



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



U.F.R. Sciences Fondamentales et Appliquées  
Laboratoire de Physique des Milieux Denses



Forschungszentrum Jülich, Institut für  
Energieforschung (Photovoltaik)

---

ÉCOLE DOCTORALE SESAMES

## THÈSE

(Version abrégée traduite de l'Anglais)

Rédigée par

**Étienne MOULIN**

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL VERLAINE – METZ**  
Spécialité : **Physique du solide**

**ACCROISSEMENT DE L'ABSORPTION LUMINEUSE AU  
SEIN DE CELLULES SOLAIRES A COUCHES MINCES DE  
SILICIUM PAR ADDITION DE NANOPARTICULES ET  
NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES**

Thèse soutenue le 23 Février 2009

Devant la commission d'examen

U. Kreibig, Professeur, RWTH Aix-la-Chapelle	rapporteur
S. Siebentritt, Professeur, Université du Luxembourg	rapporteur
A. Slaoui, Professeur, InESS-CNRS, Strasbourg	rapporteur
F.X. Royer, Professeur, Université Paul Verlaine – Metz	directeur de thèse
O. Pages, Professeur, Université Paul Verlaine – Metz	examineur
U. Rau, Professeur, Centre de recherche de Juelich	examineur
H. Stiebig, Docteur, Malibu GmbH & Co. KG	co-encadrant
J. Sukmanowski, Docteur, Université Paul Verlaine – Metz	co-encadrant



à mes parents, Isabelle, Stéphane, Clément, Louise, Jing



# Acknowledgements

This study was carried out at the Institute of Energy Research (IEF-5, Photovoltaics), Research Center Juelich, Germany, in collaboration with the LPMD (Laboratoire de Physique des Milieux Denses), University of Metz, France and the Institute of Experimental Physics, Saarland University, Germany. Therefore, I would like to thank the region “Lorraine” in France and the Research Center Juelich in Germany for their financial support.

I would like to express my gratitude to Prof. Dr. François-Xavier Royer of the University of Metz, to Dr. Joachim Sukmanowski of the Saarland University, to Prof. Dr. Uwe Rau, Dr. Wolfhard Beyer and to my supervisor Dr. Helmut Stiebig of the IEF-5 for having given me the possibility to work on this PhD.

It is a pleasure to offer my sincere thanks to all the people who helped me to carry out this research.

My deepest thanks belong to Dr. Helmut Stiebig for his continuous encouragement and guidance throughout this research. Without his creativeness, his humor, his patience, his many critics, the several Sundays spent together to improve the quality of publications or posters, his contagious passion for solar energy, this work would have been impossible. I have learned many things from him, such as the way of proceeding research and the way of writing publications. Thank you!

I wish to thank Dr. Joachim Sukmanowski for his kindness and for having given me the introduction to the very interesting world of metal nanoparticles. Joachim is also acknowledged for having read and corrected the publications and this manuscript.

I would like to thank Prof. Dr. F.X. Royer for his general interest in the work and for having read all the publications written during this PhD and having carefully read and corrected this manuscript.

I am very grateful to Peiqing Luo for the nice time we had, working together. I thank him for the ideas, interest and technical support he gave me during the last year of my PhD.

I would like to thank Joachim Kirchhoff, Hilde Siekmann, Wilfried Reetz, Markus Hülsbeck, Andreas Mück, Ralf Schmitz, Jürgen Hüpkes and Hans Peter Bochem for their collaboration and their technical support. I thank them for their professionalism and for their good mood every time I asked depositions or measurements (very often, indeed !).

I would like to extend my thanks to Dr. Reinhard Carius for his general interest in my work, and the helpful discussions, especially on the Raman measurements. I thank Dr. Aad Gordijn for his friendship and for the pieces of advice he gave me concerning the PECVD depositions. I am thankful to Prof. Dr. Uwe Kreibitz to have taken time to meet me in order to discuss some of the results obtained during this PhD.

I am grateful to Janine Worbs, Gunnar Schöpe, Alain Doumit, Timo Wätzen and Brigitte Zwaygardt for the depositions of the TCO layers, to Silke Lynen for the depositions of the

SiO<sub>2</sub> layers, to Hongbing Zhu and Melanie Schulte for the AFM measurements, to Christoph Zahren for the angle-resolved spectroscopy measurements, to Franz Birmans and Rebecca van Aubel for the help at the sun simulator and to Uwe Zastrow and Astrid Besmehn for the XPS measurements. I would also like to acknowledge Thomas Melle, Sandra Moll, Florian Köhler, Florian Einsele and Frank Pennartz for their technical support.

I am grateful to Andrea Mülheims, Irene Schumacher and Susanne Griesen for the support concerning the administrative things and to Willi Hilgers and Christian Bock for their computing assistance.

I would like to express my great thanks to my colleagues Dr. Eerke Bunte, Christian Haase, Maurice Nuys, Simonetta Rampu, Toygan Yilmatz and David Wippler for the pleasure I had to share the same office. I thank Eerke and Christian for the introduction they gave me to the fascinating world of photovoltaics and the many illuminating discussions we had together.

I would also like to thank my colleagues of the Saarland University, especially Stefan Griesing and Andreas Englisch, for the discussions. I am grateful to Stefan for the samples and powders of colloids he sent me and for having shared his knowledge about the spin coating technique.

I am very thankful to the friends I met in Germany (Jing, Melanie, Bart, Silvia, Uli, Sebastien, Shiwei, Doo-Seok, Christoph, Jan, Antoine, Etienne, Olivier, Thomas, Hyo Jeong ...) and my friends in France (Pierre, Jérôme, Guillaume, Pascal, Noé ...) to have been with me in the happy as well as in the difficult moments.

Finally, I thank my parents, my sister and Stéphane who have always been supportive, generous with love and who have always given me good pieces of advice and helped me to find my way.

# Publications réalisées durant la thèse

**Integration of metallic nanoparticles in thin-film solar cells**, E. Moulin, J. Sukmanowski, F.X. Royer, H. Stiebig, 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Dresden (2006) 1724.

**Photodetectors based on amorphous and microcrystalline silicon**, H. Stiebig, E. Moulin, B. Rech, Thin Solid Films, Vol. 515 (2007) 7522.

**Intégration de nanoparticules métalliques dans des cellules solaires à couches minces**, E. Moulin, J. Sukmanowski, F.X. Royer, H. Stiebig, 13<sup>ième</sup> Colloque National de la Recherche des IUT CNRIUT (2007).

**Improved light absorption in amorphous silicon thin-film solar cells by integration of silver nanoparticles and silver nanostructures**, E. Moulin, P.Q. Luo, J. Sukmanowski, M. Schulte, F.X. Royer, H. Stiebig, 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan (2007).

**New Management concepts for thin-film silicon solar cells**, H. Stiebig, C. Haase, S. Jorke, P. Obermeyer, E. Moulin, M. Schulte, Materials Research Society, Symposium proceedings (2008).

**Improved light absorption in thin-film silicon solar cells by integration of silver nanoparticles**, E. Moulin, J. Sukmanowski, P.Q. Luo, R. Carius, F.X. Royer, H. Stiebig, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354 (2008) 2488.

**Thin-film silicon solar cells with integrated silver nanoparticles**, E. Moulin, J. Sukmanowski, M. Schulte, A. Gordijn, F.X. Royer, H. Stiebig, Thin Solid Films, Vol. 516 (2008) 6813.

**Enhanced infrared response of ultra-thin amorphous silicon photosensitive devices induced by localized surface plasmon**, P.Q. Luo, E. Moulin, J. Sukmanowski, F.X. Royer, X.M. Dou, H. Stiebig, Thin Solid Films (2008), *In Process*.

**Photoresponse enhancement in the near infrared wavelength range of ultrathin amorphous silicon photosensitive devices by integration of silver nanoparticles**, E. Moulin, P.Q. Luo, B. Pieters, J. Sukmanowski, J. Kirchhoff, W. Reetz, T. Müller, R. Carius, F.X. Royer, H. Stiebig, Applied Physics Letters (2008), *In Process*.



# Liste des abréviations

AFM	(Atomic Force Microscopy)	Microscopie à force atomique
AM	(Air Mass)	Coefficient de masse d'air
Arb. u.	(Arbitrary unit)	Unité arbitraire
a-Si	(Amorphous silicon)	Silicium amorphe
a-Si:H	(Hydrogenated amorphous silicon)	Silicium amorphe hydrogéné
ATR	(Attenuated Total Reflection)	Réflexion totale atténuée
c-Si	(Crystalline Silicon)	Silicium cristallin
FF	(Fill Factor)	Facteur de forme
FWHM	(Full Width at Half Maximum)	Largeur à mi-hauteur (LMH)
LSP	(Localized Surface Plasmon)	Plasmon localisé de surface
n-Si	(Nanocrystalline Silicon)	Silicium nanocristallin
PDS	Photothermal Deflection Spectroscopy	Spectroscopie de déflexion
thermique		
PECVD	(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	
Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma		
Poly-Si	(Polycrystalline Silicon)	Silicium polycristallin
RF	(Radio-Frequency)	Fréquence radio(électrique)
RF-PECVD	(Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)	
Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à fréquence radio		
RT	(Room Temperature)	(TA) Température ambiante
QE	(Quantum Efficiency)	Efficacité quantique
SEM	(Scanning Electron Microscopy)	Microscopie électronique à
balayage		
SERS	(Surface Enhanced Raman Spectroscopy)	Exaltation Raman par effet de
surface		
SP	(Surface Plasmon)	Plasmon de surface
SR	(Spectral Response)	(RS) Réponse spectrale
SWE	Staebler-Wronski Effect	Effet Staebler-Wronski
TCO	(Transparent Conductive Oxide)	(OTC) Oxyde transparent et
conducteur		
XPS	(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	Spectrométrie de photoélectrons
induits par rayons X		
$\mu$ c-Si:H	(Hydrogenated microcrystalline silicon)	Silicium microcristallin hydrogéné

# Table des matières

<b>Acknowledgements</b> .....	<b>5</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>8</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>9</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>13</b>
Les cellules solaires en silicium.....	13
Objectifs du travail de thèse.....	14
Deux approches pour accroître l'absorption de la lumière dans les cellules solaires à couches minces de silicium.....	15
Organisation de la thèse.....	16
Références.....	17
<b>Propriétés optiques de nanoparticules métalliques : rappels fondamentaux</b> .....	<b>21</b>
1.1 Modèle semi-classique simple.....	21
1.2 Réponse optique d'une petite sphère dans un modèle quasi-statique ( $R \leq 0.01\lambda$ ).....	22
1.2.1 Introduction.....	22
1.2.2 Caractérisation de la résonance des plasmons localisés de surface pour une nanoparticule métallique sphérique.....	23
1.2.3 Champs électromagnétiques rayonnés par une petite particule.....	25
1.2.4 Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction relatives à une petite particule.....	26
1.2.5 Résonance des plasmons localisés de surface dans le cas d'une nanoparticule métallique non-sphérique.....	27
1.3 Théorie de Mie.....	28
1.4 Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'une nanoparticule.....	29
1.4.1 Fonction diélectrique du métal massif et des nanoparticules métalliques.....	29
1.4.2 Fonction diélectrique de très petites nanoparticules métalliques.....	33
1.5 Résumé.....	34
Références.....	35
<b>Techniques de dépôt, propriétés des matériaux et cellules solaires en silicium</b> .....	<b>37</b>
2.1 Préparation des films métalliques.....	37
2.2 Propriétés des matériaux et dépôt de l'a-Si:H et du $\mu\text{c-Si:H}$ .....	38
2.2.1 Propriétés structurales de l'a-Si:H.....	38

2.2.2 Propriétés structurales du $\mu\text{c-Si:H}$ .....	39
2.2.3 Propriétés optiques du c-Si, de l'a-Si:H et du $\mu\text{c-Si:H}$ .....	40
2.2.4 Dépôt d'a-Si:H et de $\mu\text{c-Si:H}$ par PECVD.....	42
2.3 Dépôt de TCO par pulvérisation cathodique sous vide.....	44
2.4 Cellules solaires en c-Si et à couches minces de silicium.....	44
2.4.1 Principe de fonctionnement des cellules solaires en c-Si.....	44
2.4.2 Principe de fonctionnement des cellules solaires à couches minces de silicium ....	45
2.4.3 Circuit équivalent pour une diode pin .....	46
2.4.4 Cellules solaires en configuration p-i-n et n-i-p.....	47
2.4.5 Prérequis communs pour les cellules p-i-n et n-i-p.....	48
2.4.6 Conditions particulières dans le cas d'une configuration p-i-n.....	49
2.4.7 Conditions particulières dans le cas d'une configuration n-i-p.....	50
2.5 Résumé.....	52
Références .....	53
<b>Characterization Methods.....</b>	<b>57</b>
3.1 Current-voltage characteristics.....	57
3.2 Spectral response.....	59
3.3 Optical spectroscopy .....	60
3.4 Angle resolved scattering measurements .....	61
3.5 Raman spectroscopy.....	62
3.5.1 Raman spectroscopy, principle .....	62
3.5.2 SERS effect and its origin .....	63
3.6 Summary .....	65
References .....	65
<b>Caractérisations structurale et optique de films métalliques.....</b>	<b>67</b>
4.1 Caractérisation structurale de films d'argent, d'or et d'aluminium déposés sur des substrats de type verre/Ag/TCO et verre/a-Si:H .....	67
4.2 Caractérisation optique de films d'argent, d'or et d'aluminium déposés sur du ZnO et de l'a-Si:H .....	71
4.2.1 Réponse optique de films métalliques déposés sur du verre/a-Si:H .....	72
4.2.2 Réponse optique de nanoparticules d'argent de tailles variées déposées sur un substrat de type verre/TCO .....	75
4.3 Caractérisation optique de films d'argent, d'or et d'aluminium recouverts d'une couche fine d'a-Si:H.....	77
4.3.1 Absorption de films métalliques recouverts d'a-Si:H.....	77

4.3.2 Absorption de systèmes contenant des nanoparticules d'argent recouvertes par de l'a-Si:H.....	80
4.3.3 Mesures Raman de systèmes basés sur de l'a-Si:H contenant des films métalliques.....	81
4.3.4 Nanoparticules d'or et d'aluminium.....	85
4.4 Résumé.....	87
Références.....	88
<b>Nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm intégrées dans des cellules solaires à couches minces de silicium.....</b>	<b>89</b>
5.1 Nanoparticules d'argent dans des cellules solaires p-i-n en silicium amorphe.....	89
5.1.1 Nanoparticules d'argent localisées à l'interface i-n.....	90
5.1.2 Nanoparticules d'argent localisées à l'interface n-TCO.....	93
5.2 Nanoparticules d'argent intégrées dans des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H.....	96
5.3 Nanoparticules d'argent intégrées dans des dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n basés sur de l'a-Si:H.....	99
5.3.1 Dispositifs en configuration i-p d'épaisseur de couche intrinsèque 100 nm.....	99
5.3.2 Dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n d'épaisseur de couche i 20 nm.....	101
5.3.3 Nanoparticules d'argent incorporées dans la couche de TCO.....	107
5.3.4 Excitation LSP avec éclairage des deux côtés d'un dispositif photosensible.....	110
5.4 Résumé.....	111
Références.....	112
<b>Nanoparticules d'argent de diamètre supérieur à 50 nm.....</b>	<b>115</b>
6.1 Préparation de nanoparticules de grande taille sur un substrat de type verre/Ag/TCO.....	115
6.2 Caractérisation optique de nanoparticules de diamètre > 50 nm déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO.....	117
6.3 Nanoparticules de diamètre > 50 nm intégrées dans des cellules solaires n-i-p en $\mu$ c-Si:H.....	120
6.4 Nanoparticules de diamètre > 50 nm intégrées dans des cellules solaires n-i-p en a-Si:H.....	124
6.4.1 Nanoparticules d'argent à l'interface TCO/couche-n.....	124
6.4.2 Nanoparticules d'argent de grande taille incorporées dans du TCO.....	127
6.5 Résumé.....	129
Références.....	130
<b>Nanostructures d'argent.....</b>	<b>133</b>

7.1	Caractérisation structurale et optique de films d'argent déposés sur du verre.....	133
7.2	Structure et réflectance des nanostructures d'argent.....	136
7.3	Nanostructures d'argent intégrées dans des cellules solaires n-i-p en $\mu\text{c-Si:H}$ .....	138
7.4	Nanostructures d'argent intégrées dans des cellules solaires basées sur de l'a-Si:H...	143
7.5	Résumé.....	146
	Références .....	147
<b>Mesures et simulations d'impédance de cellules solaires en a-Si:H et <math>\mu\text{c-Si:H}</math>.....</b>		<b>149</b>
8.1	Détails expérimentaux.....	149
8.2	Capacité et conductance de cellules solaires dans l'obscurité et sous illumination.....	151
8.2.1	Mesures d'impédance de cellules solaires dans l'obscurité .....	151
8.2.2	Simulations SPICE.....	153
8.2.3	Simulations à l'aide du logiciel AFORS-HET .....	157
8.2.4	Mesures d'impédance sous illumination .....	160
8.3	Mesures d'impédance après exposition prolongée des cellules à la lumière .....	161
8.3.1	Dégradation de cellules en $\mu\text{c-Si:H}$ par illumination prolongée.....	161
8.3.2	Dégradation des cellules en a-Si:H par illumination prolongée.....	164
8.4	Résumé.....	167
	Références .....	168
<b>Conclusions .....</b>		<b>171</b>

# Introduction

## Les cellules solaires en silicium

La technologie photovoltaïque permet de produire de l'électricité de manière respectueuse pour l'environnement, en utilisant une source d'énergie quasiment infinie : le soleil. Aujourd'hui, la plupart des cellules solaires commercialisées sont produites en utilisant du silicium monocristallin ou polycristallin. Ces cellules solaires peuvent atteindre des rendements photovoltaïques de l'ordre de 24.7 % avec une lumière non concentrée (Green et al., 2006). Toutefois, les inconvénients majeurs sont le coût élevé du matériau et la forte consommation d'énergie au cours de la production.

Les cellules solaires à couches minces de silicium intégrant du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ou du silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) suscitent un intérêt croissant de la part des industriels. Les couches très minces qui constituent les cellules ( $\sim 1 \mu\text{m}$  d'épaisseur de silicium contre des centaines de microns pour les cellules solaires basées sur du silicium monocristallin ou polycristallin) permettent une faible consommation de matière. La technologie des couches minces de silicium offre de nombreuses possibilités de production à la chaîne (modules de  $1 \text{ m}^2$  ou plus). En outre, les températures modérées ( $150 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nécessaires à la production des couches minces de silicium induisent une faible consommation d'énergie au cours des processus industriels et offrent la possibilité d'utiliser une grande variété de substrats peu coûteux, comme le verre, l'acier inoxydable ou encore les matières plastiques (Deng et Schiff, 2003). Etant donné que les cellules solaires sont très minces, elles peuvent être déposées sur des substrats flexibles, comme des films métalliques ou des feuilles de matière plastique. Enfin, le fait que les connexions fassent partie inhérente du design des modules solaires à couche mince, par opposition à des connexions extérieures dans le cas de cellules mono- ou poly-cristallines, simplifie considérablement le processus industriel. Un désavantage lié à la technologie a-Si:H est le rendement photovoltaïque relativement faible et le phénomène de dégradation induit par la lumière qui conduit à une diminution du rendement initial. Des rendements stabilisés de l'ordre de 4 - 6 % sont généralement obtenus pour des modules à jonction simple de a-Si:H (Shah et al., 1999). Le concept des cellules multi-couches (également appelé concept des cellules multi-jonctions) est un concept intéressant qui permet de renforcer la stabilité des cellules à couches minces. Il permet en outre d'améliorer le rendement photovoltaïque. Les cellules multi-jonctions se composent de plusieurs cellules simples déposées les unes sur les autres élaborées sur la base d'alliages d'a-Si:H et/ou de  $\mu\text{c-Si:H}$ . Le rendement photovoltaïque stabilisé le plus élevé (12 %) pour des cellules solaires de type tandem a été obtenu pour une configuration a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$  à l'Université de Neuchâtel (Meier et al, 1998). Des rendements stabilisés de

plus de 13 % ont été atteints par Yang et al., 1997 pour des empilements triples (a-Si:H/a-Si:Ge:H/a-Si:Ge:H). Toutefois l'objectif général des fabricants de cellules solaires à couches minces de silicium est d'obtenir des *modules* présentant des rendements stabilisés supérieurs à 10 %. La société Sharp commercialise déjà des modules de type tandem (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H) avec un rendement stabilisé de 8.5 % [1]. United-Solar a déclaré avoir obtenu des rendements stabilisés de l'ordre de 10.5 % pour des modules solaires de petite dimension (0.09 m<sup>2</sup>) et de configuration a-Si:H/a-Si:Ge:H/a-Si:Ge:H (Banerjee et al., 1999).

## Objectifs du travail de thèse

L'optimisation des performances des cellules solaires à couches minces de silicium liée à une réduction des coûts reste un problème clé pour la production industrielle. Afin de parvenir à des rendements élevés, les cellules solaires à couches minces de silicium doivent présenter une forte absorption de la lumière. Les systèmes les plus efficaces produits aujourd'hui utilisent le principe du piégeage de la lumière. Ils sont constitués notamment d'un substrat transparent de texture particulière et d'un contact arrière présentant une réflexion élevée (Springer et al, 2005). L'utilisation de ce genre de substrats résulte en la diffusion de la lumière qui conduit à une augmentation de l'absorption dans la couche active de la cellule. Ceci se traduit par un accroissement du courant photovoltaïque. Trouver de nouvelles structures ou dispositifs optiques pour piéger la lumière dans les cellules solaires est un véritable défi pour les chercheurs. Dans ce travail, nous proposons d'utiliser des nanoparticules de métal pour accroître l'absorption de la lumière dans les cellules solaires à couches minces de silicium.

Récemment, les nanoparticules métalliques attirent l'attention de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés optiques singulières. L'origine de leur comportement optique remarquable n'a été expliquée qu'au 19<sup>ème</sup> siècle par Faraday (1857). Au 20<sup>ème</sup> siècle, Mie (1908) a calculé la réponse optique d'une nanoparticule sphérique soumise à une onde électromagnétique incidente. Aujourd'hui, de nouvelles propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont été découvertes. La possibilité de les modifier en changeant leur structure et leur environnement est à la base du très grand intérêt qui leur est porté. Les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans un grand nombre de domaines tels que les domaines de détections chimique et biologique (Haes et Van Duyne, 2004; Ji et al., 2005), l'optique linéaire et non linéaire, les polariseurs (Dirix et al., 1999), l'optique nanométrique, la commutation optique, le filtrage optique, les photodétecteurs (Stuart et Hall, 1998), les diodes électroluminescentes (Pillai et al., 2006; Catchpole et Pillai, 2006) et finalement les cellules solaires.

Les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules métalliques sont une conséquence de l'apparition d'un phénomène de résonance dans leur spectre d'absorption et de diffusion. Ce phénomène est connu sous le nom de résonance de « plasmon localisé de surface » (LSP :

Localized Surface Plasmons). La résonance LSP est due à l'oscillation collective des électrons libres dans le métal. Pour des particules de petite taille ( $< 50$  nm) d'argent et d'or, se trouvant dans l'air, cette résonance se situe dans le bleu (à une longueur d'onde d'environ 350 nm) et dans le vert (à une longueur d'onde d'environ 520 nm) (Kreibig et Vollmer, 1995). Cela se traduit par une coloration jaunâtre et rouge de ces nanoparticules dans l'air.

Dans cette thèse, nous discuterons de nouvelles approches mettant en œuvre des nanoparticules et nanostructures métalliques pour le piégeage de la lumière dans des cellules solaires à couches minces de silicium. La première approche est basée sur la forte augmentation du champ électromagnétique à proximité des nanoparticules métalliques de petite taille ( $< 50$  nm) lorsqu'elles sont irradiées par une lumière de longueur d'onde proche de la longueur d'onde d'excitation de la résonance LSP. La seconde approche s'appuie sur la diffusion de la lumière par des nanoparticules métalliques de dimension plus importante ( $> 50$  nm) ou par des nanostructures métalliques.

## **Deux approches pour accroître l'absorption de la lumière dans les cellules solaires à couches minces de silicium**

### **Renforcement du champ électromagnétique**

Pour des particules suffisamment petites ( $< 50$  nm), l'absorption LSP est accompagnée par une forte augmentation du champ électromagnétique à l'intérieur et au voisinage des nanoparticules. La première partie de ce travail est motivée par l'exploitation de ce renforcement du champ électromagnétique. Dans cette approche, l'objectif est de confiner la lumière dans la couche active des cellules solaires. Etant donné que le renforcement du champ électromagnétique est localisé à proximité des nanoparticules, ce concept permettrait, en plus de l'amélioration de l'absorption lumineuse, de réduire l'épaisseur de la couche active des cellules solaires (c'est-à-dire de réduire la quantité de silicium) et par conséquent de réduire les coûts de fabrication.

L'existence d'un champ électromagnétique intense associé à la résonance LSP est démontrée par l'augmentation des signaux enregistrés en spectroscopie Raman de surface (SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy) (Nie et Emory, 1997; Kneipp et al., 1997) et par des mesures de microscopie optique en champ proche (SNOM : Scanning Near Field Optical Microscopy) (Genov et al., 2003; Grésillon et al., 1999 et 2000; Wiederrecht, 2004).

Récemment, plusieurs auteurs ont reporté des accroissements du rendement photovoltaïque de cellules organiques photosensibles utilisant la résonance LSP de nanoparticules métalliques de diamètre inférieur à 50 nm (Westphalen et al., 2000; Stenzel et al. 1995; Wen et al., 2000; Rand et al., 2004). L'augmentation du courant photovoltaïque est expliquée en terme (i) d'amélioration de l'absorption lumineuse dans la couche active de la cellule par suite de



l'accroissement du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules à la résonance LSP ou (ii) d'un processus de photoémission d'électrons, des nanoparticules vers leur voisinage, par suite de l'accroissement du champ électromagnétique à la résonance LSP à l'intérieur des nanoparticules. Une contribution positive des plasmons de surface (SP : Surface Plasmons) au courant photovoltaïque dans des jonctions Schottky de type semi-conducteur/métal a également été obtenue en utilisant la méthode de réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflection) (Daboo et al., 1991). Dans ce cas, le renforcement du courant photovoltaïque est également expliqué en terme de photoexcitation des électrons, de la surface du métal vers le semi-conducteur, à la résonance SP.

## **Diffusion de la lumière**

La seconde approche est basée sur la diffusion de la lumière par des nanoparticules métalliques de diamètre supérieur à 50 nm ou par des nanostructures métalliques. La section efficace de diffusion d'une nanoparticule métallique augmente rapidement avec son diamètre (van Dijk et al., 2006) et atteint un maximum à l'excitation LSP. Cet effet est intéressant pour la réalisation de capteurs (Stuart et Hall, 1998), de cellules solaires et de diodes électroluminescentes (Pillai et al., 2006; Catchpole et Pillai, 2006). Plusieurs auteurs ont utilisé la diffusion de la lumière par des nanoparticules métalliques de diamètre important (~ 100 nm) - déposées à l'avant de cellules solaires de type c-Si et a-Si:H - pour améliorer la pénétration de la lumière incidente dans la cellule et/ou augmenter le chemin optique du flux lumineux au sein de la cellule (Derkacs et al., 2006; Schaadt et al., 2005; Pillai et al., 2006 et 2007). Dans ce travail de thèse, une approche différente est proposée compte-tenu du fait que les nanoparticules (et nanostructures) sont introduites dans la partie arrière des cellules solaires.

## **Organisation de la thèse**

Le travail de thèse est présenté de la manière suivante :

- Dans le chapitre 1, nous rappelons les données fondamentales concernant la réponse optique de nanoparticules métalliques.
- Dans le chapitre 2, nous décrivons les conditions de dépôt et de préparation des nanoparticules métalliques, des nanostructures métalliques, des échantillons et des cellules solaires présentées dans ce travail. En parallèle, nous abordons les propriétés optiques et structurales des couches minces déposées et nous expliquons le fonctionnement des cellules solaires à couches minces de silicium.
- Le chapitre 3 présente les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail en relation avec leurs fondements physiques. Cela concerne notamment les mesures de

courant-tension dans l'obscurité et sous flux lumineux, la détermination du rendement quantique, les mesures de distribution angulaire et les analyses par spectroscopie optique et Raman.

- Les premiers résultats expérimentaux sont présentés dans le chapitre 4. Dans ce chapitre, nous discutons des propriétés structurale et optique de couches minces inférieures à 10 nm (nécessaires pour obtenir les nanoparticules ou autres structures métalliques). Ces couches sont constituées d'Ag, Au ou Al déposées sur différents substrats tels que a-Si:H, ZnO:Al et c-Si. La structure et la réponse optique des films métalliques déposés, avant et après recuit, sont analysées pour les différents substrats utilisés.
- Des cellules solaires de type a-Si:H et des capteurs photosensibles à couche ultra-mince de type a-Si:H intégrant des nanoparticules d'Ag de diamètre inférieur à 50 nm sont étudiés dans le chapitre 5.
- Dans le chapitre 6, nous portons notre attention sur le phénomène de diffusion lumineuse de particules métalliques de taille importante (> 50 nm). Les résultats présentés concernent des cellules de type  $\mu\text{c-Si:H}$  et a-Si:H en configuration n-i-p contenant des nanoparticules d'Ag ayant un diamètre moyen d'environ 300 nm.
- Le chapitre 7 traite des propriétés optoélectroniques de cellules de type  $\mu\text{c-Si:H}$  et a-Si:H en configuration n-i-p déposées sur un substrat élaboré à partir de particules d'Ag reliées les unes aux autres, désignées sous le nom de nanostructures. Les résultats obtenus dans ces conditions sont comparés à ceux des cellules utilisant un substrat standard texturé.
- En parallèle à l'étude des nanoparticules et nanostructures métalliques, nous avons caractérisé, par des mesures d'impédance, les propriétés dynamiques de cellules solaires à couches minces de silicium déposées sur un substrat standard texturé. L'ensemble des résultats est résumé dans le chapitre 8.
- Ce travail se termine par une conclusion générale des résultats obtenus au cours de la thèse.

## Références

[1] <http://www.sharp.co.uk/page/solarproducts>

Banerjee A., Yang J., Guha S., "Optimization of high efficiency amorphous silicon alloy based triple-junction modules", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 557 (1999) 743-748.

Catchpole K.R., Pillai S., "Surface plasmons for enhanced silicon light-emitting diodes and solar cells", J. of Luminescence, vol. 121 (2006) 315-318.

Daboo C., Baird M.J., Hughes H. P., Apsley N., Emeny M.T., “Improved surface plasmon enhanced photodetection at an Au-GaAs Schottky junction using a novel molecular beam epitaxy grown otto coupling structure”, *Thin Solid Films*, vol. 201 (1991) 9-27.

Deng X. and Schiff E.A., “Amorphous Silicon-based Solar Cells”, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering from Antonio Luque and Steven Hegedus*, John Wiley & Sons, Chichester (2003) 505-565.

Derkacs D., Lim S.H., Matheu P., Mar W., Yu E.T., “Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles”, *Applied Physics Letters*, vol. 89 (2006) 093103.

Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P., “Oriented Pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers : a new route toward polarization-dependent color filters”, *Advanced Materials*, vol. 11 (1999) 223-227.

Faraday M., *Philosophical Transactions of the Royal Society, London*, (1857).

Genov D.A., Sarychev A.K, Shalaev V.M., “Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films”, *Physical Review E*, vol. 67 (2003) 056611.

Green M.A., Emery K., King D.L., Hishikawa Y., Warta W., “Solar Cell Efficiency Tables (version 28)”, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 14 (2006) 455-461.

Grésillon S., Aigouy L., Boccara A.C., Rivoal J.C., Quelin X., Desmarest C., Gadenne P., Shubin V.A., Sarychev A.K., Shalaev V.M., “Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films”, *Physical Review Letters*, vol. 82 (1999) 4520-4523.

Grésillon S., Ducourtieux S., Lahrech A., Aigouy L., Rivoal J.C., Boccara A.C., “Nanometer scale apertureless near field microscopy”, *Appl. Surface Science*, vol. 164 (2000) 118-120.

Haes A.J., Van Duyne R.P., “A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors”, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379 (2004) 920-930.

Ji X., Xu S., Wang L., Liu M., Pan K., Yuan H., Ma L., Xu W., Li J., Bai Y., Li T., “Immunoassay using the probe-labeled Au/Ag core-shell nanoparticles based on surface-enhanced Raman scattering”, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 257-58 (2005) 171-175.

Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., “Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)”. *Physical Review Letters*, vol. 78 (1997) 1667-1670.

- Kreibig U. and Vollmer M., "Optical properties of metal clusters", Springer, Berlin (1995).
- Meier J., Keppner H., Dubail S., Droll U., Torres P., Pernet P., Ziegler Y., Selvan J., Cuperus J., Fischer D., Shah A., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 507 (1998) 139-144.
- Mie G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", Ann. Phys., vol. 25 (1908) 377-452.
- Nie S. and Emory S. R., "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering", vol. 275 (1997) 1102-1106.
- Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Zhang G., Zhao J., Green M.A., "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons", Applied Physics Letters, vol. 88 (2006) 161102.
- Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Green M.A., "Surface plasmon enhanced silicon solar cells", Applied Physics Letters, vol. 101 (2007) 093105.
- Rand B.P., Peumans P. and Forrest S.R., "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters", J. Appl. Phys., vol. 96 (2004) 7519-7526.
- Schaadt D. M., Feng B., Yu E. T., "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles", Applied Physics Letters, vol. 86 (2005) 063106.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., "Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells", Science, vol. 285 (1999) 692-698.
- Springer J., Rech B., Reetz W., Müller J., Vanecek M., "Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 85 (2005) 1-11.
- Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., von Borzyskowski C., "Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 37 (1995) 337-348.
- Stuart H.R., Hall D.G., "Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors", Applied Physics Letters, vol. 73, (1998) 3815-3817.
- Van Dijk M.A., Tchegotareva A. L., Orrit M., Lippitz M., Berciaud S., Lasne D., Cognet L., Lounis B., "Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles", Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 8 (2006) 3486-3495.

Wen C., Ishikawa K., Kishima M., Yamada K., “Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, (2000) 339-351.

Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Lüth H., Meissner D., “Metal cluster enhanced organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61 (2000) 97-105.

Wiederrecht G.P., “Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 20 (2004) 3-18.

Yang J., Banerjee A., Guha S., “Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70 (1997) 2975-2977.

# Chapitre 1

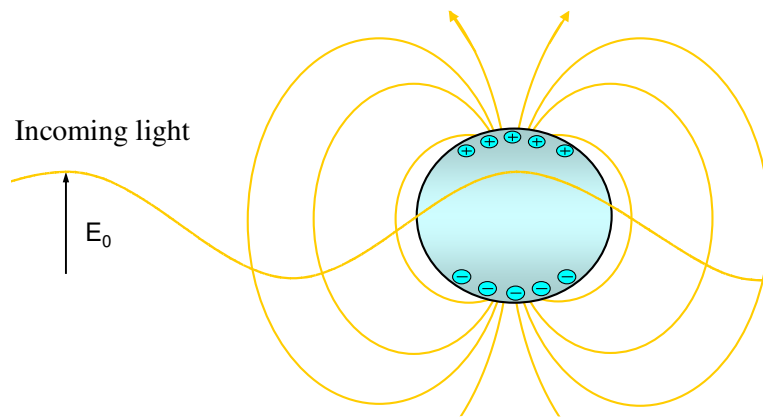
## Propriétés optiques de nanoparticules métalliques : rappels fondamentaux

*Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés fondamentales liées à la réponse optique de nanoparticules métalliques. Dans un premier temps est donnée une description simple de l'interaction entre lumière et particule. L'approximation du champ quasi-statique est introduite pour décrire la réponse optique de nanoparticules de rayon inférieur à la longueur d'onde d'excitation ( $R \leq 0.01\lambda$ ). Dans le cadre de cette approche nous établissons la condition pour obtenir des plasmons de surface localisés. Le traitement de la réponse optique de nanoparticules ellipsoïdales est également abordé. Finalement, nous présentons la théorie de Mie, qui contrairement à l'approximation du champ quasi-statique, peut être utilisée pour des tailles de nanoparticules importantes. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrivons la constante diélectrique de nanoparticules métalliques et expliquons la contribution des transitions optiques intrabandes et interbandes.*

### 1.1 Modèle semi-classique simple

Un modèle semi-classique simple est illustré en Fig.1.1 pour comprendre l'interaction de la lumière avec une nanoparticule métallique sphérique. L'onde électromagnétique qui pénètre dans la particule induit une oscillation du nuage électronique. Les électrons de conduction vibrent à la fréquence de la lumière incidente par rapport à la charge positive des ions du réseau, générant ainsi une charge oscillante à la surface de la particule. Cette charge va créer une force de rappel dans la nanoparticule. En cas de résonance entre la fréquence de la lumière excitatrice et la fréquence propre de l'oscillation collective, un faible champ d'excitation est suffisant pour induire une forte oscillation. L'intensité de cette force de rappel est principalement liée à la distance entre les charges de surface (et donc à la taille de la particule), la polarisabilité des électrons de conduction et la polarisabilité du milieu environnant. Pour des nanoparticules de rayon inférieur à la longueur d'onde d'excitation, l'alternance des charges de surface induit un dipôle électrique oscillant qui résulte en un fort

accroissement du champ dans la particule et dans son voisinage. Ce modèle simple conduit à assimiler la nanoparticule métallique à une « antenne optique ».



**Figure 1.1** : Illustration de l'interaction entre une onde électromagnétique et une nanoparticule métallique dans une approche semi-classique.

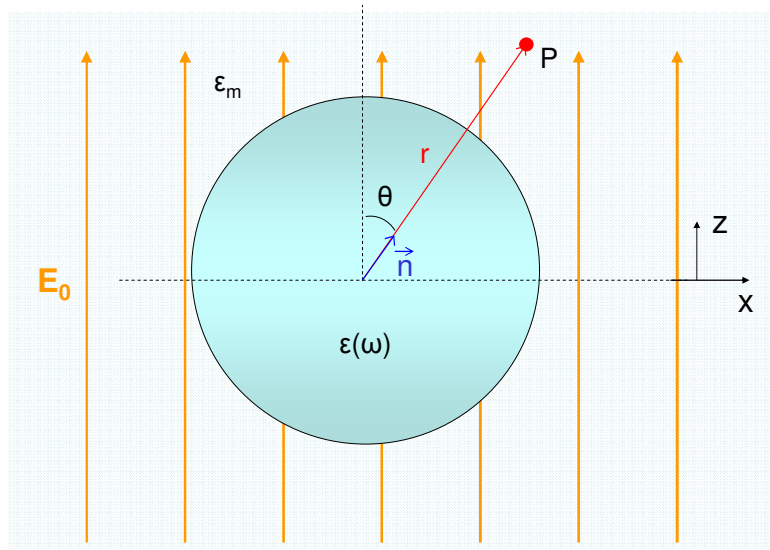
## 1.2 Réponse optique d'une petite sphère dans un modèle quasi-statique ( $R \leq 0.01\lambda$ )

### 1.2.1 Introduction

Pour décrire la réponse optique d'une nanoparticule en interaction avec une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ , il est d'usage de commencer par étudier le cas d'une nanoparticule sphérique homogène et isotrope, de rayon  $R \leq 0.01\lambda$ . Dans ces conditions, la réponse optique de la particule peut être calculée dans l'approximation d'un régime quasi-statique. La phase du champ électromagnétique oscillant harmoniquement est alors considérée comme constante sur tout le volume de la particule. Il est alors possible de calculer la distribution spatiale du champ en retenant comme image simplifiée du problème celui d'une particule dans un champ électrostatique. La dépendance temporelle peut être ajoutée à la solution précédente lorsque les distributions du champ sont connues. Dans le visible, le régime quasi-statique s'applique normalement à des particules de taille  $R \leq 5$  nm (Kreibig and Vollmer, 1995). Pour des particules plus grandes, des effets de retard du champ électromagnétique au sein des particules deviennent importants et le problème doit être résolu en utilisant la théorie de Mie. En pratique, l'approximation quasi-statique décrit de manière acceptable les propriétés optiques de nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm (Maier, 2007).

## 1.2.2 Caractérisation de la résonance des plasmons localisés de surface pour une nanoparticule métallique sphérique

On considère une sphère de rayon  $R \ll \lambda$  initialement placée dans un champ électrique uniforme statique  $E_0$  orienté selon l'axe  $z$  (Fig. 1.2). Le milieu environnant est un milieu isotrope non-absorbant de constante diélectrique  $\epsilon_m$ . La réponse optique de la sphère est décrite par la fonction diélectrique complexe (ou fonction optique)  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , reliée à l'indice de refraction complexe par  $n + ik = \sqrt{\epsilon}$ .



**Figure 1.2** : Illustration de l'interaction d'une particule sphérique avec une onde électromagnétique dans l'approximation quasi-statique.

En électrostatique, il est nécessaire de résoudre en premier lieu l'équation du potentiel de Laplace  $\nabla^2 \Phi = 0$ . Le champ électrique est déduit de l'équation  $\vec{E} = -\nabla \Phi$  et on obtient une solution générale de la forme (Jackson, 1999) :

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.1)$$

dans laquelle  $P_l(\cos \theta)$  sont les polynômes de Legendre d'ordre  $l$ , et  $\theta$  l'angle entre le vecteur position  $r$  au point  $P$  et l'axe  $z$  (Fig. 1.2). Les conditions aux limites imposent que le potentiel soit fini à l'origine. Les solutions pour le potentiel  $\Phi_{in}$  à l'intérieur de la sphère et  $\Phi_{out}$  à l'extérieur s'écrivent alors :

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (1.2a)$$



$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.2b)$$

L'application des conditions aux limites de la composante tangentielle du champ  $\vec{E}$  et de la composante normale du déplacement à la surface de la sphère conduit à :

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.3a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 R^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.3b)$$

$\Phi_{out}$  met en évidence la superposition du champ appliqué et la contribution du dipôle localisé au centre de la particule. De ce fait,  $\Phi_{out}$  s'écrit encore :

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (1.4a)$$

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.4b)$$

où  $\vec{p}$  est le moment dipolaire. En introduisant la polarisabilité  $\alpha$  définie comme  $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$ , on obtient pour  $\alpha$  :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.5)$$

En dérivant l'équation 1.3, on obtient la distribution du champ électrique  $\vec{E} = -\nabla\Phi$  :

$$\vec{E}_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.6a)$$

$$\vec{E}_{out} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (1.6b)$$

$\vec{n}$  est le vecteur unitaire orienté dans la direction du point d'intérêt P (voir Fig. 1.1).

Ces solutions de l'électrostatique peuvent également être appliquées en régime quasi-statique à des petites sphères métalliques placées dans un champ électromagnétique oscillant. Dans cette approche,  $\epsilon$  doit être remplacé par une expression dépendant de la fréquence,  $\epsilon(\omega)$ . Le champ électrique interne et le champ électrique externe du dipôle entrent tous deux en résonance (i.e. *résonance de plasmon localisé de surface* ou encore *résonance de plasmon dipolaire de surface*) dans les conditions suivantes :

$$|\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m| = \text{Minimum}, \quad (1.7a)$$

$$\text{i.e. } [\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 = \text{Minimum} \quad (1.7b)$$

Ceci signifie qu'une valeur négative de  $\varepsilon_l$  est nécessaire pour obtenir la résonance de plasmon localisé de surface. Cette condition peut être remplie pour les alcalins, le magnésium, l'aluminium et les métaux nobles (voir Fig. 1.5). Dans le cas où  $\text{Im}[\varepsilon]$  est petit ou varie peu autour de la résonance, l'équation 1.7b se simplifie de la manière suivante :

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (1.8)$$

Cette condition encore appelée condition de Fröhlich se traduit par une résonance forte et aigüe des champs électriques interne et externe, s'accompagnant d'une importante absorption lumineuse dans la nanoparticule. Ceci décrit l'accroissement du champ électromagnétique associé à la résonance des plasmons localisés de surface, sur lequel sont basées de nombreuses applications des nanoparticules dans les systèmes optiques et les capteurs. C'est de cette augmentation de champ, notamment dans le voisinage des nanoparticules, que nous voulons tirer profit pour améliorer l'absorption de la lumière dans les cellules solaires en couches minces. L'équation 1.8 montre par ailleurs la forte influence de l'environnement diélectrique sur la fréquence de résonance. Si  $\varepsilon_m$  augmente, on observe un déplacement de la résonance vers le rouge. Les nanoparticules peuvent donc être utilisées en tant que détecteurs et capteurs optiques, sensibles aux modifications de l'indice de réfraction du milieu environnant.

Si  $\varepsilon_2(\omega) \neq 0$  ou si  $\varepsilon_2$  varie de manière significative au voisinage de la résonance, l'amplitude des champs électriques interne et externe ainsi que l'absorption au sein de la nanoparticule sont limitées par le fait que le terme  $|\varepsilon(\omega) + \varepsilon_m|$  ne s'annule pas.

La théorie de la résonance dipolaire des plasmons localisés de surface n'est strictement valide que pour des particules de rayon  $R \ll \lambda$ . En pratique cependant, les calculs présentés ci-dessus peuvent être appliqués dans le cas de particules sphériques ou ellipsoïdales de dimensions inférieures à 20 nm, dans le visible ou l'infrarouge (Maier, 2007).

### 1.2.3 Champs électromagnétiques rayonnés par une petite particule

Dans l'approximation quasi-statique, une petite particule de rayon  $R \ll \lambda$  peut être représentée par un dipôle idéal. Lors de l'éclairement par une onde plane, le champ électrique  $\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 e^{-i\alpha t}$  induit un moment dipolaire oscillant  $\vec{p}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 e^{-i\alpha t}$ , avec  $\alpha$  donné par l'équation 1.5.

Dans le voisinage de la particule ( $kr \ll 1$ ), assimilée alors à un dipôle ponctuel, les champs électrique et magnétique sont décrits par les équations :

$$\vec{E} = \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \cdot \frac{1}{r^3} \quad (1.9a)$$

$$\vec{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{1}{r^2} \quad (1.9b)$$

avec  $k = 2\pi/\lambda$  et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire de la droite passant par le point P considéré.

Nous remarquons que l'équation 1.9a est identique au second terme de l'équation 1.6b. Au voisinage de la particule, la nature du champ est principalement électrique. L'intensité du champ magnétique est en effet plus petite, d'un facteur  $\sqrt{\epsilon_0/\mu_0}(kr)$ , que celle du champ électrique. Pour des champs statiques ( $kr \rightarrow 0$ ), le champ magnétique s'annule.

Pour  $kr \gg 1$  (champ lointain), les champs dipolaires s'écrivent :

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.10a)$$

$$\vec{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon_m}} \vec{H} \times \vec{n} \quad (1.10b)$$

#### 1.2.4 Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction relatives à une petite particule

Indépendamment de la taille de la particule, l'absorption et la diffusion (et par là même l'extinction) sont fortement augmentées à la résonance des plasmons localisés de surface, c.-à-d. lorsque la condition de Fröhlich (équation 1.8) est remplie (Kreibig and Vollmer, 1995). Ceci apparaît au travers des équations 1.11 (dans le cas de petites particules). Les sections efficaces correspondantes pour l'absorption et la diffusion  $C_{sca}$  et  $C_{abs}$  peuvent être calculées à partir du vecteur de Poynting  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ , déduit de l'équations 1.9 (Bohren et Huffman, 1983) :

$$C_{sca} = \frac{k^2}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (1.11a)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (1.11b)$$

Pour une sphère de volume  $V$  et de fonction diélectrique  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  dans l'approximation quasi-statique, la section efficace d'extinction  $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$  est donnée par :

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.12)$$

Selon les expressions trouvées pour  $C_{sca}$  et  $C_{abs}$ , nous notons que l'absorption ( $\sim R^3$ ) est prédominante par rapport à la diffusion ( $\sim R^6$ ) dans le cas de petites particules (pour  $R \ll \lambda$ ).

### 1.2.5 Résonance des plasmons localisés de surface dans le cas d'une nanoparticule métallique non-sphérique

La théorie de la diffusion de la lumière par une particule sphérique de rayon très petit par rapport à la longueur d'onde d'excitation peut être étendue au cas de particules ellipsoïdales, représentant le cas le plus général. Les particules ellipsoïdales sont caractérisées par les trois demi-axes  $a_1 \leq a_2 \leq a_3$  tels que  $\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1$  (Fig. 1.3).

Selon Bohren and Huffman (1983), les expressions des polarisabilités  $\alpha_i$  le long des axes principaux ( $i=1, 2, 3$ ) peuvent s'écrire comme suit :

$$\alpha_i = 4\pi a_1 a_2 a_3 \frac{\mathcal{E}(\omega) - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i(\mathcal{E}(\omega) - \epsilon_m)} \quad (1.13)$$

$L_i$  est un facteur géométrique lié à la forme de la particule, tel que :

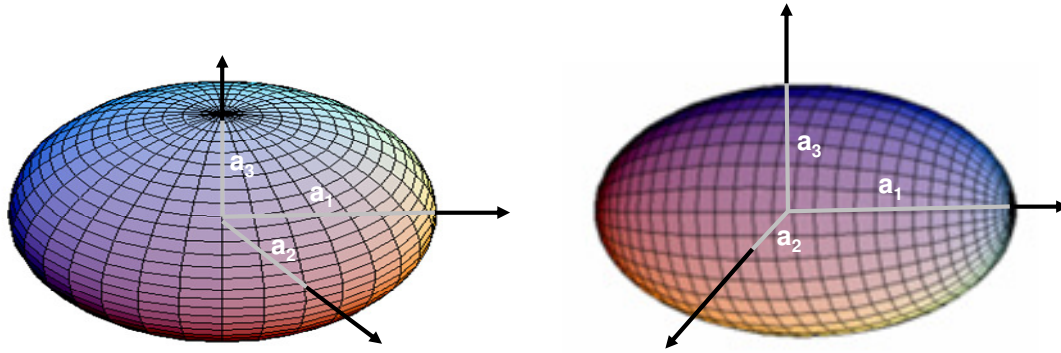
$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)} \quad (1.14)$$

où  $f(q) = \sqrt{(q + a_1^2)(q + a_2^2)(q + a_3^2)}$  et  $\sum L_i = 1$ .

Pour une sphère, nous avons  $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}$ . L'équation 1.13 prend alors la forme de l'équation 1.5. La polarisabilité d'une particule ellipsoïdale est également souvent exprimée à l'aide du *facteur de dépolarisation*  $\tilde{L}_i$  qui se définit par  $E_{li} = E_{0i} - \tilde{L}_i P_{li}$ .  $E_{li}$  et  $P_{li}$  représentent le champ électrique et la polarisation induits dans la particule par le champ  $E_{0i}$  le long d'un des axes principaux  $i$ .

$\tilde{L}$  est lié à  $L$  par :

$$\tilde{L}_i = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon - 1} \frac{L_i}{\epsilon_0 \epsilon_m} \quad (1.15)$$



**Figure 1.3 :** Sphéroïde aplati (à gauche) et sphéroïde allongé (à droite).

Il est d'un intérêt particulier d'étudier la réponse optique de sphéroïdes possédant deux demi-axes de même longueur. Les sphéroïdes aplatis ont leurs deux axes majeurs égaux ( $a_1 = a_2 > a_3$ ). Les sphéroïdes allongés ont leurs deux axes mineurs de même longueur ( $a_1 > a_2 = a_3$ ) (forme de type cigare). Ces deux cas sont illustrés dans la Fig. 1.3. L'équation 1.13 montre qu'une nanoparticule métallique sphéroïdale génère deux résonances de plasmons localisés de surface distinctes. Les deux fréquences correspondent aux oscillations des électrons de conduction le long de l'axe majeur et mineur. Les oscillations le long de l'axe majeur d'une particule de forme ellipsoïdale peuvent résulter en un décalage vers le rouge de la résonance des plasmons localisés de surface, par rapport à une particule sphérique de volume équivalent. L'équation 1.13 n'est utilisable que si l'axe majeur est beaucoup plus petit que la longueur d'onde de la lumière incidente.

### 1.3 Théorie de Mie

L'approximation quasi-statique peut servir à fournir une première estimation, dans le cas où les particules étudiées sont suffisamment petites. Pour des dimensions plus grandes, les effets de retard du champ électromagnétique au sein des nanoparticules deviennent importants et le problème doit être traité dans le cadre de la théorie de Mie (Mie, 1908). Mie a appliqué les équations de Maxwell avec des conditions appropriées dans un système de coordonnées sphériques, en utilisant des développements multipolaires pour exprimer les champs électrique et magnétique incidents. Mie a été le premier à mettre en application cette méthode pour résoudre le problème de la diffusion lumineuse par des particules métalliques (Logan, 1965). Dans cette approche, la réponse optique d'une particule placée dans un milieu nécessite simplement de connaître la taille de la particule ainsi que les fonctions diélectriques de la particule et de son milieu environnant. Nous résumons ici brièvement les résultats des

travaux de Bohren et Huffman (1983). Dans la théorie de Mie, les sections efficaces de diffusion et d'extinction peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$Q_{sca}^{(L)} = \frac{2}{x^2} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1.16a)$$

$$Q_{ext}^{(L)} = \frac{2}{x^2} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L), \quad (1.16b)$$

$L$  est l'ordre du développement multipolaire des champs, en fonction de la symétrie sphérique ( $L=1$  correspond au cas du mode dipolaire décrit ci-dessus).  $x$  est égal à  $kr$ , où  $k$  est le module du vecteur d'onde,  $r$  le rayon de la particule et  $a_L, b_L$  les coefficients de Mie calculés à partir des relations :

$$a_L = \frac{m \psi_L(mx) \psi_L'(x) - \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{m \psi_L(mx) \xi_L'(x) - \xi_L(x) \psi_L'(mx)} \quad (1.17a)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx) \psi_L'(x) - m \psi_L(x) \psi_L'(mx)}{\psi_L(mx) \xi_L'(x) - m \xi_L(x) \psi_L'(mx)}, \quad (1.17b)$$

avec  $m = n_{particle} / n_{medium}$  ( $n$  indice de réfraction) et  $\psi_L$  et  $\xi_L$  les fonctions cylindriques de Riccati-Bessel (Bohren and Huffman, 1983).

## 1.4 Fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'une nanoparticule

Pour des nanoparticules métalliques de rayon supérieur à 20 nm – cas de la majorité des particules étudiées dans ce travail – les propriétés optiques sont identiques à celles du matériau massif et quasiment indépendantes de la taille des particules (Kreibig and Vollmer, 1995). En revanche, pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 20 nm, des effets intrinsèques liés à la taille des particules apparaissent et la fonction diélectrique du matériau varie elle-même en fonction de la taille des particules.

