles.

Pour intégrer la grandeur  $G$  dans un élément volumique (ou surfacique), on remplace l'intégrale par une somme pondérée de la grandeur  $G$  prise à différents endroits du domaine d'intégration (méthode de quadrature de Gauss). Si l'on suppose que la valeur de  $G$  est connue (ce sera le cas après inversion de l'Eq. III-39) seulement aux nœuds du maillage, on peut l'interpoler grâce à des fonctions tests  $\hat{T}_i$  (voir Fig. III-16 et l'Eq. III-40) et ainsi connaître sa valeur dans le domaine d'intégration. Pour chaque élément volumique (ou surfacique) dans lequel on effectue l'intégration, on a une fonction test par nœud  $i$ . Ces fonctions tests sont égales à 1 au niveau du nœud considéré et à 0 pour les autres nœuds environnants, comme le montre la Fig. III-16. Les fonctions tests les plus simples sont des fonctions affines qui permettent d'interpoler linéairement la grandeur  $G$  à la coordonnée souhaitée. L'utilisation de fonction test permet, comme nous allons le voir, d'écrire les intégrales avec ces dernières et ainsi de pouvoir déterminer la grandeur  $G$  à chaque point du maillage.

$$G(x) = \sum_i G_i \hat{T}_i \quad \text{Eq. III-40}$$

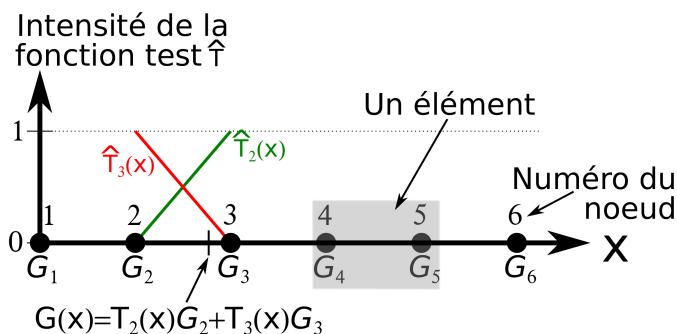


Fig. III-16 : Schéma de principe des fonctions tests appliquées à un cas 1D.

Pour résoudre les équations de Maxwell, le principe décrit précédemment est généralisé : on utilise des fonctions tests vectorielles  $\vec{T}$  :

$$\vec{E}(x, y, z) = \sum_i E_i \vec{T}_i \quad \text{Eq. III-41}$$

Pour décrire le principe de cette méthode, nous considérons d'abord des indices optiques constants en fonction de la longueur d'onde. Pour découpler les équations de Maxwell dépendantes du temps (Eq. III-33), on écrit :

$$\overline{\text{rot}}(\mu^{-1} \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{E}}(t)) = -\varepsilon \frac{\partial^2 \overline{\mathbb{E}}(t)}{\partial t^2}$$

Eq. III-42

Cette équation est ensuite intégrée sur les éléments volumiques. Pour cela, on utilise la méthode de Galerkin : on multiplie les parties droites et gauche de l'Eq. III-42 par les fonctions tests et on intègre en volume. Il vient alors :

$$\int \overline{\text{rot}}(\mu^{-1} \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{E}}(t)) \overline{\mathbb{T}}_j dV = - \int \varepsilon \frac{\partial^2 \overline{\mathbb{E}}(t)}{\partial t^2} \overline{\mathbb{T}}_j dV \quad \text{Eq. III-43}$$

En utilisant une condition aux limites absorbante au niveau des surfaces extérieures et en utilisant le théorème de Green-Ostrogradski, il vient :

$$\int_V \left( \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \mu^{-1} \cdot \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{E}}(t) + \varepsilon \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \frac{\partial^2 \overline{\mathbb{E}}(t)}{\partial t^2} \right) dV + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \int_S \overline{\mathbf{n}} \wedge \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \left( \overline{\mathbf{n}} \wedge \frac{\partial \overline{\mathbb{E}}(t)}{\partial t} \right) dS = 0 \quad \text{Eq. III-44}$$

L'intégrale surfacique sera calculée au niveau des surfaces extérieures du volume de calcul et modélise les conditions aux limites absorbantes.  $\overline{\mathbf{n}}$  est un vecteur défini dans les éléments surfaciques et pointe vers l'extérieur de ceux-ci.

Finalement, en injectant l'Eq. III-41 dans l'Eq. III-44, on obtient l'équation suivante qui est calculée dans chaque élément volumique (intégrale volumique) ou surfacique (intégrale surfacique) :

$$\sum_i \int_V \varepsilon \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \overline{\mathbb{T}}_i dV \cdot \frac{\partial^2 \overline{\mathbb{E}}_i(t)}{\partial t^2} + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \sum_i \int_S (\overline{\mathbf{n}} \wedge \overline{\mathbb{T}}_j) \cdot (\overline{\mathbf{n}} \wedge \overline{\mathbb{T}}_i) dS \cdot \frac{\partial \overline{\mathbb{E}}_i(t)}{\partial t} + \sum_i \int_V \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \mu^{-1} \cdot \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{T}}_i dV \cdot \overline{\mathbb{E}}_i(t) = 0$$

Eq. III-45

L'intégration des équations est ainsi effectuée seulement avec les fonctions tests et les propriétés connues des matériaux ( $\varepsilon, \mu$ ), ce qui permet d'écrire le système comme un produit entre des matrices connues et un vecteur inconnu  $[\overline{\mathbb{E}}(t)]$  :

$$\overline{A} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\overline{\mathbb{E}}(t)] + \overline{B} \frac{\partial}{\partial t} [\overline{\mathbb{E}}(t)] + \overline{C} [\overline{\mathbb{E}}(t)] = [f] \quad \text{Eq. III-46}$$

Où le vecteur  $[f]$  contient les conditions aux limites. Les matrices  $\overline{A}$ ,  $\overline{B}$  et  $\overline{C}$  sont obtenues en intégrant les équations sur les éléments volumiques et surfaciques avec la méthode de Gauss :

$$A_{ij} = \int_V \varepsilon \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \overline{\mathbb{T}}_i dV \quad \text{Eq. III-47a}$$

$$B_{ij} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \int_S (\overline{\mathbf{n}} \wedge \overline{\mathbb{T}}_j) \cdot (\overline{\mathbf{n}} \wedge \overline{\mathbb{T}}_i) dS \quad \text{Eq. III-47b}$$

$$C_{ij} = \int_V \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{T}}_j \cdot \mu^{-1} \cdot \overline{\text{rot}} \overline{\mathbb{T}}_i dV \quad \text{Eq. III-47c}$$

L'Eq. III-46 est discrétisée temporellement, de manière similaire à la méthode FDTD. En itérant les équations, on peut donc obtenir la valeur du champ électrique à l'instant  $t + \Delta t$ . Pour chaque étape temporelle, le système sera résolu. Comme pour la méthode de FDTD, on peut utiliser la dépendance en temps pour exciter un spectre large de longueurs d'onde. Il faut alors prendre en compte la dépendance de la susceptibilité diélectrique (*i.e.* des indices optiques) du matériau avec la pulsation : un produit de convolution (Eq. III-38) sera calculé pour chaque étape itérative. Cette méthode souffre de la même faiblesse concernant l'ajustement précis des indices optiques que la méthode FDTD.

L'Eq. III-46 peut aussi être utilisée pour déduire les formulations fréquentielles. En effet, si on se place en régime sinusoïdal permanent (Eq. III-2), les dérivées par rapport au temps se réduisent donc à un produit  $j\omega$  ; le système s'écrit alors :

$$\overline{M} [E] = [f] \quad \text{Eq. III-48}$$

$$\text{Où } \overline{M} = -\omega^2 \overline{A} + j\omega \overline{B} + \overline{C}$$

Les valeurs du vecteur  $[E]$  (resp.  $[f]$ ) correspondent à la valeur du champ électrique (resp. les conditions aux limites) pour chaque point de maillage. La matrice  $\overline{M}$  contient les effets physiques qui sont appliqués au champ électrique. Pour obtenir le champ électrique en tout point du maillage, le système est inversé : une inversion et un produit de matrices sont donc nécessaires :

$$[E] = \overline{M}^{-1} [f] \quad \text{Eq. III-49}$$

De plus, la matrice  $\overline{M}$  est une matrice creuse (elle contient beaucoup de zéros) et les termes non-nuls se répartissent autour de sa diagonale. Ainsi, même si cette matrice est de grande taille (nombre de points du maillage), elle est relativement rapide à inverser.

Pour conclure, les éléments finis peuvent être utilisés pour modéliser la propagation de la lumière et permettent d'utiliser un maillage adaptatif permettant de diminuer la taille des éléments calculés. L'effort de simulation majeur consiste en l'inversion de la matrice  $\overline{M}$ . Enfin, il est possible d'utiliser la dépendance en temps pour simuler un large spectre en une seule simulation.

### III - 4.3. Les méthodes de cascade de couches (TMM et RCWA)

Dans les parties précédentes, nous avons décrit deux des quatre méthodes de simulation optiques les plus employées pour simuler les réseaux de nanofils. Dans cette partie, nous allons nous attarder sur les méthodes de RCWA (pour *rigorous coupled wave analysis*, en anglais) et de TMM (pour *transfer matrix method*) qui sont des méthodes modales et fréquentielles. Dans le cadre de ces méthodes, la structure est discrétisée selon l'axe de propagation  $z$ , et forme plusieurs sections dont on considère les propriétés (*i.e.* indices optiques) indépendantes de  $z$  pour pouvoir en déterminer les modes de propagation. La propagation de la lumière sera donc traitée avec une dépendance du type  $e^{i\beta z}$  ( $\beta$  est la constante de propagation d'un mode ou de l'onde plane considérée).

Dans chaque section, on résout ensuite les équations fréquentielles de Maxwell (Eq. III-8) que l'on peut développer comme :

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -j\omega\mu H_x \quad \text{Eq. III-50a}$$

$$-\frac{\partial E_z}{\partial x} + \frac{\partial E_x}{\partial z} = -j\omega\mu H_y \quad \text{Eq. III-50b}$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -j\omega\mu H_z \quad \text{Eq. III-50c}$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = j\omega\varepsilon E_x \quad \text{Eq. III-51a}$$

$$-\frac{\partial H_z}{\partial x} + \frac{\partial H_x}{\partial z} = j\omega\varepsilon E_y \quad \text{Eq. III-51b}$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = j\omega\varepsilon E_z \quad \text{Eq. III-51c}$$

Dans les deux parties qui vont suivre, nous exposerons brièvement le principe de fonctionnement des méthodes TMM et RCWA et nous dégagerons les différences et points communs qui existent entre ces deux méthodes.

#### III - 4.3.1. TMM

La méthode TMM voit le jour dans les années 1950 avec les travaux d'Abeles [Abeles50]. Cette méthode permettait à l'origine de traiter la propagation de la lumière dans des couches planaires. La réflexion et la transmission de la lumière d'une structure plane peuvent ainsi être déterminées. La méthode a été récemment étendue pour étudier d'autres types de structures comme les réseaux de diffraction. Nous

allons, dans un premier temps, détailler le principe de la méthode historique des années 1950 avant de décrire les améliorations effectuées qui permettent de simuler les réseaux périodiques.

**III- 4.3.1.1. Milieu homogène et infini dans les directions x et y**

Dans le cadre de la méthode TMM, les champs électriques et magnétiques sont donnés par des ondes planes (Eq. III-14) progressives (se propageant selon la direction z avec  $k_z = \beta$ ) et régressives (se propageant selon la direction  $-z$  avec  $k_z = -\beta$ ) :

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}^+(x, y) \exp(-j\beta z) + \vec{E}^-(x, y) \exp(j\beta z) \tag{Eq. III-52a}$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}^+(x, y) \exp(-j\beta z) + \vec{H}^-(x, y) \exp(j\beta z) \tag{Eq. III-52b}$$

Où  $\vec{E}^{+,-}(x, y)$  et  $\vec{H}^{+,-}(x, y)$  sont décrits par des ondes planes :

$$\vec{E}^{+,-}(x, y) = \vec{E}_0^{+,-} \exp(jk_x x + jk_y y) \tag{Eq. III-53a}$$

$$\vec{H}^{+,-}(x, y) = \vec{H}_0^{+,-} \exp(jk_x x + jk_y y) \tag{Eq. III-53b}$$

Avec  $k_x$  et  $k_y$  les vecteurs d'onde associés à la propagation de l'onde plane dans les directions x et y, respectivement.

Un schéma de principe montrant les ondes progressives et régressives est reporté sur la Fig. III-17. Afin de calculer numériquement la propagation de la lumière, on range l'intensité des champs électrique ( $E_0$ ) et magnétique ( $H_0$ ) dans un vecteur. En écrivant l'expression de l'intensité des champs électriques et magnétiques après propagation de la lumière dans la section  $i$ , on peut écrire le système de matrice suivant :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix}_i = \bar{T}_i \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix}_{i+1} \tag{Eq. III-54}$$

Où  $\bar{T}_i$  est la matrice de transfert de la couche  $i$ .

Un simple produit de matrice permet ensuite d'exprimer les champs en entrée et en sortie de la structure simulée :

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix}_1 = \prod_{i=1}^{N-1} \bar{T}_i \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix}_N \tag{Eq. III-55}$$

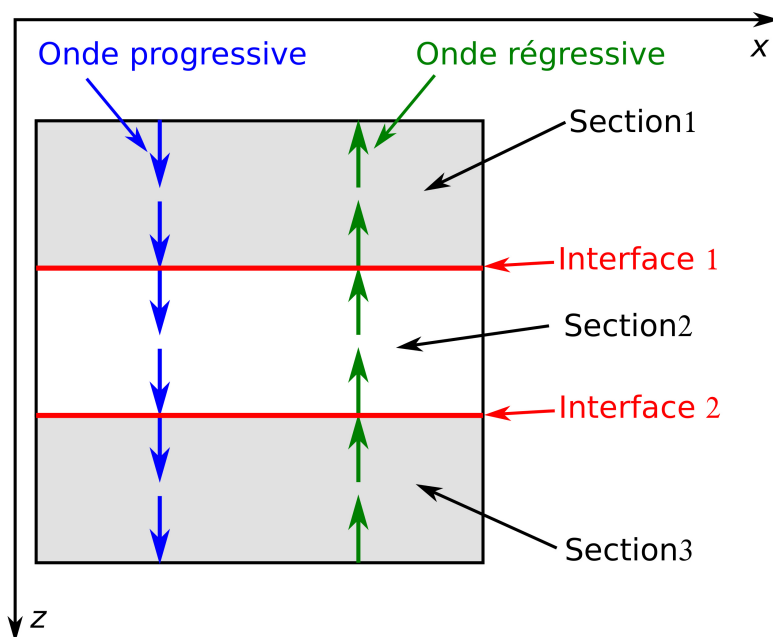


Fig. III-17 : Découpage de la structure en sections.

### III- 4.3.1.2. Réseaux de diffractions

La méthode TMM a également été utilisée, plus récemment, pour simuler des réseaux de nanofils. Pour cela, des ondes de Bloch (une onde plane multipliée par une fonction périodique) sont utilisées [Whittaker99; Li03]. Par souci de simplicité, on ne donne les expressions que du champ électrique, celles du champ magnétique sont similaires :

$$\vec{E}^{+,-}(x, y) = \vec{u}_k^{+,-}(x, y) \exp(jk_x x + jk_y y) \quad \text{Eq. III-56}$$

Avec  $\vec{u}_k^{+,-}(x, y)$  une fonction qui est de même périodicité que le réseau. Elle peut donc être décomposée en série de Fourier :

$$\vec{u}_k^{+,-}(x, y) = \sum_{a_x, b_x} \vec{u}_{ka_x, a_y}^{+,-} \exp(ja_x \nu_x x + ja_y \nu_y y) \quad \text{Eq. III-57}$$

Où  $a_x$  et  $a_y$  sont des indices.  $\nu_x$  et  $\nu_y$  sont les fréquences spatiales reliées aux périodes spatiales de répétition du motif  $T_x$  et  $T_y$  (voir Fig. III-18) :

$$\nu_x = \frac{2\pi}{T_x} \quad \text{Eq. III-58a}$$

$$\nu_y = \frac{2\pi}{T_y} \quad \text{Eq. III-58b}$$

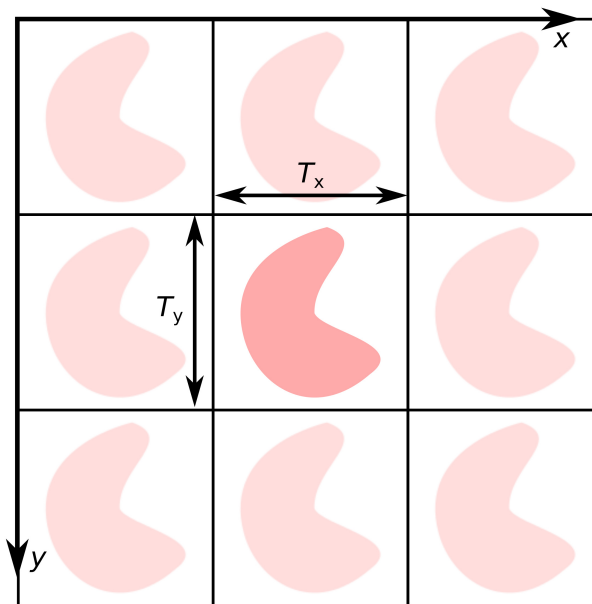


Fig. III-18 : Simulation d'une structure périodique.

En injectant l'Eq. III-57 dans l'Eq. III-56, on obtient l'expression des fonctions utilisées pour représenter les champs électriques et magnétiques lors de la résolution des équations de Maxwell :

$$\vec{E}^{+,-}(x, y) = \sum_{a_x, b_x} \vec{u}_{ka_x, a_y}^{+,-} \exp(jk_x x + jk_y y) \exp(ja_x \nu_x x + ja_y \nu_y y) \quad \text{Eq. III-59}$$

On obtient alors une série de Fourier multipliée par  $\exp(jk_x x + jk_y y)$ . Notons que  $k_x$  et  $k_y$  sont fixés au début de la simulation et modélisent la projection du vecteur d'onde incident sur les axes  $x$  et  $y$ . En d'autres termes, ils modélisent l'angle d'incidence. Notons également que dans le cas de la formulation de la méthode TMM pour des réseaux de diffraction, les couches ne sont pas assemblées avec des matrices de transfert,  $\bar{T}_i$  mais avec des matrices  $\bar{S}$  de diffusion (*scattering*, en anglais) pour des raisons de convergence.

### III - 4.3.2. RCWA

La méthode RCWA qui permet de simuler des structures périodiques (voir Fig. III-18), a vu le jour dans les années 1970 avec les travaux préliminaires de Nevière [Neviere73] et Knop [Knop78]. Moraram et Gaylord ont ensuite beaucoup développé cette méthode [Moharam81; Moharam82; Moharam83] pour finalement obtenir la formulation utilisée actuellement [Moharam95; Li97], qui sera détaillée dans la section III - 4.4.

La propagation de la lumière dans chaque couche homogène est traitée de manière analytique (Eq. III-52) en considérant une combinaison linéaire de modes propres du système. Le déphasage selon la direction  $z$  sera donné par des constantes de propagations  $\beta_i$  :

$$\vec{E}(x, y, z) = \sum_i \vec{E}_i(x, y) \exp(j\beta_i z) \quad \text{Eq. III-60a}$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \sum_i \vec{H}_i(x, y) \exp(j\beta_i z) \quad \text{Eq. III-60b}$$

Pour les modes régressifs, on ajoutera un signe négatif devant  $\beta_i$  (voir Eq. III-52). Les champs électriques et magnétiques étant périodiques, on les décompose, dans chaque couche, par des séries de Fourier du type :

$$\vec{E}(x, y) = \sum_{\alpha_x, \alpha_y} \vec{E}_{0\alpha_x, \alpha_y} \exp(j\alpha_x v_x x + j\alpha_y v_y y) \quad \text{Eq. III-61}$$

La série de Fourier permet de décrire les fonctions périodiques par une somme infinie de termes  $\alpha_x$  et  $\alpha_y$ . En pratique, cette somme est tronquée jusqu'à un certain nombre de termes (nombre d'harmoniques). Avec suffisamment de termes, la série de Fourier donne une très bonne approximation des fonctions périodiques (champs électriques, magnétiques et indices optiques). Ainsi, pour obtenir une bonne convergence avec cette méthode, seul le nombre d'harmoniques doit être ajusté, rendant cette méthode beaucoup plus facile à utiliser que la méthode FDTD qui possède 3 grandeurs d'ajustement (le temps de simulation, la taille du maillage et la réflexion des PML).

Notons que Li [Li97] a traité le cas d'une lumière excitatrice avec un angle d'incidence quelconque. Dans ce cas, l'Eq. III-61 est multipliée par  $\exp(jk_x x + jk_y y)$ . Avec  $k_x$  et  $k_y$  la projection du vecteur d'onde dans le plan  $xy$ . On retrouve alors la même formulation que la méthode TMM développée pour simuler les réseaux de nanofils (Eq. III-59). Ainsi, la méthode TMM développée dans les années 2000 [Whittaker99; Li03] est équivalente à la méthode RCWA développée quelques années plus tôt [Li97].

Deux versions de la méthode RCWA ont été utilisées. La première version (RCWA-UNIBO) a été développée par Igor Semenikhin de l'université de Moscou [Semenikhin10; Semenikhin12]. Elle a principalement été employée par Mauro Zanucoli pour simuler des réseaux de nanofils de c-Si/a-Si, lors d'une collaboration entre l'IMEP-LAHC et l'université de Bologne. La deuxième implémentation (RCWA-IMEP) a été développée par Davide Bucci à l'IMEP-LAHC [Bucci10; Bucci12]. Ces deux logiciels possèdent, malgré tout, quelques différences. La convention prise pour la propagation de la lumière dans les couches est notamment différente comme nous le verrons dans la partie III - 5.2. Ainsi, lorsque l'épaisseur des couches est trop importante, le logiciel développé à Moscou les subdivise en plusieurs couches pour éviter de faire diverger la méthode.

## III - 4.4. Choix de la méthode utilisée

Dans les parties précédentes, nous avons décrit les quatre méthodes les plus utilisées pour simuler les réseaux de nanofils. On résume leurs caractéristiques dans le Tab. III-1. A cause du maillage fin nécessaire pour les méthodes FDTD et FEM, la taille des éléments considérés est importante, ce qui engendre un temps de calcul long (2-3 jours pour les réseaux de nanofils pour la méthode FDTD). L'avantage de ces méthodes réside en l'exploitation de leur aspect temporel qui permet de réaliser un spectre complet en une seule simulation. Cependant, comme nous l'avons vu, il est difficile d'ajuster précisément les indices optiques (ou susceptibilité diélectrique), ce qui rend cette méthode difficilement employable pour les réseaux de nanofils. La méthode modale et fréquentielle RCWA (ou TMM) permet d'utiliser les séries de



Fourier pour diminuer la taille des matrices considérés. Cela rend cette méthode rapide comme nous le verrons dans la partie III - 6. De plus, un seul paramètre doit être ajusté pour obtenir la convergence de la méthode (le nombre d'harmonique) contre 3 pour la méthode FDTD, par exemple. Ainsi, nous choisissons cette méthode pour simuler nos réseaux de nanofils. Dans la partie suivante, nous allons donc décrire les détails mathématiques de cette méthode.

	FDTD	FEM	RCWA/TMM
Type de méthode	Temporelle	Temporelle ou fréquentielle	Fréquentielle
Principe	Discrétisation des équations	Intégration des équations	Résolution avec des séries de Fourier
Paramètres de convergence	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de temps et d'espace</li> <li>• temps total</li> <li>• réflexion des PMLs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taille et forme du maillage</li> <li>• Pas de temps pour méthode temporelle</li> </ul>	Nombre d'harmoniques
Avantages	L'exploitation de l'aspect temporel de la méthode permet d'obtenir un spectre en une seule simulation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Maillage adaptatif</li> <li>• Possibilité d'exploiter l'aspect temporel de la méthode pour obtenir un spectre en une seule simulation.</li> </ul>	Rapide pour les réseaux de diffraction
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le maillage doit être fin pour bien approximer les équations de Maxwell et la forme circulaire des nanofils</li> <li>• Utilisation de PML pour éviter que la lumière revienne exciter la structure</li> <li>• L'ajustement des paramètres expérimentaux est difficile lors de la simulation d'un spectre en une seule simulation.</li> </ul>	L'ajustement des paramètres expérimentaux est difficile lors de la simulation d'un spectre en une seule simulation.	Calculs monochromatiques

Tab. III-1 : Résumé des différentes méthodes numériques décrites dans cette thèse.

### III - 5. Détails mathématiques pour la RCWA

Dans cette partie, nous allons décrire plus en détail la méthode RCWA retenue pour simuler nos réseaux de nanofils. Durant ce travail de thèse, j'ai pu participer au développement du logiciel présent à l'IMEP-LAHC pour le rendre plus efficace pour la simulation de réseaux tridimensionnels de nanofils. Dans ce qui suit, nous décrirons donc, le fonctionnement du logiciel en nous focalisant sur les différents développements effectués durant cette thèse. Nous nous restreindrons au cas d'une lumière excitatrice en incidence normale (i.e.  $k_x = k_y = 0$ ).

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cadre de la méthode RCWA, la structure à simuler est tout d'abord découpée en différentes sections ayant un profil d'indices optiques dans le plan  $(x,y)$  indépendant de  $z$ . La Fig. III-19 montre le découpage réalisé dans le cas d'un réseau de nanofils. Dans les

parties qui vont suivre, on décrira d'abord le traitement effectué dans chaque section puis l'assemblage de ces dernières permettant d'obtenir les champs électrique et magnétique de la structure totale. Ces champs électriques et magnétiques seront ensuite utilisés pour calculer la puissance absorbée dans la structure afin d'optimiser l'absorption des nanofils (voir chapitre IV).

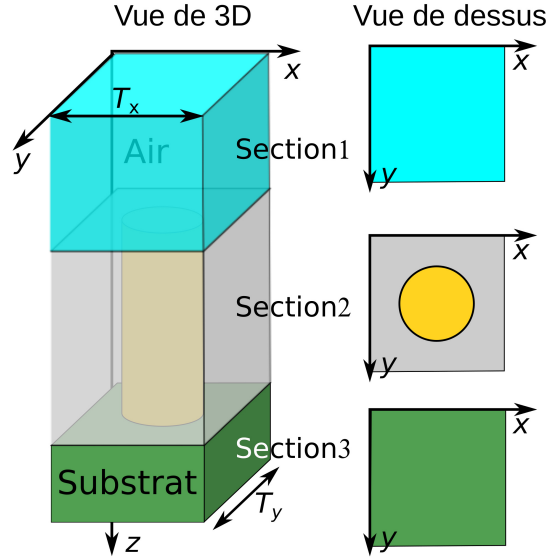


Fig. III-19 : Motif de nanofil utilisé pour la simulation RCWA.

### III - 5.1. Calcul dans une section

#### III - 5.1.1. Formulation mathématique du problème

On souhaite résoudre les équations de Maxwell (Eq. III-50 et Eq. III-51) dans le cas d'un motif répété avec la période  $T_x$  et  $T_y$  selon  $x$  et  $y$ , respectivement (voir Fig. III-19).

En remplaçant  $H_z$  (resp.  $E_z$ ) donné par l'Eq. III-50c (resp. Eq. III-51c) dans les équations Eq. III-51a et Eq. III-51b (resp. Eq. III-50a et Eq. III-50b), on obtient le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -j\omega\mu H_y + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{j\omega\epsilon} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \right] \quad \text{Eq. III-62a}$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = j\omega\mu H_x + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{1}{j\omega\epsilon} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \right] \quad \text{Eq. III-62b}$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = j\omega\epsilon E_y + \frac{\partial}{\partial x} \left[ -\frac{1}{j\omega\mu} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \right] \quad \text{Eq. III-63a}$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = -j\omega\epsilon E_x + \frac{\partial}{\partial y} \left[ -\frac{1}{j\omega\mu} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \right] \quad \text{Eq. III-63b}$$

La structure étudiée étant périodique, nous allons développer les champs électriques ( $E_x$ ,  $E_y$ ) et magnétiques ( $H_x$  et  $H_y$ ) ainsi que les grandeurs définissant la structure ( $\epsilon$ ,  $1/\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $1/\mu$ ) à l'aide de séries de Fourier. La série de Fourier d'une grandeur  $A(x, y, z)$  s'écrit :

$$A(x, y, z) = \sum_{a_x=-S_x}^{S_x} \sum_{a_y=-S_y}^{S_y} A_{a_x, a_y}(z) e^{j(a_x x + a_y y)} \quad \text{Eq. III-64}$$

Où  $A_{a_x, a_y}$  représente les coefficients de Fourier qui sont calculés à partir du motif que l'on souhaite répéter. La série de Fourier consiste en la description de la fonction  $A$  comme une somme de contributions

fréquentielles données par  $A_{ax,ay}$ . La méthode RCWA résout donc les équations dans l'espace de Fourier et manipule seulement les termes fréquentiels du type  $A_{ax,ay}$ . La série de Fourier (Eq. III-64) est tronquée jusqu'à un nombre de termes  $S_x$  (resp.  $S_y$ ) pour des fréquences spatiales positives et négatives selon  $x$  (resp.  $y$ ) pour pouvoir être calculée par un ordinateur : la somme est donc réalisée de  $-S_x$  à  $+S_x$  (resp.  $-S_y$  à  $+S_y$ ).

Comme on peut le voir dans les équations Eq. III-62 et Eq. III-63, deux types d'opérations sont réalisées : un produit entre deux grandeurs et des dérivées selon  $x$  ou  $y$ . Etant donné que la méthode RCWA résout les équations de Maxwell dans l'espace de Fourier, le produit entre deux grandeurs  $A$  et  $B$  dans le plan  $xy$  est effectué par un produit de convolution dans l'espace de Fourier. Pour des grandeurs discrètes telles que  $A_{ax,ay}$ , le produit de convolution s'écrit comme :

$$C = B \cdot A \Leftrightarrow C_{c_x, c_y} = \sum_{a_x} \sum_{a_y} B_{c_x - a_x, c_y - a_y} A_{a_x, a_y} \quad \text{Eq. III-65}$$

La dérivée d'une grandeur  $A$  (Eq. III-64) par rapport à  $x$  ou  $y$  donne dans l'espace de Fourier :

$$C = \frac{\partial A}{\partial x} = \sum_{a_x} \sum_{a_y} j a_x v_x A_{a_x, a_y} e^{j(a_x v_x x + a_y v_y y)} \Leftrightarrow C_{a_x, a_y} = j a_x v_x A_{a_x, a_y} \quad \text{Eq. III-66a}$$

$$C = \frac{\partial A}{\partial y} = \sum_{a_x} \sum_{a_y} j a_y v_y A_{a_x, a_y} e^{j(a_x v_x x + a_y v_y y)} \Leftrightarrow C_{a_x, a_y} = j a_y v_y A_{a_x, a_y} \quad \text{Eq. III-66b}$$

Avec ces trois opérations de bases, il est possible de réécrire les équations de Maxwell Eq. III-62 et Eq. III-63 pour une résolution dans l'espace de Fourier.

### III - 5.1.2. Formalisme en matrices compactes

#### III- 5.1.2.1. Vecteur des coefficients de Fourier

Afin de résoudre numériquement les équations de Maxwell dans l'espace de Fourier, les coefficients des champs électriques et magnétiques sont placés dans un vecteur  $[A]$  :

$$[A] = \begin{bmatrix} A_{-S_x, -S_y} \\ A_{-S_x+1, -S_y} \\ \dots \\ A_{+S_x, -S_y} \\ A_{-S_x, -S_y+1} \\ A_{-S_x+1, -S_y+1} \\ \dots \\ A_{+S_x, +S_y} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-67}$$

#### III- 5.1.2.2. Produit de convolution dans l'espace de Fourier

Le produit de convolution (*i.e.* Eq. III-65) s'écrit comme un produit entre une matrice de Toeplitz  $[[B]]$ , dont les éléments de chaque diagonale sont identiques et un vecteur formé avec les coefficients de Fourier (Eq. III-67) :

$$[C] = [[B]][A] \quad \text{Eq. III-68}$$





$$\bar{Y}_3 = \omega^2 \left[ \varepsilon \right] - \bar{K}_y \left[ \frac{1}{\mu} \right] \bar{K}_y \quad \text{Eq. III-75g}$$

$$\bar{Y}_4 = \bar{K}_y \left[ \frac{1}{\mu} \right] \bar{K}_x \quad \text{Eq. III-75h}$$

On remarque que la matrice possède des zéros. On peut donc le réduire en dérivant le système par rapport à  $z$  :

$$-\omega^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \begin{bmatrix} [E_x(z)] \\ [E_y(z)] \\ [H_x(z)] \\ [H_y(z)] \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} (\bar{XY}) & (0) \\ (0) & (\bar{YX}) \end{pmatrix} \begin{bmatrix} [E_x(z)] \\ [E_y(z)] \\ [H_x(z)] \\ [H_y(z)] \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-76}$$

$$\text{Avec } \bar{X} = \begin{pmatrix} \bar{X}_1 & \bar{X}_2 \\ \bar{X}_3 & \bar{X}_4 \end{pmatrix} \text{ et } \bar{Y} = \begin{pmatrix} \bar{Y}_1 & \bar{Y}_2 \\ \bar{Y}_3 & \bar{Y}_4 \end{pmatrix}$$

On obtient alors deux systèmes d'équations dans lesquels les champs électriques (resp. magnétiques) dépendent des champs électriques (resp. magnétiques). On a ainsi isolé deux systèmes qui sont indépendants l'un de l'autre. Comme on peut le voir avec l'Eq. III-74, si l'on connaît le champ électrique, on peut en déduire le champ magnétique en multipliant la matrice  $\bar{Y}$  par le champ électrique. Ainsi, par la suite, nous effectuerons tous les calculs avec les champs électriques : cela permet de diminuer la taille des matrices et ainsi d'augmenter la vitesse de calcul. Lorsque nous voudrions en déduire les champs magnétiques, nous utiliserons l'Eq. III-74.

Comme nous l'avons vu précédemment, les champs électriques et magnétiques se propageant dans la structure sont écrits comme une combinaison linéaire de modes (Eq. III-60). Pour un mode progressif, on peut écrire :

$$\begin{bmatrix} [E_x(z)] \\ [E_y(z)] \\ [H_x(z)] \\ [H_y(z)] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [E_x] \\ [E_y] \\ [H_x] \\ [H_y] \end{bmatrix} e^{-i\beta z} \quad \text{Eq. III-77}$$

En injectant cette équation dans l'Eq. III-76, on obtient l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\omega^2 \beta^2 \begin{bmatrix} [E_x] \\ [E_y] \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{XY} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} [E_x] \\ [E_y] \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-78}$$

Cette équation aux valeurs propres constitue l'élément de base de la méthode RCWA. Lorsqu'on diagonalise la matrice  $(\bar{XY})$ , on obtient une matrice  $\bar{W}$  contenant les vecteurs propres. Ils correspondent aux coefficients (*i.e.*  $A_{ax,ay}$ ) de la transformée de Fourier du champ  $\vec{E}_i(x,y)$  (Eq. III-60). En d'autres termes, un vecteur propre est constitué d'un ensemble de coefficients de Fourier qui décrivent une forme du champ  $\vec{E}_i(x,y)$ . Cette forme de champ est un mode propre du système. Ainsi, la méthode RCWA est adaptée pour décrire la propagation de la lumière dans la structure puisque le champ total de la structure provient d'une combinaison linéaire des modes propres de la structure (Eq. III-60).

Les valeurs propres quant à elles modélisent la dépendance du champ électrique avec la profondeur  $z$  ( $\omega\beta$ ). En d'autres termes, elles sont reliées aux constantes de propagation des modes propres qui peuvent être rangées dans une matrice diagonale  $\bar{\Lambda}$ . A partir de ces constantes de propagation, on extrait les indices effectifs des modes avec l'Eq. III-30.

Ces indices effectifs peuvent ensuite être utilisés pour trier les modes propres du système et étudier la contribution d'un mode propre en particulier (voir chapitre IV). En effet, comme nous l'avons vu dans la partie III - 3.6, des modes rayonnés (ou modes du réseau), des modes guidés ou des modes évanescents existent dans les réseaux de nanofils. Ces différents modes constituent donc l'ensemble des modes propres extraits de la méthode RCWA. Ils peuvent être représentés sur une cartographie de modes optiques (*i.e.* chaque point dans l'espace complexe  $\text{Re}[n_{\text{eff}}]$  en fonction de  $\text{Im}[n_{\text{eff}}]$  correspond à un mode propre du système). On reporte par exemple une cartographie de mode extraite pour un réseau de nanofils de c-Si sur la Fig. III-20.

En fonction de la valeur des indices effectifs, on détermine différentes zones :

- Lorsque  $n_{\text{nanofil}} > \text{Re}[n_{\text{eff}}] > n_1$ , et  $\text{Im}[n_{\text{eff}}] = 0$ , on obtient un mode purement guidé dans le nanofil. On étendra la dénomination de modes guidés aux cas où  $\text{Im}[n_{\text{eff}}] \neq 0$ .
- Lorsque  $n_1 > \text{Re}[n_{\text{eff}}] > 0$ , et  $\text{Im}[n_{\text{eff}}] = 0$ , on obtient un mode purement rayonné dans le réseau de nanofils (mode du réseau). On étendra la dénomination de modes rayonnés aux cas où  $\text{Im}[n_{\text{eff}}] \neq 0$ .
- Lorsque  $\text{Re}[n_{\text{eff}}] = 0$ , et  $\text{Im}[n_{\text{eff}}] \neq 0$ , on obtient un mode purement évanescents ou un mode se propageant purement dans le réseau de nanofils.

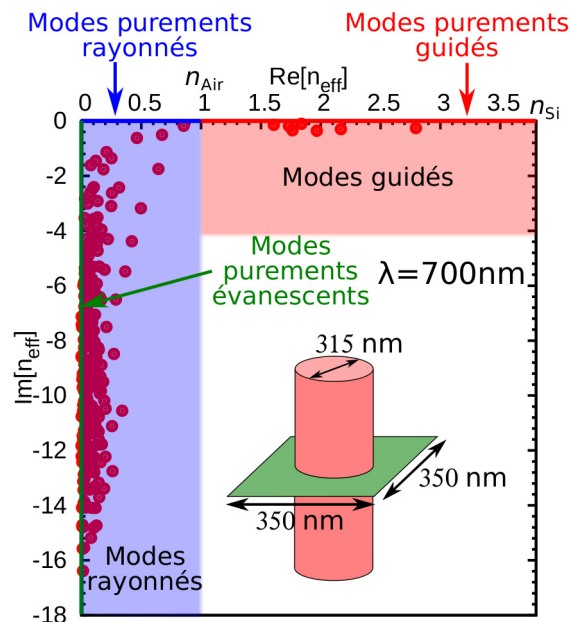


Fig. III-20 : Cartographie de l'ensemble des modes optiques de la nanofibre obtenus.

La contribution sur l'absorption de la lumière des différents modes propres qui propagent de l'énergie sera précisément donnée dans le chapitre IV. Notons que la propagation de la lumière est plus facile à écrire dans l'espace propre puisqu'elle est de type  $e^{i\beta z}$ . La matrice de vecteurs propres peut donc être utilisée pour faire un changement de base et ainsi passer de la représentation dans l'espace de Fourier à une représentation dans l'espace propre :

$$\overline{(XY)} = \overline{W\Lambda W}^{-1} \quad \text{Eq. III-79}$$

Pour résumer, le calcul se fait dans trois espaces : espace direct, espace de Fourier, espace propre. La Fig. III-21 résume le fonctionnement de la méthode dans ces différents espaces.

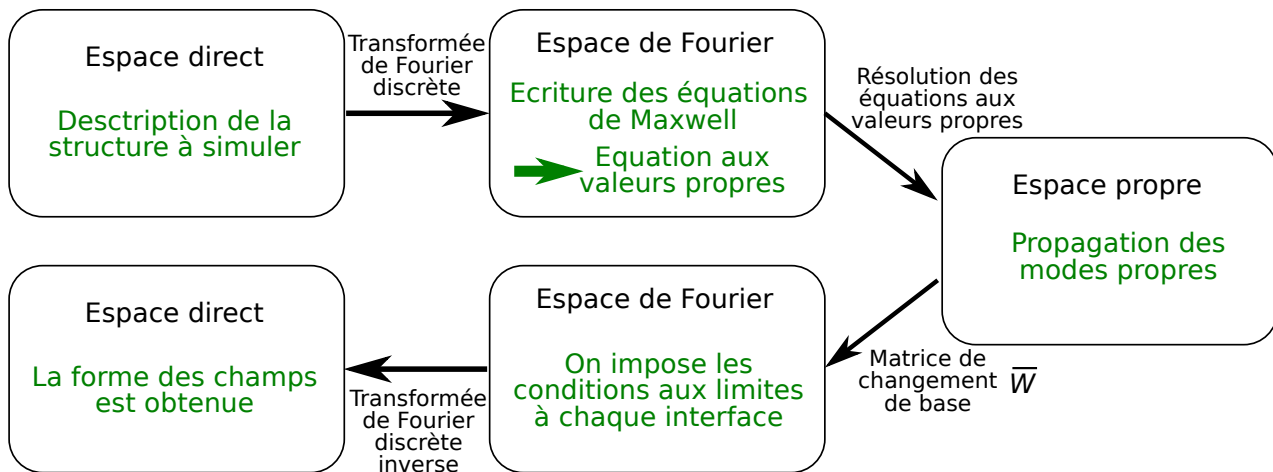


Fig. III-21 : Principe de calcul dans les différents espaces.

L'Eq. III-78 a été résolue par Moharam pour la première fois en 1995 [Moharam95]. Cette implémentation a été utilisée pour décrire la propagation de la lumière dans les réseaux de diffraction 2D : le réseau est infini selon  $y$  et est traité avec une série de Fourier 1D selon  $x$  et plusieurs sections selon l'axe de propagation  $z$  (Fig. III-22). Cette implémentation s'est révélée très rapide et nécessitant peu d'harmoniques pour modéliser la propagation de la lumière ayant un champ électrique exciteur selon  $y$  (*i.e.* parallèle à l'interface, voir Fig. III-22). Cependant, lorsque le champ électrique exciteur est orienté selon l'axe  $x$  (*i.e.* perpendiculaire à l'interface, voir Fig. III-22), la convergence de la méthode est relativement difficile à atteindre : les simulations nécessitent un grand nombre d'harmoniques et sont par conséquent très lentes. En 1996, deux équipes différentes [Lalanne96; Granet96] ont proposé une implémentation permettant d'améliorer grandement la convergence de la méthode RCWA lorsque le champ exciteur est perpendiculaire à l'interface. Par la suite, Li [Li96a] a analysé les effets des discontinuités sur les produits de séries de Fourier tronquées. Il a ensuite énoncé trois règles permettant d'expliquer la bonne convergence de la méthode RCWA pour deux cas commentés précédemment.

### III - 5.1.3. Règles de Li (1996)

Le problème de convergence observé par Li [Li96a] provient de la discontinuité de la permittivité diélectrique et des champs électriques à l'interface entre deux matériaux. Par exemple, à l'interface entre deux matériaux, le champ électrique polarisé parallèlement à l'interface entre les deux matériaux est continu et le champ de déplacement est discontinu. A l'inverse, le champ électrique polarisé perpendiculairement à l'interface entre les deux matériaux est discontinu mais le champ de déplacement électrique est continu (voir III - 3.3 et Fig. III-22). Afin d'écrire proprement les matrices de Toeplitz, il faut respecter les règles de Li [Li96a] pour l'écriture du produit de convolution entre la permittivité électrique et les composantes de champs électriques. Ces règles [Li96a; Schuster07] sont énoncées ci-dessous pour le champ de déplacement électrique ( $D_x(x)$ , Eq. III-4), en gardant à l'esprit que ces règles sont valables pour tout produit entre deux grandeurs :

$$D_x(x) = \varepsilon(x) \cdot E_x(x) \quad \text{Eq. III-80}$$

Lorsque  $\varepsilon(x)$  et  $E_x(x)$  ne sont pas tous deux discontinus à la même coordonnée  $x_0$ , le produit de convolution doit s'écrire comme :

$$[D_x] = [\varepsilon][E_x] \quad \text{Eq. III-81}$$

Cette règle sera donc utilisée pour le champ électrique polarisé parallèlement à l'interface entre les deux matériaux (voir Fig. III-22).

Lorsque  $\varepsilon(x)$  et  $E_x(x)$  sont tous deux discontinus à la même coordonnée  $x_0$ , mais que leur produit est continu à cette même coordonnée, il faut utiliser la règle inverse (Eq. III-82). Dans ce cas, on calcule  $1/\varepsilon(x)$ , puis sa transformée de Fourier. On range ensuite les coefficients de Fourier dans une matrice de Toeplitz



$[[1/\epsilon]]$  qu'on inverse :

$$[D_x] = \left[ \left[ \frac{1}{\epsilon} \right] \right]^{-1} [E_x] \tag{Eq. III-82}$$

Cette règle sera utilisée pour un champ électrique polarisé perpendiculairement à l'interface entre les deux matériaux (voir Fig. III-22)

Lorsque  $\epsilon(x)$  et  $E_x(x)$  ainsi que leur produit sont discontinus à la même coordonnée  $x_0$ , aucune écriture n'est possible pour modéliser fidèlement le produit entre  $\epsilon(x)$  et  $E_x(x)$ . Heureusement, ce cas de figure n'est pas physique et n'arrive donc jamais.

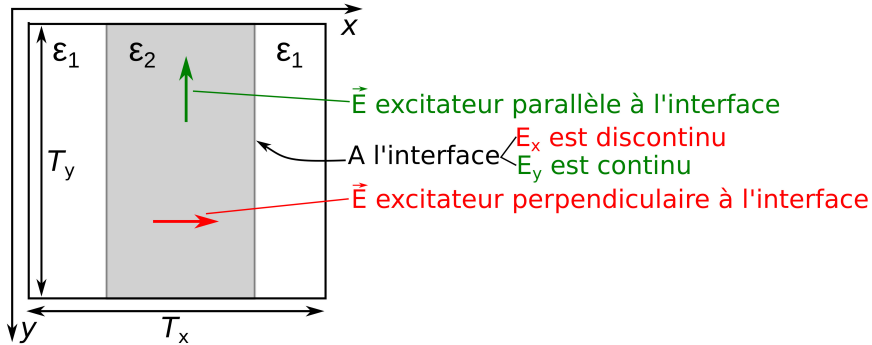


Fig. III-22 : Continuité des champs électriques avec deux polarisations différentes dans le cas d'un motif 1D.

En résumé, lorsqu'on satisfait les règles de Li, il est possible d'obtenir une formulation de la méthode RCWA qui converge efficacement lorsque le champ électrique excitateur est parallèle ou perpendiculaire à l'interface. Pour que les règles de Li soient toujours satisfaites, on utilise la formulation du champ normal qui est décrite dans la partie suivante.

### III - 5.1.4. Formulation du champ normal

Les formulations des années 1996 ont permis de résoudre le problème de convergence pour les deux types de polarisations. Cependant, dans le cas où la structure est périodique dans les deux directions  $x$  et  $y$ , les champs électriques ne peuvent pas être correctement modélisés avec cette approche puisqu'il existe toujours une interface pour laquelle les règles de Li ne sont pas respectées. Ce problème est illustré dans le cas d'une structure carrée sur la Fig. III-23a.

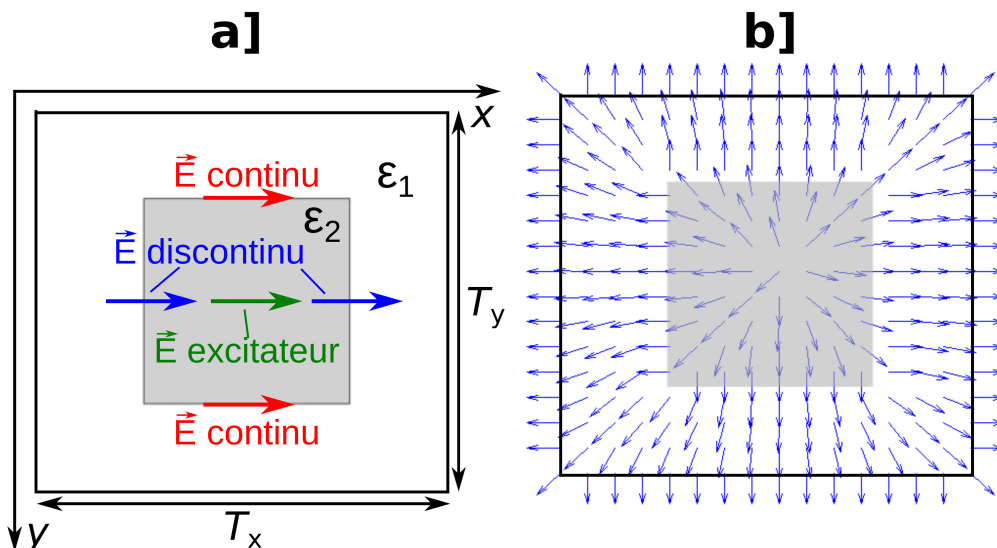


Fig. III-23 : (a) continuité des champs électriques pour un motif 2D, (b) exemple de champ normal.

En 2001, le problème d'écriture des règles de Li a été résolu en projetant les champs électriques sur un champ de vecteurs normaux ( $\vec{N}$ ) [Popov01; Schuster07]. Ce champ est de norme 1 et perpendiculaire aux interfaces. Durant ce travail de thèse, j'ai participé à l'implémentation du champ normal dans le logiciel RCWA de l'IMEP-LAHC qui a permis d'améliorer grandement la convergence de la méthode pour la simulation des réseaux de nanofils. Sur la Fig. III-23b, on donne un exemple de champ normal pour le cas d'une structure carrée. Dans la suite de cette partie, on décrit le formalisme utilisé pour l'implémentation du champ normal. On décompose d'abord le champ électrique en une contribution normale  $\vec{E}_N$  et une contribution tangentielle  $\vec{E}_T$  à l'interface, on obtient :

$$\vec{D}(x, y) = \varepsilon(x, y)\vec{E}(x, y) = \varepsilon(x, y)\vec{E}_T(x, y) + \varepsilon(x, y)\vec{E}_N(x, y) \quad \text{Eq. III-83}$$

Les matrices de Toeplitz associées à  $\varepsilon(x, y)$  multipliées par  $\vec{E}_T$  ou  $\vec{E}_N$  sont différentes, car elles doivent prendre en compte les règles de Li. On introduit donc  $\varepsilon_T$  et  $\varepsilon_N$  les permittivités diélectriques tangentielles et normales telles que  $\varepsilon_T = \varepsilon_N = \varepsilon$ . Leurs matrices de Toeplitz s'écrivent respectivement  $[[\varepsilon_T]] = [[\varepsilon]]$  et  $[[1/\varepsilon_N]]^{-1} = [[1/\varepsilon]]^{-1}$ . On décompose finalement le champ électrique en contributions normales et tangentielles grâce au champ de vecteurs  $\vec{N}$  :

$$\vec{E}_N(x, y) = \vec{N}(x, y) \cdot (\vec{N}(x, y) \cdot \vec{E}(x, y)) \quad \text{Eq. III-84a}$$

$$\vec{E}_T(x, y) = \vec{E}(x, y) - \vec{E}_N(x, y) \quad \text{Eq. III-84b}$$

Il vient donc :

$$\vec{D}(x, y) = \varepsilon_T(x, y)\vec{E}(x, y) - (\varepsilon_T(x, y) - \varepsilon_N(x, y))\vec{N}(x, y)(\vec{N}(x, y) \cdot \vec{E}(x, y)) \quad \text{Eq. III-85}$$

En combinant les Eq. III-84 et Eq. III-85, et les règles de Li, il vient :

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} [[\varepsilon]] - \Delta [[N_x N_x]] & -\Delta [[N_x N_y]] \\ -\Delta [[N_x N_y]] & [[\varepsilon]] - \Delta [[N_y N_y]] \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-86}$$

Avec  $\Delta = [[\varepsilon]] - [[1/\varepsilon]]^{-1}$ ,  $N_x$  et  $N_y$  correspondent aux composantes x et y du champ normal.

Il est intéressant de constater que l'on utilise, dans l'Eq. III-86, seulement le produit entre deux composantes du vecteur normal. Ainsi, le résultat sera inchangé si le champ de vecteurs normaux pointe vers l'intérieur ou vers l'extérieur de la structure, ce qui nous laisse un degré de liberté lors de la détermination du champ normal. Pour obtenir une bonne convergence, il faut que les produits de champs de vecteurs normaux ne varient pas trop brusquement à l'intérieur de chaque motif.

Dans le cadre de la simulation de structure cylindrique, comme les nanofils, deux configurations sont souvent employées dans la littérature [Schuster07] : des vecteurs pointant majoritairement dans une direction particulière (par exemple vers la droite sur la Fig. III-24a) ou un champ radial (Fig. III-24b). Cependant, ces deux configurations souffrent de désavantages qui diminuent la convergence : le champ de vecteur dirigé vers la droite fait apparaître des points de singularité où les règles de Li ne sont pas bien respectées et la structure radiale ne permet pas d'avoir un produit de champ normaux continu à l'interface entre deux motifs (*i.e.* au bout du volume de calcul). Pour pallier ce problème, nous avons utilisé le champ de vecteur normaux radial en imposant la continuité des produits de champs de vecteurs normaux à l'extrémité du motif (Fig. III-24c). Cette forme possède de plus une symétrie qui pourra être exploitée pour diminuer le temps de calcul (section III - 5.1.5).

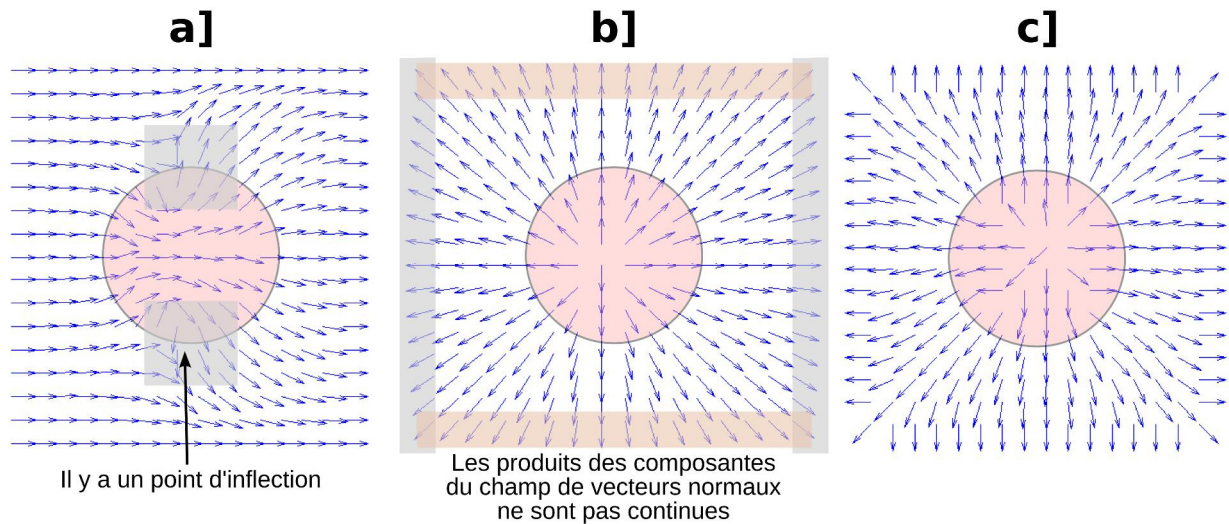


Fig. III-24 : Exemples de champ de vecteurs normaux. (a) champ vers la droite (b) champ radial (c) champ radial et perpendiculaire à la surface de calcul.

Afin de comparer la convergence obtenue avec ces trois différentes contributions, nous reportons sur la Fig. III-25, la réflectance et la transmittance obtenue pour un réseau de nanofils de c-Si sur un substrat d'AZO/verre. Nous avons choisi de reporter la convergence pour une longueur d'onde de 700 nm, car une forte résonance est présente et la convergence est donc plus difficile à atteindre. Comme on peut le voir, la configuration avec le champ de vecteurs normaux radial et perpendiculaire à l'extrémité du motif produit la meilleure convergence puisque l'oscillation autour de la valeur convergée est plus petite.

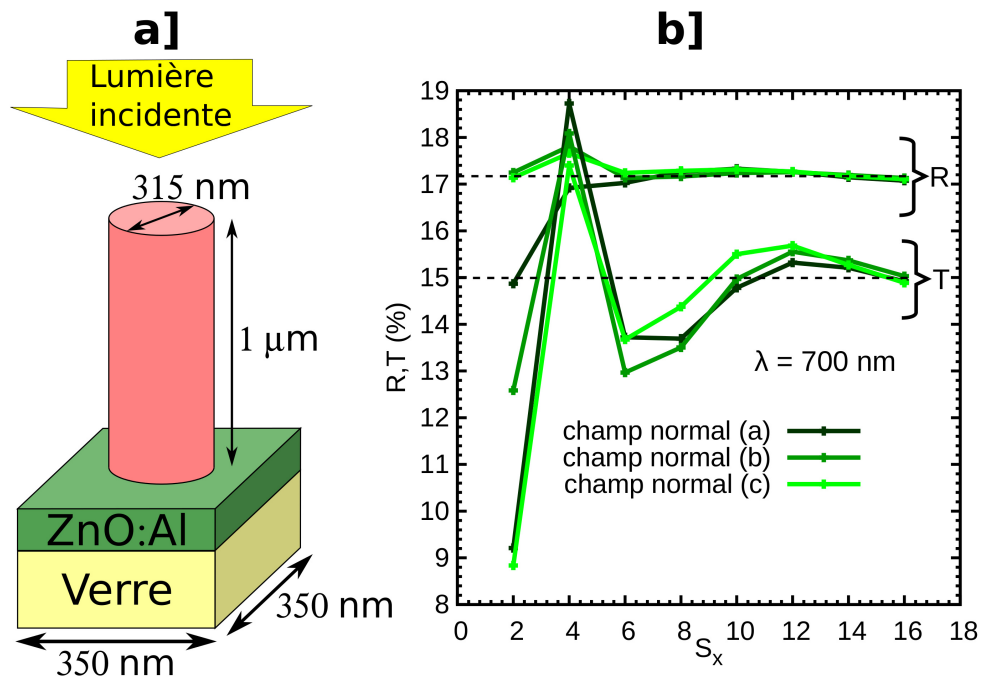


Fig. III-25 : Convergence obtenue pour un réseau de nanofils de silicium simulé à une longueur d'onde de 700 nm. (a) structure simulée (b) absorptance en fonction nombre d'harmoniques pour les différents cas de champ normal de la Fig. III-24.

Pour déterminer le champ de vecteurs normaux, nous avons utilisé l'algorithme développé par Rafler [Rafler08] qui est schématisé Fig. III-26. Cet algorithme comporte deux étapes importantes. Lors de la première étape, le champ de vecteurs normaux est initialisé à l'extrémité et au centre du motif (vecteurs noirs sur la Fig. III-26a). On découpe ensuite cette surface en 2 selon  $x$  et en 2 selon  $y$ . On obtient alors des carrés dont on connaît les vecteurs aux 4 sommets (carré gris sur la Fig. III-26a). On calcule les composantes du vecteur du centre de chaque carré en interpolant, grâce à l'Eq. III-87, les vecteurs des 4 coins ainsi que

les vecteurs normaux à l'interface entre deux matériaux (vecteurs verts). L'interpolation est également réalisée avec des carrés tournés de 45° : carré vert sur la Fig. III-26a. On réduit ensuite de la taille des carrés par un facteur 2 et l'on recommence l'étape précédente jusqu'à avoir obtenu toutes les valeurs. On prend soin, après chaque interpolation, de normaliser les vecteurs à 1.

$$N(x) = \sum_i \frac{N_i}{|x - x_i|^2}$$

Eq. III-87

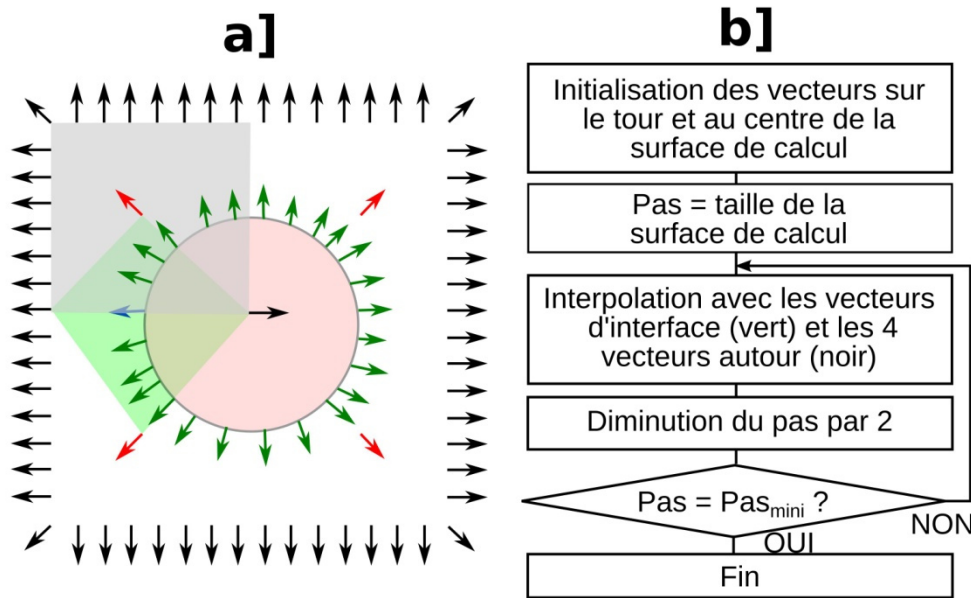


Fig. III-26 : Principe utilisé pour calculer le champ de vecteurs normaux. (a) schéma de principe, (b) algorithme.

### III - 5.1.5. Principe des symétries

En mettant à profit la symétrie du réseau de nanofils, on peut augmenter la rapidité de la méthode. Les symétries ont été implémentées tardivement en RCWA. Ainsi, l'implémentation des symétries combinée avec celle du champ normal date de 2010 [Bischoff10] (*i.e.* un an avant le début de cette thèse). Il a donc été nécessaire de les implémenter pour pouvoir effectuer des calculs rapides sur les réseaux de nanofils.

L'implémentation des symétries est basée sur l'utilisation de fonctions paires (notées avec l'exposant <sup>e</sup>) et impaires (notées avec l'exposant <sup>o</sup>). Afin de décrire leur implémentation, nous avons besoin de rappeler les 4 propriétés suivantes que nous écrivons pour une fonction dépendant de  $x$  :

1. La multiplication de deux fonctions de même parité donne une fonction paire :

$$C^e = A^e B^e$$

Eq. III-88a

$$C^o = A^o B^o$$

Eq. III-88b

2. La multiplication d'une fonction paire par une fonction impaire donne une fonction impaire :

$$C^o = A^o B^e$$

Eq. III-89a

$$C^e = A^o B^o$$

Eq. III-89b

3. La dérivée d'une fonction paire est une fonction impaire et vice-versa :

$$C^o = \frac{\partial}{\partial x} A^e$$

Eq. III-90a

$$C^e = \frac{\partial}{\partial x} A^o$$

Eq. III-90b

4. La transformée de Fourier d'une fonction paire (resp. impaire) est une fonction paire (resp. impaire) :

$$A_{ax}^e = A_{-ax}^e \quad \text{Eq. III-91a}$$

$$A_{ax}^o = -A_{-ax}^o \quad \text{Eq. III-91b}$$

Lorsque la structure (*i.e.* la permittivité) est symétrique, on peut la décrire avec des fonctions paires : on peut donc utiliser seulement la moitié des termes de Fourier (voir propriété 4 et Eq. III-92). On ne stockera ainsi que les termes avec des harmoniques positives, ce qui permet de diminuer la taille des matrices et donc le temps de calcul. En effet, lorsqu'on utilise les symétries selon les axes  $x$  et  $y$ , on réduit la taille des matrices par un facteur 4 (*i.e.* deux fois moins de termes de Fourier selon  $x$  et deux fois moins selon  $y$ ). Comme le calcul de recherche de valeurs propres est, par exemple, un problème dont le temps est proportionnel à  $N^3$ , avec  $N$  la taille de la matrice, cette implémentation permet de réduire considérablement le temps de calcul.

Dans les équations de Maxwell (Eq. III-62 et Eq. III-63),  $\varepsilon$  et  $\mu$  sont des fonction paires. Ainsi, d'après les deux premières propriétés énoncées,  $E_x$  et  $H_y$  (ou  $H_x$  et  $E_y$ ) sont de même parités. De plus, une relation de dérivée par rapport à  $x$  et  $y$  existe entre  $E_x$  et  $H_x$  (ou  $E_y$  et  $H_y$ ). Ainsi, avec la propriété 3, on en déduit que  $E_x$  et  $H_x$  (ou  $E_y$  et  $H_y$ ) sont de même parité. Cela montre que si  $E_x$  est paire,  $E_y$  est nécessairement impaire et vice-versa. On est donc obligé d'utiliser des fonctions paires et également des fonctions impaires (Eq. III-92). La plus grosse partie du travail consiste donc à gérer les cas particuliers de multiplications de fonctions paires et/ou impaires. C'est-à-dire de réécrire correctement les matrices de dérivée et de Toeplitz associées.

$$A^{e,o}(x, z) = \sum_{a_x=-S_x}^{S_x} A_{a_x}(z) e^{j a_x \nu_x x} = A_0 + \sum_{a_x=1}^{S_x} A_{a_x}(z) \begin{bmatrix} e^{j a_x \nu_x x} & + \\ & - e^{-j a_x \nu_x x} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-92}$$

Les matrices de dérivée sont similaires au cas non-symétrique avec les coefficients allant de 0 à  $S_x$  (ou  $S_y$ ) sur la diagonale. Le cas du produit de convolution constitue le principal changement à implémenter. Pour des fonctions paires et impaires, l'Eq. III-65 devient :

$$C_{c_x} = \sum_{a_x=-S_x}^{S_x} B_{c_x-a_x} A_{a_x}^{e,o} = \begin{cases} C_j = B_j A_0^{e,o} + \sum_{a_x=1}^{S_x} \begin{pmatrix} B_{j-a_x} & + \\ & B_{j+a_x} \end{pmatrix} A_{a_x}^{e,o} & \forall j \in [1; S_x] \\ C_j = B_j A_0^{e,o} + \sum_{a_x=1}^{S_x} \begin{pmatrix} B_{j-a_x} & + \\ & B_{j+a_x} \end{pmatrix} A_{a_x}^{e,o} & \forall j \in [-S_x; 1] \\ C_0 = B_0 A_0^{e,o} + \sum_{a_x=1}^{S_x} \begin{pmatrix} B_{-a_x} & + \\ & B_{a_x} \end{pmatrix} A_{a_x}^{e,o} \end{cases} \quad \text{Eq. III-93}$$

Dans cette expression, on ajoute (signe +) les termes dans les parenthèses lorsque  $A^e$  est paire. Sinon on les soustrait (signe -) lorsque  $A^o$  est impaire.

Afin d'adapter cette expression aux différents cas résumés dans le Tab. III-2, nous utilisons les propriétés rappelées ci-dessus.

A	B	C	Relations sur les harmoniques de C	Expression pour C
paire	paire	paire	$C_j^e = C_{-j}^e$	$C_{c_x}^e = \begin{cases} C_j^e = B_j^e A_0^e + \sum_{a_x=1}^{S_x} (B_{ j-a_x }^e + B_{j+a_x}^e) A_{a_x}^e & \forall j \neq 0 \\ C_0^e = B_0^e A_0^e + 2 \sum_{a_x=1}^{S_x} B_{a_x}^e A_{a_x}^e \end{cases}$
paire	Im-paire	Im-paire	$C_j^o = -C_{-j}^o$	$C_{c_x}^o = \begin{cases} C_j^o = B_j^o A_0^o + \sum_{\substack{a_x=1 \\ a_x \leq j}}^{S_x} (B_{ j-a_x }^o + B_{j+a_x}^o) A_{a_x}^o + \sum_{\substack{a_x=1 \\ a_x > j}}^{S_x} (-B_{ j-a_x }^o + B_{j+a_x}^o) A_{a_x}^o & \forall j \neq 0 \\ C_0^o = B_0^o A_0^o \end{cases}$
Im-paire	paire	Im-paire	$C_j^o = -C_{-j}^o$	$C_{c_x}^o = \begin{cases} C_j^o = \sum_{a_x=1}^{S_x} (B_{ j-a_x }^o - B_{j+a_x}^o) A_{a_x}^o & \forall j \neq 0 \\ C_0^o = B_0^o A_0^o \end{cases}$ <p>Vrai si et seulement si <math>A_0 = 0</math></p>
Im-paire	Im-paire	paire	$C_j^e = C_{-j}^e$	$C_{c_x}^e = \begin{cases} C_j^e = \sum_{\substack{a_x=1 \\ a_x \leq j}}^{S_x} (B_{ j-a_x }^o - B_{j+a_x}^o) A_{a_x}^o + \sum_{\substack{a_x=1 \\ a_x > j}}^{S_x} (-B_{ j-a_x }^o - B_{j+a_x}^o) A_{a_x}^o & \forall j \neq 0 \\ C_0^e = B_0^o A_0^o - 2 \sum_{a_x=1}^{S_x} (B_{a_x}^o) A_{a_x}^o \end{cases}$ <p>Vrai si et seulement si <math>A_0 = 0</math></p>

Tab. III-2 : Ecriture du produit de convolution dans le cas de l'implémentation des symétries

Les expressions reportées dans le Tab. III-2 peuvent être généralisées au cas 2D que nous souhaitons traiter. Cependant, ces expressions deviennent très lourdes. Nous avons donc décidé d'utiliser le formalisme matriciel pour les écrire plus facilement. En effet, on peut constater que la matrice de Toeplitz 2D (Eq. III-69) est une matrice de Toeplitz dont les éléments sont eux aussi des matrices de Toeplitz 1D formées avec les coefficients de Fourier de la série pour l'axe  $x$  et une harmonique fixée  $i$  (pour l'axe  $y$ ) (voir l'Eq. III-69). La première étape de l'algorithme consiste donc à écrire des matrices de Toeplitz 1D en utilisant des scalaires pour former des matrices  $\begin{bmatrix} 1D \\ B_i \end{bmatrix}$  (voir Eq. III-69) puis d'écrire une matrice de Toeplitz 2D en rangeant ces matrices de Toeplitz 1D. Chacune de ces deux étapes doit être réalisée indépendamment et doit permettre de traiter les trois cas possibles : champ pair, impair ou non symétrique pour les directions  $x$  et  $y$  prises séparément. Cette approche est différente de celle utilisée dans la littérature [Bischoff10] où tous les cas particuliers sont développés.

On remarque que chacune des expressions de la fonction  $C$  du Tab. III-2 fait intervenir deux types de sommes que nous allons appeler  $\Sigma^+$  et  $\Sigma^-$ .

$$\Sigma_j^- = \sum_{a_x=1}^{S_x} B_{|j-a_x|} A_{a_x}^{e,o} \quad \text{Eq. III-94a}$$

$$\Sigma_j^+ = \sum_{a_x=1}^{S_x} B_{j+a_x} A_{a_x}^{e,o} \quad \text{Eq. III-94b}$$

Ces dernières sont ensuite ajoutées ou retranchées pour former les expressions du Tab. III-2. On utilise l'algorithme suivant :

On crée les matrices de Toeplitz 1D  $\left[ \left[ \Sigma_i^+ \right] \right]$  et  $\left[ \left[ \Sigma_i^- \right] \right]$ , en réalisant la somme sur  $j$  (harmonique  $x$ ). On ajoute ou retranche ces deux matrices de Toeplitz, suivant les cas donnés par Tab. III-2, pour former une matrice de Toeplitz 1D  $\left[ \left[ B_i \right]_{\pm/\mp}^{e/o} \right]$ . On recommence cette opération pour chaque harmonique selon  $y$  (indice  $i$ ) et l'on obtient ainsi  $2S_y+1$  matrices. Le signe  $\pm/\mp$  de la notation  $\left[ \left[ B_i \right]_{\pm/\mp}^{e/o} \right]$  réfère à l'ajout ou la soustraction des matrices  $\left[ \left[ \Sigma_i^+ \right] \right]$  et  $\left[ \left[ \Sigma_i^- \right] \right]$  (Tab. III-2). Ce signe est relié à la parité de la fonction  $A$  (+ lorsque  $A$  est paire et - lorsqu'elle est impaire). Les exposants  $e/o$  quant à eux, expriment la parité de la fonction  $B$ .

On forme ensuite les matrices de Toeplitz 2D avec des sommes  $\left[ \left[ \Sigma^+ \right] \right]$  et  $\left[ \left[ \Sigma^- \right] \right]$  dont les éléments sont des matrices de Toeplitz  $\left[ \left[ B_i \right]_{\pm/\mp}^{e/o} \right]$ . Les matrices de sommes  $\left[ \left[ \Sigma^+ \right] \right]$  et  $\left[ \left[ \Sigma^- \right] \right]$  sont ensuite ajoutées ou soustraites suivant les différents cas du Tab. III-2 appliquées pour les harmoniques selon  $y$ . On obtient ainsi la matrice de Toeplitz finale  $\left[ \left[ B \right]_{\pm/\mp}^{e/o} \right]$ . La première et la deuxième partie de l'exposant (*i.e.*  $e$  ou  $o$ ) caractérise la parité de  $B$  selon  $x$  et  $y$ , respectivement. La première et la deuxième partie de l'indice (*i.e.*  $+$  ou  $-$ ) caractérise la parité de  $A$  selon  $x$  et  $y$ , respectivement.

En utilisant cette notation matricielle, on peut ensuite réécrire les équations (Eq. III-75) en incluant l'implémentation du champ de vecteurs normaux. On illustre l'écriture des matrices avec les Eq. III-95, dans le cas où  $E_x, H_y, \varepsilon$  sont paires,  $E_y$  et  $H_x$  impaire selon  $x$  et  $y$ . Notons que si l'on considère  $E_y, H_x, \varepsilon$  paires, et  $E_x$  et  $H_y$  impaire selon  $x$  et  $y$ , les signes en indice des matrices de Toeplitz doivent être inversés : un  $+$  deviendra un  $-$  et vice-versa.

$$\bar{X}_1 = \bar{K}_x \left[ \left[ \frac{1}{\varepsilon} \right]_{-,+}^{e,e} \right] \bar{K}_y \quad \text{Eq. III-95a}$$

$$\bar{X}_2 = \omega^2 \left[ \left[ \mu \right]_{+,+}^{e,e} \right] - \bar{K}_x \left[ \left[ \frac{1}{\varepsilon} \right]_{-,+}^{ee} \right] \bar{K}_x \quad \text{Eq. III-95b}$$

$$\bar{X}_3 = -\omega^2 \left[ \left[ \mu \right]_{-,-}^{e,e} \right] + \bar{K}_y \left[ \left[ \frac{1}{\varepsilon} \right]_{-,+}^{e,e} \right] \bar{K}_y \quad \text{Eq. III-95c}$$

$$\bar{X}_4 = -\bar{K}_y \left[ \left[ \frac{1}{\varepsilon} \right]_{-,+}^{e,e} \right] \bar{K}_x \quad \text{Eq. III-95d}$$

$$\bar{Y}_1 = -\bar{K}_x \left[ \left[ \frac{1}{\mu} \right]_{+,-}^{e,e} \right] \bar{K}_y + \omega^2 \Delta_{-,-}^{e,e} \left[ \left[ N_x N_y \right]_{+,+}^{e,e} \right] \quad \text{Eq. III-95e}$$

$$\bar{Y}_2 = -\omega^2 \left( \left[ \left[ \varepsilon \right]_{-,-}^{e,e} \right] - \Delta_{-,-}^{e,e} \left[ \left[ N_y N_x \right]_{-,-}^{e,e} \right] \right) + \bar{K}_x \left[ \left[ \frac{1}{\mu} \right]_{+,-}^{e,e} \right] \bar{K}_x \quad \text{Eq. III-95f}$$

$$\bar{Y}_3 = \omega^2 \left( \left[ \left[ \varepsilon \right]_{+,+}^{e,e} \right] - \Delta_{+,+}^{e,e} \left[ \left[ N_x N_y \right]_{+,+}^{e,e} \right] \right) - \bar{K}_y \left[ \left[ \frac{1}{\mu} \right]_{+,-}^{e,e} \right] \bar{K}_y \quad \text{Eq. III-95g}$$

$$\bar{Y}_4 = \bar{K}_y \left[ \left[ \frac{1}{\mu} \right]_{+,-}^{e,e} \right] \bar{K}_x - \omega^2 \Delta_{+,+}^{e,e} \left[ \left[ N_x N_y \right]_{-,-}^{e,e} \right] \quad \text{Eq. III-95h}$$

En résumé, le formalisme matriciel décrit dans cette section permet d'utiliser le champ normal qui assure une bonne convergence de la méthode. Cette implémentation utilise aussi les symétries du système pour réduire la taille des matrices et le temps de calcul. Une fois les modes propres du système déterminés dans chaque section avec l'Eq. III-78, les sections sont assemblées pour déterminer l'amplitude d'excitation de chaque mode propre.