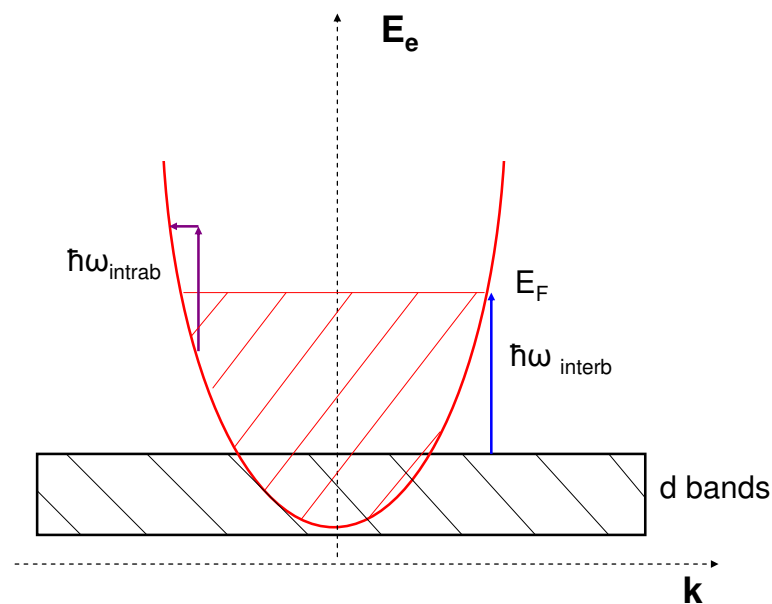
### 1.4.1 Fonction diélectrique du métal massif et des nanoparticules métalliques

Un métal est considéré comme métal à électrons libres (free-electron metal) si la plupart de ses propriétés électroniques et optiques est déterminée par les électrons de conduction seulement. Par exemple, nous pouvons citer les métaux alcalins, le magnésium et l'aluminium. Les métaux nobles, comme Ag, Au, Cu, Pd, Pt et Hg, sont également considérés, dans une certaine mesure, en tant que métaux à électrons libres. Néanmoins, leur fonction optique dépend aussi de l'occupation des électrons dans les niveaux d'énergie plus profonds. Tous ces métaux ont des bandes de valence complètement occupées et des bandes

de conduction partiellement remplies. Un modèle simplifié du diagramme de bandes d'énergie est présenté en Fig. 1.4. Pour des métaux à électrons libres comme les alcalins, les propriétés optiques sont principalement déterminées par l'excitation des électrons au sein de la bande de conduction. Ces excitations sont décrites en tant que transitions *intra*bandes. Dans d'autres métaux, des transitions *inter*bandes à partir de niveaux électroniques totalement occupés vers des états de la bande de conduction, ou à partir d'états de la bande de conduction vers des bandes d'énergie plus élevées et non occupées, ont lieu.

La transition *intra*bande décrit une excitation optique indirecte sans changement de bande électronique (voir Fig. 1.4). L'absorption directe d'un photon par un électron ne peut avoir lieu en raison de la conservation de la quantité de mouvement. Un mécanisme à deux étapes impliquant une troisième particule, un phonon (c.-à-d. un quanta ou une particule fondamentale correspondant à la vibration coordonnée des atomes de la structure cristallographique) ou un autre électron, est nécessaire pour assurer à la fois la conservation de l'énergie et celle de la quantité de mouvement. A température ambiante, l'interaction électron – phonon est prédominante. Ainsi, l'absorption de la lumière par un métal est directement liée à la fréquence de collision optique  $\gamma_0$  des électrons quasi-libres de la bande de conduction.

Le mécanisme *inter*bande provient de transitions optiques entre deux bandes électroniques différentes, c.-à-d. à partir de bandes énergétiques plus profondes vers la bande de conduction ou à partir de la bande de conduction vers des niveaux énergétiques supérieurs non occupés.



**Figure 1.4 :** Modèle simplifié du diagramme de bandes d'énergie pour des métaux nobles. La bande de conduction de forme parabolique  $E_e = \hbar^2 k^2 / 2m$  est remplie jusqu'au niveau de Fermi  $E_F$ . Les flèches indiquent les transitions intra-bandes ( $\hbar\omega_{\text{intrab}}$ ) et le seuil des transitions inter-bandes ( $\hbar\omega_{\text{interb}}$ ).

## Réponse optique des électrons libres (mécanisme intrabande)

La contribution des électrons de conduction aux propriétés optiques du métal peut être déterminée en utilisant un modèle de plasma qui considère un gaz d'électrons libres  $n$  vibrant par rapport à une matrice fixe constituée d'atomes chargés positivement. Dans ce modèle, connu sous le nom de modèle de Drude-Lorentz-Sommerfeld, nous supposons que la réponse d'une particule métallique peut être trouvée en considérant dans un premier temps l'effet des forces extérieures sur un seul électron libre de conduction et en multipliant ensuite le résultat par le nombre d'électrons pour obtenir la réponse optique macroscopique. Dans ce modèle ne sont pas pris en compte les détails du potentiel de réseau et les interactions électron-électron. Les électrons oscillent sous l'action du champ électromagnétique appliqué et leur mouvement est amorti via les collisions avec les atomes du réseau cristallin ou d'autres électrons. Une fréquence de collision caractéristique  $\gamma_0 = 1/\tau_0$  décrit l'amortissement, où  $\tau_0$  désigne le temps de relaxation optique du gaz d'électrons. Il est typiquement de l'ordre de  $10^{-14}$  s à température ambiante. Il est à noter que  $\tau_0$  dépend de la fréquence (Kaveh and Wiser, 1984; Smith and Ehrenreich, 1982).  $\gamma_0$  peut être relié au libre parcours moyen de l'électron  $l$  par  $\gamma_0 = v_F / l$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi.

L'équation suivante :

$$m_e \ddot{x} + m_e \gamma_0 \dot{x} = eE \quad (1.18)$$

décrit le mouvement d'un électron de masse  $m_e$  et de charge  $e$  du plasma en réponse à l'action d'un champ électrique appliqué  $E$ .

Pour un champ extérieur dépendant du temps, de la forme  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ , une solution particulière de l'équation différentielle décrivant les oscillations de l'électron est :

$$x(t) = -\frac{e}{m_e \omega(\omega + i\gamma_0)} E(t) \quad (1.19)$$

Le déplacement des électrons entraîne une polarisation macroscopique  $P = nex$  qui s'écrit :

$$P = -\frac{ne^2}{m_e \omega(\omega + i\gamma_0)} E \quad (1.20)$$

Le déplacement diélectrique  $D$  est lié au champ électrique  $E$  et à la polarisation par  $P$  par :

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.21)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Ainsi, en remplaçant  $P$  par son expression dans 1.21, il vient :

$$D = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)}\right) E \quad (1.22)$$



$\omega_p = (ne^2 / \varepsilon_0 m_e)^{1/2}$  est la *fréquence plasma de Drude* du gaz d'électrons libres. Puisque  $D = \varepsilon_0 \varepsilon E$ , la fonction diélectrique  $\varepsilon_{intrab}(\omega) = \varepsilon_{intrab1}(\omega) + i\varepsilon_{intrab2}(\omega)$  de ce gaz d'électrons libres s'écrit (Drude, 1900):

$$\varepsilon_{intrab}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (1.23a)$$

$$\varepsilon_{intrab1}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \varepsilon_{intrab2}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma_0 \quad (1.23b)$$

L'indice *intrab* est utilisé ici pour insister sur le fait que seule la contribution des électrons de la bande de conduction a été prise en compte jusqu'à maintenant. Le couplage entre les électrons libres et les atomes chargés du réseau peut se traduire en utilisant la masse effective  $m_{eff}$  au lieu de la masse de l'électron  $m_e$ . Dans ces conditions, on modifie l'expression de  $\omega_p$ .

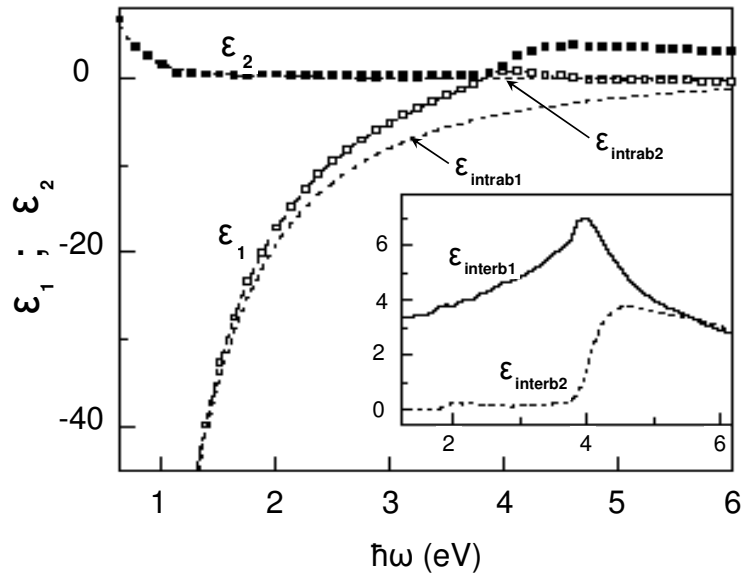
Pour  $\text{Im}[\varepsilon]$  petit ou variant faiblement autour de la résonance, la condition de résonance des plasmons localisés de surface d'une nanoparticule sphérique est atteinte pour  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$  (équation 1.8). Si cette condition est vérifiée et si la sphère est constituée par un métal de Drude, la résonance de la particule dans l'air ( $\varepsilon_{air} \sim 1$ ) apparaît à une fréquence  $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$ .

### Contribution du mécanisme interbande

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que l'interaction entre l'onde électromagnétique et les électrons de conduction. Les électrons des niveaux les plus bas, c.-à-d. les électrons des atomes du réseau, contribuent aussi à la fonction diélectrique. La fonction diélectrique dans le modèle de Drude (équation 1.23) décrit convenablement la réponse optique de métaux mais seulement pour des énergies en-dessous du seuil des transitions interbande. Pour les alcalins, la validité du modèle de Drude s'étend jusqu'à l'ultraviolet. Leur seuil interbande est donné par les excitations des électrons de la bande de conduction vers des niveaux plus élevés étant donné que toutes les bandes remplies sont largement en dessous de la bande de conduction. Dans le cas de l'aluminium, le seuil des transitions interbande est de 1.5 eV. Pour l'or et l'argent, les transitions interbandes se produisent à des énergies supérieures à 2.3 eV ( $\lambda \sim 540$  nm) et 3.9 eV ( $\lambda \sim 320$  nm), respectivement (Ashcroft and Mermin, 1981). La contribution intrabande  $\varepsilon_{intrab}(\omega)$  doit donc être complétée par la contribution interbande  $\varepsilon_{interb}(\omega)$  (Del Fatti et al., 2000; Ehrenreich and Philipp, 1962). La constante diélectrique totale s'écrit alors :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{intrab}(\omega) + \varepsilon_{interb}(\omega) \quad (1.24)$$

A titre d'exemple, la Fig. 1.5 montre la fonction diélectrique  $\varepsilon = \text{Re}[\varepsilon] + i\text{Im}[\varepsilon] = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  de l'argent en tenant compte des deux contributions (intrabande et interbande) des transitions optiques.



**Figure 1.5 :** Fonction diélectrique complexe de l'argent (carrés).  $\varepsilon_1$  est la partie réelle et  $\varepsilon_2$  la partie imaginaire. Les contributions des deux types de transitions optiques intrabande et interbande sont prises en compte. L'insert montre la contribution des transitions interbandes seules.

#### 1.4.2 Fonction diélectrique de très petites nanoparticules métalliques

Les propriétés du métal, dominées par les électrons quasi-libres dans le cas d'un matériau massif, vont être fortement modifiées pour une particule de petite dimension. Ceci est causé par la rupture de la périodicité du réseau cristallin et par l'interaction avec l'interface. En effet, la présence des surfaces influence de manière significative les propriétés optiques, particulièrement dans le cas de nanoparticules de dimensions inférieures au libre parcours moyen des électrons  $l = v_F \tau_0$  ( $20 \text{ nm} < l < 50 \text{ nm}$  pour les métaux). Ainsi, les collisions entre les électrons et la surface de la particule ne peuvent plus être négligées par rapport aux autres mécanismes d'interaction et elles doivent être prises en compte dans les mécanismes de collisions optiques. Dans le cadre du modèle de Drude, l'absorption intrabande qui peut également être assistée par collisions entre les électrons et la surface, va augmenter. Les conséquences de la diminution de la taille des particules sur les propriétés optiques peuvent aussi bien être expliquées par une approche classique que par la mécanique quantique. Les deux approches conduisent au même résultat, à savoir que la contribution intrabande à la constante diélectrique conserve la forme décrite par l'équation de Drude. Dans

un modèle simple, un terme proportionnel à la fréquence de collision avec les surfaces est introduit. Cette fréquence est l'inverse du temps requis par un électron pour traverser la particule  $t_t = D/v_F$  ( $\sim 0.7$  fs.nm<sup>-1</sup> pour l'argent). Pour une sphère de diamètre  $D$ , la fréquence de collision s'écrit :

$$\gamma = \gamma'_0 + g \frac{v_F}{D} \quad (1.25)$$

où  $g$  est un facteur de proportionnalité proche de 1 et  $\gamma'_0$  la fréquence de collision intrinsèque (électrons-électrons et électrons-phonons). Cette relation est similaire à celle donnant la fréquence de collision dans un matériau massif mais elle est modifiée par le confinement (Voisin et al., 2000).

Pour des particules d'or et d'argent, l'absorption interbande de la lumière a été étudiée en fonction de la taille des particules (Hovel et al., 1993). La constante diélectrique interbande du métal subit une légère modification pour des particules de taille inférieure à 2 nm. Par conséquent, dans le cas de nanoparticules de taille inférieure à 40 nm, l'effet principal du confinement de la particule sur la constante diélectrique est la modification de la fréquence de collision. En ajoutant la contribution des collisions entre électrons et surfaces dans l'équation 1.24, la constante diélectrique pour une nanoparticule métallique s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{interb} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[(\omega + i(\gamma'_0 + gv_F/D))]} \quad (1.26)$$

## 1.5 Résumé

La réponse optique de nanoparticules métalliques sphériques est caractérisée par une résonance dans leurs spectres d'absorption et de diffusion. Cette résonance est causée par l'oscillation collective des électrons libres dans la particule métallique et est connue sous le nom de résonance de plasmon localisé de surface (LSP : Localized Surface Plasmon). La position et la largeur de la résonance LSP dépendent du matériau (c.-à-d. de la fonction diélectrique), de la forme, de la taille et du milieu environnant la nanoparticule. Pour des nanoparticules métalliques de taille beaucoup plus petite que la longueur d'onde d'excitation, la réponse optique – calculée dans le cadre de l'approximation quasi-statique – est dominée par l'absorption. Lors de la résonance LSP, les nanoparticules métalliques de petite taille se comportent comme des dipôles oscillants et donnent naissance à une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur des particules et dans leur voisinage. Le cas de nanoparticules métalliques de petite taille et de forme ellipsoïdale a été traité, montrant des résonances LSP distinctes selon la polarisation de la lumière d'excitation. La section efficace de diffusion des nanoparticules augmente rapidement avec leur diamètre. Pour des nanoparticules de taille supérieure à 20 nm, des effets de retard du champ électromagnétique le long du diamètre de la

particule deviennent significatifs et le problème doit être résolu dans le cadre de la théorie de Mie.

La fonction diélectrique d'une nanoparticule métallique est donnée par la somme de deux contributions. La première contribution résulte des électrons libres du métal et peut être calculée à l'aide d'un modèle de plasma (modèle de Drude). La seconde a pour origine les électrons de liaisons du métal. Elle doit être considérée pour des énergies d'excitation au dessus du seuil spécifique des transitions interbandes. La fonction optique pour des nanoparticules métalliques de diamètre supérieur à 40 nm est identique à celle du métal massif et est pratiquement indépendante de la taille. Pour des particules plus petites, les collisions entre les électrons libres et la surface conduisent à une modification de la fonction diélectrique qui varie en fonction de la taille des particules.

## Références

- Ashcroft N. W., Mermin N. D., "Solid State Physics", Holt-Saunders, Tokyo (1981).
- Bohren C. F., Huffman D. R., "Absorption and Scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, first edition (1983).
- Del Fatti N., Vallée F., Flytzanis C., Hamanaka Y., Nakamura A., "Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles", Chemical Physics, vol. 251 (2000) 215-226.
- Drude P., "Zur Elektronentheorie der Metalle". Annalen der Physik. 1 (1900) 566-613.
- Ehrenreich H., Philipp H.R., "Optical properties of Ag and Cu", Physical Review, vol. 128 (1962) 1622-1629.
- Hovel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M., "Width of cluster plasmon resonances – bulk dielectric functions and chemical interface damping", Phys. Rev. B, vol. 48 (1993) 18178-18188.
- Jackson J. D., "Classical Electrodynamics", John Wiley & sons, Inc., New York, NY, 3<sup>rd</sup> edition (1999).
- Kaveh M., Wiser N., "Electron electron-scattering in conducting materials", Advances In Physics, vol. 33 (1984) 257-372.
- Kreibig U. and Vollmer M., "Optical properties of metal clusters", Springer, Berlin (1995).

Logan N.A., “Survey of Some Early Studies of the Scattering of Plane Waves by a Sphere”, Proc. IEEE., vol. 53 (1965) 773-785.

Maier S.A., “Plasmonics : Fundamentals and applications”, Springer US (2007).

Mie G., “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen”, Ann. Phys., vol. 25 (1908) 377-452.

Smith J.B. and Ehrenreich H., “Frequency-dependence of the optical relaxation-time in metals”, Physical Review B, vol. 25 (1982) 923-930.

Voisin C., Christofilos D., Del Fatti N., Vallée F., Prével B., Cottancin E., Lermé J., Pellarin M., Broyer M., “Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles”, Phys. Rev. Lett., vol. 85 (2000) 2200-2203.

# Chapitre 2

## Techniques de dépôt, propriétés des matériaux et cellules solaires en silicium

*Ce chapitre fournit une description des techniques de dépôt utilisées pour la préparation des nanoparticules métalliques, des échantillons et des cellules solaires étudiées au cours du travail de thèse. Etant donné que les nanoparticules métalliques ne peuvent être obtenues que pour certains métaux et dans des conditions spécifiques, la terminologie “film métallique” est utilisée dans ce chapitre pour décrire toute structure métallique de quelques nanomètres d’épaisseur. Les propriétés structurales et optiques du silicium amorphe et microcristallin sont comparées à celles du silicium monocristallin. La technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD), employée pour déposer les couches minces de silicium, est introduite. Le procédé de pulvérisation cathodique (ou sputtering), utilisé pour la préparation de films d’oxydes conducteurs transparents (TCO), est également explicité. Nous confrontons les cellules solaires basées sur du silicium monocristallin aux cellules solaires à couches minces de silicium. Leur structure et leur fonctionnement sont abordés. Finalement, les conditions de préparation pour obtenir des cellules solaires optimisées sont énumérées.*

### 2.1 Préparation des films métalliques

Un grand nombre de techniques est généralement utilisé pour la préparation de nanoparticules métalliques. On peut citer le dépôt en phase vapeur, la pulvérisation cathodique, l’ablation laser, la réduction citrique, la synthèse chimique en milieu liquide, la lithographie par faisceau d’électrons, la lithographie nano-sphère. Dans ce travail, nous utiliserons une technique d’évaporation thermique car il s’agit d’une méthode fiable, peu onéreuse et permettant l’élaboration de films de haute qualité (Gupta et al, 2002). L’équipement requis est souvent disponible dans les laboratoires de recherche ou les centres de production. Ainsi, on peut aisément l’intégrer dans une chaîne de production de cellules solaires à couches minces. L’évaporation thermique consiste en la vaporisation d’une petite quantité de métal placée sur un filament chauffant de tungstène dans un système de dépôt

permettant d'atteindre un vide de haute qualité (entre  $1.10^{-5}$  et  $1.10^{-4}$  mbar). Dans cette étude, des films métalliques d'Ag, d'Au et d'Al ainsi que des combinaisons de deux de ces métaux ont été déposées sur des substrats tels que le TCO (oxyde conducteur transparent), le silicium amorphe, le verre et le silicium monocristallin. L'épaisseur des dépôts, déterminée à l'aide d'un oscillateur à quartz, a été variée entre 0.5 et 50 nm. La vitesse de dépôt a été variée entre 0.2 et  $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'influence de la pression a été analysée en déposant les films métalliques sous des pressions de  $5.10^{-4}$  et de  $5.10^{-5}$  mbar. Dans cet intervalle de valeurs de pression, aucun effet significatif n'a été observé sur la formation des nanoparticules. Nous avons également étudié l'effet d'un traitement thermique (ou recuit) sur la morphologie des films métalliques. La température de recuit a été variée de  $150^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$ . La durée du traitement thermique a été variée de 30 min à plusieurs heures. Dans le cas où les films métalliques sont recouverts par une couche d'a-Si:H (ou de  $\mu\text{c-Si:H}$ ), un traitement de recuit « involontaire » est appliqué. En effet, préalablement au dépôt de silicium (effectué à  $180^\circ\text{C}$ ), l'échantillon est placé (durant 1 h environ) dans la chambre du système de PECVD qui doit atteindre une température de  $180^\circ\text{C}$ . Cette étape assure une qualité optimale des films de silicium déposés. Nous avons observé que le recuit du substrat conduit à des modifications structurales des films métalliques, particulièrement dans le cas de l'argent. Tous les paramètres mentionnés ci-dessus ont été variés au cours de l'étude pour obtenir des structures particulières de film métallique (par exemple des nanoparticules de tailles variées ou encore des surfaces nanostructurées) dans le but d'atteindre des propriétés optiques spécifiques.

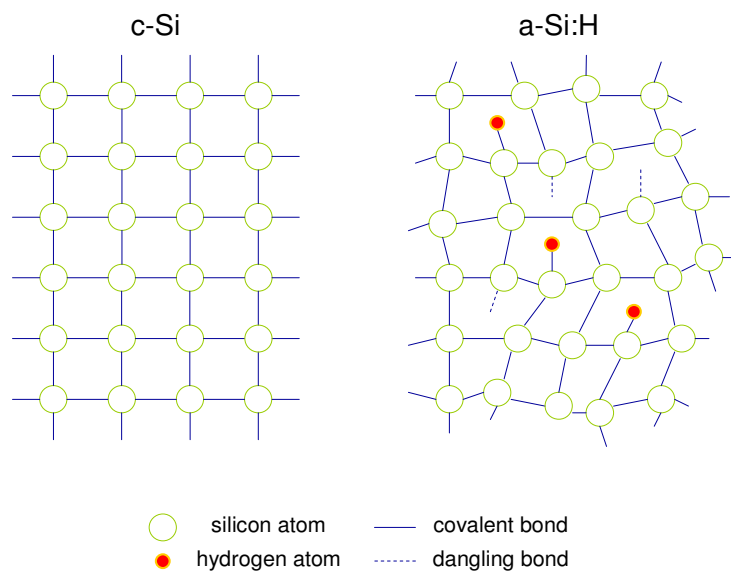
La structure des films métalliques est analysée par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie à force atomique (AFM). Afin de juger de l'influence des films métalliques sur les propriétés optiques et/ou électriques des échantillons ou cellules solaires préparées, les films métalliques ont été déposés au travers d'un masque, de manière à ce qu'ils ne recouvrent que la moitié du substrat. Nous avons privilégié cette approche afin d'éliminer les problèmes d'inhomogénéité obtenus pour des substrats différents.

## **2.2 Propriétés des matériaux et dépôt de l'a-Si:H et du $\mu\text{c-Si:H}$**

### **2.2.1 Propriétés structurales de l'a-Si:H**

La structure atomique locale du silicium amorphe (a-Si) ressemble à celle de la phase cristalline. Des différences peuvent cependant être observées à plus grande échelle. Le silicium cristallin présente le même réseau cristallographique que le diamant. Chaque atome de silicium tétraédrique a quatre voisins. Cette structure tétraédrique s'étend sur une distance importante, formant ainsi un réseau cristallin ordonné (cristal). Elle est créée par la stricte répétition d'une maille élémentaire périodique (Fig. 2.1, gauche). Dans l'a-Si, des variations dans les longueurs et les angles des liaisons ont pour conséquence de rendre aléatoire la

structure du matériau (Fig. 2.1, droite). Le fait que la structure ne soit pas ordonnée sur de longues distances implique que les critères de périodicité ne sont plus remplis. Dans l'a-Si, on observe des *liaisons pendantes*, c.-à-d. des liaisons d'atomes non liées à leurs atomes voisins. Ces liaisons pendantes représentent des défauts dans le matériau, lorsqu'elles ne sont pas passivées par des atomes d'hydrogène. La passivation des liaisons pendantes par l'hydrogène a pour effet de diminuer la densité des défauts de plusieurs ordres de grandeur, de  $10^{25}$ - $10^{26}$  à  $10^{21}$ - $10^{22}$  m<sup>-3</sup> (Willemen, 1998). Les cellules solaires basées sur du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) présentent un faible niveau de défauts ( $\sim 10^{22}$  m<sup>-3</sup>). Toutefois, la présence de l'hydrogène est associée à la dégradation du matériau par exposition prolongée à la lumière. Cet effet est connu sous le nom d'effet Staebler-Wronski (Staebler and Wronski, 1977). Un des avantages principaux de l'a-Si:H sur le c-Si réside dans la technique de production (voir section 2.2.4). Des matériaux similaires à ceux utilisés pour le c-Si peuvent être employés pour doper des couches de silicium amorphe de type p ou n. Ceci est un prérequis pour la réalisation de composants électroniques.



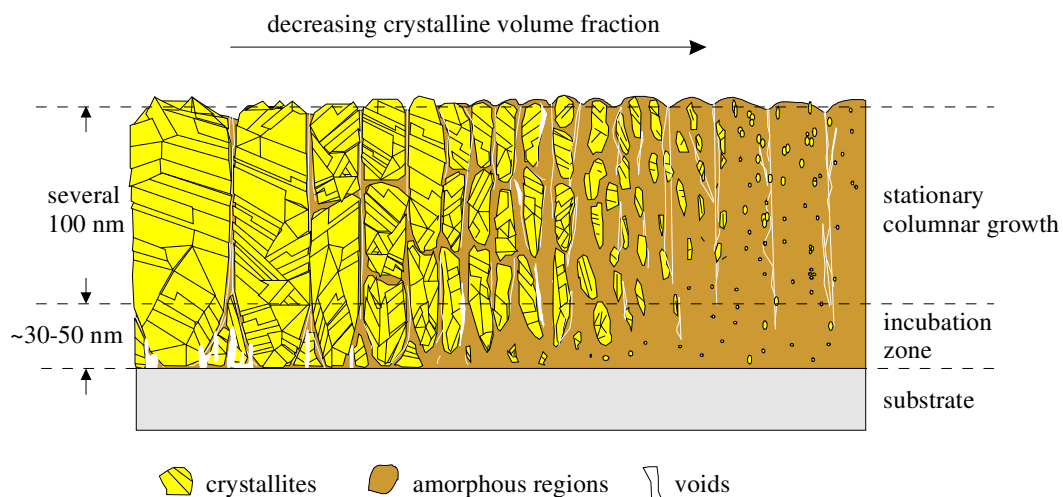
**Figure 2.1** : Représentation schématique de la structure atomique du silicium cristallin (à gauche) et du silicium amorphe (à droite).

## 2.2.2 Propriétés structurales du $\mu$ c-Si:H

Le silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu$ c-Si:H) est un matériau composite constitué de régions cristallines, de joints de grains colonnaires, de régions désordonnées (zones amorphes) et d'interstices (Luysberg et al., 1997; Houben et al., 1998a). Il faut le différencier du silicium polycristallin (poly-Si) qui est composé uniquement de grains de silicium cristallin. Le  $\mu$ c-Si:H est également connu sous le nom de silicium nanocristallin (n-Si). Une



représentation schématique du  $\mu\text{-Si:H}$  est donnée en Fig. 2.2. Dans les conditions de forte cristallinité, obtenue avec une concentration faible en silane (voir paragraphe 2.2.4), des colonnes constituées de grains de silicium cristallin homogène sont observées (Fig. 2.2, à gauche). En fonction des conditions de dépôt et du substrat, les colonnes sont séparées les unes des autres par des régions d'a-Si:H ou des interstices (Tzolov et al., 1997). En augmentant la concentration en silane, la fraction volumique cristalline diminue et des grains de silicium cristallin plus petits sont observés au sein d'une matrice de silicium amorphe (Fig. 2.2, de gauche à droite). Pour des cellules solaires basées sur du  $\mu\text{-Si:H}$ , la composition du matériau choisi est celle correspondant à la zone de transition entre les phases amorphe et cristalline (Vetterl et al., 2000). La présence de joints de grains, de régions amorphes et d'interstices entre les grains de silicium cristallin conduit à une mobilité plus faible que dans le cas du poly-Si. En revanche, le  $\mu\text{-Si:H}$  est plus facile à produire en grande quantité car il peut être déposé à basse température en utilisant la méthode classique de dépôt de l'a-Si:H, la technique de dépôt par PECVD. Il est à noter que le  $\mu\text{-Si:H}$  présente une meilleure stabilité que l'a-Si:H.



**Figure 2.2** : Diagramme schématique montrant la microstructure particulière du  $\mu\text{-Si:H}$ , obtenu à haute fréquence par PECVD. De gauche à droite, la composition du film varie d'un silicium hautement cristallin à une phase largement amorphe (Finger et al., 2000).

### 2.2.3 Propriétés optiques du c-Si, de l'a-Si:H et du $\mu\text{-Si:H}$

Fondamentalement, l'absorption de la lumière par un semiconducteur correspond à l'absorption d'un photon par excitation d'un électron de la bande de valence ( $E_v$ ) vers la bande de conduction ( $E_c$ ). Pour un semiconducteur à gap direct, l'absorption lumineuse a lieu lorsque l'énergie du photon de la lumière incidente est supérieure à l'énergie du gap  $E_g$ .  $E_g$

est défini comme la différence d'énergie entre le point le plus haut de la bande de valence et le point le plus bas de la bande de conduction.

### **Propriétés optiques du c-Si**

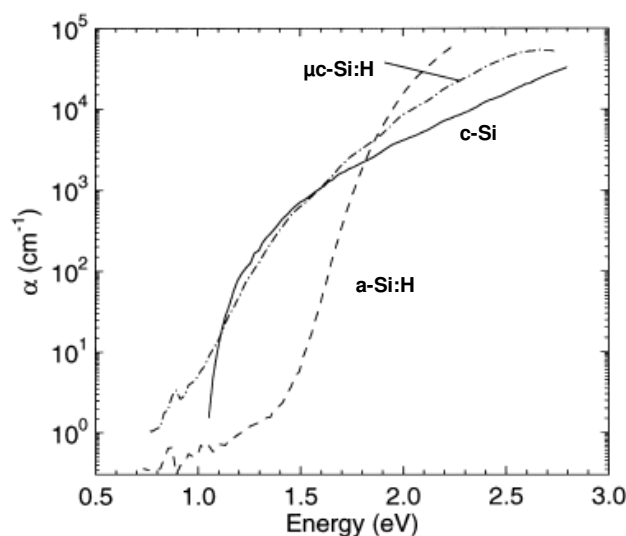
Le c-Si possède un gap de 1.12 eV à température ambiante et pression atmosphérique. C'est un semiconducteur à gap indirect. Le minimum énergétique de la bande de conduction ne se trouve pas au même moment  $\vec{k}$  que le maximum de la bande de valence. Pour des transitions directes d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, les énergies des photons doivent être beaucoup plus grandes que celles de la bande interdite  $E_g$ . Les transitions optiques peuvent également se produire à des énergies plus faibles par un processus à deux étapes faisant intervenir non seulement des photons et des électrons mais aussi des phonons. Une conséquence du gap indirect est que l'absorption optique est réduite de manière significative dans le domaine du visible.

### **Propriétés optiques de l'a-Si:H**

Puisque dans l'a-Si:H la conservation de la quantité de mouvement  $\vec{k}$  n'est plus conférée lors des transitions électroniques (Jackson et al., 1985), le matériau se comporte comme un semiconducteur « quasi-direct ». Il présente une probabilité d'absorption lumineuse beaucoup plus importante dans le visible (énergie des photons supérieure à 1.8 eV) que le c-Si (Fig. 2.3). Ainsi, pour des films d'a-Si:H, des épaisseurs de 500 nm environ sont suffisantes pour absorber de manière efficace des ondes lumineuses de longueur d'onde  $\lambda \leq 600$  nm. Pour des énergies inférieures à 1.8 eV, l'absorption dans l'a-Si:H est déterminée par la densité des états localisés (états superficiels) et des liaisons pendantes (défauts profonds) du matériau.

### **Propriétés optiques du $\mu$ c-Si:H**

Le spectre d'absorption optique présenté en Fig. 2.3 montre un coefficient d'absorption supérieur pour le  $\mu$ c-Si:H que pour le c-Si, dans le domaine du visible (c.-à-d. pour des énergies supérieures à 1.8 eV). Cet effet peut être expliqué par l'absorption lumineuse des régions amorphes du matériau et par le phénomène de diffusion de la lumière au sein du  $\mu$ c-Si:H (Diehl et al., 1998; Beck et al., 1996). Entre 1.1 eV et 1.6 eV, le  $\mu$ c-Si:H présente un coefficient d'absorption voisin de celui du c-Si. Ainsi, son absorption est supérieure dans le rouge et l'infrarouge comparé au cas de l'a-Si:H. Dans la zone d'absorption de la bande interdite (c.-à-d. pour des énergies inférieures à 1.1 eV), le coefficient d'absorption du  $\mu$ c-Si:H dépasse largement celui du c-Si et est légèrement plus élevé que celui de l'a-Si:H. Ceci résulte de la présence des bandes localisées (aux joints des grains) et des défauts profonds, similaires à ceux trouvés dans l'a-Si:H (Jackson et al., 1983; Beck et al., 1996).



**Figure 2.3** : Coefficient d'absorption  $\alpha$  du silicium cristallin (c-Si), du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) et du silicium microcristallin hydrogéné ( $\mu$ c-Si:H), mesuré par spectroscopie de déviation photothermique (PDS). Les données proviennent du travail réalisé par Carius et al. (1997).

#### 2.2.4 Dépôt d'a-Si:H et de $\mu$ c-Si:H par PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est une des méthodes les plus performantes pour déposer de l'a-Si:H ou du  $\mu$ c-Si:H. Les températures modérées communément utilisées en PECVD offrent la possibilité d'utiliser une large gamme de substrats comme le verre (dans notre cas), l'acier inoxydable et le plastique. Des feuilles d'acier inoxydable ou de plastique sont appropriées pour une utilisation dans un procédé roll-to-roll. De plus, la technique de PECVD ne nécessite qu'une faible consommation d'énergie dans un processus industriel, comparée à une technique de dépôt de silicium cristallin, pour laquelle des températures supérieures à 1000 °C sont requises. Une production plus rentable et un plus grand volume de production compensent les performances électriques plus faibles des cellules à base d'a-Si:H et/ou de  $\mu$ c-Si:H comparé aux cellules en c-Si.

Pour réaliser des films d'a-Si:H et de  $\mu$ c-Si:H, la décomposition du silane gazeux ( $SiH_4$ ) est la technique la plus utilisée. La dissociation thermique du silane se produit à des températures supérieures à 450 °C mais conduit généralement à la croissance d'un matériau de piètre qualité. La technique de PECVD fournit l'énergie de dissociation nécessaire, sous une pression voisine de  $10^{-8}$  mbar et à des températures modérées (typiquement  $\sim 200$  °C), par le biais d'un plasma créé par un champ électrique appliqué entre deux électrodes en parallèle. Des informations détaillées sur la méthode de PECVD peuvent être trouvées dans les ouvrages de Chapman (1980), Haefler (1987), Frey et Kienel (1987). Une fréquence d'excitation de 13.56 MHz (RF-PECVD) est communément utilisée pour des applications de dépôt sur des surfaces étendues ( $\sim 1$  m<sup>2</sup>). La représentation schématisée de la technique de

PECVD, présentant le plasma créé par un champ électrique appliqué entre deux électrodes en parallèle et la décomposition de  $SiH_4+H_2$ , est montrée en Fig. 2.4. Lorsque le  $SiH_4$  est employé comme gaz-source pour le processus de dissociation, des espèces chimiques neutres réactives ( $SiH$ ,  $SiH_2$ ,  $SiH_3$ ,  $Si_2H_6$ ,  $H$ ) et des espèces ionisées ( $SiH^+$ ,  $SiH_2^+$ ) sont créées dans le plasma par impacts électroniques. Les réactions de dissociation possibles, importantes pour la croissance des matériaux d'a-Si:H et de  $\mu$ c-Si:H, sont données par les équations suivantes (Doyle et al. 1990) :



Lequel des deux produits de dissociation ( $SiH_2$  ou  $SiH_3$ ) contribue à la croissance des films de silicium, demeure un sujet de débat au sein de la communauté scientifique (Vepřek et al., 1989; Gallagher et al., 1989; Perrin, 1991).

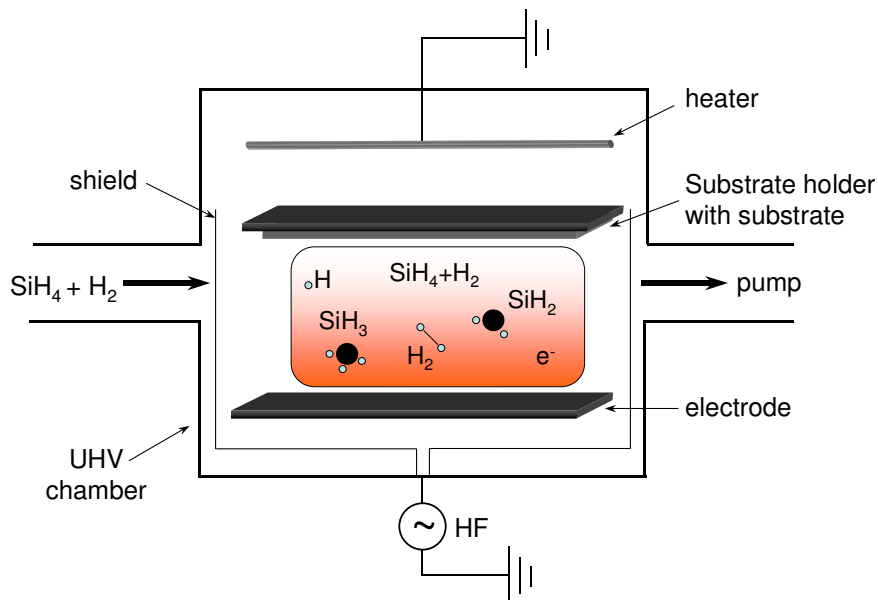


Figure 2.4 : Représentation schématique de la technique de PECVD, présentant le plasma créé par un champ électrique appliqué entre deux électrodes en parallèle et la décomposition de  $SiH_4+H_2$  au sein du plasma.

Les propriétés et la structure (microcristalline ou amorphe) des films obtenus dépendent des paramètres de dépôt, c.-à-d. du rapport des concentrations en silane et en hydrogène dans la phase gazeuse, de la fréquence d'excitation du plasma, de la température du substrat, de la puissance électrique des électrodes et de la pression totale de gaz. Les propriétés du matériau peuvent être déterminées par spectroscopie Raman (voir chapitre 3). Un des paramètres les plus importants du procédé concernant la structure finale du film est le rapport de la

concentration en silane sur la concentration totale de gaz ( $SC = [SiH_4]/[SiH_4 + H_2]$ ). En particulier, une forte concentration d'hydrogène dans le plasma peut conduire à la formation de  $\mu\text{-Si:H}$ . Pour obtenir du silicium dopé de type p ou n, des gaz contenant du bore ou du phosphore sont introduits dans le réacteur.

## 2.3 Dépôt de TCO par pulvérisation cathodique sous vide

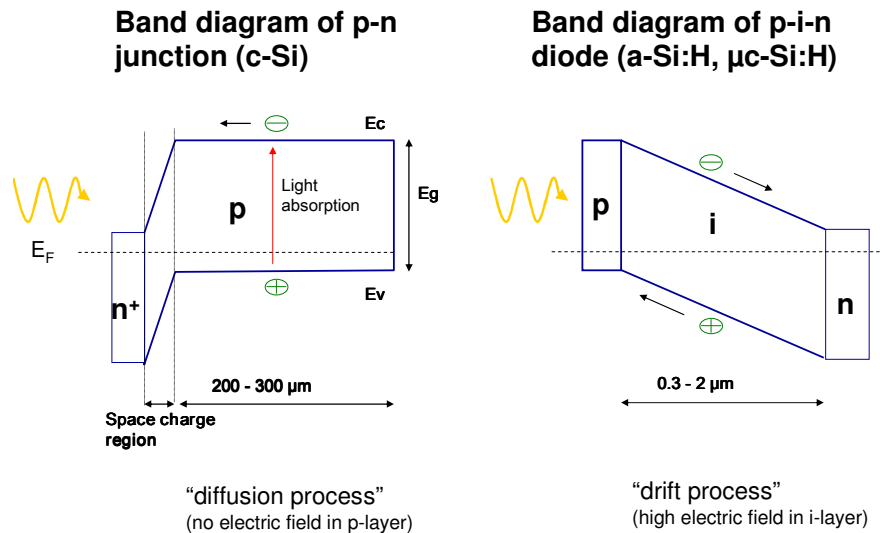
La pulvérisation cathodique sous vide est habituellement utilisée pour la préparation de couches d'oxyde conducteur et transparent (TCO). Le TCO est constitué de ZnO:Al, avec une concentration en Al variée de 0.5 % à 1 %. Des informations détaillées sur cette méthode sont fournies dans la littérature (Chopra et al., 1983; Vossen J.C., 1977; Pulker et al., 1984). Dans le processus de pulvérisation cathodique, des ions (généralement  $\text{Ar}^+$ ) sont créés à basse pression puis accélérés par le biais d'un champ électrique (DC ou RF) induit par deux électrodes. Lors de l'impact mécanique, le matériau de la cible (ZnO:Al) est arraché et se condense sur un substrat. La température, la pression et la puissance électrique appliquée aux bornes des électrodes peuvent être variées séparément afin d'obtenir des propriétés différentes pour les couches de TCO. Dans ce travail, la plupart des dépôts sont effectués à température ambiante. Seul le dépôt du contact frontal de TCO – d'épaisseur 800 nm – des cellules solaires en configuration p-i-n, a été effectué à 400 °C afin de produire un TCO à un taux de dépôt élevé et présentant une transparence et une conductivité optimales. La technique de pulvérisation a également été utilisée dans le cas de cellules solaires en configuration n-i-p pour déposer le contact arrière en argent (voir section 2.4.5). Des couches d'Ag d'épaisseur supérieure à ~ 100 nm, pulvérisées sur du verre, présentent une bonne adhérence sur le substrat. En revanche, des couches épaisses d'Ag déposées par évaporation thermique présentent une faible adhérence sur le verre.

## 2.4 Cellules solaires en c-Si et à couches minces de silicium

### 2.4.1 Principe de fonctionnement des cellules solaires en c-Si

Les cellules solaires à couches minces, c.-à-d. en silicium amorphe (a-Si:H) ou en silicium microcristallin ( $\mu\text{-Si:H}$ ), sont ici comparées aux cellules solaires conventionnelles basées sur du silicium cristallin (c-Si). L'ouvrage de M. A. Green (1982) contient des explications précises sur le fonctionnement des cellules en c-Si. Ces cellules sont généralement basées sur une jonction p-n, obtenue en variant le type de dopage dans le semi-conducteur (Fig. 2.5, à gauche). Lors de l'absorption lumineuse, les électrons sont excités de

la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un trou dans la bande de valence. Les deux types de porteur, les électrons et les trous, se déplacent au travers du cristal et participent au courant photonique.



**Figure 2.5 :** (À gauche) Diagramme de bande d’une jonction p-n représentant le cas d’une cellule solaire basée sur du c-Si. (À droite) Diagramme de bande d’une diode p-i-n correspondant au cas de cellules solaires basées sur de l’a-Si:H et du μc-Si:H.

Les électrons et les trous résultant de l’absorption lumineuse dans le matériau massif peuvent atteindre par diffusion la zone de charge d’espace et le contact arrière, respectivement. La différence de potentiels entre les couches p et n est à l’origine de la formation de la zone de charge d’espace, présentant un champ électrostatique élevé. Celle-ci est associée à la jonction p-n et dépend du niveau de dopage. Elle possède généralement une épaisseur inférieure à 1 μm pour une cellule solaire basée sur du c-Si. Etant donné le mode de déplacement des porteurs de charge (par diffusion), Les cellules solaires en silicium cristallin sont encore appelées “cellules solaires à diffusion”.

## 2.4.2 Principe de fonctionnement des cellules solaires à couches minces de silicium

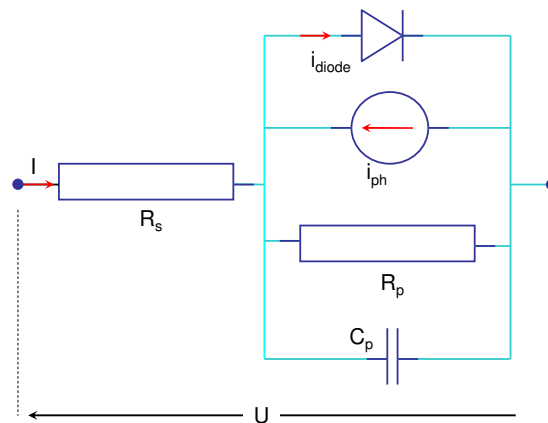
Contrairement au cas du c-Si, l’a-Si:H est un matériau qui montre une grande densité de défauts et par conséquent des longueurs de diffusion courtes (c.-à-d. que la distance moyenne parcourue par les porteurs de charge avant qu’ils ne recombinent est courte). De plus, il présente une distribution de défauts qui dépend de la position du niveau de Fermi. De ce fait, une configuration de type p-n n’est pas envisageable pour ce matériau (Sauvain et al.,

1990). Les cellules solaires basées sur de l'a-Si:H consistent en un empilement de couches p-i-n (ou n-i-p). Une couche absorbante intrinsèque (non intentionnellement dopée) présentant une faible densité de défauts est insérée entre les couches minces p et n. Les couches dopées assurent l'existence d'un champ électrostatique au sein de la couche intrinsèque, comme illustré dans la Fig. 2.5 (à droite). Une séparation instantanée des porteurs de charge photogénérés dans la couche i est assurée par le champ électrique. Pour des cellules solaires basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$ , présentant des longueurs de diffusion plus élevées que l'a-Si:H (Brammer et Stiebig, 2003), une configuration p-i-n (ou n-i-p) est également plus favorable.

### 2.4.3 Circuit équivalent pour une diode pin

La Fig. 2.6 présente un circuit équivalent simple d'une diode pin qui peut être utilisé comme modèle pour les cellules solaires à couches minces de silicium. En négligeant les pertes et en considérant un signal d'entrée DC (sans effet capacitif), le comportement électrique d'une cellule solaire dans l'obscurité peut être décrit par une diode simple. Sous illumination, un courant photonique supplémentaire et de sens opposé  $i_{ph}$  est délivré par la cellule. Les pertes dans la diode peuvent être représentées par une résistance en parallèle (shunt)  $R_p$  et une résistance en série  $R_s$ . Cette dernière correspond à la somme de toutes les contributions à la résistance, c.-à-d. les résistances de la couche transparente (TCO), des contacts en Ag, des couches dopées, des interfaces et des fils électriques utilisés pour les mesures. La résistance en parallèle rend compte des courts circuits locaux (shunts) et dépend de la puissance lumineuse. La capacité  $C_p$  est associée à la capacité géométrique de la cellule solaire. Elle est liée à la surface de la cellule et à l'épaisseur de la couche intrinsèque  $d_i$  par l'équation 2.3 :

$$C_p = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d_i} \quad (2.3)$$



**Figure 2.6 :** Circuit équivalent pour une diode pin.

#### 2.4.4 Cellules solaires en configuration p-i-n et n-i-p

Dans ce travail, des cellules solaires à couches minces de silicium ont été élaborées selon deux configurations différentes, à savoir une configuration “p-i-n” et une configuration “n-i-p”. La Fig. 2.7 montre la structure schématique basique utilisée pour les cellules de référence (c.-à-d. sans nanoparticules ou sans nanostructures) dans les deux configurations. Une description détaillée des cellules solaires est donnée dans le texte lorsque leur structure de base est modifiée. Les dénominations “p-i-n” et “n-i-p” font uniquement référence à l’ordre de dépôt des couches n, i et p. Quasiment toutes les cellules solaires produites aujourd’hui basées sur de l’a-Si:H ou du  $\mu\text{c-Si:H}$  sont éclairées à travers la couche p. Pour une lumière de courte longueur d’onde, la distribution des défauts dans les cellules en a-Si:H est modifiée de manière significative dans la couche i (au voisinage de l’interface avec la couche dopée), ceci étant dû au fait que la distribution des défauts dépend du niveau de Fermi. De ce fait, c’est principalement la réponse dans le bleu qui est altérée. Puisque la mobilité des trous dans l’a-Si:H et le  $\mu\text{c-Si:H}$  est plus petite que celle des électrons, il faut que les trous aient la plus petite distance possible à parcourir vers la jonction p pour atteindre une collection optimale. Cependant, il n’y a aucune différence fondamentale dans le fonctionnement des deux configurations puisque la réponse dans le rouge est pratiquement indépendante du côté où se fait l’éclairage. Les différences trouvées pour les deux configurations résultent de la différence de croissance des couches déposées.

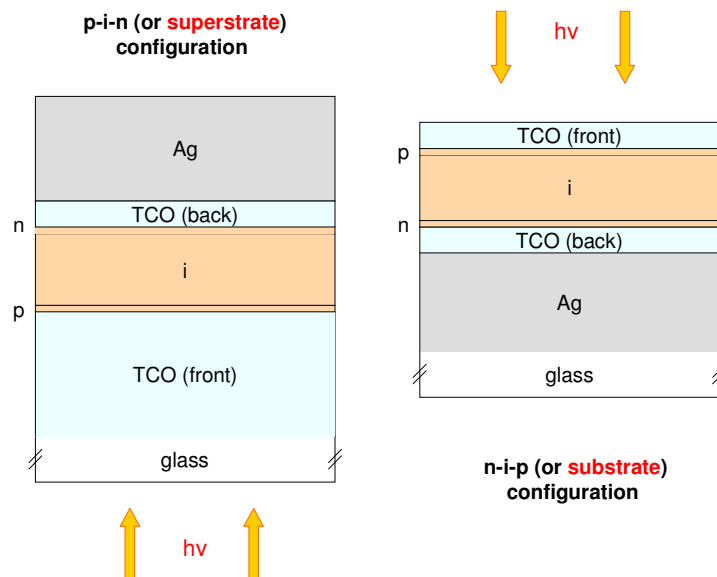


Figure 2.7 : Représentation schématique de cellules solaires en configuration p-i-n (à gauche) et n-i-p (à droite). La grille d’argent de la cellule n-i-p, normalement déposée sur le contact avant de TCO, n’est pas représentée. Les épaisseurs des couches sont données dans le texte.



## 2.4.5 Prérequis communs pour les cellules p-i-n et n-i-p

### Contact avant de TCO

Indépendamment de la configuration, plusieurs conditions doivent être remplies pour obtenir des cellules solaires à haut rendement quantique. La couche de TCO utilisée pour réaliser le contact avant doit présenter une forte transparence entre 300 nm et 1100 nm (correspondant au domaine d'absorption du  $\mu\text{c-Si:H}$ ) et une conductivité élevée afin d'éviter les pertes ohmiques. Plus la couche de TCO est épaisse et plus sa conductivité latérale est grande. En revanche, augmenter l'épaisseur de la couche de TCO conduit également à un accroissement des pertes par absorption. Une autre possibilité pour améliorer la conductivité est d'augmenter la concentration en Al du ZnO. Toutefois, dans ce cas, les pertes optiques dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge sont augmentées. Il est donc nécessaire de trouver un compromis. Etant donné que les couches de silicium employées sont très minces, les cellules en a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$  développées de nos jours sont déposées sur un substrat rugueux afin d'améliorer le couplage et le piégeage de la lumière incidente et ainsi accroître l'absorption. La rugosité (ou texture) de la surface de ZnO peut être obtenue en plongeant le substrat de verre/TCO dans une solution d'acide chlorhydrique dilué (Kluth et al., 1997). Néanmoins, au cours de notre étude, quasiment toutes les cellules ont été déposées sur un substrat plan. Les nanoparticules métalliques (ou autres nanostructures métalliques) peuvent conduire à une forte diffusion de la lumière en fonction de leur taille et de leur morphologie. Afin de comprendre clairement l'influence des nanoparticules/nanostructures métalliques et de séparer leur contribution optique des phénomènes de diffusion obtenus avec une surface rugueuse, des substrats plans (recouverts ou non de nanoparticules/nanostructures) ont été utilisés. Pour atteindre des rendements quantiques élevés, il est nécessaire de tenir compte non seulement des propriétés optiques mais aussi des propriétés électriques. Pour cette raison, le facteur de remplissage (FF) et la tension en circuit ouvert (Voc) des cellules solaires basées sur de l'a-Si:H et particulièrement des cellules solaires en  $\mu\text{c-Si:H}$  (dont la croissance montre une plus grande sensibilité par rapport au substrat utilisé) ne doivent pas être altérés par le TCO.