### III - 5.2. Assemblage des sections

#### III - 5.2.1. Détermination du coefficient d'excitation

Une fois qu'on a calculé les valeurs propres et vecteurs propres de chaque couche, il faut assembler les couches pour propager le champ dans l'ensemble de la structure. Cet assemblage est réalisé dans l'espace propre, où l'on considère les ondes progressives et régressives [Li96b; Martin09]. Dans la section  $t$  et pour chaque mode propre  $i$ , la dépendance des champs électriques (et magnétiques) est donnée par :

$$\vec{E}_i^{-[t]}(x, y, z) = \vec{E}_i^{+,[t]}(x, y) e^{-j\beta_i(z-z_0^{[t]})} + \vec{E}_i^{-,[t]}(x, y) e^{j\beta_i(z-z_1^{[t]})} \quad \text{Eq. III-96}$$

Avec  $z_0^{[t]}$  et  $z_1^{[t]}$  qui correspondent à l'origine prise pour l'onde progressive et régressive, respectivement.

Dans le cadre de l'implémentation RCWA développée à l'IMEP-LAHC, l'origine des champs est prise à la première interface pour l'onde progressive ( $z_0^{[t]}$ ) et à la deuxième pour l'onde régressive ( $z_1^{[t]}$ ) (voir Fig. III-27). Cette convention permet aux  $e^{-j\beta_i(z-z_0^{[t]})}$  et  $e^{j\beta_i(z-z_1^{[t]})}$  d'être toujours inférieures à 1 et ainsi d'éviter une divergence de la méthode. Notons que la méthode RCWA développée à Moscou n'utilise pas ces conventions : les champs progressifs et régressifs ont pour origine la première interface ( $z_0^{[t]} = z_1^{[t]}$ ). Pour éviter la divergence, les sections sont donc redécoupées en plusieurs petites sections dans lesquelles l'augmentation des champs liée aux ondes régressives est faible. Le calcul est donc plus long lorsqu'on considère des structures profondes.

$\vec{E}_i^{+,[t]}(x, y)$  et  $\vec{E}_i^{-,[t]}(x, y)$  sont obtenus dans le plan de Fourier, en multipliant chaque vecteur propre par une constante d'excitation différente ( $s_w^{+,[t]}$  et  $s_w^{-,[t]}$ ) :

$$\vec{E}_i^{+,-,[t]}(x, y) = \vec{E}_{i,\text{modal}}^{+,-,[t]}(x, y) s_{w,i}^{+,-,[t]} \quad \text{Eq. III-97}$$

Avec le formalisme matriciel (*i.e.* dans l'espace de Fourier), on peut écrire pour les champs électriques ( $E_x^{g[t]}$  et  $E_y^{g[t]}$ ) et magnétiques ( $H_x^{g[t]}$  et  $H_y^{g[t]}$ ) globaux dans une section. Par exemple, pour  $E_x^{g[t]}$  et  $E_y^{g[t]}$ , on peut écrire :

$$\begin{bmatrix} E_x^{g[t]}(z) \\ E_y^{g[t]}(z) \end{bmatrix} = \overline{W}^{[t]} \left( \overline{P}^{+,[t]}(z) \begin{bmatrix} s_w^{+,[t]} \\ s_w^{-,[t]} \end{bmatrix} + \overline{P}^{-,[t]}(z) \begin{bmatrix} s_w^{+,[t]} \\ s_w^{-,[t]} \end{bmatrix} \right) \quad \text{Eq. III-98}$$

Où  $\begin{bmatrix} s_w^{+,[t]} \\ s_w^{-,[t]} \end{bmatrix}$  et  $\begin{bmatrix} s_w^{+,[t]} \\ s_w^{-,[t]} \end{bmatrix}$  sont des vecteurs avec les coefficients d'excitation.  $\overline{P}^{+}$  et  $\overline{P}^{-}$  sont les matrices de propagation données par :

$$\overline{P}^{+,[t]}(z) = \begin{pmatrix} e^{-j\beta_0(z-z_0^{[t]})} & & & & 0 \\ & \dots & & & \\ & & e^{-j\beta_N(z-z_0^{[t]})} & & \\ & & & e^{-j\beta_0(z-z_0^{[t]})} & \\ 0 & & & & \dots \\ & & & & & e^{-j\beta_N(z-z_0^{[t]})} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-99a}$$



$$\overline{P}^{-[t]}(z) = \begin{pmatrix} e^{j\beta_0(z-z_1^{[t]})} & & & 0 \\ & \dots & & \\ & & e^{j\beta_N(z-z_1^{[t]})} & \\ & & & e^{j\beta_0(z-z_1^{[t]})} \\ 0 & & & \dots & e^{j\beta_N(z-z_1^{[t]})} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-99b}$$

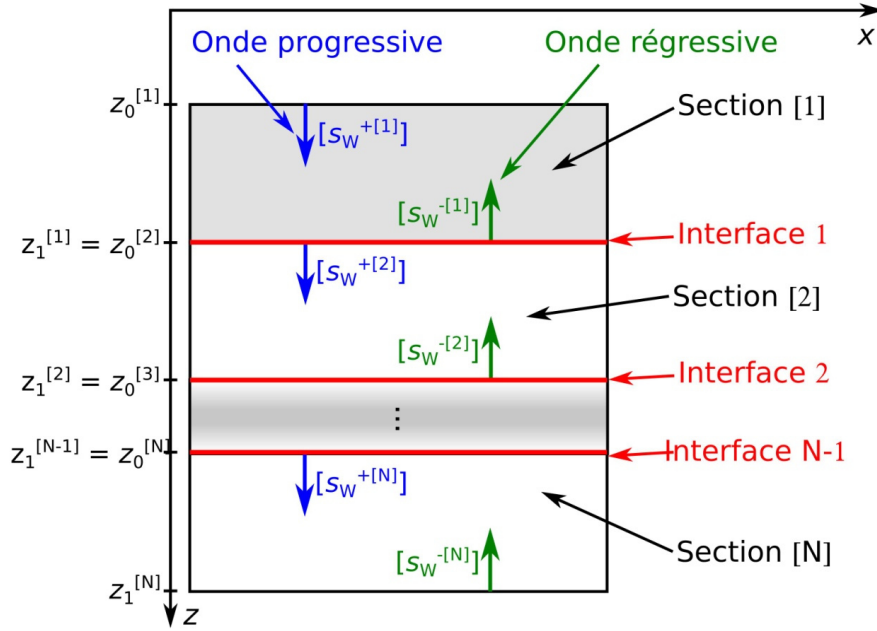


Fig. III-27 : Convention prise pour la propagation des ondes de la méthode RCWA de l'IMEP-LAHC.

Pour assembler les sections, on écrit la continuité des composantes tangentes des champs électriques et magnétiques à chaque interface (voir partie III - 3.3). Cela donne par exemple pour le champ électrique :

$$\begin{bmatrix} E_x^{g[t]}(z = z_1^{[t]}) \\ E_y^{g[t]}(z = z_1^{[t]}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x^{g[t+1]}(z = z_0^{[t+1]}) \\ E_y^{g[t+1]}(z = z_0^{[t+1]}) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-100}$$

Ou en d'autres termes :

$$\overline{W}^{[t]} \left( \overline{P}^{+[t]}(z = z_1^{[t]}) \begin{bmatrix} s_w^{+[t]} \\ s_w^{-[t]} \end{bmatrix} + \overline{P}^{-[t+1]}(z = z_0^{[t+1]}) \begin{bmatrix} s_w^{+[t+1]} \\ s_w^{-[t+1]} \end{bmatrix} \right) = \overline{W}^{[t+1]} \left( \begin{bmatrix} s_w^{+[t+1]} \\ s_w^{-[t+1]} \end{bmatrix} \right) \quad \text{Eq. III-101}$$

On peut ensuite utiliser une matrice de diffusion (*scattering* en anglais)  $\overline{S}$  pour exprimer les champs entre les deux interfaces séparant une couche  $t$  :

$$\begin{bmatrix} s_w^{+[t+1]} \\ s_w^{-[t+1]} \end{bmatrix} = \overline{S}^{[t]} \begin{bmatrix} s_w^{+[t]} \\ s_w^{-[t]} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-102}$$

Finalement, en utilisant un algorithme par récurrence dont les détails sont donnés ailleurs [Li96b], il est possible de calculer la matrice  $\overline{S}^g$  globale via :

$$\begin{bmatrix} s_w^{+[N]} \\ s_w^{-[1]} \end{bmatrix} = \overline{S}^g \begin{bmatrix} s_w^{+[1]} \\ s_w^{-[N]} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-103}$$

$\begin{bmatrix} s_w^{+[1]} \\ s_w^{-[N]} \end{bmatrix}$  et  $\begin{bmatrix} s_w^{+[N]} \\ s_w^{-[1]} \end{bmatrix}$  correspondent aux amplitudes des ondes excitatrices au début et en fin de structure, respectivement.

En résumé, la méthode RCWA de l'IMEP-LAHC permet de simuler des sections de grandes tailles grâce à un choix astucieux de l'origine des champs électriques et magnétiques. Une fois qu'on a obtenu les coefficients d'excitation des modes propres du système ( $s_w^{+[t]}$  et  $s_w^{-[t]}$ ) pour chaque couche, on peut déterminer les champs électriques et magnétiques dans toute la structure. Ces champs électriques et magnétiques sont ensuite utilisés pour calculer l'absorptance de la structure. Avant de détailler le calcul de la puissance, nous allons fournir une interprétation physique des coefficients d'excitation modaux.

### III - 5.2.2. Signification physique du coefficient d'excitation modal

Avec les Eq. III-60, Eq. III-96 et Eq. III-97, on peut écrire la forme du champ total par :

$$\vec{E}^{-g[t]}(x, y, z) = \sum_i \overline{E_{i,modal}^{-[t]}(x, y)} s_{w,i}^{+[t]} e^{-j\beta_i(z-z_0^{[t]})} + \overline{E_{i,modal}^{-[t]}(x, y)} s_{w,i}^{-[t]} e^{j\beta_i(z-z_1^{[t]})} \quad \text{Eq. III-104}$$

Si l'on considère une couche semi infinie (*i.e.* la dernière section), le terme d'excitation  $s_{w,i}^{-[N]}$  est nul. En effectuant un produit scalaire entre le champ électrique d'un mode  $i$  en particulier avec le champ électrique global et en faisant l'hypothèse que les modes sont orthogonaux, il vient :

$$s_{w,i}^{+[N]} = \frac{\int \overline{\vec{E}^{-g[N]}(x, y, z_0^{[N]})} E_{i,modal}^{*[N]} dx dy}{\int \left| \overline{E_{i,modal}^{-[N]}} \right|^2 dx dy} \quad \text{Eq. III-105}$$

Etant donné que le champ global  $\vec{E}^{-g[N]}(x, y, z_0^{[N]}) = \vec{E}^{-g[N-1]}(x, y, z_1^{[N-1]})$  (*i.e.* condition imposée par l'Eq. III-100), cette expression traduit le couplage de la lumière au bout de la section N-1 sur un mode de la section N. Cette expression est rigoureusement la même que celle donnée par l'Eq. III-31.

## III - 5.3. Extraction de la puissance absorbée

Les méthodes employées pour calculer la puissance absorbée à partir des champs globaux (Eq. III-98), formés par une combinaison linéaire des modes propres du système, est tout d'abord décrite et servent à optimiser les réseaux de nanofils. On donne ensuite le développement utilisé pour calculer l'absorption d'un mode propre du système. Cela permet, dans le chapitre IV, de discuter les mécanismes d'absorption des réseaux de nanofils.

### III - 5.3.1. Puissance absorbée par la structure

Une fois qu'on est capable de calculer  $E_x^g$  et  $E_y^g$  dans chaque section grâce aux Eq. III-78 et Eq. III-95, il est important de pouvoir calculer la puissance absorbée pour optimiser la structure (voir chapitre IV). Pour cela, deux méthodes ont été utilisées. La première permet de calculer la puissance traversant le plan  $xy$  à deux profondeurs  $z$  donnant les puissances  $P_1$  pour  $z_1$  et  $P_2$  pour  $z_2$ . Ainsi, en faisant la différence entre ces puissances, on obtient la puissance absorbée ( $P_{abs}$ ), comme l'illustre la Fig. III-28. Cette méthode permet de calculer rapidement la puissance absorbée entre  $z_1$  et  $z_2$  ayant la surface  $T_x \times T_y$ . Cependant, elle ne peut pas être utilisée pour calculer la puissance absorbée dans une petite partie de la structure, contrairement à la deuxième méthode. Une fois la puissance absorbée calculée, il est possible de calculer l'absorptance ( $A$ ), la réflectance ( $R$ ) et la transmittance ( $T$ ) :

$$A = \frac{P_{abs}}{P_{inc}} = \frac{P_1 - P_2}{P_{inc}} \quad \text{Eq. III-106}$$

$$T = \frac{P_2}{P_{inc}} \quad \text{Eq. III-107}$$

$$R = 1 - T - A = 1 - \frac{P_1}{P_{inc}} \quad \text{Eq. III-108}$$

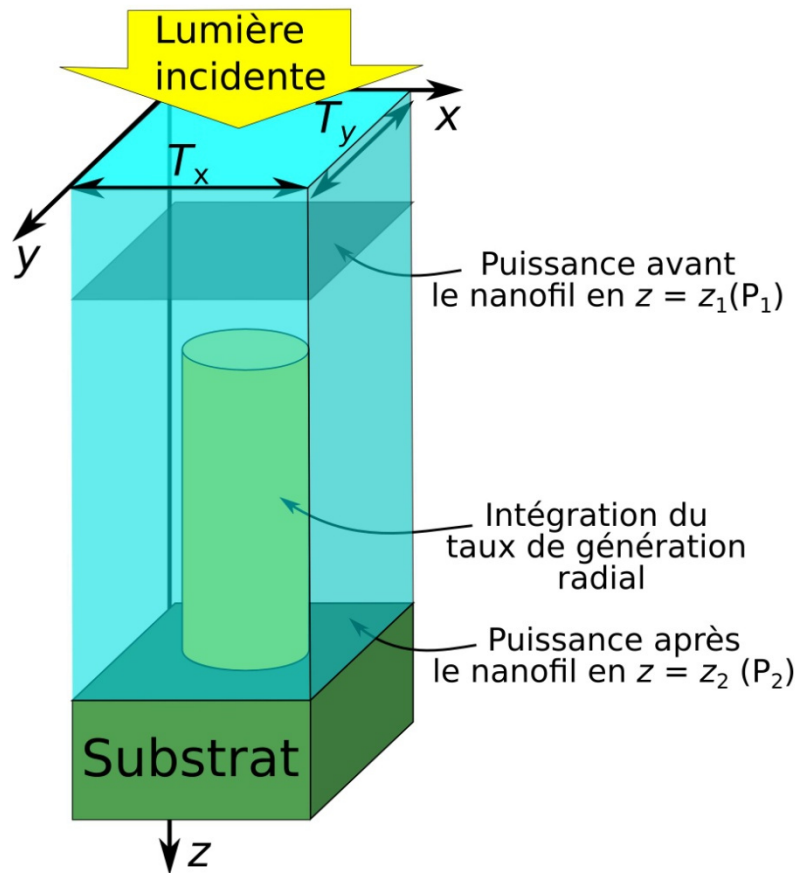


Fig. III-28 : Illustration des deux méthodes utilisées pour calculer l'absorption.

La deuxième méthode consiste à calculer et à intégrer le taux de génération dans une partie volumique spécifique de la structure pour obtenir la puissance absorbée. Le taux de génération renseigne sur les photons absorbés par unité de temps et de volume. Nous utiliserons cette méthode pour calculer la puissance absorbée dans le nanofil lorsque nous voudrions nous affranchir de l'absorption des couches autour (couches de contacts, par exemple). Ces deux méthodes sont décrites dans les parties qui suivent.

### III- 5.3.1.1. Puissance traversant le plan xy

On désire connaître la puissance  $P(z)$  qui passe dans le plan  $xy$  à une profondeur  $z$  donnée. On calcule pour cela la composante  $z$  du vecteur de Poynting  $S_z$  (voir Eq. III-17) que l'on intègre sur la surface du plan  $xy$  pour obtenir la puissance :

$$P(z) = \int_{\text{Surface}} \frac{1}{2} \text{Re}[S_z] dx dy \quad \text{Eq. III-109}$$

$$\text{Avec } S_z = E_x H_y^* - E_y H_x^* \quad \text{Eq. III-110}$$

Afin de gagner un maximum de temps, le calcul de la puissance est effectué dans l'espace de Fourier : on développe ainsi  $S_z$  sous forme d'une série de Fourier. Pour connaître la puissance dans le plan  $xy$ , on intègre ensuite le vecteur de Poynting sur la surface du motif. On donne ici une démonstration pour une série de Fourier 1D, le résultat étant facilement généralisable pour une série 2D :

$$P(z) = \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \sum_{a_x} S_{z a_x} \int_{x=-T_x/2}^{T_x/2} e^{j a_x \frac{2\pi}{T_x} x} dx \right] = \frac{1}{2} \text{Re} \left[ \sum_{a_x \neq 0} S_{z a_x} T_x \frac{\sin(a_x \pi)}{a_x \pi} + S_{z,0} T_x \right] = \frac{1}{2} \text{Re}[S_{z,0} T_x] \quad \text{Eq. III-111}$$

Comme on peut le constater avec l'Eq. III-111, seul le premier terme du produit de convolution est non nul. Pour le cas d'une série de Fourier 2D, on calcule donc  $S_{z0,0}$  dans l'espace de Fourier, à partir de l'Eq. III-110. Dans le cas d'une convolution avec une grandeur conjuguée,  $S_{z0,0}$  s'écrit :

$$S_{z0,0} = \sum_{a_x, a_y} \left( E_{xa_x, a_y} H_{ya_x, a_y}^* - E_{ya_x, a_y} H_{xa_x, a_y}^* \right) \quad \text{Eq. III-112}$$

### III- 5.3.1.2. Taux de génération

Pour obtenir la puissance absorbée dans une partie spécifique de la structure, on calcule le taux de génération donné par la divergence du vecteur de Poynting. Il correspond aux photons absorbés par unité de temps et de volume :

$$G(x, y, z, \lambda) = \frac{\text{Im}[\varepsilon(x, y, z, \lambda)]}{2\hbar} \left( |E_x(x, y, z, \lambda)|^2 + |E_y(x, y, z, \lambda)|^2 + |E_z(x, y, z, \lambda)|^2 \right) \quad \text{Eq. III-113}$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Le taux de génération est ensuite intégré dans un volume pour obtenir la puissance absorbée. Pour plus de commodité, on a choisi de l'intégrer dans des coordonnées cylindriques, dans lesquelles la forme du nanofil est bien décrite :

$$P_{abs}(\lambda) = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \int_r \int_z G(r, z, \lambda) r dr dz \quad \text{Eq. III-114}$$

$$\text{Où } G(r, z, \lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} G(x=r\cos\theta, y=r\sin\theta, z, \lambda) d\theta \quad \text{Eq. III-115}$$

Le taux de génération donné par l'Eq. III-115 est également utilisé pour effectuer des simulations optoélectroniques axisymétriques avec le logiciel de TCAD Sentaurus, dans le chapitre V. La principale difficulté pour calculer la puissance absorbée en utilisant cette méthode réside dans le calcul des composantes du champ électrique  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$ . En effet, comme nous l'avons vu dans la partie III - 3.3, pour certaines interfaces, ces composantes sont discontinues. Heureusement, les composantes  $D_x$ ,  $D_y$  sont continues quand  $E_x$  et  $E_y$  sont discontinues. On généralise donc l'approche de Lalanne [Lalanne98] à l'aide du champ normal pour déterminer le champ  $E$  à partir de ces composantes. Ainsi, lorsque les composantes  $E_x$ ,  $E_y$  sont continues, elles sont calculées, après assemblage des sections, dans l'espace direct en effectuant directement une transformée de Fourier inverse des termes  $E_x^g$  et  $E_y^g$  données de l'Eq. III-98. Cependant, lorsque les composantes  $E_x$ ,  $E_y$  sont discontinues, on calcule d'abord les composantes continues  $D_x^g$  et  $D_y^g$  (qui sont continues), dans le plan de Fourier, en combinant les équations Eq. III-86 et Eq. III-98. Puis à l'aide d'une transformée de Fourier inverse, on obtient les composantes  $D_x^g$  et  $D_y^g$  dans l'espace direct. En les divisant ensuite par  $\varepsilon$ , on obtient les composantes du champ électrique qui sont correctement calculées lorsqu'elles sont normales aux interfaces. Finalement, on combine les composantes  $D_x^g$ ,  $D_y^g$ ,  $E_x^g$  et  $E_y^g$  à l'aide du champ de vecteurs normaux pour obtenir une très bonne représentation des composantes du champ électrique que l'on note  $E_x^{\text{amélioré}}$  et  $E_y^{\text{amélioré}}$  :

$$\begin{bmatrix} E_x^{\text{amélioré}}(x, y) \\ E_y^{\text{amélioré}}(x, y) \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} N_x N_x(x, y) & N_x N_y(x, y) \\ N_x N_y(x, y) & N_y N_y(x, y) \end{pmatrix} \begin{bmatrix} D_x^g / \varepsilon_x(x, y) \\ D_y^g / \varepsilon_y(x, y) \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} 1 - N_x N_x(x, y) & -N_x N_y(x, y) \\ -N_x N_y(x, y) & 1 - N_y N_y(x, y) \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x^g(x, y) \\ E_y^g(x, y) \end{bmatrix}$$

Eq. III-116

Pour obtenir l'expression de  $E_z$ , on calcule, dans l'espace de Fourier, l'expression de  $D_z$  à partir des champs magnétiques (voir Eq. III-51c) :

$$[D_z] = \frac{1}{\omega} \begin{bmatrix} -K_y & K_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [H_x] \\ [H_y] \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III-117}$$

Après avoir effectué une transformée de Fourier inverse, on détermine la composante  $E_z$  dans l'espace direct par :

$$E_z(x, y) = \varepsilon_z^{-1} D_z(x, y) \quad \text{Eq. III-118}$$

Pour illustrer l'avantage d'utiliser le champ amélioré (Eq. III-116), on représente sur la Fig. III-29, l'absorptance calculée (Eq. III-106 et Eq. III-114) à une longueur d'onde de 400 nm avec le champ amélioré (Eq. III-116) et directement en effectuant une transformée inverse de l'Eq. III-98. On constate que la convergence est bien meilleure avec le champ amélioré : l'erreur relative (la référence est calculée avec la méthode du vecteur de Poynting) est inférieure à 0,5 % pour 15x15 harmoniques (Fig. III-29a). En effet, il faut un très grand nombre d'harmoniques pour décrire correctement le champ proche des interfaces lorsqu'on n'utilise pas le champ amélioré : on voit que le contour du nanofil est plus précis dans le cas du champ amélioré (Fig. III-29b). Cet effet est d'autant plus critique aux courtes longueurs d'onde puisque l'absorption se fait principalement dans les quelques premiers nanomètres. C'est pour cela que la convergence a été testée pour une longueur d'onde de 400 nm.

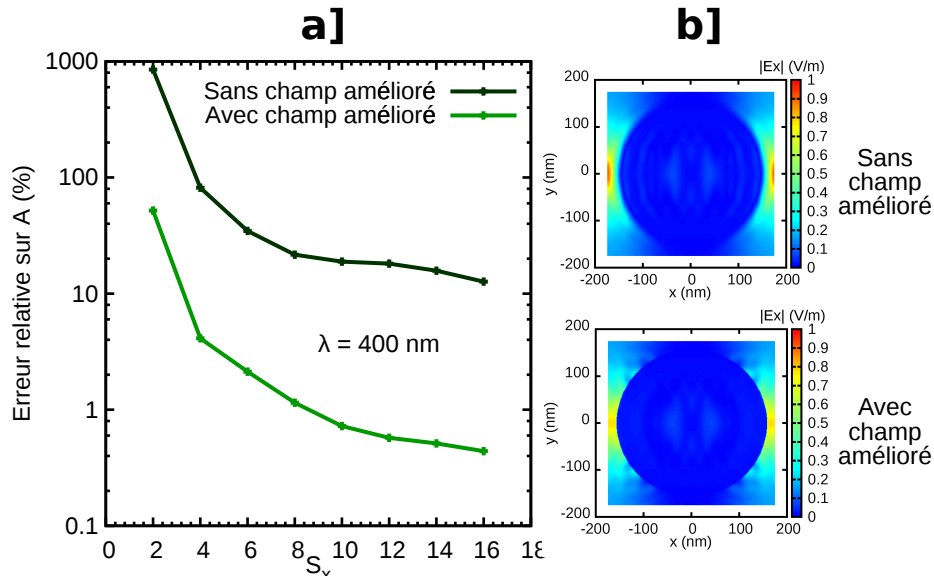


Fig. III-29 : Convergence avec et sans les champs améliorés pour la structure de la Fig. III-25. (a) absorptance versus nombre d'harmoniques, (b) forme du champ  $E_x$  à une profondeur de 600 nm.

### III - 5.3.2. Puissance absorbée par un mode propre de la structure

Comme nous l'avons vu, le logiciel RCWA calcule les modes propres du système (voir III- 5.1.2.4). Chacun de ces modes est ensuite excité avec une amplitude  $s_w$  qui est déterminée après assemblage des sections (voir III - 5.2). Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'absorption d'un mode seul de la dernière section d'une structure semi-infinie. Dans cette dernière section, les ondes régressives sont nulles : la lumière qui arrive au bout de la structure n'est pas réfléchiée. Pour calculer l'absorptance d'un mode, on extrait d'abord de la matrice de vecteurs propre  $\overline{W}$  le vecteur  $[W]_i$  qui contient les coefficients de Fourier codant la forme de champ électrique du mode propre  $i$  qui nous intéresse. Avec l'Eq. III-98, il vient :

$$\begin{bmatrix} E_x^{\text{mode}} \\ E_y^{\text{mode}} \end{bmatrix} = [W]_i e^{-j\beta_i(z-z_0^{[i]})} s_{w,i} \quad \text{Eq. III-119}$$

En adoptant la même technique pour  $H_x$  et  $H_y$ , on peut calculer la puissance absorbée par le mode propre en utilisant la méthode du vecteur de Poynting (Eq. III-109 et Eq. III-110). Il vient :

$$P(z) = |s_{W,i}|^2 \left| e^{-j\beta(z-z_0^{[t]})} \right|^2 P_{i, \text{modale}} = |s_{W,i}|^2 e^{-2\text{Im}[\beta_i](z-z_0^{[t]})} P_{i, \text{modale}} \quad \text{Eq. III-120}$$

Avec  $|s_{W,i}|^2$  le module carré du coefficient de couplage,  $P_{i, \text{modale}}$  la puissance modale calculée à partir des Eq. III-111 et Eq. III-112 pour les formes de champs électriques et magnétique modales indépendants de  $z$ .

Finalement l'absorptance dans une section d'épaisseur  $z - z_0^{[t]} = L$  est obtenue *via* l'Eq. III-106 :

$$A = \frac{|s_{W,i}|^2 \left( 1 - e^{-2\text{Im}[\beta_i]L} \right) P_{i, \text{modale}}}{P_{inc}} \quad \text{Eq. III-121}$$

### III - 6. Comparaison et convergence des méthodes utilisées

Afin de comparer les méthodes utilisées, on reporte l'absorptance en fonction de la longueur d'onde calculée pour la structure de la Fig. III-25a. On constate que les deux méthodes RCWA (IMEP-LAHC et UNIBO) donnent des courbes très proches. Cependant, les résonances étant très fines, certains pics n'ont pas la même amplitude. Cela provient du pas de discrétisation en longueur d'onde qui est légèrement différent. Notons également la très bonne convergence de la méthode RCWA-IMEP : pour 5x5 harmoniques, le spectre est relativement fidèle et a correctement convergé pour 10x10 harmoniques. En effet, avec 10x10 harmoniques, on obtient les mêmes valeurs qu'avec 24x24 harmoniques, comme on peut le voir au niveau des pics de fortes résonances qui sont plus difficiles à décrire fidèlement, par exemple pour  $\lambda = 660$  nm.

Le logiciel commercial FDTD a été utilisé pour calculer quelques contributions au niveau des résonances. Cependant, pour réduire le temps de calcul, des pas de discrétisation relativement grands ont été utilisés (3 et 4 nm). On constate que la convergence est cependant relativement bonne et correspond aux valeurs trouvées par les méthodes RCWA. Les méthodes RCWA sont plus rapides pour calculer un réseau de nanofils. Pour la méthode RCWA-IMEP, il faut quelques minutes (voir quelques secondes) pour effectuer une simulation, contre quelques heures pour la méthode FDTD, comme on peut le voir avec les données du Tab. III-3.

Méthodes	Nombre d'harmoniques/pas de discrétisation	Temps de calcul par longueur d'onde calculée
RCWA-IMEP	$S_x = S_y = 5$	5 s
	$S_x = S_y = 10$	42 s
	$S_x = S_y = 24$	43 min
Lumerical FDTD	$\Delta x = \Delta y = \Delta z = 3$ nm	5 h avec 8 cœurs
	$\Delta x = \Delta y = \Delta z = 4$ nm	2 h avec 8 cœurs

Tab. III-3 : Comparaison du temps de calcul avec les différentes méthodes utilisées

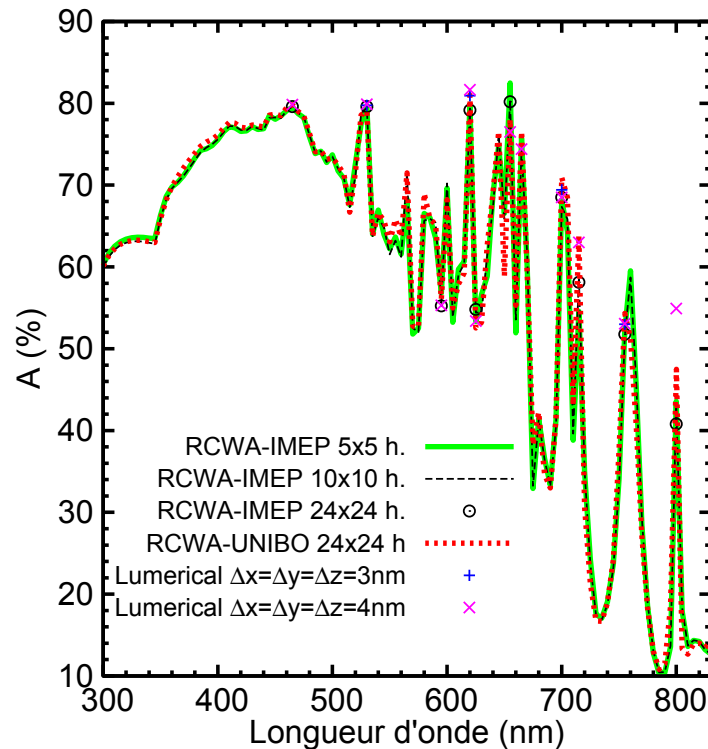


Fig. III-30 : Comparaison entre les différents logiciels utilisés Lumerical, et les méthodes RCWA.

### III - 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'ensemble des méthodes usuellement utilisées pour simuler des réseaux de nanofils (*i.e.* FDTD, FEM, TMM et RCWA). Comme nous l'avons vu, les méthodes TMM et RCWA sont équivalentes et sont mieux adaptées à la résolution des équations de Maxwell pour des structures périodiques. Pour calculer l'absorption dans une structure avec la méthode RCWA, 3 étapes sont nécessaires. Premièrement, les modes optiques propres de chaque section sont déterminés puis les sections sont assemblées permettant de décrire la propagation de la lumière dans la structure. Finalement, l'absorption est calculée de deux façons : à l'aide du taux de génération pour obtenir l'absorption dans une partie de la structure ou dans l'ensemble de la structure avec le vecteur de Poynting. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons comparé la rapidité des méthodes de simulation optique et conclu que la méthode RCWA est beaucoup plus rapide que les méthodes FDTD et FEM. Ainsi, elle sera utilisée pour optimiser optiquement les cellules solaires ETA, en faisant varier leurs morphologies (*i.e.* dimensions de chaque couche), dans le prochain chapitre. De plus, grâce au calcul des modes propres dans chaque section, cette méthode sera utilisée pour étudier la contribution des modes optiques sur l'absorption totale de la structure et les mécanismes d'absorption seront ainsi extraits.







# Chapitre IV : Optimisation et étude des mécanismes d'absorption des cellules solaires ETA

---

<b>IV - 1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>98</b>
<b>IV - 2.</b>	<b>GRANDEURS CARACTERISTIQUES .....</b>	<b>98</b>
IV - 2.1.	GRANDEURS OPTOELECTRONIQUES.....	98
IV - 2.2.	GRANDEURS MORPHOLOGIQUES.....	99
<b>IV - 3.</b>	<b>ETUDE DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE Si .....</b>	<b>100</b>
IV - 3.1.	COMPARAISON EXPERIMENTALE .....	100
IV - 3.2.	OPTIMISATION ET DISCUSSION .....	101
IV - 3.2.1.	NANOFILS EN C-Si .....	102
IV - 3.2.2.	NANOFILS EN A-Si/C-Si .....	103
<b>IV - 4.</b>	<b>ETUDE DE L'ABSORPTION DES CELLULES SOLAIRES ETA DE ZNO/CdTe .....</b>	<b>105</b>
IV - 4.1.	PROPRIETES ANTIREFLECTRICES DES NANOFILS .....	105
IV - 4.2.	OPTIMISATION DES RESEAUX DE NANOFILS DE ZNO/CdTe .....	107
IV - 4.2.1.	STRATEGIE D'OPTIMISATION.....	107
IV - 4.2.2.	EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT EN FONCTION DE H ET $T_{CdTe}$ ET COMPARAISON PLANAIRE (ETAPES 1 ET 2) 109	
IV - 4.2.3.	EFFET DE LA REFLECTIVITE DU SUBSTRAT (ETAPE 3).....	112
IV - 4.2.4.	EFFET DE LA CONFORMITE (ETAPE 3).....	113
IV - 4.2.5.	DISCUSSION SUR LES DIMENSIONS GEOMETRIQUES D ET P (ETAPE 4) .....	113
IV - 4.2.6.	CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE D'OPTIMISATION.....	114
IV - 4.3.	MECANISMES D'ABSORPTION DANS LES RESEAUX DE NANOFILS DE ZNO/CdTe .....	115
IV - 4.3.1.	METHODES POUR ETUDIER LES MODES OPTIQUES.....	115
IV - 4.3.2.	DESCRIPTION DES CAS ETUDIES.....	117
IV - 4.3.3.	DIMENSIONS A : D = 200 NM.....	117
IV - 4.3.3.1.	Influence de la période.....	117
IV - 4.3.3.2.	Dimensions géométriques optimales.....	118
IV - 4.3.3.3.	Influence de l'épaisseur de CdTe .....	122
IV - 4.3.3.4.	Conclusion de l'étude des dimensions A .....	125
IV - 4.3.4.	DIMENSIONS B : P = 600 NM .....	125
IV - 4.3.4.1.	Influence du diamètre .....	125
IV - 4.3.4.2.	Etude des dimensions géométriques permettant d'obtenir Max 2.....	126
IV - 4.3.5.	CONCLUSION SUR LES MECANISMES D'ABSORPTION OPTIQUE .....	128
IV - 4.4.	CONFIGURATIONS MULTI-DIAMETRES.....	128
IV - 4.5.	INFLUENCE DE L'ARRANGEMENT DES NANOFILS (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION).....	129
IV - 4.5.1.	ARRANGEMENT HEXAGONAL .....	130
IV - 4.5.2.	ARRANGEMENT TRIANGULAIRE .....	130
IV - 4.6.	EFFET DU CONTACT EN CuSCN (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION) .....	131
IV - 4.7.	STRATEGIE D'ECLAIRAGE (PARTIE DEUX D'OPTIMISATION).....	134
IV - 4.7.1.	SANS COUCHE DE CONTACT EN CuSCN .....	134
IV - 4.7.2.	AVEC COUCHE DE CONTACT EN CuSCN : COMPARAISON ENTRE ECLAIRAGE PAR LE SUBSTRAT ET PAR LE DESSUS DES NANOFILS 136	
IV - 4.8.	CONCLUSION DE L'OPTIMISATION DES RESEAUX DE NANOFILS ZNO/CdTe.....	138
<b>IV - 5.</b>	<b>ETUDE DES AUTRES ABSORBEURS ASSOCIES AVEC ZNO .....</b>	<b>139</b>
<b>IV - 6.</b>	<b>SYNTHESE : STRUCTURE OPTIMALE POUR LES CELLULES SOLAIRES ETA A BASE DE NANOFILS DE ZNO .....</b>	<b>140</b>
IV - 6.1.	MESURES EXPERIMENTALES.....	141
<b>IV - 7.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>142</b>

## IV - 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit et comparé les logiciels de simulations optiques les plus souvent employés pour modéliser les réseaux de nanofils. Nous avons ensuite sélectionné la méthode RCWA qui présente l'avantage d'être rapide pour simuler les réseaux de nanofils. Dans ce chapitre, nous allons l'utiliser pour optimiser les cellules solaires ETA à base de nanofils et analyser les mécanismes d'absorption optiques.

La modélisation des cellules solaires à base de nanofils a démarré avec les travaux de Hu et Chen [Hu07] en 2007 et s'est considérablement développée ces dernières années (*i.e.* entre 2011 et 2014). La plupart des optimisations morphologiques reportées dans la littérature ont donc été réalisées par différents groupes en parallèle à ce travail.

Les nanofils en c-Si ou en matériaux III-V (*i.e.* GaAs, InP, GaInP, AlGaAs) ont principalement été étudiés et la plupart des modélisations ont été réalisées avec des considérations purement optiques. Néanmoins, quelques modélisations optoélectroniques ont été aussi reportées [Wang11; Wen12; Huang12b; Hu13]. Les principales cellules solaires ETA étudiées dans la littérature sont les cellules solaires ETA à base de nanofils de c-Si/a-Si [Xie11; Yu14].

Dans la littérature, les paramètres morphologiques sont souvent variés l'un après l'autre [Li09; Li12], ce qui rend difficile l'extraction des dimensions optimisées. C'est notamment le cas pour les cellules solaires ETA de c-Si/a-Si. Plus rarement, le diamètre, la hauteur des nanofils ainsi que la période du réseau sont optimisés en faisant varier l'ensemble des paramètres sur de larges plages de valeurs [Foldyna11; Huang12a; Alaeian12]. Cette approche sera donc adoptée dans ce chapitre pour étudier les cellules solaires ETA de ZnO/CdTe et c-Si/a-Si.

De même, les explications physiques de l'absorption des réseaux de nanofils à partir des modes optiques n'ont été évoqués que récemment dans la littérature [Sturmburg11; Wen12; Fontaine14]. Nous nous attacherons donc à décrire en détails dans ce chapitre les mécanismes d'absorption optiques dans les nanofils de ZnO/CdTe.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons, aux potentialités optiques des cellules solaires ETA à base de nanofils de c-Si ou de ZnO recouverts de a-Si ou d'absorbeur II-VI. Il est organisé comme en quatre parties principales. Dans la première, nous présenterons les grandeurs caractéristiques des réseaux de nanofils, puis dans la seconde, nous optimiserons ensuite les réseaux de nanofils de c-Si sans, puis avec, une couche absorbante en a-Si.

Ensuite, nous optimiserons les réseaux de nanofils de ZnO/CdTe en faisant varier leurs dimensions morphologiques (*i.e.* diamètre, hauteur de nanofils, période du réseau, épaisseur d'absorbeur) mais aussi le type de substrat. Une fois la structure optimisée, nous étudierons les modes optiques de la structure afin de décrire en détail les mécanismes d'absorption optiques. A la fin de la troisième partie, nous étudierons l'effet de l'arrangement des nanofils de ZnO/CdTe (*i.e.* en carré, hexagone ou triangle), de la conformité des couches de CdTe, du CuSCN ainsi que la stratégie d'éclairage sur les dimensions optimums et les performances des cellules solaires ETA.

Dans la quatrième partie, nous généraliserons les dimensions optimisées aux autres absorbeurs associés au ZnO et nous proposerons une structure qui exploite au maximum les propriétés des nanofils.

## IV - 2. Grandeurs caractéristiques

### IV - 2.1. Grandeurs optoélectroniques

Dans la littérature, deux grandeurs sont généralement utilisées pour optimiser l'absorption des réseaux de nanofils : la densité de courant idéal de court-circuit [Foldyna11] ou l'efficacité ultime ( $\eta_{\text{ultime}}$ ) [Li09]. La densité de courant photogénéré  $J_{\text{ph}}$  (ou courant idéal de court-circuit) est calculée par l'Eq. IV-1, en considérant que toutes les paires électron-trou photogénérées sont collectées.

$$J_{\text{ph}} = \frac{q}{hc} \int_{300\text{nm}}^{\lambda_g} A(\lambda) I_{\text{AM1.5G}}(\lambda) \lambda d\lambda \quad \text{Eq. IV-1}$$

Où  $q$ ,  $h$  et  $c$  sont respectivement la charge de l'électron, la constante de Planck et la vitesse de la

lumière dans le vide.  $A(\lambda)$  est l'absorptance calculée grâce au vecteur de Poynting (Eq. III-109 du chapitre III) dans le cas général ou grâce au taux de génération (Eq. III-114 du chapitre III) lorsqu'on veut connaître l'absorptance dans une partie spécifique de la structure.  $I_{AM1.5G}(\lambda)$  est l'irradiance du spectre solaire donnée par l'*American Society for Testing and Materials* [ASTM14]. Comme on peut le voir dans l'Eq. IV-1, l'intégration est réalisée de 300 nm (en dessous, le rayonnement du spectre solaire est négligeable) jusqu'à la longueur d'onde ( $\lambda_g$ ) correspondant à la valeur de la bande interdite du matériau ( $E_G$ ) constituant la cellule solaire :

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_G} \quad \text{Eq. IV-2}$$

L'efficacité ultime  $\eta_{\text{ultime}}$  correspond à l'efficacité d'une cellule solaire qui aurait comme tension de circuit-ouvert une tension correspondant à  $E_G/q$ , ainsi qu'un facteur de forme  $FF$  de 1:

$$\eta_{\text{ultime}} = \frac{J_{ph} E_G / q}{I_{\text{inc}}} = \frac{\int_{300\text{nm}}^{\lambda_g} A(\lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda_g} d\lambda}{\int_{300\text{nm}}^{4000\text{nm}} I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Où  $I_{\text{inc}}$  correspond à la densité de puissance incidente (égale à  $1000 \text{ W/m}^2$ ). Elle est calculée en intégrant le spectre solaire de 300 à 4000 nm.

$J_{ph}$  et  $\eta_{\text{ultime}}$  sont proportionnelles (Eq. IV-3) : optimiser  $J_{ph}$  ou  $\eta_{\text{ultime}}$  est donc équivalent. Nous avons donc choisi d'optimiser les réseaux de nanofils en considérant la densité de courant photogénéré ( $J_{ph}$ ). Pour optimiser les réseaux de nanofils, on fixe généralement l'ensemble des dimensions géométriques à l'exception du diamètre des nanofils et de la période du réseau. On fera donc varier ces deux derniers paramètres pour chercher la densité de courant photogénéré maximum.

Une fois optimisée, on compare généralement l'absorption des réseaux de nanofils avec des couches planaires ayant la même quantité de matière. On définit pour cela le facteur d'amélioration ( $FA$ ) par :

$$FA = \frac{J_{ph}^{\text{nanofil}}}{J_{ph}^{\text{planaire}}} \quad \text{Eq. IV-4}$$

Où  $J_{ph}^{\text{nanofil}}$  est la densité de courant photogénéré optimale pour les nanofils et  $J_{ph}^{\text{nanofil}}$  la densité de courant photogénéré dans une couche planaire ayant le même volume de matière absorbante que dans le cas de réseaux de nanofils.

## IV - 2.2. Grandeurs morphologiques

Avant de commencer l'optimisation et la discussion physique des mécanismes d'absorption optique, nous définissons quelques grandeurs morphologiques qui sont utilisées pour comparer les réseaux de nanofils entre eux ou avec des structures planaires.

Lorsqu'on optimise le diamètre des nanofils ainsi que la période du réseau, le volume de matière utilisé varie. On introduit donc la hauteur équivalente planaire ( $H^{\text{eq}}$ ) qui correspond à la hauteur d'une couche planaire ayant la même quantité de matière que le réseau de nanofils. Pour le CdTe, la hauteur équivalente est calculée par à partir du volume d'absorbant (*i.e.* CdTe) ( $V_{\text{CdTe}}^{\text{motif}}$ ) et de la surface d'un motif ( $S^{\text{motif}}$ ) *via* :

$$H_{\text{CdTe}}^{\text{eq}} = \frac{V_{\text{CdTe}}^{\text{motif}}}{S^{\text{motif}}} \quad \text{Eq. IV-5}$$

$V_{\text{CdTe}}^{\text{motif}}$  dépend du nombre de nanofils présents dans le motif ( $N_{\text{nanofil}}^{\text{motif}}$ ), ainsi que des dimensions géométriques :

$$V_{\text{CdTe}}^{\text{motif}} = N_{\text{nanofil}}^{\text{motif}} \frac{\pi}{4} \left\{ (H - t_{\text{CdTe}}) \left[ D^2 - (D - 2t_{\text{CdTe}})^2 \right] + t_{\text{CdTe}} D^2 \right\} \quad \text{Eq. IV-6}$$

Avec  $D$  et  $H$  le diamètre de la coquille absorbante et la hauteur des nanofils,  $t_{\text{CdTe}}$  l'épaisseur de la couche absorbante de CdTe.

Pour des questions de simplicité, nous allons utiliser une grandeur normalisée pour caractériser le volume de matière présent dans le réseau de nanofils. On définit donc le facteur de remplissage ( $FR$ ) qui est compris entre 0 et 1 (0 correspond à une structure ne contenant pas de CdTe alors qu'une valeur de 1 correspond à une structure ne contenant que du CdTe) :

$$FR = \frac{H_{CdTe}^{eq}}{H} = \frac{V_{CdTe}^{motif}}{S_{motif} H} \quad \text{Eq. IV-7}$$

### IV - 3. Etude des cellules solaires à base de Si

Avant de passer à l'optimisation des cellules solaires ETA de ZnO/CdTe, nous optimisons les réseaux de nanofils de c-Si recouverts d'une couche absorbante de a-Si. En effet, la technologie en c-Si est mature et permet la réalisation de réseaux de nanofils ordonnés de bonne qualité, ce qui permet de comparer nos simulations avec des mesures expérimentales. De plus, cette étude va nous permettre de comparer nos résultats d'optimisation avec ceux reportés dans la littérature et nous servira ainsi de référence pour l'optimisation de structures ZnO/CdTe.

#### IV - 3.1. Comparaison expérimentale

Afin de comparer les simulations optiques réalisées par RCWA avec les mesures expérimentales, nous avons utilisé un réseau de nanofils réalisé au LTM (*laboratoire des technologies de la microélectronique*). Pour réaliser l'échantillon, un substrat de c-Si a d'abord été oxydé thermiquement. Une étape de lithographie optique a ensuite été employée pour définir le motif du réseau de nanofils. Pour finir, le réseau de nanofils a été gravé par plasma dans le substrat c-Si (voir Fig. IV-1).

La réflectance de l'échantillon a été mesurée grâce à une sphère intégrant, cette dernière permettant de recueillir les composantes diffuses et spéculaires de la lumière réfléchie. L'échantillon a ainsi été éclairé avec un angle d'incidence par rapport à la normale de l'échantillon de  $9^\circ$ .

L'image réalisée au microscope électronique à balayage de la Fig. IV-1 a permis d'extraire les dimensions des nanofils :  $D = 320 \text{ nm}$ ,  $P = 770 \text{ nm}$  et  $H = 2,5 \mu\text{m}$ . Une simulation de la réflectance a ensuite été effectuée avec le logiciel RCWA de l'IMEP-LAHC en incidence normale, en utilisant les indices optiques du c-Si provenant de la littérature et reportés en Annexe A. Comme on peut le voir sur la Fig. IV-1, on observe un certain nombre de pics qui sont obtenus aux mêmes longueurs d'onde. Cependant, leur intensité est différente. Cela peut provenir de plusieurs facteurs : (i) l'angle d'incidence n'est pas strictement le même, (ii) les dimensions des nanofils peuvent être légèrement différentes à cause des incertitudes de mesure, (iii) les nanofils ne sont pas parfaitement cylindriques et « lisses » et (iv) les indices optiques peuvent être légèrement différents. Malgré ces différences, la corrélation entre les mesures expérimentales et les courbes simulées est relativement bonne puisque les pics de réflexion sont obtenus pour les mêmes longueurs d'onde (voir Fig. IV-1b). Cela confirme expérimentalement la validité de notre logiciel de simulation pour la simulation de structures périodiques.

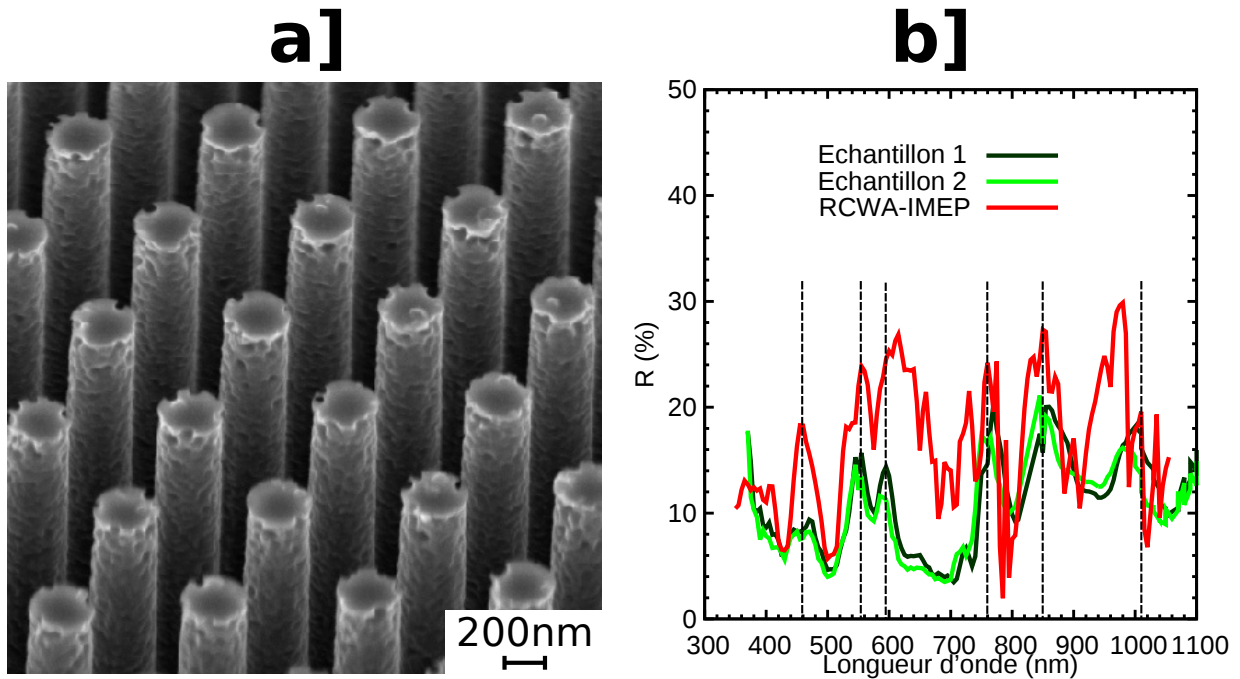


Fig. IV-1 : Comparaison entre un spectre simulé et mesuré. (a) image au microscope électronique à balayage de la structure réalisée expérimentalement (source LTM) (b) réflectance expérimentale et simulée.

### IV - 3.2. Optimisation et discussion

Comme nous l'avons vu en introduction, les réseaux de nanofils de c-Si ont beaucoup été étudiés dans la littérature, mais peu d'articles reportent des optimisations faisant varier simultanément les différents paramètres. L'optimisation réalisée par Huang *et al* sur des réseaux de nanofils arrangés en réseau hexagonal et sans substrat est l'une des plus abouties de la littérature [Huang12a]. Huang *et al* ont considéré des réseaux de nanofils de c-Si, mais également de Ge, GaAs, InP, GaInP et CdTe, pour lesquels ils ont optimisé la structure en termes de périodes de réseau ainsi que de diamètres et hauteurs de nanofils. Il ressort de leur étude que l'efficacité ultime (ou la densité de courant photogénéré) tracée en fonction de la hauteur des nanofils pour les semi-conducteurs à bande interdite directe (*i.e.* matériaux absorbant bien la lumière) atteint une saturation permettant d'extraire la hauteur optimale.

Foldyna *et al* [Foldyna11; Foldyna13] ont, pour leur part, optimisé des réseaux de nanofils sur substrat d'argent arrangés en hexagone ou en carré pour des nanofils de 1 à 10  $\mu\text{m}$  de haut. Ils ont obtenu des valeurs de diamètre et de période optimales différentes de celles de Huang *et al*. (voir Tab. IV-1)

Substrat	arrangement	$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{\text{ph}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Référence
Aucun	Hexagonal	1 et 3	290	0,73	400	20 et 26	[Huang12a]
Argent	Hexagonal	3	420	0,65	650	30	[Foldyna13]
Argent	Carré	1 et 3	420	0,7	600	24,5 et 30	[Foldyna13]

Tab. IV-1 : Dimensions optimales déterminées dans la littérature après optimisation du diamètre des nanofils ( $D$ ) et de la période du réseau ( $P$ ).

Au vu des paramètres extraits de la littérature (Tab. IV-1), il semble que l'effet du substrat a une forte influence sur les dimensions morphologiques obtenues puisque le diamètre optimum (resp. la période optimale) varie de 290 nm (resp. 400 nm) sans substrat à 400 nm (resp. 650 nm) avec un substrat d'argent. Pour compléter les études reportées dans la littérature et définir une structure de référence pour la comparaison avec la structure ZnO/CdTe qui constitue le cœur de cette thèse, nous allons considérer un cas intermédiaire entre la réflexion obtenue avec un substrat d'argent et celle obtenue sans substrat. Pour cela, on considère un réseau de nanofils de c-Si déposé sur un substrat d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO) sur verre (voir Fig. IV-2). Dans une seconde partie, on étudiera ensuite l'influence d'une fine couche d'absorbeur en a-Si déposée sur le réseau de nanofils. Les simulations présentées dans cette partie ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Bologne.

### IV - 3.2.1. Nanofils en c-Si

On considère un réseau de nanofils c-Si dont on a schématisé, sur la Fig. IV-2a, le motif de dimensions  $P \times P$  qui est répété indéfiniment selon les directions  $x$  et  $y$ . Les nanofils considérés ont une hauteur  $H = 1 \mu\text{m}$  et un diamètre  $D$  que l'on va optimiser. Notons qu'ils peuvent être dopés pour réaliser une homojonction p-n radiale. Dans ce cas, les indices optiques des parties n et p du c-Si sont identiques pour des semi-conducteurs non dégénérées.

Pour optimiser ce réseau de nanofils de c-Si, on considère que la lumière incidente se propage perpendiculairement au plan formé par le substrat et est polarisée avec le champ électrique parallèle à la direction  $x$ . Pour chaque couple  $(D, P)$  ainsi que pour chaque longueur d'onde, l'absorptance est calculée en utilisant les symétries du système (voir III - 5.1.5). Elle est ensuite intégrée en fonction de la longueur d'onde avec l'Eq. IV-1 pour obtenir la densité de courant photogénéré  $J_{\text{ph}}$  pour chaque couple  $(D, P)$ . La densité de courant ainsi obtenue est représentée sur la cartographie de Fig. IV-1b en fonction de  $P$  et  $D/P$ . Le couple  $(D, P)$  optimum est ensuite déterminé en cherchant le maximum de densité de courant photogénéré sur cette cartographie. Pour le réseau de nanofils de c-Si, le maximum de densité de courant photogénéré est de  $16,90 \text{ mA/cm}^2$  pour une période de réseau et un diamètre de nanofils de 350 et 315 nm, respectivement (Tab. IV-1).

Le silicium étant un semi-conducteur à bande interdite indirect, une grande quantité de matière est nécessaire ( $D/P = 0,9$ ) pour obtenir une bonne absorption, ce qui est en accord avec les paramètres obtenus dans la littérature ( $D/P \sim 0,7$ , voir Tab. IV-1). En comparant les données extraites de la littérature (Tab. IV-1) avec nos valeurs (Tab. IV-2), il semble que le diamètre des nanofils soit relativement constant pour les réseaux carré et hexagonal : autour de 300 nm pour un substrat faiblement réfléchissant et autour de 420 nm pour un substrat plus réfléchissant. Cela semble indiquer que l'arrangement des nanofils a peu d'influence sur l'absorption de la lumière. Ce point sera détaillé dans la partie IV - 4.5 traitant du ZnO/CdTe.

Substrat	$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{\text{ph}}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$H_{c-Si}^{eq}$ (nm)	$FA$
ZnO /verre	1	315	0,9	350	16,90	636	2,2
Argent[Foldyna11]	1	420	0,72	580	24,50	412	2,8

Tab. IV-2 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour un réseau de nanofils de c-Si.

De plus, il semble que lorsque la réflectivité du substrat augmente, le rapport  $D/P$  diminue. Par exemple, pour un substrat de ZnO/verre, on obtient un rapport  $D/P$  de 0,9 alors qu'il est de 0,72 avec un substrat d'argent. La raison de cette diminution sera donnée dans la partie IV - 4.2.5 traitant du ZnO/CdTe.

L'augmentation de la réflectivité du substrat permet ainsi une forte augmentation de la densité de courant photogénéré qui passe de 16,9 à  $24,5 \text{ mA/cm}^2$  alors que la quantité de matière, mesurée par la hauteur équivalente de c-Si ( $H_{c-Si}^{eq}$  dans le Tab. IV-2) est réduite de 636 à 412 nm. Cela induit donc un meilleur facteur d'amélioration (Eq. IV-4) qui passe de 2,2 pour un substrat de verre à 2,8 pour un substrat d'argent. Ainsi, dans le cas des réseaux de nanofils de c-Si, un substrat d'argent permet donc d'utiliser 35 % de matière de moins pour une densité de courant de 30 % supérieure en comparaison avec un substrat d'AZO/verre.

Notons que le réseau optimum de nanofils de c-Si obtenu sur substrat de AZO/verre est difficilement réalisable à cause du rapport  $D/P$  élevé qui rend difficile le dépôt d'une couche permettant de former la jonction et/ou le contact. Ainsi, la structure expérimentale devra utiliser un substrat plus réfléchissant pour diminuer le rapport  $D/P$  et augmenter l'absorption du réseau de nanofils.

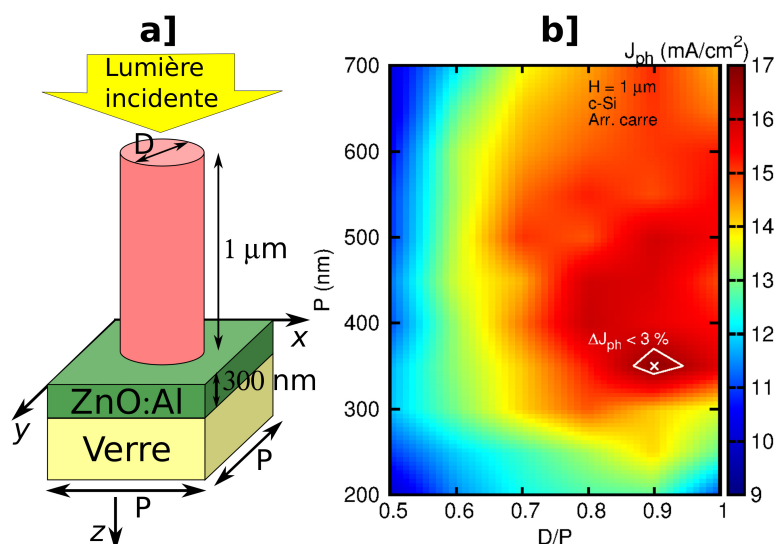


Fig. IV-2 : Optimisation du réseau de nanofils de c-Si. (a) Structure considérée, (b) cartographie de  $J_{ph}$  en fonction de  $P$  et  $D/P$ .

La Fig. IV-3 montre le spectre d'absorbance du réseau de nanofils de c-Si optimisé en fonction de la longueur d'onde qui a été calculé lors de l'optimisation du réseau. L'absorbance est efficace pour des longueurs d'onde  $\lambda$  inférieures à  $600 \text{ nm}$  avec des valeurs allant de  $60$  à  $80\%$ . Cependant, au-delà de  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , le silicium absorbe plus faiblement et des résonances améliorant l'absorption de la lumière sont présentes. Comme nous le verrons dans la partie IV - 4.2.3, ces résonances peuvent être attribuées à des résonances longitudinales à l'intérieur des nanofils (*i.e.* la lumière effectue plusieurs allers-retours dans les nanofils, voir partie III - 3.4).

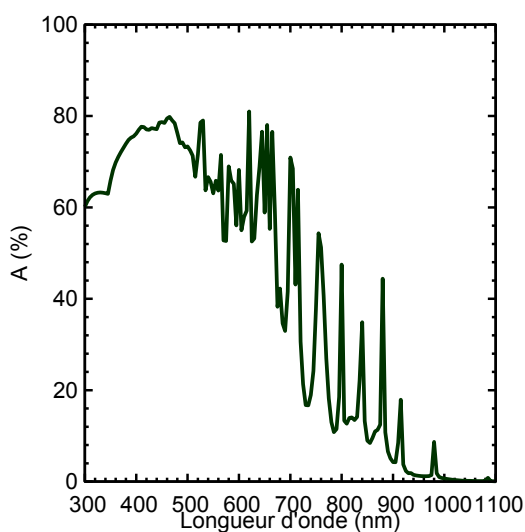


Fig. IV-3 : Spectre d'absorption simulé du réseau de nanofils de c-Si obtenu pour les dimensions optimisées :  $D = 315 \text{ nm}$  et  $P = 350 \text{ nm}$

#### IV - 3.2.2. Nanofils en a-Si/c-Si

On recouvre maintenant le réseau de nanofils de c-Si d'une fine couche de a-Si de  $40 \text{ nm}$  dont les indices optiques sont reportés en Annexe A. Le diamètre  $D$  est le diamètre des nanofils cœur/coquille et inclut donc l'épaisseur de a-Si (voir Fig. IV-4a). Pour plus de réalisme, on inclut également une couche de contact en AZO déposée conformément sur le a-Si, comme on peut le voir sur le schéma de la Fig. IV-4a. L'AZO étant un matériau dégénéré, les porteurs photogénérés vont se recombiner avant de pouvoir être collectés : nous ne considérerons donc pas l'absorption de ce dernier. Pour cela, on calcule l'absorbance en intégrant le taux de génération seulement dans les nanofils de a-Si/c-Si (voir partie III- 5.3.1.2 pour les détails).



L'optimisation des couples  $(D, P)$  a été réalisée pour des nanofils de 1 à 10  $\mu\text{m}$  en utilisant la même méthodologie qui a été utilisée pour optimiser le réseau de nanofils de c-Si : pour chaque couple  $(D, P)$ , la densité de courant photogénéré a été calculé (voir par exemple la cartographie d'optimisation pour une hauteur de 10  $\mu\text{m}$  sur la Fig. IV-4b). Cette optimisation a débouché sur des gammes de diamètre et période optimales de respectivement 280 - 360 nm et 400 - 450 nm (voir Tab. IV-3).

$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{\text{ph}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$H_{\text{c-Si}}^{\text{eq}}$ (nm)	$H_{\text{a-Si}}^{\text{eq}}$ (nm)	$FA$
1	280	0,7	400	18,25	288,5	213,1	1,66
10	360	0,8	450	22,94	3128,6	2005,7	1,46

Tab. IV-3 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour un réseau de nanofils de c-Si.

L'absorption de la lumière est plus efficace lorsqu'on utilise une couche de a-Si par rapport à un réseau de nanofils de c-Si sans absorbeur : la densité de courant photogénéré augmente de 16,90  $\text{mA}/\text{cm}^2$  sans a-Si à 18,25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  avec du a-Si pour  $H = 1 \mu\text{m}$ . Cependant, la structure planaire constituée d'une couche de a-Si d'une hauteur équivalente ( $H_{\text{a-Si}}^{\text{eq}}$ ) absorbe également mieux la lumière. Ainsi, le facteur d'amélioration  $FA$  diminue pour la structure recouverte d'une couche absorbante en a-Si ( $FA = 1,66$ ) en comparaison avec un réseau de nanofils en pur c-Si ( $FA = 2,8$ ). La valeur du facteur d'amélioration est toujours supérieure à 1 et indique que les réseaux de nanofils absorbent plus efficacement que les couches planaires même lorsqu'on utilise un absorbeur efficace comme le a-Si.

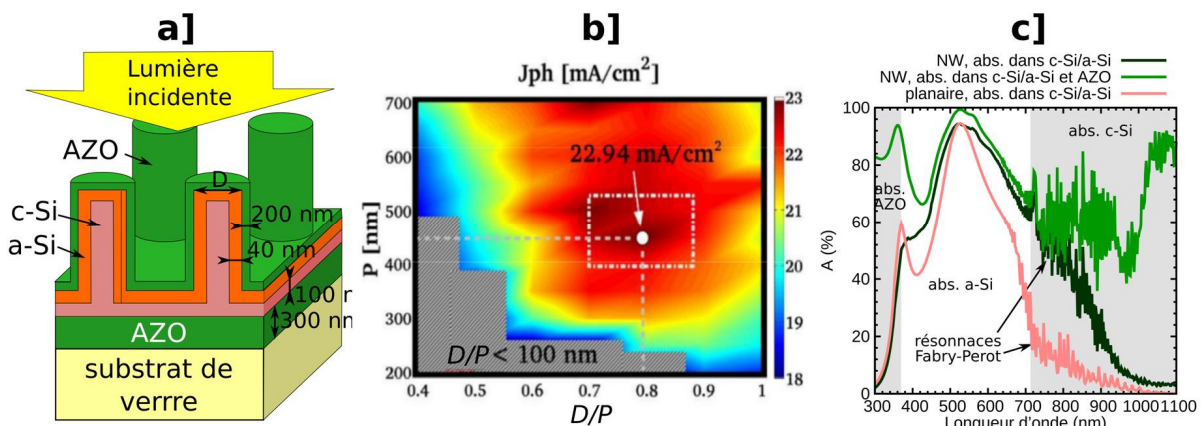


Fig. IV-4 : Optimisation du réseau de nanofils de a-Si/c-Si. (a) Structure considérée, (b) cartographie de  $J_{\text{ph}}$  en fonction de  $P$  et  $D/P$  pour  $H = 10 \mu\text{m}$ , (c) Absorptance en fonction de la longueur d'onde pour le réseau de nanofils de a-Si/c-Si pour  $H = 10 \mu\text{m}$  (vert) ainsi que pour une structure planaire a-Si/c-Si ayant comme épaisseur des hauteurs équivalentes pour le c-Si et le a-Si (rose).

Afin d'analyser plus finement les processus d'absorption dans les cellules solaires ETA à base de nanofils de c-Si recouverts de a-Si, on reporte sur la Fig. IV-4c l'absorptance du réseau de nanofils pour le couple  $(D, P)$  optimum en fonction de la longueur d'onde pour  $H = 10 \mu\text{m}$ . Le spectre d'absorptance de l'ensemble de la structure incluant l'AZO est aussi représenté sur la Fig. IV-4c. Aux basses longueurs d'onde (*i.e.*  $\lambda < 380 \text{ nm}$ ), l'absorption de la structure incluant l'AZO est supérieure à 80 % alors que le réseau de nanofils de c-Si/a-Si absorbe moins de 40 %. En comparant ces deux courbes, on constate donc que l'absorption de la lumière est principalement réalisée dans l'AZO : cette absorption est perdue pour la conversion électrique.

Au-delà de 380 nm, la lumière est principalement absorbée par le a-Si avec un pic d'absorptance à 524 nm qui atteint une valeur de 94 %. L'absorptance du réseau de nanofils reste supérieure à 60 % jusqu'à  $\lambda = 730 \text{ nm}$ . Pour  $\lambda > 730 \text{ nm}$ , le a-Si n'absorbe plus car les énergies des photons sont inférieures à la valeur de sa bande interdite. Pour des longueurs d'onde supérieures à 730 nm, la lumière est alors en grande partie absorbée par les porteurs libres de l'AZO : l'absorption de la structure incluant l'AZO reste supérieure à 40 % alors que l'absorption du réseau de nanofils diminue fortement pour être inférieure à 20 % pour  $\lambda > 900 \text{ nm}$ . L'absorption dans le c-Si est toutefois améliorée, comme dans le cas de nanofils en pur c-Si, par des résonances longitudinales (voir Fig. IV-4c).

L'absorptance en fonction de la longueur d'onde pour la structure planaire d'épaisseur équivalente au réseau de nanofil optimisé est également reporté sur la Fig. IV-4. On constate que son absorptance est similaire au cas du réseau de nanofil, pour les faibles longueurs d'onde : l'AZO absorbe une grande partie de la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm puis l'a-Si absorbe efficacement. L'absorption de la structure planaire diminue plus rapidement pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm que celle du réseau de nanofils. Au delà de  $\lambda = 730$  nm qui correspond à l'énergie de bande interdite de a-Si, la structure planaire n'absorbe plus beaucoup la lumière : son absorptance est inférieure à 20 %. Ces courbes d'absorptances permettent de montrer que l'absorption est améliorée principalement au niveau des hautes longueurs d'onde dans le cas des réseaux de nanofils.

Dans cette partie, nous avons montré que les réseaux de nanofils de c-Si absorbaient mieux la lumière que les couches planaires ayant le même volume d'absorbeur puisque les facteurs d'amélioration sont de 1,46 à 1,66 pour les nanofils de c-Si/a-Si et de 2,2 à 2,8 pour les nanofils de c-Si purs. Dans la partie suivante, nous étudierons l'absorption des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe et nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus avec les nanofils de silicium.

## IV - 4. Etude de l'absorption des cellules solaires ETA de ZnO/CdTe

Dans cette partie, nous allons étudier l'absorption des cellules solaires ETA de ZnO/CdTe. Pour cela, nous caractériserons premièrement leurs propriétés antireflets, puis nous optimiserons le réseau de nanofils en termes de diamètre et hauteur de nanofils, de période du réseau ainsi qu'en termes de réflectivité du substrat et de conformité des couches. Une fois la géométrie optimisée, nous discuterons les mécanismes d'absorption optiques de ces structures. Finalement nous verrons l'influence de l'arrangement des nanofils, du contact en CuSCN et de la stratégie d'éclairage (*i.e.* éclairage par les nanofils ou par le substrat de verre).

### IV - 4.1. Propriétés antirélectrices des nanofils

Avant de démarrer l'optimisation des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe, nous discutons une des propriétés avérées des réseaux de nanofils : la diminution de la réflectance ( $R$ ) par rapport à une couche planaire. Pour cela, on considère un réseau de nanofils de ZnO/CdTe sur substrat de ZnO/FTO/verre dont on a schématisé le motif périodique sur la Fig. IV-5a. Le diamètre total et la hauteur des nanofils de ZnO/CdTe sont notés  $D$  et  $H$  alors que l'épaisseur de CdTe est désignée par  $t_{CdTe}$ . Les indices optiques des matériaux constituant cette structure sont reportés en Annexe A.

Pour quantifier les pertes optiques par réflexion, on calcule la densité de courant photogénéré  $J_{ph}^R$  via :

$$J_{ph}^R = \frac{q}{hc} \int_{300nm}^{\lambda_g} R(\lambda) I_{AM1.5G}(\lambda) \lambda d\lambda \quad \text{Eq. IV-8}$$

Cette densité de courant correspond à la densité de courant perdu par réflexion. Elle est calculée pour différentes valeurs de  $D$  et  $P$  afin de former la cartographie de  $J_{ph}^R$  de la Fig. IV-5b pour  $t_{CdTe} = 60$  nm,  $H = 1$   $\mu$ m.

Le  $J_{ph}^R$  représenté sur cette cartographie est relativement constant en fonction de la période et augmente en fonction du rapport  $D/P$ . Pour étudier la variation du  $J_{ph}^R$  en fonction du rapport  $D/P$ , on reporte sur la Fig. IV-5c, une coupe de la cartographie pour une période de 500 nm et on constate que le  $J_{ph}^R$  augmente exponentiellement avec le rapport  $D/P$ .

Cette augmentation exponentielle peut être obtenue analytiquement, en considérant que la réflectance ( $R$ ) dépend seulement de la première couche contenant le chapeau de CdTe entouré d'air, comme défini sur la Fig. IV-5a. La réflectance peut dans ces conditions être approximée par la formule de Fresnel, en considérant une couche planaire ayant un indice moyen ( $n_{moyen}$ ) entre celui du CdTe ( $n_{CdTe}$ ) de l'air ( $n_{air} = 1$ )

qui l'entoure. L'indice moyen est calculé en pondérant les indices optiques du CdTe et de l'air par leur fraction volumique :

$$R(\lambda) = \left( \frac{n_{\text{moyen}}(\lambda) - n_{\text{air}}}{n_{\text{moyen}}(\lambda) + n_{\text{air}}} \right)^2 = \left( \frac{8(n_{\text{CdTe}}(\lambda) - 1)}{\pi(D/P)^2} + 1 \right)^{-2} \quad \text{Eq. IV-9}$$

L'Eq. IV-9 est ensuite utilisée pour calculer la densité de courant  $J_{ph}^R$  (Eq. IV-8) qui ajuste très bien les courbes de  $J_{ph}^R$  obtenues pour le réseau de nanofils de ZnO/CdTe, comme on peut le voir sur la Fig. II-5c.

D'après notre modèle, le  $J_{ph}^R$  ne doit pas dépendre de la hauteur des nanofils. On reporte donc sur la Fig. IV-5c les courbes du  $J_{ph}^R$  obtenues pour différentes hauteurs de nanofils. Pour l'ensemble des hauteurs reportées, notre modèle ajuste bien le  $J_{ph}^R$  calculé pour les réseaux de nanofils. Cependant, la courbe obtenue pour un réseau de nanofils d'une hauteur de 1  $\mu\text{m}$  oscille autour de la valeur obtenue avec notre modèle. Cette oscillation peut provenir de phénomènes optiques plus élaborés comme les résonances longitudinales à l'intérieur du nanofil (une partie non négligeable de la lumière peut être réfléchi au niveau du substrat de ZnO/FTO/verre et venir contribuer à la réflexion).

On reporte également les  $J_{ph}^R$  pour différentes épaisseurs de CdTe sur la Fig. IV-5d. Dans ce cas, les courbes calculées pour les réseaux de nanofils suivent moins le modèle analytique : la diminution de l'épaisseur de CdTe entraîne une moins bonne absorption des nanofils, ce qui change probablement les résonances longitudinales à l'intérieur de ceux-ci.

L'absorption des réseaux de nanofils est optimisée pour un rapport  $D/P$  typique de 0,4 à 0,6, comme nous le verrons dans les parties qui suivent : leurs pertes par réflexion sont donc inférieures à 2,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  et sont plus de trois fois inférieures aux pertes par réflexion de couches planaires ( $J_{ph}^R = 7,71 \text{mA}/\text{cm}^2$ ).

En résumé, les réseaux de nanofils possèdent de très bonnes propriétés antireflet qui proviennent essentiellement de la diminution de leur indice optique moyen comme nous l'avions évoqué dans le chapitre I, partie I-3.1.1. Dans la partie suivante, nous allons optimiser l'absorption du réseau de nanofils de ZnO/CdTe.

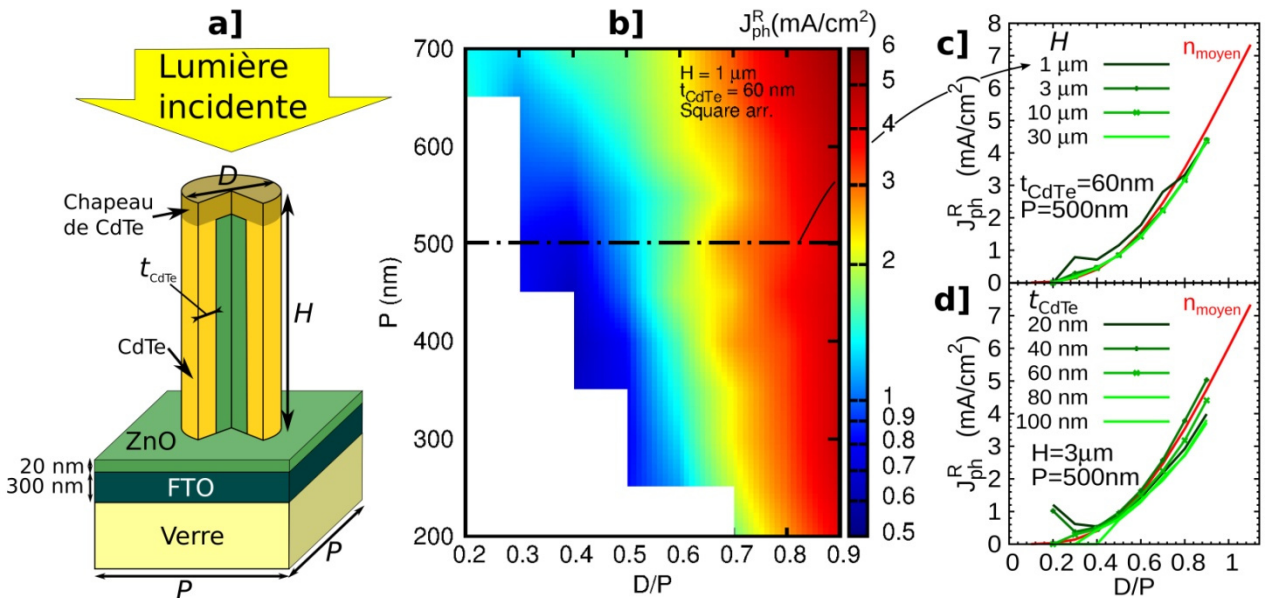


Fig. IV-5 : Pertes par réflexion : (a) réseaux de nanofils de ZnO/CdTe considérés, (b) cartographie de  $J_{ph}^R$  en fonction de  $D/P$  et  $P$ , Influence (c) de  $H$  et (d) de  $t_{\text{CdTe}}$  en fonction de  $D/P$ .

## IV - 4.2. Optimisation des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe

### IV - 4.2.1. Stratégie d'optimisation

Nous allons maintenant passer à l'optimisation optique des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe. On souhaite donc optimiser ces cellules solaires ETA en faisant varier différents paramètres influençant l'absorption :

- Les dimensions morphologiques : période du réseau ( $P$ ), diamètre ( $D$ ) et hauteur ( $H$ ) des nanofils, épaisseur d'absorbeur ( $t_{\text{CdTe}}$ ) (voir Fig. IV-6a)
- Réflectivité du substrat en considérant une structure avec un substrat de verre (Fig. IV-6a), un réflecteur idéal (Fig. IV-6b), ou sans substrat (Fig. IV-6c).
- La conformité de la couche de CdTe (Fig. IV-6d)
- L'arrangement des nanofils : carré (Fig. IV-6f), hexagonal (Fig. IV-6g), triangulaire (Fig. IV-6h)
- La présence de la couche de contact en CuSCN (Fig. IV-6e)
- La stratégie d'éclairage (*i.e.* éclairage par les nanofils ou par le substrat de verre).

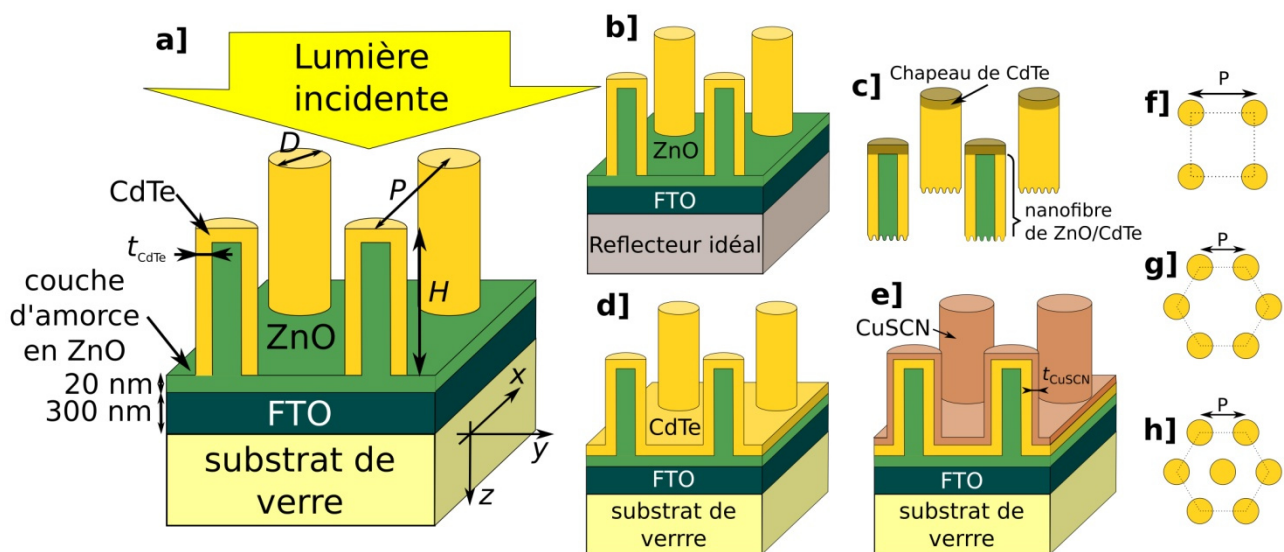


Fig. IV-6 : Les différentes configurations de cellules solaires ETA optimisées. réseau de nanofils de ZnO/CdTe (a) sur substrat de ZnO/FTO/verre, (b) sur substrat de ZnO/FTO/réflecteur idéal, (c) sans substrat, (d) avec une couche de CdTe conforme sur substrat de ZnO/FTO/verre, (e) avec une couche de CdTe et de CuSCN conforme sur substrat de ZnO/FTO/verre. Différents arrangements de nanofils ont été considérés : arrangement (f) carré, (g) hexagonal ou (h) triangulaire.

Les paramètres énoncés précédemment sont très nombreux et un nombre important de spectres (*i.e.* absorptance en fonction de la longueur d'onde) sont nécessaires pour tester toutes ces possibilités. Pour quantifier le nombre de configurations envisagées, nous avons borné et discrétisé les valeurs de  $D$ ,  $P$ ,  $t_{\text{CdTe}}$ ,  $H$  à des valeurs physiquement réalisables et intéressantes en termes de rendement de conversion (voir Tab. IV-4).

Grandeur	Valeurs possibles	Nombre de valeurs	Optimisé dans
Période	[200 ; 700] nm par pas de 50 nm	10	Partie 1 et 2
Diamètre/Période	[0,2 ; 0,9] par pas de 0,1	7	Partie 1 et 2
Épaisseur de CdTe	[20 ; 100] nm par pas de 20 nm	5	Partie 1 (étape 2)
Substrat	Verre ; réflecteur idéal	2	Partie 1 (étape 3)
Conformité du CdTe	Conforme et non conforme	2	Partie 1 (étape 3)
Hauteur	1 ; 3 ; 5 ; 10 ; 30 $\mu\text{m}$	5	Partie 1 (étape 4)
Arrangement des nanofils	Carré, hexagonal, triangulaire	3	Partie 2
Contact sur les nanofils	Avec et sans CuSCN	2	Partie 2
Stratégie d'éclairage	Par le dessus des nanofil ou par le substrat de verre	2	Partie 2

Tab. IV-4 : Ensemble des configurations possibles pour l'optimisation des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe

Pour tester en détail toutes ces configurations, il faudrait réaliser 84 000 simulations spectrales. Pour diminuer le nombre de simulations, on utilise un algorithme spécifique séparé en deux parties.

Dans la première partie, on considère le réseau de nanofils de ZnO/CdTe pour lequel on fixe l'arrangement (arrangement en carré), la stratégie d'éclairage (éclairage par les nanofils) et la couche de contact (sans CuSCN). Pour optimiser les paramètres qui restent, on utilise les 4 étapes suivantes :

Étape 1 : Optimisation de la période et du diamètre pour un substrat de verre et une couche de CdTe non conforme. On fait varier les dimensions géométriques, tels que  $D$ ,  $P$ ,  $H$ ,  $t_{\text{CdTe}}$  avec les autres paramètres fixés (*i.e.* substrat de verre, CdTe non conforme). Les valeurs testées pour  $t_{\text{CdTe}}$  et  $H$  sont schématisées sur la Fig. IV-7 par des points. Pour chacune de ces valeurs, la densité de courant photogénéré ( $J_{\text{ph}}$ ) est calculée en fonction de  $P$  et du rapport  $D/P$ . Ainsi, 1 750 simulations optiques ont été réalisées en environs trois mois. Ces simulations permettent d'extraire la densité de courant  $J_{\text{ph}}$  maximum, ainsi que la période et le diamètre optimisés pour les différentes valeurs de  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$ .

Étape 2 : optimisation de l'épaisseur de CdTe. Pour chaque valeur de  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$ , on compare les densités de courant photogénéré maximales déduites de l'étape 1, avec celles obtenues avec des configurations planaires équivalentes. En analysant les courbes de densité de courant photogénéré en fonction de l'épaisseur de CdTe, on réduit les configurations étudiées :  $t_{\text{CdTe}}$  se réduit ainsi à 40 ou 60 nm. Le nombre de simulations est ainsi drastiquement diminué (rectangle vert sur la Fig. IV-7).

Étape 3 : Optimisation de la période et du diamètre pour un réflecteur parfait comme substrat ou une couche de CdTe conforme. On fait varier la réflectivité du substrat puis la conformité des couches de CdTe en optimisant le couple ( $D$ ,  $P$ ) pour différentes valeurs de  $t_{\text{CdTe}}$  et  $H$ .  $t_{\text{CdTe}}$  n'est varié qu'entre 40 et 60 nm (optimum déterminé par l'étape 2) alors que la hauteur des nanofils est variée sur l'ensemble des valeurs (Tab. IV-4). En effet, la partie de la lumière qui est absorbée après réflexion sur le substrat est différente lorsqu'on change de substrat : la hauteur optimale des nanofils peut donc changer.

Étape 4 : Optimisation de la hauteur. Les dimensions géométriques sont analysées précisément et des contraintes expérimentales (*i.e.* rapport d'aspect  $H/(D-2t_{\text{CdTe}})$  inférieur à 30) sont introduites pour réduire davantage le nombre de simulations :  $H$  est réduit à 1 ou 3  $\mu\text{m}$  (rectangle rouge sur la Fig. IV-7).

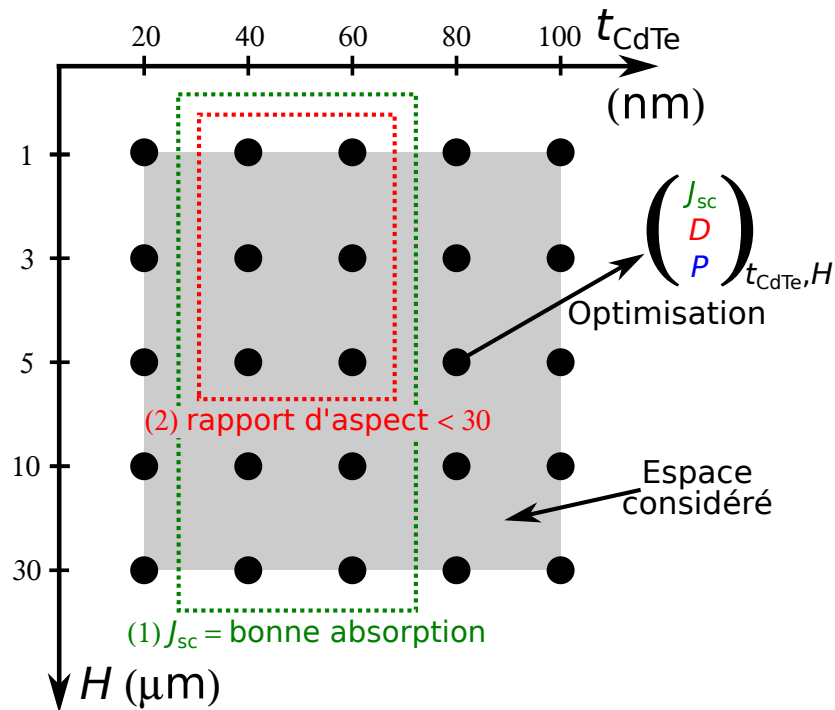


Fig. IV-7 : Différentes dimensions géométriques considérées dans ce travail. Chaque point représente une cartographie d'optimisation comme celle de la Fig. IV-8, permettant de déduire le couple  $(D, P)$  optimum.

Une fois cette première partie de l'optimisation réalisée, nous discutons des mécanismes d'absorptions dans les réseaux de nanofils avant de réaliser la deuxième partie de l'optimisation. Dans cette deuxième partie d'optimisation, nous faisons varier un seul des trois paramètres restants à la fois (*i.e.* arrangement des nanofils, la présence de la couche de CuSCN ou la stratégie d'éclairage). Les autres paramètres, à l'exception de  $D$  et  $P$  qui sont à chaque fois ré-optimisés, sont fixés aux valeurs déterminées lors de la première optimisation.

#### IV - 4.2.2. Evolution de la densité de courant en fonction de $H$ et $t_{\text{CdTe}}$ et comparaison planaire (étapes 1 et 2)

Dans cette partie, on étudie l'absorption du réseau de nanofils de ZnO/CdTe sur substrat de ZnO/FTO/verre avec un arrangement de nanofils carré schématisé sur la Fig. IV-6a. Pour traiter l'ensemble des dimensions géométriques  $(D, P, H, t_{\text{CdTe}})$  du Tab. IV-4, on analyse l'évolution de la densité de courant photogénéré (Eq. IV-1) obtenu pour un couple  $(D, P)$  optimum en fonction de  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$ . Le couple  $(D, P)$  optimum est déterminé à partir de cartographies de densité de courant photogénéré  $(J_{\text{ph}})$  tracés en fonction de la période, et du rapport  $D/P$ . Par exemple, pour  $H = 1 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ , on obtient la cartographie de la Fig. IV-8, qui permet d'extraire le couple optimum  $(D = 210 \text{ nm}, P = 350 \text{ nm})$ .

Pour l'ensemble des cartographies réalisées, la variation de  $J_{\text{ph}}$  autour du maximum est faible. Par exemple, pour la cartographie reportée sur la Fig. IV-8,  $J_{\text{ph}}$  varie de moins de 3 % lorsque la période et le diamètre varient de 250 à 420 nm et de 165 à 320 nm, respectivement. L'ensemble des valeurs des couples  $(D, P)$  ainsi obtenus sera discuté dans la partie IV - 4.2.5.

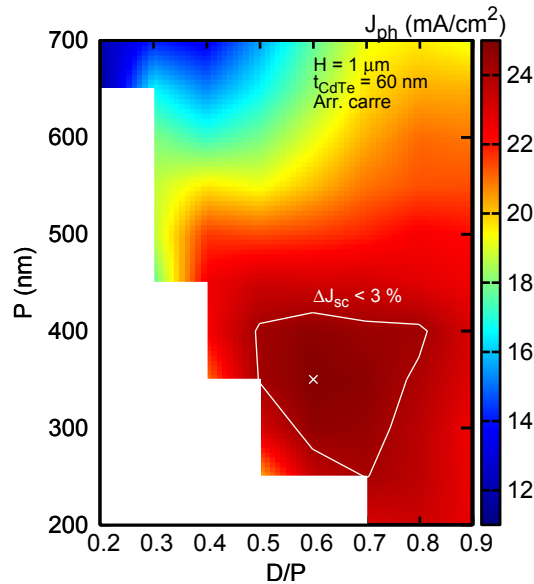


Fig. IV-8 : Exemple de cartographie de densité de courant photogénéré permettant de déterminer le couple  $(D, P)$  optimum pour le réseau de nanofils de ZnO/CdTe arrangé en réseau carré, sur substrat de ZnO/FTO/verre pour  $H = 1 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$

Pour déterminer la densité de courant optimum pour un couple  $(D, P)$  en fonction de  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$ , nous avons réalisé 1 750 simulations spectrales. La densité de courant photogénéré pour un couple  $(D, P)$  optimum ainsi calculée est reportée sur la Fig. IV-9a en fonction de la hauteur des nanofils.  $J_{\text{ph}}$  sature à une valeur de  $28,42 \text{ mA/cm}^2$  lorsque  $H$  est supérieur à  $10\text{-}30 \mu\text{m}$ . Cette valeur est proche de la valeur de  $J_{\text{ph}}^{\text{max}} = 28,67 \text{ mA/cm}^2$ , obtenue avec l'Eq. IV-1 pour une absorptance de 1 qui correspond à la valeur maximale qu'on peut obtenir avec un absorbeur ayant une bande interdite de  $1,5 \text{ eV}$ . La saturation observée est principalement liée à l'augmentation de la quantité de matière absorbante déposée : lorsque  $H$  est supérieur à  $10\text{-}30 \mu\text{m}$ , la lumière est entièrement absorbée avant d'atteindre le substrat.

Pour une hauteur de  $1 \mu\text{m}$ , la densité de courant photogénéré des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe est toujours supérieure à  $19 \text{ mA/cm}^2$  alors que la densité de courant photogénéré pour le c-Si est de  $16,9 \text{ mA/cm}^2$  et de  $18,25 \text{ mA/cm}^2$  pour le c-Si/a-Si. Ainsi, les réseaux de nanofils de ZnO/CdTe absorbent mieux la lumière que les réseaux de nanofils de c-Si recouverts ou non de a-Si.

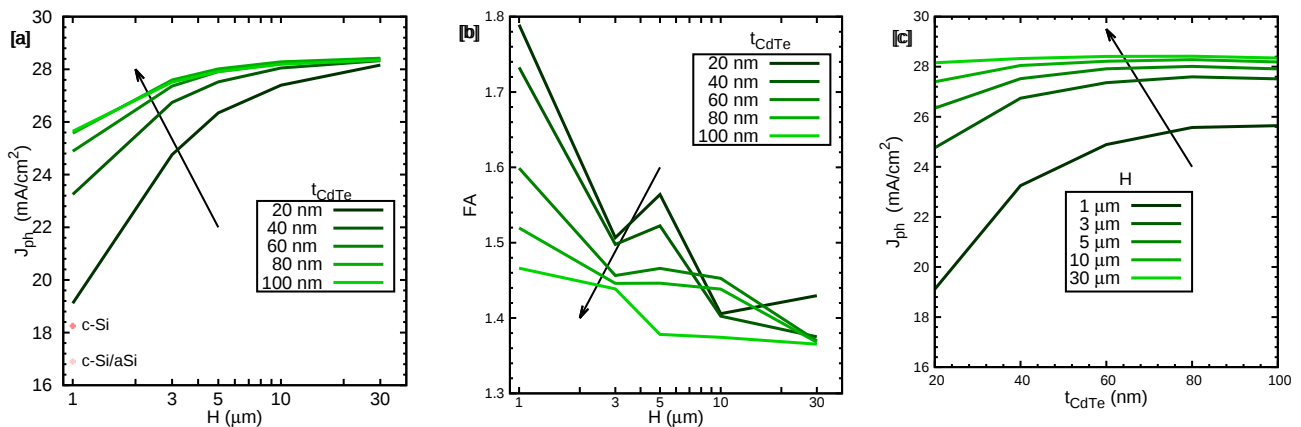


Fig. IV-9 : (a) densité de courant photogénéré pour un couple  $(D, P)$  optimum et (b) facteur d'amélioration en fonction de la hauteur des nanofils pour différentes épaisseurs de CdTe. (c) densité de courant photogénéré pour un couple  $(D, P)$  optimum en fonction de l'épaisseur des nanofils pour différentes hauteurs. A titre de comparaison, on a reporté sur (a) les densités de courant photogénéré pour les réseaux de nanofils de c-Si recouverts ou non de a-Si optimisés dans la partie IV - 3.

Pour chaque dimension optimale de la Fig. IV-9a (*i.e.* valeurs de  $H$  et de  $t_{\text{CdTe}}$  et les couples  $(D, P)$  optimums correspondants), nous avons calculé l'absorptance de structures planaires d'épaisseur de CdTe égal à  $H_{\text{CdTe}}^{\text{eq}}$  (le volume de CdTe est le même entre le réseau de nanofils et la couche planaire, voir Eq. IV-5). Cette absorptance a ensuite été intégrée avec l'Eq. IV-1 pour obtenir la densité de courant photogénéré puis le facteur d'amélioration ( $FA$ , Eq. IV-4) a été déduit pour comparer l'absorption des réseaux de nanofils et des couches planaires.

Le  $FA$  est représenté sur la Fig. IV-9b et diminue lorsque  $H$  augmente pour une épaisseur de CdTe fixée. Par exemple, il passe de 1,73 à 1,38 lorsque  $H$  augmente de 1 à 30  $\mu\text{m}$  pour  $t_{\text{CdTe}} = 40$  nm. Notons que les variations brusques proviennent du changement des couples  $(D$  et  $P)$  qui ont été optimisés (voir Fig. IV-8) pour  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$  fixés.

Lorsque l'épaisseur de CdTe augmente pour une valeur de  $H$  fixée,  $FA$  diminue : par exemple de 1,79 à 1,47 lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente de 20 à 100 nm pour  $H = 1$   $\mu\text{m}$ . La diminution du facteur d'amélioration est corrélée à l'augmentation de volume de CdTe : plus le volume de CdTe sera important et plus les couches équivalentes planaires seront épaisses et absorberont la lumière. Ainsi, la valeur maximale du  $FA$  de 1,79 est obtenue pour  $H = 1$   $\mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 20$  nm.

Notons que le  $FA$  est toujours supérieur à 1,37 pour toutes les configurations, ce qui montre l'intérêt des réseaux de nanofils par rapport au cas planaire. Cette valeur est obtenue lorsque la quantité de matière absorbante est la plus grande ( $H = 30$   $\mu\text{m}$ ) : les couches planaires et de nanofils absorbent alors parfaitement bien la lumière. La seule différence entre les couches planaires et les nanofils provient donc de la réflexion de la lumière incidente. On peut donc obtenir  $FA = 1,37$  par un calcul analytique, en considérant que la seule source de perte provient de la lumière perdue par réflexion : on considère une absorption parfaite de la lumière ( $J_{\text{ph}}^{\text{max}} = 28,67$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) à laquelle on retranche la partie perdue par réflexion ( $J_{\text{ph}}^{\text{R}}$ ) :

$$FA = \frac{J_{\text{ph}}^{\text{nanofils}}}{J_{\text{ph}}^{\text{planaire}}} = \frac{J_{\text{ph}}^{\text{max}} - J_{\text{ph}}^{\text{R nanofils}}}{J_{\text{ph}}^{\text{max}} - J_{\text{ph}}^{\text{R planaire}}} = \frac{28,67 - 0,143}{28,67 - 7,71} = 1,36 \quad \text{Eq. IV-10}$$

Pour  $H = 30$   $\mu\text{m}$ , le rapport  $D/P$  optimum est de 0,3 : les pertes par réflexion  $J_{\text{ph}}^{\text{R nanofils}}$  sont donc de 0,143  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (voir Fig. IV-5c). Dans le cas de couches planaires, les pertes par réflexions sont de 7,71  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (voir partie IV - 4.1). On trouve ainsi la valeur de  $FA$  de 1,36 (Eq. IV-10) qui correspond à la valeur obtenue pour les longs nanofils ( $H = 10$ -30  $\mu\text{m}$ ). Cela confirme que pour de longs nanofils, la principale amélioration des réseaux de nanofils provient de leurs propriétés antireflets. Il faut cependant noter que pour des nanofils plus courts, le facteur d'amélioration est supérieur à 1,37 : d'autres processus entrent en jeu pour l'absorption efficace de la lumière (partie voir IV - 4.2.6).

Finalement, nous avons reporté sur la Fig. IV-9c les densités de courant obtenues pour un couple  $(D, P)$  optimum en fonction de l'épaisseur de CdTe pour des hauteurs fixées. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de CdTe, on constate que  $J_{\text{ph}}$  augmente puis sature pour  $t_{\text{CdTe}} \geq 80$  nm. Cette tendance peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité de matière absorbante. Cependant, elle ne suffit pas à elle seule à expliquer la saturation, car des effets optiques sophistiqués entrent en jeu, comme on le verra en détail dans la partie IV- 4.3.3.3.

On souhaite optimiser le rendement des cellules solaires ETA. Pour cela, il faut prendre en compte les pertes électriques pouvant exister qui seront rigoureusement traitées dans la partie V - 3.2.5 du chapitre V. Pour le moment, nous allons réduire le nombre de simulations optiques en nous intéressant aux cas qui paraissent les plus prometteurs, grâce à des considérations simples. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les couches absorbantes de CdTe sont polycristallines : des centres de recombinaison, notamment situés aux joints de grains, sont nombreux. Ainsi, le nombre de centres de recombinaison et l'absorption de la lumière augmentent avec l'épaisseur de CdTe : un compromis doit être trouvé. Comme on peut le voir sur la Fig. IV-9c,  $J_{\text{ph}}$  augmente de 23,25 à 24,89  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\Delta J_{\text{ph}} = 1,64$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente de 40 à 60 nm alors qu'il augmente seulement de 24,89 à 25,57  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\Delta J_{\text{ph}} = 0,68$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente de 60 à 80 nm. Ainsi, on considèrera qu'une épaisseur de 40 à 60 nm est optimale et constitue un bon compromis entre une bonne absorption de lumière, de faibles pertes électriques et une faible quantité de matière absorbante utilisée. De plus, la diminution de la plage d'épaisseur considérée



permet de diminuer drastiquement la quantité de simulations réalisées, comme on peut le voir sur la Fig. IV-7.

#### IV - 4.2.3. Effet de la réflectivité du substrat (étape 3)

Dans cette partie, on analyse l'effet de la réflectivité du substrat sur l'absorption de la lumière des réseaux de nanofils. Pour cela, on considère trois configurations : avec un substrat de ZnO/FTO/verre (Fig. IV-6a), avec un substrat de ZnO/FTO/rélecteur idéal (Fig. IV-6b) ou sans substrat (Fig. IV-6c).

Pour illustrer l'effet de la réflectivité du substrat sur l'absorption de la lumière des nanofils, on reporte sur la Fig. IV-10a, l'absorptance en fonction de la longueur d'onde pour  $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ,  $D = 210 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ . Sans substrat, il n'y a pas de réflexion de la lumière au pied des nanofils (*i.e.* après propagation à travers les nanofils). Ainsi, en comparant l'absorptance obtenue avec et sans substrat, on peut caractériser l'effet des résonances longitudinales (*i.e.* allers-retours de la lumière dans les nanofils) sur l'absorption. Pour un substrat de ZnO/FTO/verre, on s'aperçoit que l'absorptance est améliorée par ces résonances jusqu'à  $\Delta A = 8 \%$  pour  $\lambda = 540 \text{ nm}$ . Ces résonances induisent de faibles augmentations de la densité de courant photogénéré :  $J_{\text{ph}}$  passe de 24,29 à 24,89  $\text{mA}/\text{cm}^2$  sans et avec un substrat de ZnO/FTO/verre. Les résonances longitudinales obtenues dans les nanofils de ZnO/CdTe sont beaucoup plus larges spectralement que celles reportées pour le c-Si (Fig. IV-3), car le CdTe est un matériau qui absorbe efficacement la lumière.

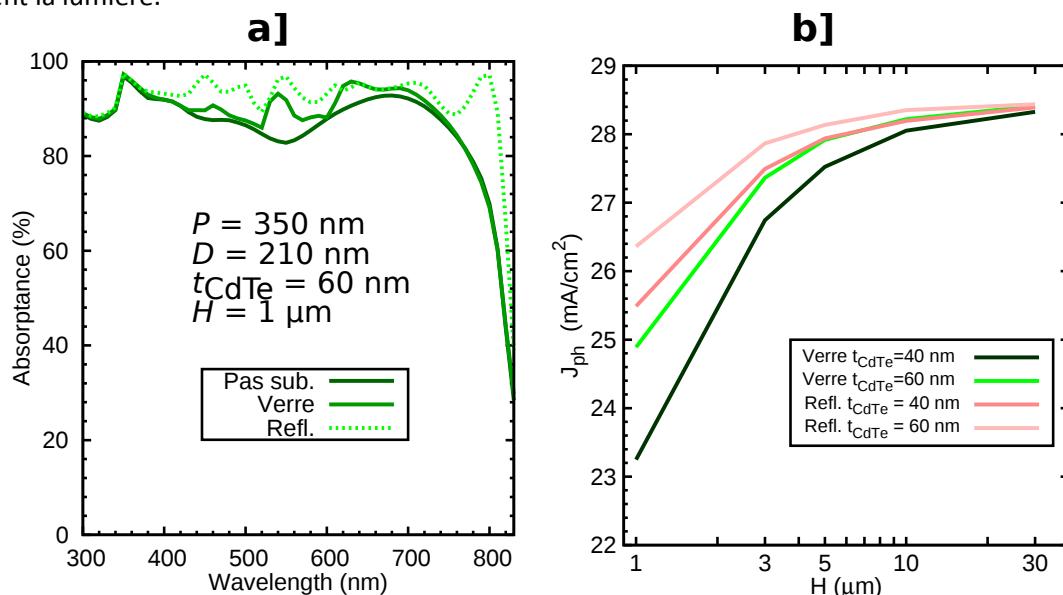


Fig. IV-10 : (a) absorptance pour différents substrats (ZnO/FTO/verre (Fig. IV-6a), ZnO/FTO/rélecteur idéal (Fig. IV-6b) ou sans substrat (Fig. IV-6c)). Les dimensions géométriques sont :  $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ,  $D = 210 \text{ nm}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ . (b) densité de courant photogénéré en fonction de la hauteur des nanofils pour différentes épaisseurs de CdTe.

Lorsqu'on utilise un réflecteur idéal comme substrat, les résonances longitudinales sont plus intenses puisqu'une plus grande partie de la lumière est réfléchi sur le réflecteur arrière. Sur la Fig. IV-10a, on constate que le réflecteur idéal augmente l'absorption jusqu'à  $\Delta A = 24 \%$  à  $800 \text{ nm}$  où l'absorption est naturellement faible à cause de la proximité avec la bande interdite du semi-conducteur. Ces résonances longitudinales sont d'autant plus fortes lorsque le volume de la couche absorbante est faible. En d'autres termes,  $J_{\text{ph}}$  est bien plus grand avec un réflecteur idéal comparé avec un substrat de verre, lorsque  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$  sont faibles (lorsque  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$  sont élevés, les deux structures absorbent bien la lumière grâce à un grand volume de matière absorbante).

Après optimisation des couples ( $D$ ,  $P$ ) pour un substrat de ZnO/FTO/rélecteur idéal, on reporte le  $J_{\text{ph}}$  sur la Fig. IV-10b pour  $t_{\text{CdTe}} = 40$  ou  $60 \text{ nm}$  (voir étape 2). On constate que lorsque  $H$  et  $t_{\text{CdTe}}$  sont faibles,  $J_{\text{ph}}$  est amélioré lorsque la réflectivité du substrat est plus grande grâce à des résonances longitudinales efficaces. La saturation de la densité de courant photogénéré est donc obtenue pour une hauteur de nanofils plus courte ( $5 \mu\text{m}$  avec réflecteur idéal contre  $10\text{-}30 \mu\text{m}$  avec substrat de verre).

#### IV - 4.2.4. Effet de la conformité (étape 3)

Dans cette première partie d'optimisation, nous avons aussi choisi de considérer la conformité des couches de CdTe (Fig. IV-6d) sur l'absorption de la lumière par un réseau de nanofils. Cette conformité de couches est nécessaire expérimentalement pour éviter les courts-circuits entre le contact en CuSCN et le ZnO. Pour mettre en évidence cet effet, on a optimisé les couples  $(D, P)$  de la structure de la Fig. IV-6d pour les configurations réduites après l'étape 2 :  $1 \leq H \leq 30 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 - 60 \text{ nm}$ .

Les couples  $(D, P)$  optimaux pour les couches conformes correspondent aux plages de dimensions où le  $J_{\text{ph}}$  varie de moins de 3 % par rapport à sa valeur optimisée dans le cas de couches non conformes. Cela montre que les optimaux sont peu influencés par la couche conforme et qu'une comparaison directe, avec les mêmes  $D$  et  $P$ , est possible. Ainsi, l'amélioration de la densité de courant photogénéré est inférieure à 4 % avec une couche conforme alors que le volume de CdTe augmente de 15 %. Cela montre que la majorité de la lumière est absorbée dans le réseau de nanofils (*i.e.* chapeau de CdTe et nanofibre, voir Fig. IV-6c).

#### IV - 4.2.5. Discussion sur les dimensions géométriques $D$ et $P$ (étape 4)

Les couples  $(D, P)$  optimaux, déterminés pour un substrat de ZnO/FTO/verre ou de ZnO/FTO/réflecteur idéal, sont reportés sur la Fig. IV-11 en fonction de  $H$ . Dans le cas du substrat de ZnO/FTO/verre, le diamètre optimum est relativement constant autour de 200 nm pour  $1 \leq H \leq 5 \mu\text{m}$  puis diminue jusqu'à 165 nm lorsque la hauteur augmente à 30  $\mu\text{m}$ . Les variations de diamètre optimum sont relativement faibles en comparaison avec la plage de diamètres considérés allant de 5 à 550 nm. En conséquence, le diamètre optimum est pris égal à  $200 \pm 35 \text{ nm}$ , où les 35 nm correspondent à la variation autour de 200 nm. Similairement, le diamètre optimum pour le cas du réflecteur idéal est pris égal à  $200 \pm 50 \text{ nm}$  puisque le diamètre optimum diminue jusqu'à 150 nm pour  $H = 30 \mu\text{m}$ .

Comme on peut le voir sur la Fig. IV-11b, pour les deux substrats considérés, le rapport  $D/P$  optimum diminue depuis 0,6 à 0,3 lorsque la hauteur augmente de 1 à 30  $\mu\text{m}$ . Lorsque la hauteur est faible, le rapport  $D/P$  optimum est relativement large ce qui correspond à une augmentation du volume de matière absorbante. Cependant, lorsque  $H$  augmente, l'absorption du réseau de nanofils est efficace grâce à une longue propagation de la lumière dans les nanofils. Ainsi, la contrainte sur la valeur élevée du rapport  $D/P$  optimum est levée et ce dernier diminue pour bénéficier des propriétés antireflets des nanofils [Huang12a] ( $J_{\text{ph}}^R$  qui modélise les pertes par réflexion diminue), comme nous l'avons vu dans la partie IV - 4.1. Cette diminution du rapport  $D/P$  optimum avec la hauteur des nanofils a également été observée dans la partie IV - 3.2 pour le c-Si ainsi que par Huang *et al* [Huang12a] pour les nanofils de c-Si, Ge, GaAs, InP, GaInP et CdTe. C'est donc une propriété indépendante de la nature des matériaux constituant le réseau.

De manière similaire, l'utilisation du réflecteur idéal permet d'augmenter l'absorption grâce à des résonances longitudinales plus efficaces (voir IV - 4.2.3). Ainsi, le rapport  $D/P$  optimum diminue lorsque la réflectivité du substrat est accrue pour bénéficier davantage des propriétés antireflets des nanofils (voir Fig. IV-11). Cette caractéristique est également observée dans le cas des réseaux de nanofils de c-Si puisque le rapport  $D/P$  diminue de 0,9 pour un substrat d'AZO à 0,72 pour un substrat en argent, plus réfléchissant (voir Tab. IV-3).

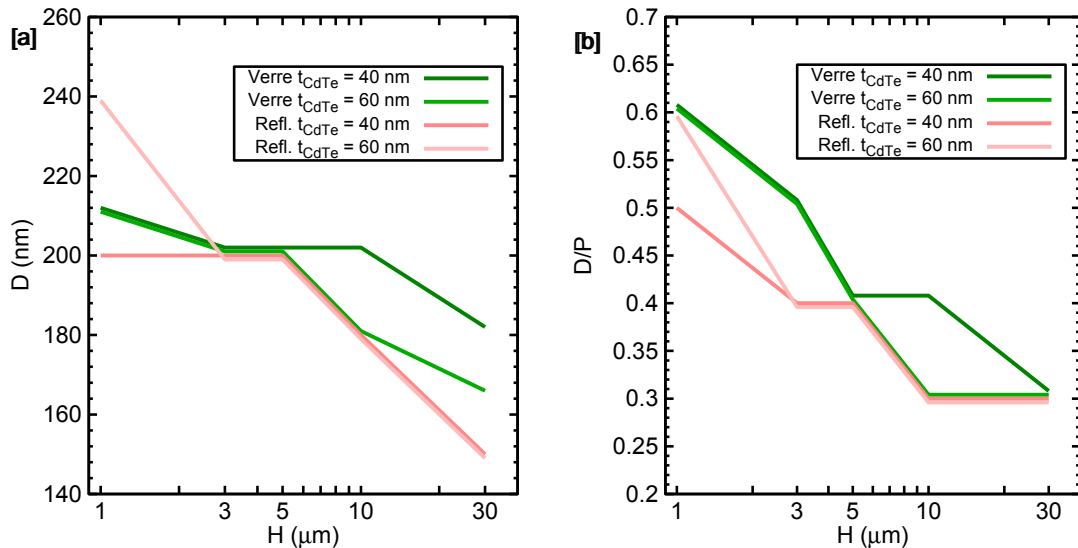


Fig. IV-11 : (a) diamètre et (b) rapport D/P optimum en fonction de la hauteur des nanofils et pour différentes épaisseurs de CdTe.

Finalement, il est important que les dimensions géométriques optimisées des réseaux de nanofils soient compatibles avec une réalisation expérimentale. Le dépôt conforme de CdTe avec une épaisseur de 40 ou 60 nm est possible par de nombreuses techniques de dépôt (voir chapitre II). Un rapport d'aspect ( $H/(D-2t_{\text{CdTe}})$ ) de 30 est réalisable avec les croissances par bain chimique, notamment lorsqu'on ajoute du polyéthylèneimine dans la solution (voir partie II - 2.3.1 du chapitre II). Nous prendrons donc cette valeur comme contrainte. Le diamètre optimum est autour de 200 nm, pour une épaisseur de CdTe de 40 à 60 nm : le diamètre du cœur en ZnO est donc de l'ordre de 100 nm. La contrainte sur le rapport d'aspect de 30 nous permet de fixer la hauteur maximale des nanofils à 3  $\mu\text{m}$ . Les paramètres ainsi optimisés sont reportés dans le Tab. IV-5. La réduction de la hauteur considérée permet de réduire le diamètre optimum (Fig. IV-11) : il est donc pris égal à  $200 \pm 10$  nm pour  $H = 1 - 3$   $\mu\text{m}$ , pour un substrat de ZnO/FTO/verre. Mis à part la période qui augmente lorsque la réflectivité du substrat augmente, les dimensions géométriques ne dépendent pas de la réflectivité du substrat ou de la conformité de la couche de CdTe (Tab. IV-5).

Substrat	$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{CdTe}}$ (nm)	$D$ (nm)	D/P	$P$ (nm)	$J_{\text{ph}}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
ZnO/FTO/verre	< 3	40 - 60	$200 \pm 10$ nm	0,5 - 0,6	350 - 400 nm	23,25 - 27,36
ZnO/FTO/réflecteur idéal	< 3	40 - 60	$200 \pm 40$ nm	0,4 - 0,6	400 - 500 nm	25,49 - 27,87

Tab. IV-5 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour un arrangement carré.

#### IV - 4.2.6. Conclusion de la première partie d'optimisation

Nous venons de réaliser la première partie d'optimisation du réseau de nanofils de ZnO recouvert de CdTe. Pour cela, nous avons considéré un réseau de nanofils arrangé en carré, sans couche de CuSCN et éclairé par les nanofils. Les dimensions géométriques ont été optimisées pour des réseaux de nanofils sur substrat de ZnO/FTO/verre ou ZnO/FTO/réflecteur idéal (voir Tab. IV-5). Il ressort de cette étude que le diamètre et la hauteur optimisés des nanofils sont respectivement de  $200 \pm 40$  nm et de 1 - 3  $\mu\text{m}$ , pour une épaisseur de CdTe de 40 - 60 nm.

Nous avons aussi montré que le réflecteur idéal permettait d'augmenter les résonances longitudinales à l'intérieur des nanofils permettant de mieux absorber la lumière. Cette meilleure absorption de la lumière a pour conséquence une augmentation du rapport D/P optimum lorsque la réflectivité du substrat augmente : il est de 0,5 - 0,6 pour un substrat de ZnO/FTO/verre et de 0,4 - 0,6 pour un substrat de ZnO/FTO/réflecteur idéal.

L'origine physique des mécanismes d'absorption est mise en évidence dans la partie suivante. Pour cela, nous avons effectué une étude des modes optiques des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe pour une hauteur de nanofils de 1  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de CdTe de 40 nm.

## IV - 4.3. Mécanismes d'absorption dans les réseaux de nanofils de ZnO/CdTe

### IV - 4.3.1. Méthodes pour étudier les modes optiques

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre III (partie III - 3.8), il y a plusieurs types de modes qui peuvent exister dans un réseau de nanofils : les modes optiques guidés dans les nanofils qui interagissent peu avec les autres nanofils voisins et les modes rayonnées (ou modes du réseau) qui interagissent fortement avec les autres nanofils.

La mise en évidence de l'absorption des nanofils *via* des modes optiques guidés et rayonnés a été reportée dans la littérature entre 2011 et 2014 (*i.e.* en même temps que ce travail de thèse). En 2011, Sturmberg *et al* [Sturmberg11] ont étudié les modes optiques du réseau de nanofils de c-Si. Ils ont mis en évidence l'effet de modes optiques interagissant avec le réseau (*i.e.* modes rayonnés) ainsi que ceux n'interagissant pas avec le réseau (*i.e.* modes guidés dans les nanofils). Ces modes guidés ont été mis en évidence expérimentalement dans des réseaux de nanofils très espacés les uns des autres [Seo11]. Ils ont été étudiés numériquement sur des matériaux III-V par Wen *et al* [Wen12], ainsi que par Fountaine *et al* [Fountaine14]. Il a ainsi été montré que peu de modes optiques participaient à l'absorption de la lumière, que leur couplage avec la lumière incidente ainsi que leur absorptance dépendait de la longueur d'onde et de la répartition de leur champ électrique. En ce qui concerne les nanofils de c-Si, ces mécanismes d'absorption ont été mentionnés par Foldyna *et al* [Foldyna13; Yu14].

Les travaux sur les modes optiques reportés dans la littérature sont en général incomplètes car ils ne font pas le lien entre les paramètres morphologiques optimums et les phénomènes d'absorption optiques modaux. Nous allons donc nous attacher dans la suite de ce chapitre à l'analyse de ces phénomènes dans le cas de la structure ZnO/CdTe.

Les nanofils que nous étudions sont des nanofils cœur/coquille qui peuvent être décomposés en deux parties (voir Fig. IV-6c) : le chapeau de CdTe au dessus des nanofils et la nanofibre. Etant donné que la hauteur de la nanofibre est plus importante que celle du chapeau de CdTe, nous nous focaliserons principalement sur la mise en évidence des mécanismes physiques d'absorption en son sein.

Les modes optiques (modes guidés et modes rayonnés) de la couche contenant les nanofibres sont calculés par la méthode RCWA et peuvent être représentés pour une longueur d'onde fixée sur une cartographie de modes optiques en fonction de la partie réelle et imaginaire de leur indice effectif (Fig. IV-12). Les modes optiques ainsi extraits sont nombreux, nous nous focaliserons donc seulement sur les modes optiques clés définis par une absorptance (calculée par l'Eq. III-121) supérieure à 1 %. Pour mettre en évidence les modes clés de la nanofibre, l'absorptance de l'ensemble des modes optiques est représentée en échelle de couleurs sur la cartographie de la Fig. IV-12. Pour une longueur d'onde de 400 nm, il y a, par exemple, seulement 4 modes clés qui participent à l'absorption de la nanofibre dans le cas du réseau de nanofils optimisé (*i.e.*  $P = 350$  nm,  $D = 200$  nm,  $H = 1$   $\mu$ m et  $t_{\text{CdTe}} = 40$  nm).

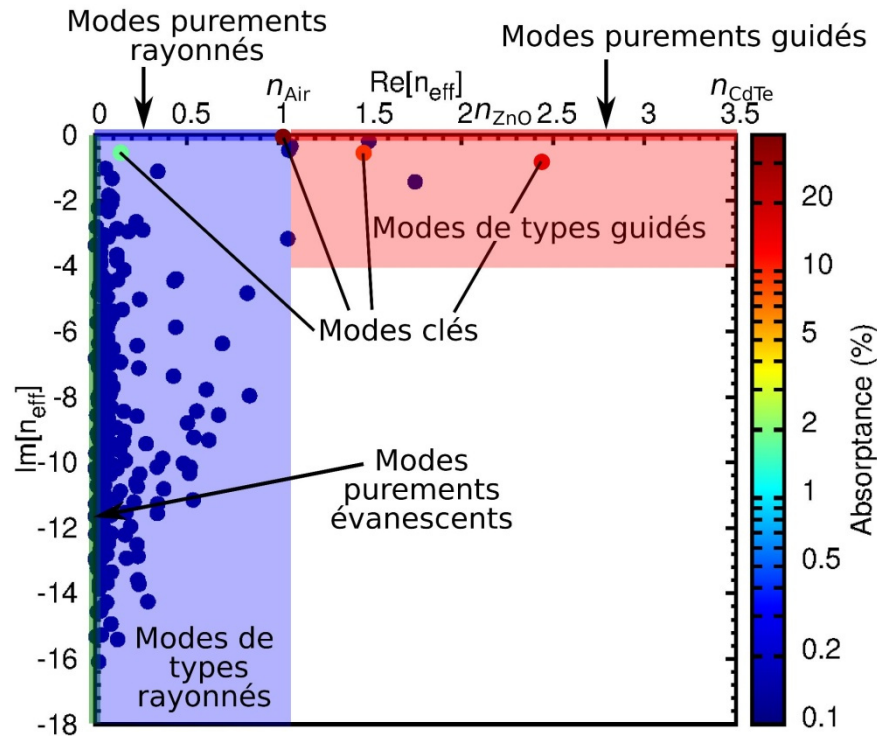


Fig. IV-12 : Cartographie de l'ensemble des modes optiques de la nanofibre obtenus pour  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ,  $D = 200 \text{ nm}$ ,  $H = 1 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$ .

Pour caractériser ces modes clés, nous extrairons du logiciel RCWA leur absorbance, leur facteur de couplage avec l'onde incidente (ou coefficient d'excitation modal  $s_w$ ) obtenu après assemblage des sections constituant notre structure (voir partie III - 5.2), ainsi que leur forme transversale.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III (partie III - 3.7), le facteur de couplage (FC) quantifie le couplage entre l'onde plane incidente et un mode du réseau (ici un mode du réseau de nanofibres). La lumière est donc toujours premièrement transmise à travers le chapeau de CdTe avant d'être transmise dans la nanofibre : le facteur de couplage prendra donc en compte cet aspect.

Comme nous l'avons vu dans la partie III - 5.1.4, les champs électriques et magnétiques sont continus ou discontinus aux différentes interfaces du nanofil. Par exemple, le champ électrique  $E_x$  est continu (resp. discontinu) selon la direction  $y$  (resp. la direction  $x$ ) croisant le nanofil par son centre. Deux distributions de champs électriques sont donc obtenues selon ces deux directions  $x$  et  $y$ . Ainsi, à partir de la forme transversale des modes, on calcule les facteurs de confinement de la lumière dans le CdTe  $\rho_x$  et  $\rho_y$ .  $\rho_x$  et  $\rho_y$  renseignent sur le confinement de la lumière dans la coquille de CdTe pour deux polarisations particulières avec le champ électrique parallèle ou perpendiculaire à l'interface du nanofil. Ces facteurs de confinements servent donc de critères pour quantifier la distribution de champ électrique dans la coquille absorbante pour tous types de polarisation correspondant au spectre solaire. Ils sont calculés par les formules suivantes :

$$\rho_x = \frac{\int_{\text{CdTe}} |E(x,y)|^2 dx}{\int_{\text{total}} |E(x,y)|^2 dx} \Bigg|_{y=\text{milieu}} \quad \text{Eq. IV-11a}$$

$$\rho_y = \frac{\int_{\text{CdTe}} |E(x,y)|^2 dy}{\int_{\text{total}} |E(x,y)|^2 dy} \Bigg|_{x=\text{milieu}} \quad \text{Eq. IV-11b}$$

Avec  $E(x,y)$  le champ électrique total (*i.e.*  $|E(x,y)|^2 = |E_x(x,y)|^2 + |E_y(x,y)|^2 + |E_z(x,y)|^2$ ) dépendant de la position d'un mode dans le plan transverse  $xy$ .

Deux critères sont requis pour que les modes optiques absorbent efficacement la lumière : (i) leur couplage avec l'onde incidente ( $FC$ ) doit être grand et (ii) la lumière doit être confinée dans la partie absorbante de la structure ( $\rho_x$  et  $\rho_y$  doivent être grands).

#### IV - 4.3.2. Description des cas étudiés

Afin de mettre en évidence les mécanismes d'absorption physique mis en jeu dans l'absorption des réseaux de nanofils, nous reportons sur la Fig. IV-13a la cartographie d'optimisation obtenue pour  $H = 1 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$ . Nous allons étudier plus en détail deux ensembles de dimensions :

Les dimensions A pour lesquelles le diamètre  $D$  est constant à 200 nm et correspond aux cas optimisés dans la partie précédente (ligne verte sur la Fig. IV-13). Ces configurations seront étudiées pour mettre en évidence les mécanismes physiques à l'origine de la très bonne absorption des réseaux de nanofils. Pour cela, nous étudierons tout d'abord les modes optiques dans la nanofibre définie sur la Fig. IV-6c. Comme nous le verrons, les dimensions A admettent un seul mode guidé que nous étudierons d'abord pour différentes périodes, afin de mettre en évidence les aspects de diffraction de la lumière. Puis nous nous focaliserons sur le cas optimum obtenu pour une période de 350 nm (voir Fig. IV-13a). Finalement, nous étudierons l'effet de l'épaisseur de CdTe sur les modes optiques de la nanofibre.

Les dimensions B pour lesquelles la période est prise égale à 600 nm avec un diamètre variable (ligne noire sur la Fig. IV-13). Cela permet d'étudier les deux maximums locaux obtenus pour une période supérieure à 500 nm. Max 1 est obtenu pour  $D = 200 \text{ nm}$  et appartient également aux dimensions A. Max 2 correspond à un diamètre de 480 nm, comme on peut le voir sur la Fig. IV-13. Les dimensions B sont utilisées pour comparer l'absorptance de nanofils uniques (la période est grande et l'interaction entre les nanofils est faible) avec des structures admettant un ou plusieurs modes, respectivement pour des faibles ou grands diamètres.

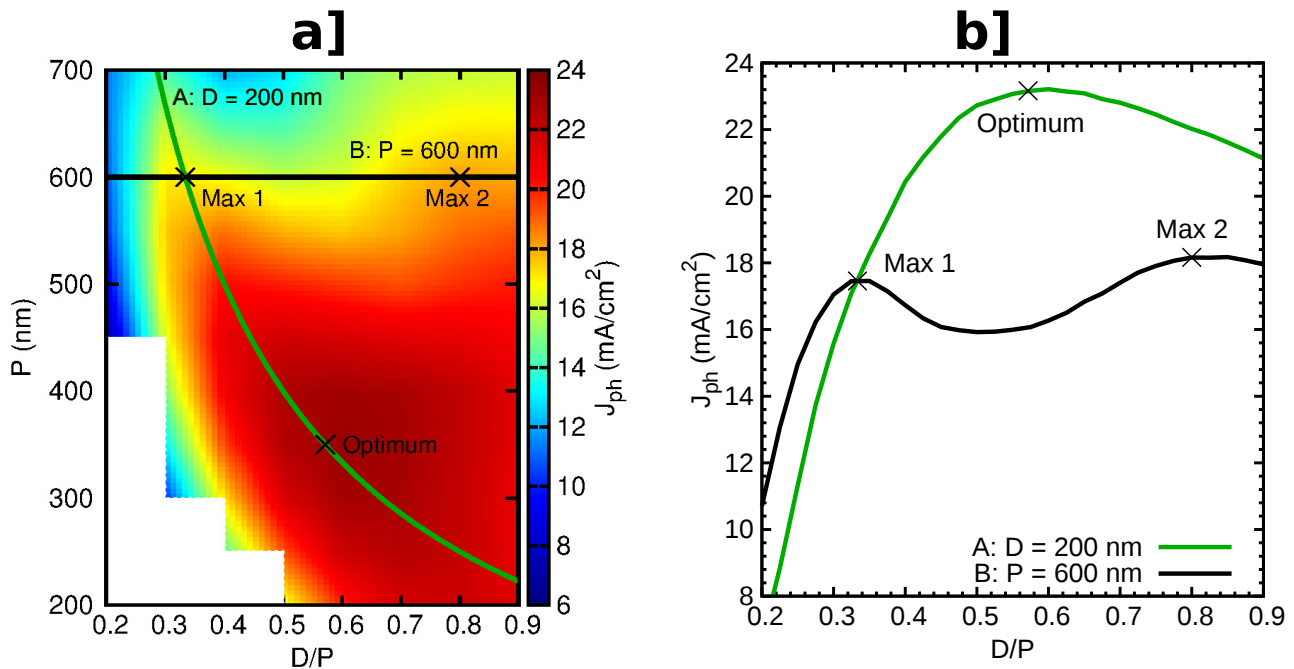


Fig. IV-13 : (a) densité de courant photogénéré en fonction de  $P$  et  $D/P$ . (b) densité de courant photogénéré en fonction de  $D/P$  pour les dimensions A et B.  $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$

#### IV - 4.3.3. Dimensions A : $D = 200 \text{ nm}$

##### IV- 4.3.3.1. Influence de la période

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la période sur l'absorption de la structure complète pour un diamètre et une épaisseur de CdTe fixés à respectivement 200 et 40 nm. Pour cela, nous reportons l'absorptance du réseau de nanofils de ZnO/CdTe sur substrat de ZnO/FTO/verre sur la Fig. IV-14a. L'absorption est d'environ 90 % (resp. 50 %) pour les dimensions géométriques correspondantes à

l'optimum (resp. Max 1). L'absorption du réseau de nanofils de la Fig. IV-6c comprenant le chapeau de CdTe et la nanofibre sans substrat suit l'absorption de la structure complète. Etant donné que la seule distinction entre ces deux structures est la présence du substrat de ZnO/FTO/verre sous le réseau de nanofils de ZnO/CdTe, la différence d'absorption provient de faibles résonances longitudinales qui peuvent améliorer l'absorptance jusqu'à 10 % pour des longueurs d'onde spécifiques, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe IV - 4.2.3. La densité de courant photogénéré est ainsi améliorée de 1 % pour  $P = 350$  nm et  $D = 200$  nm avec le substrat de ZnO/FTO/verre par rapport à sans substrat (voir Fig. IV-15c). Comme nous l'avons évoqué lorsque nous avons étudié l'effet de la conformité du CdTe (voir partie IV - 4.2.4), la plupart de l'absorption est réalisée dans la nanofibre et le chapeau de CdTe. Nous allons donc les étudier en détail dans cette partie.

L'absorption de la structure complète est reportée sur la Fig. IV-14b pour un diamètre de 200 nm et différentes périodes (dimensions A). Notons qu'on retrouve un certain nombre d'oscillations sur les courbes d'absorptance qui proviennent des résonances longitudinales mises en évidence sur la Fig. IV-14a. Aux courtes longueurs d'onde (*i.e.*  $\lambda < 550$  nm), l'absorption augmente lorsque la période décroît et atteint environ 85 % pour  $P = 250$ -300 nm. Cette forte absorption suggère que des processus de diffraction se produisent, car  $P$  est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

On constate cependant qu'un pic d'absorptance est présent aux hautes longueurs d'onde (*i.e.*  $\lambda > 700$  nm), et est relativement indépendant de la période lorsque  $P$  est supérieur à 500 nm. En effet, le maximum du pic varie de moins de 4 % et la longueur d'onde de ce maximum se décale peu (*i.e.* moins de 40 nm). Lorsque la période augmente, les interactions optiques entre les nanofils diminuent, puisque les nanofils sont plus éloignés les uns des autres [Seo11; Yu14]. Ainsi, l'absorption de nanofils individuels prédomine. Pour  $P = 600$  nm, le pic observé à  $\lambda = 700$  nm, provient probablement de l'absorption par des nanofils individuels. Cette hypothèse est compatible avec la dépendance de la réflectance reportée par Seo *et al* [Seo11] dans le cas d'un réseau de nanofils de c-Si. Dans les parties qui suivront, nous réaliserons des études modales pour vérifier cette hypothèse.

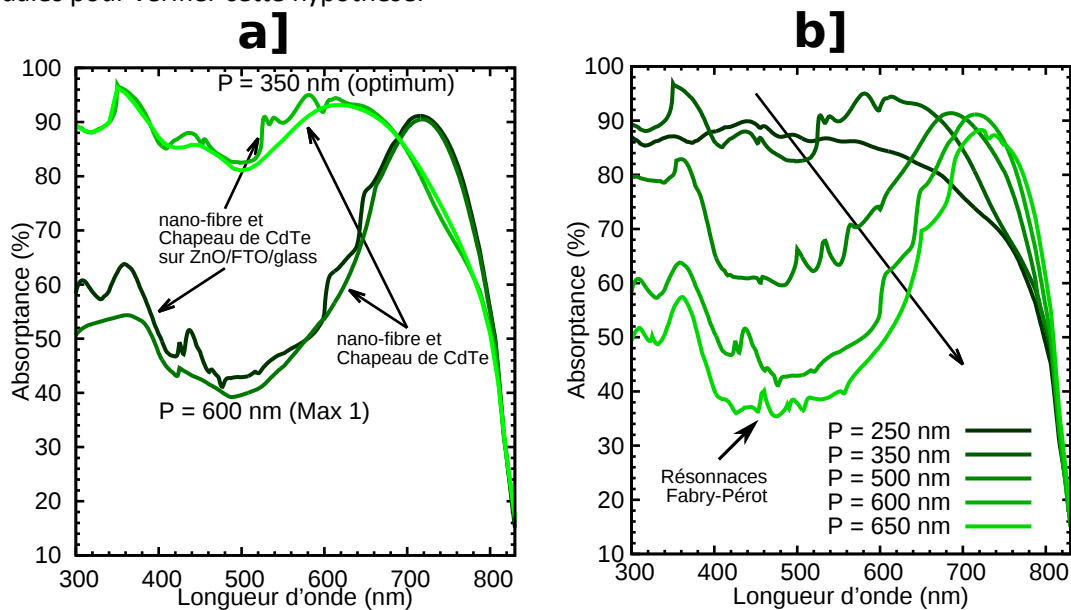


Fig. IV-14 : Absorptance pour le réseau de nanofils de ZnO/CdTe pour un diamètre de 200 nm et différentes périodes (a) pour l'optimum et Max 1 avec et sans substrat de ZnO/FTO/verre, (b) pour différentes périodes.

#### IV- 4.3.3.2. Dimensions géométriques optimales

Pour chaque longueur d'onde, nous avons effectué une simulation optique de la structure semi-infinie puis à partir des cartographies de modes optiques (voir Fig. IV-12), nous avons extrait des modes optiques intéressants (*i.e.* modes guidés et modes clés). La partie réelle de indices effectifs  $n_{eff}^r$  des modes (guidés ou clés) sont reportés sur la Fig. IV-15a. En fonction de la valeur de leur indice effectif, on peut les classer en trois catégories : modes guidés, modes rayonnés et modes évanescents (voir partie III - 3.8).

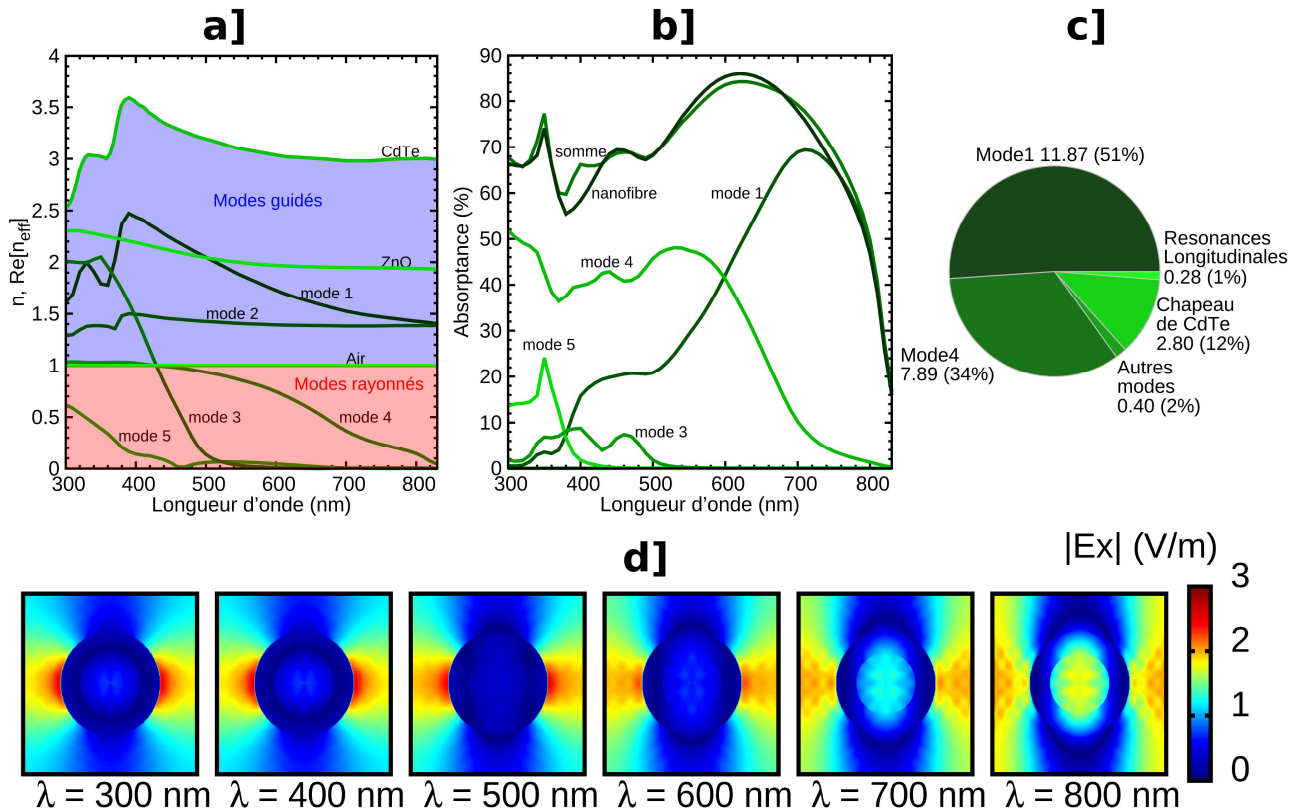


Fig. IV-15 : Caractéristiques des 5 modes clés sélectionnés. (a) partie réelle de leurs indices effectifs (b) leur absorptance. (c) contribution des différents modes à la densité de courant photogénéré. (d) Cartographie du module du champ électrique  $E_x$  pour le mode 4. Les dimensions géométriques sont  $D = 200$  nm,  $P = 350$  nm,  $t_{\text{CdTe}} = 40$  nm et  $H = 1$   $\mu\text{m}$ .

La partie réelle de l'indice effectif du mode optique 1 (resp. 2) augmente premièrement de  $n_{\text{eff}}^r = 1,6$  (resp. 1,3) pour  $\lambda = 300$  nm jusqu'à  $n_{\text{eff}}^r = 2,5$  (resp. 1,5) pour  $\lambda = 380$  nm et ensuite diminue jusqu'à  $n_{\text{eff}}^r = 1,42$  (resp. 1,38) pour  $\lambda = 830$  nm. Les modes optiques 1 et 2, sont donc par définition des modes guidés puisque  $1 < n_{\text{eff}}^r < n_{\text{CdTe}}$ .

L'absorption du mode guidé 1, reportée sur la Fig. IV-15b, augmente avec la longueur d'onde de 0,5 % pour  $\lambda = 300$  nm à 70 % pour  $\lambda = 710$  nm puis diminue jusqu'à 0 % pour  $\lambda = 830$  nm. Elle est ainsi supérieure à 1 % : le mode guidé 1 est donc, par définition, un mode clé. Cependant, l'absorption du mode guidé 2 est inférieure à 0,003 % pour l'ensemble des longueurs d'onde : le mode guidé 2, n'est pas un mode clé. Le réseau de nanofibre de ZnO/CdTe avec une période de 350 nm et un diamètre de nanofils de 200 nm admet donc un seul mode clé guidé.

La large absorptance du mode clé guidé 1 autour de  $\lambda = 700$  nm correspond à la large absorptance de la structure complète obtenue pour une grande période entre nanofils (Fig. IV-14b). L'absorption du mode clé guidé 1 prédomine donc à forte longueur d'onde, ce qui confirme l'hypothèse faite dans la partie précédente. Il contribue à la densité de courant de la structure totale à hauteur de 51 %, comme on peut le voir sur la Fig. IV-15c.

La partie réelle de l'indice effectif du mode 3 (resp. 4), reportée sur la Fig. IV-15a, diminue d'environ  $n_{\text{eff}}^r \approx 2$  (resp. 1,03) pour  $\lambda = 300$  nm jusqu'à  $n_{\text{eff}}^r = 1$  pour  $\lambda = 430$  nm et indique que ces modes sont guidés pour cette plage de longueurs d'onde. Pour des longueurs d'onde plus grandes, ces deux modes deviennent des modes rayonnés avec des parties réelles d'indices effectifs qui atteignent 0,01 pour  $\lambda = 600$  nm et 830 nm pour les modes 3 et 4, respectivement.



Même si le mode optique 4 est par définition un mode guidé pour  $\lambda < 430$  nm et un mode rayonné pour  $\lambda > 430$  nm, son champ électrique  $E_x$  est principalement intense en dehors du nanofil comme on peut le voir sur la Fig. IV-15d. C'est-à-dire que la lumière se propage à l'extérieur des nanofils : l'interaction entre les nanofils est importante pour ce mode. Il possède donc les caractéristiques des modes rayonnés pour toutes les longueurs d'onde. Cela est rendu possible par la faible valeur de son indice effectif qui est proche de 1 lorsque le mode est par définition un mode guidé.

L'intégrale de recouvrement (*i.e.* facteur de couplage, voir Eq. III-31) entre l'onde plane incidente et le mode 4 est grande jusqu'à environ 600 nm puisque le contraste sur les cartographies de champ électrique de la Fig. IV-15d est faible. Au-delà, le champ électrique dans le nanofil devient intense et l'intégrale de recouvrement et le facteur de couplage diminuent. Ainsi, l'absorptance du mode reportée sur la Fig. IV-15b est élevée (*i.e.* d'environ 40 %) de  $\lambda = 300$  nm à  $\lambda = 600$  nm et décroît ensuite significativement. Le mode 4 contribue donc efficacement à l'absorption de la lumière incidente à hauteur de 34 % du  $J_{ph}$  (voir Fig. IV-15c). Il modélise les aspects de diffraction de la lumière par le réseau de nanofils, car la lumière incidente est efficacement couplée sur ce mode rayonné qui interagit avec les nanofils voisins. L'absorption de la lumière pour de courtes longueurs d'onde provient donc bien de phénomènes de diffraction, comme nous l'avons supposé précédemment.

Le mode 5 est un mode rayonné avec  $n_{eff}^r$  qui diminue de 0,63 pour  $\lambda = 300$  nm jusqu'à 0,01 pour  $\lambda = 690$  nm (Fig. IV-15a). Il contribue avec le mode 3 à l'absorptance de la structure pour  $\lambda$  inférieur à 550 nm avec une valeur d'environ 15 % (7 % pour le mode 3). Leur contribution à la densité de courant est de 0,40 mA/cm<sup>2</sup>, soit 2 % du  $J_{ph}$  total.

La somme de l'absorptance des 4 modes clés ajuste bien l'absorptance de la nanofibre calculée sans réflexion avec le substrat, comme on peut le voir sur la Fig. IV-15b. La petite variation entre ces deux courbes provient des interférences entre les différents modes. En effet, les termes de phases ne sont pas pris en compte lors de la sommation des absorptances des modes optiques. Cela montre que seuls quatre modes optiques absorbent efficacement la lumière dans le cas de la structure optimisée, ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour d'autres matériaux [Fontaine14; Yu14].

Pour finir, nous étudions plus précisément le mode clé guidé 1 : les facteurs de confinement  $\rho_x$  et  $\rho_y$  et le facteur de couplage  $FC$  sont présentés sur la Fig. IV-16b-c.  $\rho_y$  diminue de 43 % pour  $\lambda = 430$  nm jusqu'à 21 % pour  $\lambda = 830$  nm. Un confinement plus faible est obtenu pour  $\rho_x$  qui diminue de 27 à 17 % dans la même plage de longueurs d'onde. En effet,  $E_x$  est moins confiné dans la coquille de CdTe lorsque  $\lambda$  augmente : ceci est clairement visible sur la Fig. IV-16d où des cartographies de  $|E_x|$  sont reportées en fonction de la longueur d'onde. Cette diminution du confinement optique est aussi bien connue pour les fibres optiques à saut d'indice : le confinement est plus grand pour les faibles longueurs d'onde que pour les plus grandes. Néanmoins, étant donné que  $\rho_y$  est plus grand que 21 % quelque soit la longueur d'onde, le mode clé guidé 1 est donc bien confiné dans la couche absorbante de CdTe.

Lorsque la longueur d'onde est plus faible (*i.e.* autour de  $\lambda = 430$  nm),  $E_x$  est concentré à l'intérieur du nanofil de ZnO/CdTe, comme on peut le voir sur la Fig. IV-16d. Ainsi, le contraste sur la cartographie de champ électrique (Fig. IV-16d) est fort : l'intégrale de recouvrement avec l'onde incidente (*i.e.* le facteur de couplage) est faible (Fig. IV-16c). Lorsque la longueur d'onde augmente,  $E_x$  est moins confinée dans le nanofil de ZnO/CdTe et le contraste sur la cartographie des modes optique diminue : le facteur de couplage augmente et devient supérieur à 0,5 lorsque  $\lambda > 700$  nm (voir Fig. IV-16c).

Comme nous l'avons énoncé précédemment, les facteurs de confinement et de couplage doivent être importants pour absorber efficacement la lumière dans les nanofils. Même si  $\rho_x$  et  $\rho_y$  diminuent lorsque la longueur d'onde augmente, ils sont encore grands aux hautes longueurs d'onde (*i.e.*  $\lambda > 700$  nm). Ce qui induit un large pic d'absorptance pour le mode clé guidé 1 qui atteint 68 % pour  $\lambda = 700$  nm.

L'absorption de la nanofibre de ZnO/CdTe, calculée sans prendre en compte la réflexion avec le substrat, est supérieure à 80 % et 68 %, respectivement avec et sans le chapeau de CdTe, comme on peut le voir sur la Fig. IV-16a. Ces courbes permettent de quantifier l'absorption du chapeau de CdTe, qui est plus efficace aux courtes longueurs d'onde ( $A \sim 20$  % à  $\lambda = 400$  nm). L'absorption de la lumière dans le chapeau de CdTe

contribue à la densité de courant photogénéré à hauteur de 12 % (voir Fig. IV-15c).

Comme nous l'avons vu, aux hautes longueurs d'onde, l'absorptance de la nanofibre de ZnO/CdTe avec et sans le chapeau de CdTe est dominée par l'absorption du mode clé guidé 1. Ainsi, les mécanismes d'absorption des réseaux de nanofils sont différents de ceux des structures planaires. En effet, dans le cas de structures planaires, l'absorption est fixée par les propriétés intrinsèques des matériaux qui limitent l'absorption aux hautes longueurs d'onde. Cependant, dans le cas de réseaux de nanofils de ZnO/CdTe, les champs électriques et magnétiques sont confinés dans la coquille absorbante grâce au mode clé guidé 1, ce qui produit une absorption très efficace. Les mêmes phénomènes entrent en jeu pour l'absorption de la lumière dans les autres coquilles comme par exemple CdSe, ZnTe, CdS and CIS (voir partie IV - 5).

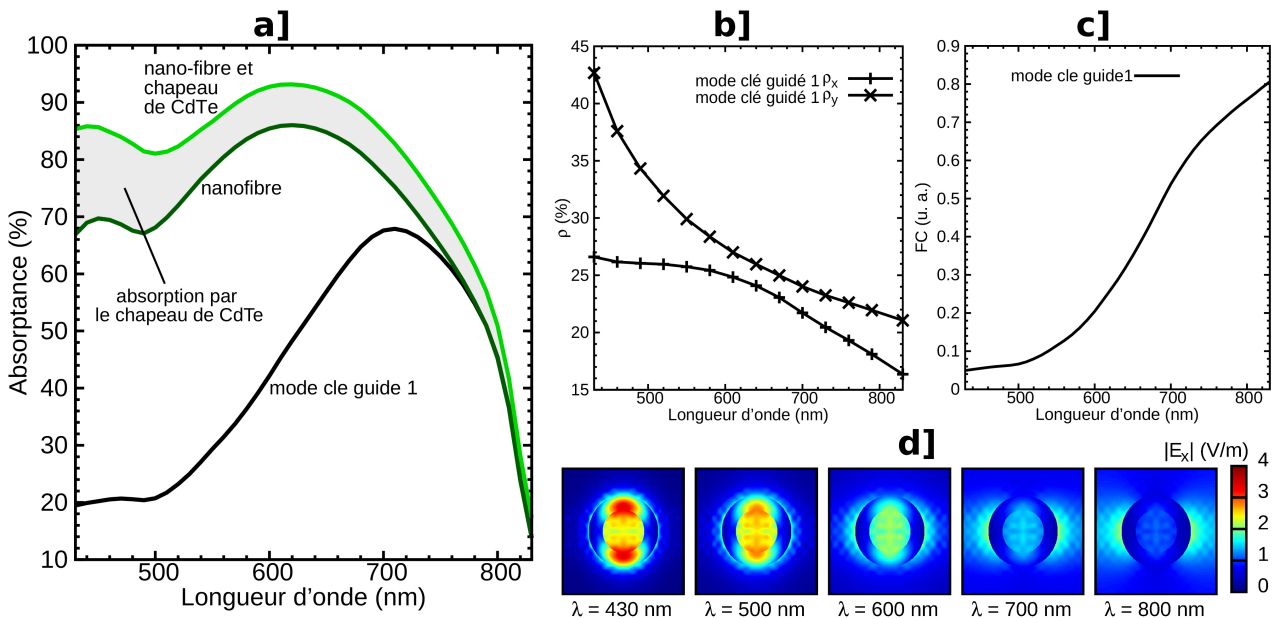


Fig. IV-16 Caractéristiques du mode clé guidé 1 pour l'optimum (i.e.  $D = 200$  nm  $P = 350$  nm,  $t_{CdTe} = 40$  nm et  $H = 1$   $\mu$ m) (a) absorptance en fonction de la longueur d'onde pour le mode clé guidé 1, le réseau de nanofibre, pour l'ensemble nanofibre et chapeau de CdTe. (b) facteurs de confinement (i.e.  $\rho_x$  et  $\rho_y$ ) et (c) facteur de couplage en fonction de la longueur d'onde. (d) Cartographie du module du champ électrique  $E_x$  pour différentes longueurs d'onde.

En résumé, pour les dimensions A avec une épaisseur de CdTe de 40 nm, l'absorption provient d'effet de nanofils individuels aux hautes longueurs d'onde *via* un mode clé guidé dans la nanofibre. Les modes rayonnés quant à eux sont différents lorsque la période du réseau varie : ils interagissent alors plus ou moins avec les nanofils voisins. Lorsqu'ils se couplent efficacement avec l'onde plane incidente (i.e. processus de diffraction), ils dominent l'absorption de la lumière aux courtes longueurs d'onde, en particulier pour des périodes faibles. Les dimensions géométriques optimales (i.e.  $D \sim 200$  nm et  $P \sim 350 - 400$  nm) proviennent donc d'un bon compromis entre une diffraction efficace de la lumière incidente (provenant du réseau de nanofils et dépendant de  $P$ ) et une absorption relativement large du mode clé guidé (provenant des propriétés individuelles des nanofils et dépendant de  $D$ ). Notons que les résonances longitudinales contribuent également à l'absorption de la lumière jusqu'à 10 % pour des longueurs d'onde spécifiques pour un substrat de ZnO/FTO/verre (24 % pour un substrat ZnO/FTO/réfecteur parfait).