### Couches de silicium

Les paires électron-trou générées dans les couches de silicium dopées ne participent pas (ou presque) au courant photonique dans la mesure où elles recombinaient dans les nombreux défauts y existant. Par conséquent, les couches p et n doivent être aussi minces que possible et posséder une large bande interdite de manière à diminuer les pertes par absorption. En revanche, elles doivent être suffisamment épaisses pour permettre d'assurer un champ électrique efficace au sein de la couche i. De plus, elles doivent conduire à une faible résistance de série. L'épaisseur adéquate pour les couches dopées est de 10 à 20 nm. La couche intrinsèque a deux fonctions principales, celle de fournir une absorption maximale de

la lumière incidente et celle d'assurer le transport des porteurs de charge photo-générés. Etant donné que les défauts présents dans la couche  $i$  conduisent à une recombinaison des porteurs de charge, la densité des défauts doit être la plus faible possible afin d'atteindre une collection efficace des porteurs. En augmentant l'épaisseur de la couche absorbante, l'absorption augmente mais l'efficacité de collection des porteurs de charge décroît suite à une diminution du champ électrique  $E = U/d_i$  et une augmentation de la densité de défauts

$$N_d = \sum_{x=0}^{d_i} N_x \quad (\text{qui accroît la probabilité de recombinaison}).$$

$U$  est la différence de potentiel

interne,  $d_i$  est l'épaisseur de la couche intrinsèque et  $N_d$  est la densité totale de défauts présents à la position  $x$  de la couche  $i$ . De ce fait, des épaisseurs de couche absorbante comprises entre 150 nm et 350 nm sont généralement utilisées pour des cellules en a-Si:H. Pour les cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$ , des épaisseurs de couche intrinsèque comprises entre 500 nm et 2  $\mu\text{m}$  sont normalement employées. Dans ce travail, l'épaisseur de la couche absorbante des cellules solaires (contenant des nanoparticules métalliques) a été variée de 1  $\mu\text{m}$  à 20 nm, afin de mettre en relief l'effet local des nanoparticules métalliques, c.-à-d. l'accroissement du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules à la résonance de plasmons localisés de surface (voir équation 1.9a).

### Réflecteur arrière

Pour les deux types de configuration, des rendements quantiques beaucoup plus importants sont atteints lorsqu'une fine couche de TCO d'épaisseur 80 nm est insérée entre le miroir arrière en argent et la couche  $n$  de silicium. L'incorporation de la couche de TCO résulte en une amélioration de la réflexion du contact arrière, entraînant un accroissement de l'absorption lumineuse au sein des cellules (Stiebig et al., 1994; Yoshida et al., 1992; Beneking et al., 1994). L'influence de la couche de TCO sera mise en évidence dans les chapitres 7 et 8.

## 2.4.6 Conditions particulières dans le cas d'une configuration p-i-n

### Contact avant de TCO

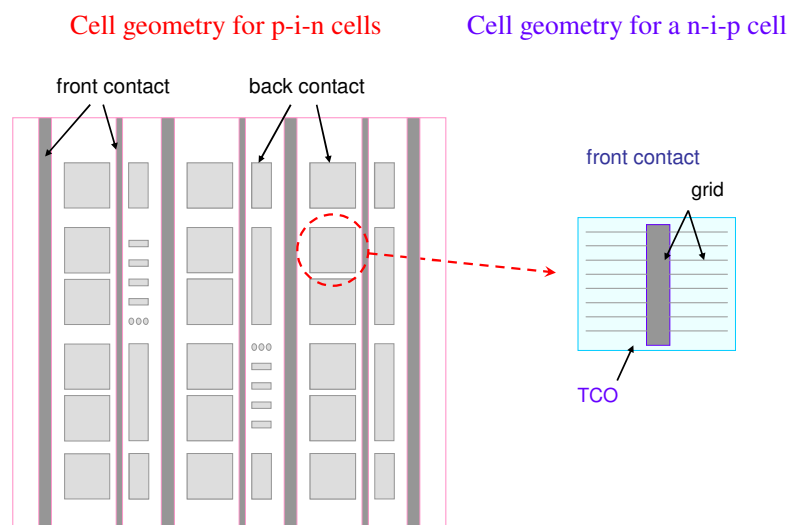
Dans la configuration p-i-n, une couche de TCO d'épaisseur 800 nm et de concentration en Al 0.5 % (à 1 %) est déposée sur un substrat en verre. Les substrats de type verre/TCO sont plongés dans une solution de HCl de faible concentration (0.125 %) pendant 1 à 2 s. Après ce traitement chimique, le film de TCO montre une surface relativement plane, sans aspérités. Aucune lumière diffuse ne peut être mesurée en utilisant de tels substrats.

## Interface TCO/(a-Si:H)p

L'interface TCO/p constitue une zone très sensible dans les cellules solaires. A cette position, les trous générés dans le volume de la cellule recombinaient avec les électrons provenant du film de TCO. Comme mentionné précédemment, le FF et le Voc des cellules déposées ne doivent pas être affectés par le substrat de ZnO:Al utilisé. Cependant, le ZnO:Al, utilisé comme substrat, conduit à une diminution significative du FF et à une caractéristique de courant-tension présentant une forme en S, lorsque l'on utilise une couche p en a-Si:H. En augmentant l'épaisseur de la couche p, des résultats similaires sont obtenus. Ceci indique que le problème provient de l'interface TCO/(a-Si:H)p (Sakai et Ichikawa, 1991; Kubon et al., 1996). Une solution adoptée dans notre groupe (Kubon et al., 1996; Winz et al., 1996) est d'incorporer une couche p de très faible épaisseur (5-10 nm) en  $\mu\text{c-Si:H}$  entre la couche de TCO et la couche p en a-Si:H.

## Contact arrière

La surface de la cellule en configuration p-i-n (Fig. 2.8, gauche) est délimitée et définie par le contact arrière en argent déposé par évaporation thermique.



**Figure 2.8** : (À gauche) Géométrie des contacts des cellules en configuration p-i-n. Les carrés représentent les contacts arrières en argent. (À droite) Contact avant d'une cellule en configuration n-i-p. La surface de la cellule est délimitée par le TCO. Une grille en argent est déposée sur le TCO pour améliorer la collecte du courant.

### 2.4.7 Conditions particulières dans le cas d'une configuration n-i-p

Quasiment toutes les cellules solaires préparées dans notre institut sont basées sur une configuration p-i-n. Par conséquent, les conditions de dépôt des diodes n-i-p ne sont pas

optimisées. Cependant, de nombreux efforts ont été fournis dans ce travail pour obtenir des résultats satisfaisants en configuration n-i-p. Les thèses de O. Kluth (1996) et S. Wieder (1999) contiennent de nombreuses informations sur les conditions de dépôt de ces cellules. L'efficacité quantique la plus élevée trouvée à ce jour pour une cellule à couches minces de silicium est obtenue dans une configuration n-i-p. Il s'agit d'une cellule à triple jonction, de type a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H, présentant une efficacité stabilisée de plus de 13 % (Yang et al., 1997; Rech et Wagner, 1999).

### **Contact arrière**

Dans la configuration n-i-p, le contact arrière en argent est initialement déposé par pulvérisation sur un substrat de verre. Pour éviter l'apparition d'aspérités à la surface de l'argent massif, causée par la déformation du métal à haute température, ce dépôt est effectué à température ambiante. Le miroir est recouvert d'une fine couche de TCO de 80 nm d'épaisseur, également déposée à température ambiante pour éviter l'apparition de pics à la surface de l'argent.

### **Interface (a-Si:H)p/TCO**

En configuration n-i-p, l'interface p/TCO joue également un rôle primordial. Pour surmonter le problème de contact à l'interface p/TCO de cellules basées sur de l'a-Si:H, une couche p en  $\mu\text{c-Si:H}$  est déposée sur la couche i en a-Si:H. La nucléation de la couche p débute avec une phase amorphe sur la couche i. Ainsi, une interface i/p appropriée est obtenue pour assurer une valeur de Voc élevée. La couche p doit être suffisamment épaisse pour qu'une phase microcristalline apparaisse à mesure que l'on s'éloigne de l'interface i/p. Dans notre cas, une couche p en  $\mu\text{c-Si:H}$  d'épaisseur 40 nm a été utilisée pour remplir cette condition.

### **Contact frontal**

En configuration n-i-p, le contact supérieur en TCO définit la surface de la cellule. Une épaisseur typique de 80 nm est employée pour le contact avant de manière à remplir la condition d'anti-réflexivité. Du fait de la faible conductivité latérale du film de ZnO, une grille en argent est déposée par évaporation thermique sur le TCO afin d'améliorer la collecte du courant (Fig. 2.8, droite). Un accroissement important du Voc peut être observé lorsque l'on augmente la concentration de l'Al dans le ZnO (résultat non présenté). Étant donné la faible épaisseur du contact avant de TCO, un accroissement de la concentration en Al de la couche en ZnO:Al de 0.5 % à 2 % ne conduit pas à une diminution significative du photocourant. Cependant, des films de TCO épais (environ 800 nm) préparés à haute température (> 300 °C) sont utilisés comme contact avant pour les cellules standard (cellules en configuration p-i-n) réalisées dans notre institut. La concentration en Al du TCO doit dans ce cas être faible pour atteindre une haute transparence. Ainsi, pour la majorité des cellules n-i-p présentées dans ce travail, des films de ZnO de concentration en Al 0.5 % ont

été employées comme contact avant. Dans le cas où le contact avant de TCO est déposé à 200 °C, les cellules n-i-p ne montrent qu'une légère augmentation du Voc et une légère diminution du photocourant comparé au cas où le contact avant est déposé à température ambiante (résultat non présenté). De ce fait, la majorité des contacts avants des cellules n-i-p a été déposée à température ambiante.

## 2.5 Résumé

Les films métalliques en Ag, Au et Al nécessaires pour obtenir des nanoparticules ou autres structures métalliques sont déposés par évaporation thermique.

Comparé au c-Si, l'a-Si montre des variations dans les longueurs et les angles des liaisons entre atomes. En raison de la nature désordonnée du matériau, l'a-Si contient des défauts qui peuvent être partiellement passivés par l'hydrogène (a-Si:H). Le  $\mu\text{c-Si:H}$  est un matériau composite constitué de régions cristallines, de joints de grains colonnaires, de régions amorphes et d'interstices. L'a-Si:H absorbe efficacement la lumière entre 300 and 800 nm. Le  $\mu\text{c-Si:H}$  absorbe la lumière dans le visible et l'infrarouge. L'a-Si:H et le  $\mu\text{c-Si:H}$  sont tous deux déposés par PECVD à une température de 180 °C. La structure des films, amorphe ou microcristalline, dépend des paramètres de dépôt (rapport des concentrations entre silane et hydrogène dans la phase gazeuse, fréquence d'excitation du plasma, température du substrat, etc.). Pratiquement tous les dépôts de couche de TCO sont effectués à température ambiante. Seul le contact avant de TCO des cellules en configuration p-i-n est déposé à 400 °C.

Etant donné la densité de défauts élevée et corrélativement les courtes distances de diffusion de l'a-Si:H et du  $\mu\text{c-Si:H}$ , les cellules solaires basées sur de l'a-Si:H et du  $\mu\text{c-Si:H}$  présentent une structure de type p-i-n (ou n-i-p), Les couches minces dopées de type p et n assurent l'existence d'un champ électrostatique au sein de la couche i (couche absorbante) permettant la séparation des porteurs de charge photo-générés.

Les cellules solaires à couches minces de silicium sont communément déposées sur un substrat texturé, de manière à assurer une pénétration et un piégeage efficaces de la lumière. Dans notre travail, presque toutes les cellules sont déposées sur un substrat plan afin de pouvoir identifier la contribution optique des nanoparticules ou des nanostructures (notamment la diffusion lumineuse) par rapport à celle obtenue avec un substrat texturé. Les dénominations "p-i-n" et "n-i-p" se réfèrent uniquement à l'ordre dans lequel ont été effectués les différents dépôts des couches n, i et p. Quasiment toutes les cellules minces en silicium préparées aujourd'hui sont éclairées au travers de la couche p. Dans la configuration p-i-n, le contact avant est réalisé par une couche de TCO d'épaisseur 800 nm. En configuration n-i-p, le contact avant consiste en une couche anti-réfléctive de TCO, d'épaisseur 80 nm, recouverte par une grille en argent favorisant la collecte du courant. Indépendamment de la

configuration, un film mince de TCO d'épaisseur 80 nm est inséré entre la couche n et le miroir d'argent afin d'augmenter la réflectivité du contact arrière.

## Références

Beck N., Meier J., Fric J., Remes Z., Poruba A., Fluckiger R., Pohl J., Shah A., Vanecek M., "Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon", J. of Non-Crystalline Solids, vol. 200 (1996) 903-906.

Beneking C., Rech B., Eickhoff T., Michael Y.G., Schultz N. and Wagner H., "Preparation and Light Stability of a-Si/a-Si Stacked Solar Cells". In Proceedings of the 12<sup>th</sup> EC PVSEC, Amsterdam, (1994) 683-686.

Brammer T., Stiebig H., "Defect density and recombination lifetime in microcrystalline silicon absorbers of highly efficient thin-film solar cells determined by numerical device simulations", J. Appl. Phys., vol. 94 (2003) 1035-1042.

Carius R., Finger F., Backhausen U., Luysberg M., Hapke P., Otte M., Overhof H., "Electronic properties of microcrystalline silicon", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 467 (1997) 283-294.

Chapman B., "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1980).

Chopra K.L., Major S., Pandya D.K., "Transparent Conductors - a Status Review", Thin Solid Films, vol. 102 (1983) 1-46.

Diehl F., Schröder B., Oechsner H., "Light scattering and enhanced optical absorption in hot wire microcrystalline silicon", J. of Applied Physics, vol. 84 (1998) 3416-3418.

Doyle J.R., Doughty D.A., Gallagher A., "Silane dissociation products in deposition discharges", J. of Applied Physics, vol. 68 (1990) 4375-4384.

Finger F., Vetterl O., Carius R., Lambertz A., Scholten C., Houben L., Luysberg M., "Microcrystalline silicon solar cells: relationship between material properties and device performance", Proceedings of the Eleventh International School of Condensed Matter Physics, Varna, Bulgaria, (2000) 26.

Frey H. and Kienel G., "Dünnschichttechnologie", VDI Verlag, Düsseldorf (1987).

Gallagher A., Doyle J., Doughty D. "Plasma chemistry in silane and silane-disilane discharge deposition", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 149 (1989) 23-31.

Green M.A., "Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications", Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs (1982).

Gupta R., Dyer M.J., Weimer W.A., "Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver films", J. of Applied Physics, vol. 92 (2002) 5264-5271.

Haefer R.A., "Oberflächen – und Dünnschicht – Technologie Teil 1, Beschichtungen von Oberflächen", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1987).

Houben L., Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F., Wagner H., "Structural investigations of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth", Philosophical Magazine A, vol. 77 (1998) 1447-1460.

Jackson W.B., Johnson N.M., Biegelsen D.K. "Density of gap states of silicon grain boundaries determined by optical absorption", Applied Physics Letters, vol. 43 (1983) 195-197.

Jackson W.B., Kelso S.M., Tsai C.C., Allen J.W., Oh S.J., "Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon", Phys. Rev. B, vol. 31 (1985) 5187-5198.

Kluth O., "Präparation und Charakterisierung von texturierten Metalloxid Schichten für Dünnschichtsolarzellen", Diploma Thesis, RWTH Aachen (1996).

Kluth O., Löffel A., Wieder S., Beneking C., Appenzeller W., Houben L., Rech B., Wagner H., Hoffmann S., Waser R., Anna-Selver J.A., and Keppner H., "Texture etched Al-doped ZnO: A new material for enhanced light trapping in thin film solar cells", Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim (1997) 715-718.

Kubon M., Böhmer E., Siebke F., Rech B., Beneking C., Wagner H., "Solution of the ZnO/p Contact Problem in a-Si:H based Solar Cells", Solar Energy Materials, vol. 41-2 (1996) 485-492.

Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F., "Structure and growth of microcrystalline silicon: Investigation by TEM and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies", Philosophical Magazine A, vol. 75 (1997) 31-47.

Perrin J. "Plasma and surface reactions during a-Si:H film growth", J. of Non-Crystalline Solids 137-138 (1991) 639-644.

Pulker H.K., "Coatings on glass", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984).

Rech B. and Wagner H., "Potential of Amorphous Silicon for Solar Cells", *Applied Physics A*, vol. 69 (1999) 155-167.

Sakai H. and Ichikawa Y., "Process Technology for a-Si/a-Si Double Stacked Tandem Solar Cells with Stabilized 10-percent Efficiency", *J. of non-Crystalline Solids*, vol. 137 (1991) 1155-1160.

Sauvain A., Shah A., Hubin J., "Measurement of ambipolar mobility-lifetime product and its significance for amorphous silicon solar cells", *Proceedings of the 21<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando*, vol. 2 (1990) 1560-1563.

Staebler D.L. and Wronski C.R., "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31 (1977) 292-294.

Stiebig H., Kreisel A., Winz K., Schultz N., Beneking C., Eickhoff Th., Wagner H., Meer M., "Spectral response modelling of a-Si:H solar cells using accurate light absorption profiles", *Proc. First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, (1994) 603-606.

Tzolov M., Finger F., Carius R., Hapke P., "Optical and transport studies on thin microcrystalline silicon films prepared by very high frequency glow discharge for solar cells applications", *Journal of Applied Physics*, vol. 81 (1997) 7376-7385.

Vepřek S., Sarott F.A., Rambert S., Taglauer E., "Surface hydrogen content and passivation of silicon deposited by plasma induced chemical vapor deposition from silan and the implications for the reaction mechanism", *J. of Vacuum Science & Technology A7*, (1989) 2614-2624.

Vetterl O., Finger F., Carius R., Hapke P., Houben L., Kluth O., Lambertz A., Mück A., Rech B., Wagner H., "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 62 (2000) 97-108.

Vossen J.C., "Transparent Conducting Films", *Physics of Thin films*, vol. 9 (1977) 1-71.

Wieder S., "Amorphous Silicon Solar Cells, Comparison of p-i-n and n-i-p Structures with Zinc-Oxide Frontcontact", *Ph.D thesis, RWTH Aachen* (1999).

Willemen J.A., "Modelling of Amorphous Silicon Single- and Multi-Junction Solar Cells", *Ph.D thesis, Delft University of Technology* (1998).

Winz K., Rech B., Eickhoff T., Beneking C., Fortmann C.M., Hapke P., Wagner H., "Optoelectronic properties of Thin Amorphous and Microcrystalline p-Type Silicon Based Films Developed for Amorphous Silicon-Based Solar Cells", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 420 (1996) 819-824.



Yang J., Banerjee A., Guha S., “Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70 (1997) 2975-2977.

Yoshida S., Yoshino M., Kitahara S., Seki K., Katayama S., Nabeshima K., Nozue K., Yamada A., Konagai M., “Improvement of a-Si/a-Si double junction solar cells by utilizing the ZnO/Ag rear contact”, 11<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992) 590-593.

# Chapter 3 (in English)

## Characterization Methods

*We present here the main characterization methods used throughout this work and we explain their physical background. Firstly, we describe the measuring systems applied for the characterization of electrical device properties. We explain how to interpret the current-voltage characteristics and how to extract the important information. We introduce the key-parameters of solar cells, namely the short-circuit current  $I_{sc}$ , the open-circuit voltage  $V_{oc}$ , the efficiency and the fill factor  $FF$ . Afterwards we describe the methods used for the optical characterization of the solar cells and samples, i.e. optical spectroscopy, angle-resolved scattering and Raman spectroscopy. We close this chapter with explanations about the Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) effect and the role of Raman spectroscopy for probing the electromagnetic field in the surrounding of metal nanoparticles resulting from localized surface plasmons.*

### 3.1 Current-voltage characteristics

The current-voltage characteristics (I-V characteristics) of the solar cells were measured in the dark and under illumination. Since the temperature influences the electrical device properties, all measurements were carried out at room temperature. The absolute values of the dark I-V characteristics are generally plotted in a logarithmic scale (see Fig. 3.1, left). Different information about electrical device properties can be extracted from this curve. Dark I-V characteristics plotted in a logarithmic scale show three distinct regions (here referred to as A, B and C). Each region corresponds to a different working mode of the device. For negative and small voltages (zone A), the I-V curve behavior is dominated by the shunt resistance while for larger positive voltages (zone C), the series resistance of the solar cell leads to a deviation from the expected exponential diode characteristic. In zone B, the current increases exponentially with applied voltage, resulting in a linear behavior in a logarithmic scale. The dark I-V characteristic of a simple p-i-n diode (without losses) is described by equation 3.1 :

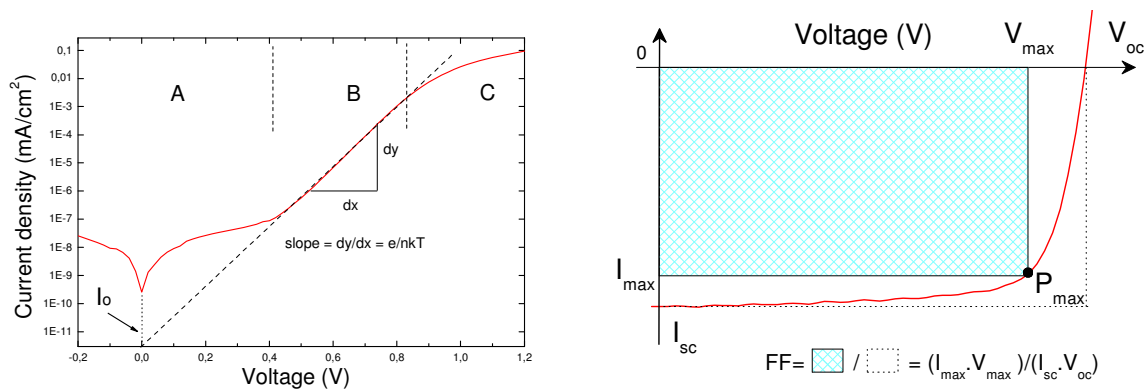
$$I(U) = I_0 \cdot \left( \exp \frac{qU}{nkT} - 1 \right) \quad (3.1)$$

where  $I(U)$  is the current density,  $U$  the applied voltage,  $I_0$  the saturation current density,  $n$  the ideality factor or diode factor (which is correlated with recombination mechanisms and usually varies between 1 and 2) and  $T$  the temperature.

Taking into account the series resistance  $R_s$  and shunt resistance  $R_p$ , the equation of a thin-film silicon solar cell becomes :

$$I(U) = I_0 \cdot \left( \exp \frac{q(U - I(U)R_s)}{nkT} - 1 \right) + \frac{U - I(U)R_s}{R_p} \quad (3.2)$$

From the linear fit of the I-V curve,  $I_0$  and  $n$  can be determined if the values of  $R_s$  and  $R_p$  are low and high enough, respectively.



**Figure 3.1 :** I-V characteristics in the dark (left) and under illumination (right) of a pin diode.

The I-V characteristics under illumination were measured with a two-source solar simulator, which is so-called “class A” simulator creating a calibrated AM 1.5 spectrum with  $1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  light intensity. Under illumination, charge carriers are generated in the i-layer of the p-i-n solar cell. Driven by the high static electric field existing in the i-layer, the electrons can reach the n-layer and the holes can reach the p-layer. This results in the creation of a photocurrent, mentioned above as  $i_{ph}$  (see Fig. 2.6). Assuming a superposition of dark current and photocurrent, the total current  $I(U)$  under illumination can be expressed by adding both contributions, the current in the dark and the photocurrent. Thus the total current is given by equation 3.3. In this case, recombination losses of the photogenerated carriers are neglected. However, this approach is not valid in particular for a-Si:H based solar cells.

$$I(U) = I_o \cdot \left( \exp \frac{q(U - I(U)R_s)}{nkT} - 1 \right) + \frac{U - I(U)R_s}{R_p} - I_{ph} \quad (3.3)$$

From the I-V current under illumination (Fig. 3.1, right), one can determine several parameters:

- The short circuit current density  $I_{sc}$  which corresponds to the current obtained under short-circuit condition (for  $U = 0$ ).
- The open-circuit voltage  $V_{oc}$  which is the voltage measured in an open-circuit mode (for  $I = 0$ ). This parameter can be determined from equation 3.3. If we neglect losses ( $I_{ph} \neq f(U)$ ,  $R_s = 0$  and  $R_{shunt}$  very large) and consider  $I_{sc} = I_{ph}$ , it can be written as :

$$V_{oc} = \left( \frac{nkT}{q} \right) \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \quad (3.4)$$

- The efficiency  $\eta$  defined as the ratio of the maximum power generated by the device (given by  $P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$ ) (see Fig. 3.1, right) and the incident radiation power.
- The fill factor FF defined as

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3.5)$$

gives description of the “rectangularness” of the light I-V characteristic and is a measure of the collection efficiency of the photogenerated carriers at the maximum power point.

## 3.2 Spectral response

The spectral response (SR) of a solar cell gives more insight into the functioning of the device than the I-V characteristic under illumination. From SR data, conclusions about the optical losses and field distribution in the solar cell can be drawn. The absolute SR ( $\lambda$ ) of a solar cell is defined by :

$$SR(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{B} \quad (3.6)$$

with  $I_{ph}(\lambda)$  the generated photocurrent density per wavelength and  $B$  the power per area of incident light. From absolute SR data one can calculate the quantum efficiency  $QE(\lambda)$  of the device by :

$$QE(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} = SR(\lambda) \frac{hc}{\lambda e} \quad (3.7)$$

with  $\Phi(\lambda)$  the photonflux, corresponding to the number of photons provided by the light source at the wavelength  $\lambda$  per time unit and area.

The quantum efficiency can be interpreted as the probability that a photon with specific energy (at a specific wavelength) generates an electron-hole pair and that each generated carrier reaches its contact. The total photocurrent can be calculated by integration of the sun spectrum weighted by the QE of the device.

$$J_{ph}(V) = e \int QE(V, \lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

In our measurements,  $\Phi(\lambda)$  of (3.8) corresponds to the photonflux delivered by the sun simulator which creates a calibrated AM 1.5 spectrum.

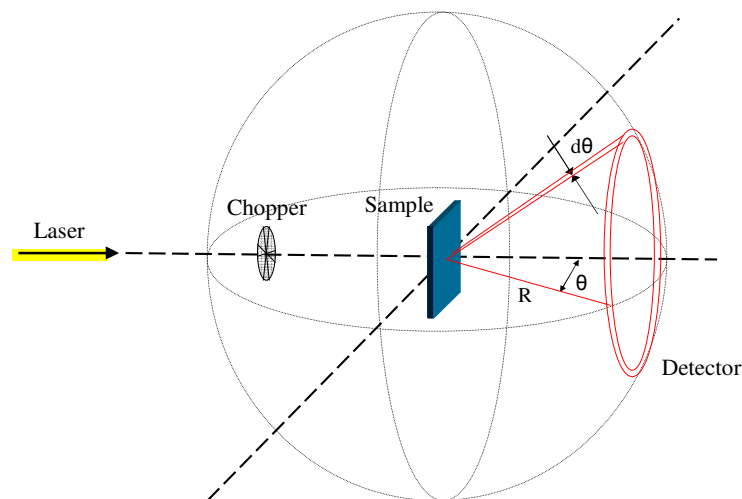
### 3.3 Optical spectroscopy

Reflection and transmission measurements were carried out by using a two-beam spectrometer (Perkin Elmer, Lambda 19) allowing optical characterization in the ultraviolet, visible and infrared range, i.e. from 185 nm to 3200 nm. In this system, the sample is placed at the ports of an Ulbrich sphere, permitting to evaluate the contribution of the diffuse scattered light to the total light in both reflection and transmission. The absorption ( $A=1-T-R$ ) can be deduced from the measured reflection (R) and transmission (T) data. To calculate the absorption, reflection and transmission measurements were carried out at the same position of the sample since inhomogeneities in the film thickness and/or in the surface roughness can cause errors when combining the values. Each of the two detectors used in the two-beam spectrometer only covers a part of the wavelength range – namely 185 nm to approximately 850 nm for the first detector and 850 nm to 2500 nm for the second detector. Moreover the diffraction gratings within the spectrometer which permit to separate the beam of white light into its constituent spectral colors is changed at approximately 850 nm, too. The transition of the two detectors and the change of the two diffraction gratings are responsible of the appearance of extrema in the reflectance or the transmittance at 850 nm. The amplitude of the

extrema is more pronounced when aperture plates with small diameter – necessary for the optical characterization of small areas – are used.

### 3.4 Angle resolved scattering measurements

In order to evaluate the angle distribution of the diffuse scattered light found at rough surfaces (e.g. textured TCO, substrates covered with large nanoparticles or nanostructures), angle resolved scattering measurements were carried out by using a photogoniometer, as illustrated in Fig. 3.2. In our experiments, the samples were illuminated with different lasers with a wavelength of 550 nm, 633 nm and 897 nm.



**Figure 3.2 :** Measurement principle of the angle resolved scattering spectroscopy.

The light intensity of the diffuse scattered light is measured with a photodiode which can be moved automatically around the sample. The signal received by the photodiode is amplified by means of a Lock-in amplifier which, applied in combination with a light chopper positioned between the laser source and the sample, allows to eliminate the contribution of the parasitic light (e.g. light within the room). This set-up thus permits to detect low intensity signals. The intensity of the scattered light measured at an angle  $\theta$  is normalized with the intensity of the laser beam measured at  $0^\circ$  without the sample. The angle  $\theta$  is defined according to Fig. 3.2. The angles  $90^\circ < \theta < 270^\circ$  correspond to the light which is reflected. Transmitted light is scattered in angles between  $-90^\circ$  and  $90^\circ$ . In this work, we only investigated the scattering properties of opaque reflectors. Therefore, we limited the measurements to the reflection mode. Since all the investigated reflectors behave as isotropic

scatterers, the results show a symmetrical angle distribution in respect to the illumination axis. Consequently only the reflection in the range  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  is given.

## 3.5 Raman spectroscopy

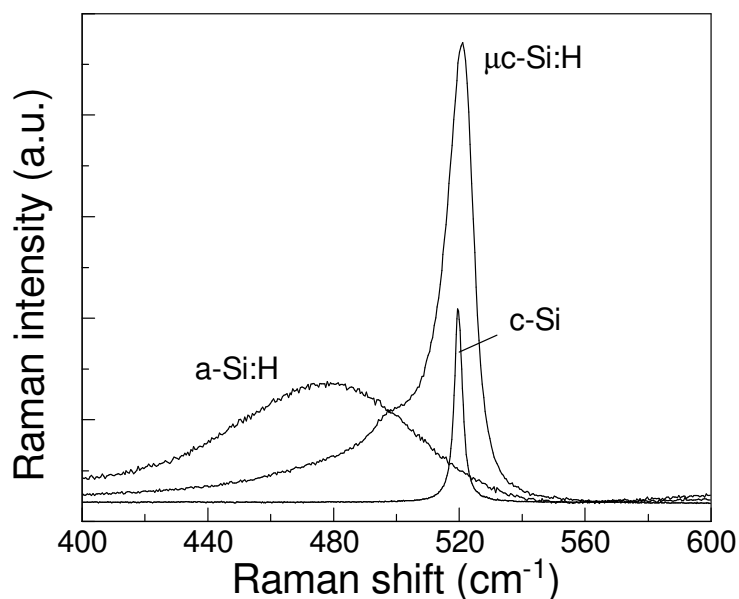
### 3.5.1 Raman spectroscopy, principle

Raman spectroscopy is used in condensed matter physics and chemistry to study vibrational, rotational, and other low-frequency modes in a system. It relies on inelastic scattering (Raman scattering) of monochromatic light, usually from a laser in the visible, near infrared, or near ultraviolet range. The laser light interacts with phonons or other excitations in the system, resulting in the energy of the laser photons being shifted up by absorption of a phonon (anti-Stokes process) or down by generation of a phonon (Stokes process). The shift in energy gives information about the phonon modes in the system and thus about the structural properties of the material. Consequently each material has its own corresponding Raman spectra. An extensive discussion of the theory of the method is given in the literature (e.g. Long, 1977; Cardona, 1982). Fig. 3.3 shows typical Raman spectra of crystalline (c-Si), amorphous (a-Si:H) and microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), obtained in the spectral range  $400\text{ cm}^{-1}$  to  $560\text{ cm}^{-1}$  of the transverse optical phonon mode in crystalline and amorphous silicon. The main feature in the Raman spectrum of c-Si is a band with a full width at half maximum (FWHM) below  $15\text{ cm}^{-1}$  centred at  $520\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the excitation of the  $\Gamma'_{25}$  phonon. A broad band with FWHM of about  $70\text{ cm}^{-1}$ , centered at  $480\text{ cm}^{-1}$  characterises the Raman spectrum of a-Si:H. Both features are observed in the Raman spectra of  $\mu\text{c-Si:H}$  with different contributions. An additional contribution from structural defects of the crystalline phase leads to the shoulder at  $492\text{ cm}^{-1}$ . This was previously found in the presence of hexagonal silicon (Kobliska and Solin, 1973). Due to finite grain size and stress in  $\mu\text{c-Si:H}$ , the peak arising from the crystalline signal contribution is often shifted with respect to the resonance of the  $\Gamma'_{25}$  phonon in c-Si and broadened (Richter et al. 1981). Raman measurements can provide qualitative information but also quantitative information if the measurements are carefully performed. The Raman intensity is proportional to the square of the polarity  $p$  of the molecule being studied expressed as :

$$p = \alpha E \quad (3.9)$$

$\alpha$  is the polarizability of the material and  $E$  denotes the incident electric field. The polarizability of a material corresponds to the relative tendency of the electron cloud to be distorted from its normal shape by an external electric field. Only the changes in vibration

which are accompanied by a modification of the polarizability can be detected by Raman measurements.



**Figure 3.3** : Raman spectra of crystalline silicon (c-Si) together with amorphous silicon (a-Si:H) and microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ). Note, that the height of the latter two Raman spectra was chosen to have equal intensity.

It is known that metal nanoparticles as well as rough metal surfaces can lead to a strong amplification of the Raman intensity of molecules adsorbed on the metal. In some cases, enhanced signals of up to  $10^{14}$  were found (Nie and Emory, 1997). This technique which is known as Surface Enhanced Raman Spectroscopy is often abbreviated SERS and is sensitive enough to detect single molecules adsorbed on metal surface (Nie and Emory, 1997; Kneipp et al., 1997; Vlckova et al. 2007). Colloidal Au and Ag in solution can render SERS active by adsorbate-induced particles aggregation (Chang and Furtak, 1982; Lee and Meisel, 1982). An amplification of the Raman signal which correlates with a strong decrease of the reflectivity, was found by Sukmanowski et al. (2000) for systems based on a-Si:H containing metal films. This is ascribed to an improved light absorption in the a-Si:H material originating from an increased electromagnetic field  $E$  in the vicinity of the metal film.

### 3.5.2 SERS effect and its origin

Retrospective about the SERS effect is made by Moskovits (2005, 2006) and Kneipp et al. (2002). The exact mechanism of the enhancement effect of SERS is still a matter of debate in the literature. There are two primary theories and while their mechanisms are different from each other, distinguishing them experimentally is not straightforward. The first one is



electromagnetic theory, proposed by Jeanmaire and Van Duyne (1977) which relies upon the excitation of localized surface plasmons. The second one, chemical theory proposed by Albrecht and Creighton (1977), is based on charge-transfer (resulting in a variation of the molecule polarizability). The chemical theory only applies for species which have formed a bond with the metal surface, so it clearly cannot explain the observed signal enhancement in all cases, while the electromagnetic theory can apply even in those cases where the specimen is only physisorbed to the surface. The electromagnetic theory of SERS accounts for all major SERS observations (Moskovits, 2005). Therefore, a detailed description of this theory is given here.

When an incident light strikes a metal surface, localized surface plasmons are excited. The field enhancement is greatest when the plasmon frequency,  $\omega_p$ , is in resonance with the radiation. Furthermore, in order for scattering to occur, the plasmon oscillations must be perpendicular to the surface. If they are in-plane with the surface, no scattering will occur. It is because of this requirement that roughened surfaces or nanoparticles are typically employed in SERS experiments as these surfaces provide an area on which the localized surface plasmons can take place (Smith and Dent, 2005). The reason that the SERS effect is so pronounced is because the field enhancement occurs twice. Moskovits (2005, 2006) explains this phenomenon for metal nanoparticles. If we define  $g$  as the field enhancement averaged over the surface of the particle, the average magnitude of the field  $E_s$  radiated by the particle (in the close vicinity) is  $E_s = gE_0$ , where  $E_0$  is the magnitude of the incident field. Thus a molecule adsorbed on the surface of the nanoparticle will be excited by a field of magnitude  $E_s$  and the Raman scattered light produced by the molecule will have a magnitude of  $\alpha_R E_s$ , where  $\alpha_R$  is the appropriate combination of components of the Raman tensor. The Raman signal is then further amplified by the nanoparticle by the same mechanism as the incident light was. The amplitude of the SERS-scattered field will be given by  $E_{SERS} \propto \alpha_R g g' E_0$ , with  $g'$  the enhancement factor of the field at the shifted wavelength of the Raman scattered light. The average SERS intensity will thus be proportional to the square modulus of  $E_{SERS}$ , i.e.  $I_{SERS} \propto |\alpha_R|^2 |g g'|^2 I_0$ , with  $I_{SERS}$  and  $I_0$  the intensities of the SERS-scattered light and incident light, respectively. The enhancement is not equal for all frequencies. For the frequencies for which the Raman signal is only slightly shifted from the incident light, both the incident laser light and the Raman signal can be near resonance with the plasmon frequency. Under these circumstances, the SERS intensity will be enhanced by a factor proportional to the fourth power of the enhancement of the local incident near-field. When the frequency shift is large, the incident light and the Raman signal cannot both be on resonance with  $\omega_p$ , thus the enhancement at both stages cannot be maximal (Campion and Kambhampati, 1998).

## 3.6 Summary

The dark I-V characteristics plotted in a logarithmic scale can be separated in three distinct regions. The low- and high-voltage regions are dominated by the shunt resistance and the series resistance, respectively. In the mid-bias region, an exponential behavior is observed. The I-V characteristics under illumination ( $AM\ 1,5 = 1\ kW.m^{-2}$ ) allow to determine the short circuit current ( $I_{sc}$ ), the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), the fill factor (FF) and thus the efficiency of a solar cell. The QE corresponds to the probability that a photon with specific energy generates an electron-hole pair and that each generated carrier reaches its contact.

In combination with an Ulbricht sphere, the optical spectrometer allows to measure the total and diffuse part of both transmitted and reflected light of a sample. The absorption can be deduced from the measured data. The angle resolved scattering measurements permit to establish the angle distribution of the diffuse scattered light.

Raman measurements are commonly used to characterize the structural properties of a material. Metallic nanoparticles as well as rough metal surfaces can lead to a strong increase of the Raman signal of molecules adsorbed on the metal (SERS effect). This is mainly explained by the enhanced electromagnetic field present in the vicinity of the metal nanoparticles or metal surfaces induced by localized surface plasmons (LSP). In this work we aim to use Raman spectroscopy to give evidence of (i) the presence of enhanced electromagnetic field resulting from LSP and/or (ii) the contribution of other effects such as charge transfer, when a-Si:H or  $\mu c$ -Si:H materials are in direct contact with metal films (nanoparticles or surfaces).

## References

Albrecht M.G., Creighton J.A. "Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode", *J. of the American Chemical Society*, vol. 99 (1977) 5215-5219.

Campion A. and Kambhampati P., "Surface-enhanced Raman scattering", *Chemical Society Reviews*, vol. 27 (1998) 241-250.

Cardona M., "Light Scattering in Solids", Springer, Berlin (1982).

Chang R.K. and Furtak T.E., "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press, New York (1982).

Jeanmaire D.L., van Duyne R.P., "Surface Raman spectroelectrochemistry .1. heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode", *J. of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84 (1977) 1-20.

Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., “Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)”. *Physical Review Letters*, vol. 78 (1997) 1667-1670.

Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., “Surface-enhanced Raman scattering and biophysics”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14 (2002) R597-R624.

Kobliska R. and Solin S., “Raman spectrum of wurtzite silicon”, *Physical Review B*, vol. 8 (1973) 3799-3802.

Lee P.C. and Meisel D., “Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols”, *J. Physical Chemistry*, vol. 86 (1982) 3391-3395.

Long D.A., “Raman spectroscopy”, McGraw-Hill International Book Company, New York (1977).

Moskovits M., “Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective”, *J. of Raman spectroscopy*, vol. 36 (2005) 485-496.

Moskovits M., “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective”. *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, vol. 103 (2006) 1-17.

Nie S. and Emory S. R., “Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering”, vol. 275 (1997) 1102-1106.

Richter H., Wang Z.P., Ley L., “The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon”, *Solid State Communications*, vol. 39 (1981) 625-629.

Smith E. and Dent G., “Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach”, John Wiley and Sons (2005).

Sukmanowski J., Paulick C., Sohr O., Andert K., Royer F.X., “Light absorption enhancement in thin silicon layers”, *J. Applied Physics*, vol. 88 (2000) 2484-2489.

Vlckova B., Pavel I., Sladkova M., Siskova K., Slouf M., “Single molecule SERS: Perspectives of analytical applications”, *J. of Molecular Structure*, vol. 834 (2007) 42-47.

# Chapitre 4

## Caractérisations structurale et optique de films métalliques

*Dans ce chapitre, nous présentons la structure de films d'argent, d'or et d'aluminium, d'épaisseur inférieure à 10 nm, évaporés thermiquement sur des substrats de TCO (ZnO:Al) et de silicium amorphe. L'influence du substrat et l'effet d'un traitement thermique sur la morphologie des films métalliques sont discutés. La réponse optique de films d'Ag, Au et Al déposés sur des substrats de type verre/a-Si:H et verre/TCO est présentée. Les films métalliques ont été recouverts par une fine couche de silicium amorphe afin d'étudier l'influence du milieu environnant les nanoparticules sur la réponse optique des systèmes ainsi obtenus. Afin de mieux comprendre la nature de la contribution des films métalliques à l'accroissement de l'absorption lumineuse, des mesures Raman d'échantillons basés sur du silicium amorphe contenant des films d'Ag, Au et Al ont été réalisées.*

### 4.1 Caractérisation structurale de films d'argent, d'or et d'aluminium déposés sur des substrats de type verre/Ag/TCO et verre/a-Si:H

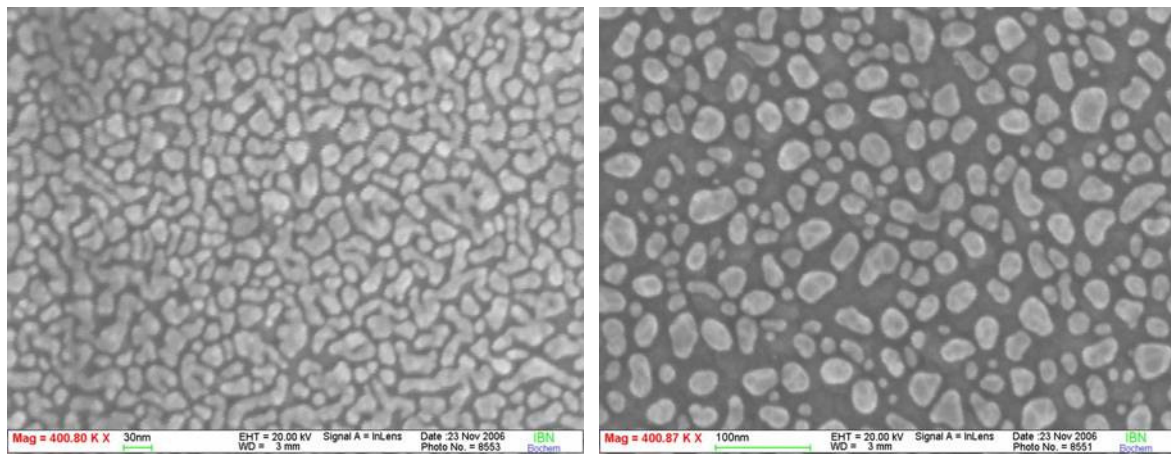
En vue d'utiliser l'effet plasmonique de films métalliques (accroissement du champ électromagnétique induit par les plasmons localisés de surface et/ou transfert de charges, voir chapitre 5) pour augmenter le photocourant de cellules solaires basées sur de l'a-Si:H, nous avons commencé par étudier la structure de films d'argent, d'or et d'aluminium déposés par évaporation thermique sur des substrats de type verre/Ag/TCO et verre/a-Si:H.

Pour des films d'argent de quelques nanomètres déposés sur du TCO, une structure présentant des particules séparées les unes des autres est obtenue. Lorsque l'épaisseur du film d'argent est supérieure à 5 nm, une structure constituée de particules connectées les unes aux autres, désignée comme continuum de percolation, est observée. Une image SEM d'une couche d'argent de 3 nm déposée sur un substrat de type verre/Ag/TCO, présentant une structure proche du continuum de percolation (i.e. des particules de tailles et de formes variées

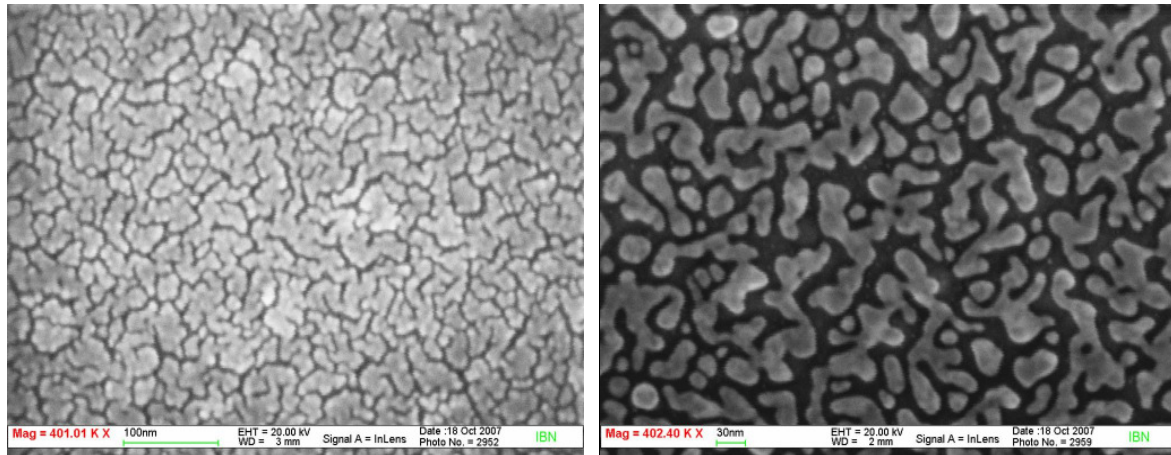
quasiment connectées les unes aux autres) est montrée en Fig. 4.1 (à gauche). Un traitement thermique sous vide de 1 h à 180 °C – correspondant en termes de durée et de température au processus de réchauffement de la chambre du système de PECVD avant dépôt du silicium – conduit à la formation de particules de forme ellipsoïdale séparées les unes des autres. Pour des films d'argent d'épaisseur 3 nm, des particules de diamètre moyen 25 nm sont observées (voir Fig. 4.1, à droite). Pour des durées de traitement thermique plus longues (jusqu'à plusieurs heures) et/ou pour des températures plus élevées (jusqu'à 300 °C), la distance interparticulaire augmente et des tailles de particules de l'ordre de 30 nm peuvent être obtenues.

Avant traitement thermique, les films d'or d'épaisseur inférieure à 2 nm montrent des particules séparées les unes des autres. Pour des films métalliques plus épais, la structure de la couche d'or présente un continuum de percolation. A titre d'exemple, la Fig. 4.2 (à gauche) montre une image SEM d'un film d'or de 3 nm déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant recuit. Le traitement thermique sous vide résulte en une modification de la morphologie du film. En chauffant les échantillons, les particules d'or se concentrent (phénomène de coalescence) et les zones interstitielles non recouvertes par le métal deviennent plus importantes. Néanmoins, une structure de type continuum de percolation est encore observable après traitement thermique (Fig. 4.2, à droite).

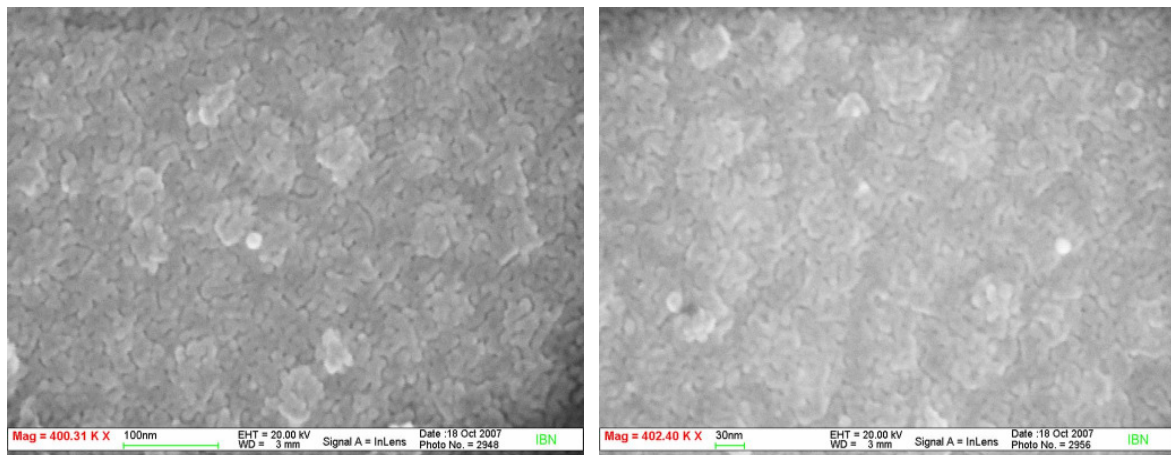
Des films d'aluminium de quelques nanomètres d'épaisseur déposés sur le TCO présentent une surface continue, avant traitement thermique. Une image SEM d'un film d'aluminium de 3 nm déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO est montrée, avant traitement thermique, en Fig. 4.3 (à gauche). Chauffer les échantillons sous vide ne conduit pas à une modification significative de la morphologie des films d'aluminium (Fig. 4.3, à droite).



**Figure 4.1** : Images SEM d'un film d'argent d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 1 h à 180 °C.



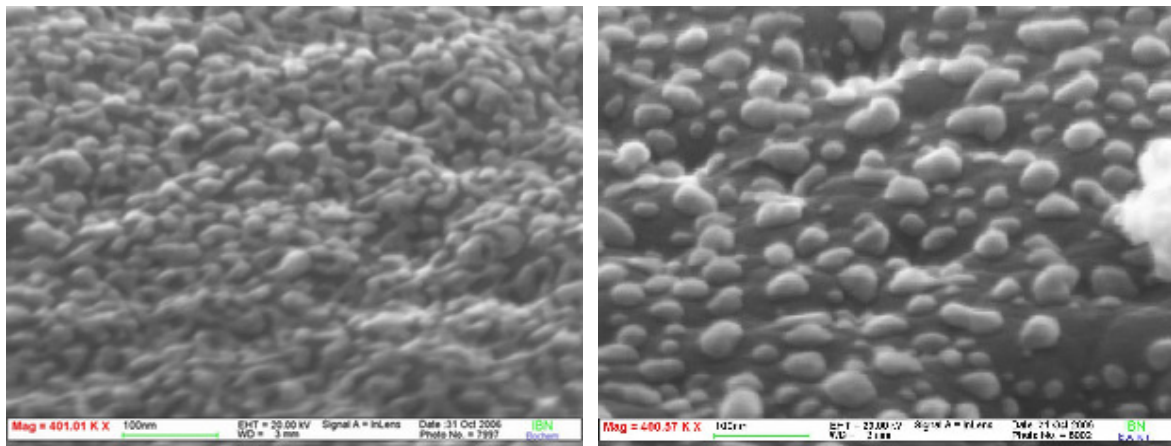
**Figure 4.2 :** Images SEM d'un film d'or d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 1 h à 180 °C.



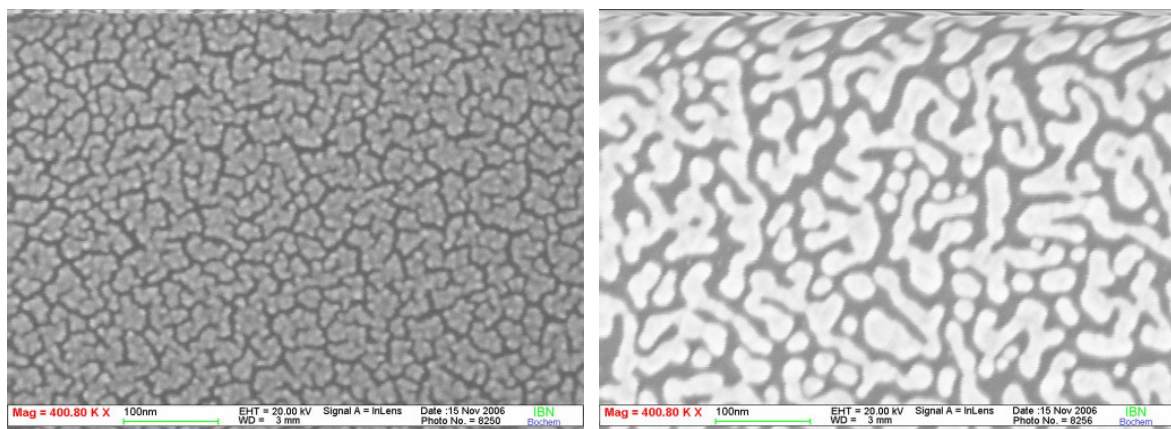
**Figure 4.3 :** Images SEM d'un film d'aluminium d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 1 h à 180 °C.

Des résultats similaires sont observés lorsque les films métalliques sont déposés sur du silicium amorphe. Avant traitement thermique, les films d'argent et d'or d'épaisseur inférieure à 1 nm montrent des particules isolées. Pour des films plus épais, une structure de type continuum de percolation est obtenue (Fig. 4.4 et 4.5, à gauche, respectivement). En revanche, l'aluminium présente déjà une surface continue pour des films de quelques nanomètres d'épaisseur seulement (Fig. 4.6, à gauche). Après traitement thermique de 1 h à 180 °C, des nanoparticules séparées les unes des autres sont formées dans le cas de l'argent, indépendamment de l'épaisseur du film déposé (Fig. 4.4, à droite). Le film d'or est modifié mais sa structure demeure celle d'un continuum de percolation pour des épaisseurs supérieures à 1 nm (Fig. 4.5, à droite). La morphologie du film d'aluminium n'est pas influencée par le traitement thermique de 1 h à 180 °C (Fig. 4.6, à droite). Chauffer les échantillons pendant plusieurs heures conduit à une légère modification de la structure du film mais une surface continue est encore observée après ce type de traitement thermique.