#### IV- 4.3.3.3. Influence de l'épaisseur de CdTe

Les modes optiques dans les réseaux de nanofils cœur/coquille dépendent de l'épaisseur de la coquille. Ainsi, dans cette partie, nous analysons son effet sur les modes optiques de la nanofibre de ZnO/CdTe d'une hauteur d'un micromètre.

La densité de courant photogénéré pour des couple  $(D, P)$  optimisés augmente de  $19,11 \text{ mA/cm}^2$  pour  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$  à  $25,65 \text{ mA/cm}^2$  pour  $t_{\text{CdTe}} = 100 \text{ nm}$ , comme nous l'avons observé sur la Fig. IV-9 de la partie IV - 4.2.2. Pour un couple fixé ( $D = 210 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ) l'évolution est similaire et la variation de densité de courant photogénéré par rapport aux couples optimisés est de 0,5 % pour l'ensemble des épaisseurs de CdTe variant entre 20 et 100 nm. Ainsi, les modes clés de la structure seront étudiés avec le couple fixé ( $D = 210 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ).

L'absorptance du réseau de nanofils de ZnO/CdTe (Fig. IV-6a) calculée par le logiciel de RCWA est reportée sur la Fig. IV-17a pour différentes épaisseur de CdTe avec  $D = 210 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$  et  $H = 1 \mu\text{m}$ . L'absorption de la lumière oscille typiquement entre 77 et 97 % lorsque la longueur d'onde varie entre 300 et 600 nm (Fig. IV-17a). L'augmentation du  $J_{\text{ph}}$  avec  $t_{\text{CdTe}}$  provient principalement d'une absorption plus efficace aux hautes longueurs d'onde lorsque  $\lambda > 600 \text{ nm}$ . Par exemple, pour  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , l'absorptance augmente de 27 % ( $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$ ) à 85 % ( $t_{\text{CdTe}} = 100 \text{ nm}$ ). Dans une moindre mesure, l'absorption est également améliorée autour de  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . Elle augmente de 79 % pour  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$  à 92 % pour  $t_{\text{CdTe}} = 100 \text{ nm}$ . Pour déterminer l'origine de ces améliorations, les modes clés de la nanofibre sont étudiés en détail dans cette partie.

Les modes clés de la nanofibre absorbant plus d'un pourcent de la lumière incidente ont été calculés à partir du logiciel de RCWA et leur absorptance est reportée sur la Fig. IV-17b-c. Les modes clés étudiés dans la partie IV- 4.3.3.2 sont retrouvés sur la Fig. IV-17b-c : le mode clé guidé 1 absorbe efficacement aux hautes longueurs d'onde alors que le mode clé rayonné 2 absorbe efficacement aux basses longueurs d'onde. De plus, le mode clé 4 est un mode rayonné (voir Fig. IV-15a) qui contribue également à l'absorption de la lumière aux faibles longueurs d'onde. Pour l'ensemble des épaisseurs de CdTe considérées, il admet un pic de résonance pour  $\lambda = 350 \text{ nm}$  qui disparaît lorsque la période change et suggère donc que le mode clé rayonné 4 interagit fortement avec l'arrangement de nanofils pour  $P = 350 \text{ nm}$ .

Pour  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$ , des pics de résonance étroits sont visibles sur la Fig. IV-17b pour les modes 3 et 5 lorsque  $\lambda = 310 \text{ nm}$  ainsi que pour les modes 1 et 3 lorsque  $\lambda = 400 \text{ nm}$ . Néanmoins comme on peut le voir sur la courbe d'absorptance de la nanofibre de la Fig. IV-17b, ces résonances ne contribuent pas à l'absorption de la nanofibre de ZnO/CdTe. Cela indique que l'hypothèse d'indépendance des modes utilisée lors du calcul de l'absorptance des modes clés n'est pas correcte pour les modes 3 et 5 (resp. 1 et 3) : ils peuvent interagir entre eux et échangent probablement de l'énergie lors de leur propagation. Leur absorptance ne peut donc pas être simplement ajoutée. Les résonances observées sur la Fig. IV-17b pour  $\lambda = 310 \text{ nm}$  et  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , sont donc un artéfact provenant de l'échange d'énergie entre ces modes lors de leur propagation. Notons que ces résonances ne sont visibles que pour une épaisseur de CdTe de 20 nm. Ainsi, l'absorptance du mode clé 1' (resp. 3') sera calculé par la suite en excitant le mode 1 (resp. 5) ainsi que le mode 3 de  $\lambda = 300 \text{ nm}$  (resp. 350 nm) à  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (resp. 500 nm).

Les modes 1' et 3' ainsi obtenus sont ensuite relativement indépendant par rapport aux autres modes. Ainsi, l'absorptance totale déterminée en sommant l'absorptance de chacun de ces modes (en prenant les modes 1' et 3' pour  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$ ) ajuste très bien l'absorptance de la nanofibre de ZnO/CdTe, comme on peut le voir sur la Fig. IV-17b-c. Cela confirme que 4-5 modes optiques jouent un grand rôle dans l'absorption de la lumière pour l'ensemble des épaisseurs de CdTe. La faible variation entre l'absorptance sommée et l'absorptance de la nanofibre provient probablement d'interférences entre les modes clés qui ne sont pas prises en compte lorsqu'on somme l'absorptance calculée séparément pour chaque mode.

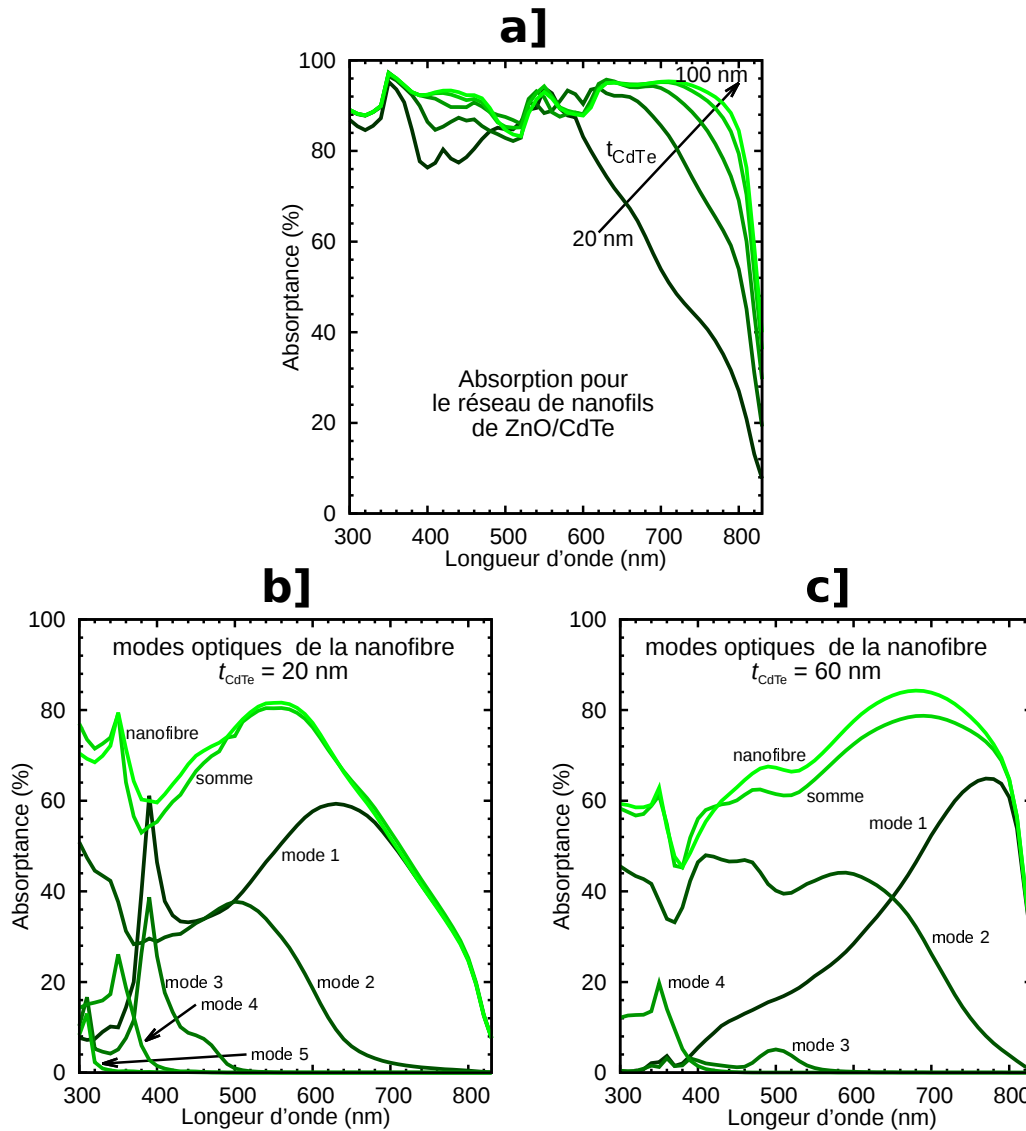


Fig. IV-17 : Absorption en fonction de la longueur d'onde (a) pour différentes épaisseurs de CdTe (de 20 à 100 nm) pour la structure complète (Fig. IV-6a) et pour les modes clés de la nanofibre de ZnO/CdTe (Fig. IV-6c) pour (b)  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$  et (c)  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ . Les dimensions géométriques sont  $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$  et  $D = 210 \text{ nm}$ .

Pour finir, nous étudions précisément l'absorption du mode clé guidé 1 (ou 1' lorsque  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$ ) et du mode clé rayonné 2 qui contribuent fortement à l'absorption de la nanofibre. Le champ électrique du mode clé 1 est confiné dans le ZnO/CdTe de la nanofibre, comme on peut le voir sur les cartographies de  $|E_x|$  de la Fig. IV-18c. Pour une épaisseur de CdTe donnée, le contraste des cartographies de  $|E_x|$  diminue lorsque la longueur d'onde augmente. L'intégrale de recouvrement (voir Eq. III-31) entre le mode clé 1 et l'onde plane incidente et donc le facteur de couplage augmente (voir insert de la Fig. IV-18a). De plus, pour une longueur d'onde donnée, le contraste des cartographies de  $|E_x|$  augmente lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente (Fig. IV-18c) : le facteur de couplage est décalé vers les hautes longueurs d'onde (voir insert de la Fig. IV-18a). Ainsi, le pic correspondant au mode clé guidé 1 pour  $t_{\text{CdTe}} > 20 \text{ nm}$  (ou 1' pour  $t_{\text{CdTe}} = 20 \text{ nm}$ ) est aussi décalé de  $\lambda = 630 \text{ nm}$  à  $\lambda = 800 \text{ nm}$  lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente de 20 à 100 nm (voir Fig. IV-18a).

Lorsque  $t_{\text{CdTe}}$  augmente, le volume de la couche absorbante de CdTe augmente et l'absorption augmente aux hautes longueurs d'onde grâce au terme exponentiel de l'Eq. III-121 qui traduit l'absorption de la lumière pendant la propagation à travers la nanofibre. Finalement pour les longueurs proches de la longueur d'onde de 830 nm correspondant à l'énergie de bande interdite du CdTe de 1,5 eV, l'absorption du mode clé guidé 1 chute comme on peut le voir sur la Fig. IV-18a. Ainsi, on obtient un pic d'absorption pour le mode clé guidé 1 qui se décale vers les hautes longueurs d'onde en absorbant plus efficacement lorsque l'épaisseur de CdTe augmente.

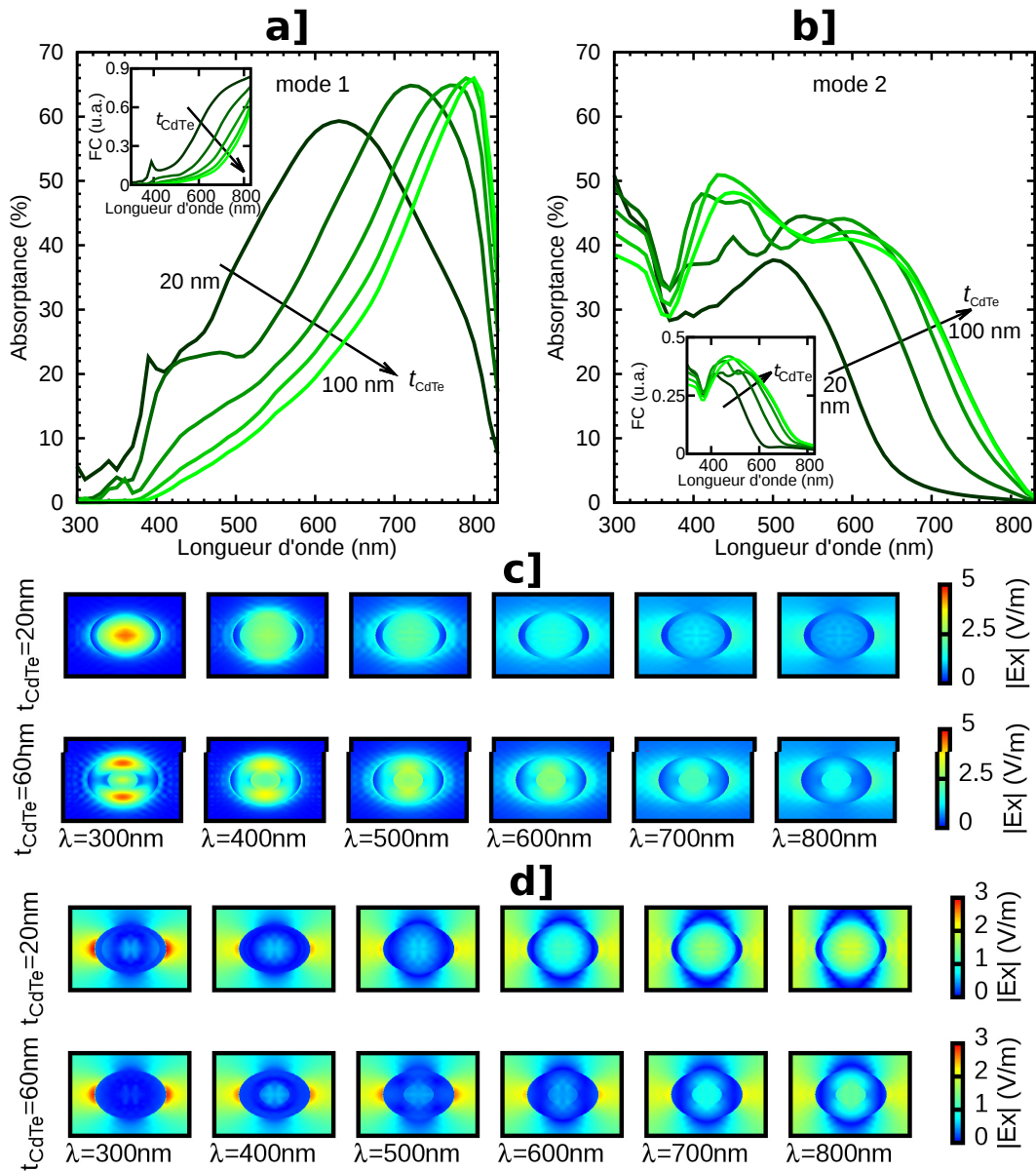


Fig. IV-18 : Absorptance en fonction de la longueur d'onde (a) pour le mode clé 1 pour  $t_{CdTe} > 20$  nm ou (1' pour  $t_{CdTe} = 20$  nm), (b) pour le mode clé 2 calculée dans la nanofibre, pour différentes épaisseurs de CdTe pour  $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $P = 350$  nm,  $D = 210$  nm. Cartographies du module du champ électrique  $E_x$  pour (c) le mode 1 et (d) le mode 2 pour différentes longueurs d'onde.

Le champ électrique du mode clé 2 est principalement localisé à l'extérieur de la nanofibre de ZnO/CdTe comme on peut le voir sur les cartographies de  $|E_x|$  de la Fig. IV-18d. En effet, il s'agit d'un mode rayonné que nous avons identifié dans la partie précédente. Son facteur de couplage augmente lorsque l'épaisseur de CdTe augmente (insert de la Fig. IV-18b) : l'absorptance du mode clé rayonné 2 augmente donc pour les hautes longueurs d'onde. De plus, pour  $\lambda \sim 400-500$  nm, le facteur de couplage ainsi que le terme exponentiel de l'Eq. III-121 traduisant l'absorption de la lumière pendant la propagation à travers la nanofibre augmente, ce qui induit une augmentation de l'absorptance du mode clé rayonné 2. Cette augmentation d'absorptance est visible sur la courbe d'absorptance de la nanofibre représentée sur la Fig. IV-18a.

En résumé, l'amélioration et l'élargissement de l'absorptance du réseau de nanofils de la Fig. IV-18a lorsque l'épaisseur de CdTe augmente provient donc majoritairement de l'élargissement de l'absorptance du mode clé rayonné 2 ainsi que du décalage d'absorptance vers les hautes longueurs d'onde pour le mode 1 (ou 1'). De plus, l'amélioration de l'absorptance pour le réseau de nanofils de ZnO/CdTe autour de  $\lambda \sim 400-500$  nm est liée à l'amélioration de l'absorptance pour le mode clé 2.

#### IV- 4.3.3.4. Conclusion de l'étude des dimensions A

Nous avons montré que la structure optimale déterminée lors de la première partie d'optimisation absorbait efficacement grâce à deux modes optiques. Le premier est un mode clé guidé dont les propriétés d'absorption sont reliées au diamètre des nanofils. Il guide et confine la lumière dans le nanofil permettant une absorption efficace aux hautes longueurs d'onde. Lorsque l'épaisseur de CdTe augmente mais que le diamètre du nanofil de ZnO/CdTe reste constant, l'absorption du mode se décale vers les hautes longueurs d'ondes, et permet d'absorber efficacement la lumière pour les longueurs d'ondes proches de la bande interdite du CdTe.

Le second mode qui participe fortement à l'absorption est un mode rayonné qui modélise les phénomènes de diffraction et dont l'absorption est forte lorsque la période est de l'ordre de 350 – 400 nm. L'absorption de ce mode est plus large lorsque l'épaisseur de CdTe est plus importante.

Dans la partie suivante, nous allons voir l'absorption de la lumière dans des réseaux de nanofils possédant plusieurs modes clés guidés. Pour cela, on considérera une période plus importante afin que les modes clés interagissent peu entre eux.

#### IV - 4.3.4. Dimensions B : P = 600 nm

Dans cette partie, on étudie les dimensions géométriques en faisant varier le diamètre des nanofils avec une période de 600 nm et une épaisseur de CdTe de 40 nm pour comparer leur influence sur les modes clés guidés.

##### IV- 4.3.4.1. Influence du diamètre

Le nombre de modes optiques guidés (*i.e.*  $1 < n_{\text{eff}}^i < n_{\text{ZnO}} < n_{\text{CdTe}}$ ) et de modes clés guidés (*i.e.* avec une absorptance supérieure à 1 % et  $1 < n_{\text{eff}}^i < n_{\text{ZnO}} < n_{\text{CdTe}}$ ) est reporté dans le Tab. IV-6 en fonction de la longueur d'onde et pour différents diamètres. Pour une longueur d'onde donnée, le nombre de modes guidés augmente lorsque le diamètre augmente, comme on l'observe généralement pour des fibres optiques à saut d'indice. Pour un diamètre compris entre 150 et 200 nm, deux modes guidés sont obtenus lorsque  $\lambda$  varie de 450 à 830 nm. Cependant, seulement l'un d'eux absorbe plus de 1 % : on obtient un seul mode clé guidé. Pour les dimensions B avec  $D = 480$  nm, le nombre de modes guidés est de 14 pour  $\lambda = 430$  nm et diminue jusqu'à 5 pour  $\lambda = 800$  nm (Tab. IV-6). Au maximum, 4 d'entre eux absorbent plus de 1 % dans la même plage de longueur d'onde.

		$\lambda$ (nm)				
		430	500	600	700	800
D (nm)	150	2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
	175	2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
	200	3 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
	300	8 (3)	7 (3)	2 (1)	2 (1)	2 (1)
	400	14 (3)	7 (3)	7 (3)	2 (1)	2 (1)
	480	14 (4)	9 (4)	7 (4)	6 (4)	5 (2)
	550	17 (6)	9 (4)	7 (4)	7 (3)	6 (2)

Tab. IV-6 : Nombre de modes guidés (resp. modes clés guidés) pour différentes valeurs de D et  $\lambda$  dans le cas des dimensions B avec P = 600 nm.

L'absorptance des modes clés guidés et de la nanofibre de CdTe est présentée sur la Fig. IV-19 pour différents diamètres, afin de mettre en évidence l'origine des deux maximums locaux de la densité de courant photogénéré (Max 1 et Max 2 sur la Fig. IV-13b).

Sur la Fig. IV-19a, l'absorptance des modes clés guidés est reportée pour des diamètres de 150 à 200 nm. Le maximum du pic d'absorptance est décalé de  $\lambda = 640$  nm à  $\lambda = 750$  nm lorsque  $D$  augmente. L'absorptance des modes clés guidés suit bien la courbe d'absorptance de la nanofibre pour les hautes longueurs d'onde. Aux basses longueurs d'onde, l'absorptance est plus grande pour la nanofibre principalement grâce à la contribution de modes rayonnés. Pour  $D = 200$  nm (*i.e.* Max 1 sur la Fig. IV-13b), le pic d'absorptance de la nanofibre est large et situé aux plus hautes longueurs d'onde comparé à ceux obtenus pour les diamètres de 150 et 175 nm. Etant donné que pour les hautes longueurs d'onde (*i.e.*  $\lambda > 700$  nm), le CdTe absorbe peu à cause de son énergie de bande interdite de 1,5 eV, les dimensions A avec un diamètre de 200 nm, sont plus efficaces comme nous l'avons vu précédemment.

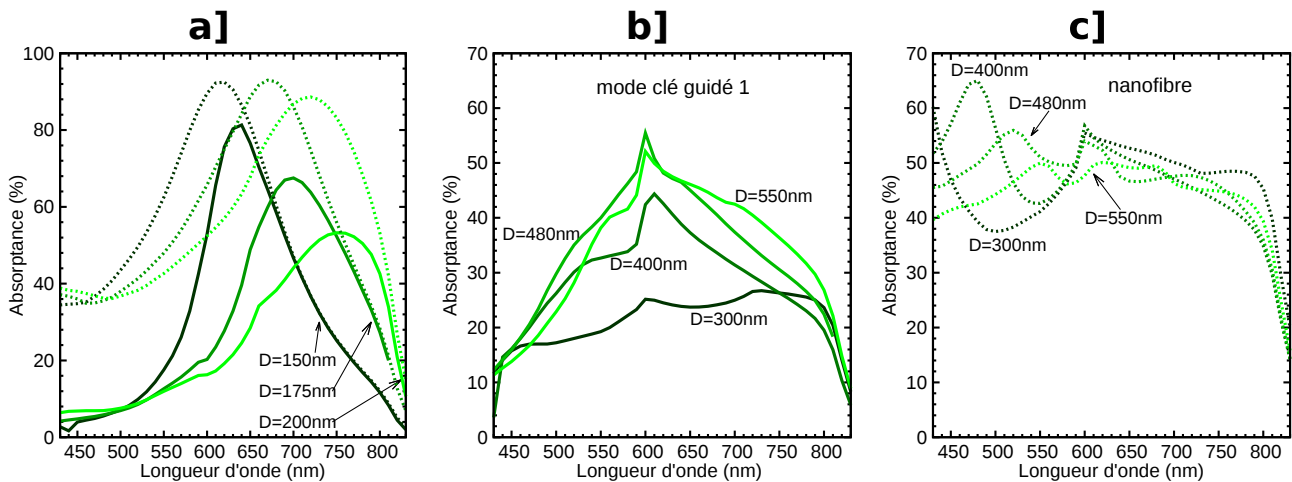


Fig. IV-19 : Absorptance des modes clés guidés (lignes pleines) et de la nanofibre de ZnO/CdTe (lignes pointillées) pour les dimensions B (*i.e.*  $P = 600$  nm et différentes valeurs de diamètres). (a) pour  $D = 150, 175, 200$  nm (b-c) pour  $D = 300, 400, 480$  et  $550$  nm.

Pour  $D$  supérieur à 200 nm, seulement quelques modes clés guidés participent à l'absorption, comme nous l'avons mis en évidence avec le Tab. IV-6. Pour un diamètre de 300 nm, l'absorptance du mode clé guidé 1 s'élargit en comparaison avec celui obtenu pour un diamètre de 200 nm et couvre l'ensemble du spectre visible ( $430 < \lambda < 800$  nm), (voir Fig. IV-19b). Son intensité est cependant relativement faible ( $\sim 20\%$ ) et cette configuration mène donc à une absorptance relativement faible d'environ 45 % pour la nanofibre de ZnO/CdTe (Fig. IV-19c). De plus, comme on peut le voir sur la Fig. IV-19b, le mode clé guidé 1 possède un pic d'absorptance étroit pour  $\lambda = 600$  nm et  $P = 600$  nm. Ce pic disparaît lorsque la période augmente et suggère que ce mode optique interagit fortement avec l'arrangement de nanofils pour cette longueur d'onde. Pour un diamètre  $D$  supérieur à 200, l'absorptance du mode clé guidé 1 ne suit pas l'évolution de l'absorptance de la nanofibre de ZnO/CdTe à cause du caractère fortement multimode de la structure.

Dans la partie suivante, nous effectuerons une étude modale détaillée pour  $D = 480$  nm qui correspond à Max 2. Cela nous permettra de mettre en évidence la contribution de chacun des modes clés guidés sur l'absorption de la nanofibre de CdTe.

#### IV- 4.3.4.2. Etude des dimensions géométriques permettant d'obtenir Max 2

La configuration géométrique avec  $P = 600$  nm (dimensions B) et  $D = 480$  nm qui correspond au Max 2 sur la Fig. IV-13b est étudiée dans cette partie pour quantifier la contribution d'absorption pour une structure admettant plusieurs modes clés guidés. Pour cela, nous étudierons les facteurs de couplage, de confinement, ainsi que l'absorptance de ces modes clés.

L'évolution des facteurs de confinements  $\rho_x$  et  $\rho_y$  (Fig. IV-20b) est similaire à celle observée pour les dimensions optimisées (*i.e.*  $D = 200$  nm et  $P = 350$  nm) de la Fig. IV-16.  $\rho_y$  (resp.  $\rho_x$ ) diminue de 56 % (resp. 24 %) pour  $\lambda = 430$  nm jusqu'à environ 14 % (resp. 9 %) pour  $\lambda = 830$  nm.

Le contraste de la cartographie de  $|E_x|$  du mode clé guidé 1 diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Ainsi, l'intégrale de recouvrement avec l'onde plane incidente (Eq. III-31) ainsi que le facteur de couplage augmentent. Ce dernier augmente quasiment linéairement avec la longueur d'onde de 0 pour

$\lambda = 430$  nm jusqu'à son maximum de 0,22 pour  $\lambda = 600$  nm et sature ensuite (Fig. IV-20c).

Lorsqu'on compare l'absorptance obtenue pour le mode clé guidé 1 pour un couple ( $D = 200$  nm,  $P = 350$  nm) optimisé à celle obtenue pour Max 2, on constate que l'absorptance pour Max 2 (*i.e.*  $A = 55$  % pour  $\lambda = 600$  nm, Fig. IV-20a) est plus faible que pour le cas des dimensions optimales (*i.e.*  $A = 68$  % pour  $\lambda = 700$  nm, Fig. IV-16a). Cela provient principalement d'une valeur de facteur de couplage plus faible (*i.e.* 0,22 contre 0,6) puisque les valeurs de facteurs de confinement  $\rho_x$  et  $\rho_y$  sont similaires.

Le mode clé guidé 2 n'absorbe pas efficacement ( $A < 10$  %) pour l'ensemble des dimensions B. Cela provient majoritairement d'un faible facteur de couplage d'environ 0,05 pour Max 2.

Lorsque l'on somme l'absorptance des modes 3 et 4, pour  $\lambda = 700$  nm on obtient une valeur de 80 % alors que la nanofibre n'absorbe que 47 % de la lumière incidente. L'absorptance observée pour les modes 3 et 4 est donc un artéfact provenant de l'échange d'énergie entre ces deux modes lors de leur propagation (ceci est similaire à ce que nous avons observé pour un réseau de nanofils ayant une épaisseur de CdTe de 20 nm, voir IV- 4.3.3.3). En excitant les modes clés guidés 3 et 4 en même temps, l'absorption chute à 11 % et permet avec l'absorption du mode clé guidé 1, d'obtenir l'absorption de la nanofibre.

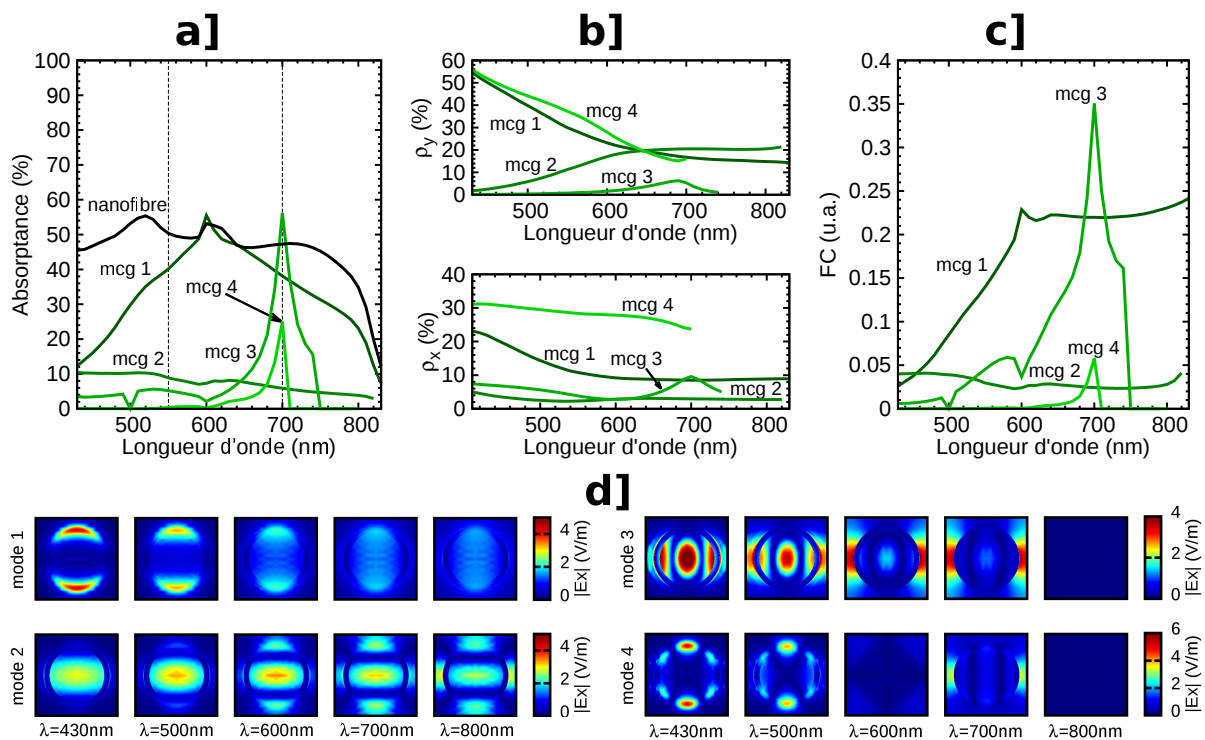


Fig. IV-20 : Caractéristiques des modes clés guidés pour  $D = 480$  et  $P = 600$  nm. (a) Absorptance en fonction de la longueur d'onde pour les modes clés guidés (mcg) et pour la nanofibre de ZnO/CdTe. (b) Facteurs de confinements  $\rho_x$  et  $\rho_y$  et (c) facteurs de couplage FC en fonction de la longueur d'onde. (d) Cartographies du module du champ électrique  $E_x$  pour les modes clés optiques pour différentes longueurs d'onde.

Ce phénomène d'échange d'énergie n'est en théorie pas possible avec des modes guidés sans pertes. Cependant, même si les modes clés 3 et 4 sont des modes guidés, la partie réelle de leur indice effectif est proche de 1 (*i.e.* 1,0111 et 1,0136 pour les modes 3 et 4) pour  $\lambda = 700$  nm. Ainsi, ils possèdent des caractéristiques proches des modes rayonnés : leur champ électrique est intense principalement en dehors des nanofils pour  $\lambda = 600 - 700$  nm (Fig. IV-20d). Ils peuvent donc échanger leur énergie pendant leur propagation comme le font les modes rayonnés 3 et 5 à  $\lambda = 310$  nm, comme nous l'avons vu dans la partie IV- 4.3.3.3 (Fig. IV-17b).

Les différents modes clés guidés que nous venons d'étudier participent à l'absorption totale de la nanofibre de ZnO/CdTe. Notons que pour Max 2, l'absorption de la nanofibre est significativement inférieure ( $A \sim 45$  % pour Max 2) par rapport au cas des dimensions optimales ( $A \sim 75$  %).



En résumé, les dimensions B possèdent deux maximums : Max 1 et Max 2. Max 1 provient de la bonne absorption d'un mode clé guidé aux hautes longueurs d'onde, comme pour les dimensions A. Max 2 peut s'expliquer par l'absorption efficace du mode clé guidé 1 sur une large plage de longueurs d'onde qui est assisté par l'absorption de 3 autres modes.

#### IV - 4.3.5. Conclusion sur les mécanismes d'absorption optique

Nous avons étudié les modes optiques dans les réseaux de nanofils de ZnO recouverts de CdTe. Nous avons pu corrélérer le diamètre optimum de 200 nm à un mode optique guidé dans chacun des nanofils qui absorbent particulièrement bien la lumière incidente. La période optimale de 350 nm permet d'obtenir un mode rayonné qui traduit les phénomènes de diffraction et domine l'absorption de la lumière aux courtes longueurs d'onde. Ces deux modes clés participent principalement à l'absorption de la nanofibre et sont assistés par 2 autres modes optiques.

Lorsque l'épaisseur de CdTe augmente, l'absorption de la lumière est meilleure car ces deux modes clés présentent de meilleurs facteurs de couplage et une meilleure absorption liée à l'augmentation du volume de matière absorbante.

Lorsque le diamètre des nanofils augmente, le nombre de modes guidés augmente. Cependant, un seul mode clé guidé absorbe efficacement la lumière. Le couplage de la lumière incidente sur ce mode est moins efficace que dans le cas de la structure optimale. Ainsi, même si d'autres modes contribuent également à l'absorption de la lumière, l'absorptance totale est donc plus faible.

Maintenant que les mécanismes physiques d'absorption de la lumière ont été déterminés, nous allons utiliser notre compréhension pour proposer une structure à multi-diamètre puis nous finirons l'optimisation de la structure (*i.e.* partie 2) en étudiant l'effet de l'arrangement des nanofils, de la couche de contact en CuSCN et la stratégie d'éclairage.

#### IV - 4.4. Configurations multi-diamètres

Avant de passer à la deuxième partie d'optimisation, nous analysons un réseau de nanofils de ZnO/CdTe constitué de nanofils ayant des diamètres différents, en nous basant sur l'étude modale précédente. Ceci a été réalisé dans la littérature pour du c-Si par Sturmberg *et al* [Sturmberg12] ou Foldyna *et al* [Foldyna13]. À l'aide d'un modèle analytique, Sturmberg *et al* ont déterminé les diamètres permettant d'obtenir une bonne absorption en répartissant sur le spectre visible, les longueurs d'onde correspondant aux longueurs d'onde de coupure des modes optiques. Ils ont ainsi pu déterminer les dimensions optimales de réseaux de nanofils et ils ont montré qu'on pouvait intervertir l'ordre des nanofils dans le motif (*i.e.* inverser la position des nanofils de gros diamètre avec les nanofils de petit diamètre, par exemple) sans changer significativement les propriétés d'absorption.

Dans cette partie, nous allons utiliser une approche similaire en nous restreignant à des hauteurs de nanofils de 1  $\mu\text{m}$  et des épaisseurs de CdTe de 40 nm. Nous utiliserons une période de 350 nm qui permet d'avoir de bonnes propriétés de diffraction, comme nous l'avons mis en évidence précédemment.

On reporte sur la Fig. IV-21, les spectres d'absorption obtenus pour des diamètres de nanofils de 120, 150, 175 et 210 nm. Ces réseaux de nanofils possèdent un maximum d'absorption qui se décale vers les hautes longueurs d'onde lorsque le diamètre augmente. Ceci a également été observé pour une période de 600 nm (voir Fig. IV-19). Le décalage observé provient du décalage du pic d'absorptance de la nanofibre de ZnO/CdTe représenté sur la Fig. IV-21b qui est relié au décalage des modes guidés et rayonnés de la structure (voir Fig. IV-19).

L'idée de combiner les différents diamètres est de pouvoir bénéficier du maximum d'absorptance situé à différentes longueurs d'onde pour les différents diamètres. On espère ainsi obtenir une courbe d'absorptance qui inclut le maximum d'absorptance de chacune de ces configurations. Cependant, même si les modes guidés sont relativement indépendants de la période, les modes rayonnés quant à eux dépendent de l'espacement entre les nanofils. Ainsi, l'absorptance simulée pour le motif constitué de 4 nanofils avec des diamètres de 120, 150, 175 et 210 nm (insert de la Fig. IV-21a) ne suit pas le maximum d'absorptance des configurations avec un diamètre identique, mais est tout de même amélioré comme on

peut le voir sur la Fig. III-21a. La densité de courant photogénéré de cette structure à 4 diamètres est de  $23,80 \text{ mA/cm}^2$  contre  $23,25 \text{ mA/cm}^2$  pour le couple ( $D = 210 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$ ) optimisé. Cette structure ne permet donc pas d'exploiter suffisamment les caractères individuels des nanofils. Il est ainsi préférable d'utiliser un réseau de nanofils avec un diamètre relativement constant qui sera plus facilement réalisable expérimentalement.

Dans la fin de ce chapitre, nous étudierons l'effet des derniers paramètres d'optimisation qui n'ont pas encore été variés, avant de proposer une structure permettant d'exploiter au mieux les propriétés optiques des réseaux de nanofils. Pour l'optimisation, nous considérerons l'effet de l'arrangement des nanofils, du contact en CuSCN, et de la stratégie d'éclairage.

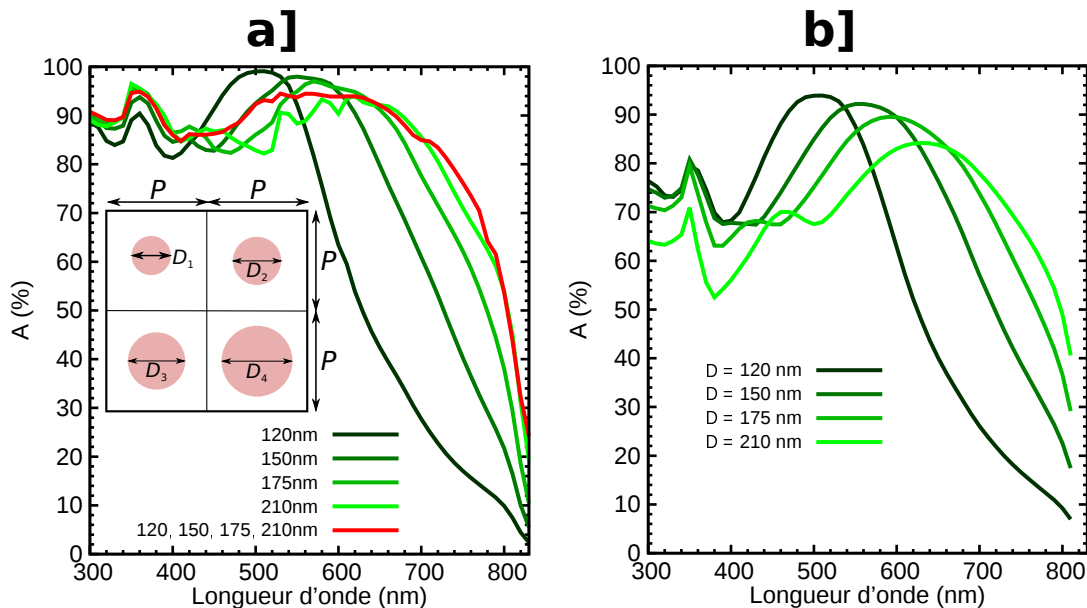


Fig. IV-21 : Absorbance pour différents diamètres (a) de la structure totale (b) de la nanofibre.

#### IV - 4.5. Influence de l'arrangement des nanofils (partie deux d'optimisation)

Dans cette partie, nous comparons les absorptions de différents arrangements de nanofils pour déterminer l'arrangement le plus adapté pour l'absorption de la lumière. Pour cela, nous optimisons les couples ( $D, P$ ) des réseaux de nanofils arrangés en hexagone (Fig. IV-6g) et en triangle (Fig. IV-6h) pour des hauteurs et épaisseur de CdTe fixées. Une fois optimisée, l'absorbance de ces réseaux est comparée à celle obtenue pour un réseau de nanofils arrangé en carré.

Etant donné que ce logiciel de RCWA ne peut simuler que des motifs rectangulaires, nous utilisons les motifs de la Fig. IV-22 pour définir les réseaux d'arrangement de nanofils carré (Fig. IV-22a), hexagonal (Fig. IV-22b) et triangulaire (Fig. IV-22c). Pour chaque motif rectangulaire, le nombre de nanofils présents et la surface varient (voir Tab. IV-7).

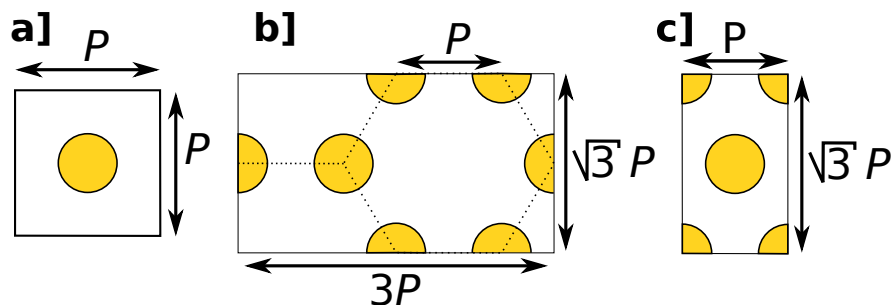


Fig. IV-22 : Motifs rectangulaires simulés optiquement pour obtenir les arrangements (a) carré, (b) hexagonal et (c) triangulaire.

Arrangement	$N_{\text{nanofil}}^{\text{motif}}$	$S^{\text{motif}}$
Carré	1	$P^2$
Hexagonal	4	$3\sqrt{3}P^2$
Triangulaire	2	$\sqrt{3}P^2$

Tab. IV-7 : Nombre de nanofils dans un motif rectangulaire et surface du motif rectangulaire pour différents arrangements de nanofils

#### IV - 4.5.1. Arrangement hexagonal

On montre sur la Fig. IV-23 une cartographie ( $P$  en fonction de  $D/P$ ) typiquement obtenue pour un réseau hexagonal où la période et le diamètre optimum valent respectivement 300 et 240 nm. Les densités de courant photogénéré optimisées sont inférieures pour l'arrangement hexagonal par rapport à l'arrangement carré pour l'ensemble des configurations testées. Par exemple, on obtient  $J_{\text{ph}} = 23,83 \text{ mA/cm}^2$  lorsque  $H = 1 \text{ }\mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$  alors qu'on avait  $J_{\text{ph}} = 24,89 \text{ mA/cm}^2$  pour l'arrangement carré.

De plus, le facteur de remplissage du CdTe ( $FR = H_{\text{CdTe}}^{\text{eq}} / H$ ) est toujours supérieur dans le cas du réseau hexagonal optimisé par rapport à celui obtenu pour le réseau carré optimisé : plus de matière absorbante est donc utilisée dans le cas du réseau hexagonal. On obtient, par exemple,  $FR = 0,3$  pour le réseau hexagonal contre  $FR = 0,23$  pour le réseau carré lorsque  $H = 1 \text{ }\mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ .

En résumé, un plus grand volume de matière est utilisé pour l'arrangement hexagonal alors que la densité de courant photogénéré est inférieure : l'arrangement carré est donc plus efficace.

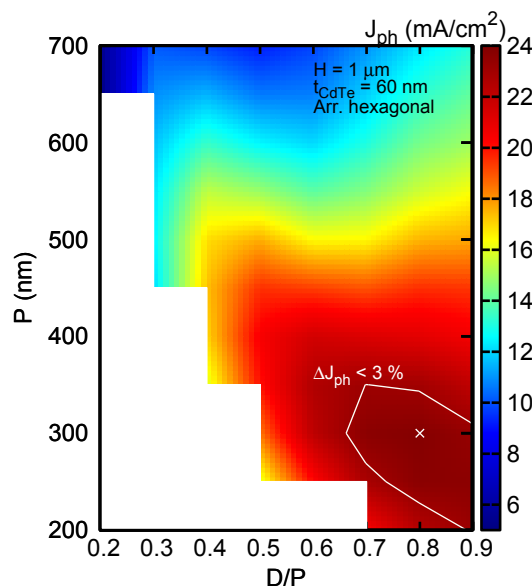


Fig. IV-23 : Cartographie typique de la densité de courant photogénéré pour un arrangement hexagonal.

#### IV - 4.5.2. Arrangement triangulaire

Pour chaque hauteur comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et pour chaque épaisseur de CdTe comprise entre 40 et 60 nm (*i.e.* optimums déterminés lors de la première partie d'optimisation, section IV - 4.2), on optimise les couples ( $D$ ,  $P$ ) pour le réseau de nanofils arrangés en triangle (Fig. IV-6h). On reporte, sur la Fig. IV-24, une cartographie typique ( $D$  en fonction de  $D/P$ ). Cette cartographie est très similaire à celle obtenue pour les nanofils arrangés en carré représentée sur la Fig. IV-8.

Pour les substrats de ZnO/FTO/verre et ZnO/FTO/réfecteur idéal, l'amélioration de la valeur optimisée de  $J_{\text{ph}}$  pour l'arrangement triangulaire est inférieure à 0,32 % par rapport à l'arrangement carré. Cependant, lorsque cette valeur maximale de 0,32 % est atteinte, l'augmentation de volume de matière absorbante du réseau hexagonal par rapport au réseau carré est de 15 %. L'arrangement carré est donc plus efficace.

Afin d'effectuer une comparaison rigoureuse, nous avons également successivement comparé ces deux arrangements pour les dimensions optimisées de l'arrangement carré puis triangulaire. Lorsqu'on effectue

une telle comparaison, le  $FR$  est  $2\sqrt{3}$  fois (15 %) plus large pour l'arrangement triangulaire. Lorsque la comparaison est effectuée pour les mêmes couples ( $D$ ,  $P$ ) optimisés pour l'arrangement carré (resp. triangulaire),  $J_{ph}^{triangulaire}$  est au maximum 0,3 % (resp. 2,46 %) plus grand que  $J_{ph}^{carré}$ . L'amélioration de la densité de courant photogénéré pour le réseau triangulaire est donc faible (au maximum 2,46 %) alors que l'augmentation de volume de CdTe est importante (*i.e.* 15 % plus grand que pour le réseau de nanofils arrangé en carré) : le réseau carré est plus efficace.

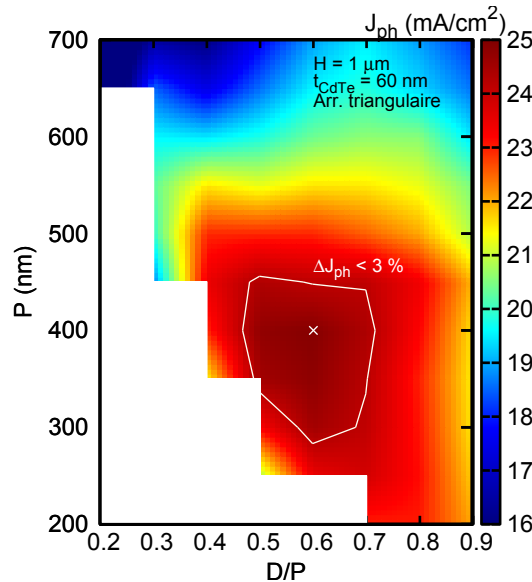


Fig. IV-24 Cartographie typique pour un arrangement triangulaire.

Il est intéressant de constater que les paramètres optimisés dans le cas d'un arrangement de nanofils triangulaire (Tab. IV-8) sont très proches de ceux obtenus avec un réseau carré : le diamètre optimum est de  $200 \pm 40$  nm (contre  $200 \pm 10$  nm) et le rapport  $D/P$  est de 0,4 à 0,6 (contre 0,5 - 0,6) pour un substrat de ZnO/FTO/verre, par exemple. Cela indique que les phénomènes optiques sont similaires (voir partie IV - 4.3.3). La similitude entre les dimensions obtenues sur les réseaux de nanofils arrangés en carré ou en hexagone ont également été observés par Foldyna *et al* pour des nanofils de c-Si [Foldyna13] (voir Tab. IV-1).

Substrat	$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{CdTe}}$ (nm)	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{ph}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
ZnO/FTO/verre	< 3	40 - 60	$200 \pm 40$	0,4 - 0,6	350 - 500	23,15 - 27,32
ZnO/FTO/réfecteur idéal	< 3	40 - 60	$200 \pm 25$	0,4 - 0,5	450 - 550	25,49 - 27,96

Tab. IV-8 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour un arrangement triangulaire.

#### IV - 4.6. Effet du contact en CuSCN (partie deux d'optimisation)

Dans cette partie, on étudie l'effet d'une couche conforme de CuSCN déposée sur le réseau de nanofils de ZnO/CdTe possédant une couche conforme de CdTe (Fig. IV-6e) pour des hauteurs de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et des épaisseurs de CdTe de 40 à 60 nm (*i.e.* optimums déterminés lors de la première partie de l'optimisation, voir section IV - 4.2). Pour chacune de ces hauteurs ou épaisseurs de CdTe, les couples ( $D$ ,  $P$ ) sont à nouveau optimisés.

On prend l'hypothèse que les porteurs photogénérés dans le CuSCN sont collectés grâce à un alignement de bandes d'énergie favorable comme celui qui existe entre le CdSe et le CuSCN (voir Fig. I-26). Ainsi, on considère que les porteurs photogénérés dans le CuSCN sont collectés et participent au courant photogénéré.

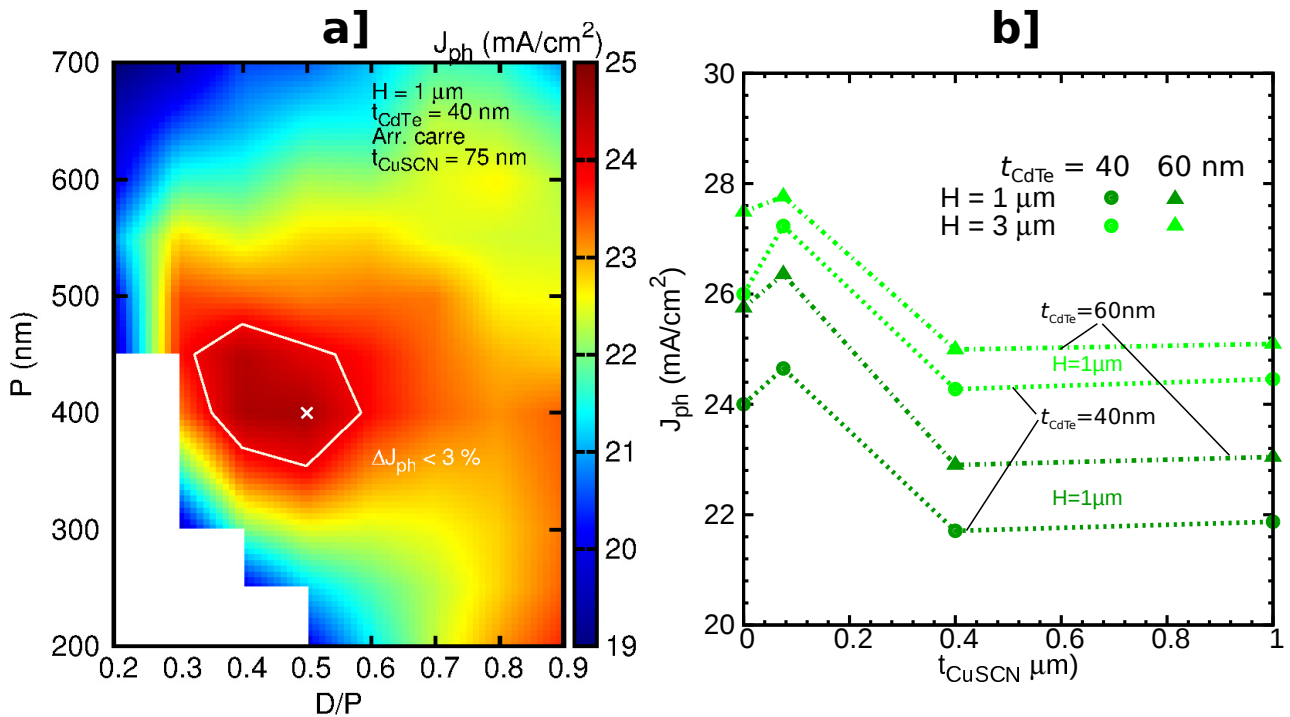


Fig. IV-25 : Optimisation du réseau de nanofils avec une couche conforme de contact en CuSCN. (a) cartographie d'optimisation typique, (b)  $J_{ph}$  optimisé en fonction de l'épaisseur de CuSCN pour différentes hauteurs de nanofils et épaisseurs de CdTe.

On reporte sur la Fig. IV-25a, une cartographie d'optimisation typique de la densité de courant photogénéré optimisée pour une épaisseur de CuSCN de 75 nm et une hauteur de fils de 1  $\mu\text{m}$ . Plusieurs cartographies ont ainsi été réalisées pour déterminer les couples  $(D, P)$  optimaux permettant d'obtenir les  $J_{ph}$  reportés en fonction de l'épaisseur de CuSCN sur la Fig. IV-25b.

Pour l'ensemble des hauteurs et épaisseurs de CdTe, la densité de courant photogénéré augmente lorsque l'épaisseur de CdTe augmente de 0 à 75 nm puis diminue pour une épaisseur de 400 nm avant de se stabiliser. Ainsi, l'ajout d'une fine couche de CuSCN (75 nm, par exemple) permet d'obtenir une plus grande valeur de  $J_{ph}$ . En effet, l'absorption du réseau de nanofils avec une épaisseur de 75 nm de CuSCN est légèrement meilleure entre 450 et 650 nm grâce à de meilleures propriétés antireflets, comme on peut le voir sur Fig. IV-26 où l'absorptance et la réflectance sont représentée en fonction de la longueur d'onde. Ces bonnes propriétés antireflets peuvent être expliquées par un indice optique réel de CuSCN plus faible que celui du CdTe : l'indice moyen correspondant à la première couche (chapeau de CuSCN) est donc plus faible, ce qui fait diminuer la réflexion du réseau de nanofils (voir Eq. IV-9).

Cependant, lorsque la couche de CuSCN est plus importante et remplit entièrement le réseau de nanofils, on perd les propriétés antireflet des nanofils, car il n'existe plus d'air entre les nanofils :  $J_{ph}$  chute brutalement sur la Fig. IV-25b pour  $t_{\text{CuSCN}} = 400 \text{ nm}$ . Outre l'augmentation de l'indice moyen, les propriétés de diffraction et de modes confinés (voir partie IV - 4.2.6) disparaissent : la réflexion augmente drastiquement et l'absorption aux hautes longueurs d'onde diminue, comme on peut le voir sur la Fig. IV-26. Les fluctuations sur les courbes d'absorptance et de réflectance de la Fig. IV-26 proviennent des résonances Fabry-Pérot dans la couche planaire de CuSCN.

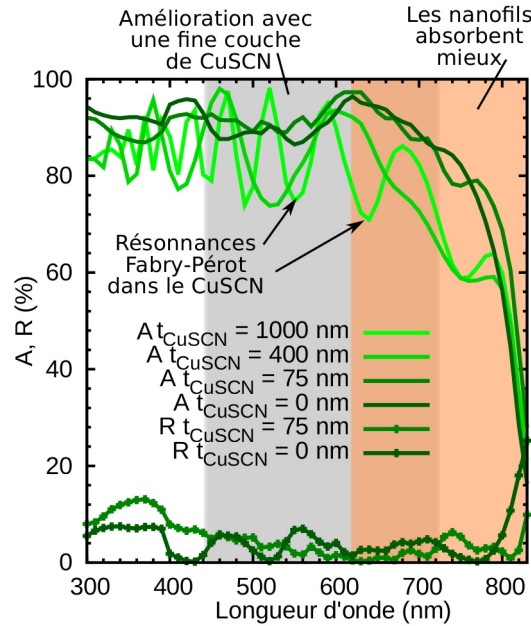


Fig. IV-26 : Spectres d'absorptance (A) et de réflectance (R) en fonction de la longueur d'onde pour les courbes optimisées en termes de périodes et de diamètres pour  $t_{CdTe} = 40$  nm et  $H = 1$   $\mu$ m

On résume dans le Tab. IV-9 l'ensemble des paramètres déduit après optimisation des couples ( $D$ ,  $P$ ) pour différentes épaisseurs de CuSCN avec des hauteurs de nanofils et des épaisseurs de CdTe de 1 à 3  $\mu$ m et de 40 à 60 nm, respectivement.

Les deux cas limites déterminés précédemment (*i.e.* le CuSCN remplit tout l'espace ou non) se traduisent par des dimensions géométriques différentes. Lorsque le CuSCN ne remplit pas entièrement l'espace entre les nanofils, les optimums restent très proches de ceux obtenus sans CuSCN :  $D = 200 \pm 25$  nm,  $D/P = 0,4 - 0,5$  (voir Tab. IV-9). Cependant, lorsque la structure est entièrement remplie par le CuSCN, le rapport  $D/P$  optimum augmente brusquement jusqu'à 0,9 et la période optimale diminue à 200 nm. Cela indique que les structures optimales sont obtenues avec de gros volumes de matière absorbante (voir Fig. IV-27a). La hauteur équivalente optimale de CdTe ( $H_{CdTe}^{eq}$ ) confirme cette tendance : elle augmente fortement lorsque le CuSCN remplit toute la structure jusqu'à des valeurs de 1,16  $\mu$ m (Tab. IV-9). Cela montre que les propriétés absorbantes des nanofils (*i.e.* diffraction, modes confinés) n'interviennent plus dans ce dernier cas.

La cartographie de la Fig. IV-27a est typique des cartographies d'optimisation obtenues lorsque le CuSCN remplit tout l'espace entre les nanofils. Elle confirme que plus le volume de CdTe est grand (*i.e.*  $D/P$  élevé et  $P$  faible) et plus le réseau de nanofils absorbe efficacement la lumière. Pour  $H = 3$   $\mu$ m et  $t_{CdTe} = 60$  nm, cette tendance est vérifiée, comme on peut constater sur la Fig. IV-27b. Cependant, un optimum est obtenu pour une période de 450 nm et des diamètres compris entre 225 et 270 nm. Ces valeurs constituent un cas particulier que nous avons retiré du tableau afin d'extraire des tendances. Ce choix est justifié par la variation de la densité de courant photogénéré inférieure à 3 % entre l'optimum et les couples ( $D$ ,  $P$ ) menant aux gros volumes de CdTe.

$t_{CuSCN}$ (nm)	$H$ ( $\mu$ m)	$t_{CdTe}$ (nm)	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$H_{CdTe}^{eq}$ (nm)	$J_{ph}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0	< 3	40 - 60	$200 \pm 25$	0,5	400 - 450	160 - 544	24,21 - 27,49
75	< 3	40 - 60	$200 \pm 20$	0,4 - 0,5	400 - 450	160 - 388	24,65 - 27,77
100	1	40 - 60	180	0,9	200	462 - 592	22,60 - 23,68
400*	< 3	40 - 60	$160 \pm 20$	0,7 - 0,9	200	462 - 970	21,71 - 24,99
1000*	< 3	40 - 60	$170 \pm 10$	0,8 - 0,9	200	462 - 1156	21,87 - 25,10

Tab. IV-9 : Résumé des dimensions géométriques optimales avec une couche conforme de CuSCN. \*Nous avons retiré l'optimum trouvé pour  $H = 3$   $\mu$ m et  $t_{CdTe} = 60$  nm, car il constitue un cas particulier.

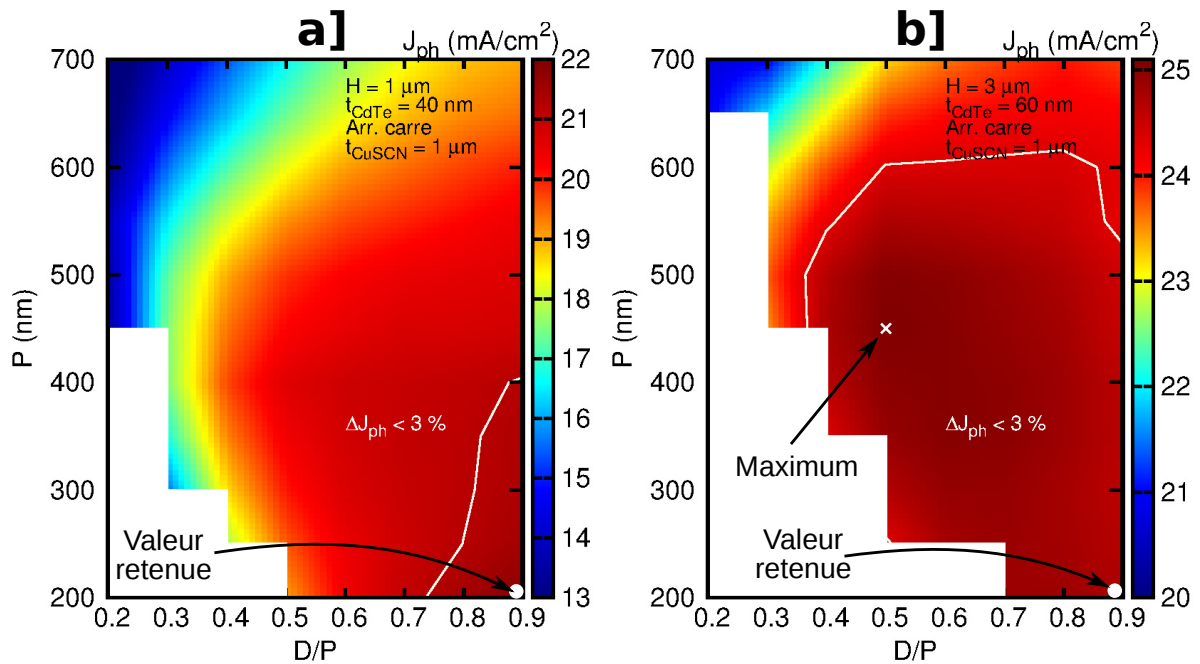


Fig. IV-27 : Cartographies d'optimisation de la structure lorsque le CuSCN remplit entièrement le réseau de nanofils. (a) cartographie typique et (b) cartographie obtenue lorsque  $H = 3 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$ .

En résumé, pour que les propriétés optiques avantageuses des nanofils puissent être utilisées, il faut que le CuSCN ne remplisse pas tout l'espace entre les fils. Ainsi, on considèrera qu'une épaisseur de CuSCN de 75 nm est optimum.

#### IV - 4.7. Stratégie d'éclairage (partie deux d'optimisation)

Dans cette partie, on étudie les réseaux de nanofils de ZnO recouverts d'une couche conforme de CdTe sur substrat de ZnO/FTO/verre (Fig. IV-6d) et éclairés par le substrat de verre. Cette étude est intéressante dans la mesure où toutes les cellules solaires ETA réalisées expérimentalement sont éclairées par le substrat de verre pour des raisons pratiques.

Lorsque le réseau de nanofils de ZnO/CdTe est éclairé par le substrat de verre, la lumière incidente se propage d'abord dans l'air puis traverse une couche de verre d'un millimètre d'épais avant d'atteindre le réseau de nanofils, comme le présente l'insert de la Fig. IV-28. Les simulations présentées dans cette partie ne peuvent pas être réalisées par la méthode FDTD, par exemple, car elles font intervenir des dimensions millimétriques (épaisseur du verre) ainsi que des dimensions nanométriques (épaisseur de CdTe).

Afin, de mettre en évidence les différences d'absorption optique par rapport au cas éclairé par les nanofils, on s'intéressera seulement aux cas où  $H = 1 \mu\text{m}$  (cela permet de réduire la quantité de simulations).

Le FTO est un matériau dégénéré avec une densité de porteurs de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  : les porteurs photogénérés se recombineront rapidement à cause des recombinaisons Auger, notamment. Nous considèrerons donc que les photons absorbés dans le FTO sont perdus et ne participent pas au courant photogénéré.

##### IV - 4.7.1. Sans couche de contact en CuSCN

Lorsque la structure est éclairée par le verre, les phénomènes d'absorption sont bien différents de ceux qui existent lorsqu'on éclaire un réseau de nanofils par le côté des nanofils. En effet, des résonances Fabry-Pérot sont présentes dans les premières couches planaires. Par exemple, avec une couche de verre de  $L = 1 \text{ mm}$  d'épaisseur, on obtient des résonances pour les longueurs d'onde données par :

$$\lambda = \frac{2n_{\text{verre}}}{m} L = \frac{3\text{mm}}{m}$$

Eq. IV-12

Avec  $m$  un nombre entier,  $n_{\text{verre}} = 1,5$  est l'indice optique du verre.

Etant donné que l'épaisseur ( $L$ ) du verre est importante, on obtient des résonances très resserrées (voir Eq. IV-12), qui sont visibles pour un pas de discrétisation en longueur d'onde fin (*i.e.*  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) (voir la courbe de transmittance du verre de la Fig. IV-28). La lumière transmise à travers le verre et présentant ces fluctuations excitera donc les autres couches : les spectres d'absorptance posséderont ces mêmes fluctuations (Fig. IV-28).

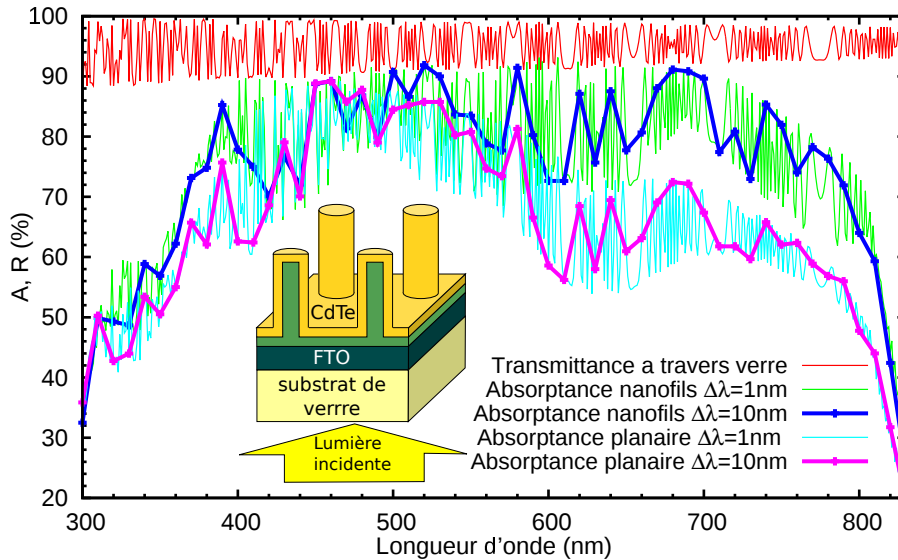


Fig. IV-28 : Spectres d'absorptance et de réflectance obtenus pour des réseaux de nanofils de ZnO/CdTe éclairés par le substrat de verre.

La valeur de  $J_{\text{ph}}$  calculée à partir du spectre discrétisé finement (*i.e.*  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ) est très proche de celle déterminée avec un spectre discrétisé avec un large pas en longueur d'onde (*i.e.*  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ ) : l'erreur est inférieure à 3 % (voir Tab. IV-10). Cela provient de l'effet de moyenne introduit par l'intégration réalisée par l'Eq. IV-1. Ainsi, le réseau de nanofils éclairé par le verre a été optimisé en calculant des spectres d'absorptance avec un pas  $\Delta\lambda$  de 10 nm.

$t_{\text{CdTe}}$ (nm)	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{\text{ph}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$	$J_{\text{ph}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$	FA $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$
40	360	0,9	400	22,37	22,93	1,16
60	405	0,9	450	23,38	23,68	1,14

Tab. IV-10 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour un réseau de nanofils éclairé par le verre.

On reporte sur la Fig. IV-29a une cartographie typique d'optimisation en diamètre et période d'un réseau de nanofils éclairé par le substrat de verre. Les configurations optimales sont obtenues pour des rapports  $D/P$  élevés (typiquement 0,9) et/ou des périodes de 400 nm. Les rapports  $D/P$  élevés montrent que les effets de modes optiques jouent un faible rôle et que seule une augmentation du volume de matière absorbante permet une absorption efficace (comme dans le cas d'un réseau de nanofils éclairé par les nanofils avec une couche épaisse de CuSCN qui remplit tout le volume autour des nanofils, voir Tab. IV-9). Comme on peut le voir dans le Tab. IV-10, où l'on reporte les caractéristiques des maximums obtenus après optimisation, le FA est toujours supérieur à 1 (autour de 1,15). Il est cependant beaucoup plus faible que celui obtenu pour des réseaux éclairés par les nanofils ( $FA = 1,7$ ), ce qui dénote une très faible amélioration par rapport au cas planaire.



Pour mettre en évidence la variation de l'absorption de la lumière en fonction de la période, on reporte sur la Fig. IV-29b les spectres d'absorptance pour un rapport  $D/P = 0,8$ . Pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm, on voit que l'absorptance du réseau de nanofils est faible. Pour l'ensemble des différentes périodes, cela provient de l'absorption du FTO qui ne participe pas à la densité de courant photogénéré. L'amélioration de l'absorptance, pour une période de 400 nm, provient d'une meilleure absorption aux hautes longueurs d'onde (*i.e.* proche de la bande interdite) où les matériaux absorbent généralement peu (Fig. IV-29b).

Sur la Fig. IV-29c, on reporte l'absorptance de la couche planaire de CdTe au pied des nanofils qui est parallèle à la couche d'amorce de ZnO (*i.e.* couche conforme sur la Fig. IV-6d), de la nanofibre et du chapeau de CdTe (voir Fig. IV-6c) pour des périodes de 300 et 400 nm. Au vu de cette figure, il semble difficile de décorrélérer les phénomènes d'absorption permettant d'expliquer la meilleure absorption de la lumière dans le cas d'une période de 400 nm puisque l'absorptance est souvent légèrement meilleure dans chacune des couches.

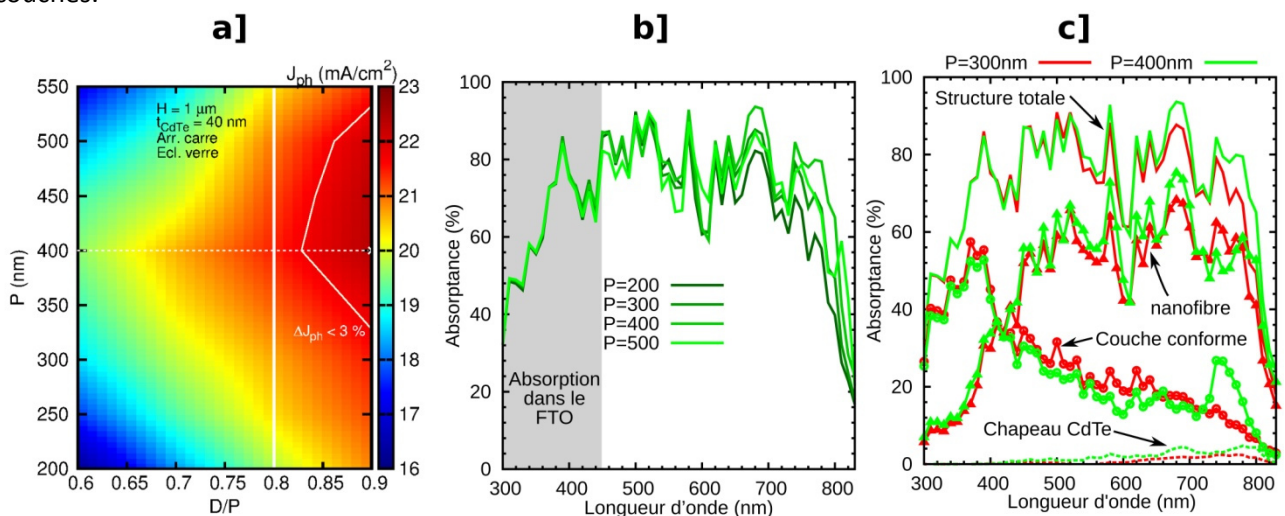


Fig. IV-29 (a) cartographie typique d'un réseau de nanofils éclairé par le substrat de verre. Spectre d'absorptance en fonction de la longueur d'onde pour (b) différentes périodes et (c) dans les différentes couches avec  $D/P = 0,8$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$ .

#### IV - 4.7.2. Avec couche de contact en CuSCN : comparaison entre éclairage par le substrat et par le dessus des nanofils

Dans cette partie, on ajoute une couche de CuSCN de 75 nm au dessus des nanofils de ZnO/CdTe. Cette épaisseur a été choisie pour comparer les propriétés d'absorption avec la structure éclairée par les nanofils. Les cartographies de courant photogénéré avec (Fig. IV-30) et sans CuSCN (Fig. IV-29) sont similaires : on retrouve une absorption efficace pour une période de 400 – 500 nm et pour des valeurs de  $D/P$  élevées. Avec une couche de CuSCN, le maximum d'absorption est obtenu pour un fort rapport  $D/P$  (*i.e.* pour une grande quantité de matière), comme pour la structure optimisée sans CuSCN (voir partie IV - 4.7.1).

Le maximum obtenu pour la structure éclairée par le verre (*i.e.*  $P = 200 \text{ nm}$  et  $D/P = 0,9$ ) est bien inférieur à celui obtenu pour la même structure éclairée par les nanofils ( $J_{ph} = 22,11 \text{ mA/cm}^2$  contre  $J_{ph} = 24,65 \text{ mA/cm}^2$  pour  $H = 1 \mu\text{m}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$ ). Cela confirme que l'absorption du réseau de nanofils est plus efficace lorsque la lumière est incidente sur les nanofils.

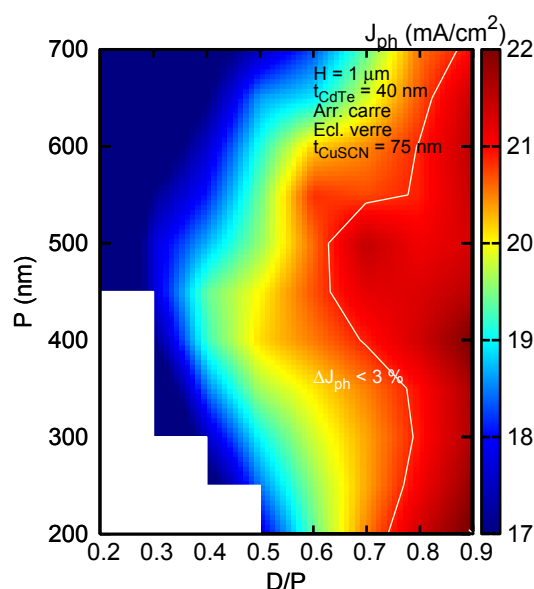


Fig. IV-30 : Cartographie typique d'un réseau de nanofils éclairé par le substrat de verre avec une couche de CuSCN de 75 nm d'épaisseur.

Le taux de génération optique représente le nombre de porteurs photogénérés par unité de volume et de temps. Il est calculé pour chaque coordonnée (Eq. III-113) et permet donc d'illustrer où les porteurs sont photogénérés (Fig. IV-31).

Afin de fournir une comparaison entre les réseaux de nanofils éclairés par le substrat de verre ou par le réseau de nanofils, on reporte aussi sur la Fig. IV-31 le taux de génération calculé pour un réseau éclairé par le dessus des nanofils. On constate que pour les deux réseaux, la lumière est d'abord absorbée par la première couche de CdTe qu'elle rencontre : dans le chapeau de CdTe pour l'éclairage par le dessus des nanofils et dans la couche conforme de CdTe pour l'éclairage par le substrat de verre. Pour  $\lambda = 300$  nm, l'absorption se produit ainsi principalement dans les premiers nanomètres de CdTe (voir Fig. IV-31 en échelle linéaire). En effet, la profondeur d'absorption (*i.e.* l'inverse du coefficient d'absorption de la loi de Beer-Lambert (Eq. III-18 du chapitre III) :  $\alpha^{-1}$ ) est de 14 nm pour  $\lambda = 300$  nm. Jusqu'à  $\lambda = 400$  nm, l'absorption de la première couche (chapeau de CdTe ou couche conforme) est efficace (*i.e.*  $\alpha^{-1} = 33$  nm pour  $\lambda = 400$  nm). Lorsque  $\lambda$  est supérieur à 500 nm, la contribution de cette première couche n'est plus suffisante puisque  $\alpha^{-1} = 90$  nm. Ainsi, la lumière est absorbée à une profondeur plus importante. Notons l'apparition d'ondes stationnaires, probablement dues aux résonances longitudinales dans la structure pour des longueurs d'onde de 700 et 800 nm.

Même si ces deux structures semblent se comporter de manière similaire, de grandes différences peuvent être observées. En effet, il est relativement difficile de déposer expérimentalement des couches de contacts en CuSCN parfaitement conformes et épousant les nanofils de ZnO/CdTe jusqu'aux pieds des nanofils. Ainsi, lorsqu'on éclaire la structure par le substrat de verre, on privilégie l'absorption de la lumière dans les parties où la collecte des charges est difficile. Alors que lorsqu'on éclaire la structure par le dessus des nanofils, la couche de CuSCN est conforme et permet d'évacuer efficacement les charges photogénérées. Cela renforce donc l'idée selon laquelle l'éclairage par le dessus des nanofils est meilleur.

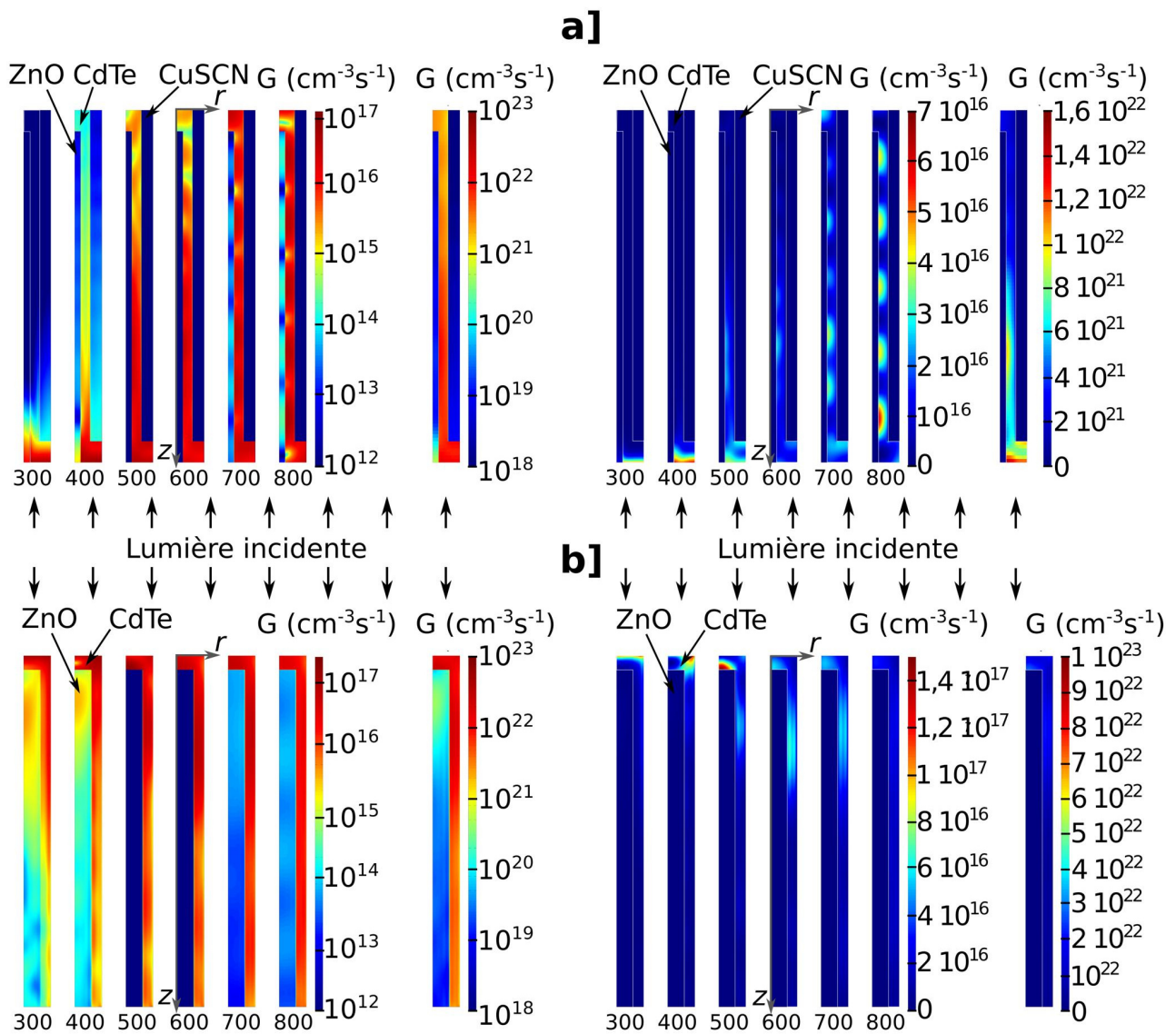


Fig. IV-31 : taux de génération pour (a) un réseau de nanofils éclairé par le substrat de verre ( $H = 1,12 \mu\text{m}$ ,  $D = 195 \text{ nm}$ ,  $P = 345 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{CdTe}} = 60 \text{ nm}$  et  $t_{\text{CuSCN}} = 75 \text{ nm}$ ) et (b) un réseau de nanofils éclairé par le dessus des nanofils ( $H = 1 \mu\text{m}$ ,  $D = 200 \text{ nm}$ ,  $P = 350 \text{ nm}$  et  $t_{\text{CdTe}} = 40 \text{ nm}$ ). A gauche, échelle logarithmique et à droite, échelle linéaire.

#### IV - 4.8. Conclusion de l'optimisation des réseaux de nanofils ZnO/CdTe

Dans cette partie, nous avons étudié et optimisé les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts d'une fine couche de CdTe. Nous avons déterminé la hauteur des nanofils (1 – 3  $\mu\text{m}$ ) et l'épaisseur de CdTe (40 – 60 nm) optimales.

Nous avons vu que le réseau de nanofils est plus efficace lorsqu'il est éclairé par le dessus des nanofils. En effet, lorsqu'il est éclairé par le verre, l'optimum est obtenu pour des rapports  $D/P$  élevés permettant une forte augmentation de matière absorbante (*i.e.* CdTe) mais rend difficile la réalisation expérimentale à cause de la proximité des nanofils. Nous avons cependant vu que les réseaux de nanofils absorbent toujours plus efficacement que les couches planaires ayant le même volume de matière : leur facteur d'amélioration (FA) est supérieur à 1.

Lorsque la structure est éclairée par les nanofils et que la couche de CuSCN ne remplit pas tout l'espace entre les nanofils, le diamètre optimum est d'environ 200 nm et la lumière est confinée et guidée dans les nanofils. Cela permet d'augmenter significativement l'absorption aux hautes longueurs d'onde. La période optimale de 350 – 500 nm permet d'exploiter les propriétés de diffraction des réseaux de nanofils qui se traduisent par des modes clés rayonnés qui absorbent efficacement la lumière aux basses longueurs d'onde.

Lorsque la réflectivité du substrat augmente, le rapport  $D/P$  optimum diminue pour bénéficier plus efficacement des propriétés antireflets des nanofils.

L'arrangement des nanofils en carré ou hexagone a un faible effet sur les dimensions optimales : les modes guidés et rayonnés sont très probablement similaires et dominant l'absorption.

Après avoir optimisé les réseaux de nanofils de ZnO recouverts de CdTe et décrit leurs mécanismes d'absorption, nous allons nous intéresser, dans la fin de ce chapitre, aux autres absorbeurs utilisés dans la littérature pour former une hétérojonction avec les nanofils de ZnO. Nous proposerons ensuite une structure permettant d'exploiter efficacement les propriétés d'absorption des cellules solaires à base de nanofils.

## IV - 5. Etude des autres absorbeurs associés avec ZnO

Dans cette section, on s'intéresse à l'absorption d'autres absorbeurs que le CdTe (*i.e.* CdSe, CdS, CIS, ZnTe) lorsqu'ils sont associés avec des nanofils de ZnO. Pour illustrer les différences avec les réseaux de nanofils de ZnO/CdTe, on se limite à des hauteurs de nanofils de 1  $\mu\text{m}$ , mais on analyse l'effet de l'épaisseur des couches de 20 à 100 nm. En effet, ces matériaux absorbent différemment du CdTe et l'épaisseur optimale de 40 – 60 nm, peut être différente pour ces autres absorbeurs.

Pour chaque épaisseur d'absorbeur, les couples ( $D$ ,  $P$ ) optimums sont déterminés et la densité de courant photogénéré correspondante est reportée sur la Fig. IV-32a. On constate que le CIS, le CdTe et le CdSe absorbent plus efficacement la lumière que le ZnTe ou le CdS. Ceci provient principalement de la valeur de leur bande interdite qui induit une longueur d'onde maximale pour l'absorption différente ( $\lambda_G$ , voir Eq. IV-2).  $\lambda_G$  est relativement grande pour le CIS et le CdTe (*i.e.* 830 nm) ainsi que pour CdSe (*i.e.* 730 nm) alors qu'elle est faible pour les matériaux à grande bande interdite comme le ZnTe (*i.e.* 540 nm) et le CdS (*i.e.* 500 nm) (voir Tab. IV-11).

Une épaisseur de 40 à 60 nm pour l'ensemble des absorbeurs présentés dans cette partie semble optimale puisqu'on atteint la saturation de la densité de courant en fonction de l'épaisseur d'absorbeur (Fig. IV-32a). Ces données confirment donc le choix que nous avons fait pour le ZnO/CdTe.

Comme nous l'avons vu dans la partie IV - 4.3, les mécanismes d'absorption dans les réseaux de nanofils dépendent des propriétés d'absorption de modes guidés et rayonnés. Les périodes optimales obtenues pour l'ensemble des absorbeurs sont de 250 à 400 nm et permettent donc d'obtenir des modes rayonnés (ou modes du réseau) absorbant efficacement la lumière aux basses longueurs d'ondes (voir Fig. IV-14).

Lorsque l'énergie de bande interdite augmente, la longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_G$  diminue et ce jusqu'à 500 nm pour le CdS. Ainsi, le diamètre optimum de 200 nm obtenu pour la structure ZnO/CdTe et permettant d'absorber efficacement la lumière pour des longueurs d'onde proches de 700 nm (Fig. IV-16) n'est plus optimum. Le diamètre optimum est donc obtenu pour un mode clé guidé absorbant efficacement la lumière pour des longueurs d'onde plus faibles. Comme nous l'avons vu sur la Fig. IV-19, lorsque le diamètre des nanofils diminue, le maximum d'absorption du mode clé guidé 1 se décale vers les basses longueurs d'onde. Ainsi, le diamètre optimum diminue lorsque l'énergie de bande interdite augmente (Tab. IV-11). Le diamètre optimum pour le ZnTe et le CdS est donc de 150 nm.

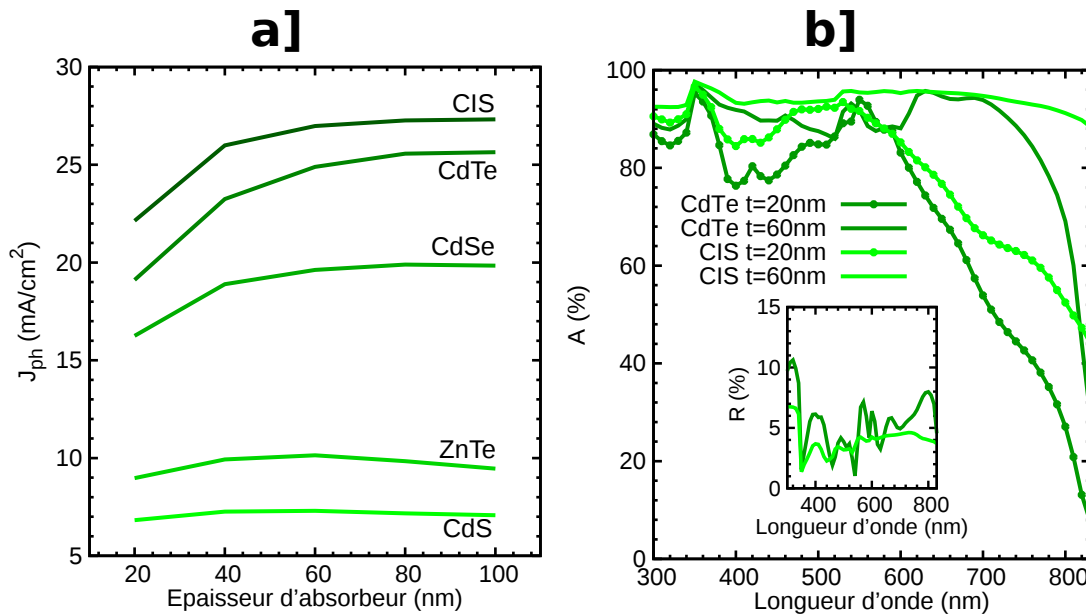


Fig. IV-32 : (a) densité de courant photogénéré optimale en fonction de l'épaisseur de la coquille pour différents absorbeurs. (b) comparaison des spectres d'absorption des réseaux de nanofils recouverts de CdTe ou CIS.

Notons que pour une épaisseur de ZnTe de 100 nm, un diamètre total de 150 nm n'est pas possible pour les nanofils de ZnO/ZnTe puisque le diamètre de ZnO ( $D-2t_{ZnTe}$ ) serait négatif. Ainsi, le diamètre optimum ne peut pas bénéficier du mode guidé aux hautes longueurs : la densité de courant photogénéré diminue alors par rapport au maximum obtenu pour une épaisseur de 60 nm. Le diamètre optimum augmente alors fortement jusqu'à une valeur de 210 nm. Cette valeur a donc été retirée du Tab. IV-11.

Le CIS et le CdTe possèdent la même valeur d'énergie de bande interdite de 1,5 eV ainsi que les mêmes dimensions optimales. Cependant, ils n'absorbent pas aussi efficacement la lumière. Cela provient de la meilleure absorption du CIS ainsi que de la plus faible réflexion de l'onde incidente qui est montrées sur la Fig. IV-32b. La partie réelle de l'indice du CIS est plus faible que celle du CdTe : la réflexion de la lumière est donc plus faible. De plus, la partie imaginaire de son indice optique est plus grande que celle du CdTe : il absorbe mieux la lumière.

matériaux	$E_G$ (eV)	$\lambda_G$ (nm)	$D$ (nm)	$D/P$	$P$ (nm)	$J_{ph}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
CIS	1,5	830	210	0,6	350	22,13 – 27,32
CdTe	1,5	830	200 ± 80	0,6 – 0,7	350 - 400	19,11 – 25,65
CdSe	1,7	730	200 ± 25	0,5 – 0,6	350	16,25 – 19,90
ZnTe	2,3	540	150 ± 25*	0,5 – 0,7	250 - 300	8,97 – 10,14
CdS	2,5	500	150 ± 30	0,5 – 0,7	300	6,82 – 7,30

Tab. IV-11 : Résumé des dimensions géométriques optimales pour différents absorbeurs, avec  $H = 1 \mu\text{m}$  et différentes épaisseurs d'absorbeur (20 – 100 nm). \*on a retiré les paramètres obtenus pour une épaisseur d'absorbeur de 100 nm.

## IV - 6. Synthèse : structure optimale pour les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO

On résume maintenant les paramètres permettant d'obtenir une absorption efficace de la lumière dans les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO puis on propose une structure permettant d'exploiter les phénomènes physiques permettant l'absorption efficace de la lumière.

Comme nous l'avons vu, il faut que le réseau de nanofils soit éclairé par le dessus des nanofils pour que les effets optiques avancés comme la diffraction et les modes optiques confinés dans le fil puissent améliorer grandement l'absorption de la lumière. De plus, il faut que la couche conforme de contact en

CuSCN ne remplit pas complètement l'espace entre les nanofils. Cependant, le CuSCN étant relativement résistif, il faut qu'il soit assisté par des contacts métalliques. Ainsi, les grilles métalliques des cellules solaires en silicium cristallin semblent adaptées : elles aident à la conduction des charges tout en laissant des zones libres où la lumière peut directement atteindre le réseau de nanofils.

Finalement, nous avons montré qu'un substrat plus réfléchissant permettrait d'augmenter les résonances longitudinales (aller-retour de la lumière à l'intérieur des nanofils) et donc l'absorption. Nous proposons donc de déposer sous le substrat de verre, une couche d'aluminium pour former un miroir. Cela permettra d'augmenter la réflexion, tout en changeant relativement peu la structure (Fig. IV-33). On pourrait également remplacer le substrat de FTO/verre par un substrat métallique, mais les optimisations de croissance de matériaux seront probablement à recommencer. Nous donnons pour finir les dimensions géométriques optimales pour différents absorbeurs dans le Tab. IV-12, en nous basant sur les résultats du Tab. IV-11. La période conseillée est prise égale à la valeur obtenue pour une couche de CdTe conforme et/ou un substrat plus réfléchissant. Elle est donc légèrement supérieure à celle obtenue pour un réseau de nanofils sans couche conforme et sur substrat de FTO/verre.

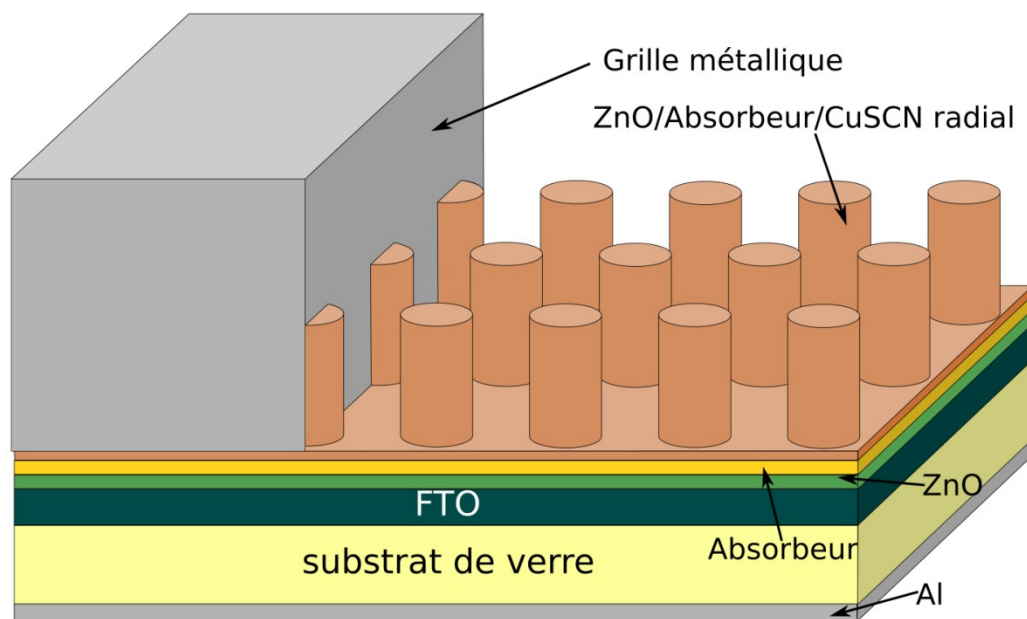


Fig. IV-33 : Structure ETA proposée pour absorber efficacement la lumière pour les réseaux de nanofils de ZnO recouverts d'une couche absorbante.

$E_G$ (eV)	$H$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_{\text{absorbeur}}$ (nm)	$D$ (nm)	$P$ (nm)
< 2	< 3	40 – 60	~ 200	~ 400
> 2	< 3	40 - 60	~ 150	~ 300

Tab. IV-12 : Dimensions géométriques optimales pour différents absorbeurs.

## IV - 6.1. Mesures expérimentales

Pour finir, on reporte l'absorption des réseaux de nanofils de ZnO recouverts d'une couche absorbante déposée par CSS. Ces derniers ont été caractérisés en réflexion et en transmission à l'aide d'une sphère intégrante pour vérifier leurs bonnes propriétés d'absorption. L'absorptance ( $A = 1 - R - T$ ) qui prend en compte l'absorption dans le FTO et qui ne participe pas à la densité de courant photogénéré est reporté sur la Fig. IV-34. On constate que l'échantillon absorbe efficacement la lumière avec une absorptance proche de 90 %, ainsi qu'une faible réflectance. Ces valeurs confirment que les réseaux de nanofils de ZnO/CdTe sont prometteurs pour les applications photovoltaïques. Après un dépôt de CuSCN, ces échantillons ont été caractérisés électriquement pour déterminer leurs performances (voir chapitre V).

On constate que la courbe expérimentale est lissée par rapport à la courbe simulée. Cela provient probablement d'un effet de moyennage ayant pour origine la distribution des diamètres des nanofils expérimentaux (voir les courbes de la configuration multi-diamètre de la Fig. IV-21). De plus, l'angle d'incidence entre les courbes simulées et expérimentales ne sont pas les mêmes : il est de  $0^\circ$  en simulation et de  $9^\circ$  pour la mesure. Dans une moindre mesure, il est possible que les valeurs des indices optiques expérimentaux et simulés soient différents et jouent un rôle dans les différences observées.

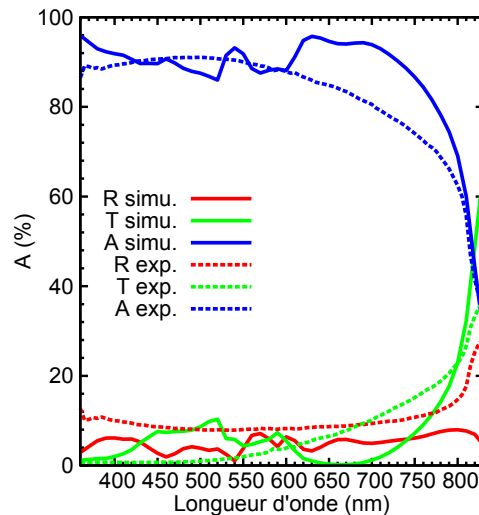


Fig. IV-34 : Réflectance, transmittance et absorptance expérimentale et simulée du réseau de nanofils de ZnO/CdTe éclairé par le réseau de nanofils.

## IV - 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons optimisé les dimensions des cellules solaires à base de ZnO/absorbeur en termes de hauteur, diamètre et période du réseau de nanofils, d'épaisseur d'absorbeur, et d'épaisseur de CuSCN (voir Tab. IV-12), en nous basant sur l'étude de cellules solaires à base de ZnO/CdTe. La hauteur optimale de 1 à 3  $\mu\text{m}$  ainsi que l'épaisseur d'absorbeur optimale de 40 à 60 nm ont ainsi été déterminées.

Nous avons vu que le diamètre optimum était de 200 nm pour les cellules solaires constituées d'un absorbeur ayant une énergie de bande interdite inférieure à 2 eV et de 150 nm dans les autres cas. Ce diamètre optimum permet d'obtenir un mode guidé absorbant particulièrement bien la lumière aux hautes longueurs d'onde. La période optimale d'environ 300 à 400 nm permet au réseau de nanofils de bénéficier de bonnes propriétés de diffraction qui se traduisent par un bon couplage de la lumière incidente sur des modes rayonnés de la structure.

Nous avons également montré que la cellule solaire ETA à base de nanofils devait être éclairée par le dessus des nanofils pour bénéficier de bonnes propriétés antireflets qui dépendent essentiellement de la première couche contenant le chapeau du nanofil. Afin de conserver ces propriétés antireflets, la couche de CuSCN doit être conforme et ne pas remplir totalement l'espace entre les nanofils. Les propriétés antireflets des réseaux de nanofils permettent d'expliquer les valeurs minimales de 1,36 pour le facteur d'amélioration qui caractérise l'amélioration de l'absorption du réseau de nanofil par rapport à une structure plane. Ce facteur d'amélioration augmente jusqu'à 1,79 en raison de l'absorption efficace du mode clé guidé et des propriétés de diffraction du réseau de nanofil pour des hauteurs de nanofils de 1  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également vu que les nanofils arrangés en réseau carré absorbaient mieux la lumière que pour des arrangements triangulaire ou hexagonal, car une plus petite quantité de matière était utilisée pour une meilleure absorption (arrangement hexagonal) ou une absorption équivalente (arrangement carré).

Finalement, en augmentant la réflectivité du substrat, il est possible d'intensifier les résonances longitudinales (*i.e.* aller-retour de la lumière à l'intérieur des nanofils) et ainsi, augmenter l'absorption dans les réseaux de nanofils.

Pour conclure nous avons montré, dans ce chapitre, l'intérêt des cellules solaires à base de nanofils de ZnO/CdTe pour absorber plus efficacement la lumière que les cellules planes constituées des mêmes matériaux.







# Chapitre V : Analyse optoélectronique des cellules photovoltaïques ZnO/CdTe

---

<b>V - 1.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>146</b>
<b>V - 2.</b>	<b>CARACTERISATION ELECTRIQUE .....</b>	<b>146</b>
V - 2.1.	CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS EXPERIMENTAUX.....	146
V - 2.2.	MESURES SOUS ECLAIREMENT .....	147
V - 2.3.	MESURES SOUS OBSCURITE .....	148
V - 2.3.1.	MESURES DE LA DENSITE DE COURANT D'OBSCURITE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	148
V - 2.3.1.1.	Méthodologie et caractérisation des échantillons à température ambiante.....	148
V - 2.3.1.2.	Correction par la résistance série et extraction du facteur d'idéalité .....	149
V - 2.3.2.	MESURES A DIFFERENTES TEMPERATURES.....	151
V - 2.3.2.1.	Comparaison avec la littérature.....	151
V - 2.3.2.2.	Extraction de la densité de courant de saturation .....	153
V - 2.3.2.3.	Evolution du facteur d'idéalité avec la température .....	153
V - 2.4.	CONCLUSION DE L'ETUDE DE DENSITE DE COURANT-TENSION .....	154
<b>V - 3.</b>	<b>SIMULATION NUMERIQUE.....</b>	<b>154</b>
V - 3.1.	GENERALITE SUR LES SIMULATIONS TCAD (TECHNOLOGY COMPUTER AIDED DESIGN) .....	155
V - 3.1.1.	PRINCIPE DE LA METHODE NUMERIQUE.....	155
V - 3.1.2.	MODELES DE RECOMBINAISON.....	156
V - 3.1.2.1.	Les recombinaisons SRH .....	156
V - 3.1.2.2.	Modèle de transport par effet tunnel assisté par pièges de Sentaurus .....	157
V - 3.2.	HETEROJONCTION ZNO/CDTE.....	157
V - 3.2.1.	POSITIONNEMENT DU PROBLEME .....	157
V - 3.2.2.	SIMULATION DERIVE-DIFFUSION ET THERMOÏONIQUE .....	158
V - 3.2.3.	EFFET DU DOPAGE .....	159
V - 3.2.4.	EFFET DE LA GEOMETRIE .....	160
V - 3.2.5.	EFFET DES MODELES DE RECOMBINAISON .....	161
V - 3.2.5.1.	Influence de la recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace.....	162
V - 3.2.5.2.	Influence du modèle de tunnel assisté par pièges .....	163
a.	Influence de l'énergie du piège.....	163
b.	Influence de la masse tunnel.....	165
c.	Simulations en température .....	166
V - 3.3.	DOUBLE HETEROJONCTION ZNO/CDTE/CUSCN.....	166
V - 3.4.	CONCLUSION SUR LA SIMULATION NUMERIQUE.....	168
<b>V - 4.</b>	<b>MODELISATION ANALYTIQUE .....</b>	<b>168</b>
V - 4.1.	SIMPLE HETEROJONCTION .....	168
V - 4.1.1.	FONCTIONNEMENT D'UNE HETEROJONCTION A GRANDE DISCONTINUITÉ (ZNO/CDTE) .....	169
V - 4.1.2.	MODELE THERMOÏONIQUE-DIFFUSION.....	170
V - 4.1.3.	COMPARAISON AVEC LA SIMULATION NUMERIQUE .....	172
V - 4.2.	DOUBLE HETEROJONCTION.....	173
V - 4.2.1.	PRINCIPE DE CALCUL.....	173
V - 4.2.2.	MODELISATION DE L'HETEROSTRUCTURE ZNO/CDTE/CUSCN .....	174
V - 4.3.	CONCLUSION SUR LA MODELISATION ANALYTIQUE .....	177
<b>V - 5.</b>	<b>PREDICTION DU RENDEMENT THEORIQUE .....</b>	<b>177</b>
V - 5.1.	CAS DU ZNO/CDTE .....	177
<b>V - 6.</b>	<b>CRITERES POUR OBTENIR DES CELLULES SOLAIRES ETA DE BONNE QUALITE .....</b>	<b>179</b>
<b>V - 7.</b>	<b>CAS D'AUTRES ABSORBEURS ASSOCIES A ZNO .....</b>	<b>180</b>
<b>V - 8.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>181</b>

## V - 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié et optimisé les cellules solaires ETA du point de vue optique. Afin de compléter cette étude, il est nécessaire d'analyser les mécanismes de transport électriques qui influent aussi significativement sur les performances des cellules solaires. Comme nous l'avons vu au chapitre I, la densité de courant de diode obtenu sans lumière ( $J_D$ ) s'oppose au courant photogénéré ( $J_{ph}$ ). En conséquence, les performances des cellules solaires sont meilleures lorsque la densité de courant de diode est la plus faible. Dans ce contexte, l'utilisation de cellules solaires à base d'hétérostructure de type II avec une grande barrière de potentiel à l'interface entre les deux matériaux (entre le ZnO et le CdTe, par exemple) est à première vue intéressante.

Au chapitre II, nous avons présenté la fabrication de cellules solaires de ZnO/CdTe. Ces dernières seront caractérisées électriquement sous éclairage puis sous obscurité afin de déterminer leurs performances et d'analyser l'influence des défauts électriques. Des solutions seront finalement proposées pour améliorer leurs performances.

Ce chapitre est donc divisé en trois parties. Dans la première partie, nous évaluerons le potentiel et les performances des cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO/CdTe réalisées. Puis, dans les parties deux et trois, nous modéliserons avec des modèles numériques et analytiques le fonctionnement de ces cellules solaires afin d'analyser les phénomènes de transport et de déterminer leurs performances optimales.

## V - 2. Caractérisation Electrique

Dans cette partie, nous analysons les performances des cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts d'une couche mince de CdTe. Dans un premier temps, nous mesurerons le rendement de conversion puis nous étudierons les courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée (courbes  $JV$ ) sous obscurité afin d'analyser les mécanismes limitant le rendement des cellules ETA.

### V - 2.1. Caractéristiques des échantillons expérimentaux

La description complète des étapes technologiques de la fabrication des cellules solaires ETA a été faite dans le chapitre II. On rappelle ici les principales étapes de fabrication ainsi que la morphologie des cellules solaires caractérisées (voir le schéma de la Fig. V-1).

Les nanofils de ZnO/CdTe d'un diamètre moyen d'environ 200 - 240 nm ont été crus sur une couche d'amorce de ZnO préalablement déposée sur un substrat de verre/FTO. Le réseau de nanofils n'est pas parfaitement régulier avec une période moyenne d'environ 360 nm. Ces dimensions moyennes sont proches des dimensions optiques optimales obtenues au chapitre IV. La coquille en CdTe, d'une épaisseur d'environ 60 – 80 nm, a ensuite été déposée par sublimation en espace proche (CSS). Un échantillon avec une coquille réalisée par jet moléculaire (MEB) a également été testé à titre préliminaire.

L'échantillon avec coquille déposée par CSS a ensuite été découpé en deux parties. Ces deux parties ont été traitées avec une solution de  $CdCl_2$  puis recuites à 300 °C (échantillon CSS 300°C) ou 450 °C (échantillon CSS 450°C). Ce traitement permet de doper le CdTe par inclusion d'atomes de chlore. La morphologie de la structure empêchant la mesure du dopage, ce paramètre est donc inconnu. Cependant, étant donné qu'aucun dopage mis à part le traitement  $CdCl_2$  n'a été réalisé sur les couches, on peut supposer que celui-ci est relativement faible ( $N_A < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Finalement, un dépôt de CuSCN, remplissant l'espace entre les nanofils et ayant une épaisseur d'environ 2-3  $\mu\text{m}$ , a été réalisé sur les échantillons dont la coquille a été déposée par CSS ou MBE. Pour finir, une étape d'évaporation d'or a été effectuée pour prendre le contact sur la structure finale. Le Tab. V-1 résume les dimensions des échantillons ainsi réalisés.

Echantillon	CSS 300 °C	CSS 450 °C	MBE
Surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ )	0,395	2,15	0,423
Couverture du contact d'or (%)	31	2,74	41

Tab. V-1 : Résumé des dimensions des échantillons caractérisés.

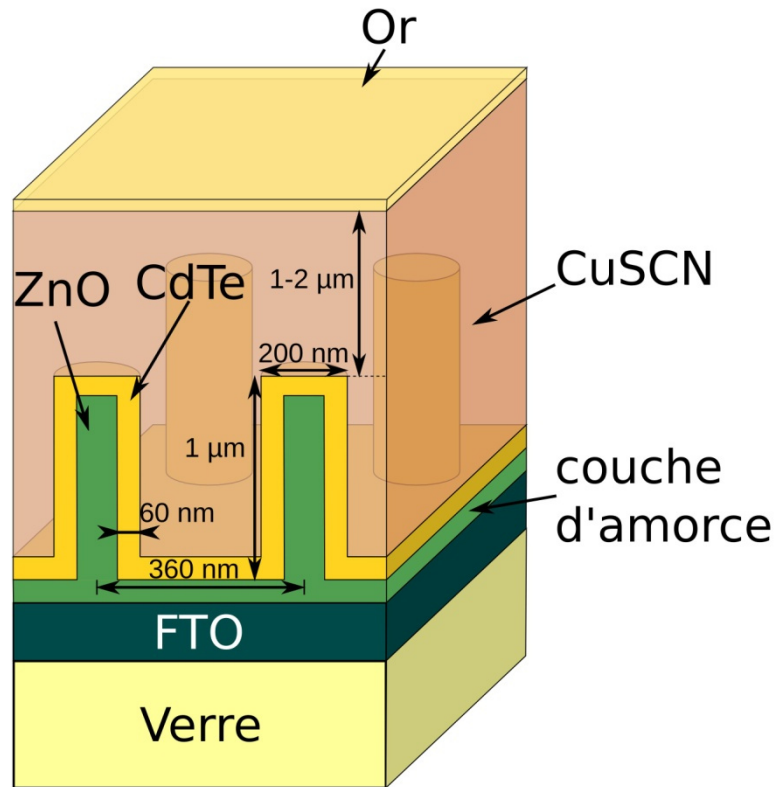


Fig. V-1 : Représentation schématique des cellules solaires ETA à base de ZnO/CdTe.

## V - 2.2. Mesures sous éclairement

Pour mesurer le rendement des cellules solaires, on utilise un simulateur solaire 96000 d'Oriel Instruments. Il permet de produire le spectre solaire AM1.5G (voir partie I - 1.1). La puissance est étalonnée avant les mesures avec un photodétecteur afin d'avoir une densité de puissance éclairant l'échantillon de  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

On présente sur la Fig. V-2 les courbes de densité de courant en fonction de la tension ( $JV$ ) de l'échantillon MBE sous obscurité ou éclairé par le substrat de verre. Un éclairage par le dessus des nanofils aurait été préférable (voir chapitre IV, partie IV - 4.7.2) mais l'épaisseur de CuSCN et le dépôt d'or rendait cette mesure impossible.

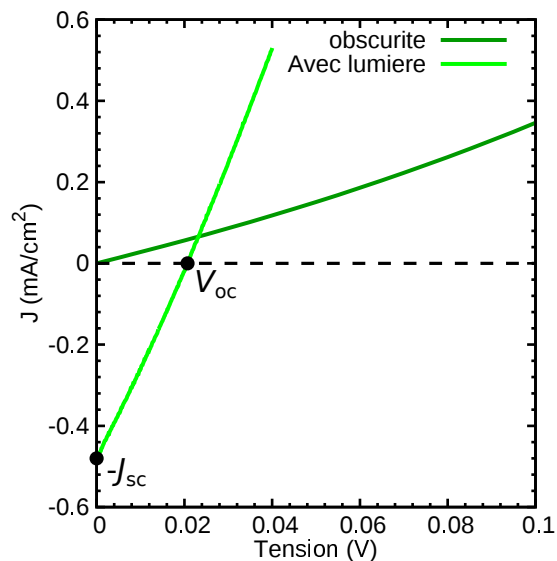


Fig. V-2 : Densité de courant en fonction de la tension pour l'échantillon MBE avec et sans lumière.

On remarque, sur la Fig. V-2, qu'un effet photovoltaïque est bien présent dans nos structures : les cellules solaires fonctionnent. Pour caractériser leur potentiel, la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le rendement de conversion ( $\eta$ ) et le facteur de forme ( $FF$ ) sont extraits des courbes  $JV$  sous éclaircissement (Fig. V-2) et reportés dans le Tab. V-2.

On constate que la densité de courant photogénéré est très faible ( $0,35 \text{ mA/cm}^2$  au maximum) en comparaison avec les valeurs simulées optiquement dans le chapitre IV qui sont de l'ordre de  $20 - 30 \text{ mA/cm}^2$ . Ces faibles valeurs peuvent être, en partie, dues à l'éclairage par le substrat de verre : une partie des porteurs photogénérés est perdue par absorption dans le FTO alors qu'une autre est photogénérée à proximité de la couche d'amorce du ZnO où la conformité du dépôt est difficile à atteindre, comme nous l'avons évoqué au Chapitre IV. Néanmoins, ces très faibles valeurs sont probablement essentiellement dues à des phénomènes de recombinaison aux interfaces et/ou en volume.

Le  $V_{oc}$  et le  $FF$  mesurés sont aussi très faibles : le  $V_{oc}$  est au maximum de 31 mV et le  $FF$  de 30 %. Les mesures de rendement sont donc très faibles pour l'ensemble des échantillons ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3}\%$ ). Le meilleur rendement de  $10^{-2}\%$  est obtenu pour la coquille déposée par CSS et recuit dans une solution de  $\text{CdCl}_2$  à  $450^\circ\text{C}$ . Les dispositifs réalisés sont donc fonctionnels mais leurs performances sont très dégradées.

Dans les parties qui suivent, nous analyserons donc les origines de ces faibles rendements en étudiant, à partir de mesures sous obscurité, les mécanismes limitant le transport des charges.

Echantillon	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$\eta$ (%)
CSS $300^\circ\text{C}$	0,11	31	27	$9 \cdot 10^{-4}$
CSS $450^\circ\text{C}$	0,35	96	29	$1 \cdot 10^{-2}$
MBE	0,5	20	20	$2 \cdot 10^{-3}$

Tab. V-2 : Paramètres extraits des mesures  $JV$  sous éclaircissement.

## V - 2.3. Mesures sous obscurité

### V - 2.3.1. Mesures de la densité de courant d'obscurité à température ambiante

#### V - 2.3.1.1. Méthodologie et caractérisation des échantillons à température ambiante

Sous obscurité, les courbes de densité de courant en fonction de la tension sont réalisées à l'aide d'une station sous pointes et d'un analyseur HP4155. Les mesures sont tout d'abord faites à température ambiante et sous obscurité afin de vérifier le caractère redresseur du dispositif.

Les premières mesures réalisées sur les échantillons MBE et CSS  $300^\circ\text{C}$  sont présentées sur la Fig. V-3. Ces dispositifs possèdent bien un caractère redresseur (Fig. V-3a) ce qui confirme que l'empilement ZnO/CdTe développé au LMGP (et décrit dans le chapitre II) permet de réaliser des dispositifs fonctionnels, comme nous l'avons vu ci-dessus. Etant donné que la densité de courant dans les cellules solaires sous obscurité évolue exponentiellement avec la tension appliquée, on les représente généralement sur une courbe en échelle logarithmique (Fig. V-3b).

La densité de courant d'électrons dans les hétérojonctions est en général décrite par un courant thermoïonique  $J_n^{th}$  (voir Annexe B pour les détails mathématiques) donné par la relation :

$$J_n^{th} = q \frac{m_{CdTe}}{m_{ZnO}} n_{ZnO} v_{RZnO} \exp\left(-\frac{\phi_b}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. V.1}$$

Avec  $m_{ZnO}$ ,  $m_{CdTe}$  les masses effectives du ZnO et du CdTe.  $n_{ZnO}$  et  $v_{RZnO}$  sont la densité d'électrons et la vitesse de Richardson des électrons dans le ZnO.  $\phi_b = 1,4eV - qV$  est la barrière entre le ZnO et le CdTe.

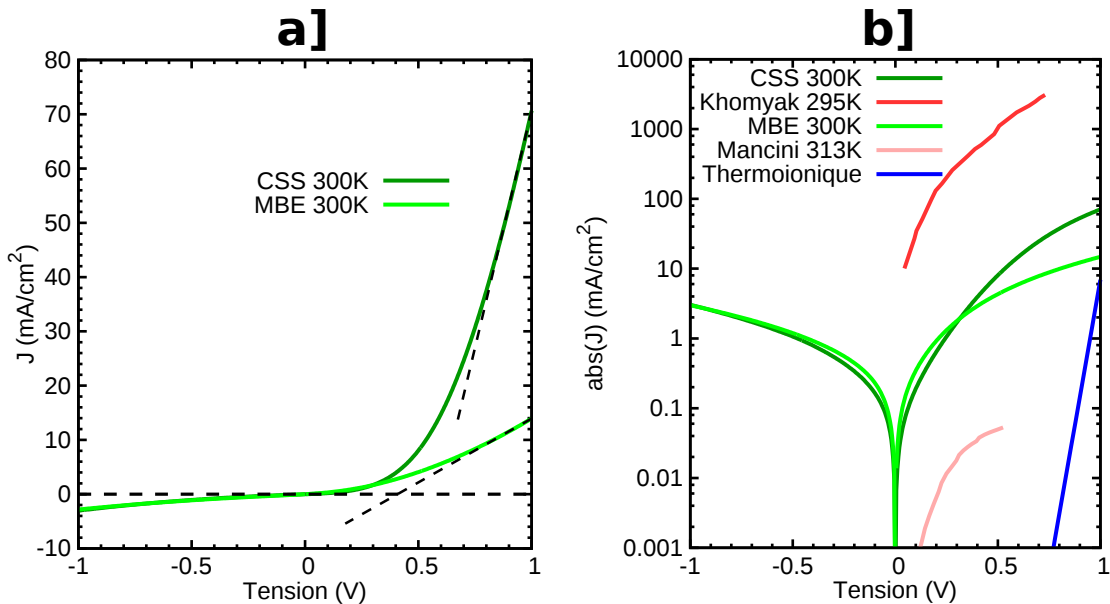


Fig. V-3 : Courbes JV mesurées pour les échantillons réalisés et comparaison avec la littérature [Mancini85; Khomyak13]. (a) échelle linéaire (b) échelle logarithmique. Le modèle thermoionique (Eq. V.1) est aussi reporté à titre de comparaison.

A partir de l'Eq. V.1 et en utilisant les paramètres massifs des matériaux (voir Tab. V-4), on obtient pour une tension appliquée de 1 V et un dopage de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, un courant de 6,8 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui est de 11 à 38 fois inférieur aux valeurs trouvées expérimentalement (voir Fig. V-3b). La différence de densité de courant est encore beaucoup plus grande aux faibles tensions. Cela montre que ce modèle ne suffit pas à décrire correctement les phénomènes de transport dans nos hétérostructures. Néanmoins, on constate que les fortes densités de courant que nous avons mesurées (*i.e.*  $\sim 0,2$  mA/cm<sup>2</sup> à 0,1 V) sont relativement comparables à celles reportées dans la littérature (*i.e.*  $\sim 0,001$  mA/cm<sup>2</sup> ou  $\sim 30$  mA/cm<sup>2</sup> à 0,1 V) en comparaison avec les valeurs obtenues avec le modèle thermoionique (*i.e.*  $\sim 10^{-16}$  mA/cm<sup>2</sup>). Ces fortes densités de courant sont probablement induites par des mécanismes de transport de charges plus complexes que le simple modèle thermoionique et probablement dominés par les recombinaisons.

On constate aussi que les courbes JV saturent en échelle log pour de fortes valeurs de tensions. Cette saturation provient de l'effet des résistances série dont on doit s'affranchir pour analyser les phénomènes de transport. Ainsi, après avoir corrigé les courbes JV, nous analyserons les principaux phénomènes limitant le rendement des cellules ETA réalisées.

### V- 2.3.1.2. Correction par la résistance série et extraction du facteur d'idéalité

Dans cette partie, nous extrayons les résistances séries et parallèles des courbes expérimentales afin de corriger les courbes JV mesurées. Pour cela, nous modélisons la cellule solaire par une diode en parallèle avec une résistance  $R_p$  et en série avec une résistance  $R_s$  (voir partie I - 1.4 du chapitre I). L'équation caractéristique de la cellule solaire sous obscurité, est alors donnée par :

$$J = J_0 \left( \exp \left( \frac{qV_{\text{jonction}}}{\gamma k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V_{\text{jonction}}}{S_{\text{ech}} R_s}$$

Eq. V.2

Avec  $J_0$  la densité de courant de saturation,  $V_{\text{jonction}}$  la tension aux bornes de la jonction, et  $S_{\text{ech}}$  la surface de l'échantillon.  $\gamma$  est le facteur d'idéalité qui est égal à 1 lorsque les recombinaisons dans la zone de charge d'espace sont négligeables et 2 dans le cas contraire.

Dans la suite, nous négligerons l'effet de la résistance parallèle, celle-ci étant de l'ordre de 1500  $\Omega$  (ou 590  $\Omega\text{cm}^2$ ) pour l'échantillon CSS 300 et 800  $\Omega$  (ou 340  $\Omega\text{cm}^2$ ) pour l'échantillon MBE. Le schéma équivalent sous obscurité se réduit donc à une diode en série avec une résistance  $R_s$  (Fig. V-4).

Etant donné que  $k_B T/q$  est de l'ordre de 26 meV à température ambiante, l'exponentielle est rapidement prédominante devant 1 dans l'Eq. V.2. La densité de courant  $J$  aux bornes de la cellule solaire peut donc être approximée par :

$$J \approx J_0 \exp\left(\frac{q(V - R_s S_{\text{ech}} J)}{\gamma k_B T}\right) \quad \text{Eq. V.3}$$

Avec  $J$  la densité de courant et  $V$  la tension aux bornes du dispositif.  $S_{\text{ech}}$  est la surface de l'échantillon (voir Tab. V-1).

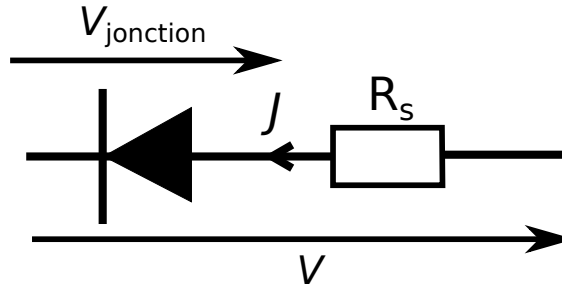


Fig. V-4 : Schéma équivalent de notre cellule solaire sous obscurité.

Pour pouvoir analyser la jonction, il est nécessaire d'extraire la résistance série et ensuite de corriger les courbes en traçant la densité de courant en fonction de  $V - R_s S_{\text{ech}} J$ .

L'extraction de la résistance série est effectuée, en dérivant la courbe expérimentale et en l'ajustant avec une droite. En effet, on peut réécrire l'Eq. V.3 sous la forme :

$$V = \frac{\gamma k_B T}{q} (\ln(J) - \ln(J_0)) + R_s S_{\text{ech}} J \quad \text{Eq. V.4}$$

En dérivant, on obtient :

$$\frac{dV}{dJ} = \frac{\gamma k_B T}{q} \frac{1}{J} + R_s S_{\text{ech}} \quad \text{Eq. V.5}$$

L'ordonnée à l'origine de la courbe  $dV/dJ$  en fonction de  $1/J$  donne ensuite la résistance  $R_s$ , comme on peut le voir sur la Fig. V-5.

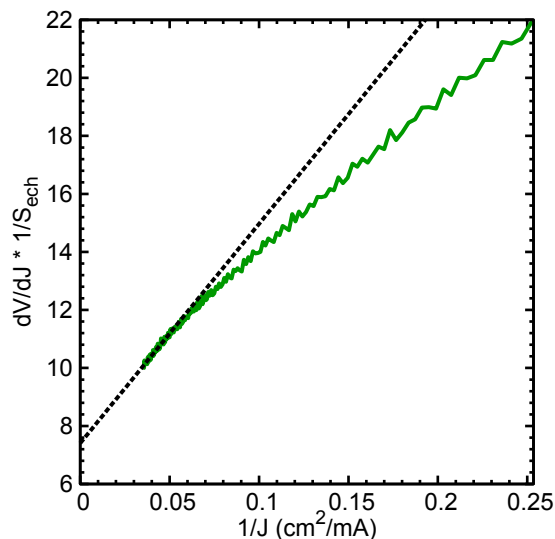


Fig. V-5 : Courbe d'extraction de la résistance série pour l'échantillon CSS.

Les valeurs de  $R_s$  extraites sont de  $8 \Omega$  (ou  $3,16 \Omega \text{cm}^2$ ) pour l'échantillon CSS  $300^\circ \text{C}$  et de  $40 \Omega$  (ou  $16,9 \Omega \text{cm}^2$ ) pour l'échantillon MBE qui n'a pas subi de traitement  $\text{CdCl}_2$ .

Une fois la résistance série extraite, la densité de courant expérimentale est corrigée (*i.e.*  $J = f(V - R_s S_{\text{ech}} J)$ , Fig. V-6), ce qui permet d'obtenir une courbe de forme exponentielle (voir Eq. V.3). A partir de cette courbe corrigée, il est ensuite possible d'extraire le facteur d'idéalité avec l'Eq. V.6, selon :

$$\gamma = \frac{q}{k_b T} \frac{dV}{d \ln J} \quad \text{Eq. V.6}$$

Le coefficient d'idéalité  $\gamma$  est très important et atteint une valeur d'environ 6 ou 10 pour les échantillons dont la coquille a été déposée par CSS ou MBE (voir Fig. V-6c). Ces valeurs sont beaucoup plus importantes que celles obtenues pour le c-Si dont les valeurs varient entre 1 (jonction idéale) et 2 (lorsqu'on considère les recombinaisons dans la zone de charge d'espace). Ainsi, malgré la correction de la résistance série, on constate que nos hétérojonctions ont un comportement très éloigné de ce à quoi l'on peut s'attendre.

Dans l'ensemble des articles traitants du transport électronique dans des structures similaires, les auteurs suggèrent que des phénomènes de tunnel assisté par pièges sont responsables de la forte densité de courant mesurée, mais aucune étude approfondie détaillant ces modèles n'a été réalisée [Aranovich80; Mancini85; Khomyak13]. Dans ces articles, des études en température sont généralement effectuées pour mettre en évidence la dépendance de la densité de courant de saturation ( $J_0$ ) en fonction de la température : sa variation renseigne sur les mécanismes de transport. En effet une faible variation en température suggère des mécanismes de tunnel alors qu'une forte variation en température suggère des mécanismes diffusifs. Dans la suite, nous allons donc effectuer des mesures en température afin d'extraire les variations de  $J_0$  en fonction de la température et d'analyser les mécanismes de transport dominants.

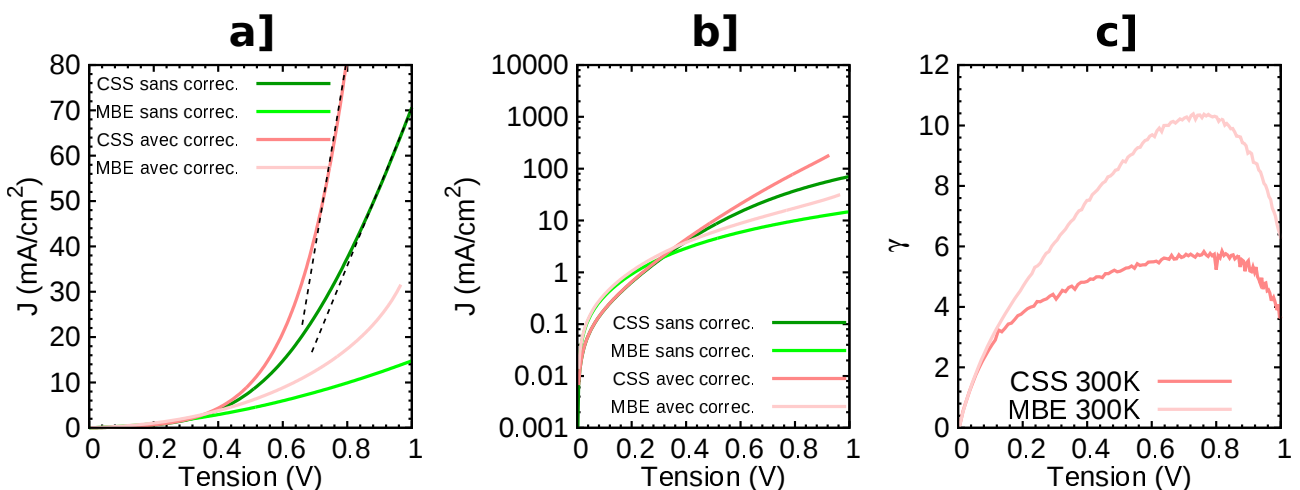


Fig. V-6 : Courbes JV avec et sans correction des résistances séries en échelle (a) linéaire ou (b) logarithmique. (c) facteur d'idéalité en fonction de la tension appliquée.

## V - 2.3.2. Mesures à différentes températures

### V- 2.3.2.1. Comparaison avec la littérature

Dans cette partie, les mesures à différentes températures sont menées pour analyser plus finement le transport électronique de l'hétérostructure. Ces mesures sont réalisées dans une station cryogénique SUSS Microtec dans laquelle nous avons disposé une sonde de température (PT100) pour connaître la température précise des dispositifs avant chaque mesure JV.

Les mesures de densité de courant en fonction de la température ont été effectuées pour les deux échantillons CSS 300 °C et MBE (Fig. V-7). Lorsque la température augmente, on constate que les courbes sont décalées vers les densités de courant plus importantes. Ainsi, la densité de courant de saturation varie avec la température. On constate que les variations sont très différentes entre les échantillons CSS et MBE. Les échantillons MBE ayant été fabriqués au cours d'essais préliminaires, une étude plus approfondie sera



nécessaire pour les étudier plus convenablement.

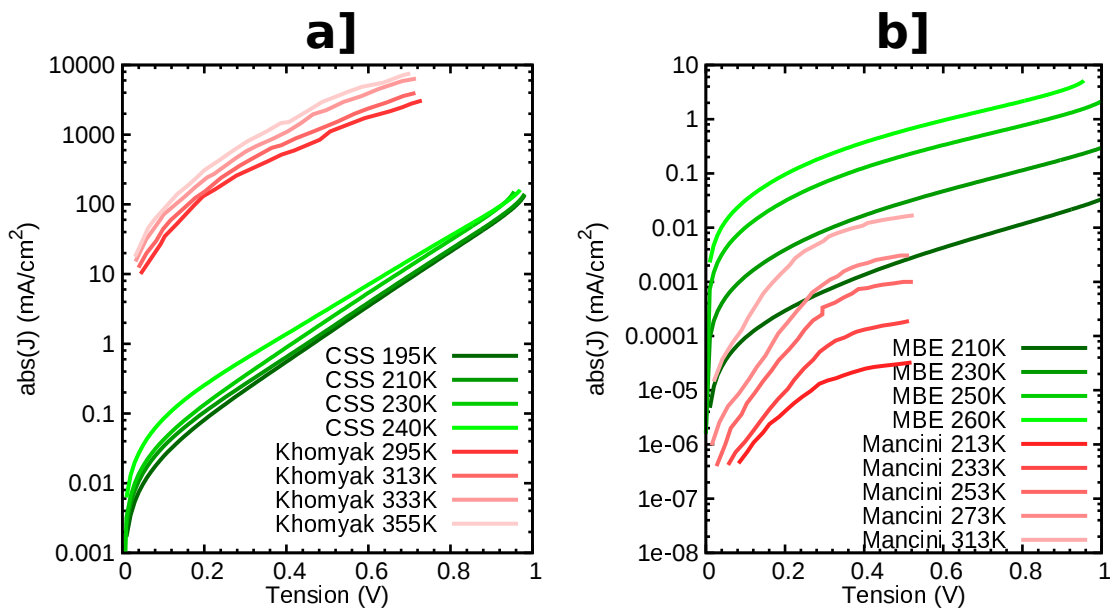


Fig. V-7 : Comparaison entre les courbes JV de la littérature et celles des échantillons réalisés avec une coquille de CdTe déposée par sublimation en espace proche (CSS 300°C) ou par épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Dans la littérature, des résultats très variés ont également été obtenus et nous avons comparé nos courbes expérimentales avec les courbes JV reportées par Khomyak [Khomyak13] et Mancini [Mancini85]. Même si les valeurs de densité de courant sont très différentes selon l'échantillon étudié, on constate que les courbes JV de l'échantillon CSS sont relativement parallèles aux courbes reportées par Khomyak [Khomyak13] avec une faible variation de la densité de courant avec la température. Les courbes de l'échantillon MBE sont quant à elles plus proches de celles de Mancini [Mancini85] (voir Fig. V-7b) avec une variation en température similaire.

Les conditions de fabrication des échantillons de la littérature sont résumées dans le Tab. V-3. Un monocristal de CdTe a été obtenu avec la méthode de Bridgman avec un dopage de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Puis une couche de ZnO a été déposée par pulvérisation cathodique. Le contact sur le CdTe est supposé ohmique, car le CdTe a été traité de manière à obtenir une couche p++. Ces conditions de fabrication, relativement semblables pour les deux échantillons de la littérature induisent des variations avec la température très différentes.

La similitude entre les courbes JV de nos échantillons et celles reportées dans la littérature est significative. Ce résultat est d'autant plus étonnant que les mesures de la littérature concernent des cellules solaires réalisées sur des échantillons planaires en CdTe monocristallin. Cela semble indiquer que la qualité de la couche de CdTe polycristalline déposée sur les nanofils influence peu sur les mesures sous obscurité.

Cependant, il est difficile de faire un lien entre la technologie utilisée et les résultats expérimentaux. Une étude plus approfondie des courbes en température obtenues avec nos échantillons est donc nécessaire.

	Echantillons de Khomyak [Khomyak13]	Echantillons de Mancini[Mancini85]
Croissance du CdTe	Monocristal par la méthode de Bridgman	Monocristal par la méthode de Bridgman
Dopage du CdTe ( $\text{cm}^{-3}$ )	$7,2 \cdot 10^{15}$	$10^{14} - 10^{15}$
Traitement pour le contact avec l'or	Traitement par laser pour créer une couche p++	Traitement de brome pour créer une couche p+
Croissance du ZnO	Pulvérisation cathodique	Pulvérisation cathodique
Dopage du ZnO	$2,2 \cdot 10^{20}$	-

Tab. V-3 : Caractéristiques des échantillons reportés dans la littérature.

### V- 2.3.2.2. Extraction de la densité de courant de saturation

Afin d'étudier les mécanismes de transport électronique de nos structures, on calcule la densité de courant de saturation  $J_0$  obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire de la courbe en échelle logarithmique, pour des tensions élevées (voir Eq. V.3). On reporte ainsi les valeurs extraites en fonction de la température sur la Fig. V-8. On constate que la variation de la densité de courant de saturation est exponentielle pour les deux échantillons étudiés. Mancini *et al* [Mancini85] ont observé la même variation et ont utilisé le modèle suivant pour ajuster la courbe :

$$J_0(T) = J_{00} \exp(\sigma T) \quad \text{Eq. V.7}$$

Avec  $J_{00}$  une constante et  $\sigma$  un coefficient de variation empirique avec la température.

Après ajustement des courbes, on obtient des coefficients de variation  $\sigma = 0,033 \pm 0,002 K^{-1}$  et  $\sigma = 0,104 \pm 0,006 K^{-1}$  pour les échantillons CSS et MBE. Le coefficient déterminé par Mancini *et al* de  $0,06 K^{-1}$  est situé entre les valeurs obtenues pour nos deux échantillons. On constate donc que le modèle de Mancini *et al* permet un bon ajustement des densités de courant de saturation. L'origine de cette variation est attribuée par Mancini *et al*, sans plus de détails, à un mécanisme de recombinaison par défauts assisté par effet tunnel.

Un second paramètre important qui caractérise l'évolution des courbes  $JV$  en fonction de la température est le facteur d'idéalité qui caractérise la pente de la densité de courant en échelle logarithmique. Ce paramètre est étudié dans la partie suivante.

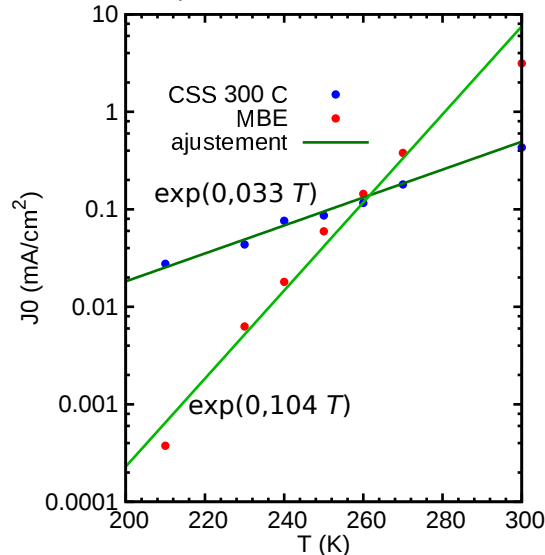


Fig. V-8 : Densité de courant de saturation  $J_0$  en fonction de la température.

### V- 2.3.2.3. Evolution du facteur d'idéalité avec la température

Les facteurs d'idéalité sont extraits des données expérimentales de la Fig. V-7 corrigées en  $R_s$  avec l'Eq. V.6 et reportés sur la Fig. V-9. Le facteur d'idéalité augmente d'abord avec la tension appliquée, il atteint une valeur de 5,5 ou 6,5 pour l'échantillon CSS et ensuite sature. Pour l'échantillon MBE, il augmente jusqu'à une valeur de 11-12 et n'atteint pas de valeur de saturation. La diminution obtenue vers 1 V est un artefact provenant de la correction effectuée *via* la résistance série et qui dépend essentiellement de la précision de l'extraction.

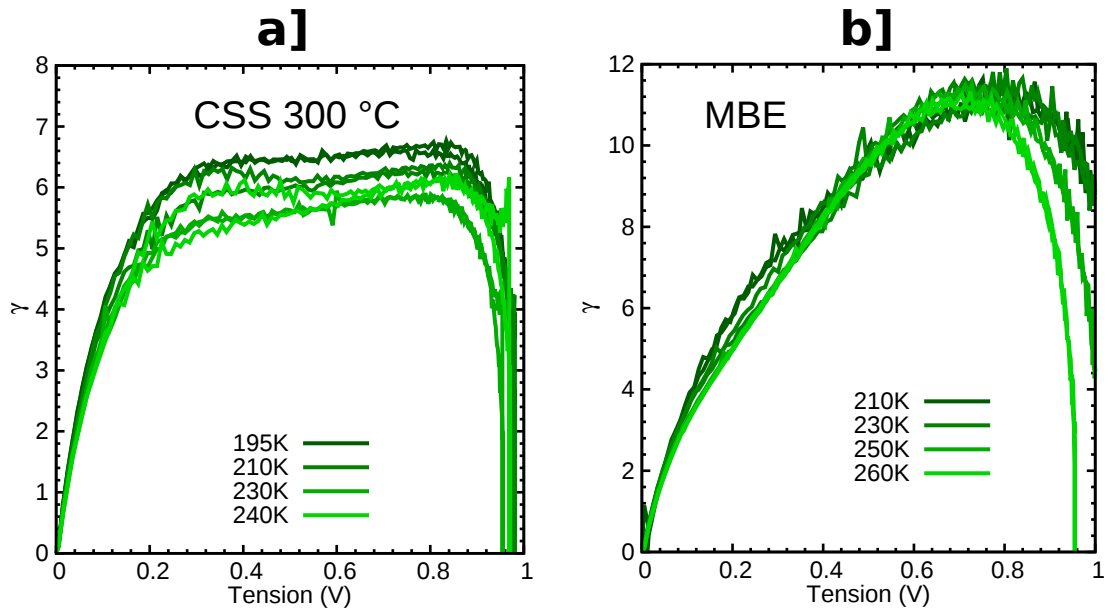


Fig. V-9 : Facteurs d'idéalité des courbes expérimentales dont la coquille de CdTe a été déposée par : (a) sublimation en espace proche (CSS 300 °C) ; b) par épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Le facteur d'idéalité varie ainsi très peu avec la température et est très supérieur à 2, valeur maximale qu'on peut obtenir pour les dispositifs en c-Si (recombinaison dans la zone de charge d'espace). Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc essayer de comprendre l'origine de ces valeurs élevées.

#### V - 2.4. Conclusion de l'étude de densité de courant-tension

Dans cette étude expérimentale, nous avons vu que les dispositifs fonctionnaient puisqu'un caractère redresseur et un effet photovoltaïque ont été mesurés. Cependant, les densités de courant d'obscurité mesurées sont très grandes par rapport aux valeurs attendues avec la théorie du modèle thermoionique. La densité de courant de saturation extraite en fonction de la température, varie exponentiellement avec la température. Cette variation avec la température aussi observée par d'autres auteurs est attribuée dans la littérature, sans démonstration détaillée, à un courant de tunnel assisté par des pièges.

Pour finir, le facteur d'idéalité varie peu avec la température et atteint de fortes valeurs de l'ordre de 4 - 6,5 pour l'échantillon CSS et 10 - 12 pour l'échantillon MBE. Ces valeurs sont beaucoup trop grandes pour provenir de mécanismes de recombinaison classiques, comme dans le cas d'une homojonction en c-Si. Afin de comprendre l'origine de la variation de la densité de courant de saturation avec la température et les fortes valeurs de densité de courant et de facteur d'idéalité, des simulations numériques sont donc présentées dans la partie suivante. Ces simulations nous permettront également, à la fin de ce chapitre et à partir de modèles pertinents, d'analyser et d'optimiser le rendement des structures à hétérojonction.

### V - 3. Simulation numérique

Dans cette partie, nous allons utiliser le logiciel commercial Sentaurus (version F-H), développé par Synopsys, permettant de simuler le comportement électrique de composants semi-conducteurs. Avant de passer à la simulation de nos structures, nous allons brièvement rappeler son principe de fonctionnement.

## V - 3.1. Généralité sur les simulations TCAD (Technology Computer Aided Design)

### V - 3.1.1. Principe de la méthode numérique

Sentaurus est basé sur la méthode des éléments finis permettant de résoudre numériquement les équations de continuité et de Poisson dont on donne ici un bref rappel.

La variation de concentration en électrons et en trous dans l'espace et dans le temps dans les semi-conducteurs est modélisée par les équations de continuité:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \quad \text{Eq. V.8a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad \text{Eq. V.8b}$$

Où  $G_n$  et  $G_p$  sont les taux de génération optique d'électrons et de trous (voir chapitre III, section III.5.2.1.2) et  $R_n$  et  $R_p$  sont les taux de recombinaison.  $J_n$  et  $J_p$  sont les densités de courant pour les électrons et les trous. Ces densités de courant peuvent modéliser différents phénomènes de transport. Par exemple, pour le modèle dérive-diffusion, on utilise l'Eq. V.9. Le terme de gauche modélise le déplacement des porteurs sous l'effet d'un champ électrique alors que le terme de droite leur diffusion sous l'effet d'un gradient de charges :

$$\vec{J}_n = nq\mu_n \vec{E} + qD_n \overrightarrow{\operatorname{grad} n} \quad \text{Eq. V.9a}$$

$$\vec{J}_p = pq\mu_p \vec{E} - qD_p \overrightarrow{\operatorname{grad} p} \quad \text{Eq. V.9b}$$

Avec  $q$  et  $\mu$ , la valeur absolue de la charge et la mobilité des porteurs.  $p$ ,  $n$  sont les densités de trous et d'électrons.  $D_n$  et  $D_p$  sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous, respectivement.  $\vec{E}$  est le champ électrique qui dans le cas d'une jonction pn est non nul dans la zone de charge d'espace.

Le champ électrique dans la structure est donné par la résolution de l'équation de Poisson :

$$-\operatorname{div} \vec{E}(\vec{r}) = \Delta \phi(\vec{r}) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{Eq. V.10}$$

Avec  $\vec{E}(\vec{r})$  et  $\phi(\vec{r})$  le champ électrique et le potentiel dans la zone de charge d'espace.  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique du matériau.  $\rho$  est la densité de charge donnée par la relation :

$$\rho = q \left[ N_D^+ - N_A^- + p(\vec{r}) - n(\vec{r}) \right] \quad \text{Eq. V.11}$$

Avec  $N_D^+$  et  $N_A^-$  les densités d'atomes dopants donneurs et accepteurs ionisés.

En résumé, le logiciel doit résoudre trois équations : les équations de continuités pour les électrons et les trous (Eq. V.8) associées aux équations de densité de courant de dérive-diffusion (Eq. V.9) ainsi que l'équation de Poisson (Eq. V.10). La résolution de ces équations n'est pas simple. Ainsi, le potentiel et la densité de porteurs ( $n$  et  $p$ ) dans la structure sont déterminés par la méthode de Newton-Raphson. Les densités de courant d'électrons  $\vec{J}_n$  et de trous  $\vec{J}_p$  sont ensuite déduites avec l'Eq. V.9 et la densité de courant totale dans la structure est obtenue par :

$$J = J_n + J_p$$

Lorsqu'on veut simuler le transport électronique au niveau d'une hétérojonction, en raison de la grande discontinuité des bandes de valence et de conduction, on ajoute la contribution de la densité de courant thermoïonique à celle du courant de dérive-diffusion (Fig. V-10). Le modèle thermoïonique permet aux porteurs qui ont une énergie cinétique suffisante de passer au-dessus de la barrière. Une fois qu'ils ont passé la barrière, ils diffusent ensuite vers le contact. Un champ électrique à l'interface s'oppose à cette diffusion. Le principe de résolution des équations reste le même que celui décrit dans le paragraphe précédent.

Les modèles de transports thermoïonique et dérive-diffusion sont donc utilisés pour modéliser le transport électronique dans les hétérojonctions ZnO/CdTe dont nous représentons le diagramme de bande sur la Fig. V-10 pour une tension appliquée nulle. La valeur de discontinuité de la bande de conduction  $\Delta E_c$

est, par convention, négative dans le cas de l'hétérojonction ZnO/CdTe alors que discontinuité de bande de valence  $\Delta E_v$  est, par convention, positive :

$$\Delta E_c = \chi_{CdTe} - \chi_{ZnO} \quad \text{Eq. V.12}$$

Avec  $\chi_{ZnO}$  et  $\chi_{CdTe}$  les affinités électroniques du ZnO et du CdTe.

$$\Delta E_v = (\chi_{ZnO} + E_{GZnO}) - (\chi_{CdTe} + E_{GCdTe}) = E_{GZnO} - E_{GCdTe} - \Delta E_c \quad \text{Eq. V.13}$$

Avec  $E_{GZnO}$  et  $E_{GCdTe}$  les énergie des bandes interdites du ZnO et du CdTe.

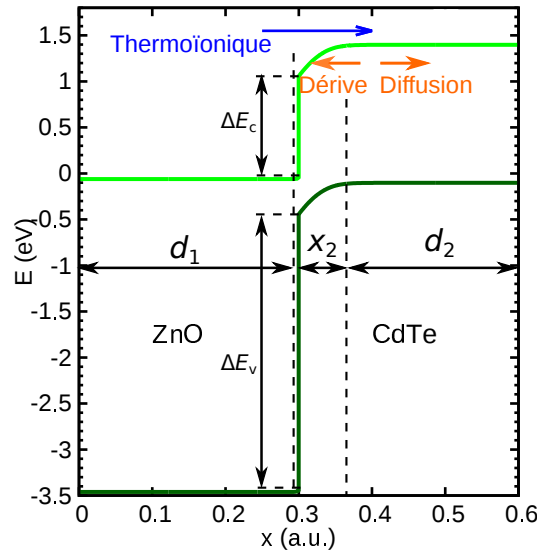


Fig. V-10 : Résumé des mécanismes de transports pour l'hétérojonction ZnO/CdTe sous obscurité.

### V - 3.1.2. Modèles de recombinaison

#### V- 3.1.2.1. Les recombinaisons SRH

Le mécanisme de recombinaison utilisé par Sentaurus est celui établi par Shockley, Read et Hall (SRH) en 1952 [Shockley52]. Un centre de recombinaison situé à une énergie  $E_T$  à l'intérieur de la bande interdite d'un matériau peut capturer un électron (resp. un trou) de la bande de conduction (resp. valence) comme illustré sur la figure Fig. V-11. Un électron (resp. un trou) capturé par le centre de recombinaison peut également retourner dans la bande de conduction (resp. de valence). Le taux de recombinaison induit par la capture et l'émission d'électrons et de trous *via* ce centre de recombinaison est donné par :

$$R^{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p \left[ n + n_i \exp\left(\frac{E_T - E_{F_i}}{k_B T}\right) \right] + \tau_n \left[ p + n_i \exp\left(-\frac{E_T - E_{F_i}}{k_B T}\right) \right]} \quad \text{Eq. V.14}$$

Avec  $E_{F_i}$  le niveau de Fermi du semi-conducteur intrinsèque,  $\tau_n$  et  $\tau_p$  les durées de vie pour les électrons et les trous.

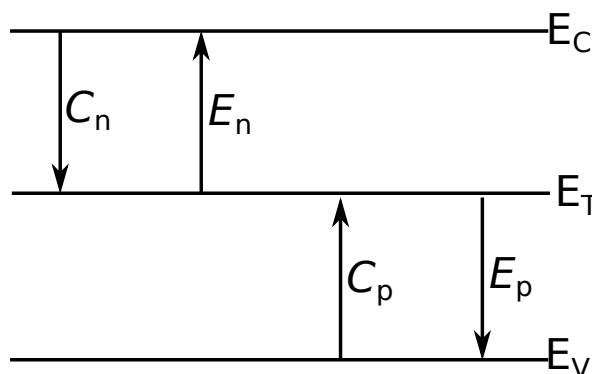


Fig. V-11 : Principe de la recombinaison SRH.  $C_n$ ,  $C_p$  modélisent la capture d'un électron ou d'un trou par le centre de recombinaison.  $E_n$  et  $E_p$  modélisent l'émission d'un électron ou d'un trou.

### V- 3.1.2.2. Modèle de transport par effet tunnel assisté par pièges de Sauturus

Sentaurus dispose par ailleurs d'un modèle de recombinaison par effet tunnel assisté par pièges. Ce modèle n'est malheureusement pas référencé dans la littérature. Les électrons en  $x = 0$  peuvent passer par effet tunnel à travers la bande d'énergie interdite vers le niveau de piège en  $x$  (Fig. V-12). Une fois sur le niveau de piège, ils se recombinaison avec un trou de la bande de valence.

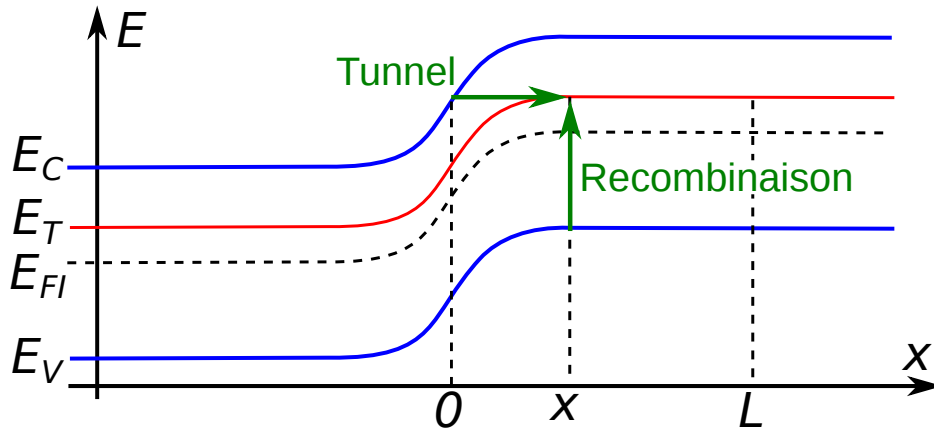


Fig. V-12 : Principe du modèle de tunnel assisté par piège de Sauturus.