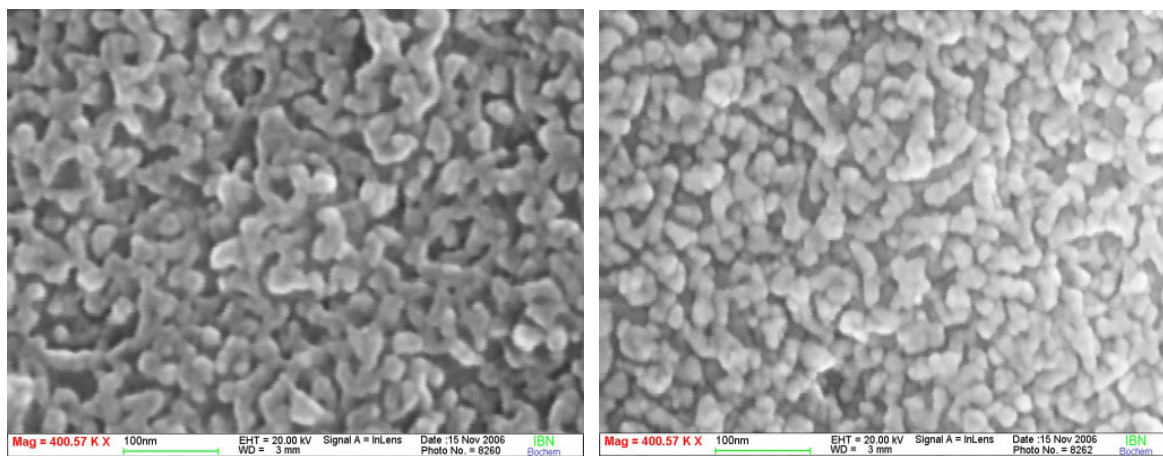
En résumé, la structure des films d'argent, d'or et d'aluminium évaporés thermiquement ne montre qu'une faible dépendance par rapport à la nature des substrats utilisés dans cette section (verre/a-Si:H et verre/Ag/TCO). Indépendamment de l'épaisseur des films d'argent (inférieure à 10 nm), des nanoparticules de forme ellipsoïdale séparées les unes des autres peuvent aisément être obtenues sur de l'a-Si:H ou du TCO en soumettant le film métallique à un traitement thermique sous vide à 180 °C. Seul dans le cas où l'épaisseur des films d'or est inférieure à 1-2 nm, des nanoparticules isolées sont formées. Dans le cas de l'aluminium, des nanoparticules séparées les unes des autres peuvent être obtenues pour des films d'épaisseur inférieure à 0.5 nm (résultat non présenté dans cette section). Un comportement structural différent a été trouvé lorsque les films métalliques sont évaporés sur du verre (voir chapitre 7). De même les conditions de nucléation de films d'argent déposés par évaporation thermique sur des substrats en c-Si diffèrent. Sur ce type de substrat, des particules d'argent isolées peuvent être observées avant traitement thermique pour des épaisseurs de film atteignant 10 nm.



**Figure 4.4 :** Images SEM d'un film d'argent d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/a-Si:H avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique sous vide de 1 h à 180 °C. Les mesures ont été effectuées en inclinant le substrat d'un angle de 60 ° par rapport à l'horizontale afin de pouvoir déterminer la hauteur des structures obtenues.



**Figure 4.5 :** Images SEM d'un film d'or d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/a-Si:H avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 1 h à 180 °C.

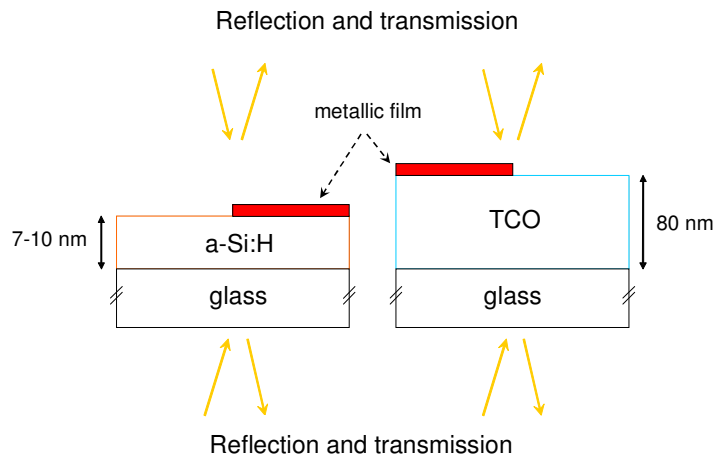


**Figure 4.6 :** Images SEM d'un film d'aluminium d'épaisseur 3 nm déposé sur un substrat de type verre/a-Si:H avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique de 1 h à 180 °C.

## 4.2 Caractérisation optique de films d'argent, d'or et d'aluminium déposés sur du ZnO et de l'a-Si:H

La réponse optique de films métalliques est déterminée par le matériau et la morphologie des films. Elle est également fortement influencée par le milieu dans lequel ils se trouvent (voir équation 1.8). Il est de ce fait primordial d'étudier le comportement optique des films d'argent, d'or et d'aluminium dans le cas particulier où ils sont déposés sur du silicium ou du ZnO – les deux constituants majeurs des cellules solaires à couches minces de silicium. Pour cette étude, deux systèmes ont été préparés, le premier de type verre/a-Si:H et le second de type verre/ZnO, tous deux recouverts sur la moitié par un film métallique (voir Fig. 4.7). Le verre développé par la compagnie Corning présente une transparence élevée. De plus, sa surface est lisse et plane. Pour minimiser l'absorption lumineuse dans le silicium et le ZnO et par conséquent clairement distinguer la contribution optique du film métallique de celle du "substrat" employé, des couches d'a-Si:H et de ZnO de seulement 10 nm et 80 nm, respectivement, ont été utilisées. Les films d'argent, d'or et d'aluminium ont été préparés par évaporation sous vide suivie d'un traitement thermique de 1 h à 180 °C. L'épaisseur des films métalliques est ici de 3 nm. Les mesures de réflexion et de transmission présentées ci-dessous ont été réalisées dans une sphère intégrante. Les valeurs d'absorption sont calculées à partir de ces mesures. Dans cette section, les échantillons préparés sont alternativement éclairés par les deux côtés.





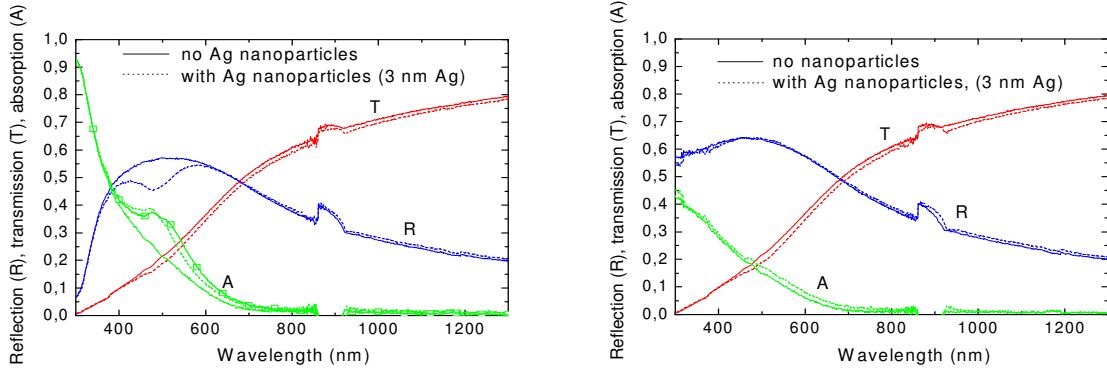
**Figure 4.7 :** Représentation schématique d'un film métallique déposé sur un substrat de type verre/a-Si:H (à gauche) et verre/TCO (à droite). Des couches très fines d'a-Si:H et de ZnO d'épaisseur ~ 10 et 80 nm, respectivement, ont été utilisées. Les mesures de réflexion et de transmission sont conduites en éclairant successivement les échantillons des deux côtés.

#### 4.2.1 Réponse optique de films métalliques déposés sur du verre/a-Si:H

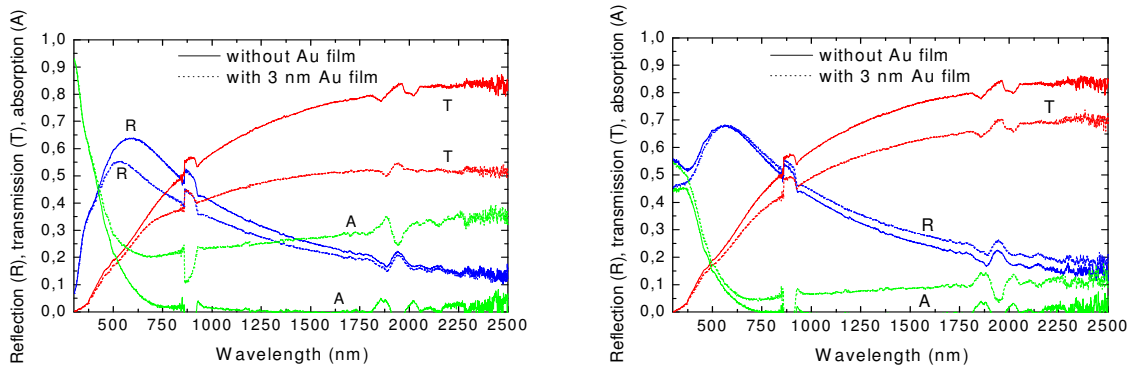
La Fig. 4.8 présente les mesures optiques d'échantillons de type verre/a-Si:H recouverts (ou non) par un film d'argent d'épaisseur 3 nm, après traitement thermique de 1 h à 180 °C, pour une illumination par le substrat de verre (à gauche) et par la couche d'a-Si:H (à droite). Indépendamment de la face éclairée, l'échantillon sans film métallique montre une transmission identique sur l'ensemble du spectre lumineux (Fig. 4.8, comparaison des lignes rouges continues). Pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, la réflexion des échantillons est également similaire dans le cas où la lumière pénètre par le verre ou dans le cas où la lumière pénètre par le film d'a-Si:H (Fig. 4.8, comparaison des lignes bleues continues). Pour des longueurs d'onde plus courtes, la réflexion mesurée du côté du substrat de verre décroît rapidement et devient beaucoup plus faible que lorsque la réflexion est mesurée depuis l'autre côté (couche d'a-Si:H). L'accroissement de l'absorption dans le domaine des courtes longueurs d'onde est probablement causé par une meilleure pénétration de la lumière au sein du système lorsque la lumière illumine le substrat de verre. En effet, une meilleure adaptation des indices de réfraction  $n$  est obtenue pour une onde lumineuse se propageant dans l'air ( $n_{\text{air}} \sim 1$ ) et pénétrant par le verre ( $n_{\text{glass}} \sim 1.5$ ) que pour une onde lumineuse se propageant dans l'air et pénétrant par la couche d'a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ). L'absorption lumineuse du système verre/a-Si:H recouvert par des nanoparticules d'argent présente un pic à 500 nm environ qui n'apparaît pas dans le spectre d'absorption du système sans nanoparticules (Fig. 4.8, à gauche). Ce maximum est attribué à l'absorption associée aux

plasmons localisés de surface (LSP : Localized Surface Plasmons) des nanoparticules d'argent (voir section 1.1). Comparé à la réponse optique du système verre/a-Si:H/Ag-film avant traitement thermique, montrant un pic distinct à 520 nm (Fig. 4.8, à gauche, carrés), nous notons que le traitement thermique provoque un décalage vers le bleu de la résonance d'absorption. Ceci est certainement dû à la modification de la morphologie du film d'argent (structure proche du continuum de percolation avant recuit, structure présentant des nanoparticules séparées les unes des autres après recuit). Pour des particules sphériques isolées dans l'air ( $n_{\text{air}} \sim 1$ ) de diamètre moyen beaucoup plus petit que la longueur d'onde de la lumière incidente, la résonance théorique des LSP apparaît à environ 3.5 eV – ce qui correspond à une longueur d'onde de 350 nm (Kreibig et al., 1995). La différence observée quant à la position du pic de résonance provient certainement (i) de la forme ellipsoïdale des nanoparticules, (ii) de la taille des nanoparticules (Sönnichsen et al., 2000, 2002), (iii) de la diversité des tailles et des formes des particules formées, (iv) de l'interaction des nanoparticules qui ne sont séparées les unes des autres que par quelques nanomètres (Liu et al., 1998) et/ou (v) de l'influence du substrat basé sur de l'a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ). Lorsque l'échantillon est éclairé par le verre, l'absorption de la lumière par les nanoparticules, associée aux LSP, est probablement accompagnée par un accroissement de l'absorption dans la couche d'a-Si:H, dû à l'augmentation du champ électromagnétique créé dans le voisinage des particules d'argent (voir section 1.1). Lorsque la lumière pénètre par la couche d'a-Si:H (Fig. 5.8, à droite), l'échantillon avec nanoparticules d'argent ne présente pas de pic distinct de l'absorption lumineuse.

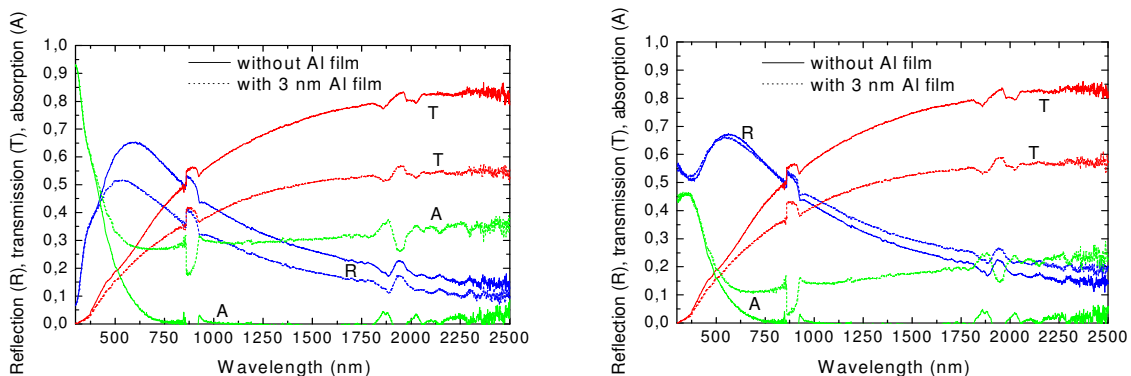
La réponse optique de films d'or et d'aluminium d'épaisseur 3 nm déposés sur un système de type verre/a-Si:H après traitement thermique est montrée en Fig. 4.9 et Fig. 4.10, respectivement. Des tendances similaires à celles présentées ici sont trouvées avant traitement thermique (résultat non présenté). Ceci est lié au fait que la morphologie des films d'or et d'aluminium n'est pas modifiée de manière significative lors du traitement thermique. Ces films métalliques conduisent à une réduction importante de la réflexion et de la transmission sur l'ensemble du spectre lumineux lorsque la lumière pénètre par le verre. Pour un éclairage par la couche d'a-Si:H, la transmission est fortement réduite en présence des films d'or et d'aluminium comparé à l'échantillon sans film métallique. En outre, un faible accroissement de la réflexion est observé. L'augmentation de l'absorption lumineuse obtenue sur l'ensemble du spectre pour les films d'or et d'aluminium résulte vraisemblablement de pertes optiques dans le métal. Ce comportement optique diffère de celui des films d'argent qui montrent un maximum distinct de l'absorption lumineuse.



**Figure 4.8 :** Transmission (T), réflexion (R) et absorption (A) d'un système de type verre/a-Si:H (Fig. 4.7, à gauche) avec et sans nanoparticules d'argent, après traitement thermique de 1 h à 180 °C, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par la couche d'a-Si:H (à droite). La courbe avec les carrés représente l'absorption du système verre/a-Si:H/film-d'argent avant traitement thermique.



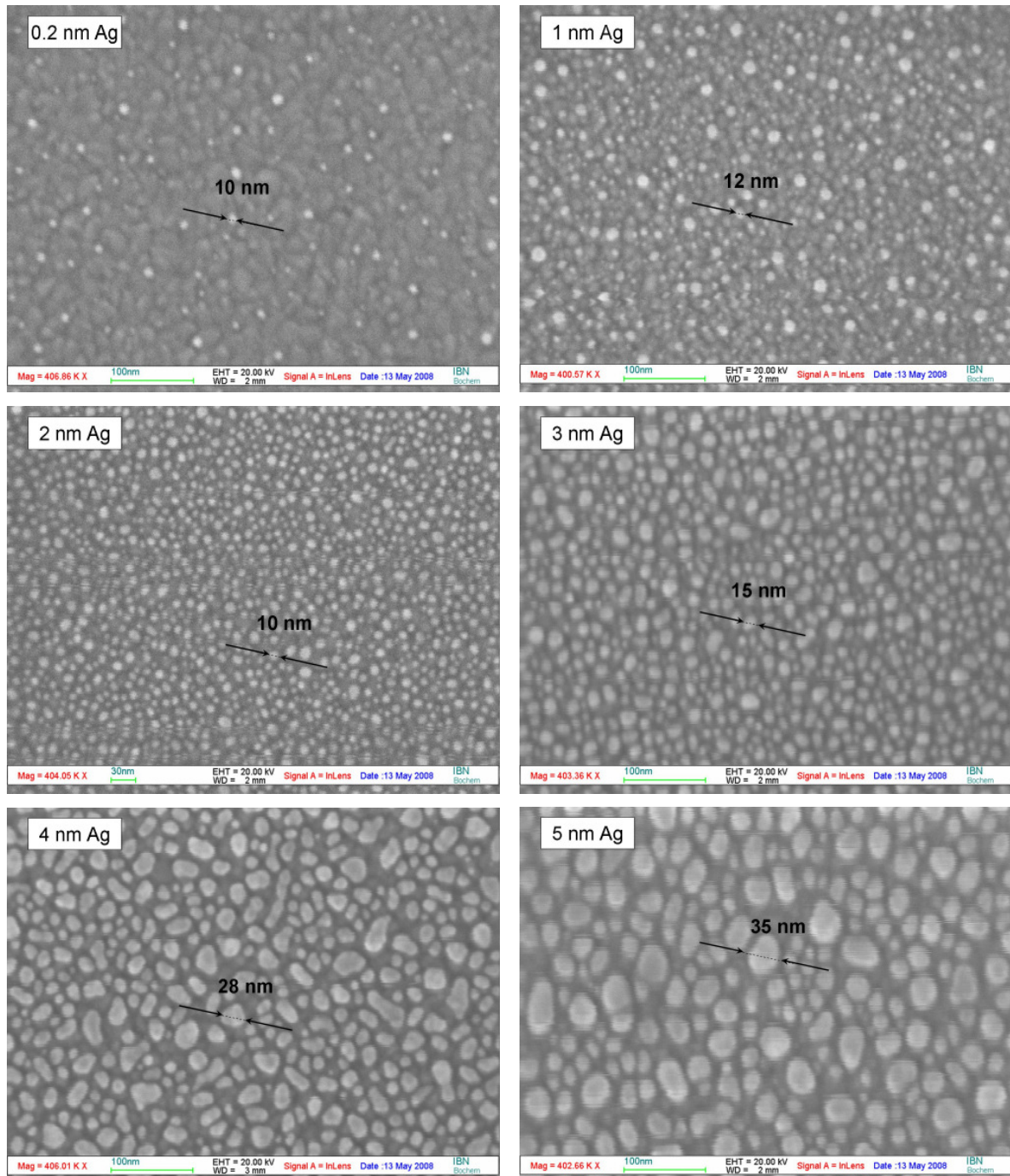
**Figure 4.9 :** Transmission (T), réflexion (R) et absorption (A) d'un système de type verre/a-Si:H (Fig. 4.7, à gauche) avec et sans film d'or, après traitement thermique de 1 h à 180 °C, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par la couche d'a-Si:H (à droite).



**Figure 4.10 :** Transmission (T), réflexion (R) et absorption (A) d'un système de type verre/a-Si:H (Fig. 4.7, à gauche) avec et sans film d'aluminium, après traitement thermique de 1 h à 180 °C, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par la couche d'a-Si:H (à droite).

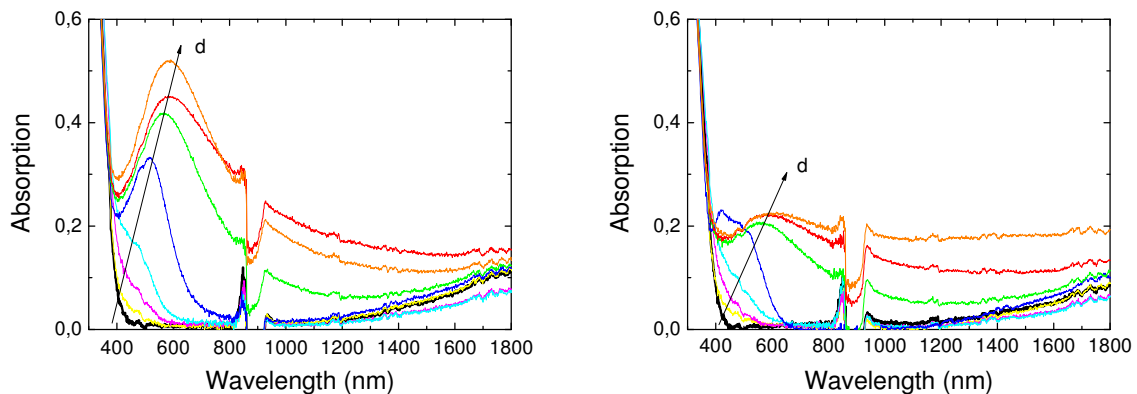
## 4.2.2 Réponse optique de nanoparticules d'argent de tailles variées déposées sur un substrat de type verre/TCO

Afin d'étudier l'influence de la taille des particules d'argent et de la distance interparticulaire sur la réponse optique, des échantillons de type verre/TCO (Fig. 4.7, à droite) ont été recouverts de films d'argent (chauffés à 180 °C) d'épaisseurs variées entre 0.2 nm et 5 nm. Des images SEM des nanoparticules obtenues dans ces conditions sont montrées en Fig. 4.11.



**Figure 4.11** : Images SEM de films d'argent d'épaisseur variée entre 0.2 nm et 5 nm déposés sur un substrat de type verre/TCO(80 nm), après traitement thermique de 2 h à 180 °C.

Pour des épaisseurs de film d'argent augmentées de 0.2 nm à 2 nm, le diamètre latéral moyen des nanoparticules formées demeure constant, égal à 10 nm environ. En revanche, la distance inter-particulaire décroît. En accroissant davantage l'épaisseur des films d'argent, le diamètre moyen des nanoparticules obtenues après traitement thermique augmente. Des particules de diamètre latéral moyen 30 nm sont observées dans le cas d'un film d'argent d'épaisseur 5 nm. La Fig. 4.12 montre l'absorption des systèmes pour une illumination par le verre (à gauche) et par la couche de TCO (à droite). Indépendamment de la face exposée à la lumière, les échantillons avec nanoparticules présentent une résonance d'absorption, attribuée aux LSP. L'absorption est plus importante dans le cas où la lumière pénètre par le verre. Quelque soit le côté exposé à la lumière, un décalage vers le rouge du maximum d'absorption, accompagné par un élargissement de la largeur du pic à mi-hauteur, est observé lorsque l'on augmente l'épaisseur du film d'argent de 0.2 nm à 5 nm (i.e. lorsque l'on diminue la distance inter-particulaire et augmente la taille des particules formées). Des comportements optiques similaires ont été décrits par Sönnichsen et al. (2000, 2002) et Liu et al. (1998). Pour des films d'argent d'épaisseur 3 nm déposés sur le substrat verre/TCO, le maximum d'absorption est observé à une longueur d'onde de 600 nm (Fig. 4.12). Ce résultat diffère de celui obtenu dans le cas de films d'argent de 3 nm déposés sur un substrat de type verre/a-Si:H où un maximum d'absorption centré à 500 nm avait été trouvé (Fig. 4.8, à gauche). Cette différence provient certainement d'une déviation de la morphologie des films obtenus pour les différents substrats utilisés.



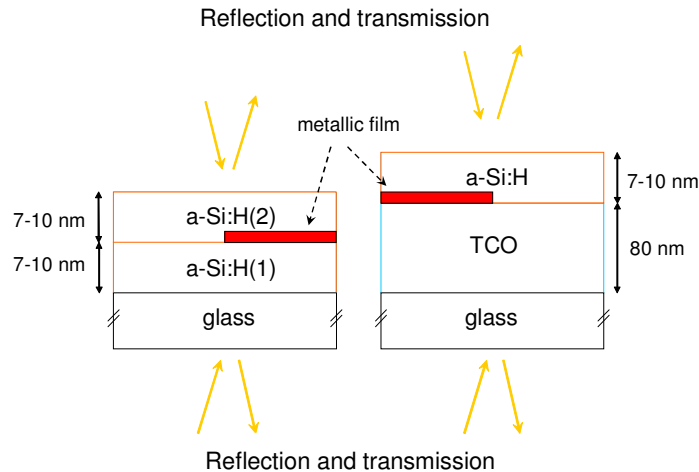
**Figure 4.12** : Absorption d'un système de type verre/TCO/film-d'argent après traitement thermique à 180 °C. L'épaisseur  $d$  du film d'argent est varié entre 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 et 5 nm dans le but d'obtenir des nanoparticules présentant des tailles moyennes différentes. La courbe noire représente l'absorption du système sans nanoparticules. La lumière pénètre par le verre (à gauche) et par la couche de TCO (à droite).

## 4.3 Caractérisation optique de films d'argent, d'or et d'aluminium recouverts par une fine couche de silicium amorphe

### 4.3.1 Absorption de films métalliques recouverts par du silicium amorphe

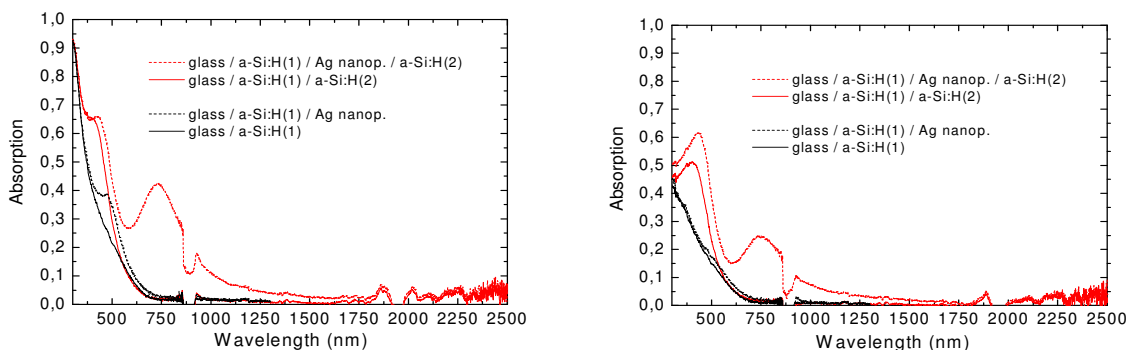
La réponse optique de films métalliques peut être influencée par leur environnement. Pour des nanoparticules métalliques par exemple, la position de la résonance des LSP est intimement liée à l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles sont incorporées (équation 1.8). Les deux types de système introduits dans la section 4.2, verre/a-Si:H et verre/ZnO, avec et sans film métallique (3 nm Ag, Au et Al), ont été recouverts d'une couche d'a-Si:H d'épaisseur 10 nm, comme illustré dans la Fig. 4.13. Les mesures de transmission et de réflexion ont été effectuées pour un éclairage provenant tantôt de la face de verre et tantôt du côté de la couche d'a-Si:H. Les Fig. 4.14, 4.15, 4.16 montrent l'absorption lumineuse d'échantillons contenant des films d'Ag, Au et Al, respectivement. Les courbes d'absorption des échantillons sans la seconde couche d'a-Si:H – déjà présentées dans la section précédente (de la Fig. 4.8 à la Fig. 4.10) – sont reportées dans les graphiques pour permettre de faciliter l'interprétation des résultats.

Couvrir l'échantillon de verre/a-Si:H d'une seconde couche d'a-Si:H conduit à un accroissement de l'absorption lumineuse dans le domaine spectral du bleu, quelque soit le côté par lequel pénètre la lumière. Ceci est causé par l'augmentation de l'épaisseur totale des couches et par le fait que le coefficient d'absorption de l'a-Si:H soit élevé dans ce domaine de longueurs d'onde. Indépendamment de la face illuminée, l'échantillon avec nanoparticules d'argent incorporées dans l'a-Si:H montre un pic d'absorption à 750 nm environ. Dans la Fig. 4.14, une absorption plus importante est observée dans le cas où la lumière pénètre par le substrat de verre. En revanche, le comportement opposé a été trouvé pour le système constitué de verre/a-Si:H/nanoparticules/a-Si:H lorsque des couches d'a-Si:H d'épaisseur 50 nm ont été employées. Dans ces conditions, une absorption plus élevée est mesurée pour un éclairage provenant du côté des couches d'a-Si:H. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure de manière absolue si c'est une illumination par le verre ou par les couches d'a-Si:H (i.e. une illumination suivant ou non la croissance de dépôt des nanoparticules) qui conduit à une absorption de la lumière plus importante.

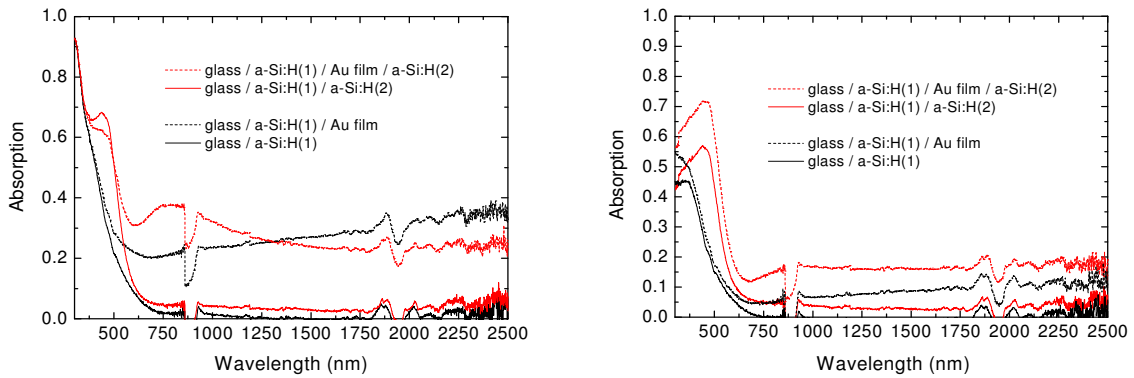


**Figure 4.13** : Représentation schématique d'un film métallique déposé sur un substrat de type verre/a-Si:H (à gauche) et verre/TCO (à droite) recouvert par une couche d'a-Si:H d'épaisseur 10 nm. Les mesures de réflexion et de transmission sont réalisées pour un éclairage effectué tantôt par le verre, tantôt par les couches de silicium amorphe.

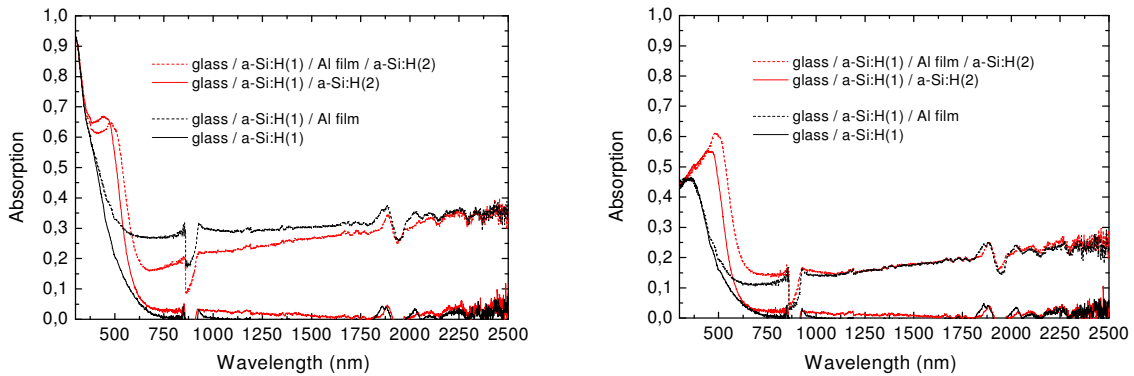
La présence du pic d'absorption à une longueur d'onde de 750 nm environ peut être expliquée par les LSP des nanoparticules d'argent incorporées dans l'a-Si:H. Nous pouvons remarquer que la résonance d'absorption se décale dans le domaine spectral du rouge lorsque l'on recouvre les nanoparticules de la fine couche d'a-Si:H. Ceci est attribué au fait que l'indice de réfraction de l'a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ) est plus élevé que celui de l'air ( $n_{\text{air}} \sim 1$ ). Cet effet s'accompagne d'une augmentation de l'amplitude du maximum d'absorption. Un accroissement de l'absorption lumineuse à 750 nm au sein de la couche de silicium, causé par l'amplification du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules, est probablement à l'origine de cet effet. Cependant, il n'est pas possible à ce stade de confirmer cette hypothèse. Une augmentation de l'absorption lumineuse au sein même des nanoparticules d'argent peut également expliquer ce résultat.



**Figure 4.14** : Absorption d'un système de type verre/a-Si:H(1)/a-Si:H(2) avec et sans nanoparticules d'argent, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par l'a-Si:H (à droite). L'absorption de l'échantillon sans la seconde couche d'a-Si:H est reportée sur les graphiques.



**Figure 4.15 :** Absorption d'un système de type verre/a-Si:H(1)/a-Si:H(2) avec et sans film d'or, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par l'a-Si:H (à droite). L'absorption de l'échantillon sans la seconde couche d'a-Si:H est reportée sur les graphiques.



**Figure 4.16 :** Absorption d'un système de type verre/a-Si:H(1)/a-Si:H(2) avec et sans film d'aluminium, pour un éclairage par le verre (à gauche) et par l'a-Si:H (à droite).

Dans le cas où la lumière pénètre par le verre, recouvrir le film d'or d'une couche d'a-Si:H conduit à un accroissement de l'absorption lumineuse pour  $\lambda < 1250$  nm. Un maximum centré à 800 nm s'étendant sur un large domaine spectral apparaît (Fig. 4.15, à gauche). Pour une illumination par l'a-Si:H (Fig. 4.15, à droite), l'absorption augmente sur la totalité du spectre considéré lorsque l'on recouvre le film d'or de la seconde couche de silicium amorphe. Néanmoins, les échantillons ne présentent pas de pic distinct de l'absorption.

Lorsque le film d'aluminium est recouvert par la fine couche d'a-Si:H, une réduction de l'absorption est mesurée pour  $\lambda > 600$  nm dans le cas où la lumière pénètre par le substrat de verre (Fig. 4.16, à gauche). Pour une illumination par la couche d'a-Si:H, l'ajout de la seconde couche a-Si:H(2) ne montre pas d'effet significatif sur l'absorption dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge (Fig. 4.16, à droite). Les mesures obtenues ne montrent pas de maximum distinct dans le spectre d'absorption en présence de nanoparticules.

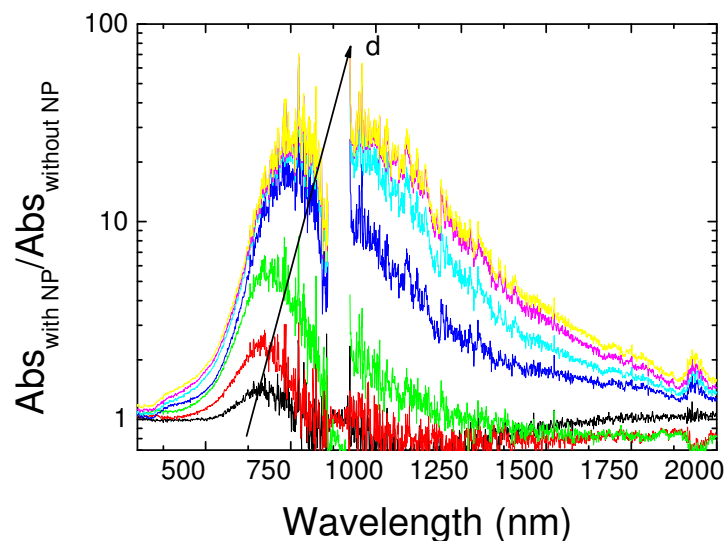
Seul le système contenant les nanoparticules d'argent présente un pic distinct de l'absorption lumineuse. Cette résonance, attribuée aux LSP, est vraisemblablement liée à la morphologie



des films d'argent, présentant des particules séparées les unes des autres. En revanche, les films d'or et d'aluminium, montrant respectivement une structure proche du continuum de percolation et une surface continue, présentent une absorption lumineuse sur l'ensemble du spectre, causée par des pertes optiques dans le métal.

#### 4.3.2 Absorption de systèmes contenant des nanoparticules d'argent recouvertes par de l'a-Si:H

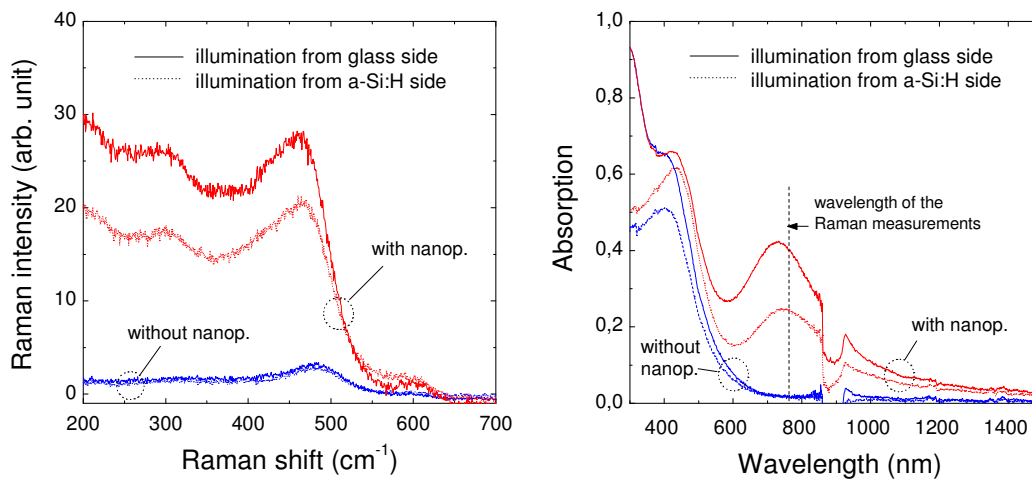
Dans la section 4.2.2, nous avons présenté le spectre d'absorption d'un système de type verre/TCO/nanoparticules pour des nanoparticules d'argent de distribution et de taille moyenne différentes (section 4.2.2). Dans cette étude, nous montrons le comportement optique de ce même système lorsqu'il est recouvert d'une seconde couche d'a-Si:H, comme illustré dans la Fig. 4.8 (à droite). Les résultats sont présentés sous la forme de l'amplification de l'absorption du système avec nanoparticules par rapport à l'absorption du système sans nanoparticules (Fig. 4.17). En présence de nanoparticules d'argent, un pic distinct de l'amplification de l'absorption est observé, qui est caractéristique de la résonance associée aux LSP des nanoparticules incorporées dans l'a-Si:H. Comme trouvé précédemment (section 4.2.2), un décalage vers le rouge du maximum d'amplification et un élargissement du pic sont obtenus lorsque l'on augmente l'épaisseur des films d'argent déposés. En outre, la position de la résonance associée aux LSP des nanoparticules recouvertes par de l'a-Si:H est décalée vers le rouge comparé au cas où les nanoparticules ne sont pas recouvertes d'a-Si:H, ceci étant dû à l'indice de réfraction plus élevé de l'a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4 > n_{\text{air}} \sim 1$ ).



**Figure 4.17** : Amplification de l'absorption lumineuse du système verre/TCO/film-d'Ag/a-Si:H par rapport au système verre/TCO/a-Si:H. L'épaisseur  $d$  du film d'argent est variée entre 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 et 5 nm dans le but d'obtenir des nanoparticules de différentes tailles.

### 4.3.3 Mesures Raman de systèmes basés sur de l'a-Si:H contenant des films métalliques

De nombreux auteurs ont fait état de l'accroissement de l'absorption lumineuse dans des matériaux organiques ou inorganiques par incorporation de films métalliques. Néanmoins, il est parfois difficile de déterminer dans quelle proportion le film métallique et son milieu environnant absorbent la lumière. Récemment, plusieurs auteurs ont pu améliorer l'efficacité quantique de cellules organiques en y intégrant des nanoparticules métalliques (Stenzel et al., 1995; Westphalen et al, 2000). Dans tous les cas rapportés, le gain en photocourant est attribué à un accroissement de l'absorption lumineuse dans les nanoparticules elles-mêmes (favorisant le processus de transfert de charge) et/ou dans leur voisinage à la résonance des LSP. Dans la section précédente, nous avons montré que des nanoparticules d'argent incorporées dans l'a-Si:H, conduisent à une résonance de l'absorption lumineuse dans le rouge, attribuée aux LSP. Afin de savoir si l'accroissement de l'absorption résulte de l'absorption au sein des nanoparticules elles-mêmes et/ou de l'absorption au sein de l'a-Si:H, des mesures Raman ont été effectuées. Dans cette étude, les mesures Raman ont été utilisées comme indicateurs de l'augmentation de l'absorption lumineuse dans les couches d'a-Si:H (i.e. comme indicateurs de l'accroissement du champ électromagnétique dans le voisinage des nanoparticules). Des nanoparticules métalliques ou nanostructures métalliques peuvent conduire à une amplification importante du signal Raman, pouvant atteindre jusqu'à 14 ordres de magnitude (effet SERS, section 3.4), dans le cas de molécules adsorbées sur la surface du métal. Cette amplification est principalement attribuée à l'accroissement du champ électromagnétique associé aux plasmons de surface du métal. Pour des molécules adsorbées sur la surface de nanoparticules métalliques, l'intensité SERS peut être amplifiée par un facteur proportionnel à  $|g|^4$ , avec  $g$  représentant l'accroissement du champ électromagnétique moyen autour de la nanoparticule (Moskovitz et al., 2005). Dans cette section, nous allons commenter les spectres d'intensité Raman mesurée à 647 nm et 785 nm de systèmes basés sur de l'a-Si:H (comme illustré dans la Fig. 4.13, à gauche) contenant des films d'argent, d'or ou d'aluminium. Certaines des mesures ont été réalisées à 488 nm mais aucune amplification significative du signal Raman n'a pu être observée à cette longueur d'onde en présence de films métalliques (résultat non présenté). Des mesures quantitatives de l'intensité Raman nécessitent une grande précaution. En effet, bien que la taille du point lumineux du laser soit relativement importante (2 mm \* 60 µm), des mesures Raman d'un même échantillon effectuées à différentes positions peuvent donner des divergences dans les résultats. Ceci est dû à (i) la faible inclinaison du support de l'échantillon mesuré, (ii) l'inhomogénéité (d'épaisseur et de rugosité) de l'échantillon. Pour réduire les erreurs, nous avons minimisé la distance entre les points de mesure. Néanmoins, il est nécessaire d'insister sur le fait que les amplifications de l'intensité Raman rapportées dans cette étude ne doivent être considérées que comme indicateurs de l'amplification réelle.

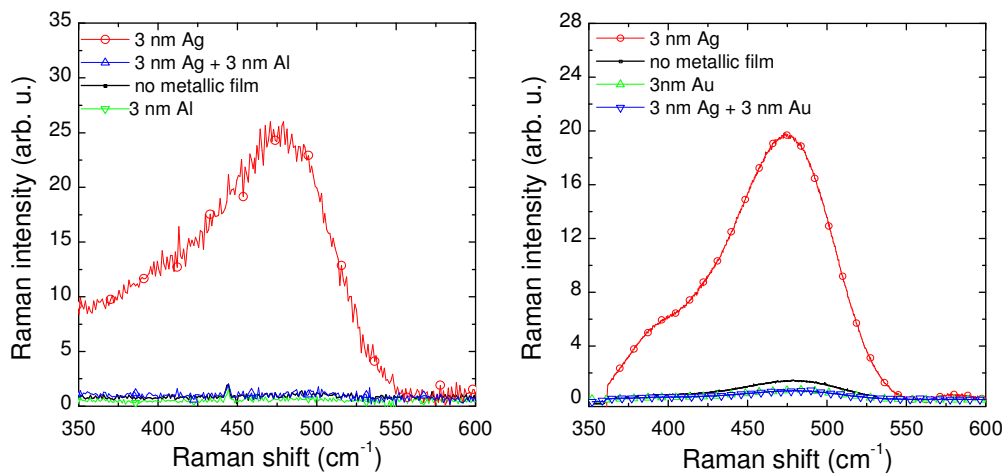


**Figure 4.18 :** (À gauche) Spectre Raman à 785 nm d'échantillons basés sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre moyen de 25 nm. Les lignes discontinues/continues représentent l'intensité Raman mesurée lorsque l'échantillon est éclairé par la couche d'a-Si:H/par le verre. (À droite) Spectre d'absorption lumineuse correspondant.

La Fig. 4.18 (à gauche) montre les mesures Raman des échantillons de verre/a-Si:H/nanoparticules/a-Si:H à une longueur d'onde de 785 nm – longueur d'onde correspondant approximativement au maximum de la résonance d'absorption (voir Fig. 4.18, à droite). Indépendamment du côté par lequel pénètre la lumière, un accroissement est trouvé pour l'échantillon avec nanoparticules d'argent en comparaison avec l'échantillon sans nanoparticules. Le système contenant les nanoparticules d'argent présente un signal de bruit (provenant de contributions autres que l'a-Si:H) important – qui augmente pour des nombres d'ondes décroissants – dans le spectre Raman mesuré à 785 nm comparé au système sans nanoparticules. Ceci résulte en un décalage du pic caractéristique de l'a-Si:H de  $485\text{ cm}^{-1}$  à  $470\text{ cm}^{-1}$ .

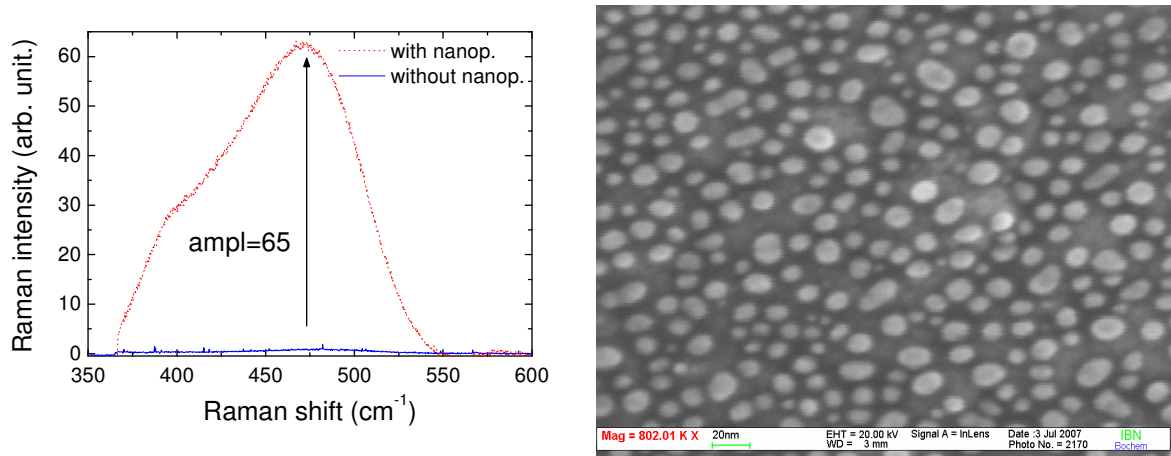
La Fig. 4.19 montre des mesures Raman à 647 nm d'échantillons de type verre/Ag/a-Si:H/film-métallique/a-Si:H. Les films métalliques consistent en des couches d'argent, d'or et d'aluminium (ou une combinaison de ces matériaux) d'épaisseur 3 nm déposées par évaporation thermique et chauffées à  $180\text{ °C}$ . Une amplification élevée de l'intensité Raman est trouvée pour les échantillons contenant les nanoparticules d'argent comparé aux échantillons sans film métallique. Ceci correspond à l'augmentation de l'absorption lumineuse observée dans le rouge pour les échantillons contenant les nanoparticules d'argent. En revanche, malgré une augmentation de l'absorption lumineuse sur l'ensemble du spectre étudié (voir Fig. 4.15 et Fig. 4.16), les échantillons contenant l'or et/ou l'aluminium présentent une réduction du signal Raman comparé aux échantillons sans film métallique. En règle générale, des tendances similaires ont été trouvées pour pratiquement tous les

échantillons étudiés au cours de ce travail. Les films d'argent sont les seuls films à présenter une structure constituée de nanoparticules séparées les unes des autres. Les films d'or et d'aluminium montrent tous deux une structure proche du continuum de percolation ou une surface continue. De ce fait, nous pouvons supposer que l'accroissement de l'intensité Raman obtenu pour les films d'argent résulte de la structure particulière des nanoparticules.

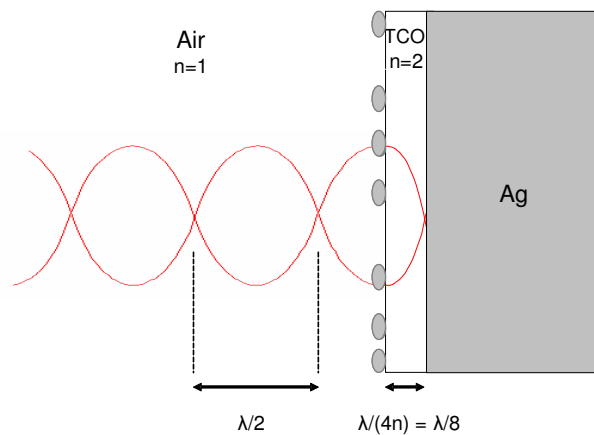


**Figure 4.19** : Mesures Raman à 647 nm d'échantillons basés sur de l'a-Si:H contenant des nanoparticules d'argent et/ou un film d'aluminium (à gauche), des nanoparticules d'argent et/ou un film d'or (à droite).

L'amplification de l'intensité Raman (à 647 nm) la plus élevée trouvée dans cette étude – d'un facteur 65 environ (Fig. 4.20, à gauche) – a été obtenue pour des nanoparticules de taille moyenne 20 nm (Fig. 4.20, à droite) déposées sur un réflecteur de type verre/Ag/TCO et recouvertes d'une couche d'a-Si:H d'épaisseur 30 nm. Une épaisseur de 80 nm a été employée pour le film de TCO. Dans cette configuration, le miroir d'argent présente une forte réflexion lumineuse qui résulte en la présence d'interférences causées par la superposition des ondes électromagnétiques incidentes et réfléchies. La distribution du champ électromagnétique dans la couche de TCO montre ainsi des maxima et minima d'intensité lumineuse qui sont localisés à une distance de  $(2k+1)\lambda/4n_{\text{TCO}}$  et  $(2k)\lambda/4n_{\text{TCO}}$ , respectivement, par rapport au miroir. Pour une couche de TCO ( $n_{\text{TCO}} \sim 2$ ) d'épaisseur 80 nm, les nanoparticules d'argent sont par conséquent positionnées à un maximum de l'intensité lumineuse. De ce fait, elle peuvent conduire à (i) une absorption plus élevée et donc à (ii) une contribution plus significative à l'amplification du signal Raman. Cet effet, désigné comme accroissement de la diffusion Raman par interférences (IERS, Interference-Enhanced Raman Scattering) a été rapporté par plusieurs auteurs (Nemanich et al., 1980; Fortner et al., 1990). Une illustration du principe de fonctionnement est présentée en Fig. 4.21.



**Figure 4.20 :** (À gauche) Spectre Raman d'un réflecteur de type verre/Ag/TCO/a-Si:H avec (ligne discontinue) et sans (ligne continue) nanoparticules d'argent positionnées à l'interface TCO/a-Si:H. L'épaisseur de la couche de TCO est optimisée pour obtenir un maximum de l'intensité lumineuse à la position occupée par les nanoparticules (effet IERS). Les nanoparticules (à droite) sont obtenues par évaporation thermique d'un film d'argent d'épaisseur 3 nm suivie d'un traitement thermique à 180 °C.



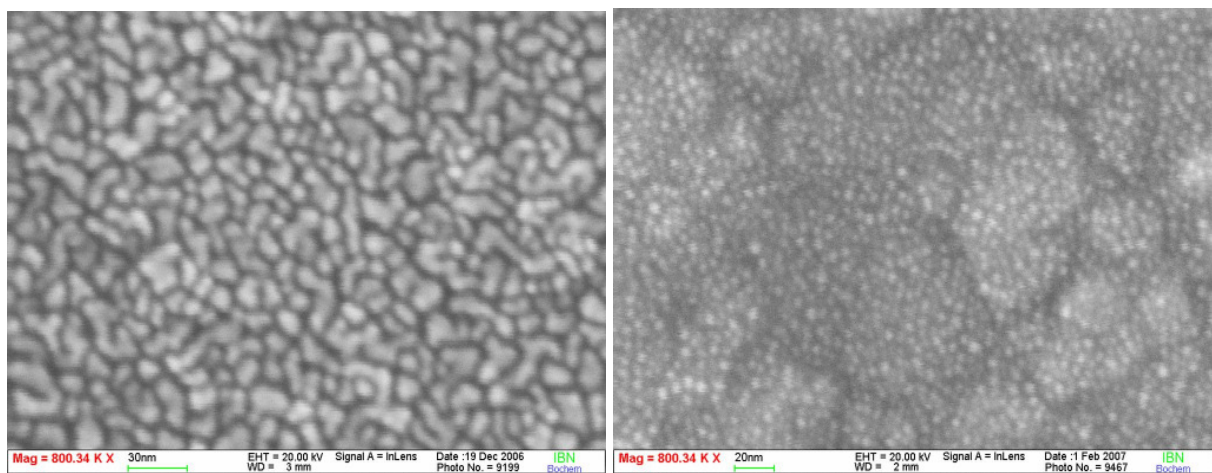
**Figure 4.21 :** Illustration de l'échantillon utilisé pour réaliser l'effet IERS (voir texte). Afin de simplifier le schéma, la couche d'a-Si:H (recouvrant normalement les nanoparticules) n'a pas été représentée. Les nanoparticules sont séparées du réflecteur en argent par la couche de TCO qui possède une épaisseur de  $\lambda/(4n_{\text{TCO}})$ . La distribution du champ électromagnétique d'une onde stationnaire de longueur d'onde  $\lambda$  est représentée sur l'illustration.

#### 4.3.4 Nanoparticules d'or et d'aluminium

Seuls les échantillons contenant les nanoparticules d'argent présentent une résonance dans le spectre d'absorption accompagnée par une amplification de l'intensité Raman. Le fait que le signal Raman ne soit pas amplifié pour des échantillons basés sur de l'a-Si:H contenant des films d'or ou d'aluminium de quelques nanomètres d'épaisseur est probablement dû à la structure des films déposés. Comme montré précédemment, les films d'or et d'aluminium de quelques nanomètres présentent un continuum de percolation et une surface continue, respectivement. Afin d'obtenir également des nanoparticules dans le cas de l'or et de l'aluminium, nous avons réduit à 0.5 nm l'épaisseur moyenne des films.