Ce modèle possède trois paramètres d'ajustement : la masse tunnel ( $m_t$ ) liée à la probabilité de passage à travers la bande interdite, l'énergie du piège et la distance  $L$  sur laquelle on considère le modèle (Fig. V-12). Cette distance doit être grande devant la distance de tunnel des porteurs qui est typiquement de l'ordre de 5 nm pour nos structures. Cette distance  $L$  a été prise égale à 1  $\mu\text{m}$  et n'a pas été variée. Dans les parties suivantes, les deux autres paramètres (*i.e.* masse tunnel et énergie du piège) sont variés pour étudier le mécanisme de transport par effet tunnel assisté par pièges.

## V - 3.2. Hétérojonction ZnO/CdTe

### V - 3.2.1. Positionnement du problème

Afin de déterminer l'origine des fortes valeurs de densité de courant sous obscurité et de facteur d'idéalité, on effectue tout d'abord des simulations planaires en considérant une structure relativement simple afin d'obtenir déjà une première indication en termes de facteur d'idéalité et de courant de saturation.

Les paramètres des matériaux utilisés pour la simulation numérique sont résumés dans le tableau Tab. V-4. Les valeurs de dopage de nos structures étant inconnues, nous allons nous baser sur les valeurs reportées dans la littérature. Nous utiliserons ainsi (sauf mention contraire) les valeurs reportées par Aranovitch [Aranovich80] : le dopage du ZnO et du CdTe sont respectivement pris égaux à  $10^{19}$  et  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ .

La discontinuité de la bande de conduction calculée à partir de l'Eq. V.12 et des valeurs du Tab. V-4 est plus faible (*i.e.*  $-\Delta E_c \sim 1,1$  eV) que celle de la bande de valence calculée avec l'Eq. V.13 (*i.e.*  $\Delta E_v \sim 3,2$  eV). La densité de courant provient donc essentiellement du passage des électrons du ZnO vers le CdTe. Pour limiter les recombinaisons dans le CdTe, nous prendrons une épaisseur de CdTe inférieure à la longueur de diffusion des électrons dans CdTe (*i.e.* 754 nm). Les couches de ZnO et de CdTe auront donc une épaisseur de 300 nm (Fig. V-13) ce qui correspond au cas d'une jonction courte par rapport à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

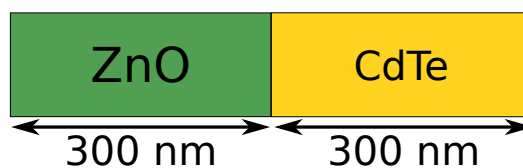


Fig. V-13 : Structure 1D simulée.

	ZnO	CdTe
Energie de la bande interdite $E_G$ (eV)	3,4 [Aranovich80; Pearton05]	1,5 [Aranovich80]
Affinité électronique $\chi$ (eV)	4,6 [Aranovich80]	3,5 [Walle03]
Permittivité relative $\epsilon_r$	8,656 [Pearton05]	10,16 [CdTe & RC09]
Mass effective des électrons $m_n$ ( $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)	0,24 [Pearton05]	0,0963 [CdTe & RC09]
Mass effective des trous $m_p$ ( $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)	0,59 [Pearton05]	0,35 [CdTe & RC09]
Mobilité des électrons $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	200 [Pearton05]	1100 [CdTe & RC09]
Mobilité des trous $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	64 [Gavryushin08]	100 [CdTe & RC09]
Durée de vie des électrons $\tau_n$ (ns)	Prise égale à $\tau_p$	0,2 [CdTe & RC09]
Durée de vie des trous $\tau_p$ (ns)	0,5 [Gavryushin08]	Prise égal à $\tau_n$

Tab. V-4 : Résumé des paramètres utilisés pour la simulation pour l'hétérojonction ZnO/CdTe.

### V - 3.2.2. Simulation Dérive-diffusion et thermoïonique

On réalise d'abord une simulation avec le modèle de dérive-diffusion seul, puis avec le modèle thermoïonique et dérive-diffusion. Les courbes simulées présentent une densité de courant constante de  $7 \cdot 10^{-16}$  mA/cm<sup>2</sup> en polarisation inverse et qui varie exponentiellement en polarisation directe jusqu'à  $1 \cdot 10^{-9}$  mA/cm<sup>2</sup> pour  $V = 0,4$  V (Fig. V-14a). Le facteur d'idéalité est de 1 dans cette plage de tensions (région 1 sur la Fig. V-14b). Les deux modèles ont ensuite des effets différents (région 2) : la densité de courant pour le modèle de dérive-diffusion seul continue à augmenter exponentiellement avec un facteur d'idéalité de 1 alors que la densité de courant pour le modèle incluant l'effet thermoïonique augmente exponentiellement avec un facteur d'idéalité de 1,7 (Fig. V-14b).

De manière générale, cette simulation confirme que lorsqu'on considère un courant de dérive-diffusion avec ou sans courant thermoïonique, les valeurs de densité de courant sont très inférieures à celles obtenues expérimentalement (i.e. 0,2 mA/cm<sup>2</sup>, Fig. V-14a). Cependant, lorsqu'on utilise le modèle thermoïonique, le facteur d'idéalité augmente et atteint la valeur de 1,7 pour une tension supérieure à 0,4 V. Cette valeur se rapproche ainsi de la valeur expérimentale de 4 à 6 (Fig. V-14b). Le modèle thermoïonique est le modèle qui régit le transport électronique dans les hétérojonctions idéales, sans impureté. Il est caractérisé par un facteur d'idéalité plus élevé que le simple modèle de dérive-diffusion, sans pour autant atteindre les valeurs trouvées expérimentalement.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer les différences observées en termes de densité de courant ou de facteur d'idéalité :

- Le dopage des couches influe sur les mécanismes de transport
- La géométrie radiale des nanofils doit être prise en compte
- Le modèle de transport doit prendre en compte les aspects de recombinaisons par SRH dans la zone de charge d'espace et/ou tunnel assisté par défauts.
- La densité de courant mesurée est également influencée par les autres couches (notamment le CuSCN).

Afin de déterminer les facteurs qui influent sur la densité de courant et sur le facteur d'idéalité, on effectue des simulations pour chacun des cas énoncés précédemment.

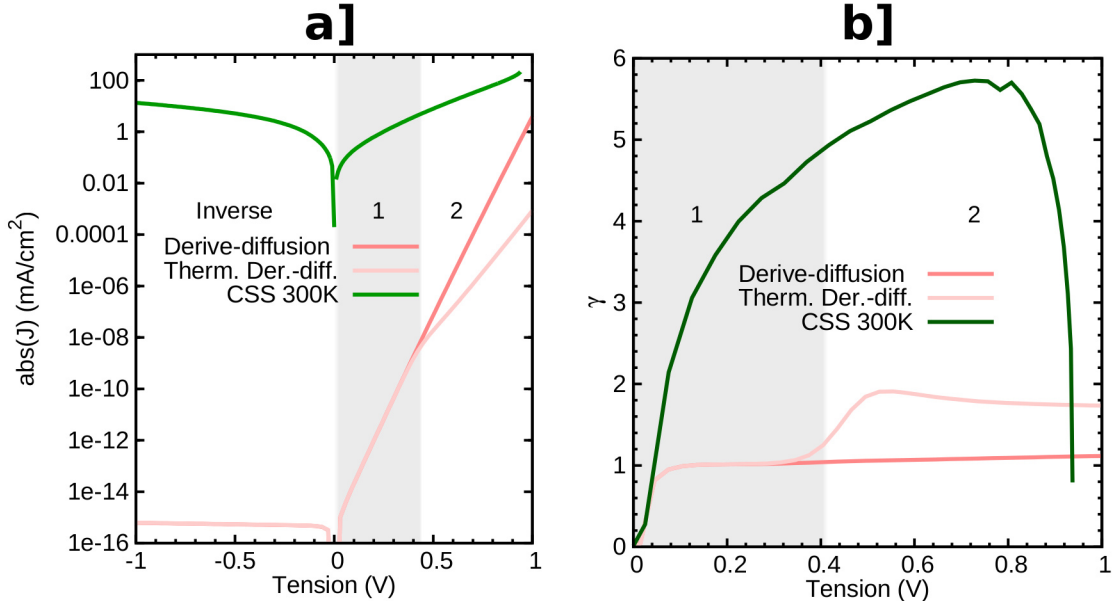


Fig. V-14 : Simulation 1D de l'hétérojonction ZnO/CdTe avec le modèle de dérive-diffusion avec et sans modèle thermoïonique

### V - 3.2.3. Effet du dopage

Pour mettre en évidence l'effet du dopage, on considère des dopages de  $10^{19}$  ou  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  pour le ZnO et  $10^{17}$  ou  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  pour le CdTe et le modèle de transport dérive-diffusion-thermoïonique. Les simulations sont réalisées sur des couches de ZnO et de CdTe de 600 nm de long. Cela permet à ce que la taille des matériaux soit toujours supérieure à la longueur de la zone de charge d'espace (jonction courte). En effet, pour un dopage de ZnO est de  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , la longueur de la zone de charge d'espace augmente de 61 nm pour un dopage de CdTe de  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  à 486 nm pour un dopage de CdTe de  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ .

En polarisation inverse et en l'absence du modèle de SRH, la densité de courant est limitée par la diffusion des porteurs minoritaires qui proviennent des zones neutres (Eq. V.15). Lorsque ces porteurs minoritaires atteignent la zone de charge d'espace, ils sont propulsés vers le semi-conducteur où ils sont majoritaires. L'expression de la densité de courant pour une jonction courte s'écrit alors :

$$J_n^{\text{diff}} = -\frac{qD_n n_0^p}{d_2} = -\frac{qD_n n_i^{p2}}{d_2 N_A} \quad \text{Eq. V.15a}$$

$$J_p^{\text{diff}} = -\frac{qD_p p_0^n}{d_1} = -\frac{qD_p n_i^{n2}}{d_1 N_D} \quad \text{Eq. V.15b}$$

Avec  $D_{n,p}$  les constantes de diffusion,  $n_0^p$  et  $p_0^n$  les densité de porteurs minoritaires,  $d_1$  et  $d_2$  les tailles des zones neutres (voir Fig. V-10) et  $N_A$  et  $N_D$  les densité de dopants accepteurs et donneurs.

$n_i$  est la densité de porteur intrinsèque qui dépend de la bande interdite du matériau :

$$n_i = \sqrt{N_c N_v \exp(-E_g / k_B T)} \quad \text{Eq. V.16}$$

Avec  $N_c$  et  $N_v$  les densités d'état des bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs.

Etant donné que l'énergie de la bande interdite du ZnO est bien plus importante que celle du CdTe, la densité de porteurs intrinsèques dans le ZnO ( $n_i^n = 2 \cdot 10^{-10}$   $\text{cm}^{-3}$ ) est plus faible que celle dans le CdTe ( $n_i^p = 5 \cdot 10^5$   $\text{cm}^{-3}$ ). Ainsi, la densité de courant d'électrons prédomine devant celle de trous (voir Eq. V.15). Lorsque le dopage du CdTe (*i. e.*  $N_A$  dans l'Eq. V.15a) diminue, la densité d'électrons minoritaires coté CdTe ( $n_0^p = n_i^{p2} / N_A$ ) augmente significativement : la densité de courant en inverse augmente fortement (Fig. V-15). Dans une moindre mesure, le dopage du ZnO influence les courbes *JV*. Lorsqu'il augmente (pour une valeur de dopage de CdTe fixée), la largeur de la zone de charge d'espace coté CdTe augmente, ce qui diminue la distance  $d_2$  (voir Fig. V-10). La densité de courant augmente alors légèrement.



En direct, l'ensemble des courbes est essentiellement différent dans la région 1 où la densité de courant dépend principalement de phénomènes de diffusions des porteurs minoritaires, comme pour la polarisation inverse :

$$J_n^{diff} = \frac{qD_n n_0^p}{d_2} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) = \frac{qD_n}{d_2} \frac{n_i^{p2}}{N_A} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. V.17}$$

Les mêmes tendances sont donc observées : la densité de courant de diffusion augmente lorsque la densité de porteurs minoritaires côté CdTe augmente (*i.e.* le dopage du CdTe diminue) et dans une moindre mesure lorsque la taille de la zone de charge d'espace côté CdTe augmente (*i.e.* le dopage du ZnO augmente et/ou celui du CdTe diminue).

Dans la région 2, le transport dépend essentiellement du modèle thermoionique qui est le même quelque soit le dopage des couches. Ainsi, les courbes sont superposées.

Au vu de la Fig. V-15, le dopage des couches ne change pas significativement la pente en échelle logarithmique ni la valeur de densité de courant pour une tension proche de 0 V. Cela montre que le dopage ne permet pas d'obtenir les facteurs d'idéalité de 4 - 6 ni les niveaux de densité de courant obtenus expérimentalement. Nous allons donc voir dans la partie suivante si la géométrie de la structure a une influence sur ces deux grandeurs.

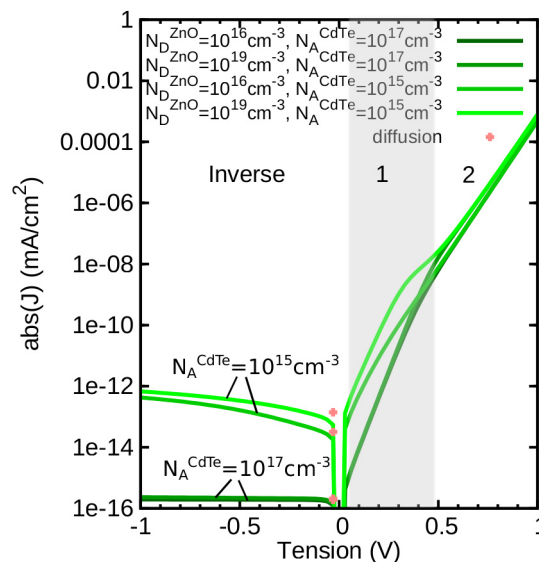


Fig. V-15 : Effet du dopage sur la densité de courant pour le modèle thermoionique-dérive-diffusion. Les points correspondent au modèle analytique de diffusion (Eq. V.15a).

### V - 3.2.4. Effet de la géométrie

Pour vérifier si la modélisation d'une structure planaire 1D est équivalente à celle d'un nanofil, on considère la structure 3D de la Fig. V-16a. Afin de diminuer le temps de simulation et la mémoire utilisée, on exploite la symétrie axiale du nanofil grâce à la structure de la Fig. V-16b. Cela est rendu possible sous Sentaurus en spécifiant que l'on a un axe de symétrie de rotation le long du centre du nanofil (axe en bleu sur la figure V-15). On peut ainsi réaliser des simulations à trois dimensions, comme dans notre cas, avec un gain de temps notable.

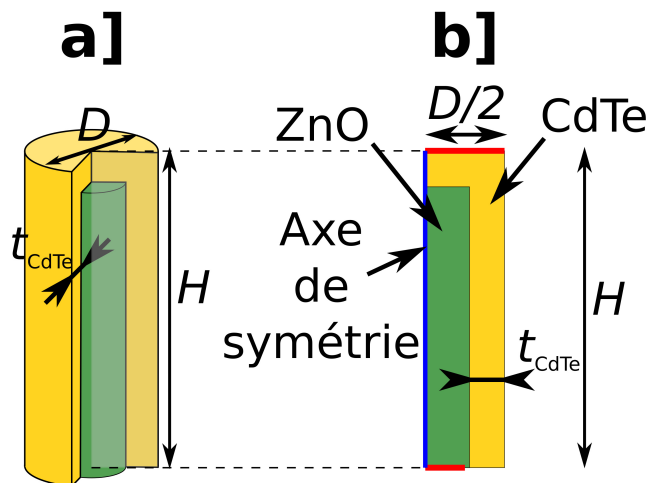


Fig. V-16 : Nanofil étudié électriquement. (a) géométrie 3D du nanofil (b) nanofil simulé en exploitant la symétrie de rotation.

Comme nous pouvons le constater sur la Fig. V-17a, la structure planaire 1D et la structure nanofil 3D donnent des courbes  $JV$  identiques en régime inverse. En polarisation directe, les courbes sont légèrement différentes, mais on retrouve bien les deux régimes dans lesquels les facteurs d'idéalité sont respectivement de 1 et 1,6.

Cette simulation montre qu'on peut continuer d'approximer le comportement de nos nanofils par des couches planaires. Dans la prochaine partie, on étudiera si les valeurs de densité de courant et de facteur d'idéalité obtenues expérimentalement proviennent de phénomènes de recombinaison/génération.

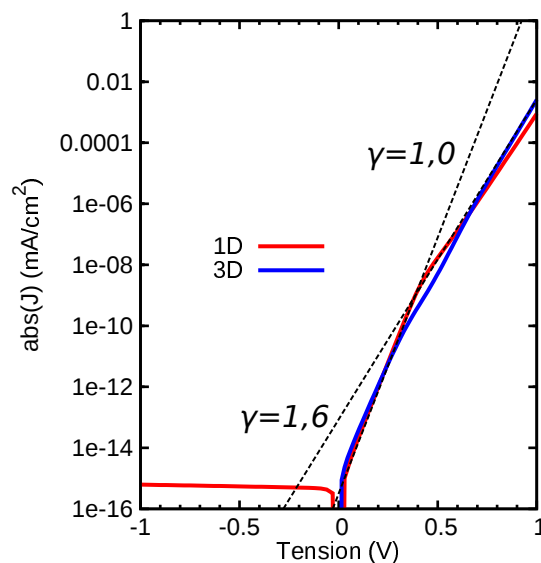


Fig. V-17 : Courbes  $JV$  pour les structures 3D (Fig. V-16b), et 1D (Fig. V-13). La densité de courant est obtenue en divisant le courant par la surface de la jonction.

### V - 3.2.5. Effet des modèles de recombinaison

Dans cette partie, on cherche à mettre en évidence les effets des mécanismes de recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace sur les courbes  $JV$ . Cette étude est menée sur les structures planaires (Fig. V-13) puisque, comme nous venons de le constater, les effets géométriques ont peu d'influence sur la densité de courant et le facteur d'idéalité.

### V- 3.2.5.1. Influence de la recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace

Dans cette partie, on inclut le mécanisme de recombinaison SRH dans le ZnO et le CdTe (voir partie V-3.1.2.1) pour voir son effet sur les densités de courant. Le calcul du taux de recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace permet de modéliser les courants de recombinaison en polarisation directe, mais également ceux de génération en polarisation inverse.

Sur la Fig. V-18a, on reporte les courbes *JV* obtenues lorsqu'on fait varier le niveau énergétique du piège ( $\Delta E_T$  référencé par rapport à la bande de valence :  $\Delta E_T = E_T - E_v$ ), à l'intérieur de la bande interdite du CdTe. On constate sur la Fig. V-18a que le mécanisme de recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace induit une augmentation de la densité de courant principalement en inverse et pour les faibles tensions en direct (*i.e.* inférieures à 0,28 V).

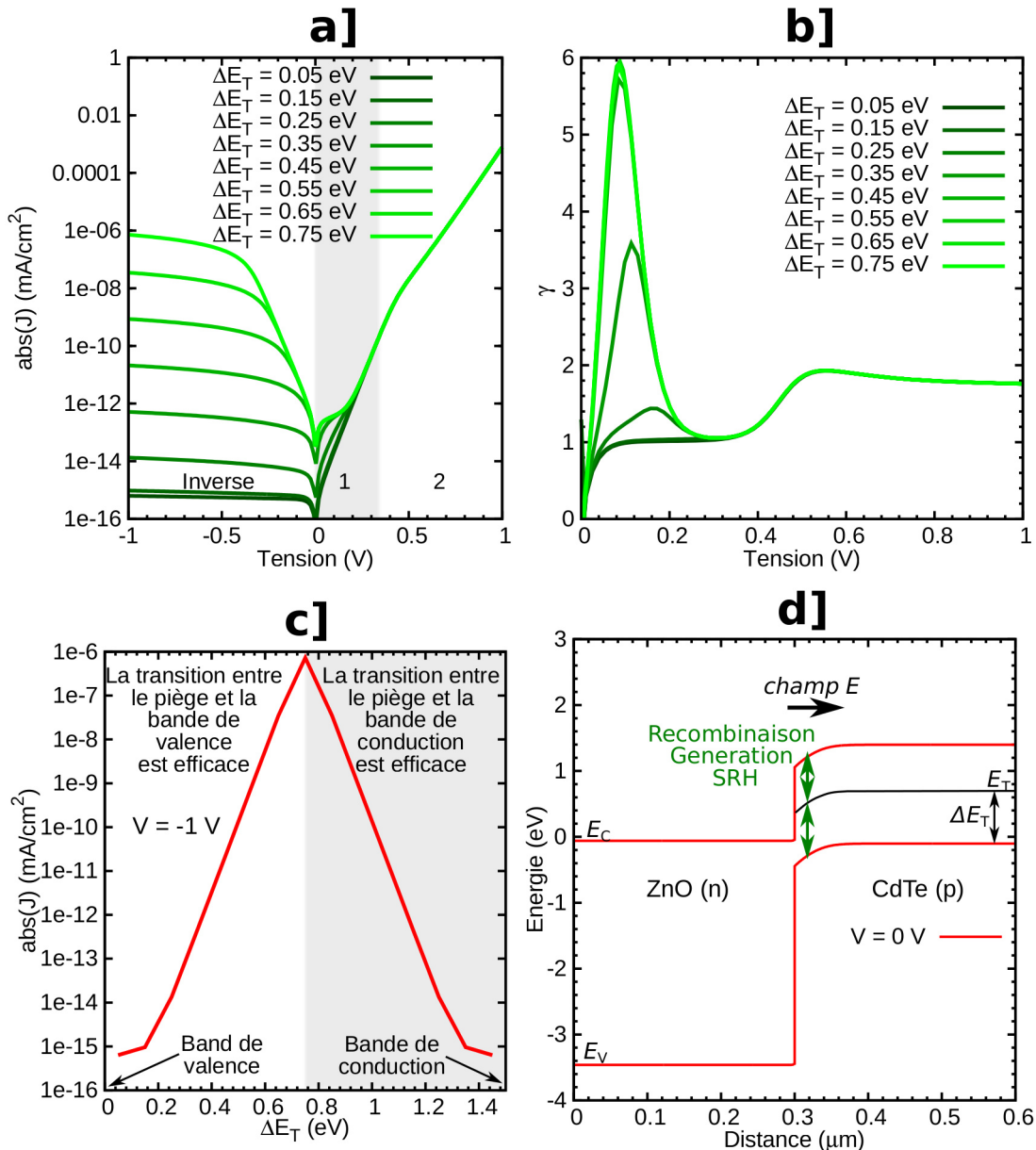


Fig. V-18 : Illustration du mécanisme de recombinaison SRH pour différentes énergies de piège (a) *JV* (b) facteur d'idéalité, (c) densité de courant pour  $V = -1$  V en fonction des valeurs d'énergie de piège (d) diagramme de bande d'énergie et schéma des mécanismes de transport.

Une zone de transition pour le facteur d'idéalité pour des tensions inférieures à 0,28 V est donc observée sur la Fig. V-18b. Au-delà de 0,28 V, le facteur d'idéalité est inchangé par rapport au cas sans le mécanisme de recombinaison SRH. Lorsque la tension directe est relativement grande, les densités de courant provenant du mécanisme de recombinaison SRH deviennent négligeables devant les densités de courants thermoïoniques et les courbes sont superposées.

En inverse, la densité de courant peut provenir de deux sources [Vapaille87] :

- Une densité de courant de diffusion de porteurs minoritaires. C'est le mécanisme dominant, lorsqu'on ne considère pas la génération thermique dans la zone de charge d'espace induite par le modèle de recombinaison SRH. Dans notre structure, il s'agit de la diffusion des électrons minoritaires du CdTe qui atteignent la zone de charge d'espace, comme nous l'avons mis en évidence dans la partie V - 3.2.3.
- Une densité de courant de génération thermique qui provient des électrons et des trous générés thermiquement dans la zone de charge d'espace grâce au mécanisme de recombinaison SRH, c'est ce que l'on observe sur la Fig. I-17.

Afin d'étudier l'effet du mécanisme de recombinaison SRH en polarisation inverse, on reporte la densité de courant pour une tension de -1 V en fonction du niveau énergétique du piège dans la bande interdite ( $\Delta E_T$ ) sur la Fig. V-18c. On constate que, comme dans le cas d'une homojonction, la génération de porteurs est plus efficace lorsque le piège est situé au niveau du milieu de la bande d'énergie interdite. En effet, lorsque le piège est proche de la bande de valence, la transition de porteurs depuis la bande de valence vers le piège est favorisée au détriment celle entre la bande de conduction et le piège, et vice-versa.

Le niveau et la pente des courbes en direct ne sont pas changés significativement dans le cas de la prise en compte du mécanisme de recombinaison SRH dans la zone de charge d'espace. Cela montre que les valeurs obtenues expérimentalement ne proviennent probablement pas uniquement de ce phénomène.

### **V- 3.2.5.2. Influence du modèle de tunnel assisté par pièges**

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du modèle de densité de courant tunnel assisté par pièges de Sentaurus (voir V- 3.1.2.2). Nous verrons notamment l'influence de deux paramètres de ce modèle : l'énergie du piège et la masse tunnel.

#### **a. Influence de l'énergie du piège**

On reporte sur la Fig. V-19a, les courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes énergies de piège. On constate que les différentes courbes simulées sont parallèles. Cependant, lorsque la densité de courant est importante, pour les fortes tensions, on observe une saturation qui provient de l'effet de la résistance série. Cette saturation diminue la pente de la courbe en échelle logarithmique (Fig. V-19a). Afin de comparer les courbes  $JV$ , on extrait la valeur de la résistance série, on corrige les courbes  $JV$  puis on les normalise par rapport à la valeur de densité de courant obtenue pour  $V = 0,03$  V. Ces courbes  $JV$  normalisées sont représentées en échelle logarithmique sur la Fig. V-19b. Elles admettent de petites variations autour de tendances linéaires qui traduisent des valeurs de facteur d'idéalité de 1 à 1,7.

Les courbes normalisées sont parfaitement superposées dans la région 1 et très similaires en polarisation inverse et pour les fortes tensions en direct, dans la région 2 (Fig. V-19b). Avant saturation dans la région 2, les pentes de ces courbes obtenues en polarisation directe sont identiques à celles obtenues avec le modèle thermoïonique sans recombinaison SRH, comme on le voit sur la Fig. V-19a-b. Ainsi, les facteurs d'idéalité valent 1 dans la région 1 (faibles tensions en polarisation directe) et 1,7 dans la région 2 lorsque les résistances séries n'influencent pas. La variation de l'énergie du piège a donc principalement comme effet de translater les courbes vers les fortes valeurs de densité de courant. Cela montre que la valeur de la densité de courant de saturation  $J_0$  (Eq. V.2) dépend du modèle de transport, alors que le facteur d'idéalité n'en dépend pas.

On reporte sur la Fig. V-19c la densité de courant en fonction de  $\Delta E_T$  pour une polarisation de  $V = 0,2$  V. On constate que le mécanisme de piège assisté par effet tunnel est plus efficace pour des pièges situés à des énergies  $\Delta E_T$  de 0,05 à 0,035 eV. En dessous de 0,05 eV, l'effet tunnel est moins efficace, car le piège est situé à une plus grande distance de la bande de conduction (voir insert du haut sur la Fig. V-19d). Lorsque  $\Delta E_T > 0,35$ , la transition pour les trous devient moins probable, car le piège s'éloigne de la bande de valence (voir insert du bas sur la figure V-18d). De plus, l'énergie du piège étant élevée, l'effet tunnel est également diminué.

Au vu de cette étude, on peut conclure que l'énergie du piège permet de translater les courbes  $JV$  vers les densités de courant élevées. Ainsi, une énergie de piège de 0,43 eV permet d'ajuster le courant expérimental pour des tensions appliquées proches de 0 V (voir Fig. V-19a). Ce modèle de tunnel assisté par piège peut donc être à l'origine des fortes valeurs de densité de courant mesurées expérimentalement. Cependant, la pente de la courbe (*i.e.* le facteur d'idéalité) n'est pas en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement. Cela signifie qu'un autre paramètre influe sur le facteur d'idéalité. Dans la partie suivante, nous allons étudier l'influence de la masse tunnel sur le facteur d'idéalité.

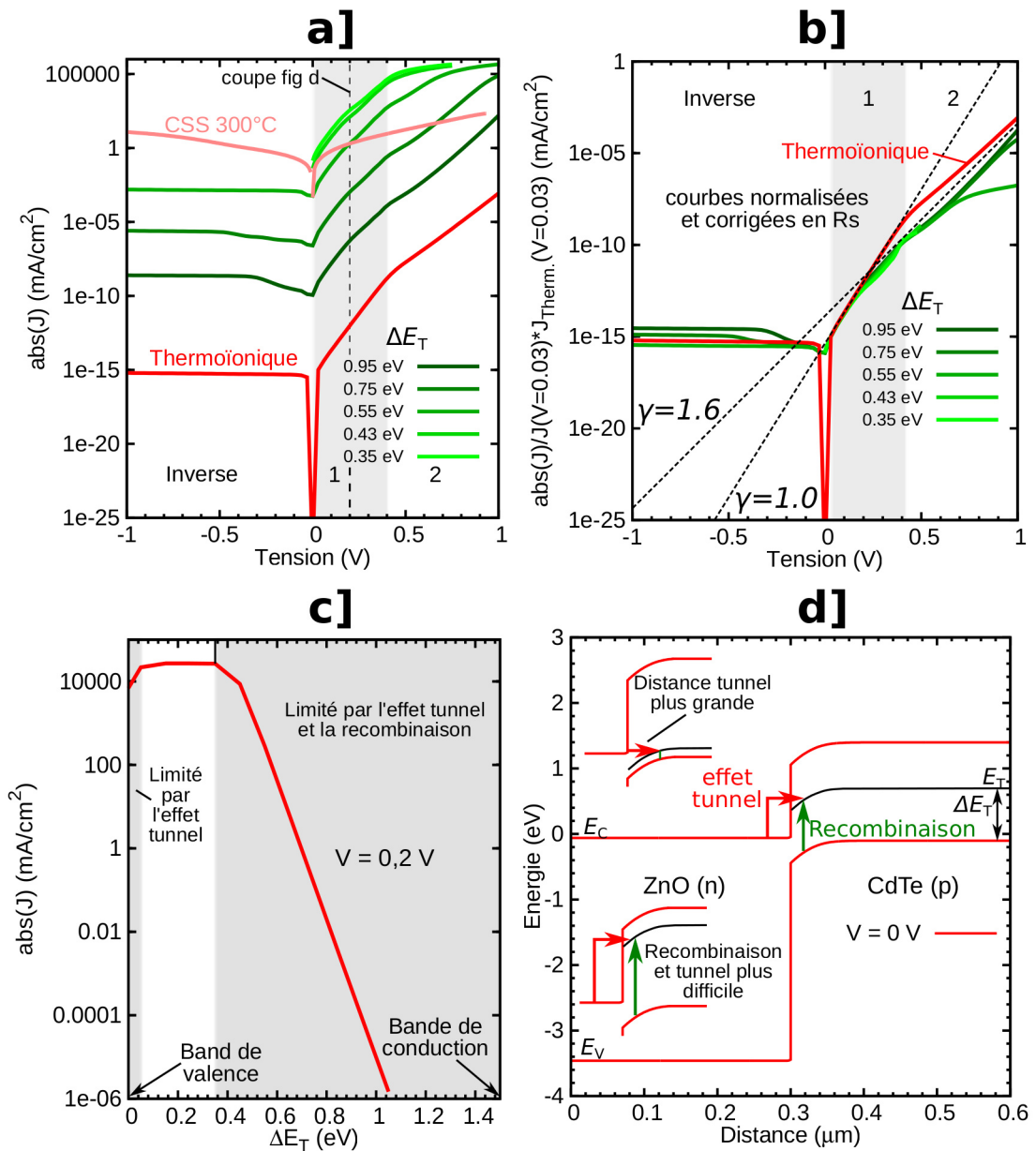


Fig. V-19 : Illustration du modèle de tunnel assisté par piège pour différentes énergies de piège (a-b)  $JV$  (c) densité de courant en fonction de l'énergie du piège pour  $V = 0,2$  V ; (d) diagramme de bande et schéma du mécanisme de transport.

## b. Influence de la masse tunnel

Dans cette partie, on étudie l'influence de la masse tunnel sur les courbes  $JV$ . Pour cela, on effectue des simulations numériques de la structure planaire ZnO/CdTe avec le modèle de tunnel assisté par piège pour des masses tunnel variant de  $0,01m_0$  à  $m_0$  ( $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg est la masse d'un électron). Comme on peut le voir sur la Fig. V-20, le facteur d'idéalité reste compris entre 1 et 1,7 quelque soit la valeur de la masse tunnel. Cette dernière n'a quasiment pas d'effet en polarisation directe. La masse tunnel ne permet donc pas d'expliquer l'origine des différentes pentes observées entre les mesures expérimentales et les courbes simulées.

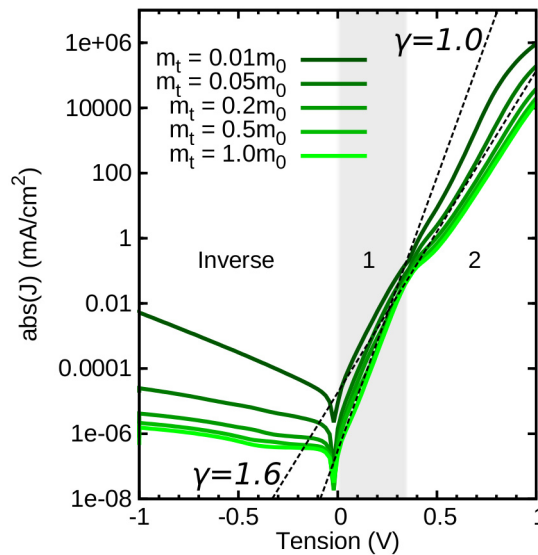


Fig. V-20 : Effet de la masse tunnel sur la densité de courant en fonction de la tension appliquée.

Pendant, cette masse tunnel a une forte influence en inverse puisque le courant augmente significativement lorsque la masse tunnel diminue et sature pour de plus grandes valeurs de tension.

En ajustant l'énergie du piège et la masse tunnel, il est possible d'ajuster les courbes expérimentales en inverse (Fig. V-21) pour une masse tunnel de  $0,05-0,07m_0$  et une énergie de piège de  $\Delta E_T = 0,4$  eV. Cela montre que le transport par effet tunnel assisté par pièges est bien adapté pour décrire notre structure dans le régime de tension inverse.

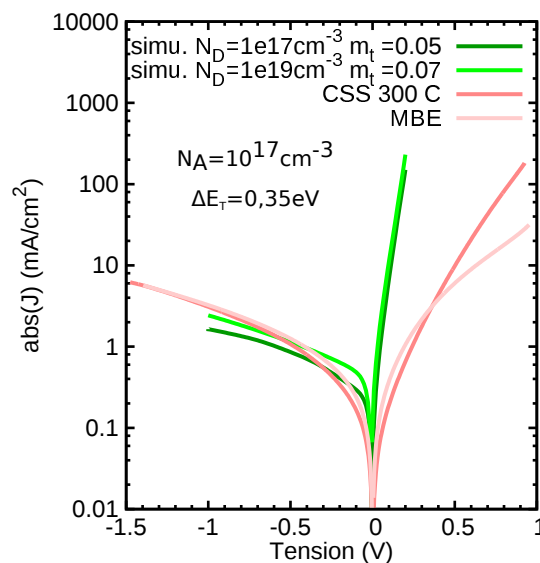


Fig. V-21 : Ajustement des courbes  $JV$  en polarisation inverse avec le modèle de tunnel assisté par pièges ( $m_t$  est en unité  $m_0$ ).

## c. Simulations en température

Au vu des études précédentes, il semble que le modèle de tunnel assisté par piège permet d'expliquer les fortes valeurs de densité de courant mesurées ainsi qu'un bon ajustement des courbes expérimentales en polarisation inverse. Si ce mécanisme de transport est prédominant dans nos structures, les courbes de densité de courant de saturation ( $J_0$ ) simulées et expérimentales devraient donc avoir les mêmes tendances en température.

La variation des densités de courant de saturation ( $J_0$ ) obtenue par les simulations numériques avec les modèles thermoïoniques avec et sans effet tunnel assisté par piège est reportée sur la Fig. V-22. On constate que la pente  $\sigma$  du logarithme népérien de  $J_0$  (voir Eq. V.7) est plus grande pour le modèle thermoïonique ( $\sigma=0,31K^{-1}$ ) par rapport au cas du modèle de tunnel assisté par piège ( $\sigma=0,079K^{-1}$ ). Cela confirme que la variation du courant de saturation  $J_0$  peut être utilisée pour identifier les mécanismes de transport dans les hétérojonctions. Notons que les valeurs obtenues expérimentalement, dans la partie V- 2.3.2.2, pour les échantillons CSS ( $\sigma=0,033\pm0,002K^{-1}$ ) et MBE ( $\sigma=0,104\pm0,002K^{-1}$ ) sont très proches de celle obtenues par des simulations numériques avec le modèle de tunnel assisté par pièges ( $\sigma=0,079K^{-1}$ ) en comparaison avec le modèle thermoïonique ( $\sigma=0,31K^{-1}$ ). Cela suggère que les mécanismes de transport électronique à l'interface entre le ZnO et le CdTe proviennent bien d'effet tunnel assisté par des pièges. La pente légèrement différente provient peut-être de multiples pièges agissant sur les mécanismes de transports ou de la couche de contact en CuSCN.

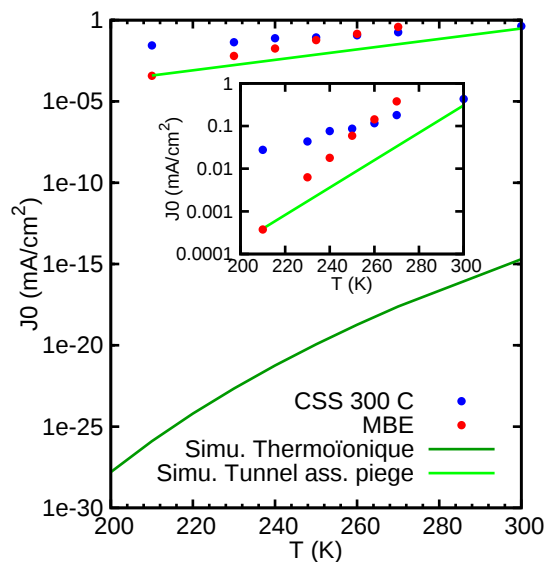


Fig. V-22 : Comparaison de la densité de courant de saturation  $J_0$  en fonction de la température pour le cas simulé et expérimental. Pour le modèle de tunnel assisté par piège, l'énergie du piège et la masse tunnel ont été respectivement prises égales à  $\Delta E_T = 0,43$  eV et  $m_t = 0,05m_0$ .

### V - 3.3. Double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN

L'influence du contact en CuSCN est finalement analysé dans cette partie afin de voir s'il a un effet sur le facteur d'idéalité. Pour cela, on considère une structure 1D constituée de la juxtaposition de couche de ZnO, CdTe et CuSCN (voir insert de la Fig. V-23). Cette structure est ainsi constituée de deux hétérojonctions en série : une hétérojonction ZnO/CdTe et une hétérojonction CdTe/CuSCN. Le modèle de transport pour la première hétérojonction est le modèle de transport assisté par effet tunnel alors que pour la deuxième hétérojonction, on considère un transport par le modèle thermoïonique (voir Fig. V-23b).

	CuSCN
Energie de la bande interdite $E_G$ (eV)	3,6 [Kumara01]
Affinité électronique $\chi$ (eV)	1,93 [Kumara01; Pattanasattayavong13]
Permittivité relative $\epsilon_R$	3,46 [Pattanasattayavong13]
Mass effective des électrons $m_n$ ( $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)	1,0 [Jaffe10]
Mass effective des trous $m_p$ ( $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)	0,8[Jaffe10]
Mobilité des électrons $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	100 (égale à la mobilité du CdTe)
Mobilité des trous $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	10 [Tornow10]
Durée de vie des électrons $\tau_n$ (ns)	0,2 (égale à la durée de vie dans le CdTe)
Durée de vie des trous $\tau_p$ (ns)	0,2(égale à la durée de vie dans le CdTe)

Tab. V-5 : Résumé des paramètres de simulation pour le CuSCN.

Avec les paramètres des matériaux des tableaux Tab. V-4 et Tab. V-5, on effectue la simulation qui prend plusieurs heures et qui peut être réalisée par peu de logiciels. En effet, elle n'a pas été possible avec les logiciels Silvaco et Afor-Het, par exemple. En raison de la tension flottante au niveau du CdTe, il n'est pas possible de déterminer les conditions aux limites aux l'interface ZnO/CdTe et CdTe/CuSCN. Celles-ci dépendent du potentiel dans le ZnO et dans le CdTe, qui sont dépendantes de la concentration des porteurs qui elles-mêmes dépendent du potentiel dans le CdTe. Cela rend le calcul très difficile avec les logiciels de simulations.

Malgré toutes ces difficultés, nous avons tout de même pu obtenir la courbe de la Fig. V-23 pour une tension inférieure à 0,77 V. Au-delà, la convergence n'a pas pu être atteinte. Notons que les courbes avec seulement le modèle thermoionique n'ont pas pu être obtenues.

Comme on peut le voir sur la Fig. V-23, la courbe simulée avec une couche de contact de CuSCN atteint des densités de courant plus faibles que sans CuSCN, car il y a deux hétérojonctions qui limitent le courant. Ces deux hétérojonctions ont aussi un effet sur la pente de la courbe : elle est plus faible lorsqu'on considère une couche de CuSCN (*i.e.* le facteur d'idéalité augmente jusqu'à environ 3 pour  $V = 0,77$  V). Ainsi, il semblerait bien que le fort facteur d'idéalité puisse provenir de la double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN. En raison des difficultés rencontrées pour simuler numériquement cette double hétérostructure, il apparaît que d'autres modélisations soient nécessaires pour pouvoir conclure plus clairement sur l'effet du CuSCN sur le facteur d'idéalité.

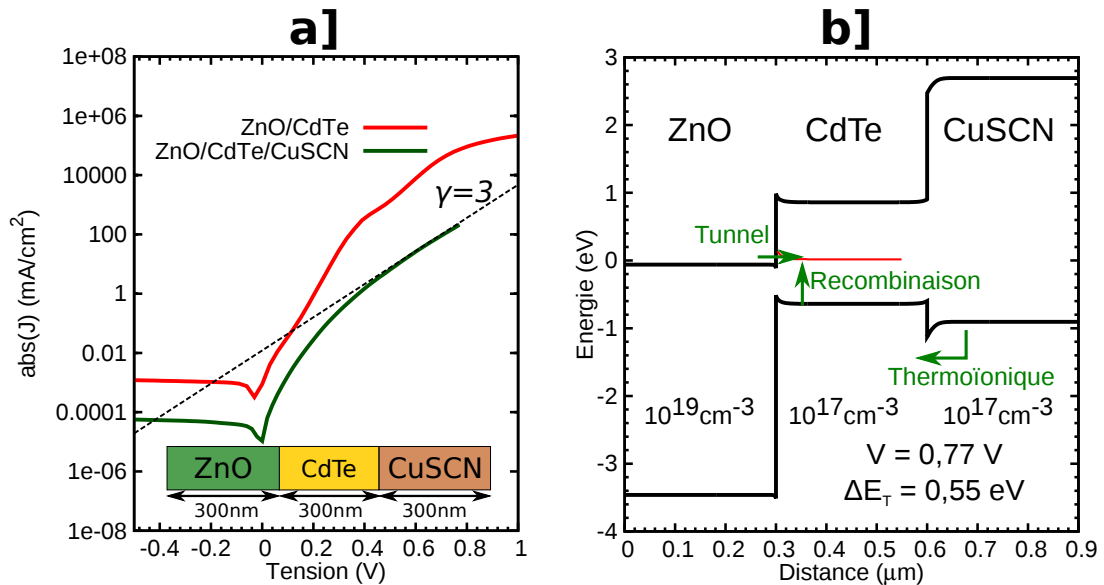


Fig. V-23 : Simulations électriques de la double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN avec des épaisseurs de 300 nm pour chaque matériau et  $m_t = 0,5 m_0$ . (a) densité de courant en fonction de la tension (b) diagramme de bande. La double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN est schématisée en insert de la figure (a).



### V - 3.4. Conclusion sur la simulation numérique

A l'aide de simulations numériques, nous avons montré que la géométrie de la structure, le dopage et les mécanismes de recombinaison SRH influençaient peu les courbes  $JV$ . Nous avons montré par ailleurs que la variation de la densité de courant de saturation ( $J_0$ ) avec la température était similaire entre les échantillons mesurés et les simulations effectuées avec le modèle de tunnel assisté par piège de Sentaurus. Ce modèle permet également d'ajuster les courbes expérimentales pour les tensions inverses avec un piège situé autour de 0,4 eV et une masse tunnel de 0,05-0,07 $m_0$ . Ces résultats confirment que le transport électronique sous obscurité des cellules solaires ETA de ZnO/CdTe est très probablement dominé par un mécanisme de tunnel assisté par pièges.

Cependant, en polarisation directe, la courbe expérimentale et les simulations numériques montrent des facteurs d'idéalité différents. Néanmoins, il semble qu'en considérant une double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN, il soit possible d'augmenter ce facteur d'idéalité, ce qui devrait probablement permettre un meilleur ajustement des courbes expérimentales. Malheureusement, les tentatives de simulations n'ont pas été concluantes en termes de convergence. Il est donc difficile d'analyser l'effet du contact en CuSCN sur les courbes  $JV$  avec Sentaurus.

Nous avons enfin montré que les facteurs d'idéalité du modèle thermoïonique et du modèle de tunnel assisté par piège étaient les mêmes et que le modèle de tunnel assisté par piège permettait simplement de translater les courbes vers les densités de courant plus élevées. Ainsi, dans la prochaine partie, nous allons développer un modèle analytique de densité de courant thermoïonique afin de déterminer précisément l'influence de la double hétérojonction sur le facteur d'idéalité.

## V - 4. Modélisation analytique

Etant donné la difficulté pour obtenir les valeurs de densité de courant d'une double hétérojonction par simulation numérique, nous allons déterminer son expression analytique en fonction de la tension appliquée. Pour cela, nous étudierons d'abord une simple puis une double hétérojonction. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Federico Passerini qui a effectué son stage de master 2 au laboratoire IMEP-LAHC et a été co-encadré par le Dr. Quentin Rafhay et par l'auteur de cette thèse.

La densité de courant dans les hétérojonctions a largement été étudiée dans la littérature. Le modèle thermoïonique (Eq. V.1) est le plus souvent utilisé [Mathieu87] mais il ne traite pas les aspects de diffusion des porteurs qui ont lieu après franchissement de la barrière. Cependant, ces deux aspects (*i.e.* franchissement de la barrière et diffusion) sont importants et doivent être pris en compte. Lundström a donc développé un modèle qui prend en compte ces deux aspects pour une simple hétérojonction [Lundstrom84; Stettler94]. Ce modèle sera premièrement détaillé avant d'être généralisé au cas d'une double hétérojonction.

### V - 4.1. Simple hétérojonction

Dans cette partie, nous analysons une simple hétérojonction provenant de la juxtaposition d'un semi-conducteur 1 (*i.e.* ZnO) et d'un semi-conducteur 2 (*i.e.* CdTe.). De manière générale, dans les hétérojonctions, deux types d'alignement de bande peuvent exister : l'alignement de bande de type A, connu sous le nom de pseudo-discontinuité [Mathieu87] ou l'alignement de type B ou forte discontinuité (voir Fig. V-24). Les alignements de bande de type A ou B peuvent être présents pour une tension appliquée nulle ou apparaître selon la valeur de la polarisation.

A l'équilibre, la bande de conduction (resp. valence) possède, par définition, un alignement de bande de type A lorsque la discontinuité  $\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1$  (resp.  $\Delta E_v = E_{G1} - E_{G2} - \Delta E_c$ ) est négative (resp. positive), sinon il est de type B.

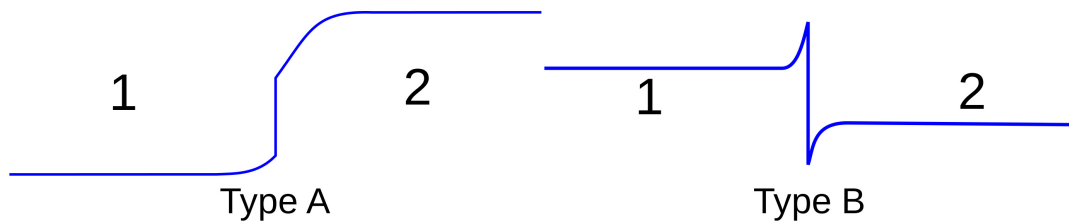


Fig. V-24 : Schéma pour les deux types d'alignement de bande de valence ou de conduction entre les semi-conducteurs 1 et 2.

#### V - 4.1.1. Fonctionnement d'une hétérojonction à grande discontinuité (ZnO/CdTe)

Dans cette partie, nous traitons le cas de la simple hétérojonction entre le ZnO et le CdTe. Nous reportons ainsi sur la Fig. V-25 les diagrammes de bandes de l'hétérojonction ZnO/CdTe simulée par Sentaurus pour différentes polarisations. Pour une tension appliquée nulle, les bandes de conduction et de valence possèdent un alignement de bande de type A avec de grandes valeurs de discontinuités de bandes  $-\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$ . La discontinuité de la bande de valence (*i.e.*  $\Delta E_v = 3,2$  eV) est plus grande que celle de la bande de conduction (*i.e.*  $-\Delta E_c = 1,1$  eV). La densité de courant d'électrons est donc prédominante devant celle des trous, comme nous l'avons vu dans la partie V - 3.2. Dans cette partie, nous nous limiterons donc à la description du transport par les électrons.

Lorsqu'il n'y a pas de tension appliquée, la barrière pour les électrons à l'interface entre les deux semi-conducteurs est égale à la discontinuité de la bande de conduction ( $-\Delta E_c$ ) pour les électrons plus une barrière ( $V_{bi}$ ) induite par la formation de la jonction similairement au cas d'une homojonction, comme on peut le voir sur le diagramme de bande de la Fig. V-25b.

Lorsque la tension est appliquée sur l'hétérojonction (avec  $V < V_{bi}$ ), la barrière à l'interface ( $\phi_B$ ) diminue : elle évolue comme  $\phi_B = -\Delta E_c + qV_{bi} - qV$ . Ainsi, la densité de courant thermoionique représentée sur la Fig. V-25a augmente et le facteur d'idéalité (voir Eq. V.1) est égal à 1. Lorsque la tension appliquée atteint  $V_{bi}$ , le diagramme de bande est en condition de « bande plate », mais une barrière est toujours présente à l'interface entre le ZnO et le CdTe, comme on peut le voir sur la Fig. V-25c. Dans une homojonction, la densité de courant pour une tension supérieure à  $V_{bi}$  deviendrait forte et la structure serait équivalente à une résistance. Or dans le cas d'une hétérojonction à grande discontinuité (*i.e.*  $-\Delta E_c$  est grand), la discontinuité sur la bande de conduction est encore présente et limite la densité de courant de la structure. Les porteurs s'accumulent donc de part et d'autre de l'interface (*i.e.* électrons côté ZnO et trous côté CdTe) et les bandes de valence et de conduction présentent un alignement de bande de type B représenté sur la Fig. V-25d. La tension appliquée sur l'hétérostructure se répartit alors entre les tensions  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  (Fig. V-25d), de part et d'autre de la barrière. La barrière à l'interface entre les deux semi-conducteurs diminue donc comme  $\Delta E_c - V_{b1}$  et le facteur d'idéalité ne vaut plus 1.

En résumé, dans le régime délimité par la région 1 sur la Fig. V-25a, les bandes de valence et de conduction présentent un alignement de type A et les charges à l'interface sont issues de la desertion des porteurs. Lorsque la tension appliquée est supérieure à  $V_{bi}$ , l'alignement de bande de valence et de conduction est alors de type B et les charges d'accumulation se répartissent de chaque côté de l'interface.

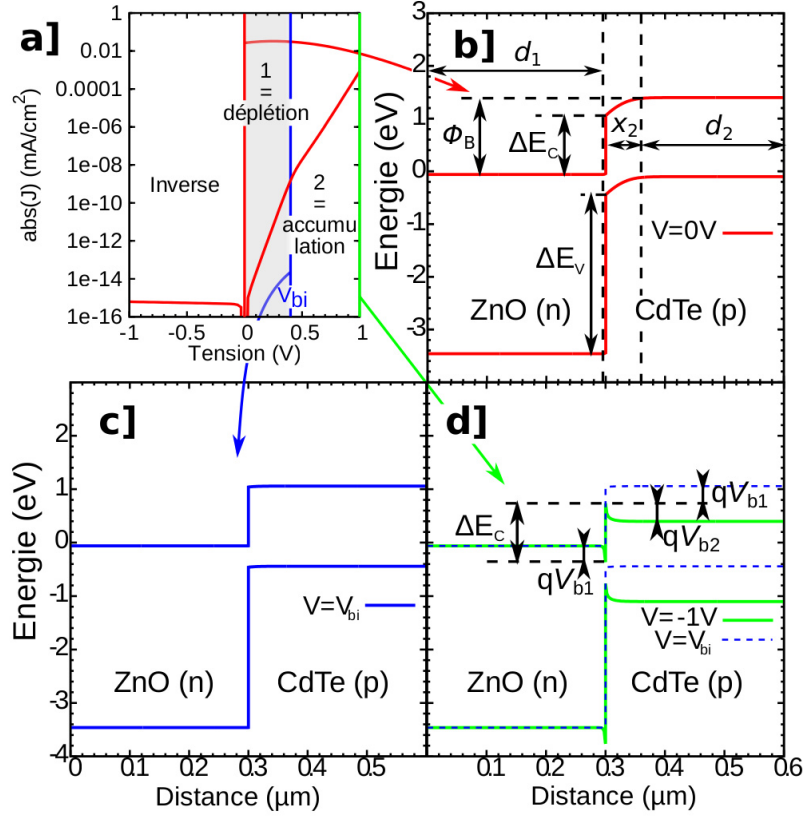


Fig. V-25 : (a) courbes JV pour le modèle thermoïonique-dérive-diffusion calculé par Sentaurus pour l'hétérojonction ZnO/CdTe. Diagramme de bande de l'hétérojonction ZnO/CdTe pour (b)  $V = 0V$ , (c)  $V = V_{bi}$ , (d)  $V = 1V$ .

Dans les parties suivantes, nous allons détailler les expressions des densités de courant d'électrons pour les régions 1 et 2, puis comparer les valeurs ainsi obtenues avec une simulation numérique réalisée avec Sentaurus.

#### V - 4.1.2. Modèle thermoïonique-diffusion

La densité de courant dans une hétérojonction prenant en compte le passage du courant par effet thermoïonique et la diffusion des porteurs, a été modélisée par Lundström [Stettler94]. Le détail des calculs a été reporté en annexe B.

Pour une hétérojonction qui présente un alignement de bande de type A pour une tension appliquée inférieure à  $V_{bi}$  (*i.e.* région 1 pour le ZnO/CdTe), l'expression de la densité de courant d'électrons allant du matériau 1 (*i.e.* ZnO) vers le matériau 2 (*i.e.* CdTe) s'écrit pour le modèle thermoïonique-diffusion avec la statistique de Boltzmann (voir annexe B pour les détails mathématiques) :

$$J_n^A = q \frac{n_{02}}{\frac{1}{v_D^n} + \frac{1}{(m_1/m_2)v_{R2}}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. V.18}$$

Avec  $v_D^n = \frac{D_n}{d_2}$  la vitesse de diffusion des électrons dans le semi-conducteur 2 (*i.e.* CdTe)

$v_{R2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_2}}$  la vitesse de Richardson des électrons dans le semi-conducteur 2 (*i.e.* CdTe)

$D_n$  et  $d_2$ ,  $n_{02}$  correspondent respectivement au coefficient de diffusion, à la longueur de la zone neutre (Fig. V-25b) et à la densité d'électrons dans le semi-conducteur 2 (*i.e.* CdTe).  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses effectives des électrons des semi-conducteurs 1 et 2.

Notons que dans le cas où  $v_D^n \ll (m_1/m_2)v_{R2}$ , la densité de courant se réduit à une densité de courant de diffusion (*i.e.* Eq. V.17). Dans le cas où  $v_D^n \gg (m_1/m_2)v_{R2}$ , l'Eq. V.18 se ramène à une densité de courant thermoïonique pur (*i.e.* Eq. V.1). Ainsi cette équation permet bien de prendre en compte les aspects thermoïonique (*i.e.* « passage » de barrière) et de diffusion.

Dans le cas où les alignements de bandes de valence et de conduction sont de type B pour  $V > V_{bi}$  (*i.e.* régime d'accumulation pour l'hétérojonction ZnO/CdTe, région 2 de la Fig. V-25d, l'expression de la densité de courant d'électrons allant du semi-conducteur 1 (*i.e.* ZnO) vers le semi-conducteur 2 (*i.e.* CdTe) s'écrit (voir démonstration en Annexe B) :

$$j_n^B = q \frac{n_{02}}{\frac{1}{v_D^n} + \frac{(m_1/m_2)v_{R2}}{k_B T}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. V.19}$$

Où  $V_{b2}$  est la barrière définie sur la Fig. V-25d. Cette barrière augmente avec la tension appliquée *via* :

$$V - V_{bi} = V_{b1} + V_{b2} \quad \text{Eq. V.20}$$

Elle est reliée aux charges accumulées du côté du semi-conducteur 2 et est déterminée en considérant que les charges accumulées de part et d'autre de la jonction sont égales (voir Annexe B). On obtient alors l'équation suivante qui doit être résolue numériquement (équation électrostatique semi-analytique) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \left\{ p_{01} \left[ \exp\left(-\frac{qV_{b1}}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{A1}^-}{k_B T} V_{b1} + n_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV_{b1}}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{D1}^+}{k_B T} V_{b1} \right\} \\ = \varepsilon_2 \left\{ p_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{A2}^-}{k_B T} V_{b2} + n_{02} \left[ \exp\left(-\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{D2}^+}{k_B T} V_{b2} \right\} \end{aligned} \quad \text{Eq. V.21}$$

Avec  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  les permittivités diélectriques des semi-conducteurs 1 et 2.  $p_{01}$ ,  $n_{01}$ ,  $N_{A1}^-$  et  $N_{D1}^+$  (resp.  $p_{02}$ ,  $n_{02}$ ,  $N_{A2}^-$  et  $N_{D2}^+$ ) sont les densités de trous, d'électrons, d'accepteurs et de donneurs ionisés du semi-conducteur 1 (resp. 2).

Etant donné que  $k_B T/q$  est de l'ordre de 26 meV à température ambiante, l'exponentielle en  $qV_{b2}/k_B T$  croît très rapidement et devient très grande devant  $qV_{b2}/k_B T$ . Ainsi, la barrière  $V_{b2}$  peut être donnée par l'équation électrostatique approchée appelée par la suite équation analytique 1 (voir Annexe B) :

$$V_{b2} \approx \frac{V - V_{bi} + \phi}{2} \quad \text{Eq. V.22}$$

Avec  $\phi$  la différence de tension entre les deux barrières  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  de chaque côté de l'hétérojonction :

$$\phi = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{\varepsilon_2 n_{01}}{\varepsilon_1 p_{02}} \right) \approx V_{b2} - V_{b1} \quad \text{Eq. V.23}$$

L'Eq. V.22 montre qu'une augmentation  $\Delta V$  sur la tension appliquée induit une augmentation de  $\Delta V_{b2}$ , deux fois plus faible. Ainsi, dans la région 2 (Fig. V-25a), une valeur de 2 pour le coefficient d'idéalité est obtenue lorsqu'on considère la statistique de Boltzmann alors qu'une valeur de 1,7 a été obtenue avec Sentaurus lors des simulations numériques réalisées avec la statistique de Fermi-Dirac.

### V - 4.1.3. Comparaison avec la simulation numérique

On reporte sur la Fig. V-26a l'évolution de la barrière  $V_{b2}$  (côté CdTe) déterminée à partir de l'équation électrostatique semi-analytique (Eq. V.21) ainsi que celle déterminée avec l'équation électrostatique approchée (Eq. V.22) intitulée analytique 1 sur la Fig. V-26a. Ces barrières ont une signification seulement lorsque la tension appliquée est supérieure à  $V_{bi}$  (on passe alors à un alignement de type B). La barrière  $V_{b2}$  donnée par la courbe semi-analytique est nulle pour  $V = V_{bi}$  et augmente en fonction de la tension appliquée d'abord linéairement avec une pente de 1 puis avec une pente de 0,5 pour  $V > 0,62$  V. La courbe analytique 1 est une droite qui ajuste bien la courbe semi-analytique pour une tension appliquée supérieure à 0,62 V.

On reporte également l'évolution de la barrière  $V_{b1}$  (côté ZnO) sur la Fig. V-26a déterminée à partir du modèle semi-analytique. Cette barrière augmente faiblement pour  $V > 0,62$  V puis augmente avec une pente de 0,5. Ainsi, pour une tension appliquée supérieure à 0,62 V, la tension appliquée se répartit de manière égale entre les barrières  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  et la pente est de 0,5.

A l'aide du modèle développé précédemment, on calcule la densité de courant pour le modèle thermoïonique-diffusion (partie V - 4.1.2) avec un dopage de ZnO et de CdTe de  $10^{19}$  et  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ . Pour la densité de courant semi-analytique reportée sur la Fig. V-26b, on utilise  $J_n^A$  (Eq. V.18) dans la région 1 et  $J_n^B$  (Eq. V.19) dans la région 2 avec les valeurs de barrière déterminées par les équations électrostatiques semi-analytiques (Eq. V.21). La courbe JV calculée par Sentaurus avec la statistique de Boltzmann est aussi représentée sur la Fig. V-26b et montre un très bon accord avec notre modèle semi-analytique. Un très bon accord est également obtenu avec le coefficient d'idéalité déduit de ces courbes et représenté sur la Fig. V-26c.

Sur la Fig. V-26b, on reporte la densité de courant analytique 1, calculée avec  $J_n^B$  (Eq. V.19) pour une barrière  $V_{b2}$  déterminée par l'Eq. V.22 (courbe analytique 1 de la Fig. V-26a). On constate que cette courbe purement analytique ajuste très bien les courbes semi-analytique et numérique (Sentaurus). En effet, avant  $V = 0,2$  V, la barrière  $V_{b2}$  calculée à partir du modèle analytique 1 est négative : la densité de courant  $J_n^B$  se réduit alors à une densité de courant de diffusion. Au dessus de 0,2 V, la contribution du modèle thermoïonique est progressivement prise en compte car la barrière  $V_{b2}$  est positive puis domine pour  $V > 0,62$  V. Ainsi, cette formule purement analytique approche très bien la densité de courant de l'hétérojonction ZnO/CdTe, même si le facteur d'idéalité reporté sur la Fig. V-26c est légèrement différent pour des tensions comprises entre  $V_{bi}$  et 0,62 V.

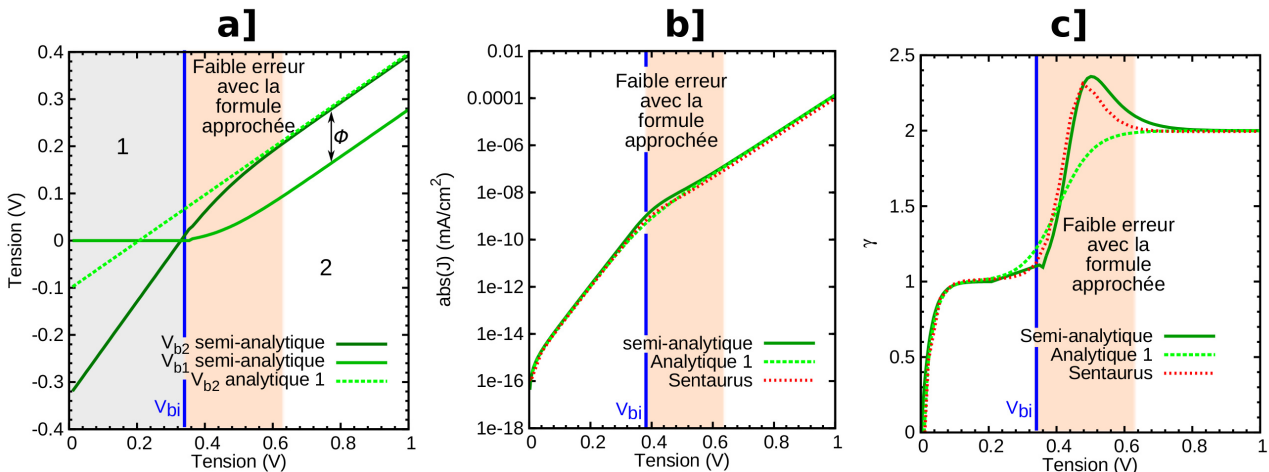


Fig. V-26 : Comparaison entre les modèles thermoïoniques de Sentaurus et notre modèle analytique. (a) barrières  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  obtenues avec l'équation électrostatique semi-analytique (Eq. V.21) ou l'équation électrostatique analytique 1 (Eq. V.22). (b) courbes JV et (c) facteur d'idéalité calculés pour le modèle semi-analytique (Eq. V.18 pour  $V < V_{bi}$  et Eq. V.19 avec la barrière  $V_{b2}$  calculée par l'équation électrostatique semi-analytique, sinon) ainsi que pour le modèle analytique 1 (Eq. V.19 avec la barrière calculée par l'équation électrostatique analytique 1).

En résumé, le modèle développé sur la base du modèle de Lundström permet de retrouver la densité de courant pour l'hétérojonction ZnO/CdTe déterminée par le logiciel Sentaurus. Dans la partie suivante, nous allons l'étendre au cas de la double jonction ZnO/CdTe/CuSCN.

## V - 4.2. Double hétérojonction

Comme nous l'avons vu dans la partie V - 3.3, la couche de CuSCN semble avoir un rôle dans le transport des charges de la structure. Dans cette partie, nous allons donc généraliser le modèle de Lundström à double hétérojonctions ZnO/CdTe/CuSCN. Le but de cette étude est de déterminer la valeur du facteur d'idéalité qui peut être obtenu avec une double hétérojonction.

### V - 4.2.1. Principe de calcul

Dans cette partie, on développe un modèle pour traiter la densité de courant d'électrons ou de trous dans une structure constituée de deux hétérojonctions en série présentant des alignements de type A avant  $V_{bi}$  et de type B après, comme le montre la Fig. V-27a-b. La tension appliquée sur la structure se répartit ainsi entre les deux jonctions. On note  $V^{(1)}$  et  $V^{(2)}$  les tensions appliquées respectivement sur l'hétérojonction 1 et 2 :

$$V = V^{(1)} + V^{(2)} \quad \text{Eq. V.24}$$

Les hétérojonctions étant en série, les densités de courant qui modélisent le « passage » de la barrière et la diffusion des porteurs minoritaires au niveau des jonction (1) (*i.e.*  $J_{n,p}^{(1)}$ ) et (2) (*i.e.*  $J_{n,p}^{(2)}$ ) sont égales :

$$J_{n,p}^{(1)} = J_{n,p}^{(2)} \quad \text{Eq. V.25}$$

De manière générale, on utilise l'algorithme de la Fig. V-27c pour résoudre le système que l'on détaille dans le cas spécifique de la densité de courant d'électrons. On prend comme condition initiale une tension  $V$  nulle. Les deux jonctions présentent alors des alignements de bande de conduction de type A. Avec la condition d'égalité des densités de courant des deux hétérojonctions  $J_n^{A(1)}$  et  $J_n^{A(2)}$  (Eq. V.18), il est possible de calculer  $V^{(1)}$  avec l'Eq. V.24. Une fois la tension  $V^{(1)}$  déterminée, la densité de courant est obtenue par  $J_n^{A(1)}$  (Eq. V.18). On change ensuite la valeur de la tension  $V$  appliquée et on recommence le même schéma.

Lorsque la tension appliquée sur la première hétérojonction  $V^{(1)}$  (resp. seconde hétérojonction  $V^{(2)}$ ) dépasse la tension  $V_{bi}^{(1)}$  (resp.  $V_{bi}^{(2)}$ ), l'alignement de bande de l'hétérojonction devient de type B. La densité de courant de cette hétérostructure est ainsi donnée par  $J_n^B$  (Eq. V.19) qui dépend de  $V_{b2}$ . Les barrières  $V_{b1}^{(1)}$  et  $V_{b2}^{(1)}$  (resp.  $V_{b1}^{(2)}$  et  $V_{b2}^{(2)}$ ) sont obtenues soit par la résolution semi-analytique (Eq. V.21), soit avec la solution analytique 1 (Eq. V.22).

Lorsque les alignements de bande de conduction des deux jonctions sont de type A (Fig. V-27a) ou de type B (Fig. V-27b), il est possible de déterminer l'expression du courant de manière totalement analytique (voir Annexe B).

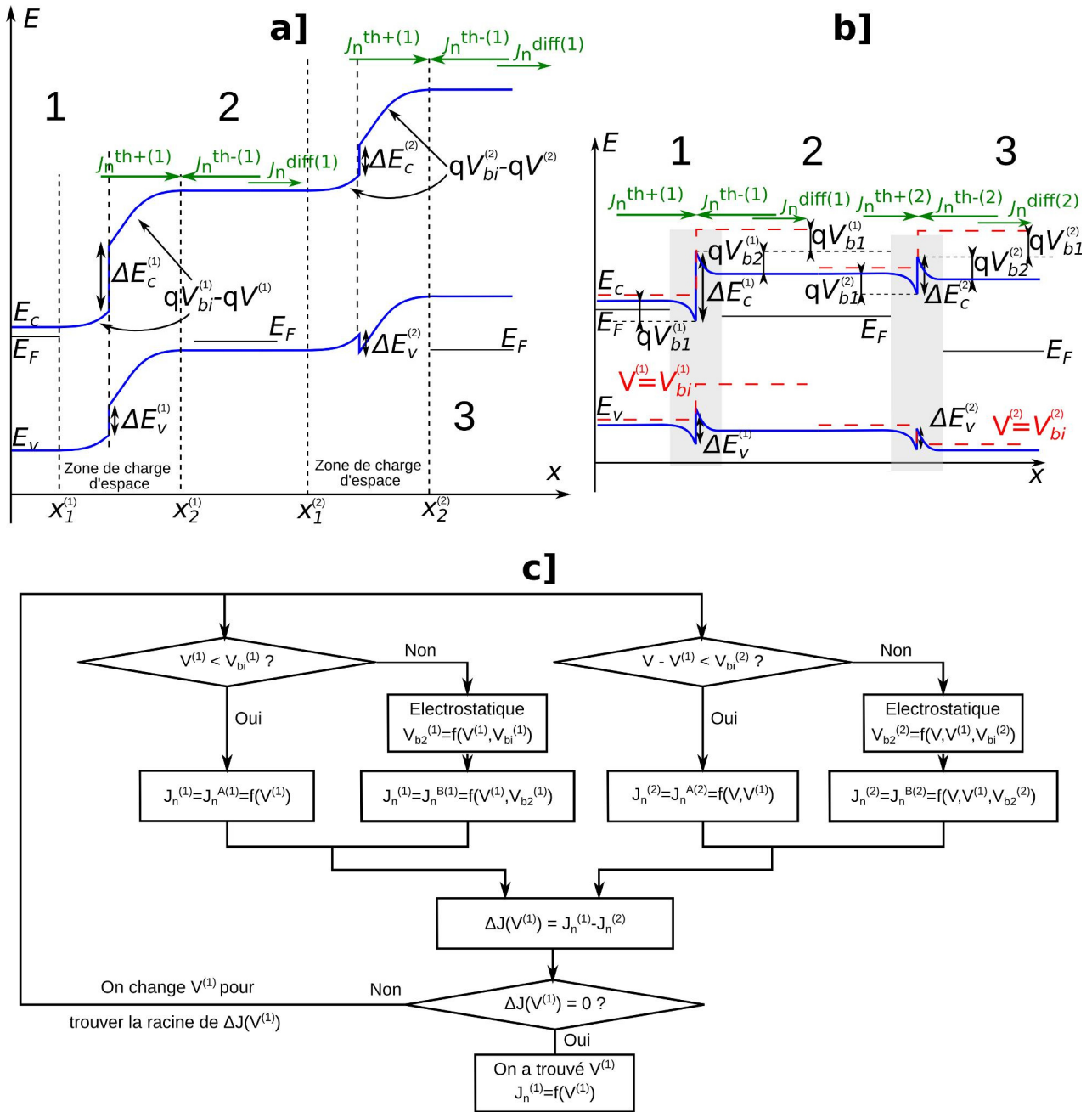


Fig. V-27 : Cas de deux hétérostructures en séries. Diagrammes de bande pour un alignement de bande de conduction de (a) type A et (b) type B. (c) algorithme utilisé pour résoudre le système pour la densité de courant d'électrons.

### V - 4.2.2. Modélisation de l'hétérostructure ZnO/CdTe/CuSCN

Dans cette partie, nous allons modéliser l'hétérostructure ZnO/CdTe/CuSCN. L'hétérojonction ZnO/CdTe (resp. CdTe/CuSCN) sera appelée par la suite hétérojonction (1) (resp. (2)) sur laquelle la tension  $V^{(1)}$  (resp.  $V^{(2)}$ ) est appliquée. Nous considérerons trois méthodes pour déterminer la densité de courant en effectuant des simplifications plus ou moins fortes :

1. La densité de courant calculée sans approximation avec l'algorithme présenté sur la Fig. V-27c.
2. La densité de courant analytique 1 déterminée à partir des équations  $J_n^B$  (Eq. V.19) de chaque hétérojonction où  $V_{b2}$  est obtenue par l'équation électrostatique analytique 1 (Eq. V.22). Notons que  $J_n^B$  donne une bonne approximation de la densité de courant de l'hétérojonction pour un

alignement de bande de type A lorsque la valeur de barrière est mathématiquement négative ou nulle, comme nous l'avons vu précédemment.

3. La densité de courant analytique 2, calculé à partir des formules de l'annexe B, est calculée lorsque les deux hétérojonctions présentent le même type d'alignement de bande de conduction de type A ou B.

On reporte Fig. V-28a, l'évolution des tensions  $V^{(1)}$  et  $V^{(2)}$  appliquées sur les hétérojonction (1) (*i.e.* ZnO/CdTe) et (2) (*i.e.* CdTe/CuSCN) ainsi que les barrières de part et d'autre des hétérojonction (1) (*i.e.*  $V_{b1}^{(1)}$ ,  $V_{b2}^{(1)}$ ) et (2) (*i.e.*  $V_{b1}^{(2)}$ ,  $V_{b2}^{(2)}$ ), calculées à l'aide de l'algorithme de la Fig. V-27c. L'évolution de ces tensions permet de mettre en évidence cinq régions pour la structure ZnO/CdTe/CuSCN (Fig. V-28) que nous allons détailler.

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée sur la structure, les deux hétérojonctions présentent un alignement de bande de conduction de type A, voir Fig. V-28d1. Dans la région 1 délimitée par une tension  $V$  appliquée sur la structure comprise entre 0 et  $V_{bi}^{(2)}$ , la tension  $V^{(2)}$  augmente comme  $V$  (*i.e.* pente d'environ 1), alors que la tension  $V^{(1)}$  augmente très faiblement. Le facteur d'idéalité reporté sur la Fig. V-28c vaut 1. Pour cette plage de tension, la tension appliquée est principalement répartie sur l'hétérojonction CdTe/CuSCN, car la barrière sur la bande de conduction entre le CdTe et le CuSCN ( $-\Delta E_c^{(1)} + V_{bi}^{(1)} = 1,88$  eV) est plus importante que celle entre le ZnO et le CdTe ( $-\Delta E_c^{(2)} + V_{bi}^{(2)} = 1,45$  eV) : la barrière entre le CdTe et le CuSCN limite donc le passage des électrons, elle doit être abaissée en premier.