##### Nanoparticules d'or

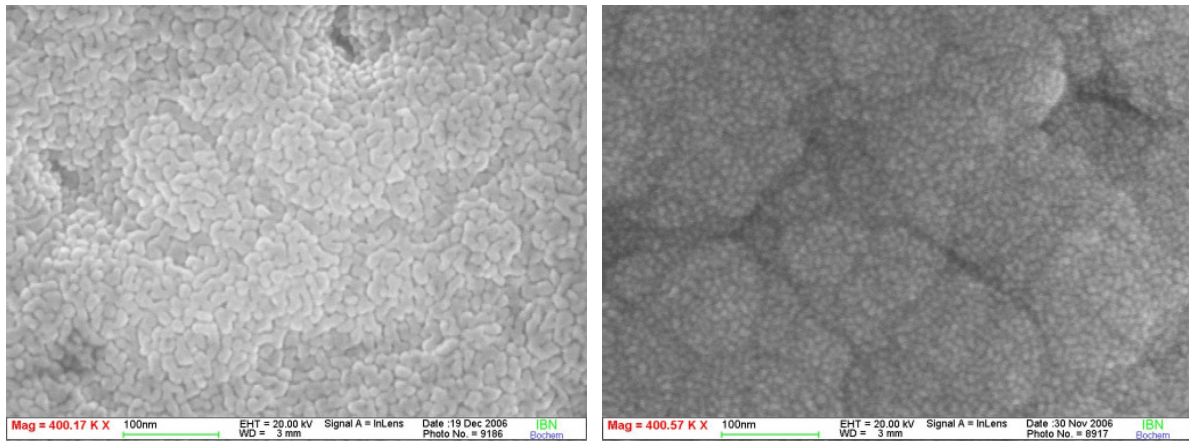
La Fig. 4.22 montre des images SEM après traitement thermique à 180 °C de films d'or d'épaisseur 1.5 nm (à gauche) et 0.5 nm (à droite) déposés sur un substrat de type verre/Ag/TCO. Pour une épaisseur de 1.5 nm, l'or présente une topologie proche du continuum de percolation. Pour une épaisseur moyenne de 0.5 nm, des nanoparticules séparées les unes des autres, de diamètre 5 nm environ, sont observées. Comparé aux échantillons basés sur de l'a-Si:H sans nanoparticules, les échantillons avec nanoparticules ne montrent pas d'accroissement de l'intensité Raman à une longueur d'onde de 647 nm (résultat non présenté). La taille moyenne des nanoparticules formées est vraisemblablement trop petite pour induire l'augmentation du champ électromagnétique escompté à la résonance des plasmons localisés de surface.



**Figure 4.22** : Images SEM de films d'or d'épaisseur 1.5 nm (à gauche) et 0.5 nm (à droite) déposés sur un réflecteur de type verre/Ag/TCO après traitement thermique de 1 h à 180 °C.

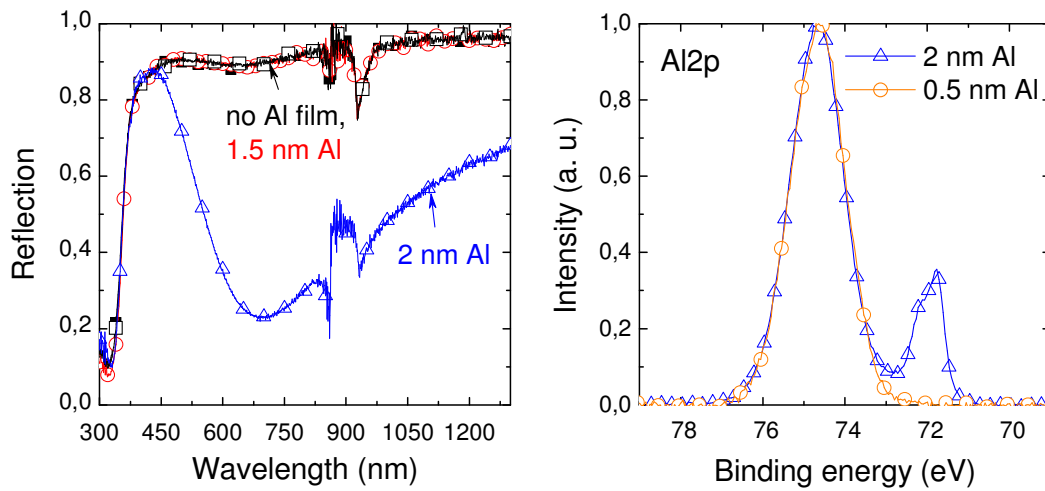
## Nanoparticules d'aluminium

La Fig. 4.23 montre des images SEM de films d'aluminium d'épaisseur 2 nm et 0.5 nm déposés sur un substrat de type verre/Ag/TCO, avant traitement thermique. Pour une épaisseur moyenne de 2 nm, une surface continue est observée. Pour une épaisseur moyenne de 0.5 nm, des nanoparticules séparées les unes des autres de diamètre moyen 5 nm sont trouvées. Chauffer l'échantillon à 180 °C n'a pas d'effet significatif sur la structure des films déposés.



**Figure 4.23** : Images SEM de films d'aluminium d'épaisseur 2 nm (à gauche) et 0.5 nm (à droite) déposés sur des substrats de type verre/Ag/TCO avant traitement thermique.

Des mesures de réflexion du système verre/Ag/TCO recouvert d'une couche d'aluminium de 2 nm montrent un minimum étendu de la réflectance (Fig. 4.24, à gauche, triangles). En revanche, les échantillons contenant des films d'aluminium d'épaisseur inférieure à 2 nm présentent une réflectance similaire à celle de l'échantillon sans film métallique (Fig. 4.24, à gauche, carrés et cercles). Des mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été effectuées en vue d'étudier la composition chimique du film d'aluminium obtenu (Fig. 4.24, à droite). Les mesures XPS du système verre/Ag/TCO recouvert d'un film d'aluminium d'épaisseur supérieure à 2 nm présentent un pic d'intensité à 72 eV qui est caractéristique de l'aluminium. En outre, un pic d'intensité à 75 eV apparaît également dans le spectre XPS, qui est caractéristique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans le cas d'un film d'aluminium d'épaisseur 0.5 nm déposé sur un réflecteur de type verre/Ag/TCO, aucune contribution de l'aluminium n'est trouvée dans le spectre des mesures XPS. Seul le pic caractéristique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est présent. Celui-ci peut être attribué à l'oxydation de l'aluminium. Ce résultat est corrélé aux mesures de réflexion. Etant donné que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est transparent, une réponse optique identique est obtenue pour les échantillons recouverts d'une couche d'aluminium inférieure à 2 nm et l'échantillon de référence, i.e. sans film métallique. Pour les films d'aluminium d'épaisseur inférieure à 2 nm (présentant des nanoparticules séparées les unes des autres), les effets de résonance des LSP sont donc négligeables. Ceci explique la diminution de l'intensité Raman observée pour les échantillons basés sur de l'a-Si:H contenant des films minces (< 2 nm) d'aluminium.



**Figure 4.24** : Mesures de réflexion (à gauche) et XPS (à droite) d'un réflecteur de type verre/Ag/TCO avec et sans films d'aluminium d'épaisseur variée entre 0.5 nm et 2 nm, avant traitement thermique.

## 4.4 Résumé

Des films d'or et d'aluminium évaporés thermiquement sur des substrats de type verre/a-Si:H et verre/TCO présentent un continuum de percolation pour des films de quelques nanomètres d'épaisseur. Chauffer les échantillons à 180 °C (ou plus) pendant plusieurs heures ne montre pas d'effet significatif sur la morphologie du film. Des nanoparticules d'or et d'aluminium ne peuvent être obtenues que pour des films métalliques d'épaisseur inférieure à 1-2 nm. Des nanoparticules d'argent de tailles moyennes différentes peuvent aisément être obtenues sur des substrats de verre/a-Si:H et verre/TCO en soumettant les échantillons à un traitement thermique de 1 h à 180 °C. Tandis que les échantillons contenant des films d'or ou d'aluminium ne montrent pas de résonance de l'absorption lumineuse, les échantillons de verre/a-Si:H et verre/TCO recouverts par les nanoparticules d'argent présentent un pic dans le spectre d'absorption qui se décale vers le rouge et devient plus large lorsque la taille des nanoparticules augmente. Pour des systèmes contenant des films d'or ou d'aluminium recouverts d'une couche d'a-Si:H, aucune résonance de l'absorption n'est trouvée. En recouvrant les nanoparticules d'argent d'une fine couche d'a-Si:H, la résonance associée aux LSP se décale vers les grandes longueurs d'onde, ceci étant causé par l'indice de réfraction plus élevé de l'a-Si:H comparé à celui de l'air.

Les films d'or et d'aluminium incorporés dans l'a-Si:H ne sont pas appropriés pour induire une amplification de l'intensité Raman de l'a-Si:H. Au contraire, les films d'argent déposés



sur le verre/Ag/TCO ou verre/Ag/a-Si:H et recouverts d'une fine couche d'a-Si:H peuvent conduire à un fort accroissement du signal Raman pour des excitations à 647 nm et 785 nm en comparaison avec des substrats sans film d'argent. Une amplification de l'intensité Raman par un facteur 65 environ a été trouvée en intégrant des nanoparticules d'argent dans des échantillons basés sur de l'a-Si:H présentant une configuration optimisée.

## Références

Fortner J., Yu R.Q., Lannin J.S., "Near-surface Raman scattering in germanium clusters and ultrathin amorphous films", *Physical Review B*, vol. 42 (1990) 7610-7613.

Kreibig U. and Vollmer M., "Optical properties of metal clusters", Springer, Berlin (1995).

Liu Z., Wang H., Li H., Wang X., "Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 72 (1998) 1823-1825.

Moskovits M., "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective", *J. of Raman spectroscopy*, vol. 36 (2005) 485-496.

Nemanich R.J., Tsai C.C., Connell G.A.N., "Interference-Enhanced Raman scattering of Very Thin Titanium and Titanium Oxide films", *Physical Review Letters*, vol. 44 (1980) 273-276.

Sönnichsen C., Geier S., Hecker N.E., von Plessen G., Feldmann J., Ditlbacher H., Lamprecht B., Krenn J.R., Aussenegg F.R., Chan V. Z-H., Spatz J.P., Moeller M., "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection Microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 77 (2000) 2949-2951.

Sönnichsen C., Franzl T., Wilk T., von Plessen G. and Feldmann J., "Plasmon resonances in large noble-metal clusters", *New J. of Physics*, vol. 4 (2002) 93.1-93.8.

Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., von Borczyskowski C., "Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37 (1995) 337-348.

Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Lüth H., Meissner D., "Metal cluster enhanced organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61 (2000) 97-105.

# Chapitre 5

## Nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm intégrées dans des cellules solaires à couches minces de silicium

*Nous avons montré dans le chapitre précédent que les échantillons basés sur du silicium amorphe contenant des nanoparticules d'argent de diamètre latéral inférieur à 50 nm présentent une résonance dans le spectre d'absorption associée à une amplification du signal Raman dans le domaine du rouge et de l'infrarouge. Dans le but d'étudier l'effet local des nanoparticules et d'utiliser l'accroissement de l'absorption lumineuse, nous avons préparé des cellules solaires en configuration p-i-n et n-i-p basées sur du silicium amorphe d'épaisseur de couche intrinsèque 100 nm ainsi que des dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n d'épaisseur de couche intrinsèque 20 nm. Les nanoparticules d'argent de diamètre latéral moyen varié entre 10 nm et 30 nm, ont été intégrées à différentes positions au sein des cellules. Les propriétés optoélectroniques des cellules avec nanoparticules sont décrites et comparées à celles des cellules sans nanoparticules.*

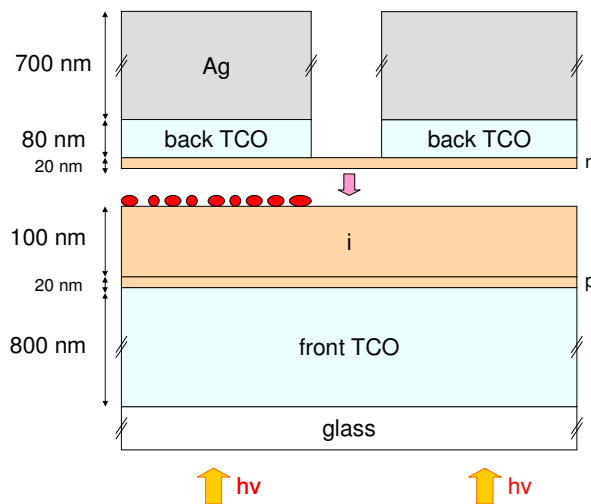
### 5.1 Nanoparticules d'argent dans des cellules solaires p-i-n en silicium amorphe

Des nanoparticules d'argent possédant un diamètre latéral moyen de 20 nm, obtenues par évaporation thermique d'un film d'argent de 3 nm suivie d'un traitement thermique sous vide à 180 °C (voir section 2.1), ont été intégrées dans des cellules solaires en configuration p-i-n. Les nanoparticules ont été incorporées dans des cellules déposées sur un substrat plan pour éviter le phénomène de diffusion lumineuse obtenu dans le cas d'un substrat texturé. Des cellules standard d'épaisseur de couche intrinsèque 350 nm basées sur de l'a-Si:H présentent une absorption importante de la lumière dans le domaine spectral du rouge. Dans le but de mettre en relief l'effet des nanoparticules sur l'absorption lumineuse dans ce domaine spectral, les nanoparticules ont été intégrées dans des cellules solaires en

configuration p-i-n possédant une couche absorbante d'épaisseur 100 nm. Les nanoparticules ont été incorporées à diverses positions au sein des cellules.

### 5.1.1 Nanoparticules d'argent localisées à l'interface i-n

Dans un premier temps, nous avons positionné les nanoparticules à l'interface i-n des cellules solaires (voir Fig. 5.1). Aux deux interfaces i-n et i-p, un champ électrostatique élevé est présent. Par conséquent, en déposant les nanoparticules à l'une de ces interfaces, une extraction efficace des porteurs de charge résultant de l'effet des nanoparticules est escomptée. De ce fait, un accroissement du photocourant devrait être observé dans cette configuration si les nanoparticules résultent effectivement en une augmentation de la génération des porteurs de charge.

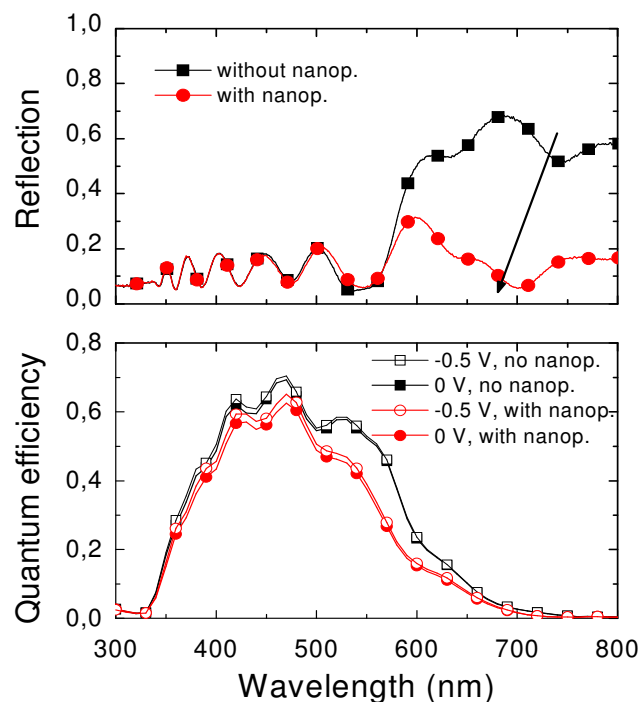


**Figure 5.1** : Représentation schématique de deux cellules solaires en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface i-n.

Les mesures de réflexion des deux types de cellule, avec et sans nanoparticules, montrent des valeurs quasiment identiques pour des longueurs d'onde  $\lambda < 575$  nm (Fig. 5.2, en haut). Dans ce domaine spectral, la majeure partie de la lumière est absorbée avec qu'elle n'atteigne les nanoparticules, ceci étant dû au coefficient d'absorption élevé de l'a-Si:H (voir Fig. 2.3). Pour des longueurs d'onde plus importantes, une forte réduction de la réflexion est observée en présence des nanoparticules. Contrairement au cas du système verre/a-Si:H/nanoparticules/a-Si:H (représenté dans la Fig. 4.13), il est difficile de reconnaître la résonance d'absorption apparaissant normalement à 750 nm (voir Fig. 4.14) causée par les plasmons localisés de surface (LSP : Localized Surface Plasmons) des nanoparticules d'argent intégrées dans l'a-Si:H. Des franges d'interférence, provenant de l'interaction entre la lumière se propageant

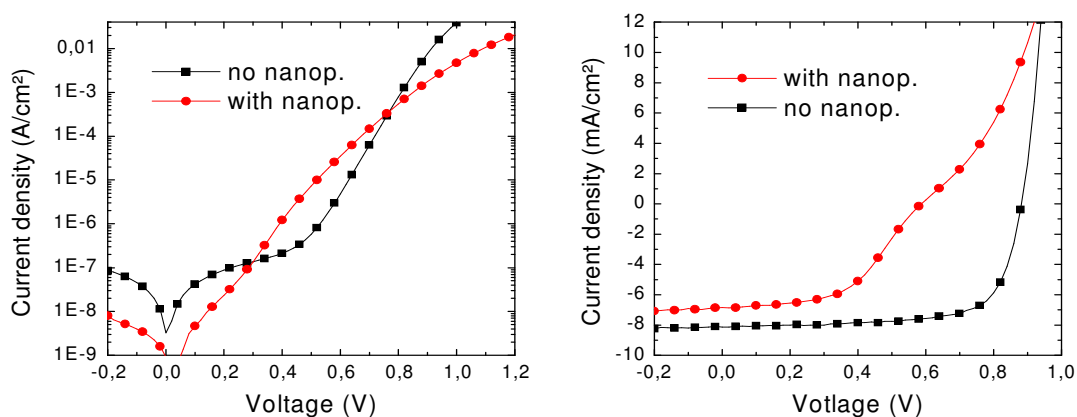
dans la direction du contact arrière d'argent et la lumière réfléchi sur ce contact, masquent le pic de résonance accompagnant les LSP.

La Fig. 5.2 (en bas) montre l'efficacité quantique (QE) mesurée à 0 V et sous tension négative (-0.5 V) des deux types de cellule. Malgré la diminution de la réflexion dans le domaine spectral du rouge, l'efficacité quantique de la cellule contenant les nanoparticules est réduite sur l'ensemble du domaine spectral étudié, comparé au cas de la cellule sans nanoparticules. La réduction du photocourant peut être expliquée par (i) une perturbation de la distribution du champ électrostatique, (ii) la recombinaison des porteurs de charge dans des défauts présents dans le voisinage des nanoparticules, (iii) la recombinaison des porteurs de charge à la surface métallique des nanoparticules et/ou (iv) des pertes optiques dans les nanoparticules. Dans cette configuration, les nanoparticules sont recouvertes par la couche dopée de type n qui est riche en défauts. Ainsi, il se peut que les porteurs de charge générés dans la couche n, résultant de l'accroissement du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules et/ou d'un phénomène de transfert de charge, recombinent directement dans les défauts y existant. Des mesures de QE à -0.5 V ont été réalisées dans le but d'améliorer l'extraction des porteurs de charge générés dans la cellule solaire. Sous tension négative, seule une faible augmentation de QE est observée pour  $\lambda < 550$  nm dans le cas de la cellule avec nanoparticules. Ceci suggère qu'une augmentation de la génération des porteurs de charge dans la couche i, résultant de l'effet plasmonique des nanoparticules, peut être exclue.



**Figure 5.2** : Réflexion (en haut) et efficacité quantique (en bas) de cellules solaires en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface i-n. Les symboles pleins/vides représentent les mesures de QE effectuées à 0V/-0.5 V.

Les résultats de mesures de courant-tension (I-V) effectuées dans l'obscurité et sous éclairage sont présentés en Fig. 5.3 (à gauche et à droite, respectivement). La rupture du vide requise pour déposer les nanoparticules – sur la moitié du substrat, seulement – ne résulte pas en une altération significative des propriétés électriques des cellules. Dans l'obscurité, la cellule sans nanoparticules présente un comportement exponentiel (Fig. 5.3, à gauche, carrés). La circulation du courant traversant la diode p-i-n n'est donc pas affectée. Une résistance de court-circuit (shunt resistance) élevée et une faible résistance de série sont trouvées. Sous éclairage, la cellule sans nanoparticules montre un courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) de  $8.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , une tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de 880 mV et un facteur d'occupation (FF : Fill Factor) de 71% (Fig. 5.3, à droite, carrés). Incorporer les nanoparticules d'argent à l'interface i-n conduit à une modification des propriétés électriques du dispositif. Un comportement non exponentiel est observé en présence des nanoparticules (Fig. 5.3, à gauche, cercles). Le courant dans l'obscurité est augmenté pour des tensions inférieures à 0.75 V, indiquant un accroissement de la recombinaison des porteurs de charge. Pour des tensions plus élevées, le courant dans l'obscurité diminue comparé au cas de la cellule sans nanoparticules. Ceci est vraisemblablement dû à une limitation du transport des charges et une augmentation de la résistance de série. L'intégration des nanoparticules d'argent à l'interface i-n de la diode p-i-n résulte probablement en (i) une modification du champ électrostatique dans la couche i, (ii) l'incorporation de défauts et/ou (iii) une barrière de potentiel qui entrave la circulation du courant. Sous éclairage, la cellule avec nanoparticules montre une caractéristique I-V présentant une forme en S, pour des tensions supérieures à 0.4 V (Fig. 5.3, à droite, cercles). Une tension  $V_{oc}$  de 595 mV, seulement, est mesurée. De plus, l'intégration des nanoparticules à l'interface i-n résulte en une réduction du photocourant de  $8.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $6.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  corrélée à la diminution de QE.

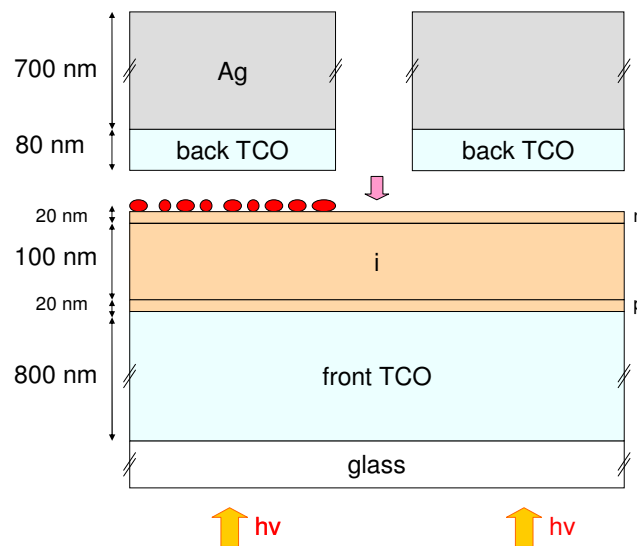


**Figure 5.3 :** Densité de courant dans l'obscurité (à gauche) et sous illumination (à droite) de cellules en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface i-n.

Des nanoparticules d'argent ont également été déposées dans la couche i et dans la couche n des cellules solaires. Pour ces assemblages, des résultats similaires ont été trouvés. Malgré une absorption lumineuse plus élevée dans le domaine spectral du rouge, une réduction de QE a été observée. Les caractéristiques I-V dans l'obscurité montrent également un comportement non exponentiel dans le cas des cellules avec nanoparticules, dû à une altération des propriétés électriques. Par conséquent, nous avons positionné les nanoparticules à l'interface n-TCO de manière à ce qu'elles n'interrompent pas la séquence des couches p, i et n et qu'elles ne perturbent ainsi pas la distribution du champ électrostatique dans la diode p-i-n. Cependant, nous savons que cette position est critique à cause du taux de recombinaison élevé des porteurs de charge à cette interface.

### 5.1.2 Nanoparticules d'argent localisées à l'interface n-TCO

Dans cette étude, les nanoparticules d'argent ont été déposées à l'interface n-TCO de cellules en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H. Préalablement au dépôt de la couche arrière de TCO (effectué à température ambiante), un traitement thermique sous vide de 1 h à 180 °C a été réalisé. Dans ces conditions, des nanoparticules d'argent séparées les unes des autres ont pu être obtenues (voir chapitre 4). Une représentation schématique de cellules co-déposées avec et sans nanoparticules est présentée en Fig. 5.4.

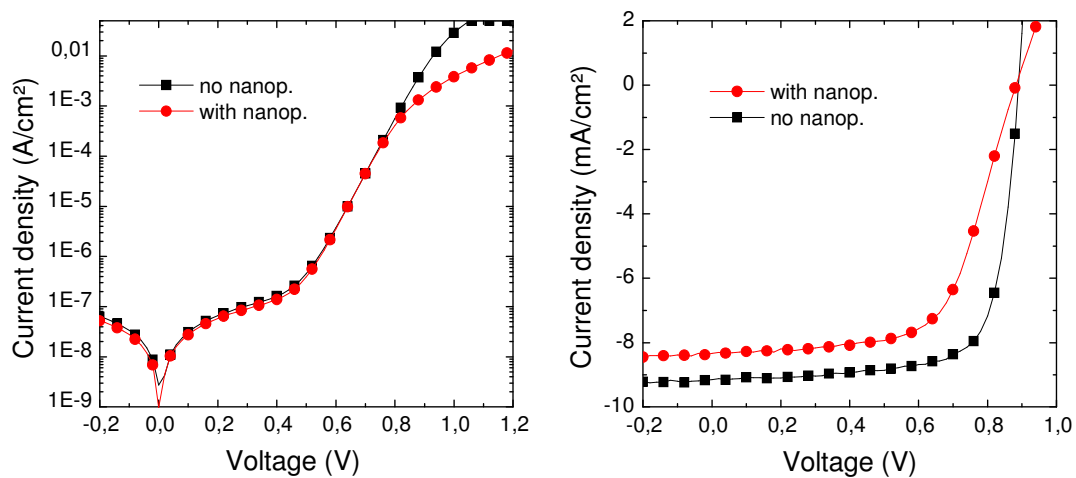


**Figure 5.4** : Représentation schématique de cellules en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface n-TCO.

Les caractéristiques I-V des cellules mesurées dans l'obscurité et sous éclairage sont présentées en Fig. 5.5 (à gauche et à droite, respectivement). Avec ou sans nanoparticules, le courant dans l'obscurité est quasiment identique pour des tensions inférieures à 0.8V. Le

comportement exponentiel observé dans ce cas suggère que la distribution du champ électrostatique dans la diode n'est pas affectée par l'incorporation des nanoparticules à l'interface n-TCO. En revanche, la cellule contenant des nanoparticules montre une résistance de série plus importante. Ceci est probablement dû à une altération du contact.

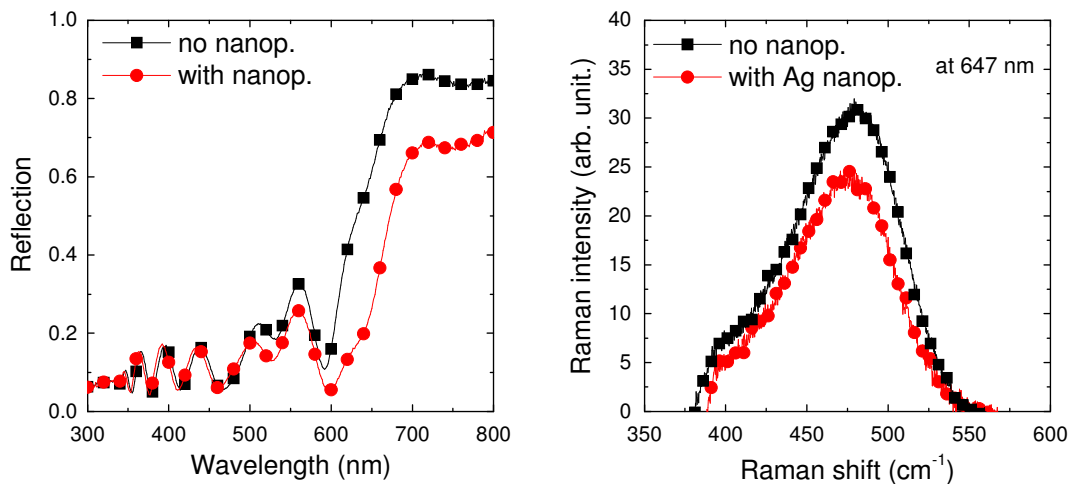
Sous illumination, la courbe de courant-tension présente une forme en S (peu marquée cette fois) qui indique elle aussi un problème de contact. Celui-ci est associé à l'accroissement de la résistance de série apparaissant au travers des mesures I-V réalisées dans l'obscurité. En outre, l'incorporation de nanoparticules conduit à une diminution du courant de court-circuit de  $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$



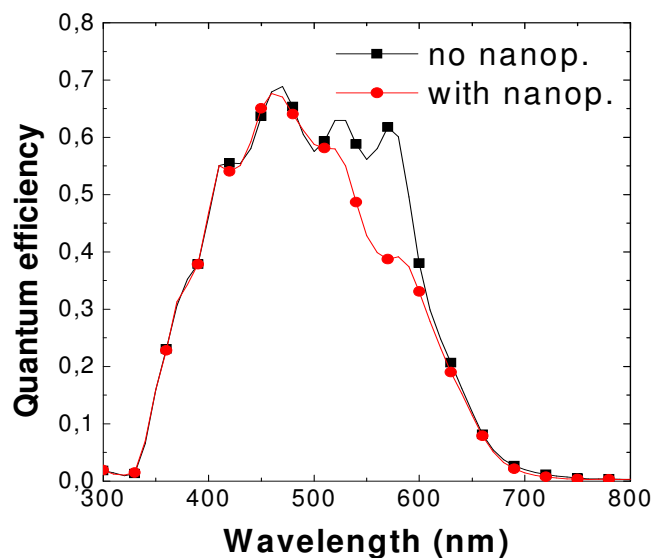
**Figure 5.5 :** Densité de courant dans l'obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) de cellules en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface n-TCO.

Malgré une réduction de la réflectance dans le domaine spectral du rouge (Fig. 5.6, à gauche), l'intensité Raman de la cellule avec nanoparticules, mesurée à 647 nm, ne présente pas d'amplification (Fig. 5.6, à droite) en comparaison avec la cellule sans nanoparticules. Dans cette configuration, les nanoparticules d'argent sont recouvertes par une couche de TCO. La résonance des LSP des nanoparticules métalliques se décale vers des longueurs d'onde plus élevées lorsque l'indice de réfraction de la matrice contenant ces nanoparticules augmente. Dans le cas où les nanoparticules d'argent sont intégrées dans du silicium amorphe ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ), la résonance des LSP apparaît dans le rouge (voir Fig. 4.14) et une forte amplification du signal Raman est observée à 647 nm et 785 nm (voir section 4.3.3). Dans le cas où les nanoparticules d'argent sont recouvertes par une couche de TCO ( $n_{\text{TCO}} \sim 2$ ), la résonance des LSP apparaît à des longueurs d'onde plus courtes. Ceci explique probablement pourquoi le signal Raman de la cellule contenant les nanoparticules d'argent n'est pas amplifié à 647 nm. Des mesures de Raman ont également été réalisées à 514 nm. Pour cette longueur d'onde, la

lumière est en majeure partie absorbée avant qu'elle n'atteigne les nanoparticules. De ce fait, dans cette situation également, aucune amplification de l'intensité Raman ne peut être observée pour la cellule contenant les nanoparticules d'argent.



**Figure 5.6** : Réflexion (à gauche) et signal Raman (à droite) de cellules solaires en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface n-TCO.



**Figure 5.7** : Efficacité quantique de cellules solaires en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface n-TCO.

La réduction du photocourant  $I_{sc}$  se reflète dans une diminution de l'efficacité quantique QE (Fig. 5.7). Néanmoins, le QE n'est pas réduit sur l'ensemble du spectre lumineux comme

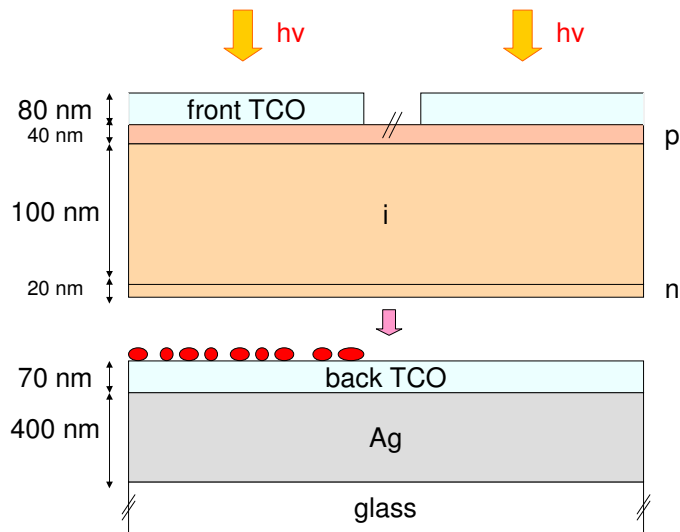


observé pour les cellules avec nanoparticules positionnées à l'interface i/n ou dans la couche i (voir section 5.1.1). Des valeurs identiques de QE sont trouvées dans les domaines des courtes et grandes longueurs d'onde pour les cellules avec et sans nanoparticules. Ceci confirme le fait que la présence des nanoparticules d'argent à l'interface n-TCO ne conduit pas à une altération significative des propriétés électriques du dispositif. Une extraction et une collection efficaces des porteurs de charge sont assurées. Seule une réduction de QE entre 500 nm et 625 nm est observée pour la cellule contenant les nanoparticules comparé à la cellule sans nanoparticules, probablement causée par des pertes optiques dans les nanoparticules. Dans cette configuration, il se peut que l'effet plasmonique des nanoparticules conduise à la génération de porteurs de charge supplémentaires mais que ceux-ci recombinent directement à la surface du métal et/ou dans le voisinage des nanoparticules (i.e. dans les défauts de la couche n).

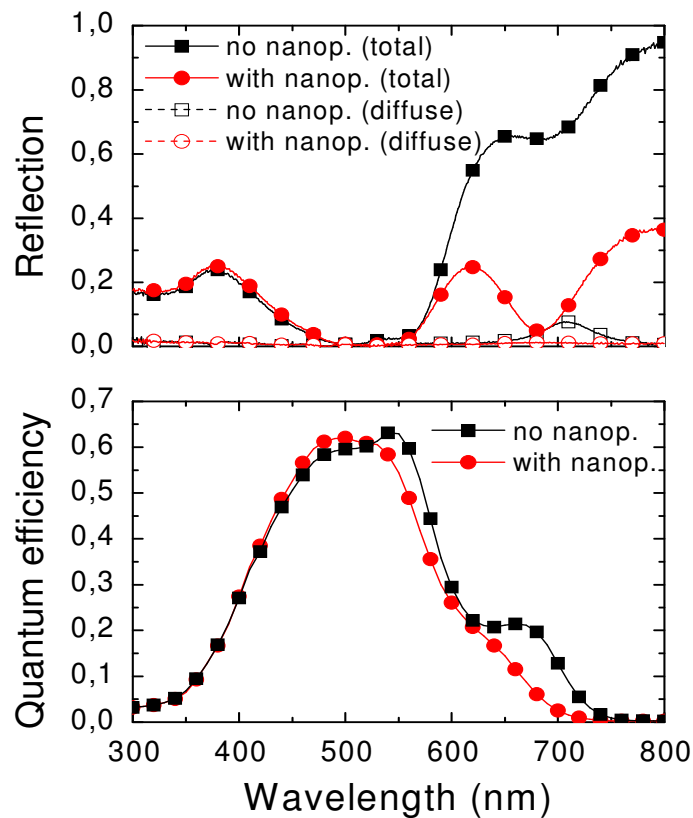
## **5.2 Nanoparticules d'argent intégrées dans des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H**

Lorsque les nanoparticules d'argent sont positionnées à l'interface i-n de cellules solaires en configuration p-i-n, on note une importante perturbation des propriétés électriques des dispositifs, indiquée par un comportement non exponentiel de la caractéristique de courant-tension dans l'obscurité (voir section 5.1.1). Lorsque les nanoparticules d'argent sont incorporées à l'interface n-TCO de cellules en configuration p-i-n, les propriétés électriques ne subissent pas de dégradation significative. Dans ces conditions en revanche, les nanoparticules sont recouvertes par une couche de TCO et la résonance associée aux plasmons localisés de surface (LSP) apparaît à des longueurs d'onde plus courtes. Pour résoudre ce problème, nous avons préparé des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H et contenant des nanoparticules d'argent positionnées à l'interface TCO-n. Ainsi, les nanoparticules ont pu être incorporées dans la couche a-Si:H (la couche n). Une représentation schématique des cellules co-déposées avec et sans nanoparticules est présentée en Fig. 5.8.

Des mesures de réflexion de cellules solaires avec et sans nanoparticules sont montrées en Fig. 5.9 (en haut). Pour des longueurs d'onde  $\lambda < 570$  nm, les deux types de cellule présentent une réponse optique quasiment identique. Dans ce domaine spectral, la lumière est en majeure partie absorbée avant qu'elle n'atteigne les nanoparticules. Une diminution importante de la réflexion dans le domaine spectral du rouge est mesurée pour les cellules avec nanoparticules. Malgré l'accroissement de l'absorption lumineuse, le QE du dispositif avec nanoparticules est réduit pour  $\lambda > 525$  nm comparé à celui du dispositif sans nanoparticules (Fig. 5.9, en bas).



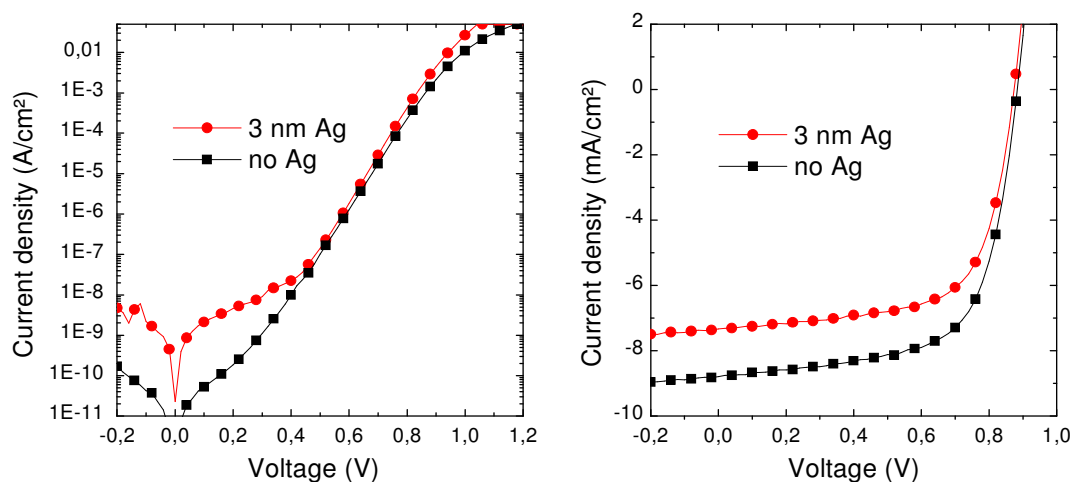
**Figure 5.8** : Représentation schématique de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface TCO-n.



**Figure 5.9** : Réflexion (en haut) et efficacité quantique (en bas) de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface TCO-n.

Etant donné que le QE des deux types de cellule est identique dans le domaine des courtes longueurs d'onde, nous pouvons supposer que les performances électriques ne sont pas altérées en présence de nanoparticules. Par conséquent, la diminution de QE peut être expliquée par (i) la recombinaison (à la surface des particules, au contact arrière en TCO ou dans la couche n riche en défauts) des porteurs de charge générés dans le voisinage des nanoparticules à la résonance des LSP et/ou (ii) des pertes optiques dans les nanoparticules qui ne sont pas compensées par le gain résultant de l'augmentation du champ électromagnétique associé aux LSP.

La Fig. 5.10 montre la densité de courant mesurée dans l'obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) de cellules avec et sans nanoparticules. Les caractéristiques I-V des deux types de cellule présentent un comportement exponentiel. Ceci confirme le fait que les propriétés électriques ne sont pas perturbées par l'introduction des nanoparticules à l'interface TCO-n. Pour des tensions supérieures à 0.8 V, la cellule avec nanoparticules montre une densité de courant plus importante que la cellule sans nanoparticules. Ceci peut être dû à une amélioration du contact à l'interface TCO-n. Les mesures de courant-tension sous éclairage présentent des valeurs de FF (66 %) et de  $V_{oc}$  (0.88 V) quasiment identiques pour les deux types de cellule. En accord avec les mesures de QE, une réduction du photocourant  $I_{sc}$  de 5.9 à 4.9  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  est trouvée pour la cellule avec nanoparticules comparé à la cellule sans nanoparticules. Comme mentionné précédemment, une raison possible pour expliquer la réduction du photocourant dans le domaine spectral du rouge est la recombinaison, dans la couche n, des porteurs de charge créés par l'effet plasmonique des nanoparticules (amplification du champ électromagnétique ou transfert de charge). Dans le but d'étudier cette éventualité, nous avons préparé des dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n (i.e. cellules solaires sans couche n et sans couche p, respectivement) basées sur de l'a-Si:H et contenant des nanoparticules d'argent positionnées à l'interface TCO-i.



**Figure 5.10** : Densité de courant dans l'obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) de cellules avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules positionnées à l'interface TCO-n.

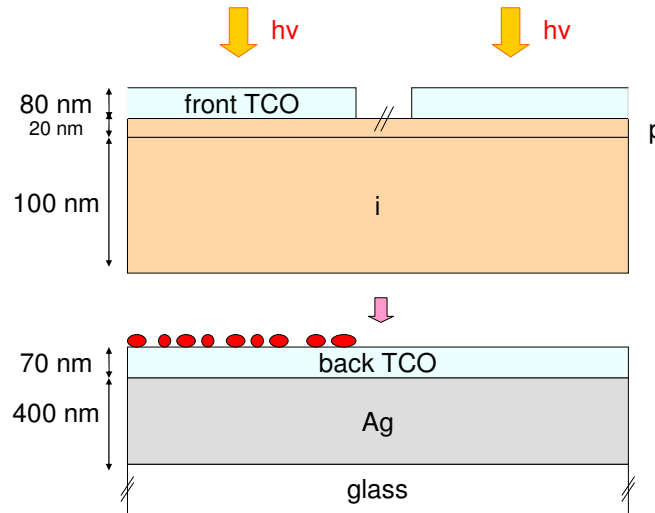
## 5.3 Nanoparticules d'argent intégrées dans des dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n basés sur de l'a-Si:H

### 5.3.1 Dispositifs en configuration i-p d'épaisseur de couche intrinsèque 100 nm

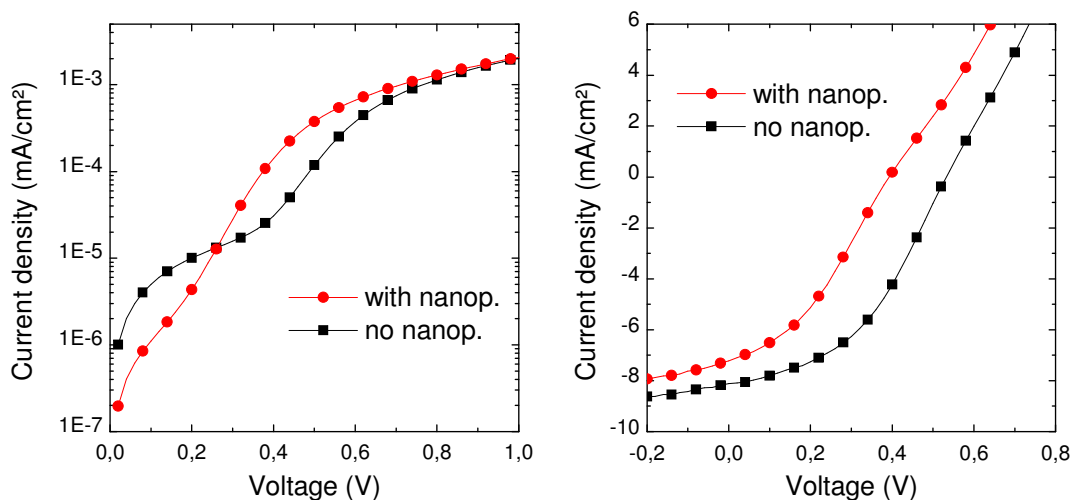
Indépendamment de la configuration des cellules (p-i-n ou n-i-p), aucune amélioration en termes de photocourant n'a été trouvée jusqu'à présent dans le domaine visible pour des cellules basées sur de l'a-Si:H contenant des petites nanoparticules d'argent. Lorsque les nanoparticules interrompent la séquence des couche p, i, n, les cellules présentent une perturbation importante des propriétés électriques. Seulement dans le cas où les nanoparticules sont positionnées à l'interface n-TCO, les performances des cellules ne sont pas altérées. Dans la configuration p-i-n, les nanoparticules déposées à l'interface n-TCO sont recouvertes par la couche de TCO ( $n_{\text{TCO}} \sim 2$ ). Ainsi, la résonance des plasmons localisés apparaît dans le domaine des courtes longueurs d'onde et l'intensité Raman ne présente pas d'amplification en présence de nanoparticules. Dans la configuration n-i-p, les nanoparticules d'argent positionnées à l'interface TCO-n sont incorporées dans une couche a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ). La résonance des LSP apparaît dans le domaine spectral du rouge où une amplification du signal Raman peut être observée (voir section 4.3.3). Des dispositifs en configuration i-p basés sur de l'a-Si:H ont été préparés, i.e cellules solaires sans couche n, avec des nanoparticules de petite taille positionnées à l'interface TCO-i (voir Fig. 5.11). Dans cette configuration, les nanoparticules sont en contact direct avec la couche absorbante. De ce fait, les porteurs de charge peuvent être aisément collectés et ainsi contribuer au photocourant. Le substrat consiste en un réflecteur de type Ag/TCO déposé sur du verre. Les nanoparticules – déposées par évaporation thermique suivie d'un traitement thermique sous vide à 180 °C – ont un diamètre latéral moyen de 25 nm. Les couches i et p en a-Si:H ont une épaisseur de 100 nm et 20 nm, respectivement. Une couche de TCO d'épaisseur 80 nm et une grille en argent (non représentée sur la Fig. 5.11) sont utilisées comme contact avant pour collecter le courant.

La Fig. 5.12 montre les mesures I-V réalisées dans l'obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) de dispositifs photosensibles en configuration i-p co-déposés, avec et sans nanoparticules. Dans l'obscurité, les deux types de cellule présentent un comportement exponentiel. En revanche, le dispositif avec nanoparticules montre un courant dans l'obscurité plus élevé (voir section 5.1.1). Cela témoigne d'une recombinaison accrue des porteurs de charge au sein du dispositif. Les deux types de dispositif présentent des valeurs importantes de résistance de série. Ceci indique une limitation du transport des charges et/ou un problème de contact à l'interface TCO/i. L'absence de couche n conduit à une réduction des performances du dispositif sous illumination (Fig. 5.12, à droite) en comparaison avec les cellules possédant une configuration n-i-p. Un courant  $I_{\text{sc}}$  de 8 mA.cm<sup>-2</sup> environ, un FF de 44 % et une tension  $V_{\text{oc}}$  de 530 mV sont mesurés pour le dispositif sans nanoparticules. Une

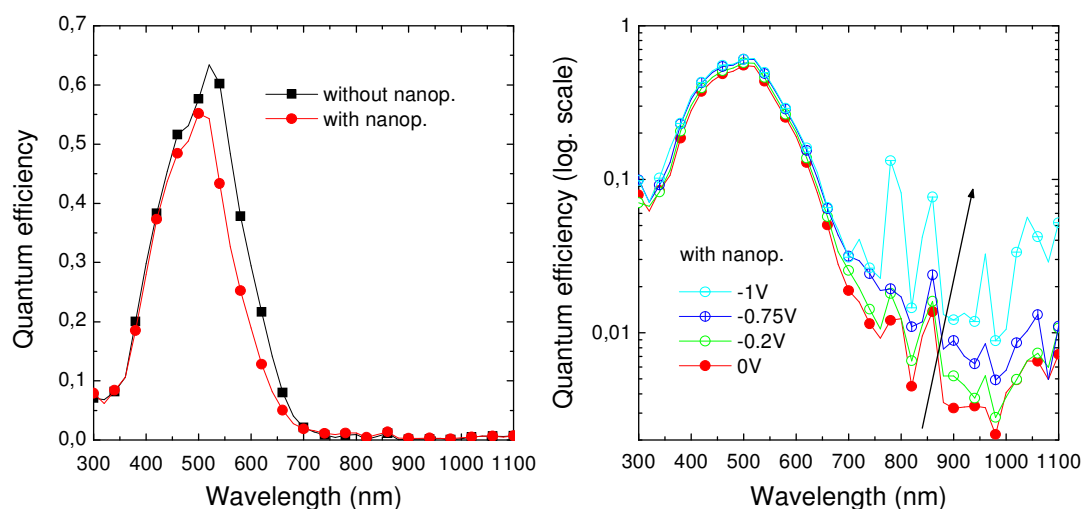
forme en S est observée dans la caractéristique I-V pour des tensions élevées. Elle est corrélée à la forte résistance de série indiquée par la saturation du courant mesuré dans l'obscurité. L'incorporation des nanoparticules résulte en une diminution du photocourant de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  environ et une réduction du FF de 44 % à 40 %. Le Voc est considérablement réduit, de 530 mV à 400 mV. Ceci est causé par l'accroissement du taux de recombinaison suggéré par le courant dans l'obscurité plus élevé en présence de nanoparticules.



**Figure 5.11** : Représentation schématique de dispositifs photosensibles en configuration i-p basés sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent positionnées à l'interface TCO-i.



**Figure 5.12** : Densité de courant dans l'obscurité (à gauche) et sous éclairage (à droite) de dispositifs photosensibles en configuration i-p basés sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface TCO-i.



**Figure 5.13** : (A gauche) Efficacité quantique à 0 V de dispositifs photosensibles en configuration i-p basés sur de l'a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. (A droite) Efficacité quantique sous tensions négatives de dispositifs photosensibles avec nanoparticules. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface TCO-i.

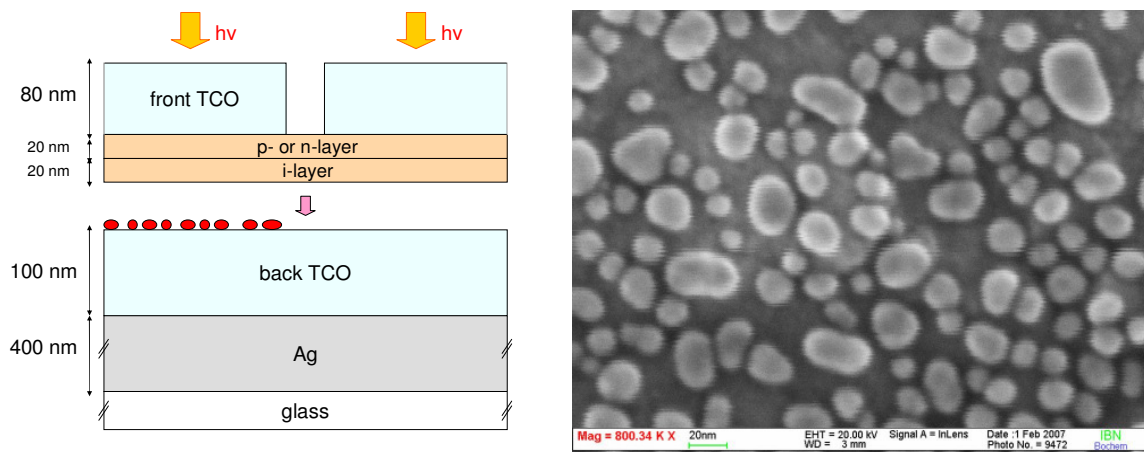
Malgré l'accroissement de l'absorption lumineuse dans le domaine spectral du rouge en présence de nanoparticules, le QE à 0 V ne montre pas d'amélioration (Fig. 5.13, à gauche). Les mesures de QE réalisées sous tension négative – dans le but de faciliter l'extraction des porteurs de charge – ne montrent qu'une augmentation négligeable du photocourant pour des longueurs d'onde élevées (Fig. 5.13, à droite, QE représenté dans une échelle logarithmique). Etant donné l'absence de la couche n, il se peut que le champ électrostatique créé dans la couche i ne soit pas suffisant, notamment au voisinage des nanoparticules, pour extraire les porteurs de charge générés dans leur entourage. Egalement pour une tension de -1 V, aucun accroissement significatif de QE ne peut être observé. Le signal présente un niveau de bruit élevé. Il est donc difficile de conclure si les nanoparticules résultent ou non en une amélioration du photocourant. Dans le but d'augmenter le champ électrostatique existant au sein de la couche i et ainsi améliorer de manière significative la collection des porteurs de charge au voisinage des nanoparticules, nous avons réduit l'épaisseur de la couche i à 20 nm.