Lorsque la tension appliquée  $V$  atteint  $V_{bi}^{(2)} = 0,31$  V, l'hétérojonction CdTe/CuSCN passe d'un alignement de bande de conduction de type A à un alignement de bande de type B qui est représenté sur la Fig. V-28d2. La tension appliquée se répartie alors sur les deux barrières  $V_{b1}^{(2)}$  et  $V_{b2}^{(2)}$  de part et d'autre de l'hétérojonction (Fig. V-28a). Etant donné que le CdTe est un semi-conducteur de type p, la charge côté CdTe est alors une charge de désertion : la barrière côté CdTe ( $V_{b1}^{(2)}$ ) augmente donc plus fortement avec la tension appliquée (avec une pente d'environ 1) alors que la barrière  $V_{b2}^{(2)}$  côté CuSCN augmente faiblement (région 2, Fig. V-28d). Une fois la couche désertée côté CdTe, la tension appliquée se répartit alors entre les deux barrières de part et d'autre de l'hétérojonction CdTe/CuSCN : les barrières  $V_{b1}^{(2)}$  et  $V_{b2}^{(2)}$  augmentent alors en fonction de la tension appliquée avec une pente de 0,5 (région 3, Fig. V-28a). Le facteur d'idéalité est donc de 2 (région 3, Fig. V-28c-d).

Lorsque la tension est encore augmentée (*i.e.*  $V > 2,2$  V), la densité de courant est limitée par la première hétérojonction (*i.e.* ZnO/CdTe). La tension appliquée se répartit alors au niveau de cette hétérojonction (polarisée avec une tension  $V^{(1)}$ ) et des deux barrières de l'hétérojonction CdTe/CuSCN : le facteur d'idéalité atteint la valeur de 3 dans la région 4 (voir Fig. V-28c). Les bandes de conduction et de valence sont alors décalées vers les basses énergies, comme on le représente schématiquement sur la Fig. V-28d4.

Lorsque la tension  $V^{(1)}$  appliquée sur l'hétérojonction ZnO/CdTe est supérieure à  $V_{bi}^{(1)} = 0,34$  V, le facteur d'idéalité atteint 4 dans la région 5 de la Fig. V-28 et la bande de conduction des deux hétérojonctions présentent un alignement de bande de type B (voir Fig. V-28d5).

Sur la Fig. V-28a, on reporte l'évolution des tensions  $V^{(1)}$ ,  $V^{(2)}$ ,  $V_{b1}^{(1)}$ ,  $V_{b2}^{(1)}$ ,  $V_{b1}^{(2)}$  et  $V_{b2}^{(2)}$  déterminées avec les solutions de l'équation analytique 1 pour les comparer avec la solution déterminée avec l'algorithme de la Fig. V-27c. On constate que les courbes présentent un très bon accord et que l'approximation faite mène à des petites erreurs uniquement dans les régions 1 et 2. Ainsi, la courbe analytique 1 dont l'expression est plus simple, permet de retrouver l'allure de la densité de courant donnée par l'algorithme, comme on peut le constater sur la Fig. V-28b. Cependant, au niveau des transitions entre les différentes régions et notamment pour l'accumulation de charges à l'interface ZnO/CdTe (*i.e.* transition entre les régions 4 et 5), le facteur d'idéalité reporté sur la Fig. V-28c, est légèrement différent. Cela montre que la variation du facteur d'idéalité au niveau de la transition entre les régions 4 et 5 de la Fig. V-28c provient d'un effet de charge à l'interface.



Pour finir, nous avons reporté sur la de la Fig. V-28b-c, la densité de courant analytiques 2 dans les régions 1, 2 (resp. 5) pour lesquelles l'alignement de bande de conduction des deux hétérojonctions sont de type A (resp. de type B). Elles suivent parfaitement les courbes obtenues avec l'algorithme de la Fig. V-27c.

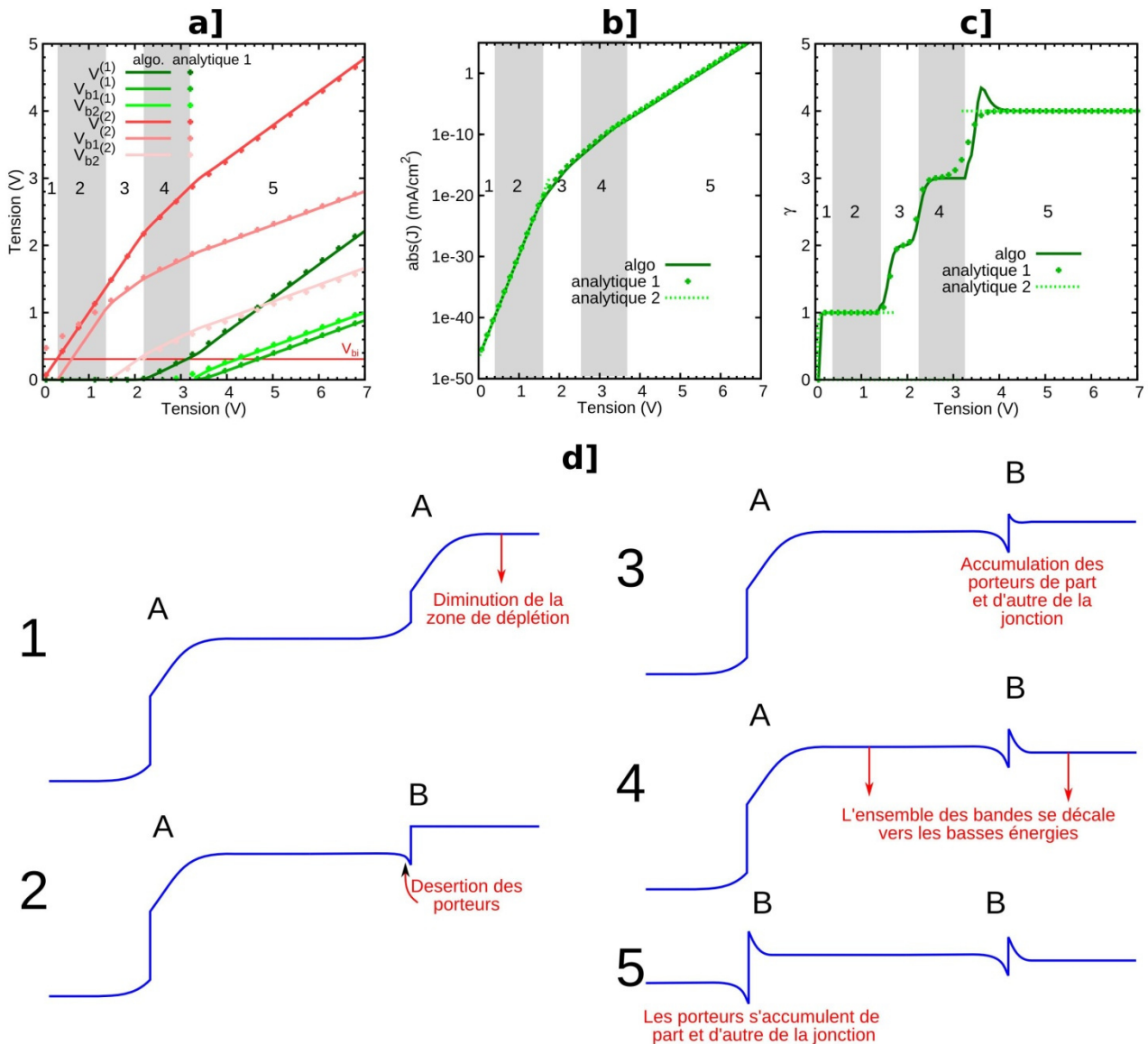


Fig. V-28 : (a) tensions au niveau des hétérojonctions pour la structure ZnO/CdTe/CuSCN. (b) densité de courant et (c) facteur d'idéalité en fonction de la tension. (d) diagramme de bande de conduction schématique correspondant aux différentes régions représentées sur la figure a. Sur les figures a à c, les courbes en points (analytique 1) correspondent aux valeurs déterminées en considérant la densité de courant  $J_n^B$  (Eq. V.19) et l'équation électrostatique analytique 1 (Eq. V.22). Les courbes en pointillés sur les figures b et c (analytique 2) correspondent aux formules complètement analytiques de l'annexe B.

Les différents cas considérés permettent bien de retrouver l'allure de la courbe obtenue avec l'algorithme de la Fig. V-27c. Le facteur d'idéalité augmente jusqu'à une valeur de 4 lorsque les deux hétérojonctions sont en régime d'accumulation. Notons également qu'un dépassement peut être obtenu au niveau des transitions entre les régions 4 et 5.

Des calculs équivalents pour la densité de courant de trous montrent qu'elle est négligeable devant celle des électrons, ce qui confirme que la densité de courant totale de la structure est celle montrée sur la Fig. V-28b.

En résumé, nous avons vu que le facteur d'idéalité était de 2 lorsqu'on considère l'hétérojonction ZnO/CdTe et qu'il pouvait atteindre une valeur de 4 pour une double hétérojonction avec des alignements de bande de type B. Ces valeurs se rapproche donc de la valeur expérimentale de 4 à 6 obtenue pour l'échantillon CSS 300 °C traité avec du CdCl<sub>2</sub> (voir Fig. V-9). La valeur de 6 obtenue expérimentalement suggère des mécanismes de recombinaison ou qu'une troisième hétérojonction limiterait le transport des porteurs.

En se basant sur nos modélisations (Fig. V-28), il semble que les paliers sur le facteur d'idéalité (*i.e.* régions) soient principalement dépendants des phénomènes d'accumulation de porteurs au niveau des hétérojonctions (régions 2 et 3) ainsi que de la diminution de la barrière dans le régime de déplétion (régions 1 et 4). Or, expérimentalement, ces paliers ne sont pas observés. Ainsi, la réduction de ces plages de tension devra être analysée plus finement au cours de travaux ultérieurs.

### V - 4.3. Conclusion sur la modélisation analytique

Grâce à un modèle analytique basé sur le modèle thermoionique-diffusion, nous avons pu expliquer l'origine du facteur d'idéalité de 4 à 6 obtenu expérimentalement pour l'échantillon CSS 300 °C traité avec une solution de CdCl<sub>2</sub>. Ce facteur d'idéalité atteint 6 pour l'échantillon CSS 300 °C, ce qui suggère des mécanismes de recombinaison ou la limitation de la densité de courant par d'autres interfaces. Afin de mettre en évidence la variation de la densité de courant de saturation avec la température dans le cas de la double hétérojonction, il sera nécessaire d'inclure les aspects de recombinaison par effet tunnel assisté par pièges dans notre modèle analytique. Cela permettra une meilleure compréhension des mécanismes de transport sous obscurité. Des modélisations de la double hétérojonction sous lumière devront également être effectuées pour mettre en évidence l'effet du contact de CuSCN sur les performances des cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouvert de CdTe. Pour finir cette étude, nous simulons un réseau de ZnO/CdTe (sans CuSCN) que nous comparons avec une structure planaire ayant obtenu des rendements expérimentaux prometteurs.

## V - 5. Prédiction du rendement théorique

### V - 5.1. Cas du ZnO/CdTe

Dans cette partie, on cherche à calculer le rendement des réseaux de nanofils ZnO/CdTe sans contact de CuSCN (voir Fig. V-29) : le contact est donc supposé idéal. Le rendement du réseau de nanofils est comparé à celui obtenu sur une structure planaire de la littérature qui a obtenu un rendement record de 12 % [Panthani14].

Pour prendre en compte les aspects optiques (*i.e.* diffraction et mode guidés), on réalise des simulations avec le logiciel RCWA. On en extrait le taux de génération monochromatique (Eq. III-115) que l'on pondère avec le spectre solaire AM1.5G pour l'intégrer en longueur d'onde. On obtient ainsi le taux de génération polychromatique :

$$G(r, z) = \int_{\lambda} G(r, z, \lambda) \frac{I_{AM1.5G}(\lambda)}{I_{inc}} d\lambda \quad \text{Eq. V.26}$$

Avec  $G(r, z, \lambda)$  le taux de génération monochromatique,  $I_{AM1.5G}$  le spectre solaire et  $I_{inc}$  la puissance incidente.

On effectue finalement des simulations électriques avec Sentaurus dans lesquelles le taux de génération polychromatique est pris en compte au niveau de l'équation de continuité (Eq. V.8) dans une simulation exploitant la symétrie de rotation (Fig. V-29b). Les mécanismes de transports utilisés sont ceux qui ont été mis en évidence précédemment (*i.e.* mécanisme de tunnel assisté par piège).

Lors de tests préliminaires, plusieurs paramètres ont été étudiés comme l'influence de la durée de vie dans le CdTe ou le dopage du ZnO et du CdTe. Ces tests ont montré que la durée de vie du CdTe avait un faible effet sur les performances des cellules solaires ETA puisque le  $V_{oc}$  augmentait de 0,45 à 0,54 lorsque la durée de vie augmentait de 0,05 ns à 0,35 ns, faisant ainsi augmenter le rendement d'un pourcent. Ces tests préliminaires ont également montré que les dopages du ZnO et du CdTe avaient une forte influence sur les caractéristiques électriques des cellules solaires. C'est pourquoi nous présentons l'effet du dopage sur les

performances des cellules solaires à base de nanofils (*i.e.*  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ) sur la Fig. V-29. A titre de comparaison, nous reportons également les performances de cellules solaires correspondant à la structure de Panthani *et al* [Panthani14] simulée avec la même méthodologie sur la Fig. V-30. Cette structure planaire utilise un plus grand volume de CdTe : son épaisseur est de 600 nm alors que la hauteur équivalente (voir IV-5) de CdTe pour le réseau de nanofils est de 218 nm.

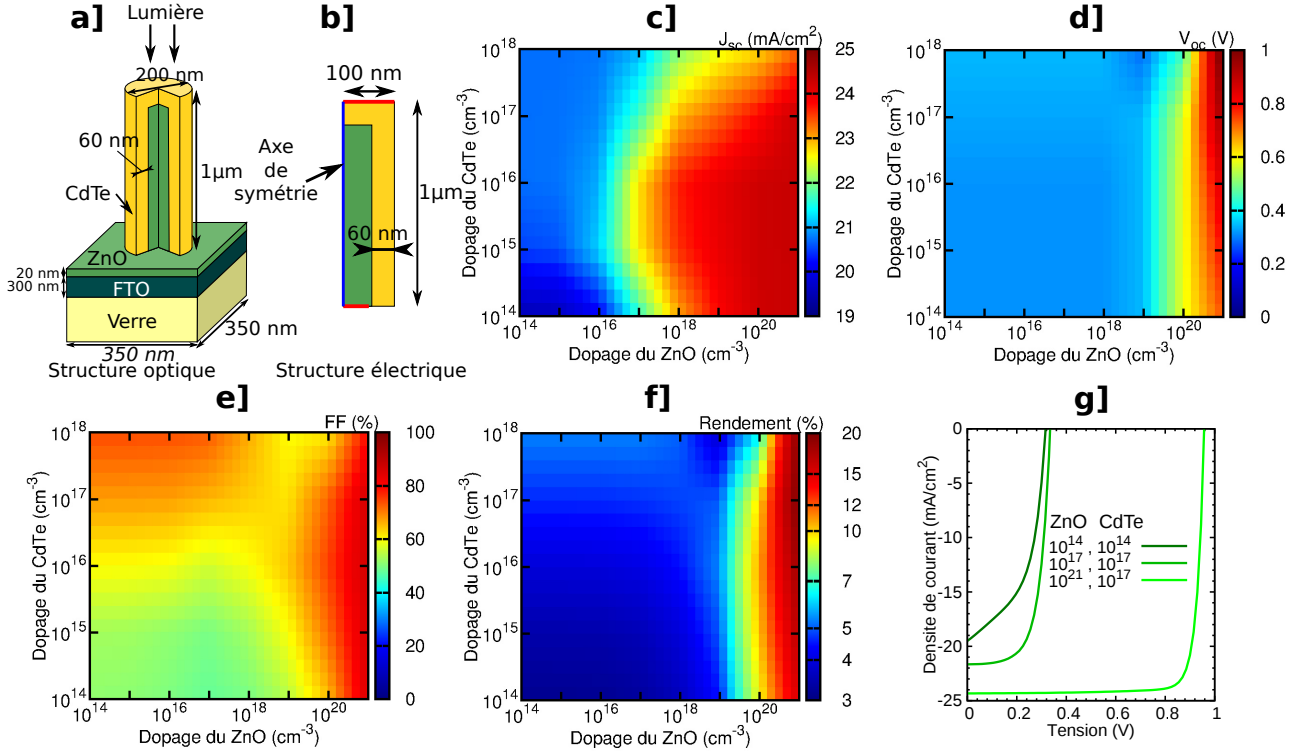


Fig. V-29 : Simulation du rendement en fonction du dopage du ZnO et du CdTe pour le réseau de nanofils (a-b) Structures simulées et cartographie de (c)  $J_{sc}$  (d)  $V_{oc}$  (e)  $FF$ , (f) rendement en fonction du dopage du ZnO et du CdTe. (g) Illustration de courbes JV sous éclairage.

La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) est nettement améliorée lorsque le dopage du CdTe est faible et le dopage du ZnO élevé pour les structures à base de nanofils et planaires (Fig. V-29c et Fig. V-30c). Un  $J_{sc}$  de 21 mA/cm<sup>2</sup> (structure planaire) ou de 24,32 mA/cm<sup>2</sup> (nanofils) est ainsi obtenu pour des dopages de ZnO et de CdTe de 10<sup>21</sup> et de 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup>. Dans le cas de la structure planaire, cette valeur correspond à 80 % de la densité de courant photogénéré calculée par RCWA (*i.e.*  $J_{ph} = 26$  mA/cm<sup>2</sup>) contre 96 % (*i.e.*  $J_{ph} = 25,46$  mA/cm<sup>2</sup>) pour le réseau de nanofils. Notons que contrairement au cas planaire, la variation du  $J_{sc}$  avec le dopage est plus faible dans le cas du réseau de nanofils, ce qui montre l'efficacité de collecte des porteurs de charges des nanofils.

Pour les deux structures étudiées, la tension de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ) augmente lorsque le dopage des semi-conducteurs est très important (*i.e.* supérieur à 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>). En effet, le  $V_{bi}$  qui correspond au  $V_{oc}$  idéal dans le cas d'une simple hétérojonction augmente avec le dopage des matériaux (Eq. V.27). Par exemple, pour un dopage de ZnO de 10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup> et de CdTe de 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, on obtient une valeur de  $V_{oc}$  d'environ 1 V pour les structures planaires ou à nanofils.

$$V_{bi} = \frac{k_B T}{2q} \ln \left( \frac{N_v^n N_c^p}{N_c^n N_v^p} \right) + \frac{k_B T}{2q} \ln \left( \frac{n_0^n p_0^p}{n_0^p p_0^n} \right) + \frac{\Delta E_c - \Delta E_v}{2} \quad \text{Eq. V.27}$$

Comme le  $J_{sc}$  diminue lorsque le dopage du CdTe augmente dans le cas de la structure planaire, le rendement de conversion maximum de 12 % est obtenu pour un dopage de ZnO et de CdTe de 10<sup>19</sup> et 10<sup>14</sup> cm<sup>-3</sup> respectivement (voir Tab. V-6). Ce résultat est compatible avec les données reportées dans la littérature d'Aranovich *et al* [Aranovich80] qui ont obtenu un rendement de 9,2 % avec un dopage de ZnO très élevé de 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. De plus, un rendement de 12 % a été récemment obtenu par Panthani *et al* pour

une structure similaire en géométrie [Panthani14].

Dans le cas des réseaux de nanofils, le  $J_{sc}$  reste grand lorsque le dopage de CdTe augmente. Ainsi, le rendement maximum de 20 % est obtenu pour un dopage de ZnO et de CdTe de  $10^{21}$  et  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (Tab. V-6).

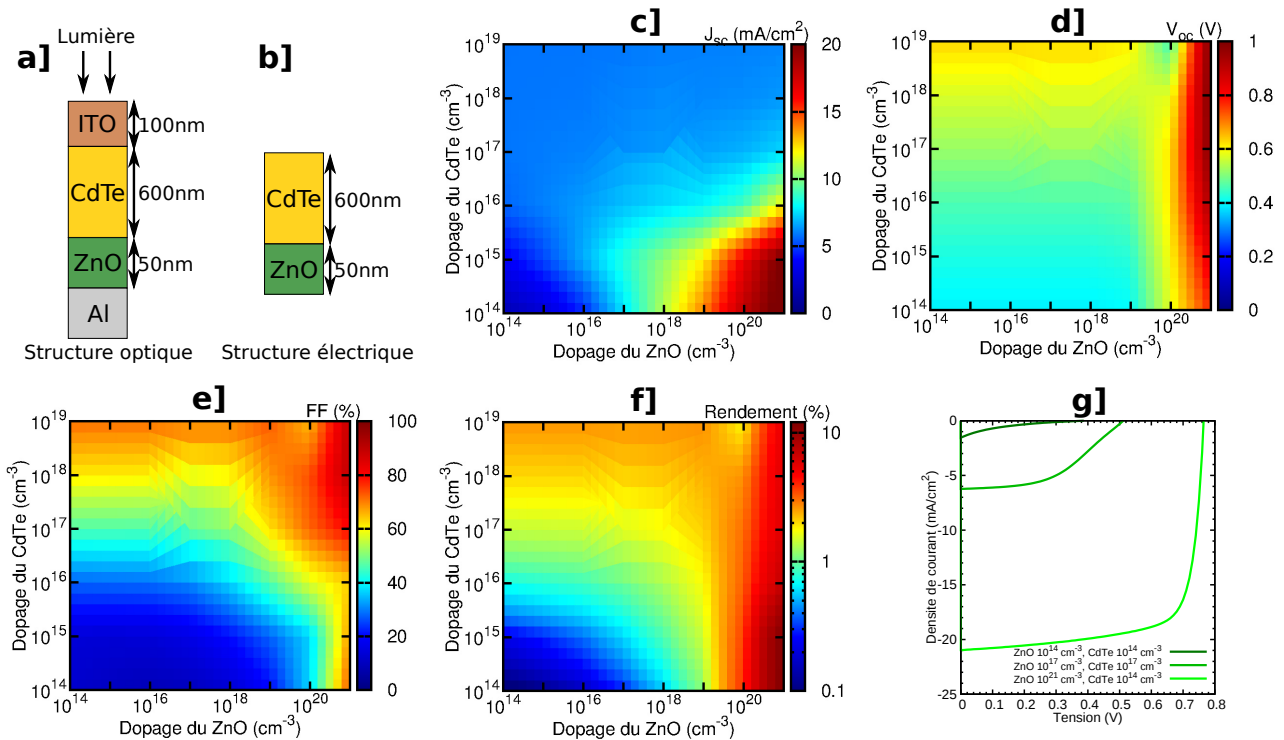


Fig. V-30 : Simulation du rendement en fonction du dopage du ZnO et du CdTe pour une structure planaire. (a-b) Structures simulées et cartographie de (c)  $J_{sc}$  (d)  $V_{oc}$  (e) FF, (f) rendement en fonction du dopage du ZnO et du CdTe. (g) Illustration de courbes JV sous éclairage.

Structure	$N_D^{ZnO}$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_A^{CdTe}$ (cm <sup>-3</sup> )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
Planaire	$10^{21}$	$10^{14}$	20,97	0,77	73,8	11,92
nanofils	$10^{21}$	$10^{17}$	24,33	0,945	86,6	19,92

Tab. V-6 : Rendements maximums simulés pour l'hétérojonction ZnO/CdTe.

Les performances expérimentales des cellules solaires ETA à base de nanofils sont bien moins bonnes que celle obtenues par simulations et ce même pour de faibles dopages. Le  $J_{sc}$  simulé est toujours élevé (*i.e.* supérieur à 19 mA/cm<sup>2</sup> alors que la valeur expérimentale est très faible (0,1 à 0,5 mA/cm<sup>2</sup>). Cette différence provient probablement de recombinaison à l'interface entre le ZnO et le CdTe. Le  $V_{oc}$  expérimental est aussi très faible (*i.e.* inférieur à 0,096 V) alors qu'il est toujours supérieur à 0,3 V dans le cas des simulations. Ainsi, le rendement expérimental est très faible (*i.e.* est de 10<sup>-2</sup> %) en contraste avec le rendement simulé qui est toujours supérieur à 3 %.

## V - 6. Critères pour obtenir des cellules solaires ETA de bonne qualité

Au vu des études réalisées dans cette thèse, nous listons les critères requis pour obtenir des cellules solaires ETA performantes :

- Il faut que les couches d'absorbeur et de CuSCN soient parfaitement conformes sur les nanofils de ZnO pour que la lumière absorbée soit efficacement collectée. De plus, afin d'améliorer l'absorption, le réseau de nanofils doit être éclairé par le dessus des nanofils (voir chapitre IV). Ces considérations optiques permettraient d'obtenir une meilleure densité de courant de court-circuit.

- Il faut qu'il y ait peu de centres de recombinaison en surface et en volume afin de que la collecte des charges photogénérées soit plus efficace. Cela devrait permettre d'augmenter les valeurs expérimentales de  $J_{sc}$ .
- Un alignement de bande entre l'absorbeur et le CuSCN de type A devrait permettre une meilleure collecte de charge photogénéré, ce qui améliorerait le  $J_{sc}$ .
- Il faut que le dopage du ZnO soit relativement élevé afin d'augmenter le  $V_{oc}$  et le  $FF$ .
- Il est, de plus, préférable que les discontinuité de bande de valence  $\Delta E_v$  et de conduction  $-\Delta E_c$  soient les plus faibles possibles pour avoir un  $V_{oc}$  élevé (voir Eq. V.27).

Les critères ainsi énoncés devront être analysés expérimentalement afin de déterminer ceux qui limitent actuellement les performances des cellules solaires ETA de ZnO/CdTe réalisées.

## V - 7. Cas d'autres absorbeurs associés à ZnO

Dans cette partie, on cherche à déterminer les absorbeurs qui présentent des alignements de bande permettant de satisfaire les critères de la partie précédente. L'alignement de bande entre l'absorbeur ainsi qu'entre l'absorbeur et le CuSCN dépendent des valeurs d'affinité électronique et de bande d'énergie interdite. Pour déterminer les absorbeurs les plus prometteurs, on considèrera que les affinités électroniques et les bandes d'énergie interdite du ZnO et du CuSCN sont égales aux valeurs reportées dans les Tab. V-4 et Tab. V-5.

Les affinités électroniques dépendent de la structure cristallographique et varient d'une source à l'autre. On reporte donc sur la Fig. V-31a une plage de valeurs pour les affinités électroniques des principaux absorbeurs associés au ZnO. Grâce à ces valeurs d'affinité électronique et aux valeurs de bande d'énergie interdite des semi-conducteurs, on calcule les discontinuités des bandes de valence  $\Delta E_v = E_{G1} - E_{G2} - \Delta E_c$  et de conduction  $\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1$  entre les absorbeurs et le ZnO que l'on reporte sur la Fig. V-31b-c.

La discontinuité de bande  $\Delta E_v$  est positive pour tous les absorbeurs considérés : la discontinuité de la bande de valence entre le ZnO et l'absorbeur sera, comme dans le cas du CdTe, de type A. La barrière  $\Delta E_c$  est en général négative pour l'ensemble des absorbeurs, ainsi l'alignement de bande de conduction entre le ZnO et l'absorbeur sera de type A. Notons que dans le cas du CdS ou du CdSe, il est possible que l'alignement de bande soit de type B, ce qui ne devrait pas limiter la séparation des porteurs : la barrière est petite devant  $V_{bi}$  (Fig. V-31d).

Le  $V_{bi}$  (ou  $V_{oc}$  idéal) a également été calculé avec l'Eq. V.27 pour un dopage de ZnO et de CdTe de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  sur la Fig. V-31d. Plus il est élevé et plus la cellule solaire pourra être efficace. Ainsi, pour le CdS et le CdSe, les valeurs sont plus importantes (de 0,8 V à 2,5 V) que celles du CdTe et du ZnTe (de 0,1 V à 1,2 V).

Pour finir, la discontinuité de la bande de valence entre l'absorbeur et le CuSCN ( $\Delta E_v$ , Fig. V-31e) doit être négative pour former un alignement de bande de type A permettant d'efficacement collecter les charges. D'après la Fig. V-31, il est possible que l'alignement de bande d'énergie ne soit pas idéal pour le CdTe ou le ZnTe alors qu'il l'est pour le CdS et le CdSe.

Ces données semblent indiquer que le CdS et le CdSe sont des absorbeurs bien adaptés au ZnO puisqu'ils permettent d'avoir un fort  $V_{bi}$  qui se traduit par un plus fort  $V_{oc}$  ainsi qu'un alignement de bande avec le CuSCN permettant d'efficacement collecter les charges photogénérés. En conséquence le CdSe a déjà obtenu de bons rendements expérimentaux atteignant 3,2 % [Lévy-Clément13].

Pour les autres absorbeurs, comme le CdTe ou le ZnTe, il est possible que l'alignement de bande entre l'absorbeur et le CuSCN limite la collecte des charges photogénérées. De plus amples études devront être réalisées pour vérifier si les critères énoncés précédemment sont satisfaits par nos cellules solaires.

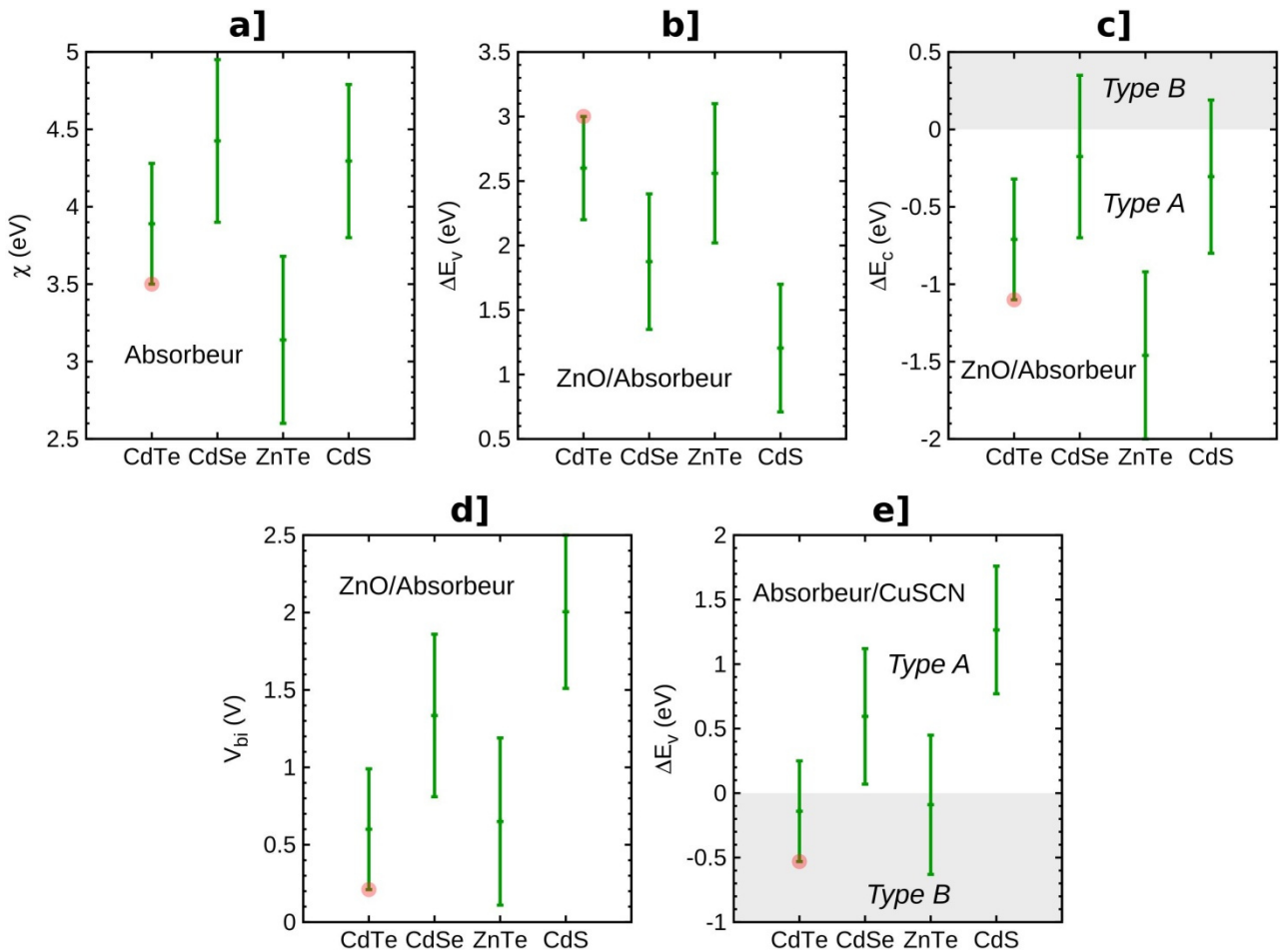


Fig. V-31 : Alignement de bande entre le ZnO et l'absorbeur ou entre l'absorbeur et le CuSCN. (a) affinités électroniques reportées dans littérature [Walle03; Adachi05]. Barrières (b) sur la bande de valence, (c) sur la bande de conduction entre le ZnO et l'absorbeur. (d)  $V_{bi}$  calculé pour un dopage de ZnO et de CdTe de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et (e) barrière entre l'absorbeur et le CuSCN sur la bande de valence. Les points roses correspondent aux valeurs utilisées dans ce chapitre.

## V - 8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord caractérisé les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe dont les étapes de fabrications ont été détaillées au chapitre II. Ces cellules solaires fonctionnent puisqu'un effet photovoltaïque a été observé. Cependant, les rendements de conversion extraits sont relativement faibles ( $\sim 10^{-2} \%$ ). Pour déterminer l'origine de ces faibles rendements, nous avons étudié les cellules solaires sous obscurité et montré que les densités de courant étaient élevées avec un facteur d'idéalité de 4 à 6 pour l'échantillon CSS.

Les modélisations numériques de l'hétérojonction ZnO/CdTe ont permis de mettre en évidence que ces fortes valeurs de densité de courant provenait très probablement d'effet tunnel assisté par pièges puisque les variations de la densité de courant de saturation avec la température sont comparables entre les mesures expérimentales et les simulations numériques. Nous avons aussi vu qu'en jouant sur le niveau du piège et la masse tunnel, il était possible d'ajuster les courbes expérimentales avec la courbe simulée en régime de polarisation inverse. Cependant, pour une polarisation directe, les courbes simulées et expérimentales ne sont pas bien ajustées à cause de valeurs des différences de facteur d'idéalité.

Les modélisations analytiques portant sur la double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN ont permis d'obtenir un facteur d'idéalité jusqu'à 4, permettant ainsi de nous rapprocher des valeurs expérimentales de 4 à 6 obtenues pour l'échantillon CSS.

Pour finir, nous avons effectué des simulations optoélectroniques pour déterminer le rendement maximum que l'on pouvait obtenir avec des cellules solaires ZnO/CdTe. Des valeurs de 12 % et de 20 % ont été reportées pour les réseaux de nanofils ou pour des structures planaires avec de fort dopage de ZnO.

Une discussion a finalement été réalisée sur différents absorbeur et a montré que le CdSe ou le CdS ont très probablement un alignement de bande favorable avec le CuSCN, ce qui explique en partie, les bons rendements expérimentaux déjà obtenus pour ces structures. Cependant, il semblerait que l'alignement de bande entre le CdTe et le CuSCN ne soit pas optimum ce qui limiterait le rendement. Le rendement de conversion expérimental est également probablement faible à cause de recombinaisons en volume et à l'interface entre le ZnO et le CdTe ainsi qu'à cause des faibles valeurs de dopages des couches.







# Conclusion et perspectives

---

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les travaux réalisés durant cette thèse menée à l'IMEP-LAHC et au LMGP et portant sur l'étude optique et électrique des cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts d'absorbeurs ultra-fins efficaces, comme le CdTe.

Dans le premier chapitre, nous avons abordé la photogénération et la collecte des porteurs de charge dans les cellules solaires photovoltaïques à homojonction et à hétérojonction. Puis, nous avons évoqué les principes des différentes générations de cellules solaires avant de développer, plus spécifiquement, les cellules solaires de troisième génération à base de nanofils. Deux configurations ont été détaillées plus particulièrement de part leurs atouts importants: les cellules solaires à base de c-Si/a-Si ou ZnO/absorbeur. L'intérêt de ces cellules solaires réside principalement en la diminution de la quantité de matière visant à diminuer leur coût de fabrication. Les cellules solaires ETA à base de nanofils ont ensuite été présentées et le rôle de chacune des couches les constituant a été décrit. Une étude bibliographique a montré que ces cellules solaires étaient prometteuses et affichaient déjà des rendements de l'ordre de 10 % pour les cellules solaires en c-Si/a-Si et de 5 % pour les cellules solaires en ZnO/CdSe. Ces rendements, bien que prometteurs, restent toutefois encore faibles en vue d'une application industrielle. Nous avons donc, dans cette thèse, cherché à dimensionner et optimiser à la fois optiquement et électriquement les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO/CdTe.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les techniques d'élaboration de chacune des couches permettant de fabriquer les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts par une couche de CdTe. Deux techniques d'élaboration ont été utilisées pour la fabrication de la couche d'amorce nécessaire à la nucléation épitaxiale des nanofils de ZnO : le trempage et l'ALD. Pour l'ensemble des couches d'amorce polycristallines déposées par trempage ou ALD, la structure de type wurtzite est principalement texturée selon l'axe c du polycristal.

Les nanofils de ZnO ont ensuite été élaborés sur ces couches d'amorce par une technique de croissance en bain chimique. Finalement, une couche absorbante en CdTe a été déposée par la technique de sublimation en espace proche puis traitée par un traitement de type CdCl<sub>2</sub> (*i.e.*, recuit thermique). Les études structurales ont montré que ce traitement permet d'augmenter la cristallinité de la couche, de passiver les joints de grains et de la doper par inclusion d'atomes de chlore. La couche de CdTe ainsi déposée est polycristalline avec une épaisseur d'environ 60 à 80 nm alors que le diamètre total incluant les nanofils de ZnO et la coquille de CdTe est d'en moyenne 200 à 240 nm pour une période de réseau de nanofils d'environ 360 nm. Une couche de CuSCN d'une épaisseur de plusieurs microns a enfin été déposée par imprégnation sur le réseau de nanofils de ZnO recouverts de CdTe afin de prendre le contact de type p sur la structure. Cette couche de contact a été complétée par le dépôt d'une fine couche d'or sur le dessus de l'échantillon.

Le troisième chapitre traite des méthodes numériques de simulation optique. L'ensemble des méthodes usuellement utilisées pour simuler des réseaux de nanofils (*i.e.* FDTD, FEM, TMM et RCWA) a d'abord été décrit puis nous nous sommes rapidement focalisés sur les méthodes TMM et RCWA qui sont mieux adaptées à la résolution des équations de Maxwell dans les structures périodiques. Dans le cadre de ces méthodes, les modes optiques propres de chaque section (*i.e.* couche constituant la structure) sont tout d'abord déterminés. Plusieurs types de modes existent dans ce type d'hétérostructures, à savoir des modes guidés dans les nanofils, des modes rayonnés à l'extérieur des nanofils ainsi que des modes évanescents. Ces derniers ne contribuent pas à l'absorption de la structure, car ils ne sont pas efficacement excités par l'onde plane en incidence normale considérée. Une fois les modes optiques de chaque section déterminés, les sections sont assemblées et la propagation de la lumière dans la structure est calculée de manière globale. L'absorption de la lumière par les réseaux de nanofils est ensuite déterminée de deux façons : à l'aide du taux de génération pour obtenir l'absorption dans une partie de la structure ou dans l'ensemble de la structure avec le vecteur de Poynting.

Dans le quatrième chapitre, le logiciel de RCWA développé à l'IMEP-LAHC a été mis à profit pour optimiser les dimensions des cellules solaires à base de ZnO/absorbeur en termes de hauteur, diamètre et période du réseau de nanofils, d'épaisseurs d'absorbeur, et de CuSCN. Une hauteur optimale de 1 à 3  $\mu\text{m}$  ainsi qu'une épaisseur d'absorbeur optimale de 40 à 60 nm ont été déterminées et correspondent à des structures expérimentalement réalisables et qui absorbent efficacement la lumière. Plus important encore, nous avons également montré que le diamètre optimum était de 200 nm pour les cellules solaires constituées d'un absorbeur ayant une énergie de bande interdite inférieure à 2 eV et de 150 nm dans les autres cas. Ce diamètre optimum permet d'obtenir un mode guidé absorbant efficacement la lumière aux hautes longueurs d'onde. La période optimale d'environ 300 à 400 nm permet de bénéficier de bonnes propriétés de diffraction qui se traduisent par un bon couplage de la lumière incidente sur des modes rayonnés de la structure.

Nous avons également montré que les cellules solaires ETA à base de nanofils devaient être éclairées par le dessus des nanofils pour bénéficier de bonnes propriétés antireflet qui dépendent essentiellement de la première couche contenant le chapeau du nanofil. Afin de conserver ces propriétés antireflets, la couche de CuSCN doit être conforme et ne pas remplir totalement l'espace entre les nanofils. Les propriétés antireflets des réseaux de nanofils permettent d'expliquer les valeurs minimales de 1,36 pour le facteur d'amélioration qui caractérise l'amélioration de l'absorption du réseau de nanofils par rapport à une structure planaire possédant la même quantité de matériau. Ce facteur d'amélioration peut atteindre la valeur de 1,79 grâce à l'absorption efficace du mode clé guidé et des propriétés de diffraction du réseau de nanofils pour des hauteurs de nanofils de 1  $\mu\text{m}$ . Lorsque les propriétés des modes optiques sont perdues, par exemple en éclairant la structure par le substrat de verre ou en déposant une couche épaisse de CuSCN remplissant tout l'espace entre les nanofils, les dimensions optimales coïncident avec un grand volume de matière absorbante.

Nous avons également vu que les nanofils arrangés en réseau carré absorbent mieux la lumière qu'en réseaux triangulaire ou hexagonal, car une plus petite quantité de matière est utilisée pour une meilleure absorption (arrangement hexagonal) ou une absorption équivalente (arrangement triangulaire). Finalement, en augmentant la réflectivité du substrat, il est possible d'intensifier les résonances longitudinales (aller-retour de la lumière dans les nanofils) et, ainsi, augmenter l'absorption dans les réseaux de nanofils.

Dans le dernier chapitre nous avons caractérisé électriquement les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe. Ces cellules solaires fonctionnent avec des rendements de conversion relativement faibles d'environ 0,01 %. Pour déterminer l'origine de ces faibles rendements, nous avons étudié, sous obscurité, les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension appliquée et montré qu'elles sont élevées avec un facteur d'idéalité de 4 à 6. Des modélisations numériques de l'hétérojonction ZnO/CdTe ont ensuite été réalisées afin d'analyser les valeurs mesurées. Celles-ci ont ainsi permis de mettre en évidence que les fortes valeurs de densité de courant proviennent très probablement de mécanismes de transport par effet tunnel assisté par pièges. En effet, les variations de la densité de courant de saturation de la diode avec la température sont comparables pour les mesures expérimentales et les simulations numériques. Nous avons aussi montré qu'en modifiant les paramètres de la simulation et, en particulier, le niveau du piège et la masse tunnel, il est possible d'ajuster les courbes expérimentales avec la courbe simulée en régime de polarisation inverse. Cependant, en polarisation directe, les courbes simulées et expérimentales sont difficilement ajustables, les facteurs d'idéalité extraits dans chaque cas étant très différents. Des modélisations analytiques portant sur la double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN nous ont finalement permis d'obtenir un facteur d'idéalité de 4, permettant ainsi de nous rapprocher des valeurs expérimentales.

Pour finir, des simulations optoélectroniques ont été réalisées pour déterminer le rendement maximum que l'on pouvait obtenir avec des cellules solaires ZnO/CdTe. Des valeurs de 12 % et de 20 % ont été reportées pour, respectivement, des structures planaires et pour les réseaux de nanofils avec de forts dopages de ZnO. Enfin, l'utilisation d'autres absorbeurs a été discutée.

Il ressort de cette dernière étude, que les rendements élevés rapportés dans la littérature pour les absorbeurs en CdSe proviennent, en partie, d'alignements de bandes d'énergie avec le CuSCN plus adaptés. En ce qui concerne le CdTe, il semblerait que son alignement de bande avec le CuSCN ne soit pas optimum ce qui serait une des raisons de l'origine des faibles rendements mesurés. D'autres raisons pourraient être la

recombinaison des porteurs de charges photogénérés en volume et/ou à l'interface entre le ZnO et le CdTe ainsi que les faibles dopages des couches semi-conductrices.

Les perspectives de cette thèse peuvent être découpées en trois thématiques principales : optique, électronique et matériaux.

Une nouvelle évolution du logiciel de simulation RCWA reste encore possible et permettrait de pouvoir simuler les réseaux de nanofils avec un angle d'incidence variable de la lumière. Cette évolution pourrait également permettre d'obtenir une idée plus précise de l'influence de la désorientation des nanofils sur leur absorption. En effet, changer l'angle de la lumière incidente ou l'angle d'inclinaison de l'ensemble des nanofils est équivalent dans le cas d'un réseau de nanofils sans substrat.

Des cellules solaires avec des nanofils parfaitement ordonnés en réseau carré sont actuellement en cours de développements au LMGP et la faisabilité a récemment été montrée de manière localisée par des techniques de lithographie assistée par faisceau d'électrons. Leur développement ultérieur sur des surfaces de plusieurs millimètres carrés constituerait un défi technologique qui permettrait d'obtenir des dispositifs morphologiquement contrôlés. Les mesures de réflectance et de transmittance sur de telles structures permettraient une validation expérimentale des modes optiques rapportés dans ce manuscrit.

Afin de valider les modélisations électriques développées dans cette thèse, la réalisation de dispositifs de tests planaires ZnO/CdTe serait une voie intéressante même si la qualité électrique des matériaux peut être différente selon les techniques de dépôt utilisées.

Par exemple, des dispositifs de tests planaires permettraient de tester l'effet du contact en CuSCN sur le facteur d'idéalité sous obscurité ou sur la collecte des charges photogénérés sous éclairage. Pour cela, on pourrait utiliser des dispositifs constitués de couches épaisses de CdTe sur lesquelles, il est possible de prendre le contact en sur-dopant le CdTe et en déposant une couche de métal. Les caractéristiques électriques de ces dispositifs pourraient alors être comparées avec celles de dispositifs planaires dont le contact est pris par une couche de CuSCN.

De plus, le contrôle du dopage des couches planaires est plus facile que pour des structures à base de nanofils. Les cellules solaires planaires pourraient ainsi être utilisées pour vérifier expérimentalement qu'un dopage du ZnO élevé est nécessaire pour l'obtention de rendements élevés. Finalement, une étude de capacité en fonction de la tension pourrait être menée pour caractériser les défauts présents à l'interface entre le ZnO et le CdTe.

Une compréhension poussée des mécanismes de transport dans les cellules solaires planaires devra être associée aux développements de modèles électriques. Ainsi, il serait intéressant d'ajouter aux modèles analytiques développés dans cette thèse un terme de recombinaison tunnel assisté par pièges.

Si les études planaires confirment expérimentalement l'intérêt du dopage des couches pour des rendements efficaces, il serait alors intéressant de doper les matériaux constituant les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO/CdTe. Ainsi, le dopage des couches d'amorce en ZnO réalisées par ALD pourrait être obtenu en ajoutant un précurseur gazeux d'aluminium lors du dépôt. En revanche, le dopage contrôlé des couches d'amorce et surtout des nanofils en phase liquide constitue un défi qui s'ajoute à celui de leur caractérisation.

Les développements préliminaires de coquilles absorbantes en CdTe réalisées par MBE pourraient être poursuivis afin d'étudier l'effet des relations épitaxiales avec les nanofils de ZnO sur les caractéristiques électriques, notamment. Cette technique permettrait aussi d'envisager l'obtention de dopages de CdTe contrôlés et ajustables, permettant ainsi une optimisation des performances des cellules solaires.

Le dépôt et l'optimisation d'autres absorbeurs que CdTe serait aussi une voie intéressante pour l'obtention de structures peu coûteuses et efficaces.

Enfin, une technique de dépôt de type spray chimique permettant de déposer des couches fines et conformes de CuSCN sur les réseaux de nanofils pourrait être développée. Elle permettrait ainsi de prendre le contact sur les structures à base de nanofils de ZnO/CdTe tout en exploitant au maximum les propriétés de piégeage optique de ces structures mises en évidence dans ce manuscrit.

Finalement, nous espérons que l'ensemble des développements théoriques et expérimentaux effectués dans cette thèse aura des répercussions plus larges que celles des seules cellules solaires à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe, ce type d'approche devant permettre d'évaluer plus précisément tout le potentiel applicatif de ces hétérostructures pour le photovoltaïque.





---

## Annexes

---





# Annexe A : Indices optiques des matériaux utilisés

<b>A - 1. CŒUR DU NANOFIL</b> .....	<b>193</b>
<b>A - 2. COQUILLE ABSORBANTES</b> .....	<b>194</b>
<b>A - 3. MATERIAUX TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS</b> .....	<b>194</b>
<b>A - 4. SUBSTRATS</b> .....	<b>195</b>

Dans cette annexe, on reporte les indices optiques des matériaux qui ont été utilisés pour effectuer les simulations numériques des réseaux de nanofils. On les range en quatre catégories : matériaux constituant la partie centrale des nanofils (cœur), matériaux qui recouvrent le cœur (coquille) et les matériaux qui servent à conduire les électrons ou les trous tout en laissant passer la lumière (matériaux transparents et conducteurs) ainsi que les substrats.

## A - 1. Cœur du nanofil

Deux matériaux sont élaborés sous forme de nanofils : le silicium et l'oxyde de zinc. Les indices optiques du ZnO ont été mesurés avec un spectromètre UV-visible et ajustés avec le logiciel opti-layer au CEA. Les échantillons expérimentaux planaires ont été déposés par pulvérisation cathodique sur substrat de verre. Les indices optiques du c-Si proviennent de la littérature [Palik97].

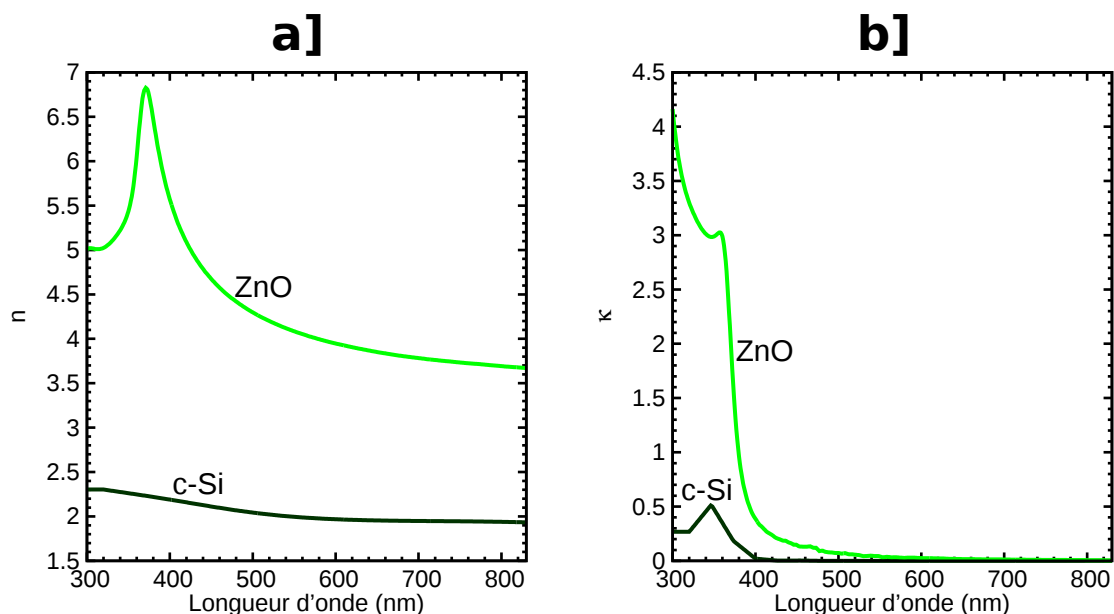


Fig. A-1 : Partie (a) réelle et (b) imaginaire des indices optiques du ZnO et du c-Si.

## A - 2. Coquille absorbantes

Les indices optiques des coquilles proviennent des données de la littérature. Dans le cadre de cette thèse, des coquilles en CdTe [Adachi93b], CdS [Ninomiya95], CIS [Alonso01], CdSe [SOPRA14], ZnTe [Adachi93a] et en a-Si [SOPRA14] ont été étudiées.

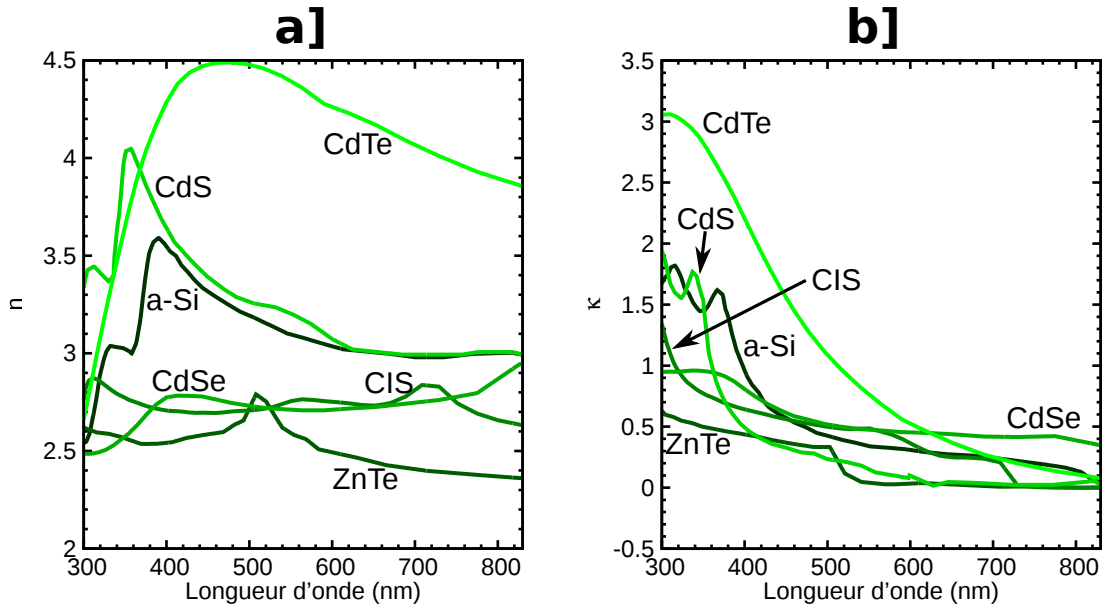


Fig. A-2 : Partie (a) réelle et (b) imaginaire des indices optiques des couches absorbantes étudiées.

## A - 3. Matériaux transparents et conducteurs

Des matériaux transparents et conducteurs sont utilisés pour prendre le contact sur la structure. Les indices optiques de l'AZO ont été fournis par le CEA. Ils ont été mesurés avec un spectromètre UV-visible et ajustés avec le logiciel opti-layer à partir d'échantillons expérimentaux planaires déposés par pulvérisation cathodique sur substrat de verre. Les indices optiques des autres matériaux (*i.e.* FTO et CuSCN) ont été pris dans la littérature [Pattanasattayavong13; Rey].

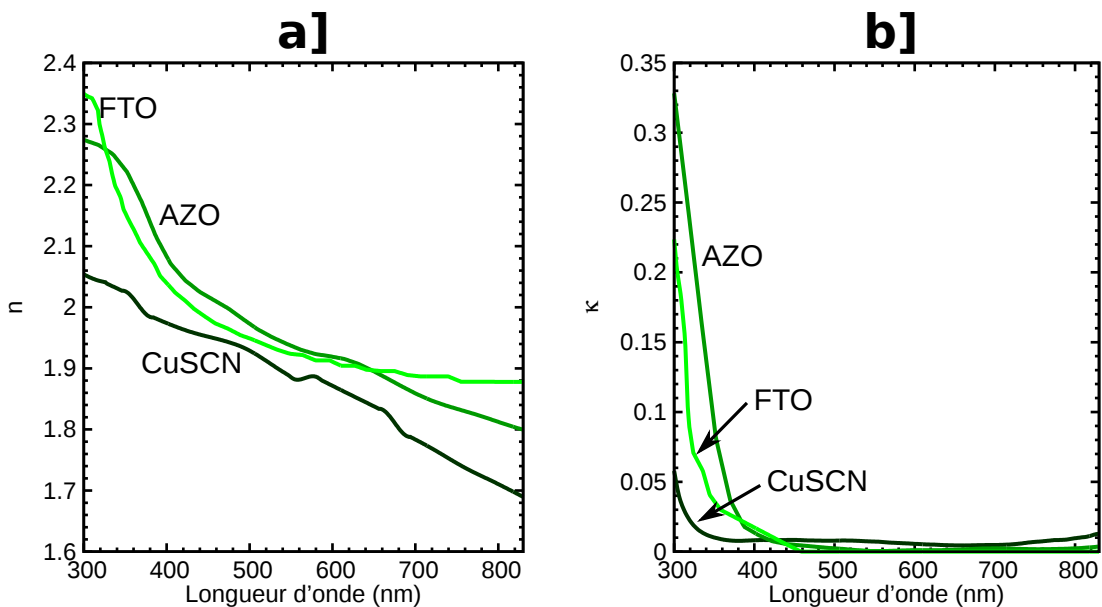


Fig. A-3 : Partie (a) réelle et (b) imaginaire des indices optiques des matériaux transparents et conducteurs.

## A - 4. Substrats

Deux types de substrats ont été utilisés dans cette thèse : un substrat de verre d'indice optique constant 1,5 et un réflecteur idéal d'indice optique de  $10^5$ .



# Annexe B : Résolution analytique du courant pour les hétérojonctions

---

<b>A - 1. CŒUR DU NANOFIL .....</b>	<b>193</b>
<b>A - 2. COQUILLE ABSORBANTES.....</b>	<b>194</b>
<b>A - 3. MATERIAUX TRANSPARENTS ET CONDUCTEURS .....</b>	<b>194</b>
<b>A - 4. SUBSTRATS .....</b>	<b>195</b>

Dans cette annexe, nous présenterons les formules de densité de courant à une dimension au niveau des hétérojonctions. Cette annexe est séparée en deux parties. Dans la première, nous rappelons les équations du modèle de diffusion et du modèle thermoionique puis les formules de densité de courant thermoionique-diffusion pour une simple hétérojonction (modèle de Lundström). Dans la seconde partie, nous étendrons cette approche à la densité de courant dans le cas de deux hétérojonctions en séries.

## B - 1. Cas d'une simple hétérojonction

### B - 1.1. Courant de diffusion

On s'intéresse dans cette partie à la densité de courant de diffusion des porteurs dans une hétérojonction polarisée par une tension  $V$ . La distribution des électrons ( $n(x)$ ) dans le semi-conducteur p en dehors de la zone de charge d'espace, sans lumière, s'écrit [Mathieu87] :

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} - \frac{n(x) - n_0^p}{\tau_n} \quad \text{Eq. B.1}$$

Où  $D_n$  est la constante de diffusion des électrons dans le semi-conducteur p,  $\frac{n(x) - n_0^p}{\tau_n}$  modélise le taux de recombinaison des électrons après un temps  $\tau_n$  qui correspond à leur durée de vie.  $n_0^p$  est la densité d'électrons à l'équilibre (sans tension appliquée) côté p.

Dans le régime de faible injection et lorsque la taille du semi-conducteur p hors zone de charge d'espace ( $d_2$  sur la Fig. B-1) est plus petite que la longueur de diffusion des électrons (*i.e.*  $d_2 \ll L_n^{p,diff}$ ), la résolution de l'Eq. B.1 mène à [Mathieu87]:

$$\Delta n^p(x, V) = n(x) - n_0^p = \frac{n_0^p}{d_2} (e^{qV/k_B T} - 1) (x_2 + d_2 - x) \quad \text{Eq. B.2}$$

Avec  $k_B$ , la constante de Boltzmann,  $q$  est la charge élémentaire,  $T$  la température,  $x_2$  est la taille de la zone de charge d'espace (voir Fig. B-1).

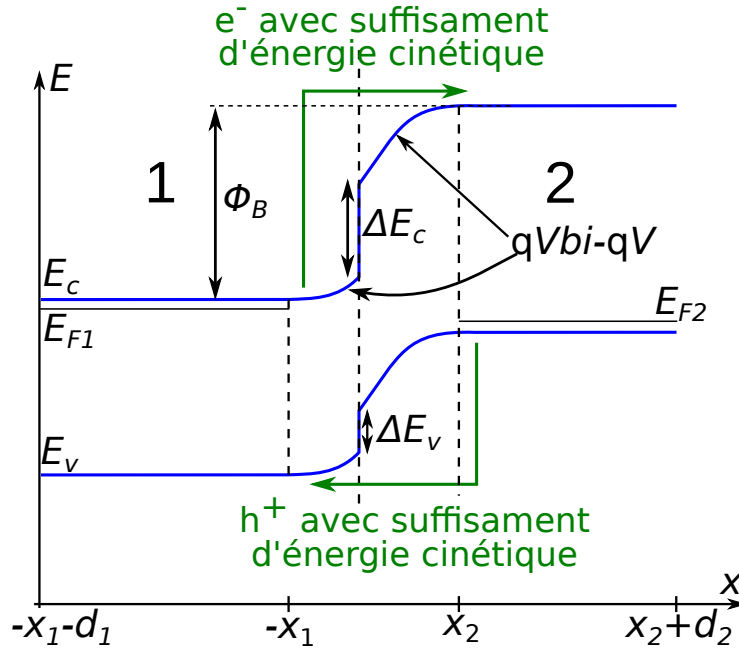


Fig. B-1 : Diagramme de bandes d'énergie de l'hétérojonction. Illustration du modèle thermoïonique.

Notons qu'en  $x = x_2$ , cette expression vaut :

$$\Delta n^p(x_2, V) = n_0^p \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad \text{Eq. B.3}$$

L'expression de la densité de courant de diffusion unidimensionnel est donnée par :

$$J_n^{\text{diff}} = qD_n \overrightarrow{\text{grad}} n = qD_n \frac{d}{dx} n(x) \quad \text{Eq. B.4}$$

Les Eq. B.2, Eq. B.3 et Eq. B.4 mènent ainsi à la formule de la densité de courant de diffusion d'électrons dans le semi-conducteur p :

$$J_n^{\text{diff}} = qD_n \frac{n_0^p}{d_2} \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) = qv_D^n \Delta n^p(x_2, V) \quad \text{Eq. B.5}$$

Où  $v_D^n = \frac{D_n}{d_2}$  est la vitesse de diffusion des électrons dans le semi-conducteur de type p.

Une expression similaire de la densité de courant de diffusion pour les trous dans le semi-conducteur n peut aussi être déduite.

Dans le cas des hétérojonctions, une autre contribution que la densité de courant de diffusion est importante et est détaillée dans la partie suivante : la densité de courant thermoïonique.

### B - 1.2. Densité de courant thermoïonique

Dans le cas des hétérojonctions présentant un alignement de type A (*i.e.* pseudo-discontinuité [Mathieu87]) avec une grande discontinuité, la densité de courant totale est limitée par la grande barrière présente entre les deux semi-conducteurs. Ainsi, seuls les porteurs qui ont une énergie cinétique suffisante peuvent passer la barrière : il s'agit d'une densité de courant thermoïonique.

Dans cette partie, on ne s'intéressera qu'aux électrons qui vont passer du semi-conducteur 1 vers le semi-conducteur 2 (Fig. B-1), en gardant à l'esprit qu'une expression similaire peut être obtenue pour les trous passant du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1 (Fig. B-1). Nous allons donc nous intéresser à l'énergie cinétique des électrons ( $E_{\text{cinétique}}$ ) :

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad \text{Eq. B.6}$$

Avec  $m$  la masse effective des électrons,  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  les composantes des vitesses des électrons dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

Seuls les électrons qui ont une énergie cinétique suffisante selon  $x$  pourront passer la barrière de la jonction  $\phi_B$  formée dans la direction  $x$  (voir Fig. B-1) :

$$\frac{1}{2}m_1v_{x1}^2 \geq E_{c1} + \phi_B \quad \text{Eq. B.7}$$

Avec  $v_{x1}$ , la projection de la vitesse cinétique d'un électron du semi-conducteur 1 sur l'axe  $x$  qui est reliée au vecteur d'onde, dans l'hypothèse de la masse effective :

$$v_{x1} = \frac{\hbar k_{x1}}{m_1} \quad \text{Eq. B.8}$$

Avec  $m_1$  la masse effective des électrons du semi-conducteur 1,  $\hbar$  la constante de Planck et  $k_{x1}$  le vecteur d'onde d'un électron dans la direction  $x$  et dans le semi-conducteur 1.

A la traversée de l'interface, l'énergie doit être conservée. Ainsi, les composantes tangentielles de l'énergie cinétique sont conservées et la composante normale est discontinue :

$$m_1v_{y1}^2 = m_2v_{y2}^2 \quad \text{Eq. B.9a}$$

$$m_1v_{z1}^2 = m_2v_{z2}^2 \quad \text{Eq. B.9b}$$

$$E_{c1} + \frac{1}{2}m_1v_{x1}^2 = E_{c1} + \phi_B + \frac{1}{2}m_2v_{x2}^2 \quad \text{Eq. B.9c}$$

Avec  $m_1$  et  $m_2$  les masses effectives des électrons dans les semi-conducteurs 1 et 2.  $v_{x1}$ ,  $v_{y1}$  et  $v_{z1}$  (resp.  $v_{x2}$ ,  $v_{y2}$  et  $v_{z2}$ ) sont les composantes des vitesses dans le matériau 1 (resp. 2).

Les électrons qui peuvent passer la barrière entrent dans le semi-conducteur 2 avec une vitesse  $v_{x2} \geq 0$ . Soit  $dn(v_{x2})$  la densité d'électrons qui a une énergie cinétique entre  $v_{x2}$  et  $v_{x2}+dv_x$ . En utilisant l'Eq. B.8, on peut réécrire  $dn(v_{x2})$  en fonction du vecteur d'onde (*i.e.*  $dn(k_{x2})$ ). Dans les directions  $y$  et  $z$ , l'énergie cinétique des électrons peut avoir toutes les valeurs entre  $-\infty$  et  $+\infty$ . En intégrant  $dn(v_{x2})$  sur l'ensemble des vitesses (ou  $dn(k_{x2})$  sur l'ensemble des vecteurs d'onde), il vient :

$$dn(v_{x2}) = dn(k_{x2}) = \frac{2}{(2\pi)^3} dk_{x2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) dk_{y2} dk_{z2} \quad \text{Eq. B.10}$$

$2/(2\pi)^3$  est la densité d'états pour un point de l'espace des  $k$ .  $f(E)$  est la fonction de Fermi-Dirac que l'on approxime par la statistique de Boltzmann. La relation entre l'énergie totale des électrons et leur énergie cinétique dans le semi-conducteur 2 ( $E_{\text{cinétique}2}$ ) est la suivante (voir Fig. B-1) :

$$E = E_{c2} + E_{\text{cinétique}2} = E_{c1} + \phi_B + E_{\text{cinétique}2} \quad \text{Eq. B.11}$$

Avec  $E_{\text{cinétique}2}$  donné par les Eq. B.6 et Eq. B.8 :

$$E_{\text{cinétique}2} = \frac{\hbar^2}{2m_2} (k_{x2}^2 + k_{y2}^2 + k_{z2}^2) \quad \text{Eq. B.12}$$

Ainsi  $f(E)$  devient :

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_{F1}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\left(\frac{\hbar^2 (k_{x2}^2 + k_{y2}^2 + k_{z2}^2)}{2m_2} + E_{c1} + \phi_B - E_{F1}\right) / k_B T\right) \quad \text{Eq. B.13}$$

Avec  $E_{F1}$  le niveau de Fermi dans le semi-conducteur 1.

Les équations Eq. B.10 et Eq. B.13 mènent ainsi à :

$$dn(k_{x2}) = \frac{2m_2 k_B T}{h^2} dk_{x2} \exp\left(-\left(\frac{\hbar^2 k_{x2}^2}{2m_2} + E_{c1} + \phi_B - E_{F1}\right) / k_B T\right) \quad \text{Eq. B.14}$$

La densité de courant thermoïonique est ensuite obtenue en intégrant la densité de porteurs pour l'ensemble des vitesses  $v_{2x}$  (ou des vecteurs d'onde  $k_{2x}$ ) entre 0 et  $+\infty$  :

$$J_n^{\text{th}} = q \int_0^{+\infty} v_{x2} dn(k_{2x}) = \frac{q\hbar}{m_2} \int_0^{+\infty} k_{x2} dn(k_{2x}) \quad \text{Eq. B.15}$$



En résolvant les Eq. B.14 et Eq. B.15, il vient :

$$J_n^{th} = q \frac{m_2}{m_1} \frac{2(2\pi m_1 k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{E_{F1} - E_{c1}}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_1}} \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.16}$$

On pose  $v_{R1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_1}}$  la vitesse thermique,  $A = -\frac{q}{2} \frac{2(2\pi m_1 k_B)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\frac{2k_B}{\pi m_1}} = \frac{q4\pi m_1 k_B}{h^3}$  la constante de Richardson et  $N_c = \frac{2(2\pi m_1 k_B T)^{3/2}}{h^3}$  la densité de porteurs dans la bande de conduction.

On rappelle que la concentration en électrons vaut :

$$n_{01} = N_c \exp\left(\frac{E_{F1} - E_{c1}}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.17}$$

La densité de courant thermoïonique peut alors s'écrire :

$$J_n^{th} = \frac{m_2}{m_1} A T^2 \exp\left(\frac{E_{F1} - E_{c1} - \phi_B}{k_B T}\right) = q \frac{m_2}{m_1} n_{01} v_{R1} \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.18}$$

Une expression similaire peut être obtenue pour les trous passant du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1. On constate que plus la barrière est grande et plus le courant est faible.

Lorsqu'une tension ( $V$ ) est appliquée sur la structure, la barrière peut être réécrite comme (voir Fig. B-1) :

$$\phi_B = -\Delta E_c + qV_{bi} - qV$$

L'expression devient alors :

$$J_n^{th} = \frac{m_2}{m_1} A T^2 \exp\left(\frac{E_{F1} - E_{c1} + \Delta E_c - qV_{bi} + qV}{k_B T}\right) = q \frac{m_2}{m_1} n_{01} v_{R1} \exp\left(-\frac{-\Delta E_c + qV_{bi} - qV}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.19}$$

Cette formule modélise la densité de courant d'électrons qui peut passer la barrière. En réalité, la densité de courant de diffusion et thermoïonique sont simultanément présent dans la densité de courant totale, qui ne se résume pas à la simple somme des deux densités de courant indépendantes. Un modèle prenant en compte ces deux aspects sera développé dans la partie suivante.

### B - 1.3. Développement du modèle thermoïonique-diffusion

Dans cette partie, nous combinons les modèles thermoïonique (partie B - 1.2) et de diffusion (partie B - 1.1) en suivant l'approche de Lundström [Lundstrom84; Stettler94]. Nous détaillerons le modèle pour les électrons passant depuis le semi-conducteur 1 vers le semi-conducteur 2. Les électrons passent d'abord au-dessus de la barrière à l'interface (modèle thermoïonique, Eq. B.19) puis diffusent dans le semi-conducteur 2 (Eq. B.5).

Pour établir l'expression de la densité de courant dans le cas d'un alignement de bande de type A, on fait le bilan de l'ensemble des densités de courant dans la structure. On a une densité de courant thermoïonique d'électrons du semi-conducteur 1 vers le semi-conducteur 2 ( $J_n^{th+}$ ) ainsi qu'une densité de courant thermoïonique d'électrons ( $J_n^{th-}$ ) du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1 (Fig. B-2) qui s'oppose à la première densité de courant. Ces densités de courant thermoïonique sont en série avec une densité de courant de diffusion d'électrons dans la zone neutre du semi-conducteur 2 (*i.e.* hors zone de charge d'espace). On peut donc écrire :

$$J_n^{th+} - J_n^{th-} = J_n^{diff} \quad \text{Eq. B.20}$$

Lorsque la tension appliquée est inférieure à  $V_{bi}$ , il n'y a pas de barrière limitant le transport des électrons du côté du matériau 2 vers le semi-conducteur 1,  $J_n^{th-}$  est donc obtenu avec l'Eq. B.18 et  $\phi_B = 0$ .

On écrit le bilan des densités de courant en  $x_2$ , il vient :

$$J_n^{th+} - J_n^{th-} = J_n^{diff} = q \frac{m_2}{m_1} n_{01} v_{R1} \exp\left(-\frac{-\Delta E_c + qV_{bi} - qV}{k_B T}\right) - q \frac{m_1}{m_2} n_{02} v_{R2} = qv_D^n \Delta n_2(x_2, V) \quad \text{Eq. B.21}$$

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée (*i.e.*  $V = 0$  V), il n'y a pas de courant dans la structure (*i.e.*  $J_n^{diff} = 0$ ), et les densités de porteurs correspondent à l'équilibre ( $n_1 = n_{01}$  et  $n_2 = n_{02}$ ), on obtient alors :

$$\frac{m_2}{m_1} n_{01} v_{R1} \exp\left(-\frac{\Delta E_c + qV_{bi}}{k_B T}\right) = \frac{m_1}{m_2} n_{02} v_{R2} \quad \text{Eq. B.22}$$

Avec l'hypothèse de la faible injection (*i.e.*  $n_1 = n_{01}$ ), l'Eq. B.21 et l'Eq. B.22 mènent à :

$$\Delta n_2(x_2, V) = \frac{(m_1 / m_2) v_{R2} n_{02}}{v_D^n + (m_1 / m_2) v_{R2}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.23}$$

La densité de courant pour un alignement de bande de type A est donc donné par (Eq. B.5 et Eq. B.23) :

$$J_n^A = q \frac{n_{02}}{\frac{1}{v_D^n} + \frac{1}{(m_1 / m_2) v_{R2}}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.24}$$

Notons que dans le cas où  $v_D^n \ll (m_1 / m_2) v_{R2}$ , la densité de courant se réduit à une densité de courant de diffusion : on retrouve l'Eq. B.5. Dans le cas où  $v_D^n \gg (m_1 / m_2) v_{R2}$ , l'Eq. B.24 se réduit à un courant thermoïonique pur : on retrouve l'Eq. B.19. Ainsi cette équation permet bien de prendre en compte les phénomènes de passage de barrière et de diffusion.

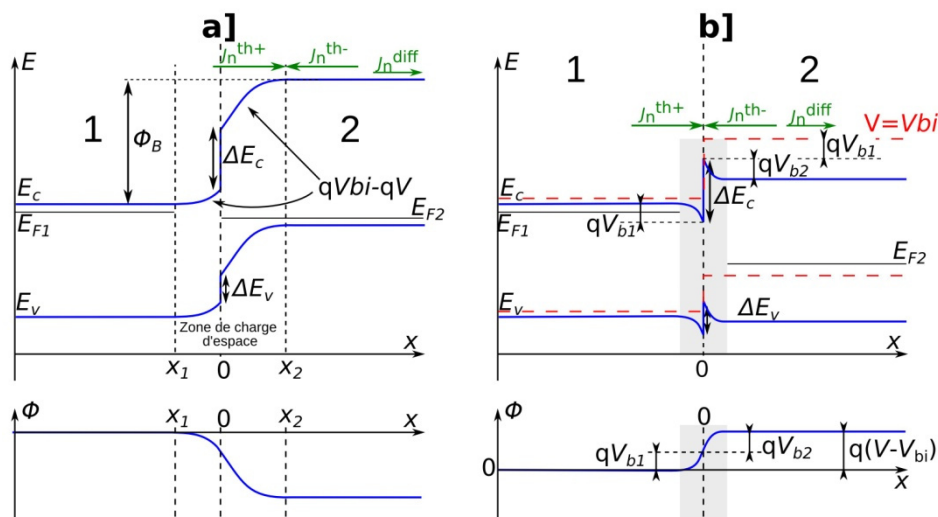


Fig. B-2 : Diagramme de bande et potentiel pour une hétérojonction avec un alignement de bande de type (a) A ou (b) B.

Lorsque la tension appliquée sur l'hétérostructure est inférieure à  $V_{bi}$ , la barrière à l'interface diminue : elle évolue comme  $\phi_B = -\Delta E_c + qV_{bi} - qV$  (Fig. B-2a). Ainsi, la densité de courant thermoïonique est donnée par l'Eq. B.24.

Lorsque la tension appliquée est supérieure à  $V_{bi}$ , la barrière à l'interface entre le semi-conducteur 1 et le semi-conducteur 2 ne peut plus diminuer de la même manière puisqu'elle est fixée par les propriétés des matériaux (*i.e.*  $-\Delta E_c$ ). Ainsi, des porteurs de charge s'accumulent de part et d'autre de l'interface et des barrières de potentiel  $qV_{b1}$  et  $qV_{b2}$  apparaissent (Fig. B-2b) : l'hétérojonction présente un alignement de bande de type B. Ces barrières peuvent être déterminées par des considérations électrostatiques (voir B - 1.4) et dépendent de la tension appliquée ( $V$ ) :

$$V - V_{bi} = V_{b1} + V_{b2} \quad \text{Eq. B.25}$$

La densité de courant des électrons allant du semi-conducteur 1 vers le semi-conducteur 2 est ainsi limitée par une barrière de  $-\Delta E_c - qV_{b1}$  alors que celle dont les électrons vont du semi-conducteur 2 vers le semi-conducteur 1 est limitée par une barrière de  $qV_{b2}$  (voir Fig. B-2b). En d'autres termes, la barrière pour les électrons allant du semi-conducteur 1 vers le semi-conducteur 2 diminue lorsque  $V_{b1}$  augmente (*i.e.* lorsque la tension appliquée augmente).

En suivant le même raisonnement que pour le développement du modèle thermoionique-diffusion pour un alignement de bande de type A, l'Eq. B.20 devient :

$$J_n^{th+} - J_n^{th-} = J_n^{diff} = q \frac{m_2}{m_1} n_1 v_{R1} \exp\left(-\frac{\Delta E_c - qV_{b1}}{k_B T}\right) - q \frac{m_1}{m_2} n_2 v_{R2} \exp\left(-\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) = q v_D^n \Delta n_2(x_2, V) \quad \text{Eq. B.26}$$

Ainsi avec l'Eq. B.22, il vient :

$$J_n^B = q \frac{n_{02}}{1 + \frac{v_D^n}{(m_1/m_2)v_{R2}}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.27}$$

La barrière  $V_{b2}$  est reliée aux charges accumulées du côté du semi-conducteur 2. Cette barrière est déterminée dans la partie suivante avec un modèle électrostatique.

### B - 1.4. Modèle électrostatique

Dans cette partie, nous allons faire le bilan des charges accumulées de part et d'autre de l'interface lorsque la structure présente un alignement de bande de type B (*i.e.*  $V > V_{bi}$ ) afin de déterminer l'expression de  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  (Fig. B-2b). Pour cela, nous allons résoudre l'équation de Poisson 1D (Eq. V.10) [Mathieu87]. Dans le semi-conducteur 1, on peut écrire :

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{q [N_{D1}^+ - N_{A1}^- + p_1(x) - n_1(x)]}{\epsilon_1} \quad \text{Eq. B.28}$$

Avec  $\phi(x)$  le potentiel,  $N_{D1}^+$  et  $N_{A1}^-$  les densités d'atomes donneurs et  $\epsilon_1$  est la permittivité diélectrique du semi-conducteur 1.

La densité de porteurs peut s'écrire:

$$n_1(x) = n_{01} \exp\left(\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.29a}$$

$$p_1(x) = p_{01} \exp\left(-\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.29b}$$

Le terme de gauche de l'Eq. B.28 peut s'écrire comme :

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi(x)}{dx} \right) \frac{d\phi}{dx} \quad \text{Eq. B.30}$$

On effectue le changement de variable  $E = -\frac{d\phi}{dx}$ , et on intègre depuis la zone neutre vers la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur 1. Le champ électrique et le potentiel valent 0 dans la zone neutre et une valeur non-nulle (*i.e.*  $E_1(x)$  ou  $\phi(x)$ ) dans la zone de charge d'espace, il vient :

$$\int_0^{E_1(x)} E(x) dE(x) = -\frac{q}{\epsilon_1} \int_0^{\phi(x)} \left[ N_{D1}^+ - N_{A1}^- + p_{01} \exp\left(-\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) - n_{01} \exp\left(\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) \right] d\phi \quad \text{Eq. B.31}$$

D'où

$$E_1^2(x) = \frac{2k_B T}{\epsilon_1} \left\{ p_{01} \left[ \exp\left(-\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{A1}^-}{k_B T} \phi(x) + n_{01} \left[ \exp\left(\frac{q\phi(x)}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{D1}^+}{k_B T} \phi(x) \right\} \quad \text{Eq. B.32}$$

Dans le semi-conducteur 2, on accumule des trous à l'interface (voir Fig. B-2b), les densités de porteurs s'écrivent donc :

$$n_2(x) = n_{02} \exp\left(\frac{q(\phi(x) - V + V_{bi})}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.33a}$$

$$\rho_2(x) = \rho_{02} \exp\left(-\frac{q(\phi(x) - V + V_{bi})}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.33b}$$

Le champ dans le semi-conducteur 2 s'écrit donc :

$$\begin{aligned} E_2(x) = \frac{2k_B T}{\epsilon_2} \left\{ \rho_{02} \left[ \exp\left(-\frac{q(\phi(x) - V + V_{bi})}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{A2}^-}{k_B T} (\phi(x) - V + V_{bi}) \right. \\ \left. + n_{02} \left[ \exp\left(\frac{q(\phi(x) - V + V_{bi})}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{D2}^+}{k_B T} (\phi(x) - V + V_{bi}) \right\} \quad \text{Eq. B.34} \end{aligned}$$

On souhaite maintenant relier les champs électriques  $E_1(x)$  et  $E_2(x)$  des les semi-conducteurs 1 et 2 aux charges accumulées ( $Q_1$  dans le semi-conducteur 1 et  $Q_2$  dans le semi-conducteur 2). Pour cela, on applique le théorème de Gauss dans la zone d'accumulation (voir Fig. B-3) de chacun des semi-conducteurs. Par exemple, pour le semi-conducteur 1, on peut écrire :

$$Q_1 = \epsilon_1 \int \vec{E}_1 \cdot d\vec{S} \quad \text{Eq. B.35}$$

Le produit scalaire  $\vec{E}_1 \cdot d\vec{S}$  est nul sur les faces latérales (voir Fig. B-3) et le champ électrique dans la zone neutre est nul, la charge accumulée s'écrit alors :

$$Q_1 = E_1(x=0) S \epsilon_1 \quad \text{Eq. B.36}$$

Avec  $S$  la surface considérée perpendiculairement à l'axe  $x$ .

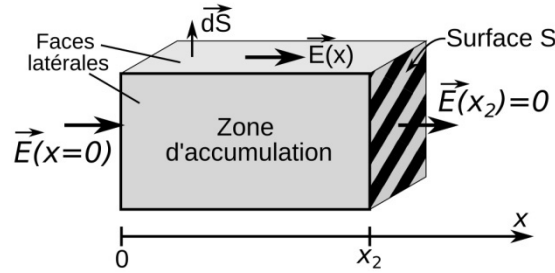


Fig. B-3 : Intégration du champ électrique dans la zone d'accumulation.

La valeur absolue de la quantité de charge accumulée de part et d'autre de l'interface est égale (i.e.  $(\epsilon_1 E_1(x=0))^2 = (\epsilon_2 E_2(x=0))^2$ ) et le potentiel à l'interface vaut  $\phi(x) = V_{b1}$  (voir Fig. B-2). Avec les équations Eq. B.32 et Eq. B.34, il vient :

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \left\{ \rho_{01} \left[ \exp\left(-\frac{qV_{b1}}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{A1}^-}{k_B T} V_{b1} + n_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV_{b1}}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{D1}^+}{k_B T} V_{b1} \right\} \\ = \epsilon_2 \left\{ \rho_{02} \left[ \exp\left(\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) - 1 \right] - \frac{qN_{A2}^-}{k_B T} V_{b2} + n_{02} \left[ \exp\left(-\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) - 1 \right] + \frac{qN_{D2}^+}{k_B T} V_{b2} \right\} \quad \text{Eq. B.37} \end{aligned}$$

Cette expression semi-analytique tient donc compte de l'équilibre des charges de part et d'autre de l'hétérojonction en négligeant les courants entre les deux semi-conducteurs.

Rappelons que  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  sont reliés à la tension appliquée (Eq. B.25). Ainsi, cette équation permet d'obtenir l'évolution des barrières  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  en fonction de la tension appliquée (voir Fig. B-2). Les valeurs de  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  augmentent avec la tension appliquée. Etant donné que  $k_B T/q$  est de l'ordre de 26 meV à température ambiante, l'exponentielle en  $qV_{b1}/k_B T$  croît très rapidement et devient très grande devant  $qV_{b1}/k_B T$ . De plus, notons que  $n_{01}$  (resp.  $\rho_{02}$ ) sont du même ordre de grandeur que  $N_{A1}^- - N_{D1}^+$ . Ainsi on peut approcher l'Eq. B.37 par :

$$\epsilon_1 n_{01} \exp\left(\frac{qV_{b1}}{k_B T}\right) \approx \epsilon_2 \rho_{02} \exp\left(\frac{qV_{b2}}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.38}$$

D'où on obtient avec l'Eq. B.25 :

$$V_{b2} \approx \frac{V - V_{bi} + \phi}{2} \quad \text{Eq. B.39}$$

$\phi$  est la différence de tension entre les deux barrières  $V_{b1}$  et  $V_{b2}$  de chaque coté de l'hétérojonction:

$$\phi = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{\epsilon_1 n_{01}}{\epsilon_2 p_{02}} \right) \approx V_{b2} - V_{b1} \quad \text{Eq. B.40}$$

### B - 1.5. Généralisation

Suivant les valeurs des affinités électroniques, la discontinuité peut présenter pour  $V = 0$  V, soit un alignement de bande de type A (*i.e. pseudo-discontinuité*) représenté sur la Fig. B-4 à gauche – c'est le cas que nous avons considéré jusqu'à présent dans cette annexe - ou soit un alignement de bande de type B (*i.e. forte-discontinuité*) représenté sur la Fig. B-4 à droite. Dans cette partie, nous donnons les expressions des densités de courant pour l'ensemble des cas de la Fig. B-4 lorsque la tension est appliquée positivement sur le semi-conducteur 2. On rappelle la convention prise (Fig. B-4) :

- lorsque  $\Delta E_c$  est positif, l'alignement de bande de conduction est de type B, sinon il est de type A.
- lorsque  $\Delta E_v$  est positif, l'alignement de bande de valence est de type A, sinon il est de type B.

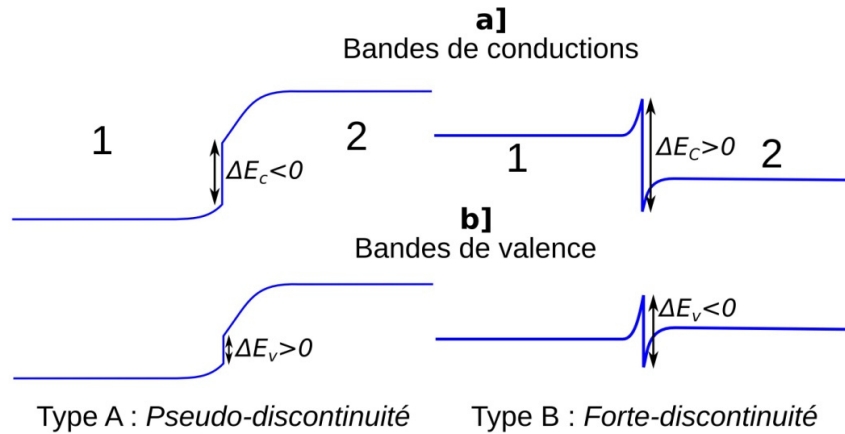


Fig. B-4 : Ensemble des configurations possibles pour l'alignement de bandes à  $V = 0$  V.

Pour généraliser les expressions des densités de courant d'électrons et de trous dans les hétérojonctions, on considère les équations suivantes pour lesquelles les valeurs de barrière  $\phi_{barrière}$  dépendent du type d'alignement de bande et de la valeur de la tension appliquée :

$$J_n = \frac{qn_{02}}{\frac{1}{v_D^n} + \frac{\exp(\phi_{barrière}^n / k_B T)}{(m_1^n / m_2^n)v_{R2}^n}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.41}$$

$$\text{Avec } v_D^n = \frac{D_n}{d_2}, \quad v_{R2}^n = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_2^n}}$$

$$J_p = \frac{qp_{01}}{\frac{1}{v_D^p} + \frac{\exp(\phi_{barrière}^p / k_B T)}{(m_2^p / m_1^p)v_{R1}^p}} \left( \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.42}$$

$$\text{Avec } v_D^p = \frac{D_p}{d_1}, \quad v_{R1}^p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_1^p}}$$

On reporte dans le Tab. B-1, l'ensemble des cas possibles pour  $\phi_{\text{barrière}}$  :

	Alignement de bande de type A à $V = 0$ (i.e. $\Delta E_v > 0$ ou $\Delta E_c < 0$ )	Alignement de bande de type B à $V = 0$ (i.e. $\Delta E_v < 0$ ou $\Delta E_c > 0$ )
$V < V_{bi}$	$\phi_{\text{barrière}}^p = 0$  $\phi_{\text{barrière}}^n = 0$	$\phi_{\text{barrière}}^n = \Delta E_c + qV_{b2}$ avec $V_{b2}$ donné avec l'équation électrostatique.  $\phi_{\text{barrière}}^p = -\Delta E_v + qV_{b1}$ avec $V_{b1}$ donné avec l'équation électrostatique.
$V > V_{bi}$	$\phi_{\text{barrière}}^n = qV_{b2}$ avec $V_{b2}$ donné avec l'équation électrostatique.  $\phi_{\text{barrière}}^p = qV_{b1}$ avec $V_{b1}$ donné avec l'équation électrostatique.	$\phi_{\text{barrière}}^n = \Delta E_c - q(V_{bi} - V)$  $\phi_{\text{barrière}}^p = -\Delta E_v - q(V_{bi} - V)$

Tab. B-1 : Valeurs des barrières en fonction de la tension appliquée pour les cas de la Fig. B-4.

## B - 2. Cas de deux hétérojonctions en série

Dans cette partie, nous traitons le cas de deux hétérojonctions en série. Cette structure correspond à la structure ZnO/CdTe/CuSCN étudiée dans le chapitre V. Nous ne ferons le calcul que pour les électrons sachant que des expressions très similaires peuvent être obtenues pour les trous. Lorsqu'on cascade deux hétérojonctions, la tension appliquée ( $V$ ) sur la structure se répartit ainsi aux bornes des deux jonctions. On note  $V^{(1)}$  (resp.  $V^{(2)}$ ) la tension appliquée sur l'hétérojonction 1 (resp. 2) :

$$V = V^{(1)} + V^{(2)}$$

Eq. B.43

De plus, les densités de courant (Eq. B.41) de chaque hétérojonction doivent être égales, car les deux hétérojonctions sont en série. Cette condition permet de déterminer la tension ( $V^{(1)}$ ) appliquée à la première hétérojonction :

$$J_n^{(1)} = J_n^{(2)}$$

Eq. B.44

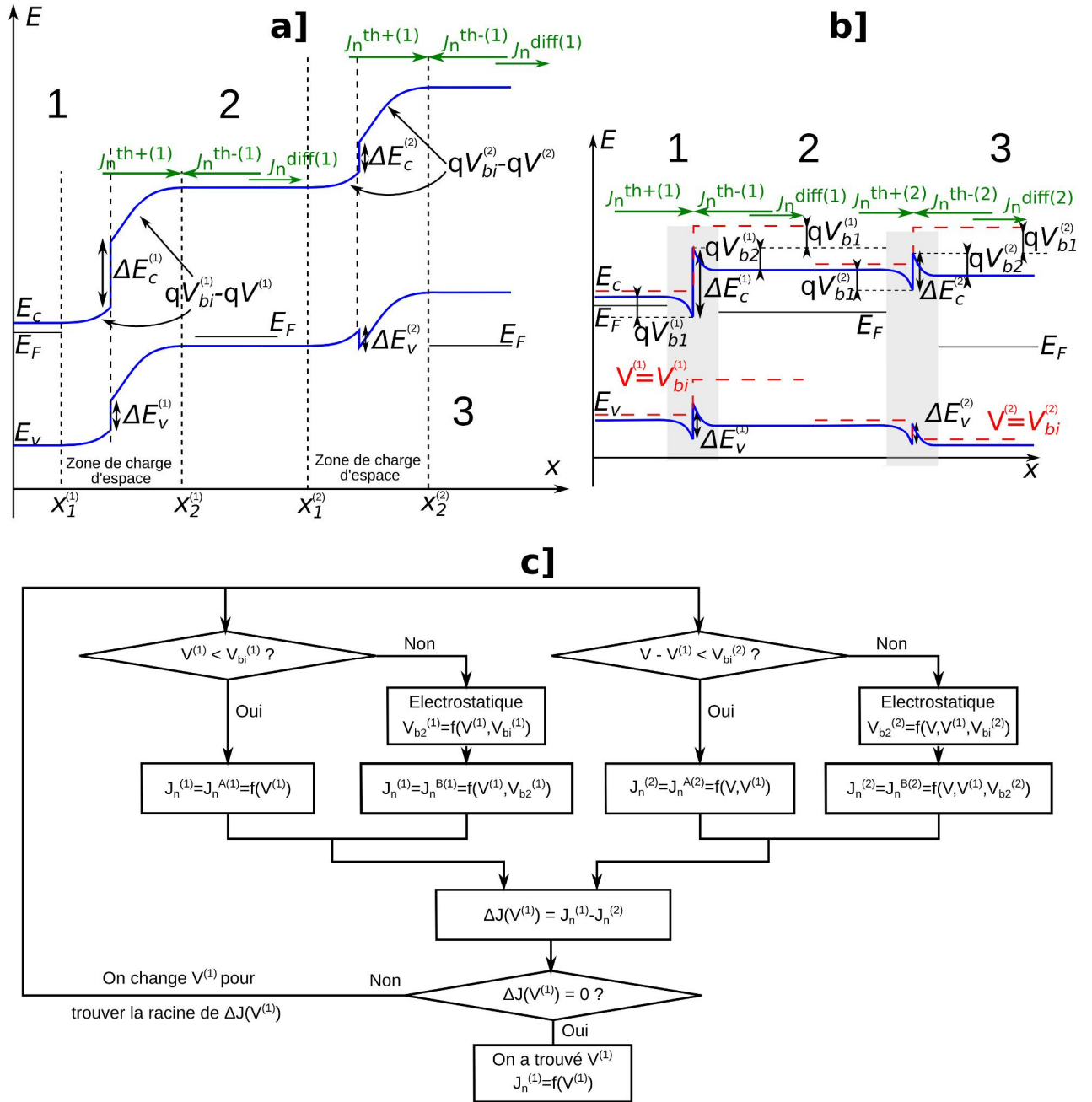


Fig. B-5 : Cas de deux hétérojonctions en séries. Diagramme de bande pour un alignement de bande de conduction (a) de type A et (b) de type B. (c) algorithme utilisé pour résoudre le système pour la densité de courant d'électrons.

### B - 2.1. Résolution générale

Pour résoudre le système, on doit utiliser un algorithme spécifique (Fig. B-5c) que l'on détaille pour la densité de courant d'électrons. Pour une tension appliquée sur la structure nulle (*i.e.*  $V = 0$  V), la bande de conduction présente un alignement de bande de type A pour chaque hétérojonction. Ainsi, avec la condition d'égalité des densités de courant pour les deux hétérojonctions (Eq. B.44) et les formules résumées dans Tab. B-1, on peut déduire la tension  $V^{(1)}$  (et  $V^{(2)}$  avec l'Eq. B.43) appliquée sur la première hétérojonction. On en déduit ensuite la densité de courant circulant dans la structure (Tab. B-1). Lorsque la tension appliquée sur la première (resp. seconde hétérojonction) dépasse la tension  $V_{bi}^{(1)}$  (resp.  $V_{bi}^{(2)}$ ), l'alignement de bande de conduction de l'hétérojonction (1) (resp. (2)) passe à un alignement de type B. Il faut alors calculer la valeur des barrières  $V_{b1}^{(1)}$  et  $V_{b2}^{(1)}$  (resp.  $V_{b1}^{(2)}$  et  $V_{b2}^{(2)}$ ). On utilise, pour cela, soit la solution

approchée (Eq. B.39) ou semi-analytique (Eq. B.37) de l'équation électrostatique.

Dans certains cas, il est possible de déterminer l'expression de la densité de courant de manière totalement analytique. Ainsi, on détaille les expressions lorsque les deux jonctions sont en régime de déplétion ou en régime d'accumulation.

## B - 2.2. Les deux hétérojonctions avec un alignement de bande de type A

Dans cette section, on détermine l'expression de la densité de courant d'électrons lorsque  $V^{(1)} < V_{bi}^{(1)}$ ,  $V^{(2)} < V_{bi}^{(2)}$  et que chacune des hétérojonctions présente un alignement de bande de conduction de type A pour  $V = 0$  V. Pour cela, on réécrit l'Eq. B.44 sous la forme :

$$\frac{1}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right) = \frac{1}{\frac{1}{v_D^{n(2)}} + \frac{1}{(m_1^{(2)} / m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}}} \left( \exp\left(\frac{q(V - V^{(1)})}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.45}$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$A^{(1)} = \frac{n_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \quad \text{Eq. B.46a}$$

$$A^{(2)} = \frac{n_{02}^{(2)}}{\frac{1}{v_D^{n(2)}} + \frac{1}{(m_1^{(2)} / m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}}} \quad \text{Eq. B.46b}$$

$$X = \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) \quad \text{Eq. B.46c}$$

L'Eq. B.45 peut se réécrire comme :

$$A^{(1)}X^2 + (A^{(2)} - A^{(1)})X - A^{(2)} \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) = 0 \quad \text{Eq. B.47}$$

Les solutions de cette équation sont :

$$X = \frac{-(A^{(2)} - A^{(1)}) \pm \sqrt{(A^{(2)} - A^{(1)})^2 + 4A^{(1)}A^{(2)} \exp(qV/k_B T)}}{2A^{(1)}} \quad \text{Eq. B.48}$$

Comme  $0 \leq V^{(1)} \leq V_{bi}^{(1)}$  la condition  $1 \leq X \leq \exp\left(\frac{qV_{bi}^{(1)}}{k_B T}\right)$  doit être remplie pour  $X$ . C'est le cas seulement

$$\text{pour } X = \frac{-(A^{(2)} - A^{(1)}) + \sqrt{(A^{(2)} - A^{(1)})^2 + 4A^{(1)}A^{(2)} \exp(qV/k_B T)}}{2A^{(1)}}.$$

On obtient ensuite  $V^{(1)}$  par :

$$V^{(1)} = \frac{k_B T}{q} \ln(X) \quad \text{Eq. B.49}$$

La densité de courant d'électrons est ensuite obtenu par :

$$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad \text{Eq. B.50}$$



### B - 2.3. Les deux hétérojonctions pour un alignement de bande de type B

Dans cette section, on détermine l'expression de la densité de courant d'électrons lorsque  $V^{(1)} > V_{bi}^{(1)}$  et  $V^{(2)} > V_{bi}^{(2)}$ , chacune des hétérojonctions présente un alignement de bande de conduction de type A à  $V = 0$  V. L'Eq. B.44 devient alors :

$$\frac{n_{02}^{(1)}}{v_D^{n(1)} + \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

$$= \frac{n_{02}^{(2)}}{v_D^{n(2)} + \frac{\exp(q(V - V^{(1)} - V_{bi}^{(2)} + \phi^{(2)})/2k_B T)}{(m_1^{(2)} / m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}}} \left( \exp\left(\frac{q(V - V^{(1)})}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

Eq. B.51

A cause de l'accumulation des porteurs, le mécanisme de transport est principalement limité par le courant thermoïonique. Ainsi,  $\frac{1}{v_D^{n(1)}} \ll \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}$ , l'Eq. B.51 devient alors :

$$(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}n_{02}^{(1)} \exp\left(-\frac{q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})}{2k_B T}\right) \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

$$= (m_1^{(2)} / m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}n_{02}^{(2)} \exp\left(-\frac{q(V - V^{(1)} - V_{bi}^{(2)} + \phi^{(2)})}{2k_B T}\right) \left( \exp\left(\frac{q(V - V^{(1)})}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

Eq. B.52

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$B^{(1)} = (m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}n_{02}^{(1)} \exp\left(\frac{q(V_{bi}^{(1)} - \phi^{(1)})}{2k_B T}\right)$$

Eq. B.53a

$$B^{(2)} = (m_1^{(2)} / m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}n_{02}^{(2)} \exp\left(\frac{q(V_{bi}^{(2)} - \phi^{(2)})}{2k_B T}\right)$$

Eq. B.53b

L'équation devient alors :

$$B^{(1)} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right) = B^{(2)} \left( \exp\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) - \exp\left(\frac{-qV}{2k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) \right)$$

Eq. B.54

La solution est donc :

$$D'où  $V^{(1)} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{B^{(2)}}{B^{(1)} + B^{(2)} \exp(-qV/k_B T)} \right) + \frac{V}{2}$$$

Eq. B.55

La densité de courant d'électrons est ensuite obtenu par :

$$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{v_D^{n(1)} + \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)} / m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$$

Eq. B.56

### B - 2.4. Résumé des équations de densité de courant

Pour finir, on résume dans le Tab. B-2, l'expression de la densité de courant pour chacun des régimes des hétérojonctions lorsque la bande de conduction de chaque hétérojonction présente un alignement de bande de type A à  $V = 0$  V.

Alignement de bande de conduction de la 1 <sup>ère</sup> hétérojonction	Alignement de bande de conduction de la 2 <sup>ème</sup> hétérojonction	Expression de la densité de courant
<p>Type A <math>V^{(1)} &lt; V_{bi}^{(1)}</math></p>	<p>Type A <math>V^{(2)} &lt; V_{bi}^{(2)}</math></p>	$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ <p style="text-align: center;">avec</p> $V^{(1)} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{-(A^{(2)} - A^{(1)}) + \sqrt{(A^{(2)} - A^{(1)})^2 + 4A^{(1)}A^{(2)} \exp(qV/k_B T)}}{2A^{(1)}} \right)$
<p>Type A <math>V^{(1)} &lt; V_{bi}^{(1)}</math></p>	<p>Type B <math>V^{(2)} &gt; V_{bi}^{(2)}</math></p>	$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ <p style="text-align: center;">avec</p> $\frac{n_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{1}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ $= \frac{n_{02}^{(2)}}{\frac{1}{v_D^{n(2)}} + \frac{\exp(q(V - V^{(1)} - V_{bi}^{(2)} + \phi^{(2)})/2k_B T)}{(m_1^{(2)}/m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}}} \left( \exp\left(\frac{q(V - V^{(1)})}{k_B T}\right) - 1 \right)$
<p>Type B <math>V^{(1)} &gt; V_{bi}^{(1)}</math></p>	<p>Type A <math>V^{(2)} &lt; V_{bi}^{(2)}</math></p>	$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ <p style="text-align: center;">avec</p> $\frac{n_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ $= \frac{n_{02}^{(2)}}{\frac{1}{v_D^{n(2)}} + \frac{1}{(m_1^{(2)}/m_2^{(2)})v_{R2}^{(2)}}} \left( \exp\left(\frac{q(V - V^{(1)})}{k_B T}\right) - 1 \right)$
<p>Type B <math>V^{(1)} &gt; V_{bi}^{(1)}</math></p>	<p>Type B <math>V^{(2)} &gt; V_{bi}^{(2)}</math></p>	$J_n = \frac{qn_{02}^{(1)}}{\frac{1}{v_D^{n(1)}} + \frac{\exp(q(V^{(1)} - V_{bi}^{(1)} + \phi^{(1)})/2k_B T)}{(m_1^{(1)}/m_2^{(1)})v_{R2}^{(1)}}} \left( \exp\left(\frac{qV^{(1)}}{k_B T}\right) - 1 \right)$ <p style="text-align: center;">avec</p> $V^{(1)} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{B^{(2)}}{B^{(1)} + B^{(2)} \exp(-qV/k_B T)} \right) + \frac{V}{2}$

Tab. B-2 : Différentes expressions de la densité de courant dans les hétérojonctions.



# Publications liées à ces travaux

---

## Articles de journaux

- J. Michallon**, M. Zanuccoli, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, A. Morand, D. Bucci, Fabrice Emieux, H. Szambolics, S. Perraud, and I. Semenikhin, Comparison of optical properties of Si and ZnO/CdTe core/shell nanowire arrays, *Materials Science and Engineering B*, vol. 178, no. 0, pp. 665–669, 2012.
- M. Zanuccoli, **J. Michallon**, I. Semenikhin, C. Fiegna, A. Kaminski-Cachopo, E. Sangiorgi, and V. Vyurkov, Numerical Simulation of Vertical Silicon Nanowires based Heterojunction Solar Cells, *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 216–222, 2013.
- M. Zanuccoli, I. Semenikhin, **J. Michallon**, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, Advanced electro-optical simulation of nanowire-based solar cells, *Journal of Computational Electronics*, vol. 12, no. 4, pp. 572–584, Dec. 2013.
- J. Michallon**, D. Bucci, A. Morand, M. Zanuccoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Light trapping in ZnO nanowire arrays covered with an absorbing shell for solar cells, *Optics Express*, vol. 22, no. S4, p. A1174, Jun. 2014.
- V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artús, **J. Michallon**, L. Rapenne, E. Appert, and A. Kaminski-Cachopo, Improvement of the physical properties of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays by CdCl<sub>2</sub> heat treatment for solar cells, *Nanoscale Research Letter*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, Dec. 2014.
- J. Michallon**, D. Bucci, A. Morand, M. Zanuccoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Light Absorption Processes and Optimization of ZnO/CdTe Core-shell Nanowire Arrays for Nanostructured Solar Cells, *Nanotechnology* **26** (2015) 075401.
- A. Benali, **J. Michallon**, P. Regreny, E. Drouard, P. Rojo, N. Chauvin, D. Bucci, A. Fave, A. Kaminski-Cachopo, and M. Gendry, Optical Simulation of Multijunction Solar Cells Based on III-V Nanowires on Silicon, *Energy Procedia* **60** (2014) 109–15.

## Conférences internationales

- J. Michallon**, D. Bucci, A. Morand, M. Zanuccoli, C. Fiegna, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Influence of the lattice system of ZnO/CdTe core/shell nanowire arrays on their absorption properties, EU-PVSEC 2013, Paris (France), 2013.
- M. Zanuccoli, **J. Michallon**, I. Semenikhin, A. Kaminski-Cachopo, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, Optical simulation of ZnO/CdTe and c-Si/a-Si vertical nanowires solar cells, *14th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS)*, 2013, pp. 209–212.
- J. Michallon**, M. Daanoune, F. Passerini, D. Bucci, J. Garnier, E. Appert, Q. Rafhay, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Toward an efficient extremely thin absorber solar cell based on ZnO nanowire arrays, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, 2014, pp. 1084–1088.

- A. Benali, **J. Michallon**, P. Regreny, E. Drouard, P. Rojo, D. Bucci, A. Fave, A. Kaminski-Cachopo, and M. Gendry, Optical simulation of multijunction solar cells based on III-V nanowires on silicon, E-MRS Spring Meeting 2014 Symposium Y, Lille, 2014.
- J. Michallon**, D. Bucci, Q. Rafhay, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Optical absorption and transport mechanisms in ZnO nanowire-based ETA solar cells, EMRS2014-fall meeting, Warsaw (Poland), 2014.
- V. Consonni, **J. Michallon**, S. Renet, D. Bucci, L. Rapenne, Q. Rafhay, L. Artús, E. Appert, and A. Kaminski-Cachopo, Light trapping and physical properties of ZnO / CdTe core shell nanowire arrays for solar cells, MRS-Fall meeting, Boston (USA), 2014.
- A. Benali, **J. Michallon**, P. Regreny, E. Drouard, P. Rojo, N. Chauvin, A. Fave, G. Patriarche, A. Kaminski-Cachopo, and M. Gendry, Self-catalyzed growth of GaAs nanowires on silicon for tandem solar cells, EUROMBE 2015, Canazei (Italy), 2015.

## Conférences nationales

- D. Bucci, A. Morand, and **J. Michallon**, Application de la méthode de Fourier aux guides d'onde courbes, GDR November 2012, Troyes (France), 2012.
- J. Michallon**, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, M. Mouis, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Optical simulation of ZnO/CdTe core/shell nanowires based solar cells, Functional oxides for integration in micro- and nano-electronics, Autrans (France), 2013.
- J. Michallon**, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, V. Consonni, and A. Kaminski-Cachopo, Optical investigation of the ZnO/CdTe core/shell nanowire arrays using the RCWA technique, Journée nationale du réseau des doctorant en microélectronique, Grenoble (France), 2013.

## Livres

- G. Ardila, A. Kaminski-Cachopo, M. Pala, A. Cresti, L. Montès, V. Consonni, R. Hinchet, **J. Michallon**, M. Daanoune, M. Zanucoli, C. Fiegna, and M. Mouis, Towards Self-Powered Systems: Using Nanostructures to Harvest Ambient Energy, in *Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors and Energy Harvesting*, A. Nazarov, F. Balestra, V. Kilchytska, and D. Flandre, Eds. Springer International Publishing, 2014, pp. 223–240.
- M. Zanucoli, A. Kaminski-Cachopo, **J. Michallon**, V. Consonni, I. Semenikhin, M. Daanoune, F. Ducroquet, D. Kohen, C. Morin, and C. Fiegna, Nanowire-Based Solar Cells, in *Beyond-CMOS Nanodevices 1*, F. Balestra, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 221–247.





# Références

---

- [AbdulMohsin12] S. AbdulMohsin, and J.B. Cui, Graphene-Enriched P3HT and Porphyrin-Modified ZnO Nanowire Arrays for Hybrid Solar Cell Applications, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 9433–38.
- [Abeles50] F. Abeles, La détermination de l'indice et de l'épaisseur des couches minces transparentes., *J. phys. radium* **11** (1950) 310–14.
- [Adachi05] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*(2005). John Wiley & Sons, 2005.
- [Adachi93a] S. Adachi, and T. Kimura, Optical Constants of  $Zn_{1-x}Cd_xTe$  Ternary Alloys: Experiment and Modeling, *Japanese Journal of Applied Physics* **32** (1993) 3496–3501.
- [Adachi93b] S. Adachi, T. Kimura, and N. Suzuki, Optical Properties of CdTe: Experiment and Modeling, *Journal of Applied Physics* **74** (1993) 3435–41.
- [Alaeian12] H. Alaeian, A.C. Atre, and J.A. Dionne, Optimized Light Absorption in Si Wire Array Solar Cells, *J. of Optics* **14** (2012) 024006.
- [Alonso01] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, Optical Functions and Electronic Structure of  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuInS_2$ , and  $CuGaS_2$ , *Physical Review B* **63** (2001) 075203.
- [Aranovich80] J.A. Aranovich, D. Golmayo, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, Photovoltaic Properties of ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by Spray Pyrolysis, *Journal of Applied Physics* **51** (1980) 4260–68.
- [ASTM14] Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5 Spectra(2014). <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>. last accessed July 26 2014.
- [Bao10] H. Bao, and X. Ruan, Optical Absorption Enhancement in Disordered Vertical Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Optics Letters* **35** (2010) 3378–80.
- [Bätzner01] D.L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, and A.N. Tiwari, Development of Efficient and Stable Back Contacts on CdTe/CdS Solar Cells, *Thin Solid Films*, Proceedings of Symposium N on Thin Film Photovoltaic materials of the E-MRS Spring Conference, **387** (2001) 151–54.
- [Becquerel39] E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons solaires, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **8** (1839) 561.
- [Belaidi08] A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven, J. Tornow, K. Schwarzburg, and M. Lux-Steiner, Influence of the Local Absorber Layer Thickness on the Performance of ZnO Nanorod Solar Cells, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2** (2008) 172–74.
- [Berenger94] J.-P. Berenger, A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves, *Journal of Computational Physics* **114** (1994) 185–200.
- [Bischoff10] J. Bischoff, Formulation of the Normal Vector RCWA for Symmetric Crossed Gratings in Symmetric Mountings, *Journal of the Optical Society of America A* **27** (2010) 1024–31.



- [Bucci10] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand, Study of Propagation Modes of Bent Waveguides and Micro-Ring Resonators by Means of the Aperiodic Fourier Modal Method, In *Proc of SPIE*, edited by Bernd Witzigmann, Fritz Henneberger, Yasuhiko Arakawa, and Marek Osinski, 7597:75970U(2010). San Francisco, California, USA: SPIE.
- [Bucci12] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand, Application of the Three-Dimensional Aperiodic Fourier Modal Method Using Arc Elements in Curvilinear Coordinates, *Journal of the Optical Society of America A* **29** (2012) 367–73.
- [Campo13] L. Campo, C.J. Pereyra, L. Amy, F. Elhordoy, R.E. Marotti, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, and E.A. Dalchiale, Electrochemically Grown ZnO Nanorod Arrays Decorated with CdS Quantum Dots by Using a Spin-Coating Assisted Successive-Ionic-Layer-Adsorption and Reaction Method for Solar Cell Applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2** (2013) Q151–58.
- [CdTe & RC09] *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications: Physics, CdTe-Based Nanostructures, CdTe-Based Semimagnetic Semiconductors, Defects*(2009). Elsevier.
- [Chadi72] D.J. Chadi, J.P. Walter, M.L. Cohen, Y. Petroff, and M. Balkanski, Reflectivities and Electronic Band Structures of CdTe and HgTe, *Physical Review B* **5** (1972) 3058–64.
- [Chao10] H.Y. Chao, J.H. Cheng, J.Y. Lu, Y.H. Chang, C.L. Cheng, and Y.F. Chen, Growth and Characterization of Type-II ZnO/ZnTe Core-Shell Nanowire Arrays for Solar Cell Applications, *Superlattices and Microstructures* **47** (2010) 160–64.
- [Chapin54] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *Journal of Applied Physics* **25** (1954) 676–77.
- [Chou13] C.-Y. Chou, C.-T. Li, C.-P. Lee, L.-Y. Lin, M.-H. Yeh, R. Vittal, and K.-C. Ho, ZnO Nanowire/nanoparticles Composite Films for the Photoanodes of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Electrochimica Acta* **88** (2013) 35–43.
- [Consonni08] V. Consonni, Mécanismes de structures et de dopage au chlore dans le CdTe polychristallin(2008). INPG.
- [Consonni14a] V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artús, J. Michallon, L. Rapenne, E. Appert, and A. Kaminski-Cachopo, Improvement of the Physical Properties of ZnO/CdTe Core-Shell Nanowire Arrays by CdCl<sub>2</sub> Heat Treatment for Solar Cells, *Nanoscale Research Letters* **9** (2014) 1–13.
- [Consonni14b] V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I.-C. Robin, J. Kioseoglou, and F. Robaut, Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity, *ACS Nano* **8** (2014) 4761–70.
- [Consonni12] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, and D. Bellet, Thickness Effects on the Texture Development of Fluorine-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films: The Role of Surface and Strain Energy, *Journal of Applied Physics* **111** (2012) 033523.
- [Deng14] J. Deng, M. Wang, X. Song, and J. Liu, Controlled Synthesis of Aligned ZnO Nanowires and the Application in CdSe-Sensitized Solar Cells, *Journal of Alloys and Compounds* **588** (2014) 399–405.

- [Du12] Q.G. Du, G. Alagappan, H. Dai, H.V. Demir, H.Y. Yu, X.W. Sun, and C.H. Kam, UV-Blocking ZnO Nanostructure Anti-Reflective Coatings, *Optics Communications* **285** (2012) 3238–41.
- [Du11] Q.G. Du, C.H. Kam, H.V. Demir, H.Y. Yu, and X.W. Sun, Broadband Absorption Enhancement in Randomly Positioned Silicon Nanowire Arrays for Solar Cell Applications, *Optics Letters* **36** (2011) 1884–86.
- [Fahrenbruch74] A.L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell, and R.H. Bube, II-VI Photovoltaic Heterojunctions for Solar Energy Conversion, *Applied Physics Letters* **25** (1974) 605–8.
- [Feldman13] D. Feldman, G. Barbose, R. Margolis, N. Darghouth, T. James, S. Weaver, A. Goodrich, and R. Wiser, Photovoltaic System Pricing Trends: Historical, Recent, and Near-Term Projections—2013 Edition, *Lawrence Berkeley National Laboratory Study*, < *Emp. Lbl. Gov/sites/all/files/presentation. Pdf*>(accessed September 20, 2013)(2013).
- [Foldyna11] M. Foldyna, L. Yua, B. O’Donnella, and P. Roca i Cabarrocas, Optical Absorption in Vertical Silicon Nanowires for Solar Cell Applications, *PSPIE* **8111** (2011) 811110.
- [Foldyna13] M. Foldyna, L. Yu, and P. Roca i Cabarrocas, Theoretical Short-Circuit Current Density for Different Geometries and Organizations of Silicon Nanowires in Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Dye Sensitized Solar Cells, Organic, Hybrid Solar Cells and New Concepts Dye Sensitized Solar Cells, Organic, Hybrid Solar Cells and New Concepts, **117** (2013) 645–51.
- [Fontaine14] K.T. Fontaine, C.G. Kendall, and H.A. Atwater, Near-Unity Broadband Absorption Designs for Semiconducting Nanowire Arrays via Localized Radial Mode Excitation, *Optics Express* **22** (2014) A930–40.
- [Gavryushin08] V. Gavryushin, A. Kadys, R. Aleksiejunas, and K. Jarasiunas, Correlation between the Free Carrier Lifetime and Total Amount of Deep Centers in ZnO Single Crystals, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **19** (2008) 311–15.
- [Granet96] G. Granet, and B. Guizal, Efficient Implementation of the Coupled-Wave Method for Metallic Lamellar Gratings in TM Polarization, *Journal of the Optical Society of America A* **13** (1996) 1019–23.
- [Green15] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables (Version 45), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23** (2015) 1–9.
- [Guillemin12] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne, and H. Roussel, Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 25106–11.
- [Guillemin13] S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Brémond, and V. Consonni, Formation Mechanisms of ZnO Nanowires: The Crucial Role of Crystal Orientation and Polarity, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 20738–45.
- [Guillemin14] S. Guillemin, Mécanismes de Croissance de Nanostructures de ZnO Par Voie Chimie Liquide et Caractérisation Avancée(2014). Thèse, Grenoble: Grenoble.
- [Huang12a] N. Huang, C. Lin, and M.L. Povinelli, Broadband Absorption of Semiconductor Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Journal of Optics* **14** (2012) 024004.

- [Huang12b] N. Huang, C. Lin, and M.L. Povinelli, Limiting Efficiencies of Tandem Solar Cells Consisting of III-V Nanowire Arrays on Silicon, *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 064321.
- [Hu07] L. Hu, and G. Chen, Analysis of Optical Absorption in Silicon Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Nano Letters* **7** (2007) 3249–52.
- [Hu13] Y. Hu, M. Li, J.-J. He, and R.R. LaPierre, Current Matching and Efficiency Optimization in a Two-Junction Nanowire-on-Silicon Solar Cell, *Nanotechnology* **24** (2013) 065402.
- [IRTPV14] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Reports(2014). <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/>. last accessed July 8 2014.
- [Jaffe10] J.E. Jaffe, T.C. Kaspar, T.C. Droubay, T. Varga, M.E. Bowden, and G.J. Exarhos, Electronic and Defect Structures of CuSCN, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 9111–17.
- [Jia14] G. Jia, G. Andrä, A. Gawlik, S. Schönherr, J. Plentz, B. Eisenhawer, T. Pliewischkies, A. Dellith, and F. Falk, Nanotechnology Enhanced Solar Cells Prepared on Laser-Crystallized Polycrystalline Thin Films (<10 Mm), *Solar Energy Materials and Solar Cells* **126** (2014) 62–67.
- [Jiang13] J. Jiang, M. Wang, L. Ma, Q. Chen, and L. Guo, Synthesis of Uniform ZnO/ZnS/CdS Nanorod Films with Ion-Exchange Approach and Photoelectrochemical Performances, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 13077–83.
- [Jin09] J.-M. Jin, and D.J. Riley, *Finite Element Analysis of Antennas and Arrays*(2009). John Wiley & Sons.
- [Jun13] H.K. Jun, M.A. Careem, and A.K. Arof, A Suitable Polysulfide Electrolyte for CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy* **2013** (2013) e942139.
- [Jung10] J.-Y. Jung, Z. Guo, S.-W. Jee, H.-D. Um, K.-T. Park, and J.-H. Lee, A Strong Antireflective Solar Cell Prepared by Tapering Silicon Nanowires, *Optics Express* **18** (2010) A286–92.
- [Kabešová76] M. Kabešová, M. Dunaj-jurčo, M. Serator, J. Gažo, and J. Garaj, The Crystal Structure of copper(I) Thiocyanate and Its Relation to the Crystal Structure of copper(II) Diammine Dithiocyanate Complex, *Inorganica Chimica Acta* **17** (1976) 161–65.
- [Kaiser01] I. Kaiser, K. Ernst, C.-H. Fischer, R. Könenkamp, C. Rost, I. Sieber, and M.C. Lux-Steiner, The Eta-Solar Cell with CuInS<sub>2</sub>: A Photovoltaic Cell Concept Using an Extremely Thin Absorber (eta), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, PVSEC 11 - PART III, **67** (2001) 89–96.
- [Karaagac13] H. Karaagac, M. Parlak, E. Yengel, and M.S. Islam, Heterojunction Solar Cells with Integrated Si and ZnO Nanowires and a Chalcopyrite Thin Film, *Materials Chemistry and Physics* **140** (2013) 382–90.
- [Kelzenberg09] M.D. Kelzenberg, M.C. Putnam, D.B. Turner-Evans, N.S. Lewis, and H.A. Atwater, Predicted Efficiency of Si Wire Array Solar Cells, In *Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)*, 001948–53(2009).
- [Khomyak13] V.V. Khomyak, M.I. Ilashchuk, O.A. Parfenyuk, and I.I. Shteplyuk, Fabrication and Electrical Characterization of the Anisotype N-ZnO/p-CdTe Heterostructures for Solar Cell Applications, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 223715.

- [Kim14] S. Kim, Y. Lee, A. Gu, C. You, K. Oh, S. Lee, and Y. Im, Synthesis of Vertically Conformal ZnO/CuO Core–Shell Nanowire Arrays by Electrophoresis-Assisted Electroless Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 7377–85.
- [Knop78] K. Knop, Rigorous Diffraction Theory for Transmission Phase Gratings with Deep Rectangular Grooves, *Journal of the Optical Society of America* **68** (1978) 1206–10.
- [Krunks06] M. Krunks, T. Dedova, and I. Oja Aik, Spray Pyrolysis Deposition of Zinc Oxide Nanostructured Layers, *Thin Solid Films*, Proceedings of the 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF 2006, **515** (2006) 1157–60.
- [Krunks10] M. Krunks, E. Krber, A. Katerski, K. Otto, I. Oja Acik, T. Dedova, and A. Mere, Extremely Thin Absorber Layer Solar Cells on Zinc Oxide Nanorods by Chemical Spray, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (2010) 1191–95.
- [Kumara01] G.R.R.A. Kumara, A. Konno, G.K.R. Senadeera, P.V.V. Jayaweera, D.B.R.A. De Silva, and K. Tennakone, Dye-Sensitized Solar Cell with the Hole Collector P-CuSCN Deposited from a Solution in N-Propyl Sulphide, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **69** (2001) 195–99.
- [KWES14] Key World Energy Statistics(2014).  
<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2014.html>. last accessed October 2 2014.
- [Ladanov13] M. Ladanov, P. Algarin-Amaris, P. Villalba, Y. Emirov, G. Matthews, S. Thomas, M.K. Ram, A. Kumar, and J. Wang, Effects of the Physical Properties of Atomic Layer Deposition Grown Seeding Layers on the Preparation of ZnO Nanowires, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74** (2013) 1578–88.
- [Lalanne96] P. Lalanne, and G.M. Morris, Highly Improved Convergence of the Coupled-Wave Method for TM Polarization, *Journal of the Optical Society of America A* **13** (1996) 779–84.
- [Lalanne98] P. Lalanne, and M.P. Jurek, Computation of the near-Field Pattern with the Coupled-Wave Method for Transverse Magnetic Polarization, *Journal of Modern Optics* **45** (1998) 1357–74.
- [Lee14] D. Lee, and K. Yong, ZnO-Based Nanostructuring Strategy Using an Optimized Solution Process in CuInS<sub>2</sub> Superstrate Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 7788–7800.
- [Lvy02] C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora, and V. Munoz-Sanjose, A New CdTe/ZnO Columnar Composite Film for Eta-Solar Cells, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **14** (2002) 229–32.
- [Levy05] C. Levy-Clement, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, CdSe-Sensitized P-CuSCN/Nanowire N-ZnO Heterojunctions, *Advanced Materials* **17** (2005) 1512–15.
- [Lvy13] C. Lévy-Clément, and J. Elias, Optimization of the Design of Extremely Thin Absorber Solar Cells Based on Electrodeposited ZnO Nanowires, *ChemPhysChem* **14** (2013) 2321–30.
- [Li96a] L. Li, Use of Fourier Series in the Analysis of Discontinuous Periodic Structures, *Journal of the Optical Society of America A* **13** (1996) 1870–76.

- [Li96b] L. Li, Formulation and Comparison of Two Recursive Matrix Algorithms for Modeling Layered Diffraction Gratings, *Journal of the Optical Society of America A* **13** (1996) 1024–35.
- [Li97] L. Li, New Formulation of the Fourier Modal Method for Crossed Surface-Relief Gratings, *Journal of the Optical Society of America A* **14** (1997) 2758–67.
- [Li03] Z.-Y. Li, and L.-L. Lin, Photonic Band Structures Solved by a Plane-Wave-Based Transfer-Matrix Method, *Physical Review E* **67** (2003) 046607.
- [Li14] X. Li, P.-C. Li, D. Hu, D. Schaadt, C. Stender, C. McPheeters, R. Tatavarti, K. Sablon, and E.T. Yu, Integrated Optical Nanostructures for Wide-Angle Antireflection and Light Trapping in III/V Solar Cells, *IEEE PVSC 2014*(2014).
- [Lin11] C. Lin, and M.L. Povinelli, Detailed Balance Limit of Silicon Nanowire and Nanohole Array Solar Cells(2011), 81110U – 81110U – 6.
- [Liu13a] R. Liu, X. Wang, H. Zhou, T. Wang, J. Zhang, Y. Xu, C. He, B. Wang, J. Zhang, and H. Wang, Sequential Synthesis and Improved Photoelectrochemical Properties of ZnO/CdTe/CdS Nanocable Arrays Photoanode, *International Journal of Hydrogen Energy* **38** (2013) 16755–60.
- [Liu13b] Z.-Q. Liu, X.-H. Xie, Q.-Z. Xu, S.-H. Guo, N. Li, Y.-B. Chen, and Y.-Z. Su, Electrochemical Synthesis of ZnO/CdTe Core-Shell Nanotube Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Properties, *Electrochimica Acta* **98** (2013) 268–73.
- [Li09] J. Li, H. Yu, S.M. Wong, G. Zhang, Xiaowei Sun, P.G.-Q. Lo, and D.-L. Kwong, Si Nanopillar Array Optimization on Si Thin Films for Solar Energy Harvesting, *APL* **95** (2009) 033102.
- [Li10] J. Li, H. Yu, S.M. Wong, G. Zhang, Guo-Qiang Lo, and D.-L. Kwong, Si Nanocone Array Optimization on Crystalline Si Thin Films for Solar Energy Harvesting, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 255101.
- [Li12] J. Li, H. Yu, and Y. Li, Solar Energy Harnessing in Hexagonally Arranged Si Nanowire Arrays and Effects of Array Symmetry on Optical Characteristics, *Nanotechnology* **23** (2012) 194010.
- [Lundstrom84] M.S. Lundstrom, Boundary Conditions for Pn Heterojunctions, *Solid-State Electronics* **27** (1984) 491–96.
- [Majidi11] H. Majidi, and J.B. Baxter, Electrodeposition of CdSe Coatings on ZnO Nanowire Arrays for Extremely Thin Absorber Solar Cells, *ECA* **56** (2011) 2703–11.
- [Mancini85] A.M. Mancini, P. Pierini, A. Valentini, L. Vasanelli, and A. Quirini, ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by R.f. Sputtering, *Thin Solid Films* **124** (1985) 85–92.
- [Martin09] B. Martin, Etude et Réalisation D'un Spectromètre Compact En Optique Intégrée Sur Verre(2009). INPG.
- [Mathieu87] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*(1987). Masson.
- [Meep14] Materials in Meep(2014).  
[http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Dielectric\\_materials\\_in\\_Meep](http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Dielectric_materials_in_Meep). last accessed July 30 2014.

- [Miao13] J. Miao, H.B. Yang, S.Y. Khoo, and B. Liu, Electrochemical Fabrication of ZnO–CdSe Core–shell Nanorod Arrays for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, *Nanoscale* **5** (2013) 11118.
- [Michallon12] J. Michallon, M. Zanucoli, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, A. Morand, D. Bucci, Fabrice Emieux, H. Szabolcs, S. Perraud, and I. Semenikhin, Comparison of Optical Properties of Si and ZnO/CdTe Core/shell Nanowire Arrays, *Materials Science and Engineering: B* **178** (2012) 665–69.
- [Misra13] S. Misra, L. Yu, M. Foldyna, and P. Roca i Cabarrocas, High Efficiency and Stable Hydrogenated Amorphous Silicon Radial Junction Solar Cells Built on VLS-Grown Silicon Nanowires, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **118** (2013) 90–95.
- [Moharam81] M.G. Moharam, and T.K. Gaylord, Rigorous Coupled-Wave Analysis of Planar-Grating Diffraction, *Journal of the Optical Society of America* **71** (1981) 811–18.
- [Moharam82] M.G. Moharam, and T.K. Gaylord, Diffraction Analysis of Dielectric Surface-Relief Gratings, *Journal of the Optical Society of America* **72** (1982) 1385–92.
- [Moharam83] M.G. Moharam, and T.K. Gaylord, Three-Dimensional Vector Coupled-Wave Analysis of Planar-Grating Diffraction, *Journal of the Optical Society of America* **73** (1983) 1105–12.
- [Moharam95] M.G. Moharam, E.B. Grann, D.A. Pommet, and T.K. Gaylord, Formulation for Stable and Efficient Implementation of the Rigorous Coupled-Wave Analysis of Binary Gratings, *Journal of the Optical Society of America A* **12** (1995) 1068–76.
- [Morkoç08] H. Morkoç, and Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*(2008). John Wiley & Sons.
- [Morton06] O. Morton, Solar Energy: A New Day Dawning?: Silicon Valley Sunrise, *Nature* **443** (2006) 19–22.
- [Mur81] G. Mur, Absorbing Boundary Conditions for the Finite-Difference Approximation of the Time-Domain Electromagnetic-Field Equations, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility* **EMC-23** (1981) 377–82.
- [Nadarajah12] A. Nadarajah, T. Smith, and R. Könenkamp, Improved Performance of Nanowire–quantum-Dot–polymer Solar Cells by Chemical Treatment of the Quantum Dot with Ligand and Solvent Materials, *Nanotechnology* **23** (2012) 485403.
- [Neviere73] M. Neviere, M. Cadilhac, and R. Petit, Applications of Conformal Mappings to the Diffraction of Electromagnetic Waves by a Grating, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **21** (1973) 37–46.
- [Ninomiya 95] S. Ninomiya, and S. Adachi, Optical Properties of Wurtzite CdS, *Journal of Applied Physics* **78** (1995) 1183–90.
- [Nowak14] R.-E. Nowak, M. Vehse, O. Sergeev, T. Voss, M. Seyfried, K. von Maydell, and C. Agert, ZnO Nanorods with Broadband Antireflective Properties for Improved Light Management in Silicon Thin-Film Solar Cells, *Advanced Optical Materials* **2** (2014) 94–99.
- [NREL14] NREL, Efficiency Chart(2014). [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg). last accessed July 7 2014.

- [O'Donnell12] B. O'Donnell, L. Yu, M. Foldyna, and P.R. i Cabarrocas, Silicon Nanowire Solar Cells Grown by PECVD, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** (2012) 2299–2302.
- [Palik97] *Handbook of Optical Constants*(1997). Academic Press.
- [Panthani14] M.G. Panthani, J.M. Kurley, R.W. Crisp, T.C. Dietz, T. Ezzyat, J.M. Luther, and D.V. Talapin, High Efficiency Solution Processed Sintered CdTe Nanocrystal Solar Cells: The Role of Interfaces, *Nano Letters* **14** (2014) 670–75.
- [Pattanasattayavong13] P. Pattanasattayavong, G.O.N. Ndjawa, K. Zhao, K.W. Chou, N. Yaacobi-Gross, B.C. O'Regan, A. Amassian, and T.D. Anthopoulos, Electric Field-Induced Hole Transport in Copper(i) Thiocyanate (CuSCN) Thin-Films Processed from Solution at Room Temperature, *Chem. Commun.* **49** (2013) 4154–56.
- [Pearnton05] S.J. Pearnton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, and T. Steiner, Recent Progress in Processing and Properties of ZnO, *Progress in Materials Science* **50** (2005) 293–340.
- [Perera05] V.P.S. Perera, M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, and K. Tennakone, Doping CuSCN Films for Enhancement of Conductivity: Application in Dye-Sensitized Solid-State Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86** (2005) 443–50.
- [Pinheiro06] W.A. Pinheiro, V.D. Falcão, L.R. de O. Cruz, and C.L. Ferreira, Comparative Study of CdTe Sources Used for Deposition of CdTe Thin Films by Close Spaced Sublimation Technique, *Materials Research* **9** (2006) 47–49.
- [Plass09] K.E. Plass, M.A. Filler, J.M. Spurgeon, B.M. Kayes, S. Maldonado, B.S. Brunshwig, H.A. Atwater, and N.S. Lewis, Flexible Polymer-Embedded Si Wire Arrays, *Advanced Materials* **21** (2009) 325–28.
- [Popov01] E. Popov, and M. Nevière, Maxwell Equations in Fourier Space: Fast-Converging Formulation for Diffraction by Arbitrary Shaped, Periodic, Anisotropic Media, *Journal of the Optical Society of America A* **18** (2001) 2886–94.
- [Potter91] B.G. Potter, *Electronic Band Structure and Optical Characteristics of Quantum- Size CdTe Crystals in Glass Films*(1991).
- [Pung08] S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou, and C. Shan, Preferential Growth of ZnO Thin Films by the Atomic Layer Deposition Technique, *Nanotechnology* **19** (2008) 435609.
- [Puurunen05] R.L. Puurunen, Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/water Process, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 121301.
- [pvcldrom14] pvcldrom, *Cours Sur Le Photovoltaïque*(2014).
- [Rafler08] S. Rafler, P. Götz, M. Petschow, T. Schuster, K. Frenner, and W. Osten, Investigation of Methods to Set up the Normal Vector Field for the Differential Method, In , 6995:69950Y – 69950Y – 9(2008).
- [Rawal12] S.B. Rawal, S.D. Sung, S.-Y. Moon, Y.-J. Shin, and W.I. Lee, Optimization of CdS Layer on ZnO Nanorod Arrays for Efficient CdS/CdSe Co-Sensitized Solar Cell, *Materials Letters* **82** (2012) 240–43.

- [Rey] G. Rey, D. Kohen, V. Modreanu, V. Consonni, C. Ternon, and D. Bellet, Extraction of Thin Film Refractive Index from Transmittance and Reflectance Spectra Using a Graphical Inversion Method.
- [Saleh91] B.E.A. Saleh, and M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*(1991). Wiley.
- [Sanchez13] S. Sanchez, D. Aldakov, D. Rouchon, L. Rapenne, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, Sensitization of ZnO Nanowire Arrays with CuInS<sub>2</sub> for Extremely Thin Absorber Solar Cells<sup>a)</sup>, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **5** (2013) 011207.
- [Saraie72] J. Saraie, M. Akiyama, and T. Tanaka, Epitaxial Growth of CdTe by a Close-Spaced Technique, *Japanese Journal of Applied Physics* **11** (1972) 1758.
- [Schuster07] T. Schuster, J. Ruoff, N. Kerwien, Stephan Rafler, and W. Osten, Normal Vector Method for Convergence Improvement Using the RCWA for Crossed Gratings, *Journal of the Optical Society of America A* **24** (2007) 2880–90.
- [Semenikhin10] I. Semenikhin, V. Vyurkov, M. Zanucoli, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, Efficient Implementation of the Fourier Modal Method (RCWA) for the Optical Simulation of Optoelectronics Devices, In *Computational Electronics (IWCE), 2010 14th International Workshop on*(2010).
- [Semenikhin12] I. Semenikhin, M. Zanucoli, M. Benzi, V. Vyurkov, E. Sangiorgi, and C. Fiegna, Computational Efficient RCWA Method for Simulation of Thin Film Solar Cells, *Optical and Quantum Electronics* **44** (2012) 149–54.
- [Seo11] K. Seo, M. Wober, P. Steinvurzel, E. Schonbrun, Y. Dan, T. Ellenbogen, and K.B. Crozier, Multicolored Vertical Silicon Nanowires, *Nano Letters* **11** (2011) 1851–56.
- [Sharp12] Sharp Develops Concentrator Solar Cell with World's Highest Conversion Efficiency of 43.5%, *Press Release, Sharp Corporation*(2012). <http://sharp-world.com/corporate/news/120531.html>. last accessed March 16 2015.
- [Shockley52] W. Shockley, and W.T. Read, Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Physical Review* **87** (1952) 835–42.
- [Shockley61] W. Shockley, and H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* **32** (1961) 510–19.
- [Smith82] D.L. Smith, and V.I. Saunders, Preparation and Structure Refinement of the 2H Polytype of B-copper(I) Thiocyanate, *Acta Crystallographica Section B* **38** (1982) 907–9.
- [Solís11] F. Solís-Pomar, E. Martínez, M.F. Meléndrez, and E. Pérez-Tijerina, Growth of Vertically Aligned ZnO Nanorods Using Textured ZnO Films, *Nanoscale Research Letters* **6** (2011) 1–11.
- [SOPRA14] Optical Data from Sopra SA(2014). Accessed January 12. <http://www.sspectra.com/sopra.html>. last accessed January 12 2014.
- [Stettler 94] M.A. Stettler, and M.S. Lundstrom, A Detailed Investigation of Heterojunction Transport Using a Rigorous Solution to the Boltzmann Equation, *IEEE Transactions on Electron Devices* **41** (1994) 592–600.



- [Sturmberg11] B.C.P. Sturmberg, K.B. Dossou, L.C. Botten, A.A. Asatryan, C.G. Poulton, C.M. de Sterke, and R.C. McPhedran, Modal Analysis of Enhanced Absorption in Silicon Nanowire Arrays, *Optics Express* **19** (2011) A1067–81.
- [Sturmberg12] B.C.P. Sturmberg, K.B. Dossou, L.C. Botten, A.A. Asatryan, C.G. Poulton, R.C. McPhedran, and C.M. de Sterke, Nanowire Array Photovoltaics: Radial Disorder versus Design for Optimal Efficiency, *Applied Physics Letters* **101** (2012) 173902.
- [Sze06] S.M. Sze, and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*(2006). Wiley.
- [Tak09] Y. Tak, S.J. Hong, J.S. Lee, and K. Yong, Fabrication of ZnO/CdS Core/shell Nanowire Arrays for Efficient Solar Energy Conversion, *Journal of Materials Chemistry* **19** (2009) 5945–51.
- [Tamargo02] M.C. Tamargo, *II-VI Semiconductor Materials and Their Applications*(2002). CRC Press.
- [Taylor 74] H.F. Taylor, and A. Yariv, Guided Wave Optics, *Proceedings of the IEEE* **62** (1974) 1044–60.
- [Tena05] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, and V. Muñoz-Sanjosé, ZnO/CdTe/CuSCN, a Promising Heterostructure to Act as Inorganic Eta-Solar Cell, *Thin Solid Films* **483** (2005) 372–77.
- [Tena06] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, Fabrication and Characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN Eta-Solar Cell, *Comptes Rendus Chimie, Conversion photochimique et stockage de l'énergie solaire 2e partie Photochemical conversion and storage of solar energy Part II*, **9** (2006) 717–29.
- [Tennakone98] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, V.P.S. Perera, and G.M.L.P. Aponsu, Nanoporous N-/selenium/p-CuSCN Photovoltaic Cell, *Journal of Physics D: Applied Physics* **31** (1998) 2326.
- [Tornow10] J. Tornow, K. Schwarzburg, A. Belaidi, T. Dittrich, M. Kunst, and T. Hannappel, Charge Separation and Recombination in Radial ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSCN Heterojunction Structures, *Journal of Applied Physics* **108** (2010) 044915.
- [Tsay93] W.-J. Tsay, and D.M. Pozar, Application of the FDTD Technique to Periodic Problems in Scattering and Radiation, *IEEE Microwave and Guided Wave Letters* **3** (1993) 250–52.
- [Vapaille87] A. Vapaille, and R. Castagné, *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs: physique et technologie*(1987). Dunod.
- [Vogel95] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, Ab Initio Electronic-Structure Calculations for II-VI Semiconductors Using Self-Interaction-Corrected Pseudopotentials, *Physical Review B* **52** (1995) R14316–19.
- [Walle03] C.G.V. de Walle, and J. Neugebauer, Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions, *Nature* **423** (2003) 626–28.
- [Wallentin13] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M.H. Magnusson, G. Siefer, et al., InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit, *S* **339** (2013) 1057.

- [Wang10a] K. Wang, J.J. Chen, Z.M. Zeng, J. Tarr, W.L. Zhou, Y. Zhang, Y.F. Yan, C.S. Jiang, J. Pern, and A. Mascarenhas, Synthesis and Photovoltaic Effect of Vertically Aligned ZnO/ZnS Core/shell Nanowire Arrays, *Applied Physics Letters* **96** (2010) 123105.
- [Wang10b] X. Wang, H. Zhu, Y. Xu, H. Wang, Y. Tao, S. Hark, X. Xiao, and Q. Li, Aligned ZnO/CdTe Core/Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties, *ACS* **4** (2010) 3302–8.
- [Wang11] F. Wang, H. Yu, J. Li, S. Wong, X.W. Sun, X. Wang, and H. Zheng, Design Guideline of High Efficiency Crystalline Si Thin Film Solar Cell with Nanohole Array Textured Surface, *Journal of Applied Physics* **109** (2011) 084306.
- [Wen12] L. Wen, X. Li, Z. Zhao, S. Bu, XueSong Zeng, J.H. Huang, and Y. Wang, Theoretical Consideration of III-V nanowire/Si Triple-Junction Solar Cells, *Nanotechnology* **23** (2012) 505202.
- [Whittaker13] L. Whittaker-Brooks, J.M. Mativetsky, A. Woll, D. Smilgies, and Y.-L. Loo, Sputtered ZnO Seed Layer Enhances Photovoltaic Behavior in Hybrid ZnO/P3HT Solar Cells, *Organic Electronics* **14** (2013) 3477–83.
- [Whittaker99] D.M. Whittaker, and I.S. Culshaw, Scattering-Matrix Treatment of Patterned Multilayer Photonic Structures, *Physical Review B* **60** (1999) 2610–18.
- [Wikipedia14] Wikipedia(2014). <http://www.wikipedia.org/>.
- [Wu11] Z. Wu, Y. Zhang, J. Zheng, X. Lin, X. Chen, B. Huang, H. Wang, K. Huang, S. Li, and J. Kang, An All-Inorganic Type-II Heterojunction Array with Nearly Full Solar Spectral Response Based on ZnO/ZnSe Core/shell Nanowires, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 6020.
- [Xie11] W.Q. Xie, W.F. Liu, J.I. Oh, and W.Z. Shen, Optical Absorption in c-Si/a-Si:H Core/shell Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications, *Applied Physics Letters* **99** (2011) 033107.
- [Xu11a] S. Xu, and Z.L. Wang, One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties, *Nano Research* **4** (2011) 1013–98.
- [Xu11b] J. Xu, X. Yang, H. Wang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V.A.L. Roy, W. Zhang, and C.-S. Lee, Arrays of ZnO/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Nanocables: Band Gap Engineering and Photovoltaic Applications, *Nano Letters* **11** (2011) 4138–43.
- [Yablonovitch01] E. Yablonovitch, Photonic Crystals: Semicoductos of Light, *Scientific American* **285** (2001) 46–55.
- [Yamada97] A. Yamada, B. Sang, and M. Konagai, Atomic Layer Deposition of ZnO Transparent Conducting Oxides, *Applied Surface Science* **112** (1997) 216–22.
- [Yee66] K.S. Yee, Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media., *IEEE Trans. Antennas Propag* **14** (1966) 302–7.
- [Yu14] L. Yu, S. Misra, J. Wang, S. Qian, M. Foldyna, J. Xu, Y. Shi, E. Johnson, and P.R. i Cabarrocas, Understanding Light Harvesting in Radial Junction Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells, *Scientific Reports* **4** (2014).

- [Zhang12] Y. Zhang, Z. Wu, J. Zheng, X. Lin, Huahan Zhan, S. Li, J. Kang, J. Bleuse, and H. Mariette, ZnO/ZnSe Type II Core/shell Nanowire Array Solar Cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **102** (2012) 15–18.
- [Zhang14] G. Zhang, S. Jiang, Y. Lin, W. Ren, H. Cai, Y. Wu, Q. Zhang, N. Pan, Y. Luo, and X. Wang, Improving the Photovoltaic Performance of Solid-State ZnO/CdTe Core–shell Nanorod Array Solar Cells Using a Thin CdS Interfacial Layer, *Journal of Materials Chemistry A* **2** (2014) 5675.
- [Znaidi10] L. Znaidi, Sol–gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review, *Materials Science and Engineering: B, Advances in Semiconducting Materials*, **174** (2010) 18–30.

## Abstract / Résumé

---

### PhD disertation abstract

The photovoltaic conversion is a very attractive process for the renewable energy supply. In this field, many works are focusing on second generation solar cells that aim to reduce the fabrication prices with the use of thin film technology. In order to efficiently absorb light in the thin films, direct band gap semi-conductors such as CIGS, CdTe are usually used. The small thickness of these solar cells allows for instance the fabrication of flexible solar cells that open new fields for nomad applications (camping-car, tent, backpack, ...). However, one of the drawbacks of such thin film solar cells is the use of non-abundant material on earth such as indium or tellurium.

It would therefore be useful to further decrease the volume of semi-conductor used while maintaining high light absorption and efficient charge carrier collection. Extremely thin absorber (ETA) solar cells based on ZnO nanowire arrays coated with CdTe are thus promising. Indeed, 12.3 % power conversion efficiency has been demonstrated for ZnO/CdTe planar solar cells while ZnO nanowire arrays coated with CdSe or CdS have shown power conversion efficiency of 4.7 % and 3.5 %, respectively.

Despite the use of efficient materials and the promising geometry for solar cells applications, the power conversion efficiency of ZnO/CdTe nanowire arrays remains low. In order to improve the power conversion efficiency of these type of heterostructures, light absorption and electrical charge transport mechanisms are thoroughly studied in this work.

We have firstly optimized the geometrical dimensions of the ZnO/CdTe nanowire arrays in order to maximize the light absorption with a RCWA software developed at the IMEP-LAHC laboratory. We have thus shown that the optimized ZnO/CdTe nanowire array is arranged in square array, grown on reflective substrate with array period of about 400 nm, nanowire diameter and height of 200 nm and 1 to 3  $\mu\text{m}$  respectively, while the optimal CdTe thickness is of 40 to 60 nm. The square nanowire arrangement is optimum since the light absorption is efficient with small absorber volume. The use of the reflective substrate increases the longitudinal resonances (round trip of light) in the nanowires and thus the light absorption. The optimal period of 400 nm is related to efficient diffraction properties of the nanowire arrays especially for low wavelengths. Finally, the light is efficiently confined and guided in the individual nanowires for long wavelengths with the optimal diameter of 200 nm.

Secondly, ETA solar cells based on ZnO nanowire arrays coated with CdTe were fabricated with low cost sol-gel and vapor phase techniques. The fabricated solar cells show efficient light absorption but low power conversion efficiencies. In order to analyze the reason of such low power conversion efficiencies, the charge carrier transport mechanisms in nanowires were studied with dark electrical characterizations associated with numerical and analytical models. It is shown that the charge carrier transport originates from trap assisted tunneling effect with a trap located at energy within the band gap of 0.4 eV with respect of the valence band. Furthermore, the double ZnO/CdTe/CuSCN heterojunction probably plays a role in the charge transport with large ideality factors.

Finally, opto-electronic modeling have shown that ETA solar cells based on ZnO nanowire arrays coated with CdTe can theoretically achieve power conversion efficiency of about 20 %, which shows the potentiality of this type of heterostructure.

## Résumé de la thèse

La conversion photovoltaïque est un procédé très attractif pour la fourniture d'énergies propres et renouvelables. Dans ce domaine, de nombreux travaux de recherche concernent les cellules photovoltaïques de seconde génération qui visent à réduire les coûts de fabrication en utilisant des couches minces. Afin d'absorber efficacement la lumière dans ces couches minces, des semi-conducteurs à bande d'énergie interdite directe comme le CIGS, CdTe sont souvent utilisés. La faible épaisseur de ces cellules solaires permet par exemple la réalisation de cellules flexibles qui ouvrent de nouveaux champs d'utilisation pour des applications nomades (camping-car, tentes, sacs à dos,...). Cependant, l'un des inconvénients de ces cellules est l'utilisation de matériaux peu abondants à la surface de la planète comme l'indium et le tellurium.

Il serait donc intéressant de réduire davantage la quantité de matière utilisée en gardant une bonne absorption et une collecte efficace des porteurs de charges photogénérés. Dans ce cadre, les cellules solaires à absorbeur extrêmement fin (*ETA solar cells*, en anglais) intégrant des nanofils de ZnO recouverts de CdTe apparaissent comme une solution prometteuse. En effet, les cellules solaires planaires de type ZnO/CdTe ont récemment montré des rendements de 12,3 % alors que les réseaux de nanofils de ZnO recouverts de CdSe ou CdS ont atteint des rendements 4,7 et 3,5 %, respectivement.

Toutefois, en dépit de la combinaison de matériaux adaptés au photovoltaïque et d'une géométrie prometteuse, les rendements rapportés pour les cellules solaires à base de nanofils de ZnO/CdTe restent faibles. Ainsi, dans le but d'améliorer les performances photovoltaïques de ce type d'hétérostructures, l'absorption de la lumière et le transport électronique ont été étudiés précisément dans cette thèse.

Nous avons, dans un premier temps, optimisé l'absorption de la lumière d'un réseau de nanofils de ZnO/CdTe en termes de dimensions géométriques à l'aide d'un logiciel de RCWA développé au laboratoire IMEP-LAHC. Il ressort de cette optimisation optique que le réseau de nanofils doit être élaboré préférentiellement sur substrat réfléchissant, arrangé en réseau carré de période d'environ 400 nm avec un diamètre et une hauteur de nanofils de l'ordre de 200 nm, et 1 à 3  $\mu\text{m}$  respectivement, ainsi qu'une épaisseur de CdTe de 40 à 60 nm. L'arrangement de nanofils en réseau carré est optimum puisqu'il permet d'absorber efficacement la lumière en utilisant le minimum de matière. L'utilisation du substrat réfléchissant permet d'amplifier les résonances longitudinales (aller-retour de la lumière) dans les nanofils et ainsi l'absorption de la lumière. La période optimale de 400 nm permet d'obtenir de bonnes propriétés de diffraction pour les courtes longueurs d'ondes alors que, pour un diamètre de 200 nm, la lumière est efficacement confinée et guidée dans les nanofils pour de grandes longueurs d'ondes.

Dans un second temps, des cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe ont été fabriquées à l'aide de techniques de dépôts peu coûteuses. Elles ont montré une bonne absorption de la lumière mais des rendements de conversion très faibles. Pour analyser les causes de ces faibles rendements, les mécanismes de transports de charges dans les nanofils ont été étudiés grâce à des caractérisations électriques sous obscurité associées à des modélisations numériques et analytiques. Nous avons ainsi montré que le transport des porteurs de charge est effectué par effet tunnel assisté par des pièges situés dans la bande interdite à des énergies par rapport à la bande de valence d'environ 0,4 eV. De plus, des forts facteurs d'idéalité ont été mesurés et proviennent très probablement de la double hétérojonction ZnO/CdTe/CuSCN.

Finalement, des modélisations optoélectroniques ont montré que les cellules solaires ETA à base de nanofils de ZnO recouverts de CdTe pouvaient atteindre des rendements théoriques de l'ordre de 20 %.