### 5.3.2 Dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n d'épaisseur de couche intrinsèque 20 nm

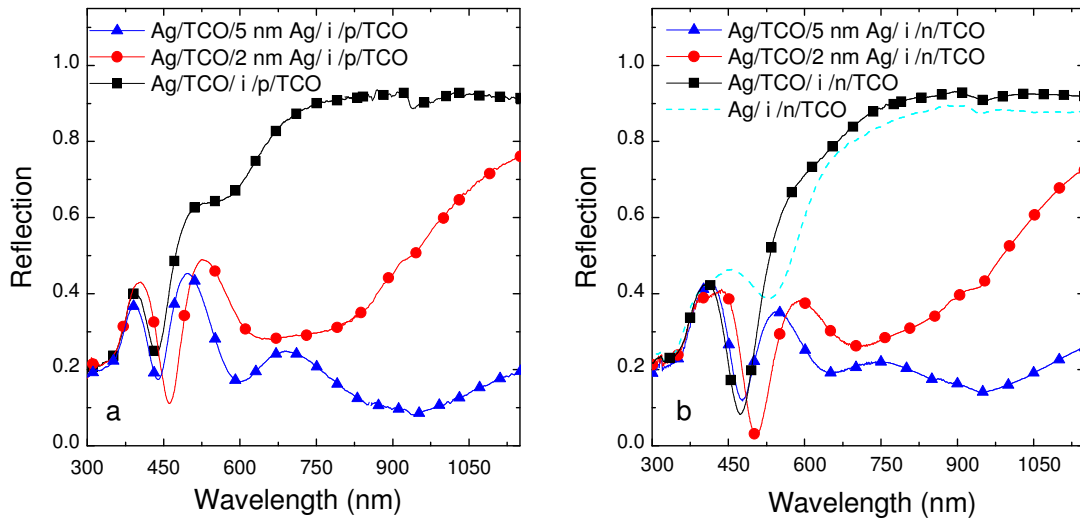
Dans le but d'étudier la contribution locale des nanoparticules métalliques sur le photocourant, des nanoparticules d'argent ont été déposées à l'interface TCO-i de dispositifs

photosensibles ultrafins en configuration i-p et i-n basés sur de l'a-Si:H. Dans cette étude, l'épaisseur de la couche i a été réduite à 20 nm (Fig. 5.14). Un réflecteur de type verre/Ag/TCO a été utilisé dans un premier temps comme contact arrière. Dans cette section, nous avons varié le diamètre moyen des nanoparticules en déposant par évaporation des films d'argent d'épaisseur comprise entre 2 nm et 5 nm.

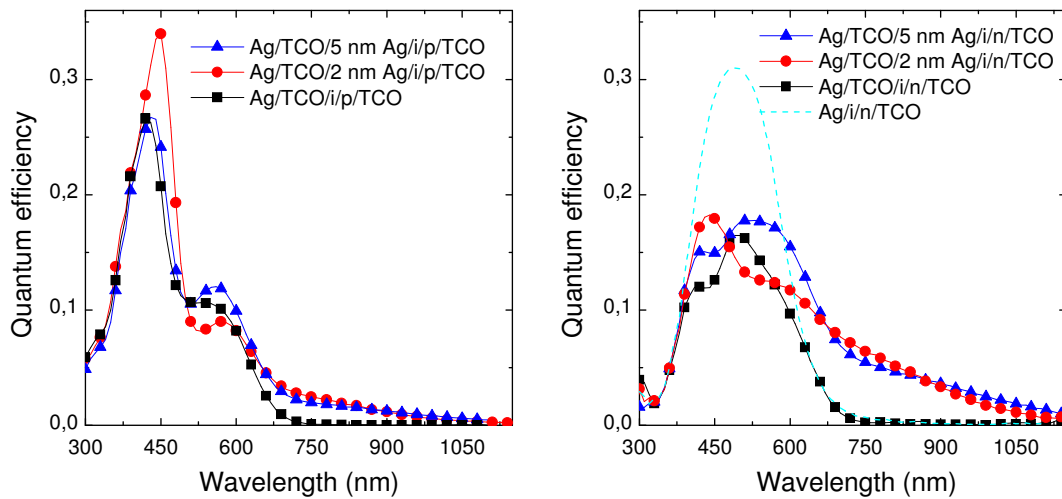
La Fig. 5.15 (à gauche) et la Fig. 5.15 (à droite) montrent la réflexion des cellules i-p et i-n, respectivement, avec et sans nanoparticules d'argent. Indépendamment de la configuration, les cellules avec nanoparticules montrent une réduction importante de la réflexion pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm comparé aux cellules sans nanoparticules, causée par l'absorption lumineuse associée aux plasmons localisés de surface (LSP) des nanoparticules recouvertes par le silicium amorphe. Pour des films d'argent plus épais, le minimum de réflexion se décale vers le rouge. Ceci est attribué au fait que le diamètre moyen des nanoparticules augmente avec l'épaisseur des films d'argent déposés (Kreibig et al., 1995). Nous pouvons remarquer que le minimum de réflexion s'étend sur un large domaine spectral. Ceci peut être expliqué par la diversité des tailles et des formes des nanoparticules obtenues par évaporation (voir Fig. 5.14, à droite). Néanmoins, la présence du réflecteur arrière en argent conduit à des interférences qui masquent le pic de résonance associé aux LSP. Dans le cas d'échantillons de type verre/TCO/Ag-nanoparticules/a-Si:H et verre/a-Si:H/Ag-nanoparticules/a-Si:H (sans miroir d'argent), un pic d'absorption distinct (mais également étendu) a pu être observé dans le domaine spectral du rouge (voir section 4.3.1).



**Figure 5.14 :** (À gauche) Représentation schématique de dispositifs photosensibles ultrafins de type Ag/TCO/i/n/TCO et Ag/TCO/i/p/TCO à base d'a-Si:H. Les nanoparticules d'argent sont positionnées à l'interface TCO-i. (À droite) Image SEM d'un film d'argent d'épaisseur 2 nm évaporé thermiquement sur un substrat de type verre/Ag/TCO après traitement thermique de 90 min à 180 °C.



**Figure 5.15** : Réflexion de dispositifs photosensibles ultrafins basés sur de l'a-Si:H en configuration i-p (à gauche) et i-n (à droite) possédant une couche i d'épaisseur 20 nm, avec et sans nanoparticules. Les nanoparticules sont déposées à l'interface TCO-i par évaporation thermique de films d'argent d'épaisseur 2 nm (cercles) et 5 nm (triangles).

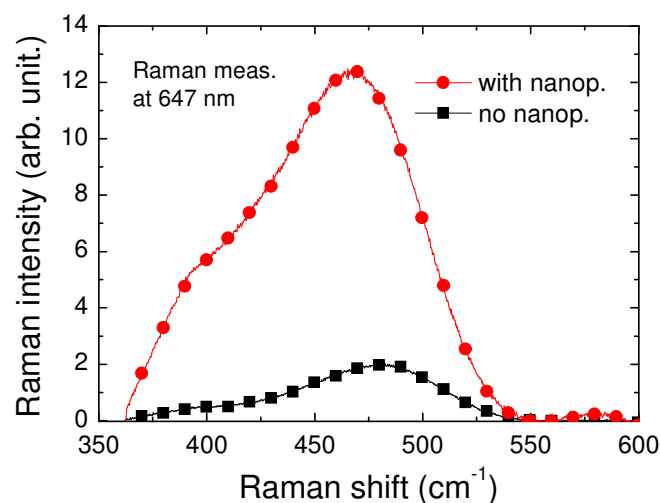


**Figure 5.16** : Efficacité quantique de dispositifs photosensibles basés sur de l'a-Si:H en configuration i-p (à gauche) et i-n (à droite) d'épaisseur de couche i 20 nm, avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules sont déposées à l'interface TCO-i par évaporation thermique d'un film d'argent d'épaisseur 2 nm (cercles) et 5 nm (triangles). Pour comparaison, l'efficacité quantique du dispositif de type verre/Ag-massif/i/n/TCO est également reportée sur le graphe (ligne discontinue).



Les mesures de QE des dispositifs photosensibles en configuration i-p et i-n sont reportées dans les Fig. 5.16 (à gauche) et Fig. 5.16 (à droite), respectivement. Dans le domaine des courtes longueurs d'onde, le comportement de QE est principalement dominé par des interférences. Sans nanoparticules, aucune contribution du photocourant ne peut être observée pour des longueurs d'onde  $\lambda > 750$  nm, ceci étant dû (i) à la très fine épaisseur de la couche i employée et (ii) au faible coefficient d'absorption de l'a-Si:H dans ce domaine de longueurs d'onde. Les dispositifs contenant des nanoparticules d'argent montrent un accroissement du photocourant pour  $\lambda > 600$  nm comparé aux dispositifs sans nanoparticules. De plus, un photocourant est mesuré dans l'infrarouge – domaine spectral où l'absorption lumineuse dans la couche i (en a-Si:H) est normalement négligeable. L'accroissement du photocourant sur un domaine spectral étendu est corrélé au minimum étendu de réflexion trouvé en présence de nanoparticules. En augmentant l'épaisseur du film d'argent de 2 nm à 5 nm, et ainsi le diamètre moyen des nanoparticules formées après traitement thermique, la contribution du photocourant se décale vers des longueurs d'onde légèrement plus élevées. Ceci peut-être relié au décalage du minimum de réflexion trouvé pour des films d'épaisseur croissante. Afin de vérifier l'exactitude des mesures de QE, particulièrement pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm, nous avons mesuré le signal de bruit du système de mesure de l'efficacité quantique. Le QE du dispositif sans nanoparticules est identique au signal de bruit du système de mesure pour  $\lambda > 700$  nm. De ce fait, nous pouvons en déduire que le photocourant mesuré pour  $\lambda > 700$  nm en présence de nanoparticules ne peut être considéré comme un artéfact résultant d'un problème de mesure.

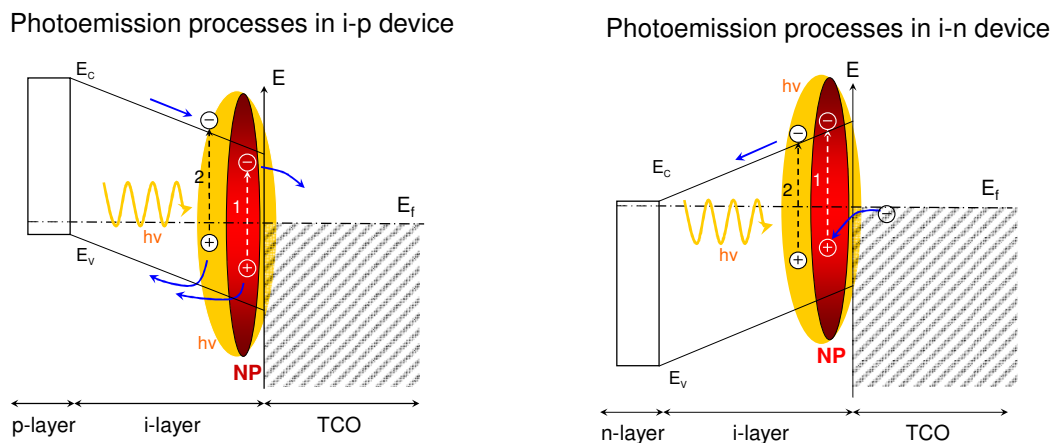
L'intensité Raman – amplifiée par un facteur 6 environ en présence des nanoparticules (Fig. 5.17) – ne montre pas de pic à  $520\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du  $\mu\text{c-Si:H}$  (voir Fig. 3.3). Par conséquent, il est peu probable que la présence des nanoparticules résulte en la cristallisation du silicium amorphe les recouvrant.



**Figure 5.17** : Spectre Raman de dispositifs photosensibles basés sur de l'a-Si:H en configuration i-n avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent.

Récemment, plusieurs auteurs ont rapporté une amélioration de la conversion photovoltaïque de cellules solaires organiques en utilisant les LSP de nanoparticules métalliques (Westphalen et al., 2000; Stenzel et al., 1995; Wen et al., 2000). Une contribution positive des plasmons de surface (SP) sur le photocourant de jonctions Schottky de type semi-conducteur inorganique/métal a également été observée en utilisant la méthode d'atténuation en mode de réflexion totale (Daboo et al., 1991). Deux raisons principales sont trouvées dans la littérature pour expliquer le gain en photocourant : (i) l'accroissement du champ électromagnétique local dans le voisinage des nanoparticules dû aux LSP. (ii) le mécanisme de photoémission d'électrons – excités par la lumière à la résonance associée aux LSP – des nanoparticules vers le milieu environnant (transfert de charge). Lombardi et al. (1986) ainsi que Campion et Kambhampati (1998) ont remarqué que des nanoparticules métalliques en contact avec un matériau organique peuvent être employées comme intermédiaires pour des transferts de charge, permettant à des transitions spectroscopiques apparaissant dans l'UV d'être excitées dans le domaine visible.

Etant donné que l'a-Si:H n'absorbe efficacement la lumière que pour des longueurs d'onde inférieures à 800 nm, le photocourant mesuré dans le domaine spectral de l'infrarouge ne provient certainement pas d'un accroissement de l'absorption lumineuse dans la couche i (en a-Si:H) du dispositif photosensible. Un mécanisme de photoémission, induit par les LSP, d'états localisés à l'intérieur des nanoparticules ou d'états localisés dans leur voisinage est certainement à l'origine de l'amélioration de QE observée dans l'infrarouge. Un modèle schématique décrivant certains des processus possibles dans ce transfert de charge dans le cas de la configuration i-p et i-n est montré en Fig. 5.18.



**Figure 5.18** : Illustration des processus de photoémission présumés existant dans le cas du dispositif photosensible en configuration i-p (à gauche) et i-n (à droite). Le mécanisme de photoexcitation, amplifié à la résonance des LSP, à partir d'états localisés à l'intérieur (1) et à l'extérieur (2) de la nanoparticule, la séparation des charges générées et le transport des charges apparaissent sur l'illustration.

Pour les deux configurations, un accroissement du champ électromagnétique à l'intérieur et dans le proche voisinage des nanoparticules est escompté à la résonance LSP (voir équation 1.6), conduisant à l'excitation d'électrons dans les nanoparticules ou dans les défauts de la couche amorphe recouvrant les nanoparticules. Dans la configuration i-p (Fig. 5.18, à gauche), les électrons des nanoparticules (mécanisme 1) ayant une énergie excitatrice suffisante pour atteindre le niveau de Fermi du TCO vont pouvoir migrer vers le contact arrière. Les électrons émis à partir de défauts présents dans le voisinage des nanoparticules (mécanisme 2) nécessitent une énergie plus importante pour atteindre la bande de conduction avant de pouvoir gagner le contact arrière. Les trous résultant de ces mécanismes requièrent une énergie suffisante pour pouvoir atteindre la bande de valence et être entraînés vers la jonction p. Dans la configuration i-n, les électrons possédant une énergie suffisante vont être transférés dans la bande de conduction de l'a-Si:H. Ils vont ensuite être accélérés dans la couche i par le biais du champ électrostatique y régnant et vont pouvoir gagner la jonction n. Les places vacantes laissées après photoexcitation des électrons vont être remplies par les électrons provenant du contact arrière du dispositif.

Le gain en photocourant observé en présence des nanoparticules est plus important dans le cas de la configuration i-n que dans celui de la configuration i-p. Les mesures de QE sous tensions négatives – réalisées pour améliorer l'extraction et la collection des porteurs de charge – sont similaires à celles exécutées à 0 V. Le photocourant plus élevé trouvé pour la configuration i-n ne peut donc pas être expliqué par de meilleures propriétés électriques seulement. Le photocourant plus important mesuré dans le cas de la configuration i-n est probablement dû à la mobilité plus élevée des charges impliquées dans le transport (i.e. les électrons) en comparaison avec le dispositif en configuration i-p (où le photocourant est basé sur un transport des trous au travers de la couche i vers la couche p). Le processus existant dans la configuration i-n est également certainement plus efficace en termes de génération et séparation des porteurs de charge que celui mis en jeu dans la configuration i-p.

Pour vérifier si le gain en photocourant est effectivement causé par l'accroissement de l'absorption lumineuse dans les nanoparticules associée à la résonance des LSP, un système de type verre/Ag-massif/i/n/TCO a été préparé. La couche d'argent consiste en un film épais de 700 nm déposé par évaporation thermique. Dans le domaine des longueurs d'onde élevées, la réflexion du système verre/Ag/i/n/TCO est légèrement réduite comparé à celle du système verre/Ag/TCO/i/n/TCO (Fig. 5.15, à droite, lignes discontinues). Ceci est probablement dû aux pertes optiques dans l'argent (Springer et al., 2004). Le QE de ce système présente un signal élevé dans le domaine des courtes longueurs d'onde. En revanche, aucun photocourant n'est généré pour des longueurs d'onde supérieures à 800 nm (Fig. 5.16, à droite, lignes discontinues). Nous pouvons en déduire que le gain de QE trouvé pour  $\lambda > 800$  nm est certainement causé par la résonance de l'absorption associée aux LSP des nanoparticules.

Malgré l'augmentation du photocourant obtenu pour les dispositifs avec nanoparticules, le QE ne traduit pas la forte absorption lumineuse observée pour  $\lambda > 800$  nm. Des pertes optiques dans les nanoparticules d'argent et/ou la recombinaison des porteurs de charge à la surface du

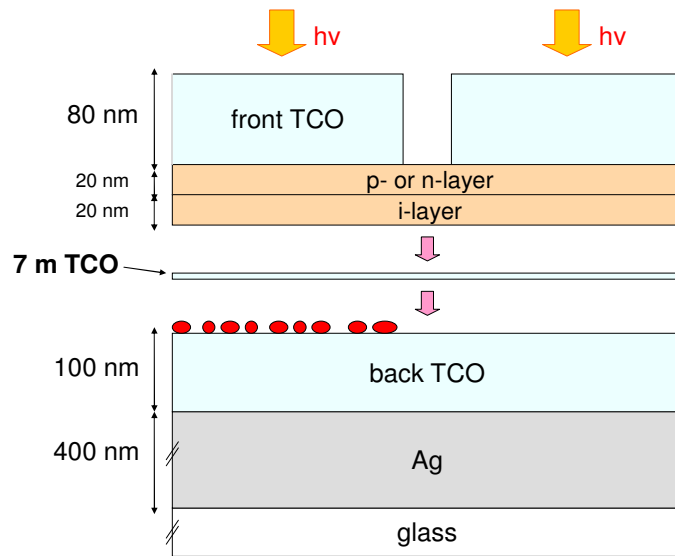
métal en sont vraisemblablement la cause. Seul dans le cas où les nanoparticules sont en contact direct avec la couche *i*, une contribution bénéfique sur le photocourant peut être observée. En effet, une augmentation du photocourant dans l'infrarouge a également été mesurée pour des dispositifs photosensibles ultrafins basés sur de l'a-Si:H en configuration p-i-n contenant des nanoparticules d'argent localisées dans la couche *i*. Néanmoins, le photocourant reste négligeable dans l'infrarouge pour des dispositifs photosensibles ultrafins en configuration p-i-n lorsque les nanoparticules sont situées à l'interface TCO-n. Dans ce cas, il se peut que les porteurs de charge résultant de l'effet des LSP recombinent directement dans les nanoparticules ou dans la couche *n* (riche en défauts), ceci étant attribué à l'absence de champ électrostatique requis pour l'extraction et la collection des porteurs de charge.

### 5.3.3 Nanoparticules d'argent incorporées dans la couche de TCO

Dans la section précédente, nous avons montré que lorsque des nanoparticules d'argent de petite taille sont intégrées à l'interface TCO-*i* de dispositifs photosensibles basés sur de l'a-Si:H d'épaisseur de couche *i* 20 nm, un accroissement du photocourant dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge est obtenu. Nous avons attribué cette augmentation à un phénomène de photoémission des nanoparticules ou d'états localisés dans leur voisinage. Le mécanisme de photoémission serait favorisé par l'accroissement de l'absorption lumineuse au sein des nanoparticules (mécanisme 1) ou dans leur milieu avoisinant (mécanisme 2) causé par les LSP. A ce stade, la contribution des deux mécanismes au gain en photocourant observé dans le domaine spectral du rouge n'a pas pu être distinguée.

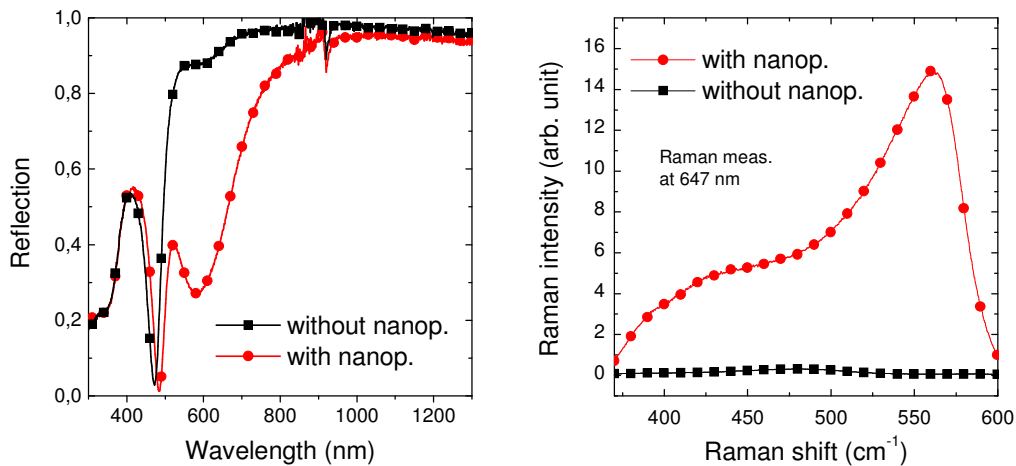
Dans le domaine du rouge – domaine spectral où apparaît la résonance LSP – le coefficient d'absorption de l'a-Si:H est relativement faible (voir Fig. 2.3). Dans le but de décaler la résonance LSP vers les longueurs d'onde plus courtes (i.e. où le coefficient d'absorption de l'a-Si:H est plus important), les nanoparticules ont été recouvertes d'une fine couche de TCO d'épaisseur comprise entre 5 et 10 nm. Une représentation schématique d'un dispositif photosensible basé sur de l'a-Si:H en configuration i-n possédant une couche *i* d'épaisseur 20 nm contenant des nanoparticules incorporées dans le TCO est montrée en Fig. 5.19. L'indice de réfraction  $n$  du TCO ( $n_{\text{ZnO}} \sim 2$ ) est plus petit que celui de l'a-Si:H ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ). Par conséquent, selon l'équation 1.8, la résonance LSP peut être décalée vers le bleu. En outre, lorsque les nanoparticules sont incorporées dans la couche de TCO, les porteurs de charge résultant de la photoémission recombinent certainement directement dans les nanoparticules, à leur surface ou dans le TCO étant donné l'absence de champ électrostatique requis pour l'extraction des porteurs de charge. Incorporer les nanoparticules dans la couche transparente de TCO permet ainsi (i) d'éliminer la contribution au photocourant du mécanisme de transfert de charges et (ii) de ne considérer seulement que l'effet d'amplification du champ électromagnétique dans le voisinage des nanoparticules. La couche de TCO a été choisie la plus fine possible de manière à ce que (i) le champ électromagnétique local résultant de l'effet

des nanoparticules puisse atteindre la couche i et que (ii) les pertes optiques dans le TCO soient réduites.



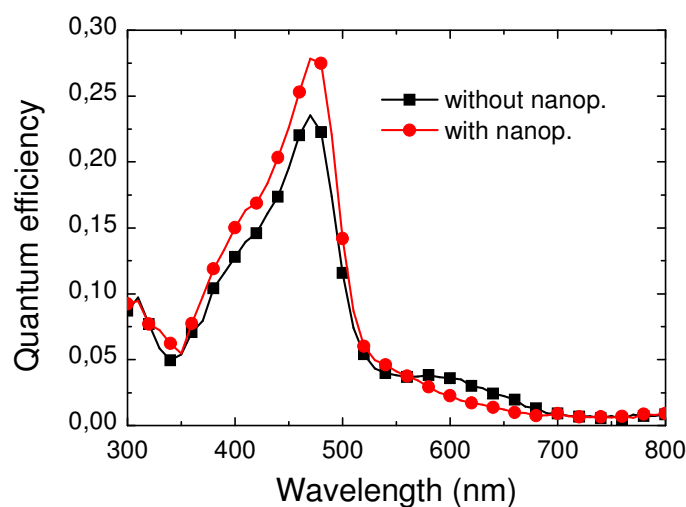
**Figure 5.19** : Représentation schématique de dispositifs photosensibles basés sur de l'a-Si:H en configuration verre/Ag/TCO/i/n/TCO possédant une couche i d'épaisseur 20 nm. Les nanoparticules d'argent sont incorporées dans le TCO.

La réflexion des dispositifs photosensibles avec nanoparticules (Fig. 5.20, à gauche, pour une épaisseur de film d'argent de 3 nm) montre un minimum distinct à 600 nm, dû aux plasmons localisés de surface. Nous pouvons clairement remarquer au travers des mesures que la position du pic associé aux LSP est décalée vers le bleu en comparaison du cas où les nanoparticules sont en contact direct avec l'a-Si:H. De plus, l'extremum apparaissant dans le spectre de réflexion est plus étroit que dans le cas précédent. Pour le dispositif sans nanoparticules, le spectre Raman présente un maximum étendu centré à  $480\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'a-Si:H (Fig. 5.20, à droite). En revanche, le spectre Raman trouvé pour le dispositif avec nanoparticules ne correspond pas à celui de l'a-Si:H. Un pic à  $560\text{ cm}^{-1}$  est observé. Tzolov et al. (2000) ont reporté une bande de forte amplitude dans les spectres Raman de films de ZnO:Al à  $570\text{ cm}^{-1}$  environ. Comme montré plus haut, l'incorporation de nanoparticules d'argent dans l'a-Si:H résulte dans certains cas en un décalage du maximum de l'intensité Raman d'une valeur de  $15\text{ cm}^{-1}$  vers des nombres d'onde plus petits (voir Fig. 4.18, à gauche). Il est par conséquent possible que le pic observé à  $560\text{ cm}^{-1}$  résulte de l'amplification du signal Raman du TCO, due (i) à un transfert de charge entre les nanoparticules et le TCO (voir section 3.5.2) et/ou (ii) à un accroissement du champ électromagnétique dans le voisinage des nanoparticules.



**Figure 5.20** : Réflexion (à gauche) et spectre Raman (à droite) de dispositifs basés sur de l'a-Si:H en configuration i-n avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent.

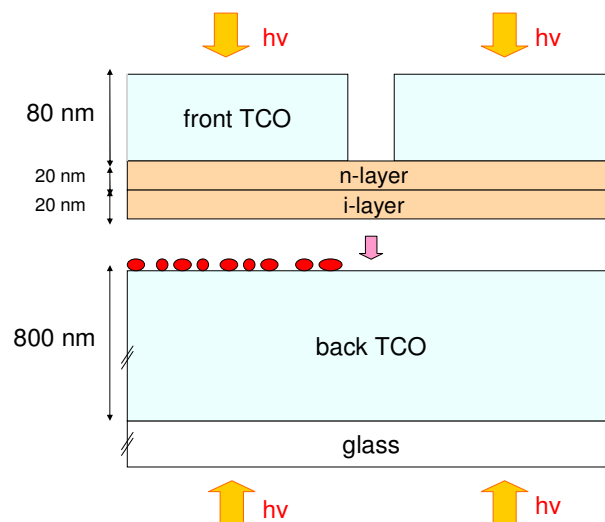
Les mesures de QE des dispositifs avec nanoparticules présentent un photocourant plus élevé entre 300 nm et 550 nm (Fig. 5.21). Etant donné que les spectres d'absorption des dispositifs avec et sans nanoparticules sont similaires dans le domaine des courtes longueurs d'onde (Fig. 5.20, à gauche), l'accroissement de QE dans le bleu est probablement attribué à l'amélioration des propriétés électriques en présence des nanoparticules. En revanche, un QE plus faible est trouvé pour des longueurs d'onde supérieures à 550 nm. Dû au fait que les cellules avec nanoparticules présentent une absorption accrue à 600 nm accompagnée par un signal Raman élevé attribué au ZnO, l'amplification du champ électromagnétique associée aux LSP reste probablement principalement confinée dans la couche de TCO (et dans les nanoparticules).



**Figure 5.21** : QE de dispositifs photosensibles en configuration i-n avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules. Les nanoparticules sont incorporées dans la couche de TCO.

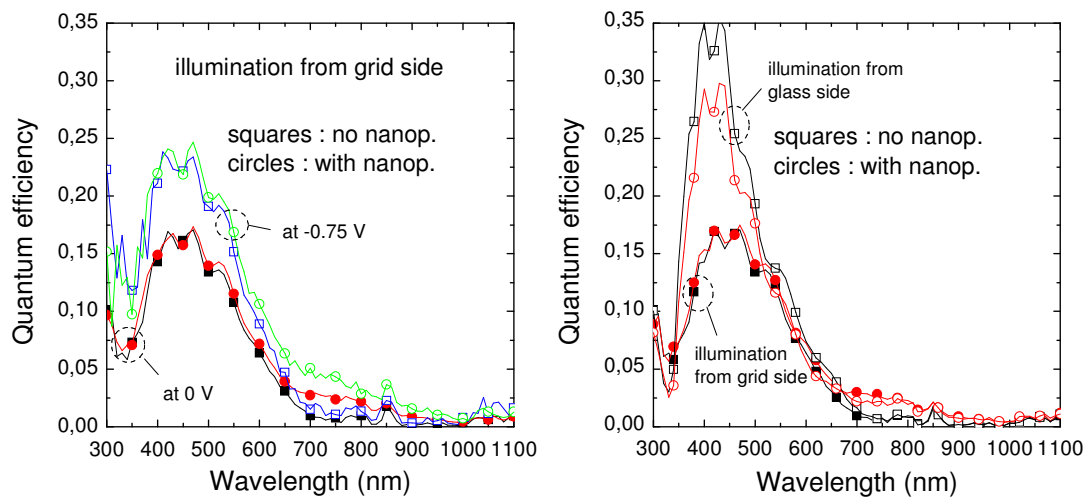
### 5.3.4 Excitation LSP avec éclairage des deux côtés du dispositif photosensible

Comme montré dans la section 4.3, les systèmes de type verre/TCO/Ag-nanoparticules/a-Si:H et verre/a-Si:H/Ag-nanoparticules/a-Si:H présentent une résonance dans l'absorption lumineuse accompagnée par une amplification importante du signal Raman de l'a-Si:H dans le rouge, due aux LSP. Ceci est indépendant du côté par lequel la lumière pénètre dans le système. Dans cette section, nous avons étudié les propriétés optoélectroniques de systèmes photosensibles transparents de type verre/TCO/i-n/TCO contenant des nanoparticules d'argent intégrées à l'interface TCO-i, comme présentées en Fig. 5.22. La lumière pénètre alternativement par l'un ou l'autre côté du dispositif photosensible. Pour une illumination du côté de la grille en argent (non représentée sur la Fig. 5.22), des valeurs identiques de QE (à 0 V) sont trouvées pour les dispositifs avec et sans nanoparticules dans le domaine des courtes longueurs d'onde (Fig. 5.23, à gauche). Pour  $\lambda > 650$  nm, le dispositif avec nanoparticules présente un accroissement du photocourant comparé au dispositif sans nanoparticules. Appliquer une tension négative conduit à une augmentation du photocourant du dispositif contenant les nanoparticules sur l'ensemble du domaine spectral (Fig. 5.23, à gauche, à -0.75 V). Pour des tensions inférieures à -0.5 V, une saturation du photocourant est observée pour les deux types de cellule. La génération des porteurs de charge résultant des LSP des nanoparticules d'argent dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge est probablement limitée par l'efficacité du mécanisme de transfert de charge. La recombinaison des porteurs de charge à la surface métallique des nanoparticules et des pertes optiques contribuent également certainement à la limitation du photocourant.



**Figure 5.22** : Représentation schématique de dispositifs photosensibles transparents basés sur de l'a-Si:H en configuration i-n avec et sans nanoparticules localisées à l'interface TCO-i. Les dispositifs réalisés peuvent être illuminés des deux côtés, permettant de déterminer l'influence de la direction de croissance des nanoparticules sur les propriétés optoélectroniques.

Lorsque la lumière pénètre par le substrat de verre, un photocourant plus faible est mesuré pour le dispositif avec nanoparticules dans le domaine des courtes longueurs d'onde (Fig. 5.23, à droite). Même si la résonance des LSP apparaît principalement dans le rouge et l'infrarouge, les nanoparticules absorbent une partie de la lumière avant qu'elle n'atteigne la couche active du dispositif. Néanmoins, il apparaît clairement que l'intégration des nanoparticules conduit également à une amélioration du photocourant dans le domaine spectral de l'infrarouge pour un éclairage par le substrat de verre. Par conséquent, nous pouvons conclure que les LSP peuvent être excités indépendamment de la direction de croissance des particules (i.e. indépendamment du côté par lequel pénètre la lumière) et le mécanisme de photoémission peut être activé résultant en un gain en photocourant.



**Figure 5.23 :** (A gauche) Efficacité quantique à 0 V et à -0.75 V du dispositif photosensible transparent avec et sans nanoparticules d'argent pour un éclairage par la grille métallique (à gauche). (A droite) Efficacité quantique à 0 V pour un éclairage par la grille (symboles pleins) et pour un éclairage par le substrat de verre (symboles vides).

## 5.4 Résumé

Des nanoparticules d'argent de diamètre moyen inférieur à 50 nm déposées par évaporation thermique au sein de cellules solaires basées sur de l'a-Si:H conduisent à un accroissement significatif de l'absorption lumineuse dans les domaines du rouge et de l'infrarouge, dû aux plasmons localisés de surface (LSP) des nanoparticules. Les mesures de l'intensité Raman effectuées à 647 nm montrent dans la plupart des cas une amplification du signal Raman pour des échantillons basés sur de l'a-Si:H avec nanoparticules comparé à des



échantillons sans nanoparticules. Lorsque les nanoparticules sont incorporées au sein de la séquence des couche p, i, n de cellules solaires en configuration p-i-n ou n-i-p, une altération importante des propriétés électriques est observée. Seulement dans le cas où les nanoparticules sont intégrées à l'interface TCO-n (ou TCO-p), les cellules ne montrent pas de perturbation significative. Néanmoins, dans ces conditions, les porteurs de charge résultant de l'effet des nanoparticules recombinent vraisemblablement directement dans la couche dopée, riche en défauts. Pour des dispositifs en configuration i-p et i-n d'épaisseur de couche intrinsèque 20 nm et contenant des nanoparticules d'argent incorporées à l'interface TCO-i, un gain en photocourant est observé dans le rouge et l'infrarouge. Ce gain est attribué à un mécanisme de photoémission, favorisé par l'accroissement de l'absorption lumineuse dans les particules (mécanisme 1) ou dans leur voisinage (mécanisme 2) à la résonance des LSP. Notre étude n'a pas permis de distinguer la contribution des mécanismes au gain en photocourant. Il est nécessaire de poursuivre nos recherches pour (i) mieux comprendre les mécanismes photoélectroniques des processus mis en jeu et (ii) comprendre l'origine de la limitation de la génération des porteurs de charge.

## Références

Campion A. and Kambhampati P., "Surface-enhanced Raman scattering", *Chemical Society Reviews*, vol. 27 (1998) 241-250.

Daboo C., Baird M.J., Hughes H. P., Apsley N., Emeny M.T., "Improved surface plasmon enhanced photodetection at an Au-GaAs Schottky junction using a novel molecular beam epitaxy grown Otto coupling structure", *Thin Solid Films*, vol. 201 (1991) 9-27.

Kreibig U. and Vollmer M., "Optical properties of metal clusters", Springer, Berlin (1995).

Lombardi J.R., Birke R.L., Lu T., Xu J., "Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions", *J. of Chemical Physics*, vol. 84 (1986) 4174-4180.

Springer J., Poruba A., Müllerova L., Vanecek M., Kluth O., Rech B., "Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells", *J. Applied Physics*, vol. 95 (2004) 1427-1429.

Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., von Borczyskowski C., "Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37 (1995) 337-348.

Tzolov M., Tzenov N., Dimova-Malinovska D., Kalitzova M., Pizzuto C., Vitali G., Zollo G., Ivanov I., “Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 379 (2000) 28-36.

Wen C., Ishikawa K., Kishima M., Yamada K., “Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, (2000) 339-351.

Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Lüth H., Meissner D., “Metal cluster enhanced organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61 (2000) 97-105.



# Chapitre 6

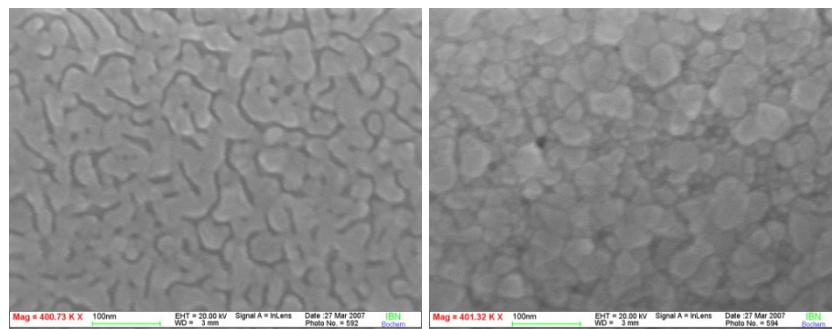
## Nanoparticules d'argent de diamètre supérieur à 50 nm

*La section efficace de diffusion d'une nanoparticule augmente rapidement avec son diamètre (voir équation 1.11a). De nombreux auteurs ont utilisé cette propriété pour accroître l'absorption de la lumière dans des cellules solaires monocristallines ou des cellules solaires à couches minces. Dans la plupart des cas, des nanoparticules métalliques ayant un diamètre supérieur à 50 nm sont déposées sur la partie supérieure des cellules pour améliorer la pénétration et la diffusion de la lumière dans la cellule. Dans le chapitre 6, nous présentons un concept dans lequel des nanoparticules d'argent, de taille supérieure à 50 nm, sont introduites dans la partie inférieure de cellules solaires en configuration n-i-p. Les nanoparticules, déposées sur le contact arrière de la cellule, sont produites par évaporation thermique d'un film mince d'argent suivie d'un traitement thermique sous vide à une température de 180 °C. Les propriétés structurales et optiques des réflecteurs avec nanoparticules sont présentées. Les mesures de réflexion de ces réflecteurs montrent une forte diffusion de la lumière. La contribution positive de ces réflecteurs sur l'absorption lumineuse est démontrée ici au travers de mesures optiques et électriques réalisées sur des cellules solaires en silicium amorphe et microcristallin.*

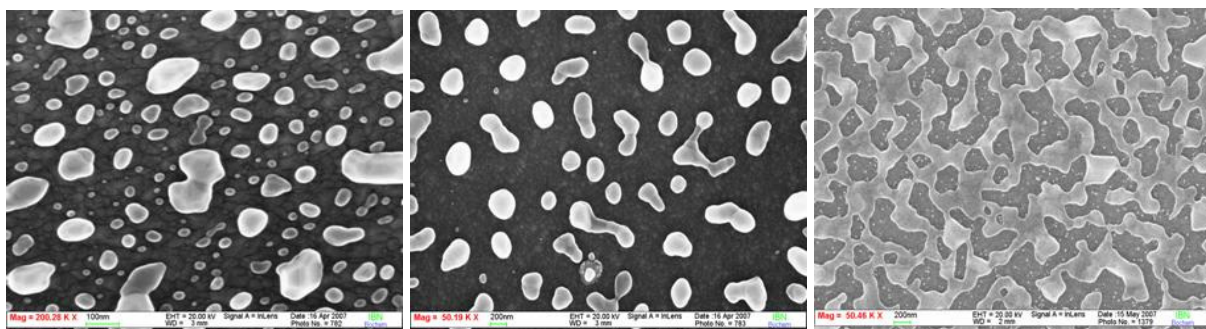
### 6.1 Préparation de nanoparticules de grande taille sur un substrat de type verre/Ag/TCO

Les nanoparticules ont été préparées en appliquant la même technique que celle utilisée pour obtenir des nanoparticules de petite taille (< 50 nm), i.e. en appliquant la technique d'évaporation thermique des couches d'argent suivie d'un traitement thermique sous vide à une température de 180 °C. L'épaisseur des couches d'argent a été variée entre 10 nm et 35 nm. Le substrat utilisé dans cette étude correspond au réflecteur utilisé dans les cellules solaires en configuration n-i-p : un substrat de type verre/Ag-massif/TCO. Pour une épaisseur de film d'argent de 10 nm, une structure constituée de particules connectées les unes aux autres – décrite comme continuum de percolation – est observée avant recuit (Fig. 6.1, à

gauche). Pour des épaisseurs d'argent plus importantes, les interstices entre les particules d'argent deviennent plus petits. Pour une épaisseur de couche d'argent de 20 nm, les interstices disparaissent et une surface d'argent continue et homogène est observée avant traitement thermique (Fig. 6.1, à droite). Chauffer sous vide le système substrat/film d'argent à une température de 180 °C durant quelques minutes permet d'obtenir des changements significatifs de la structure du film métallique. Etant donné que les échantillons ont été normalement chauffés dans un système de dépôt de type PECVD en raison de la qualité du vide obtenu ( $< 1e^{-5}$  mBar), le traitement thermique a été effectué durant la nuit (i.e. durant plusieurs heures). Pour des films d'argent d'épaisseur 10 nm et 20 nm, le traitement thermique conduit à la formation de particules séparées les unes des autres ayant un diamètre moyen de 100 nm (Fig. 6.2, à gauche) et 300 nm (Fig. 6.2, au centre), respectivement. Une large distribution de tailles (de 20 nm à 250 nm) est observée dans le cas du film d'argent d'épaisseur 10 nm. Le film métallique d'épaisseur 20 nm montre une distribution de tailles plus homogène. Pour des films d'argent plus épais, le traitement thermique mène à une modification de la morphologie du film. Avant recuit, la surface est continue et homogène. Après recuit, la topologie de surface présente une structure proche du continuum de percolation (Fig. 6.2, à droite, dans le cas d'un film d'argent d'épaisseur 35 nm). Pour une durée de traitement thermique plus longue et une température plus élevée, la topologie de surface demeure inchangée.



**Figure 6.1 :** Images SEM d'un film d'argent d'épaisseur 10 nm (à gauche) et 20 nm (à droite) déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant traitement thermique.



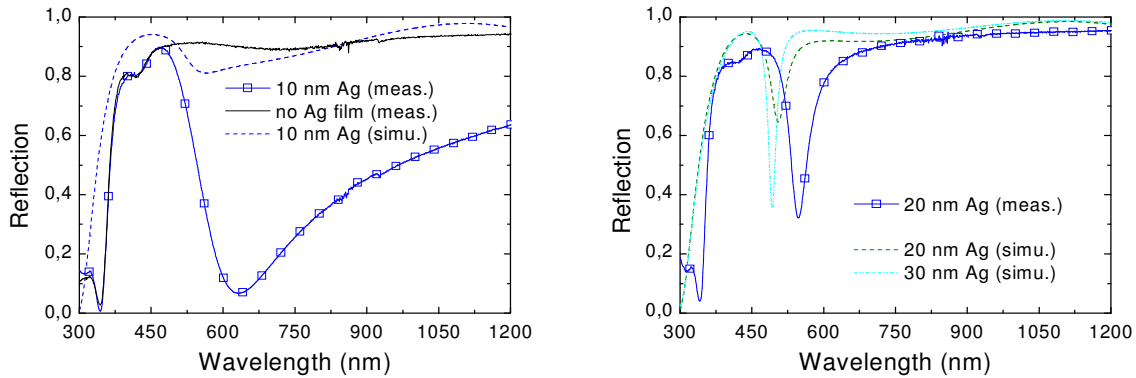
**Figure 6.2 :** Images SEM d'un film d'argent d'épaisseur 10 nm (à gauche), 20 nm (au centre) et 35 nm (à droite) déposé sur un substrat de type verre/Ag/TCO après traitement thermique de 90 min à 180 °C. Différentes échelles sont utilisées pour les images.

## 6.2 Caractérisation optique de nanoparticules de diamètre supérieur à 50 nm déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO

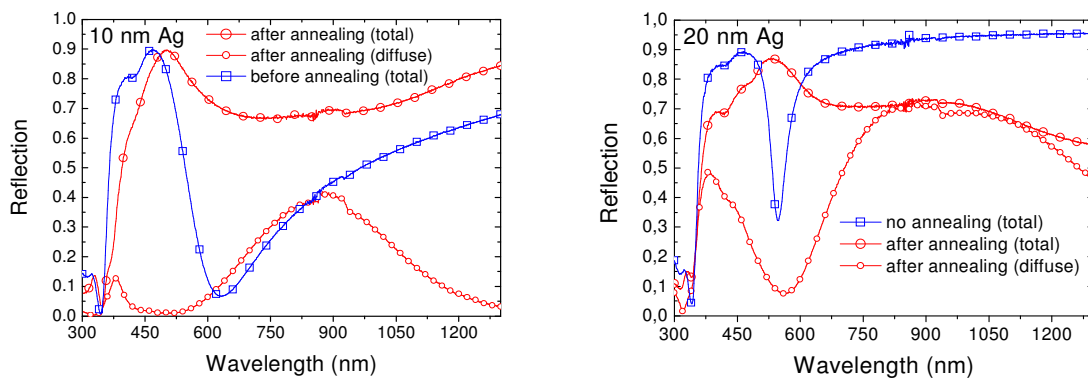
La Fig. 6.3 montre des mesures de réflexion du système verre/Ag/TCO recouvert d'un film mince d'argent d'épaisseur 10 nm (à gauche) et 20 nm (à droite) avant recuit. La courbe de réflexion du réflecteur verre/Ag/TCO sans couche mince d'argent est reportée dans le graphique en tant que référence (Fig. 6.3, à gauche, ligne noire continue). Entre 450 nm et 1300 nm, le substrat sans nanoparticules présente une réflexion élevée. Pour des longueurs d'onde plus petites, une réduction importante de la réflexion est observée, due à l'absorption lumineuse de la couche de TCO et du miroir d'argent. Deux minima apparaissent à 340 nm et 420 nm, attribués aux résonnances de plasmons de volume et plasmons de surface de l'argent recouvert par le TCO (Springer et al., 2004). Le réflecteur recouvert par la couche d'argent d'épaisseur 10 nm montre un minimum de réflexion à environ 650 nm s'étendant dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge (Fig. 6.3, à gauche, carrés). Le réflecteur recouvert par le film d'argent de 20 nm présente une réflexion quasiment identique à celle du réflecteur sans film d'argent (référence). Seul un minimum distinct et localisé à environ 550 nm est observé (Fig. 6.3, à droite, carrés).

Afin de comprendre l'origine des minima de réflexion, des simulations de la réponse optique du système verre/Ag/TCO/Ag ont été réalisées, en utilisant comme constante optique pour le film d'argent la constante optique de l'argent massif. Pour le film d'argent d'épaisseur 10 nm, les résultats de la simulation et les mesures de réflexion diffèrent de manière significative (Fig. 6.3, à gauche, comparaison des traits discontinus et des carrés). Avant recuit, le film d'argent déposé sur le substrat montre en effet un continuum de percolation (des particules connectées les unes aux autres) alors qu'un matériau idéal (propriétés optiques de l'argent massif, surface homogène et continue) est utilisé dans la simulation pour représenter le film d'argent. La simulation du système verre/Ag/TCO recouvert par un film d'argent d'épaisseur 20 nm, représenté par de l'argent massif, constitue une meilleure approximation des valeurs expérimentales (Fig. 6.3, à droite, comparaison des traits discontinus et des carrés). En effet, la simulation montre un minimum distinct et localisé. Cependant la position de ce minimum (à 500 nm) et son amplitude (0.65) diffèrent de celles de la courbe de réflexion expérimentale. En augmentant l'épaisseur de la couche du film d'argent dans la simulation, le minimum de réflexion apparaît à des longueurs d'onde plus petites et devient plus étroit. Ce comportement est révélé par la simulation du système verre/Ag/TCO/film-d'argent, dans le cas d'un film d'argent de 30 nm (Fig. 6.3, à droite, ligne pointillée). En réduisant l'épaisseur de la couche de TCO de quelques nanomètres seulement, le minimum se décale également vers le bleu (résultat non présenté). La position du minimum observé à 550 nm dépend fortement de l'épaisseur de la couche de TCO. Ceci indique que le minimum de réflexion résulte d'un phénomène d'interférences. La différence obtenue entre les mesures théoriques et expérimentales provient certainement du décalage entre les épaisseurs simulées et les

épaisseurs réelles des couches de TCO et d'argent. En outre, les plasmons de surface ne sont pas considérés dans la simulation. Le minimum de réflexion à 550 nm ne peut donc pas être expliqué par un phénomène d'absorption lumineuse de l'argent associé à des plasmons de surface.



**Figure 6.3** : Réflexions expérimentale et théorique de films d'argent d'épaisseur 10 nm (à gauche) et 20 nm (à droite) déposés sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant traitement thermique. La ligne noire continue (à gauche) représente la réflexion du système verre/Ag/TCO seul, i.e. sans le film d'argent.



**Figure 6.4** : Réflexions diffuse et totale de films d'argent d'épaisseur 10 nm (à gauche) et 20 nm (à droite) déposés sur un substrat de type verre/Ag/TCO avant (carrés) et après (cercles) traitement thermique.

Après traitement thermique à 180 °C, les minima distincts de réflexion totale des réflecteurs recouverts par une couche mince d'argent ne sont plus observés (Fig. 6.4). Deux maxima de réflexion diffuse sont trouvés à 400 nm et 900 nm (Fig. 6.4, petits cercles), provenant de la diffusion lumineuse à la surface des nanoparticules formées. Lorsqu'une couche de TCO plus fine est utilisée, un décalage du minimum de réflexion diffuse vers des longueurs d'onde plus courtes est observé (résultat non présenté). Etant donné que la position du minimum est quasiment indépendante de la taille des nanoparticules (obtenues pour différentes épaisseurs

de film d'argent) et dépend fortement de l'épaisseur de la couche de TCO, le minimum de réflexion diffuse est certainement causé par des interférences. Des pertes optiques, indiquées par une réduction de la réflexion totale des substrats recouverts par les nanoparticules (Fig. 6.4, grands cercles) peuvent être attribuées à (i) un confinement de la lumière dans la couche de TCO dû à l'augmentation de la diffusion lumineuse et (ii) une absorption de la lumière par les nanoparticules elles-mêmes.

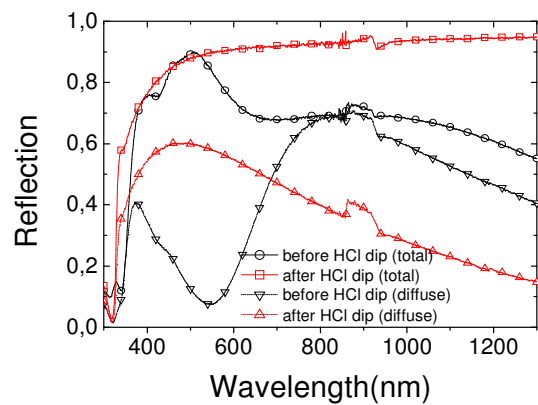
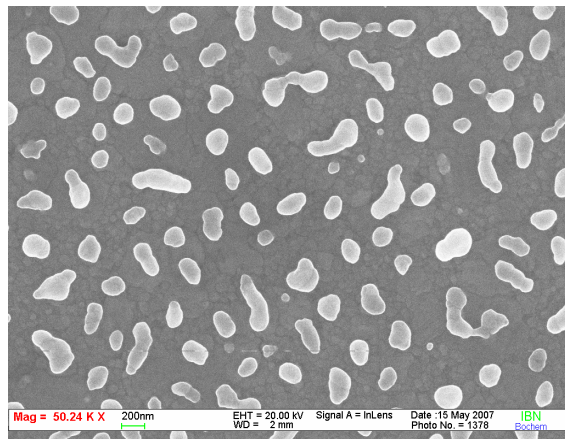
Par gravure chimique à l'aide d'une solution de HCl, il est possible d'éliminer la couche de TCO du système verre/Ag/TCO/nanoparticules aux zones non recouvertes par les nanoparticules d'argent, comme le montrent l'image SEM et les mesures de réflexion (Fig. 6.5, à gauche et à droite, respectivement). Les nanoparticules agissent certainement en tant que masques pour la gravure du TCO à l'acide. Etant donné que le diamètre moyen des nanoparticules peut être modifié aisément sur une large gamme, cette approche peut se montrer utile pour d'autres applications. Après élimination de la couche de TCO, les deux maxima de réflexion diffuse disparaissent. Un seul pic à 500 nm, s'étendant sur l'ensemble du spectre, est observé (Fig. 6.5, à droite). De plus, l'amplitude de la réflexion diffuse décroît après la gravure chimique du TCO. En éliminant le TCO ( $n_{\text{TCO}} \sim 2$ ) entre les nanoparticules, la longueur effective du trajet optique parcourue par la lumière réfléchie sur le réflecteur d'argent est réduite. De ce fait, le décalage de phase entre la lumière réfléchie à la surface des nanoparticules et la lumière réfléchie sur le réflecteur d'argent est réduit. Ceci est équivalent à diminuer la rugosité de surface du système verre/Ag/TCO/nanoparticules. Dans ces conditions, selon le critère de Rayleigh traitant de la réponse optique d'un faisceau lumineux sur une surface rugueuse (voir équation 6.1), la portion de lumière diffuse décroît (Stiebig et al., 2006a).

$$Haze = \frac{\text{réflexion diffuse}}{\text{réflexion totale}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (6.1)$$

, avec  $\delta$  le facteur de rugosité (root mean square roughness) et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

En revanche, la réflexion totale augmente dans le domaine des longueurs d'onde élevées après gravure chimique. Ceci suggère que les pertes optiques observées pour le système verre/Ag/TCO/nanoparticules avant gravure chimique ont pour origine le piégeage de la lumière dans la couche de TCO plutôt qu'une absorption lumineuse par les nanoparticules elles-mêmes.

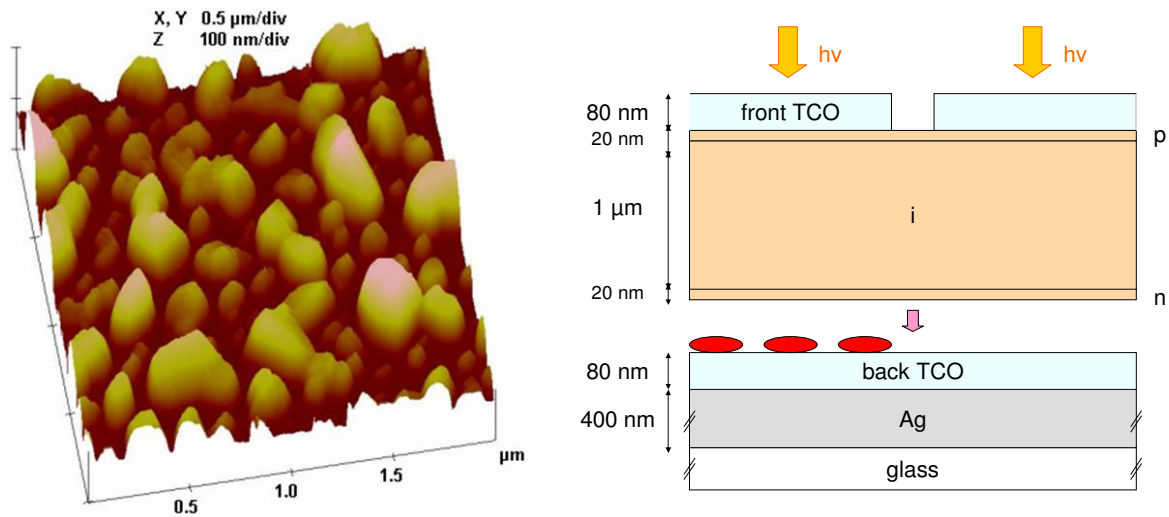




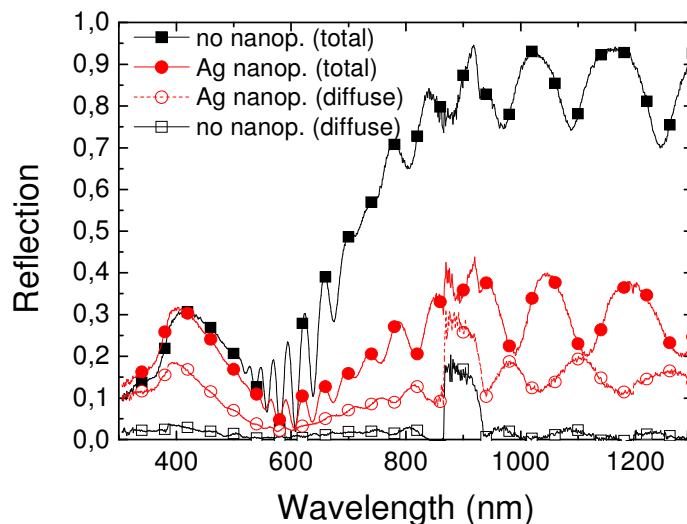
**Figure 6.5 :** (À gauche) Image SEM du système verre/Ag/TCO/nanoparticules après gravure chimique à l'aide d'une solution de HCl. Le TCO semble être éliminé dans les zones non recouvertes par les nanoparticules. Les nanoparticules agissent probablement en tant que masques pour la gravure du TCO à l'acide. (À droite) Réflexions diffuse et totale du système verre/Ag/TCO/nanoparticules avant et après traitement chimique.

### 6.3 Nanoparticules de diamètre supérieur à 50 nm intégrées dans des cellules solaires n-i-p en $\mu\text{c-Si:H}$

Etant donné que le réflecteur de type verre/Ag/TCO recouvert par des nanoparticules de grande taille ( $> 50$  nm) montre des résultats intéressants en termes de diffusion lumineuse, il a été intégré comme contact arrière dans des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$ . Les nanoparticules – préparées par évaporation d'une couche mince d'argent d'épaisseur 20 nm suivie par un traitement thermique sous vide – ont été déposées au travers d'un masque de manière à ce qu'elles ne recouvrent que la moitié du substrat. Des mesures de microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) du réflecteur modifié ainsi obtenu révèlent des nanoparticules de forme ellipsoïdale avec une dimension latérale moyenne de l'ordre de 300 nm et une hauteur moyenne de 50 nm environ après traitement thermique de plusieurs heures à une température de 180 °C (Fig. 6.6, à gauche). Un facteur de rugosité (root mean square roughness) de 27.5 nm est mesuré. Le réflecteur modifié a ensuite été recouvert par les couches de  $\mu\text{c-Si:H}$  en respectant la configuration n-i-p. Une couche i d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  est ici utilisée. Des informations détaillées sur les conditions de préparation des cellules solaires en configuration n-i-p sont données dans les sections 2.4.5 et 2.4.7. Une représentation schématique du dispositif est présentée en Fig. 6.6 (à droite).

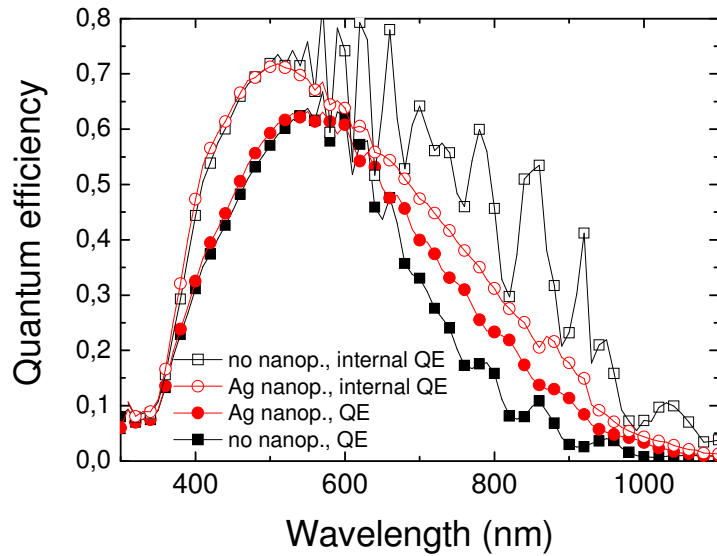


**Figure 6.6 :** (À gauche) Image AFM de dimensions  $2 * 2 \mu\text{m}^2$  : nanoparticules d'argent de diamètre latéral moyen 300 nm déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO obtenues par évaporation et traitement thermique à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . (À droite) Représentation schématique de deux cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  avec (à gauche) et sans (à droite) nanoparticules d'argent.



**Figure 6.7 :** Réflexions diffuse (symboles vides) et totale (symboles pleins) de cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un  $\varnothing$  latéral moyen de 300 nm.

Des mesures de réflexion des cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$ , avec et sans nanoparticules (de diamètre latéral moyen 300 nm), sont présentées en Fig. 6.7. Pour la cellule avec nanoparticules, la portion de lumière diffusée (cercles vides) augmente sur l'ensemble du spectre en comparaison avec la cellule de référence (carrés vides). Dû à l'accroissement du phénomène de diffusion lumineuse, le chemin optique parcouru par la lumière est rallongé et la réflexion totale diminue (cercles pleins) comparé au cas de la cellule sans nanoparticules (carrés pleins).



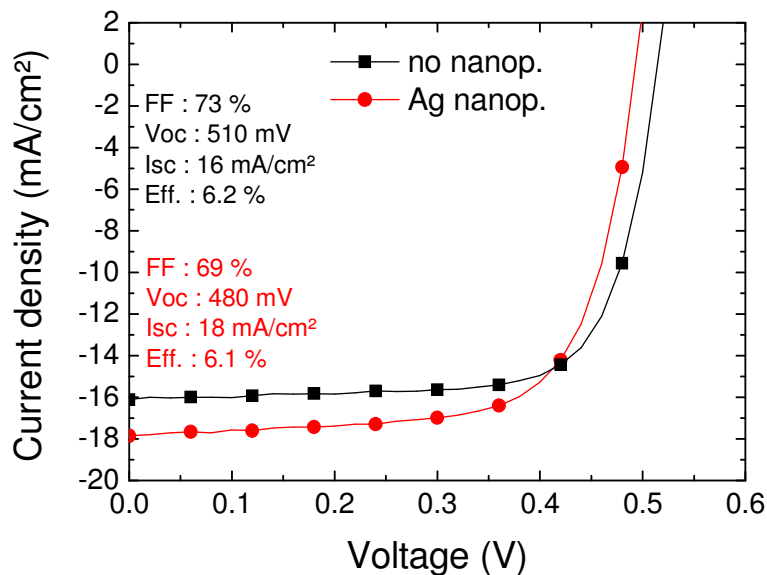
**Figure 6.8** : Efficacité quantique externe (symboles pleins) de cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules. Les nanoparticules possèdent un  $\varnothing$  latéral moyen de 300 nm. L'efficacité quantique interne (symboles vides) calculée à partir des mesures de réflexion et d'efficacité quantique externe est également reportée sur le graphique.

Un accroissement de l'efficacité quantique externe est observé, principalement pour des longueurs d'onde  $\lambda > 600$  nm, dans le cas de la cellule avec nanoparticules (Fig. 6.8, symboles pleins). Ceci est causé par le phénomène de diffusion lumineuse à la surface des nanoparticules. Etant donné que les couches n, i, p et TCO suivent la topologie des couches sur lesquelles elles sont déposées, la surface avant de la cellule solaire présente une topologie quasiment similaire à celle du réflecteur arrière. Néanmoins, le fait que la surface avant de la cellule soit texturée (dû à la présence des nanoparticules à l'arrière du dispositif) ne résulte qu'en une augmentation négligeable de la pénétration lumineuse dans la cellule solaire. La présence des nanoparticules n'induit en effet qu'une faible diminution de la réflexion dans le domaine des courtes longueurs d'onde (Fig. 6.7, symboles pleins) associée à une augmentation non significative de l'efficacité quantique dans le domaine spectral du bleu. L'accroissement de l'efficacité quantique externe pour des longueurs d'onde  $\lambda > 600$  nm ne correspond pas à la forte augmentation de l'absorption trouvée dans ce domaine spectral. L'efficacité quantique interne, donnée par l'équation 6.2,

$$QE_{\text{interne}} = QE / (1 - \text{réflexion totale}) \quad (6.2)$$

traduisant l'efficacité quantique obtenue si l'on ne considère que la lumière effectivement absorbée par la cellule, permet d'évaluer les pertes en photocourant du dispositif photosensible. Dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge,  $QE_{\text{interne}}$  est plus petit pour la cellule solaire avec nanoparticules que pour la cellule sans nanoparticules (voir

Fig. 6.8, cercles vides comparé aux carrés vides). La réduction de  $QE_{interne}$  provient probablement de pertes optiques dans les nanoparticules associées aux plasmons localisés de surface de l'argent. Cette absorption parasite est certainement amplifiée par les réflexions multiples des faisceaux lumineux sur la surface des nanoparticules dues au piégeage de la lumière. Le domaine spectral des pertes optiques observées coïncide avec le domaine d'absorption plasmonique de nanoparticules d'argent isolées. En effet, selon la taille et la forme des particules et selon la nature du matériau les recouvrant, l'absorption dans le métal causée par des plasmons localisés de surface peut apparaître à des longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 2  $\mu\text{m}$  (Mertens et al., 2004). Néanmoins, la réduction de  $QE_{interne}$  peut également être expliquée par (i) le piégeage de la lumière dans la couche arrière de TCO dû à la présence des nanoparticules réfléchissantes, (ii) la recombinaison des porteurs de charge dans des défauts introduits dans le voisinage des particules, et/ou (iii) la recombinaison des porteurs de charge à la surface métallique des particules. Malgré l'accroissement du courant de court-circuit, les propriétés électroniques des cellules avec nanoparticules sont fortement affectées. Le FF et le  $V_{oc}$  sont tous deux réduits de 73 à 69 % et de 510 mV à 480 mV, respectivement (voir Fig. 6.9). Il est probable que cette diminution des performances électroniques provienne de l'altération de la croissance du  $\mu\text{c-Si:H}$  sur la surface texturée que représente le réflecteur recouvert par les nanoparticules. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déposé sur le réflecteur modifié des cellules solaires de type n-i-p en a-Si:H.

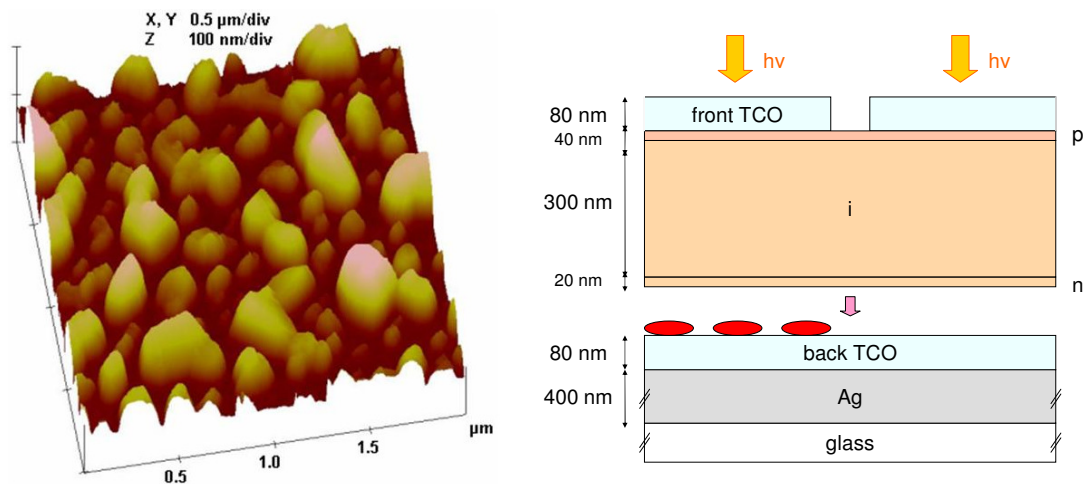


**Figure 6.9** : Densité de courant photovoltaïque sous illumination pour des cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre latéral moyen de 300 nm.

## 6.4 Nanoparticules de diamètre supérieur à 50 nm intégrées dans des cellules solaires n-i-p en a-Si:H

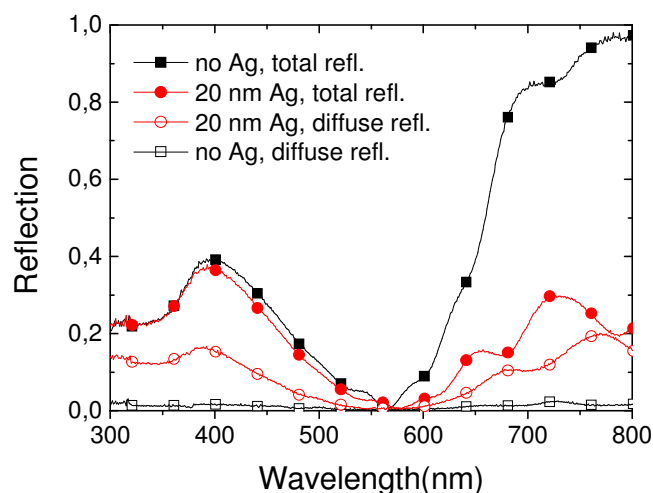
### 6.4.1 Nanoparticules d'argent à l'interface TCO/couche-n

Un réflecteur recouvert par des nanoparticules d'argent de grande taille, similaire à celui introduit dans la section 6.3, a été utilisé comme substrat pour des cellules solaires n-i-p en a-Si:H. Les nanoparticules ont une forme ellipsoïdale de dimension latérale moyenne 300 nm et de hauteur moyenne 50 nm (Fig. 6.10, à gauche). La diode nip consiste en l'empilement de couches n et i en a-Si:H et d'une couche p en  $\mu\text{-Si:H}$ . L'épaisseur de la couche absorbante est de 350 nm. Une illustration de la cellule est présentée en Fig. 6.10 (à droite).



**Figure 6.10 :** (À gauche) Image AFM de dimensions  $2 * 2 \mu\text{m}^2$  montrant des nanoparticules d'argent de grande taille déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO par évaporation thermique suivie d'un traitement thermique à  $180^\circ\text{C}$ . (À droite) Représentation schématique de deux cellules solaires n-i-p basées sur de l'a-Si:H, avec et sans nanoparticules.

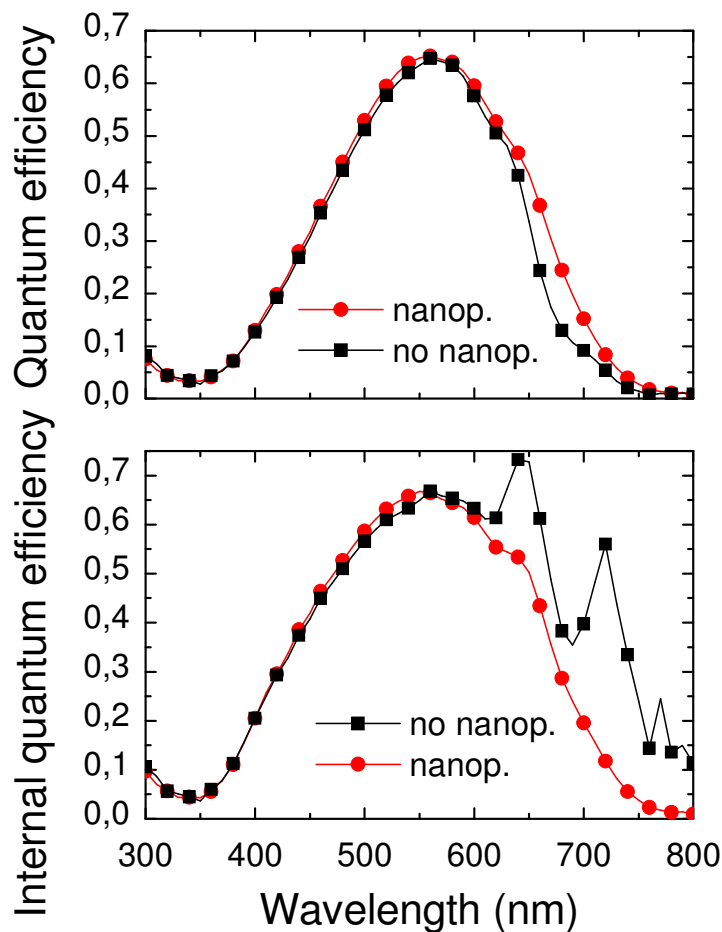
Les mesures de réflexion montrent une tendance similaire à celle trouvée dans le cas de cellules solaires basées sur du  $\mu\text{-Si:H}$  (voir Fig. 6.11). En présence de nanoparticules de taille élevée, la portion de lumière diffusée augmente sur l'ensemble du spectre lumineux (cercles vides) comparé au cas de la cellule plane (carrés vides). Par conséquent, le trajet optique de la lumière dans la cellule est rallongé. Ceci conduit à un accroissement de l'absorption lumineuse se traduisant par une diminution de la réflexion totale (cercles pleins comparé aux carrés pleins).



**Figure 6.11** : Réflexions diffuse (symboles vides) et totale (symboles pleins) de cellules solaires n-i-p en a-Si:H déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un  $\varnothing$  latéral moyen de 300 nm.

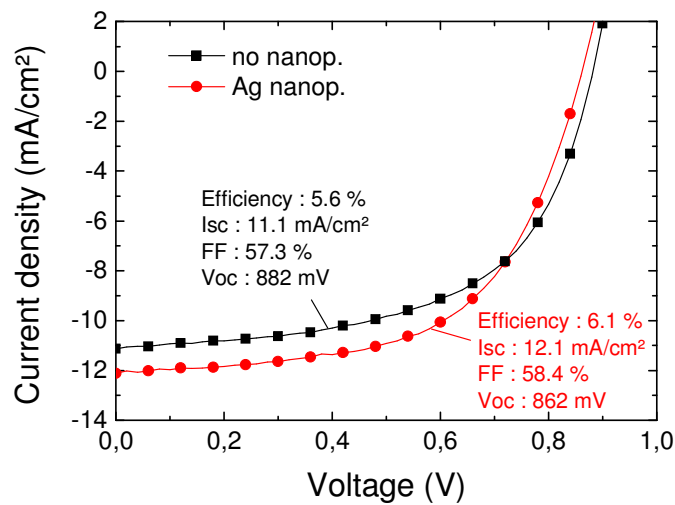
La Fig. 6.12 montre les courbes d'efficacité quantique des cellules préparées. L'efficacité quantique externe (Fig. 6.12, en haut) augmente dans le domaine spectral du rouge pour la cellule contenant des nanoparticules comparé à la cellule sans nanoparticules. Néanmoins, la faible augmentation de QE externe dans ce domaine spectral ne traduit pas le fort accroissement de l'absorption lumineuse observé. Un  $QE_{interne}$  plus faible en présence de nanoparticules (Fig. 6.12, en bas) révèle des pertes en photocourant, probablement dues à l'absorption lumineuse dans les nanoparticules elles-mêmes. Les pertes en courant peuvent également être expliquées par le piégeage de la lumière dans la couche de TCO (entre les nanoparticules et le contact arrière d'argent) causé par le phénomène de diffusion lumineuse résultant des nanoparticules.

La Fig. 6.13 montre les courbes de courant-tension (I-V) sous illumination de cellules solaires en a-Si:H avec et sans nanoparticules. Le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) et le facteur de forme (FF) augmentent de  $11.1 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $12.1 \text{ mA.cm}^{-2}$  et de 57.3 % à 58.4 %, respectivement, en incorporant les nanoparticules. Ceci résulte en un accroissement du rendement photovoltaïque de 0.5 %. La tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) décroît de 882 mV à 862 mV en présence des nanoparticules d'argent. Ceci est probablement dû à (i) la recombinaison des porteurs de charges à la surface des nanoparticules et/ou (ii) la recombinaison des porteurs de charge dans des défauts présents dans le voisinage des nanoparticules. Néanmoins, nous pouvons noter que l'intégration des nanoparticules dans les cellules solaires en a-Si:H ne conduit pas à une altération aussi importante des propriétés électroniques que dans le cas des cellules solaires en  $\mu\text{c-Si:H}$ . Par conséquent, la réduction du FF et du  $V_{oc}$  trouvée dans le cas de la cellule solaire en  $\mu\text{c-Si:H}$  déposée sur le réflecteur modifié (voir section 6.3) peut être expliquée par une altération de la croissance du  $\mu\text{c-Si:H}$  en présence des nanoparticules.



**Figure 6.12** : Efficacités quantiques externe (en haut) et interne (en bas) de cellules solaires n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées sur des substrats avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre latéral moyen de 300 nm.

L'intégration des nanoparticules d'argent de grande taille à l'arrière des cellules solaires n-i-p basées sur de l'a-Si:H influence de manière bénéfique leur rendement quantique. Cependant, le gain en photocourant observé est certainement atténué par (i) des pertes optiques dans les nanoparticules, (ii) des pertes optiques dans la couche arrière de TCO, (iii) un phénomène de recombinaison des porteurs de charge à la surface des particules et/ou (iv) la recombinaison des porteurs de charge dans des défauts présents dans le voisinage des nanoparticules. Pour réduire l'influence des points (i) et (iii), une fine couche de TCO a été déposée sur les nanoparticules.



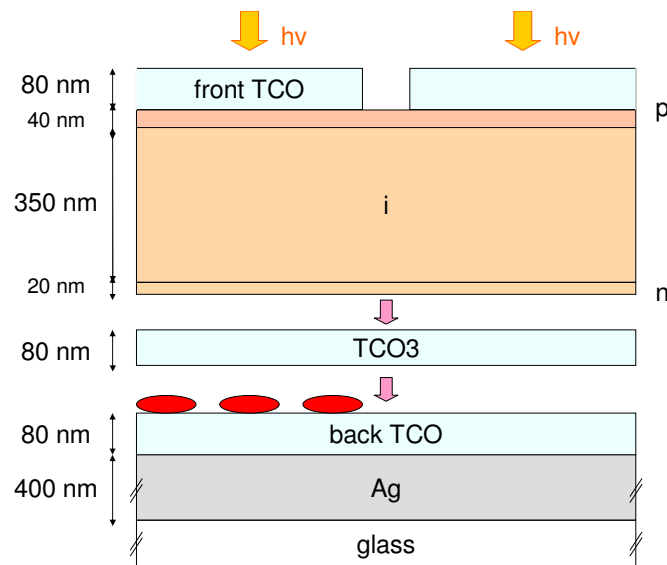
**Figure 6.13** : Densité de courant sous illumination de cellules solaires n-i-p en a-Si:H avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre latéral moyen de 300 nm.

#### 6.4.2 Nanoparticules d'argent de grande taille incorporées dans du TCO

Des pertes optiques importantes dans l'argent massif ont déjà été observées dans le cas précis où l'argent est en contact direct avec du silicium (Stiebig et al., 1994). Ces pertes optiques sont la conséquence de l'absorption plasmonique dans le métal et sont influencées par (i) la zone de nucléation du film d'argent (pour des cellules solaires en configuration p-i-n), (ii) les conditions de dépôt utilisées pour l'argent, (iii) la température et la durée du traitement thermique nécessaires pour déposer le silicium sur le film d'argent et (iv) la topologie de surface du film d'argent (Springer et al., 2004; Sainju et al., 2006). Dans le cas de nanoparticules d'argent incorporées dans de l'a-Si:H ( $n_{a-Si:H} \sim 4$ ), des pertes optiques dues aux plasmons localisés de surface du métal peuvent apparaître dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge, selon la taille et la forme des nanoparticules ainsi que l'indice de réfraction du matériau avoisinant les nanoparticules (Mertens et al., 2004; Sönnichsen et al., 2000). Nous savons que l'ajout d'une fine couche de TCO entre le silicium et le contact arrière des cellules solaires (généralement en argent) aboutit à un accroissement considérable du photocourant (Stiebig et al., 1994; Schultz, 1994; Beneking et al., 1994; Yoshida et al., 1992). Dans le cas de cellules solaires déposées sur un substrat présentant une surface texturée, cet accroissement est plus important que pour des cellules déposées sur un substrat plan. Ceci est dû (i) au phénomène de piégeage de la lumière dans la cellule et donc aux réflexions multiples sur le contact arrière et (ii) à l'accroissement des pertes optiques par plasmon de surface causé par la rugosité de la surface. L'augmentation de l'efficacité quantique due à l'ajout d'une fine couche de TCO entre le miroir d'argent et le silicium est

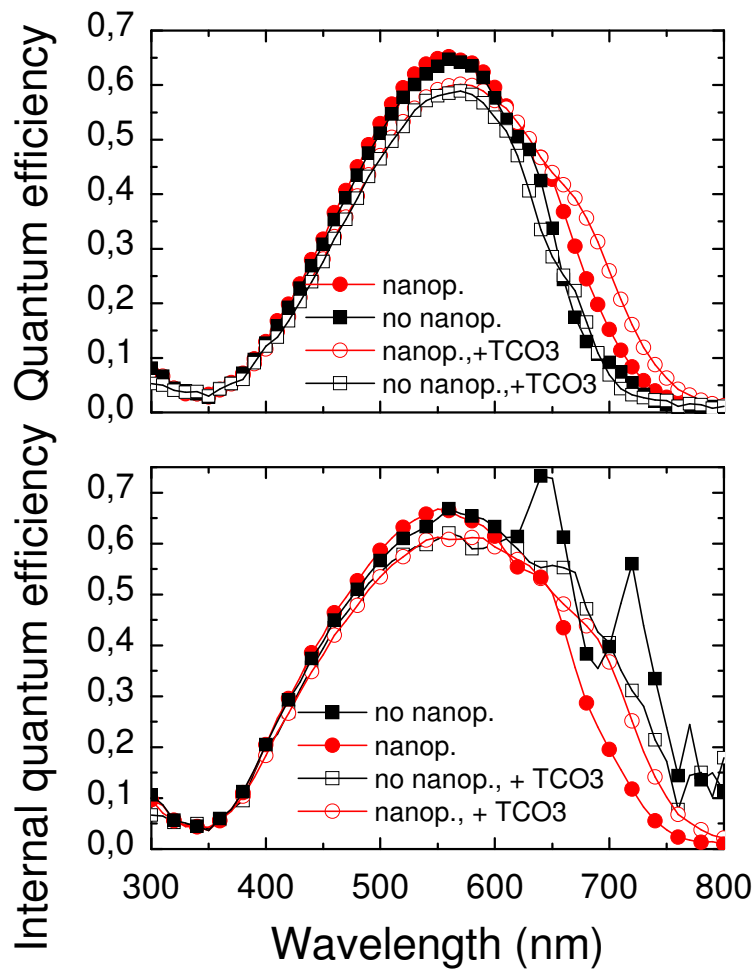


souvent expliquée par un accroissement de la réflexion du contact arrière et/ou une réduction des pertes optiques à la surface du métal. Comme expliqué dans le chapitre 1, la résonance de plasmon de surface peut être décalée vers des longueurs d'onde plus petites en intégrant le métal (nanoparticules ou surface métallique) au sein d'une matrice possédant un indice de réfraction plus petit. Une couche de TCO ( $n_{\text{TCO}} \sim 2$ ) (TCO3) d'épaisseur 80 nm a donc été incorporée entre les nanoparticules et le silicium (voir Fig. 6.14) afin de décaler la résonance d'absorption liée aux plasmons de surface vers des longueurs d'onde plus courtes et ainsi réduire les pertes optiques dans l'argent (Roy et al., 2004).



**Figure 6.14** : Représentation schématique de deux cellules solaires n-i-p en a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre latéral moyen de 300 nm. Une fine couche de TCO (TCO3) d'épaisseur 80 nm est incorporée entre les nanoparticules et la couche n du dispositif.

Pour la cellule sans nanoparticules, l'incorporation de la couche TCO3 conduit à une diminution de QE sur l'ensemble du domaine spectral étudié (Fig. 6.15, en haut, symboles vides). Une réduction de la réflexion du substrat verre/Ag/TCO/TCO3 comparée à celle du substrat verre/Ag/TCO pourrait expliquer cette diminution dans le domaine des longueurs d'onde élevées. Cependant, elle ne peut pas expliquer la réduction de QE dans le domaine des longueurs d'onde  $\lambda < 550$  nm. L'interruption des couches de TCO conduit probablement à l'incorporation de défauts à l'interface TCO-TCO3 qui entravent la circulation du courant. Malgré cette altération des propriétés électriques, la cellule déposée sur le réflecteur modifié (avec nanoparticules) recouverte par la couche TCO3 montre un QE plus élevé pour  $\lambda > 600$  nm, attribué à la réduction des pertes optiques dans les nanoparticules. La diminution de l'absorption parasite au sein des nanoparticules apparaît au travers de la faible différence de  $QE_{\text{interne}}$  déterminée pour les cellules avec et sans nanoparticules, en présence de la couche TCO3 (Fig. 6.15, en bas, symboles vides).



**Figure 6.15** : Efficacité quantique externe (en haut) et interne (en bas) de cellules solaires n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées sur un substrat avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent. Les nanoparticules possèdent un diamètre latéral moyen de 300 nm. Les symboles vides/pleins représentent l'efficacité quantique des cellules avec/sans la couche TCO3.

## 6.5 Résumé

Des nanoparticules d'argent de grande taille ont été déposées sur un substrat de type verre/Ag/TCO par la méthode d'évaporation thermique suivie d'un traitement thermique à 180 °C. Pour des films d'épaisseur supérieure à 20 nm, la topologie après recuit ne présente pas de nanoparticules séparées les unes des autres. Même après traitement thermique de plusieurs heures à des températures supérieures à 180 °C, le film d'argent présente des structures connectées les unes aux autres. Les mesures de réflexion du réflecteur verre/Ag/TCO recouvert par les nanoparticules montrent deux pics de réflexion diffuse.

L'amplitude des maxima augmente avec la taille des nanoparticules déposées. Le minimum de réflexion diffuse est expliqué par un phénomène d'interférences. Des pertes optiques apparaissant au travers d'une diminution de la réflexion totale semblent provenir du piégeage de la lumière dans la couche de TCO. Nous avons montré que les nanoparticules de taille importante peuvent être utilisées en tant que masques pour la gravure du TCO au HCl.

Des nanoparticules de grande taille (de diamètre moyen 300 nm) ont été incorporées à l'arrière de cellules solaires en  $\mu\text{c-Si:H}$  et  $\text{a-Si:H}$ . La réflexion des cellules avec nanoparticules diminue de manière significative dans le domaine des grandes longueurs d'onde comparé aux cellules sans nanoparticules. Ceci peut être expliqué par l'accroissement du phénomène de diffusion lumineuse à la surface des nanoparticules. Pour les deux types de cellules solaires, basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  ou de l' $\text{a-Si:H}$ , le QE est augmenté dans le domaine des grandes longueurs d'onde mais il ne traduit pas le fort accroissement d'absorption lumineuse. Des pertes optiques associées aux LSP des nanoparticules sont certainement à l'origine de ce résultat. En recouvrant les nanoparticules d'une fine couche de TCO, les pertes dues aux plasmons de l'argent sont réduites et le QE augmente dans le domaine spectral des longueurs d'onde élevées. Les cellules solaires contenant des nanoparticules d'argent de grande taille montrent une amélioration du courant photovoltaïque. Cependant, la présence des nanoparticules conduit à une dégradation importante des performances électroniques des dispositifs, essentiellement dans le cas des cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$ , probablement due à l'altération des conditions de croissance du matériau sur les nanoparticules.

## Références

Beneking C., Rech B., Eickhoff T., Michael Y.G., Schultz N. and Wagner H., "Preparation and Light Stability of  $\text{a-Si/a-Si}$  Stacked Solar Cells". In Proceedings of the 12<sup>th</sup> EC PVSEC, Amsterdam, (1994) 683-686.

Mertens H., Verhoeven J., Polman A., Tichelaar F.D., "Infrared surface plasmons in two-dimensional silver nanoparticle arrays in silicon", Applied Physics Letters, vol. 85 (2004) 1317-1319.

Roy R.K., Bandyopadhyaya S. and Pal A.K., "Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver in a ZnO matrix, Eur. Phys. J. B, vol. 39 (2004) 491-498.

Sainju D., van den Oever P.J., Podraza N.J., Syed M., Stoke J.A., Jie Chen, Xiesen Yang, Xunming Deng and Collins R.W., "Origin of optical losses in Ag/ZnO back-reflectors for thin film Si photovoltaics", 4th World Conference on Photovoltaic Energy (WCPEC), vol. 1-2 (2006) 1732-1735.

Schultz N., "Präparation und Charakterisierung transparenter Metalloxid-Schichten für Solarzellen aus amorphem Silizium", Diploma thesis, RWTH Aachen (1994).

Sönnichsen C., Geier S., Hecker N.E., von Plessen G., Feldmann J., Ditlbacher H., Lamprecht B., Krenn J.R., Aussenegg F.R., Chan V. Z-H., Spatz J.P., Moeller M., "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection Microscopy", Applied Physics Letters, vol. 77 (2000) 2949-2951.

Springer J., Poruba A., Müllerova L., Vanecek M., Kluth O., Rech B., "Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells", J. Applied Physics, vol. 95 (2004) 1427-1429.

Stiebig H., Kreisel A., Winz K., Schultz N., Beneking C., Eickhoff Th., Wagner H., Meer M., "Spectral response modelling of a-Si:H solar cells using accurate light absorption profiles", Proc. First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), (1994) 603-606.

Yoshida S., Yoshino M., Kitahara S., Seki K., Katayama S., Nabeshima K., Nozue K., Yamada A., Konagai M., "Improvement of a-Si/a-Si double junction solar cells by utilizing the ZnO/Ag rear contact", 11<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992) 590-593.



# Chapitre 7

## Nanostructures d'argent

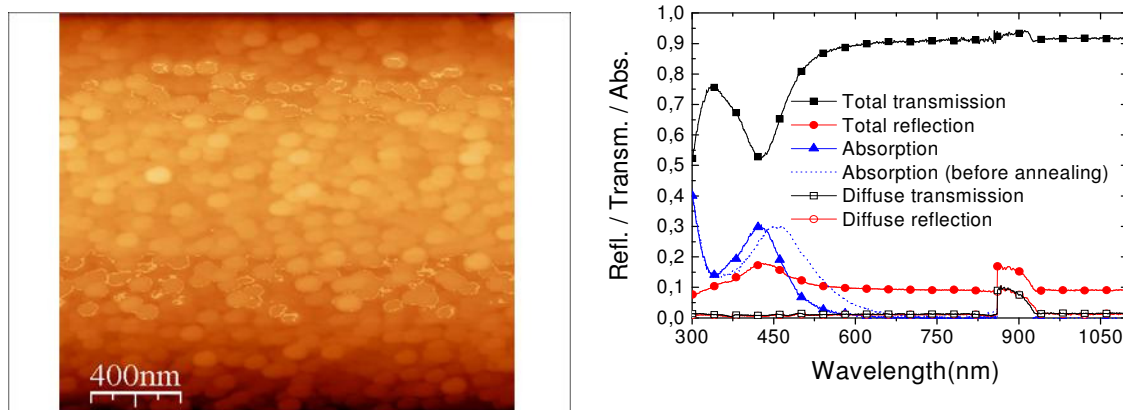
*La plupart des cellules solaires à couches minces de silicium produites aujourd'hui est déposée sur un substrat présentant une texture particulière, optimisée pour assurer une diffusion et un piégeage efficaces de la lumière dans leur couche active. La texture des substrats est souvent réalisée par procédé chimique. Bien que peu coûteuse, cette méthode ne permet pas d'obtenir un piégeage optimal de la lumière au sein des cellules solaires. Dans ce chapitre, nous présentons une approche basée sur des nanostructures d'argent pour assurer la diffusion de la lumière à la surface du contact arrière des cellules solaires. Des films d'argent déposés sur du verre par évaporation thermique suivie d'un traitement thermique à 180 °C montrent des topologies de structure intéressantes pour des épaisseurs de films particulières. Lorsque ces systèmes (verre/film d'argent) sont recouverts d'une couche massive d'argent (couche d'argent épaisse), les structures obtenues à leur surface – définies comme nanostructures – présentent une rugosité importante et conduisent à une forte diffusion de la lumière réfléchie. Pour tirer profit de ces propriétés optiques, des nanostructures d'argent ont été intégrées dans la partie arrière de cellules solaires n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  et  $\text{a-Si:H}$ . Nous clôturons ce chapitre en comparant les propriétés optoélectroniques d'une cellule solaire déposée sur un substrat nanostructuré avec celles d'une cellule solaire déposée sur un substrat texturé (substrat standard).*

### 7.1 Caractérisations structurale et optique de films d'argent déposés sur du verre

Des films d'argent d'épaisseur comprise entre 3 nm et 50 nm ont été déposés par évaporation thermique sur des substrats de verre élaborés par la compagnie Corning. Chauffer les échantillons verre/film d'argent à une température de 180 °C conduit à une modification de la morphologie du film. Pour des films d'argent d'épaisseur inférieure à 5 nm, des nanoparticules séparées les unes des autres sont obtenues après traitement thermique. Pour des films d'argent plus épais, un continuum de percolation (i.e. des particules connectées les unes aux autres) est observé après traitement thermique. Des mesures de réflexion et de

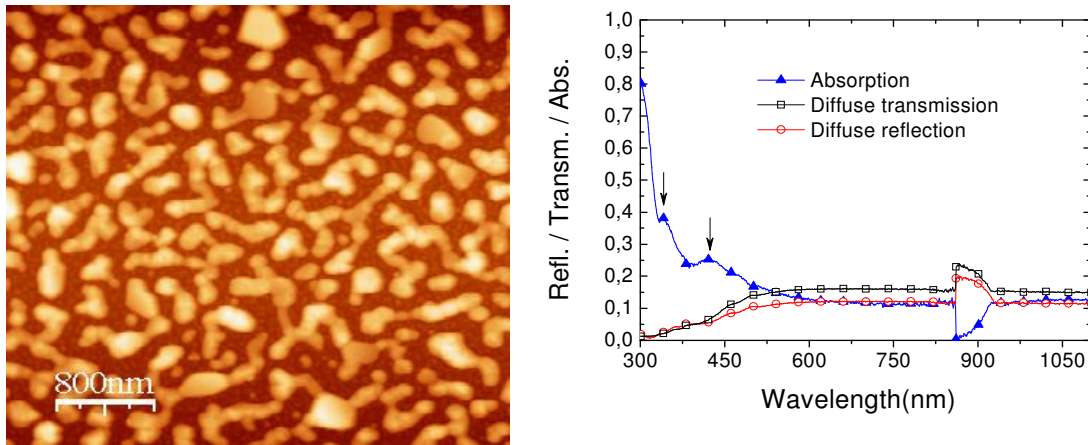
transmission du système verre/film d'argent après traitement thermique de plusieurs heures à 180 °C sont réalisées afin de caractériser la réponse optique des films métalliques. L'absorption lumineuse des films d'argent est déduite des mesures de réflexion et de transmission.

Dans le cas d'une épaisseur de film d'argent de 5 nm, des nanoparticules de forme ellipsoïdale, pratiquement connectées les unes aux autres, sont trouvées sur le substrat de verre après recuit. Leur diamètre latéral moyen est de 100 nm environ (Fig. 7.1, à gauche) et leur hauteur moyenne est de 15 nm. La courbe de transmittance présente un minimum distinct à 425 nm (Fig. 7.1, à droite, carrés pleins). Etant donné qu'à cette longueur d'onde la réflectance du système étudié montre un faible accroissement (Fig. 7.1, à droite, cercles pleins), l'absorption calculée à partir des valeurs de transmission et de réflexion présente un maximum à 425 nm. Ce dernier est dû à l'absorption des plasmons localisés de surface (LSP : localized Surface Plasmons) des nanoparticules d'argent. Comparé à la réponse optique du système verre/film d'argent avant traitement thermique, montrant un pic d'absorption à 460 nm (Fig. 7.1, à droite, ligne discontinue), nous pouvons remarquer un décalage vers le bleu d'une valeur de 35 nm de la résonance d'absorption associée aux LSPs. Ce décalage est accompagné d'une diminution de la largeur du pic de 150 nm à 120 nm (Fig. 7.1, à droite, triangles). Malgré la taille relativement importante des nanoparticules formées, aucune contribution de la lumière diffuse n'est observée (Fig. 7.1, à droite, symboles vides). La position du pic d'absorption à 425 nm ne correspond pas à la position théorique des LSP de petites nanoparticules d'argent isolées dans l'air ( $n_{\text{air}} \sim 1$ ) – normalement située à 350 nm. La différence observée peut être attribuée (i) à l'interaction des nanoparticules (Liu et al., 1998), (ii) à la forme ellipsoïdale des nanoparticules et/ou (iii) au fait que la matrice contenant les nanoparticules n'est pas symétrique en raison de la présence du substrat de verre ( $n_{\text{glass}} \sim 1.5$ ).

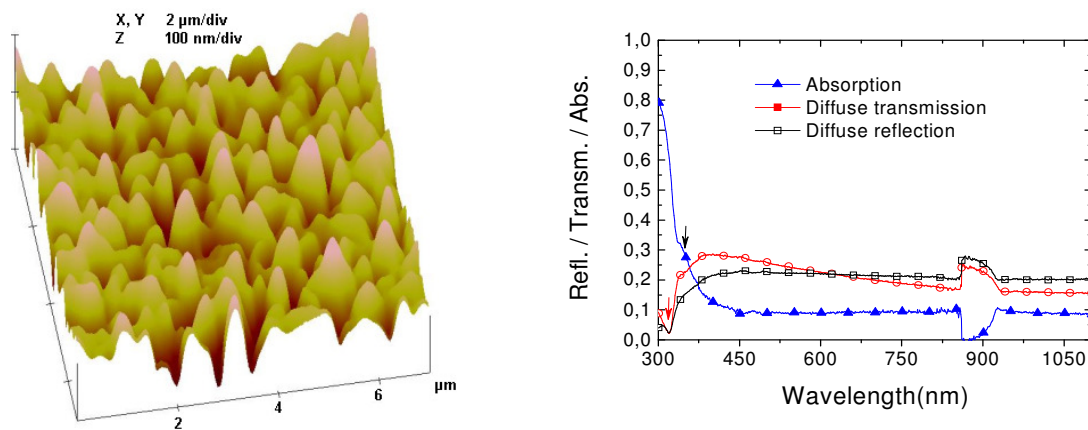


**Figure 7.1 :** (À gauche) Image AFM d'un film d'argent d'épaisseur 5 nm déposé sur un substrat de verre après recuit. (À droite) Réflexion, transmission et absorption du système verre/film d'argent avec éclairage du côté du film d'argent. L'absorption lumineuse du système avant traitement thermique est également reportée sur le graphique (ligne pointillée).

En augmentant l'épaisseur du film d'argent de 5 nm à 20 nm, une structure proche du seuil de percolation apparaît après traitement thermique à 180 °C (Fig. 7.2, à gauche). Bien que l'extinction à 425 nm soit moins prononcée, un maximum d'absorption peut cependant être identifié à cette longueur d'onde. Un second pic d'absorption est également observé à 340 nm (Fig. 7.2, à droite), résultant probablement de l'absorption associée aux plasmons de surface. La transmission et la réflexion diffuses sont augmentées sur l'ensemble du domaine spectral étudié.



**Figure 7.2 :** (À gauche) Image AFM d'un film d'argent d'épaisseur 20 nm déposé sur un substrat de verre après traitement thermique à 180 °C. (À droite) Réflexion, transmission et absorption du système verre/film d'argent pour un éclairage par le film d'argent.



**Figure 7.3 :** (À gauche) Image AFM d'un film d'argent d'épaisseur 40 nm déposé sur un substrat de verre après traitement thermique à 180 °C. (À droite) Réflexion, transmission et absorption du système verre/film d'argent pour un éclairage par le film d'argent.

Dans le cas d'une épaisseur de film d'argent de 40 nm, un continuum de percolation est observé après traitement thermique à 180 °C (Fig. 7.3, à gauche). Des structures présentant

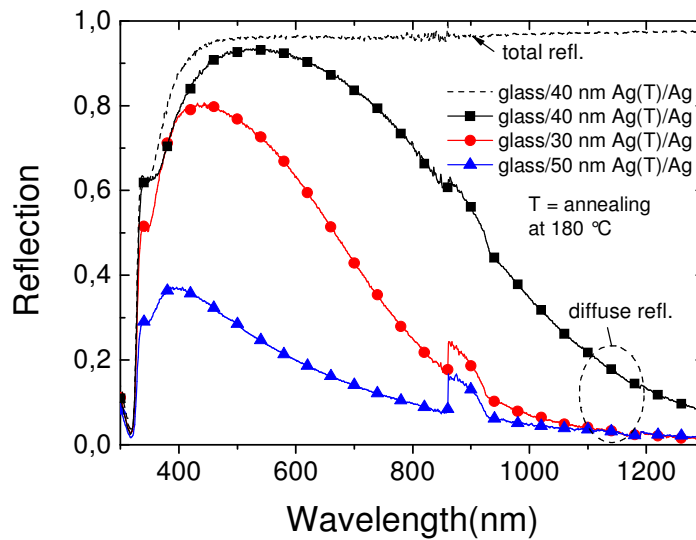


une hauteur et une largeur moyennes de 80 nm et 800 nm, respectivement, sont obtenues. Un facteur de rugosité (root mean square roughness) de 30 nm est mesuré. Le pic d'absorption lumineuse à 340 nm est encore visible (Fig. 7.3, à droite). Néanmoins, le maximum précédemment observé à 425 nm – causé par les LSP des nanoparticules isolées – a disparu. Ceci peut être expliqué par le fait que la topologie obtenue après traitement thermique présente en majorité des structures d'argent connectées les unes aux autres. Les extrema de réflexion et transmission diffuses observés à 320 nm (Fig. 7.3, à droite, flèche rouge) correspondent probablement à l'absorption due aux plasmons de volume. Les fractions de lumière diffuse réfléchie et transmise sont augmentées comparé au cas du film d'argent d'épaisseur 20 nm.

## 7.2 Structure et mesures de réflexion des nanostructures d'argent

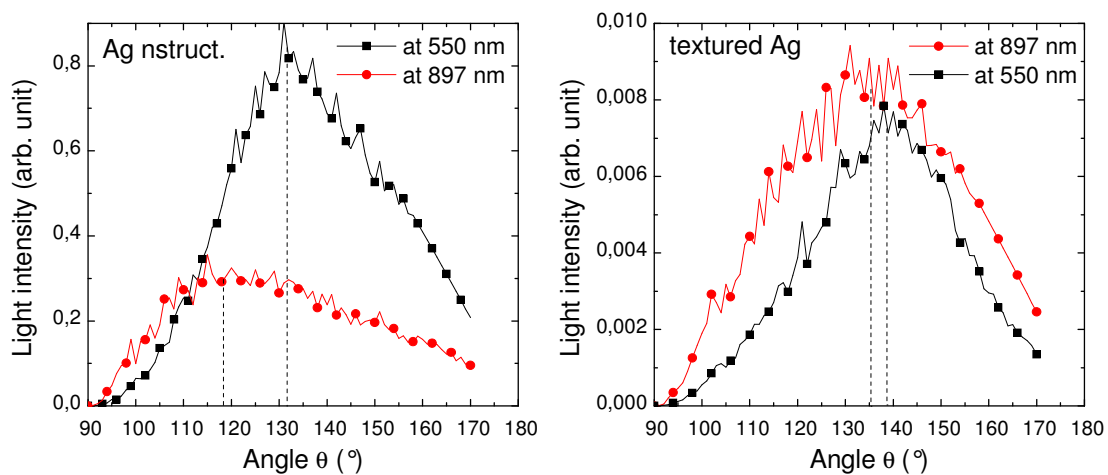
En augmentant l'épaisseur du film d'argent des échantillons verre/film d'argent, on note un accroissement de la fraction de lumière diffuse (après traitement thermique). En revanche, en augmentant l'épaisseur du film d'argent, la transmission du système diminue. Dans le but d'utiliser la fraction de lumière diffuse du système verre/film d'argent pour une application en tant que réflecteur arrière de cellules en configuration n-i-p, le substrat verre/film d'argent a été recouvert d'une couche épaisse d'argent (200 nm – 500 nm) après le traitement thermique. La couche supérieure d'argent reproduit la topologie du substrat verre/film d'argent. La couche épaisse d'argent conduit à une réflexion importante et les structures formées à sa surface – définies comme nanostructures – assurent une forte diffusion de la lumière pour une rugosité de surface donnée. Des mesures de réflexion du système ainsi formé pour des épaisseurs de film d'argent comprises entre 30 nm et 50 nm, recouvertes d'une couche massive d'argent d'épaisseur 200 nm sont présentées en Fig. 7.4.

Pour des épaisseurs de film d'argent inférieures à 40 nm la fraction de réflexion diffuse augmente avec la rugosité de la surface nanostructurée, c.-à-d. avec l'épaisseur du film d'argent (Fig. 7.4, cercles). Pour une épaisseur de film d'argent de 40 nm, la réflexion totale est supérieure à 95 % entre 450 nm et 1300 nm et la fraction de lumière diffuse atteint 95 % pour une longueur d'onde de 500 nm (Fig. 7.4, carrés). En accroissant davantage l'épaisseur du film d'argent, la fraction de réflexion diffuse diminue. Ce résultat est illustré dans le cas d'une épaisseur de film d'argent de 50 nm (Fig. 7.4, triangles). Ceci est dû au fait que le film d'argent devient plus compact et plus lisse au delà d'une certaine épaisseur. Les pics d'absorption observés à 320 nm et 350 nm correspondent à l'absorption accompagnant les plasmons de volume et de surface de l'argent dans l'air (Springer et al., 2004).



**Figure 7.4** : Réflexion totale et diffuse du réflecteur verre/film d'argent/Ag(200 nm) pour des épaisseurs de film d'argent de 30 nm, 40 nm et 50 nm. Avant le dépôt de la couche massive d'argent de 200 nm, le substrat verre/film d'argent est chauffé à 180 °C (indiqué par *T* sur le graphique).

La Fig. 7.5 (à gauche) montre la distribution angulaire de la lumière diffusée à des longueurs d'onde de 550 nm et 897 nm du réflecteur avec nanostructures – dans le cas d'un film d'argent d'épaisseur 40 nm recouvert d'une couche massive d'argent d'épaisseur 500 nm. Le maximum de distribution de la lumière diffuse provenant du réflecteur modifié se décale vers un angle plus petit, de 15 °, lorsque la longueur d'onde de la lumière excitatrice est augmentée de 550 nm à 897 nm. Cette forte dépendance de la distribution angulaire par rapport à la longueur d'onde de la lumière excitatrice indique que la diffusion trouvée n'est pas uniquement de nature géométrique. Il se peut que la morphologie de la surface nanostructurée se comporte comme des nanoparticules de grande taille connectées les unes aux autres. De ce fait, la dépendance entre la distribution angulaire de la lumière diffusée et la longueur d'onde de la lumière excitatrice pourrait être expliquée dans une certaine mesure par la théorie de Mie (traitant de l'interaction entre une onde lumineuse et des nanoparticules sphériques isolées). Pour comparaison, la distribution angulaire provenant d'une surface texturée de type verre/TCO texturé/argent massif (500 nm) est présentée Fig. 7.5 (à droite). Malgré un élargissement de la distribution angulaire pour des longueurs d'onde plus importantes, seul un léger décalage du maximum (de 5 ° environ) est observé, indiquant que la fraction de lumière diffusée résulte principalement d'une diffusion géométrique.

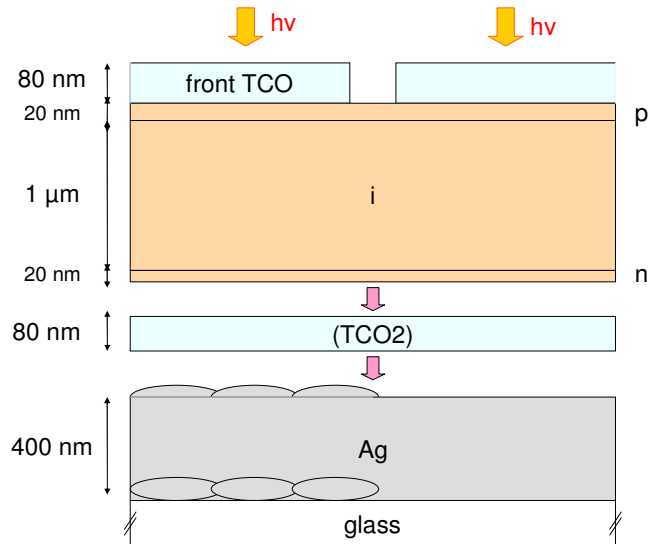


**Figure 7.5 :** Mesures de distribution angulaire de la lumière réfléchiée par un réflecteur avec nanostructures d'argent, constitué de verre/film d'argent (40 nm)/couche d'argent massive (à gauche), et un réflecteur avec surface d'argent texturée, constitué de verre/TCO texturé/couche d'argent massive (à droite). Les longueurs d'onde utilisées pour la lumière excitatrice sont de 550 nm et 897 nm.  $\theta$  est l'angle formé entre la lumière incidente et la lumière réfléchiée (voir section 3.2 pour plus de détails).

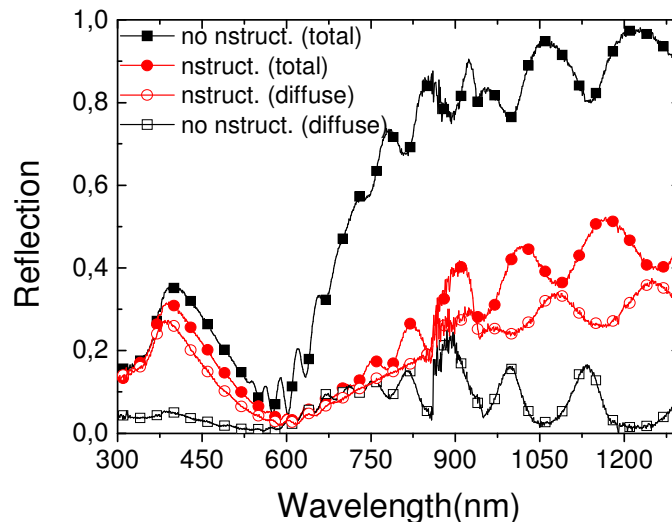
### 7.3 Nanostructures d'argent intégrées dans des cellules solaires n-i-p en $\mu\text{c-Si:H}$

Etant donné que le réflecteur avec nanostructures formé à partir d'un film d'argent d'épaisseur 40 nm (voir section 7.2) montre une réflexion importante et une forte diffusion de la lumière, il a été incorporé en tant que substrat dans une cellule solaire de type n-i-p en  $\mu\text{c-Si:H}$  (Fig. 7.6). Les dispositifs avec et sans nanoparticules ont été préparés en parallèle (co-déposés). Une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  a été utilisée pour la couche absorbante.

Des mesures de réflexion de cellules solaires avec et sans nanostructures sont présentées en Fig. 7.7. Le dispositif basé sur le réflecteur avec nanostructures montre une diminution de la réflexion totale dans la totalité du spectre lumineux observé (Fig. 7.7, cercles pleins) comparé à la cellule déposée sur le réflecteur de référence (i.e. sans nanostructures, Fig. 7.7, carrés pleins). L'augmentation de l'absorption en présence de nanostructures dans le domaine des grandes longueurs d'onde est attribuée à l'accroissement du trajet optique dans la couche active de la cellule solaire, dû à la diffusion de la lumière réfléchiée à la surface des nanostructures (Fig. 7.7, cercles vides).



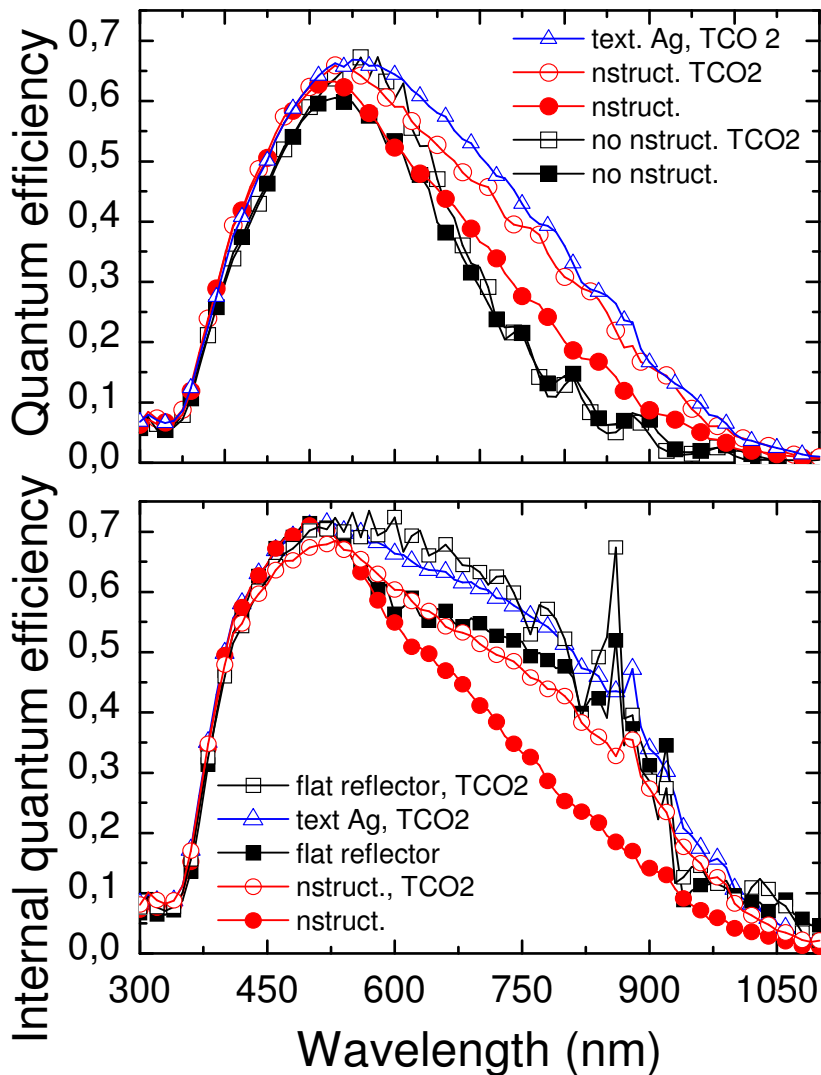
**Figure 7.6** : Représentation schématique de deux cellules solaires en configuration n-i-p basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  déposées en parallèle (co-déposées) sur un réflecteur avec (à gauche) et sans (à droite) nanostructures d'argent. La couche de TCO (TCO2) est optionnelle et n'est utilisée que lorsque cela est indiqué dans le texte.



**Figure 7.7** : Réflexions diffuse (symboles vides) et totale (symboles pleins) de cellules solaires déposées sur un substrat avec (cercles) et sans (carrés) nanostructures d'argent.

La Figure 7.8 (en haut, symboles pleins) montre les courbes de QE correspondantes. Pour le dispositif basé sur le substrat avec nanostructures, le QE augmente dans le domaine des grandes longueurs d'onde, ceci étant causé par l'accroissement de la diffusion lumineuse à la surface rugueuse du contact arrière (Fig. 7.8, en haut, cercles pleins comparés aux carrés pleins). Pour des longueurs d'onde plus petites que 600 nm, une élévation de QE est également mesurée, certainement due à une meilleure pénétration de la lumière résultant de la

texture du contact avant, semblable à la texture du contact arrière (Stiebig et al., 2006b; Haase et Stiebig, 2006). L'augmentation du signal dans le domaine spectral du bleu pour la cellule avec nanostructures est corrélée à la diminution de la réflexion (Fig. 7.7, cercles pleins comparés aux carrés pleins). Le fort accroissement de l'absorption pour des longueurs d'onde élevées ne se traduit pas par une augmentation équivalente du QE. Ceci est indiqué par une diminution de  $QE_{interne}$  en présence des nanostructures pour  $\lambda > 600$  nm (Fig. 7.8, en bas, cercles pleins comparés aux carrés pleins). Des pertes en photocourant sont mesurées qui proviennent probablement de l'absorption liée aux plasmons localisés de surface de l'argent nanostructuré incorporé dans le silicium. Dans le but de décaler la résonance des plasmons de surface vers le bleu et ainsi réduire les pertes par absorption du contact métallique arrière (voir section 6.4.2 pour des explications détaillées), le réflecteur d'argent a été recouvert d'une fine couche de TCO (notée TCO2) d'épaisseur 80 nm, comme montré dans la Fig. 7.6. Pour la cellule de référence, l'ajout de la couche TCO2 conduit à une augmentation de QE entre 500 nm et 700 nm (Fig. 7.8, en haut, carrés vides comparés aux carrés pleins), due à une réduction des pertes optiques dans l'argent et/ou à un accroissement de la réflexion du contact arrière (verre/Ag/TCO2). Ceci est confirmé par l'augmentation de  $QE_{interne}$  entre 500 nm et 800 nm après l'insertion de la couche TCO2 (Fig. 7.8, en bas, carrés vides comparés aux carrés pleins). La surface d'argent du réflecteur sans nanostructures et sans TCO2 subit une légère déformation due au dépôt de la couche n. En effet, la couche massive d'argent subit le stress provoqué par la hausse de température (180 °C) nécessaire au dépôt du silicium. Cet effet est indiqué par la faible contribution de réflexion diffuse mesurée pour le substrat de référence (Fig. 7.7, carrés vides). Comme la surface de l'argent n'est pas parfaitement plate, des pertes dues à l'absorption des plasmons localisés de surface ont également lieu dans le réflecteur arrière de la cellule sans nanostructures. Pour la cellule basée sur le réflecteur avec nanostructures, l'incorporation de la couche TCO2 mène à un accroissement des QEs externe et interne dans le domaine des grandes longueurs d'onde (Fig. 7.8, en haut et en bas, cercles vides comparés aux cercles pleins). Comparé à la cellule déposée sur le réflecteur de référence, l'influence de la couche TCO2 sur l'augmentation de QE est plus prononcée dans le cas de la cellule déposée sur le réflecteur avec nanostructures, surtout dans le domaine de l'infrarouge. Ceci est dû (i) aux réflexions multiples sur le contact arrière nanostructuré résultant de la diffusion et du piégeage de la lumière, (ii) à l'accroissement de l'absorption plasmonique liée à l'augmentation de la rugosité de surface, (iii) à la morphologie de la surface nanostructurée qui est assimilable à des nanoparticules de grande taille conduisant à un élargissement et un décalage vers le rouge de l'absorption associée aux plasmons localisés de surface (Sönnichsen et al., 2000 et 2002).

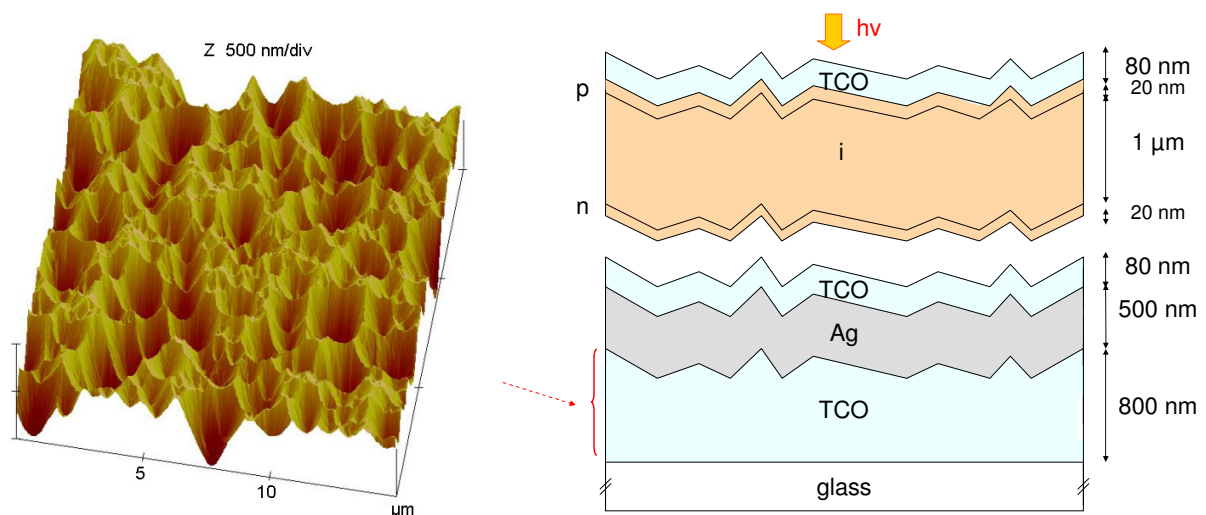


**Figure 7.8** : Efficacités quantiques externe (en haut) et interne (en bas) de cellules solaires basées sur un substrat avec (cercles) et sans (carrés) nanostructures. Les symboles pleins/vides représentent les efficacités quantiques des cellules sans/avec la couche TCO2.

L'approche standard pour réaliser un piégeage efficace de la lumière dans des cellules solaires à couches minces en configuration p-i-n consiste à déposer la séquence de couches p-i-n sur un substrat texturé de TCO (verre/TCO). La texture de la couche de TCO est réalisée en plongeant le substrat de verre/TCO dans une solution de HCl. Pour des conditions de préparation données (i.e. une concentration de HCl et une durée de traitement chimique adéquates), une morphologie de structure optimisée pour le piégeage de la lumière dans la cellule, comportant des cratères et des pyramides et montrant un facteur de rugosité (root mean square roughness) de 150 nm environ, peut être obtenue. Une image AFM d'une couche de TCO d'épaisseur 800 nm gravée chimiquement à l'aide d'une solution de HCl de

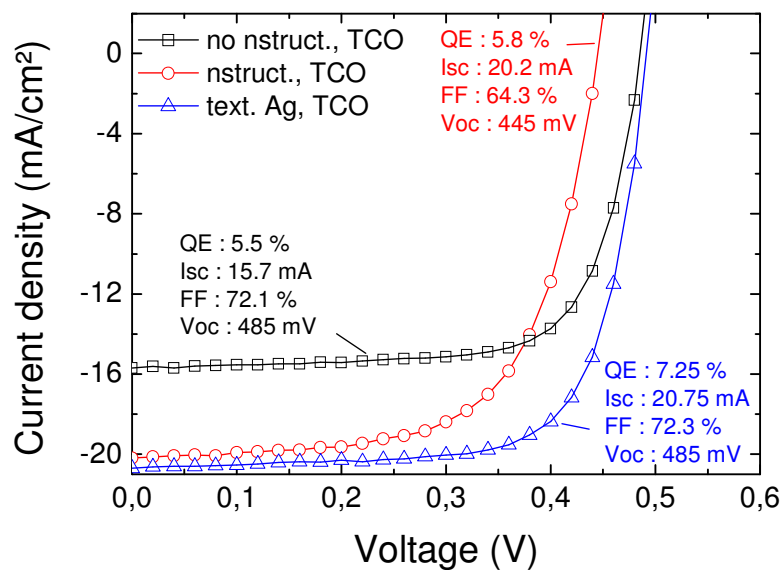
concentration 0.5 % pendant 30 s est montrée en Fig. 7.9 (à gauche). Pour des cellules solaires en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$  déposées sur des substrats de type verre/TCO, les rendements photovoltaïques les plus élevés atteints aujourd'hui dans notre institut sont obtenus en utilisant cette morphologie de surface. Dans le but de comparer les propriétés optiques des nanostructures d'argent avec celles d'une surface texturée (de manière standard), des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  ont été déposées sur un substrat de type verre/TCO texturé/argent massif/TCO, défini comme Ag texturé/TCO (voir Fig. 7.9, à droite). Les QE externe et interne des cellules solaires basées sur un substrat de type Ag texturé/TCO sont reportées dans les graphiques de la Fig. 7.8.

Pour  $\lambda > 550$  nm, un QE plus important est trouvé pour la cellule solaire basée sur le substrat de type Ag texturé/TCO que pour la cellule déposée sur le réflecteur de type nanostructures/TCO (Fig. 7.8, en haut, triangles vides comparés aux cercles vides). La fraction de lumière diffuse plus importante (non présenté) pour la structure d'argent texturée de manière standard que pour le réflecteur nanostructuré est certainement responsable de cet accroissement. De plus, malgré son facteur de rugosité de surface plus élevé, le substrat gravé à l'acide conduit à des pertes d'absorption beaucoup moins importantes que le substrat nanostructuré. Ceci est indiqué par un  $\text{QE}_{\text{interne}}$  plus élevé dans le cas de la cellule solaire déposée sur le réflecteur de type Ag texturé/TCO (Fig. 7.8, en bas, triangles vides comparés aux cercles vides). Seule une faible différence de  $\text{QE}_{\text{interne}}$  est observée entre 500 nm et 800 nm pour les cellules solaires déposées sur un substrat de type Ag texturé/TCO et les cellules basées sur un réflecteur plan de type Ag/TCO (Fig. 7.8, en bas, triangles vides comparés aux carrés vides).



**Figure 7.9 :** (À gauche) Image AFM d'une surface de TCO (ZnO:Al) d'épaisseur 800 nm gravée au HCl (0.5 %) pendant 30 sec, présentant une structure composée de cratères et de pyramides. (À droite) Représentation schématique d'une cellule solaire en configuration n-i-p basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  et déposée sur un substrat de type (verre/TCO texturé/Ag massif/TCO).

Malgré l'accroissement du courant de court-circuit, la cellule solaire basée sur du  $\mu\text{-Si:H}$  et déposée sur un substrat nanostructuré recouvert de TCO montre une réduction du FF et du Voc de 7.8 % et de 40 mV, respectivement (Fig. 7.10) comparé à la cellule de référence. La dégradation des performances résulte probablement de l'altération de la croissance du  $\mu\text{-Si:H}$  sur le substrat due à la présence des nanostructures. En revanche, les propriétés électriques des dispositifs déposés sur un substrat de type Ag texturé/TCO ne subissent pas de dégradation comparé aux cellules solaires déposées sur un substrat plan. On note même une faible amélioration du FF de 72.1 % à 72.3 % dans ces conditions.



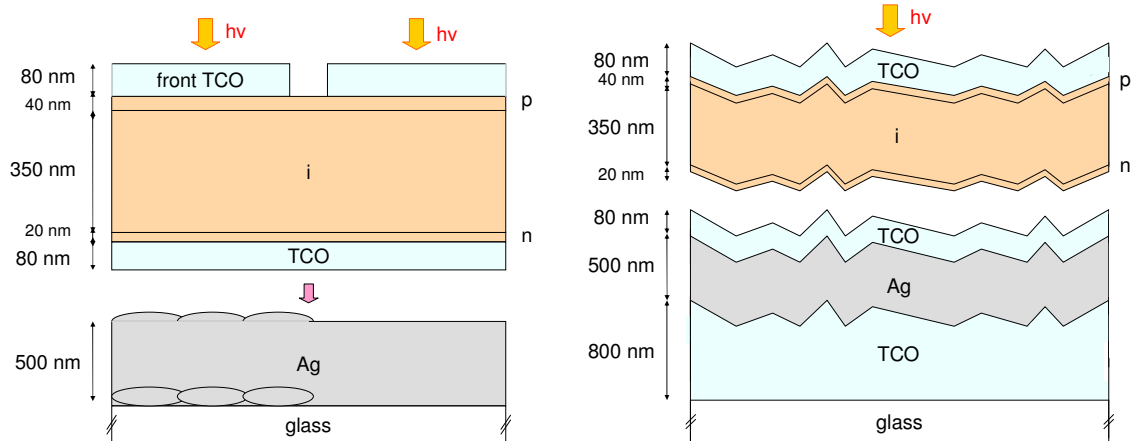
**Figure 7.10** : Densité de courant sous illumination AM 1.5 de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur du  $\mu\text{-Si:H}$  et déposées sur un substrat plan de type Ag/TCO (carrés), un substrat de type nanostructures/TCO (cercles) et un substrat de type verre/TCO texturé/Ag massif/TCO (triangles). Les valeurs des paramètres clés (QE, Isc, FF et Voc) sont reportées sur le graphique.

## 7.4 Nanostructures d'argent intégrées dans des cellules solaires basées sur de l'a-Si:H

Des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H ont été déposées sur le substrat de type Ag nanostructures/TCO (Fig. 7.11, à gauche). Une épaisseur de 350 nm a été utilisée pour la couche active. Les nanostructures consistent en un film d'argent de 40 nm (évacué thermiquement sur un substrat de verre) chauffé à 180 °C puis recouvert d'une couche massive d'argent d'épaisseur 500 nm. Dans le but de comparer les propriétés de



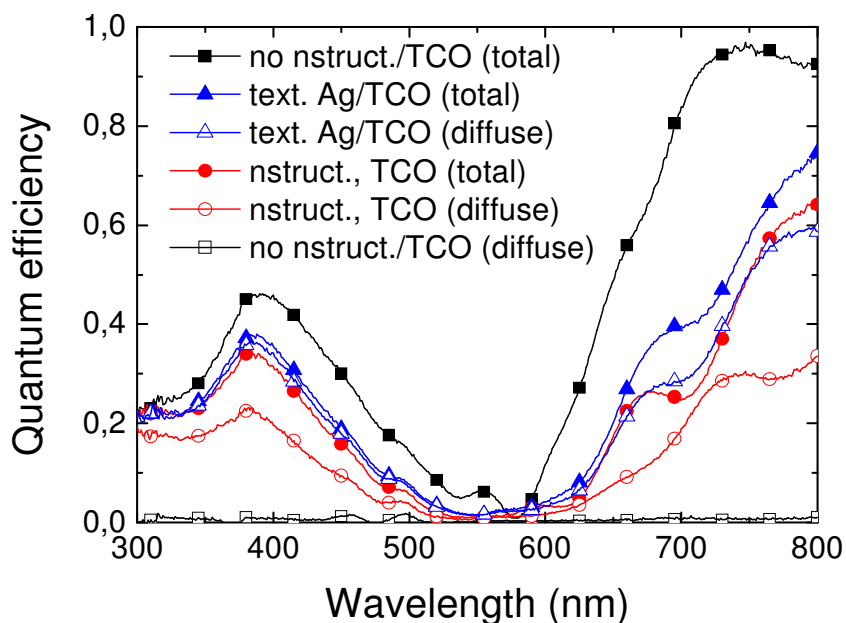
diffusion de la lumière pour les nanostructures d'argent et la surface texturée obtenue par gravure au HCl (surface optimisée pour le piégeage de la lumière dans nos cellules), nous avons également préparé des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H et déposées sur un substrat de type TCO texturé/Ag (matériau massif)/TCO, comme montré dans la Fig. 7.11 (à droite).



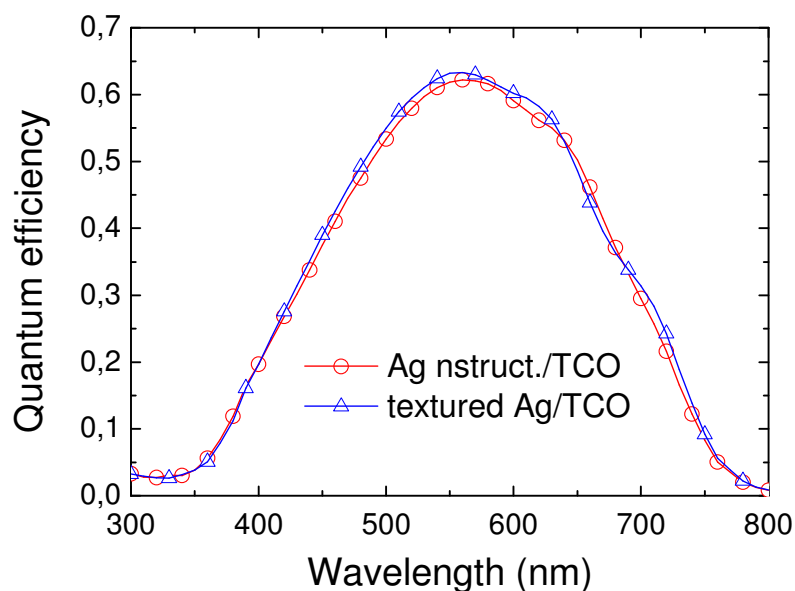
**Figure 7.11** : Représentation schématique de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées en parallèle sur un substrat nanostructuré (à gauche) et un substrat standard (TCO gravé au HCl/couche massive d'argent). Un film de TCO est inséré entre le contact arrière et la séquence de couches n-i-p pour assurer une meilleure réflexion.

Pour les cellules basées sur de l'a-Si:H, la réflexion des dispositifs montre des caractéristiques semblables à celle des cellules solaires en  $\mu\text{-Si:H}$ . En présence de nanostructures, la réflexion diminue sur l'ensemble du spectre lumineux étudié (Fig. 7.12, cercles pleins comparés aux carrés pleins), ceci étant dû à l'accroissement de la fraction de lumière diffuse réfléchie sur la surface nanostructurée. Pour les courtes longueurs d'onde, la réflexion des cellules déposées sur les nanostructures et la réflexion des cellules basées sur le substrat texturé (gravé de manière standard) sont quasiment identiques. En revanche, pour  $\lambda > 600 \text{ nm}$ , la réflexion du dispositif déposé sur le substrat standard est supérieure à celle du dispositif contenant les nanostructures (Fig. 7.12, triangles pleins comparés aux cercles pleins). Ceci est certainement causé par l'augmentation des pertes d'absorption liées au plasmons localisés de surface du réflecteur nanostructuré (voir section 7.3).

La Fig. 7.13 montre le QE de cellules en a-Si:H déposées sur des substrats de type nanostructures/TCO et Ag texturé/TCO. Sur l'ensemble du spectre lumineux étudié, la cellule basée sur le substrat standard présente un signal légèrement supérieur à celui de la cellule déposée sur le substrat nanostructuré.



**Figure 7.12** : Réflexions totale (symboles pleins) et diffuse (symboles vides) de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées en parallèle sur un substrat plan de type Ag/TCO (carrés), un substrat nanostructuré recouvert de TCO (cercles) et un substrat standard de type Ag texturé/TCO (triangles).



**Figure 7.13** : Efficacité quantique de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées en parallèle sur un substrat de type nanostructures d'argent/TCO (cercles) et Ag texturé/TCO (triangles).

Les paramètres clés extraits des courbes de courant-tension sont présentés dans le tableau 7.1. En accord avec les valeurs de QE, la cellule solaire déposée sur le substrat de type Ag texturé/TCO montre un courant de court-circuit plus important ( $I_{sc} \sim 12.9 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) comparé à la cellule déposée sur le substrat de type nanostructures/TCO ( $I_{sc} \sim 12.55 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Les cellules montrent un FF identique. Dû à la morphologie du réflecteur nanostructuré, résultant probablement en une altération de la croissance de l'a-Si:H, une réduction du Voc de 752 mV à 742 mV est observée en comparaison avec la cellule basée sur le substrat de type Ag texturé/TCO. Par conséquent, la cellule déposée sur le réflecteur texturé (gravé au HCl) présente un rendement photovoltaïque plus important que la cellule contenant les nanostructures.

	QE(%)	FF(%)	Voc(mV)	Isc(mA.cm <sup>-2</sup> )
nanostructures/TCO	5.7	62	742	12.55
Ag texturé/TCO	6	62	752	12.9

Tableau 7.1 : Paramètres clés (QE, FF, Voc, Isc) de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H déposées sur des substrats de type nanostructures/TCO et Ag texturé/TCO.

## 7.5 Résumé

Des films d'argent d'épaisseur comprise entre 3 nm et 50 nm ont été déposés par évaporation thermique sur un substrat de verre. Après traitement thermique à 180 °C, les films d'argent ayant une épaisseur de quelques nanomètres présentent des nanoparticules séparées les unes des autres. Les mesures de la réponse optique des films obtenus montrent un pic d'absorption qui est caractéristique de la résonance de plasmons de surface localisés (LSP) de nanoparticules isolées. En augmentant l'épaisseur du film d'argent, un continuum de percolation (i.e. des structures connectées les unes aux autres) est trouvé après traitement thermique à 180 °C. Dans ces conditions, la transmission diffuse et la réflexion diffuse du système verre/film d'argent augmentent. En recouvrant le système verre/film d'argent avec une couche massive d'argent, une réflexion lumineuse élevée est observée. De plus, les structures formées à la surface de l'argent massif – définies comme nanostructures – conduisent à une diffusion importante de la lumière pour une épaisseur de film d'argent adéquate. Des mesures de distribution angulaire de la lumière diffusée par les nanostructures montrent une forte dépendance entre la longueur d'onde de la lumière excitatrice et la position du maximum de distribution angulaire. De ce fait, nous pouvons constater que les propriétés de diffusion des nanostructures ne sont pas entièrement expliquées par une diffusion de type géométrique. Intégrées à l'arrière de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur du

$\mu$ -Si:H ou de l'a-Si:H, les nanostructures conduisent à un accroissement de l'absorption lumineuse dans le domaine du rouge et de l'infrarouge, dû à une prolongation du trajet optique résultant du phénomène de diffusion. En termes de photocourant, les cellules solaires contenant les nanostructures et les cellules solaires déposées sur un substrat standard (TCO gravé au HCl/Ag massif) donnent des résultats comparables. En revanche, les cellules basées sur les nanostructures d'argent souffrent d'une dégradation des propriétés électroniques. Cette détérioration est plus prononcée dans le cas des cellules basées sur du  $\mu$ c-Si:H. Ceci peut certainement être expliqué par l'altération de la croissance de ce matériau sur les nanostructures. De ce fait, l'efficacité des deux types de cellules, en  $\mu$ c-Si:H et en a-Si:H, est plus faible dans le cas de cellules déposées sur des nanostructures d'argent que dans le cas de cellules basées sur un substrat standard.

## Références

Haase C., Stiebig H., "Optimized properties of thin-film silicon solar cells with grating couplers", *Progress in Photovoltaics*, vol. 14 (2006) 629-641.

Liu Z., Wang H., Li H., Wang X., "Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 72 (1998) 1823-1825.

Sönnichsen C., Geier S., Hecker N.E., von Plessen G., Feldmann J., Ditlbacher H., Lamprecht B., Krenn J.R., Aussenegg F.R., Chan V. Z-H., Spatz J.P., Moeller M., "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection Microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 77 (2000) 2949-2951.

Sönnichsen C., Franzl T., Wilk T., von Plessen G. and Feldmann J., "Plasmon resonances in large noble-metal clusters", *New J. of Physics*, vol. 4 (2002) 93.1-93.8.

Springer J., Poruba A., Müllerova L., Vanecek M., Kluth O., Rech B., "Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells", *J. Applied Physics*, vol. 95 (2004) 1427-1429.

Stiebig H.(b), Haase C., Zahren C., Rech B., Senoussaoui N., "Thin-film silicon solar cells with grating couplers – An experimental and numerical study", *J. non-cryst. Solids*, vol. 352 (2006) 1949-1952.



# Chapitre 8

## Mesures et simulations d'impédance de cellules solaires en a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$

*En parallèle à l'étude des nanoparticules métalliques introduites dans les cellules solaires à couches minces basées sur du silicium, une comparaison des propriétés dynamiques des cellules solaires en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$  déposées sur un substrat texturé chimiquement (substrat standard) a été réalisée par le biais de mesures d'impédance – capacité et conductance. Après une brève introduction de la technique utilisée, nous présentons le comportement en régime transitoire, dans l'obscurité, de cellules solaires basées sur de l'a-Si:H et du  $\mu\text{c-Si:H}$  pour diverses épaisseurs de couche active. Les valeurs de capacité montrent des différences significatives dans le domaine des fréquences et tensions élevées pour les deux types de cellules (i.e. en a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$ ). Pour comprendre les propriétés dynamiques des cellules et décrire le comportement de charge/décharge des états localisés de la bande interdite (band gap) participant aux effets capacitifs, des simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel SPICE. Pour déterminer l'origine de la différence de comportement dynamique entre les deux types de cellules dans le domaine des fréquences et tensions élevées, le logiciel AFORS-HET a été utilisé. Nous terminons la première partie de ce chapitre par une discussion sur le comportement dynamique des cellules sous illumination. La seconde partie traite des effets d'une exposition prolongée à la lumière sur l'impédance des cellules de type a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$ . La réponse transitoire des cellules présente une importante sensibilité au phénomène de dégradation induit par une illumination prolongée. Ceci est lié à l'altération des propriétés optoélectroniques des cellules, apparaissant également au travers des mesures de courant-tension et des mesures d'efficacité quantique.*

### 8.1 Détails expérimentaux

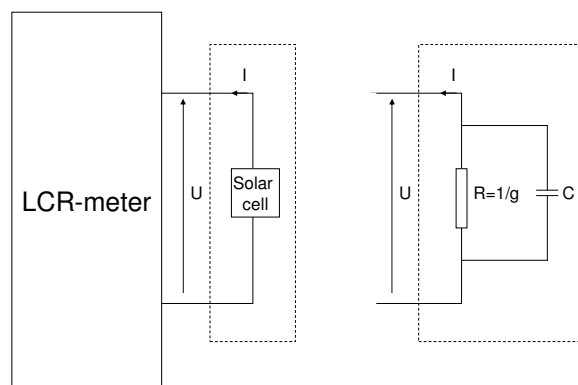
Nous avons étudié les propriétés dynamiques de cellules solaires en couches minces basées sur de l'a-Si:H et du  $\mu\text{c-Si:H}$  déposées sur un substrat de TCO standard pour diverses

épaisseurs de couche active. Cette étude a été réalisée au travers de mesures d'impédance sur une large gamme de tensions et fréquences. L'impédance  $Z$  est calculée à partir du courant  $I$  traversant la cellule solaire en réponse à une tension appliquée  $U$ .  $U$  consiste en la superposition d'un signal alternatif (signal AC) et d'un signal continu (signal DC).  $Z$  est donnée par l'équation :

$$Z = U/I = |Z|e^{j\varphi} \quad (8.1)$$

, avec  $|Z| = |U/I|$  et  $\varphi$  le déphasage entre le signal de tension appliquée et le signal de courant résultant.

Au cours des expériences, l'impédance a été relevée à l'aide d'un LCR-mètre en utilisant un système de mesures à 4 points de connexion. La tension DC a été variée entre -0.5 V et 0.8 V pour les cellules en a-Si:H et entre -0.5 V et 0.5 V pour les cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$ . Un signal harmonique de faible amplitude (10 mV) et de fréquence variée entre 100 mHz et 1 MHz a été appliqué. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Pour les relevés sous illumination, un filtre a été placé entre la source lumineuse du simulateur de lumière solaire (créant un spectre de lumière d'intensité calibrée à  $1 \text{ kW.m}^{-2}$ ) et la cellule solaire pour atteindre une intensité lumineuse de 1000 lux, déterminée à l'aide d'un luxmètre.



**Figure 8.1** : Circuit équivalent R//C d'une cellule solaire : les valeurs de capacité et conductance sont calculées à partir de l'impédance en considérant le dispositif étudié équivalent à une résistance en parallèle avec un condensateur.

L'impédance des cellules solaires a été traitée suivant deux termes distincts : la capacité et la conductance. Ces deux valeurs ont été calculées à partir de l'impédance en considérant les cellules solaires étudiées équivalentes à une résistance en parallèle avec un condensateur (voir Fig. 8.1). Dans cette condition, l'admittance  $Y=I/Z$  peut être exprimée sous la forme :

$$Y = g + jC\omega = \frac{1}{|Z|} e^{-j\varphi} \quad (8.2)$$

De ce fait,  $g$  et  $C$  peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$g = \frac{1}{|Z|} \cos \varphi \quad (8.3a)$$

$$C = -\frac{1}{\omega|Z|} \sin \varphi \quad (8.3b)$$

## 8.2 Capacité et conductance de cellules solaires dans l'obscurité et sous illumination

### 8.2.1 Mesures d'impédance de cellules solaires dans l'obscurité

Les valeurs d'impédance (capacité et conductance) mesurées dans l'obscurité pour des cellules solaires en configuration p-i-n de type a-Si:H et  $\mu\text{c-Si:H}$  avec une épaisseur de couche active de 500 nm sont présentées dans les Fig. 8.2 et Fig. 8.3, respectivement. La gamme de fréquences utilisée pour le signal d'entrée s'étend de 100 Hz à 1 MHz. Pour des tensions DC négatives ou nulles, la capacité reste constante sur l'ensemble de la gamme de fréquences pour les deux types de cellules. Dans ces conditions la valeur de la capacité correspond à celle de la capacité géométrique  $C_g$  de la cellule solaire, donnée par la formule :

$$C_g = \epsilon_r \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d_i} \quad (8.4)$$

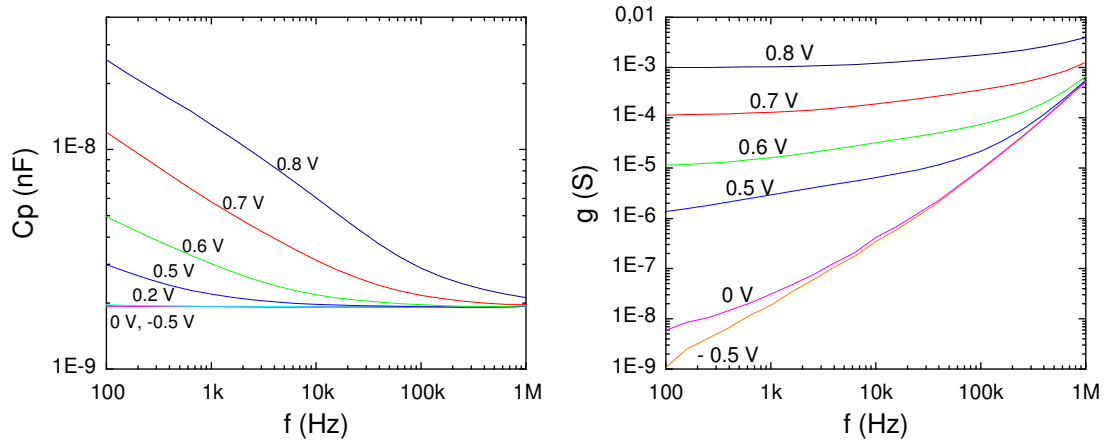
, avec  $A$  l'aire de la surface délimitée par le contact et  $d_i$  l'épaisseur de la couche  $i$ .

Indépendamment du type de cellule considéré (en a-Si:H ou en  $\mu\text{c-Si:H}$ ), l'accroissement de la tension DC appliquée aux bornes du dispositif résulte en une augmentation de la capacité. Cet accroissement est plus prononcé pour des petites fréquences. Dans le domaine des fréquences et tensions élevées, les mesures de capacité des cellules basées sur de l'a-Si:H et celles basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  présentent une différence importante. En augmentant la fréquence du signal d'entrée, la capacité de la cellule basée sur de l'a-Si:H converge vers la capacité géométrique. Au contraire, la capacité de la cellule basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  converge vers une valeur supérieure à  $C_g$ , qui augmente avec la tension DC appliquée.

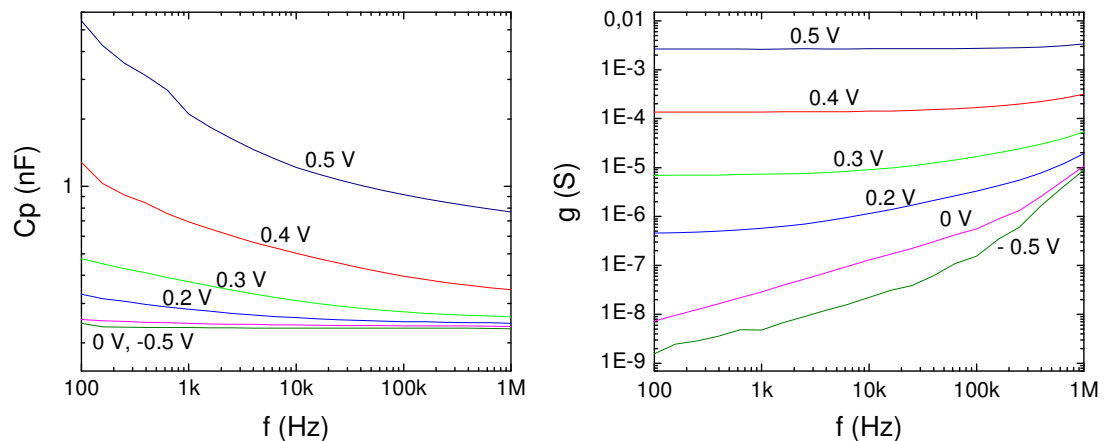
Pour les deux types de cellule, l'accroissement de la capacité avec la tension DC appliquée peut être expliqué par l'augmentation du nombre de porteurs de charge piégés dans les défauts de la couche intrinsèque des dispositifs. Etant donné que les mécanismes d'émission et de capture ne sont pas instantanés, les défauts présents dans les matériaux conduisent à un retard de déplacement des porteurs de charge par rapport au signal d'entrée appliqué. A mesure que ce retard s'accroît, la capacité augmente. Dans le domaine des faibles fréquences, les porteurs



de charge peuvent suivre les variations du signal d'entrée et par conséquent participer aux effets capacitifs. En revanche, en augmentant la fréquence du signal appliqué au-delà d'un seuil-limite, les porteurs de charge ne sont plus aptes à répondre au signal d'entrée et ne peuvent ainsi plus prendre part aux effets capacitifs.



**Figure 8.2** : Mesures de capacité (à gauche) et de conductance (à droite) effectuées dans l'obscurité sur des cellules solaires en configuration p-i-n basées sur de l'a-Si:H et ayant une couche i d'épaisseur 500 nm.



**Figure 8.3** : Mesures de capacité (à gauche) et de conductance (à droite) effectuées dans l'obscurité sur des cellules solaires en configuration p-i-n basées sur du  $\mu$ c-Si:H et ayant une couche i d'épaisseur 500 nm.

La conductance des deux types de cellule solaire se comporte de manière similaire. En accroissant la fréquence du signal harmonique, la conductance augmente. Elever la tension DC du signal d'entrée conduit à une augmentation de la conductance, dû à un accroissement

du nombre de porteurs de charge injectés dans la couche intrinsèque participant ainsi au courant. L'augmentation est plus importante dans le domaine des faibles fréquences. Pour des tensions DC élevées et  $f < 1$  kHz, la conductance converge vers une valeur quasiment constante. Cette valeur correspond à la conductance du mode DC (notée  $g_{DC}$ ) et peut être déduite de la courbe de courant-tension I-V dans l'obscurité.

$$g_{DC} = \frac{1}{R_{diff}} = \left( \frac{dI}{dV} \right)_{V_{DC}} \quad (8.5)$$

Des simulations à l'aide du logiciel SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) ont été réalisées afin de comprendre les propriétés dynamiques des cellules solaires basées sur de l'a-Si:H et sur du  $\mu$ c-Si:H dans l'obscurité et de décrire le comportement de charge/décharge des états localisés (défauts) dans le matériau.

## 8.2.2 Simulations SPICE

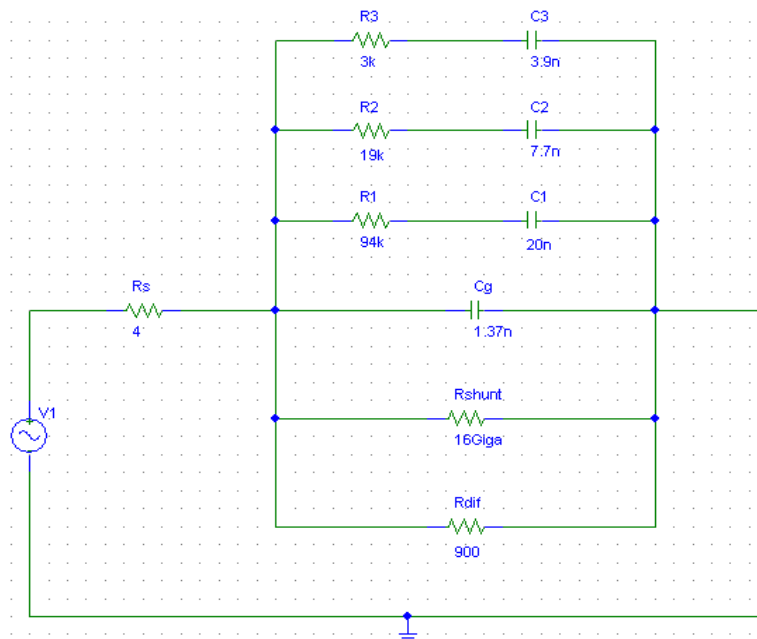
Le modèle utilisé dans SPICE pour décrire les cellules solaires étudiées consiste en une résistance de série ( $R_s$ ), un condensateur ( $C_g$ ) dont la valeur est déterminée par l'épaisseur de la couche intrinsèque, une résistance de court-circuit ( $R_{shunt}$ ) traduisant la présence de courts circuits locaux, la résistance différentielle de la diode pin ( $R_{dif}$ ) et des circuits RC additionnels dépendants de la tension DC appliquée. Les éléments RC considèrent (i) la variation de la population des charges piégées dans les défauts localisés et (ii) le fait que la capture et l'émission des porteurs de charge ne soient pas instantanées. Comme mentionné dans la section 8.2.1, le point (ii) conduit à un certain déphasage entre le déplacement des charges et le signal d'entrée. Par conséquent, il détermine le comportement capacitif de la cellule.

Le circuit équivalent utilisé pour approximer les valeurs expérimentales d'une cellule solaire en a-Si:H d'épaisseur de zone intrinsèque 700 nm est montré en Fig. 8.4. Le tableau 8.1 présente les valeurs des composants électroniques du modèle. Les valeurs des résistances  $R_s$ ,  $R_{dif}$  et  $R_{shunt}$  ont été déterminées à partir de la dérivée de la courbe de courant-tension dans l'obscurité dans le domaine des tensions élevées, dans le domaine du comportement exponentiel et dans le domaine des tensions négatives, respectivement. Les propriétés dynamiques des diodes basées sur de l'a-Si:H sont décrites par trois éléments R(V)C(V) connectés en parallèle à  $C_g$ . Avec cette approche, une bonne concordance entre les valeurs calculées et les données expérimentales a déjà pu être obtenue (Stiebig et al., 2002). Dans le tableau 8.1, R1(V)C1(V), R2(V)C2(V) et R3(V)C3(V) décrivent le comportement dynamique du dispositif pour des fréquences basses, moyennes et hautes, respectivement. De ce fait, nous avons généralement  $R1 > R2 > R3$  et  $C1 > C2 > C3$ . Ces relations traduisent la diminution des valeurs de résistance et de capacité à mesure que la fréquence augmente. Pour des tensions croissantes, R1, R2 et R3 sont réduites afin de traduire la baisse générale de la résistance, due

à l'accroissement du nombre de charges injectées dans la cellule solaire. En revanche, les valeurs de C1, C2 et C3 doivent être rehaussées pour décrire correctement l'augmentation de la capacité liée à l'accroissement du nombre de défauts (et donc de l'effet de charge/décharge) résultant de la séparation des niveaux de Fermi.

La Fig. 8.5 présente une comparaison des résultats expérimentaux et théoriques de la capacité et de la conductance d'une cellule solaire basée sur de l'a-Si:H ayant une couche intrinsèque d'épaisseur 700 nm. Deux éléments R(V)C(V) ne suffisent pas pour décrire le comportement en fréquence des cellules en a-Si:H (Fig. 8.5, triangles).

Dans le domaine des hautes fréquences, la tangente de la courbe de conductance peut être obtenue en ne considérant que le condensateur C<sub>g</sub> en série avec la résistance R<sub>s</sub> (voir Fig. 8.5, à droite).

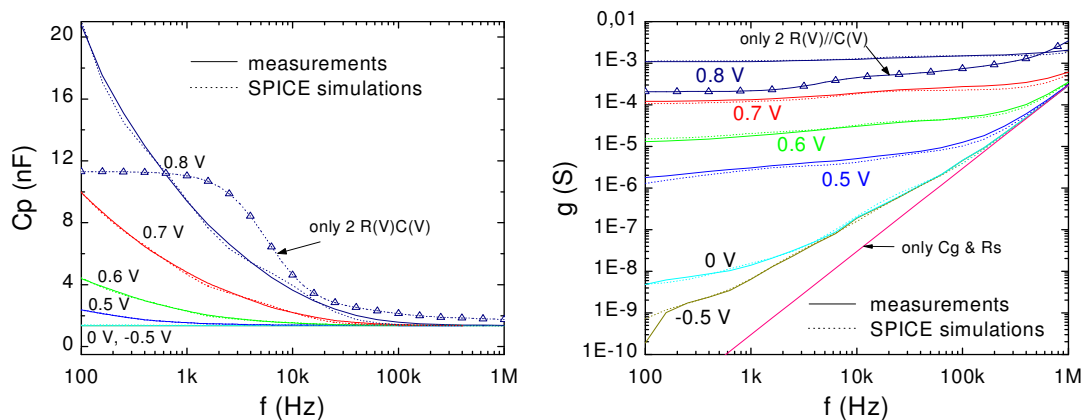


**Figure 8.4** : Modèle électronique utilisé pour décrire le comportement dynamique d'une cellule solaire de type a-Si:H d'épaisseur de zone intrinsèque 700 nm.

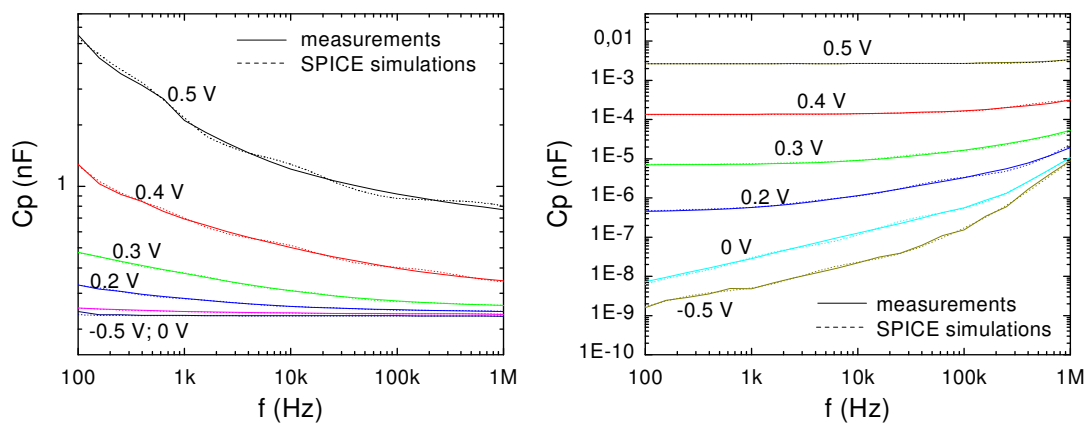
	-0,5V	-0,2V	0V	0,2V	0,5V	0,6V	0,7V	0,8V
Rdif				1,96Giga	1Mega	72k	9,7k	900
R1	600Mega	300Mega	200Mega	80Mega	950k	575k	260k	94k
R2	25Mega	25Mega	80Mega	30Mega	750k	135k	60k	19k
R3	1Mega	1Mega	1Mega	1Mega	250k	50k	10k	3k
C1	0,002n	0,004n	0,005n	0,003n	1n	4n	10n	20n
C2	0,002n	0,002n	0,003n	0,1n	0,22n	1,5n	4n	7,7n
C3	0,005n	0,005n	0,007n	0,007n	0,03n	0,3n	2n	3,9n

**Table 8.1** : Valeurs des composants électroniques utilisés pour le circuit équivalent d'une cellule solaire de type a-Si:H d'épaisseur de zone intrinsèque 700 nm.

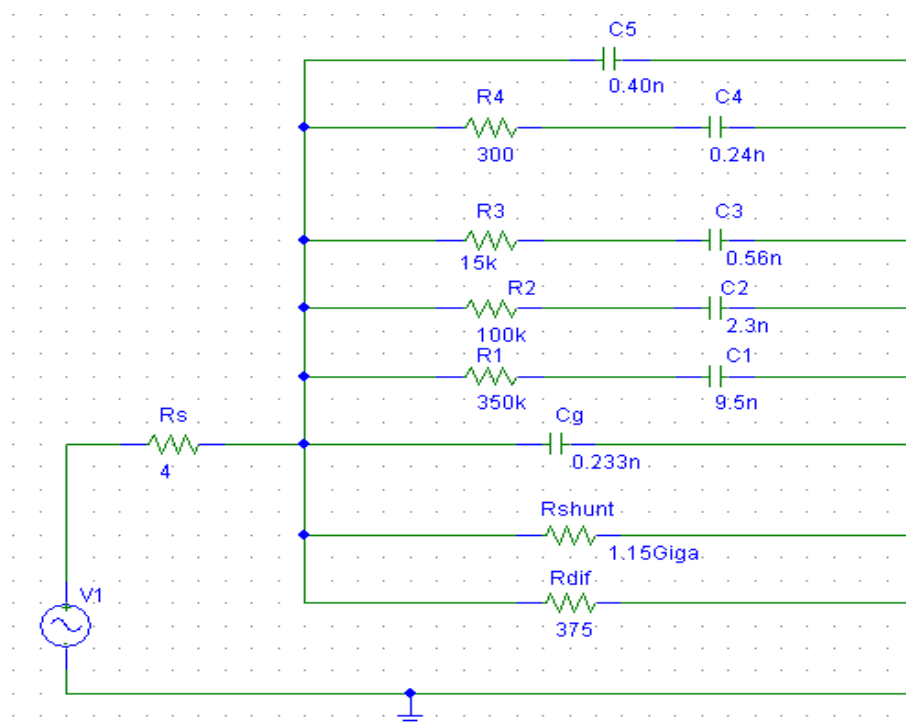
Les mesures de capacité des cellules basées sur du  $\mu\text{-Si:H}$  ne convergent pas vers la capacité géométrique dans le domaine des hautes fréquences (voir Fig. 8.6). Elles convergent vers une valeur supérieure qui augmente avec la tension DC appliquée. Cette déviation par rapport à  $C_g$  nécessite un circuit équivalent plus complexe pour décrire les propriétés dynamiques des cellules à base de  $\mu\text{-Si:H}$ . Les simulations avec SPICE révèlent que quatre (ou cinq) éléments  $R(V)C(V)$  doivent être considérés pour approximer les données expérimentales (Fig. 8.6). Le condensateur  $C_5$  (voir Fig. 8.7) est ajouté pour refléter l'offset de la capacité trouvé dans le domaine des fréquences élevées. Le condensateur  $C_4$  et la résistance  $R_4$  sont employés pour traduire la légère diminution de la capacité dans le domaine des hautes fréquences. Le tableau 8.2 présente les valeurs des composants électroniques utilisés dans la simulation pour approximer les courbes expérimentales. Une tendance similaire à celle des cellules en  $\text{a-Si:H}$  est observée.  $R_1 > R_2 > R_3 > R_4$  et  $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ . De plus, en élevant la tension DC, les valeurs de  $R(V)$  diminuent et les valeurs de  $C(V)$  augmentent, ceci afin de traduire l'accroissement de la conductance et de la capacité, respectivement.



**Figure 8.5** : Mesures de capacité (à gauche) et de conductance (à droite) dans l'obscurité (lignes continues) et simulations à l'aide du logiciel SPICE (lignes discontinues) d'une cellule solaire en  $\text{a-Si:H}$  d'épaisseur de couche intrinsèque 700 nm. Les lignes avec des triangles représentent les simulations réalisées en ne considérant seulement que deux circuits  $R(V)C(V)$  connectés en parallèle à  $C_g$ . La tangente tracée dans le graphique de droite correspond à la conductance lorsque l'on ne considère dans le modèle que  $R_s$  et  $C_g$ .



**Figure 8.6 :** Capacité (à gauche) et conductance (à droite) dans l'obscurité (lignes continues) et simulations à l'aide du logiciel SPICE (lignes discontinues) d'une cellule solaire en  $\mu\text{-Si:H}$  d'épaisseur de couche intrinsèque 500 nm.



**Figure 8.7 :** Modèle électronique utilisé pour décrire le comportement dynamique d'une cellule solaire de type  $\mu\text{-Si:H}$  d'épaisseur de zone intrinsèque 500 nm.

	-0,5V	-0,2V	0V	0,1V	0,2V	0,3V	0,4V	0,5V
<b>Rdif</b>				30Mega	2,2Mega	140k	7,5k	375
<b>R1</b>	300Mega	250Mega	90Mega	35Mega	13Mega	7,2Mega	1,85Mega	350k

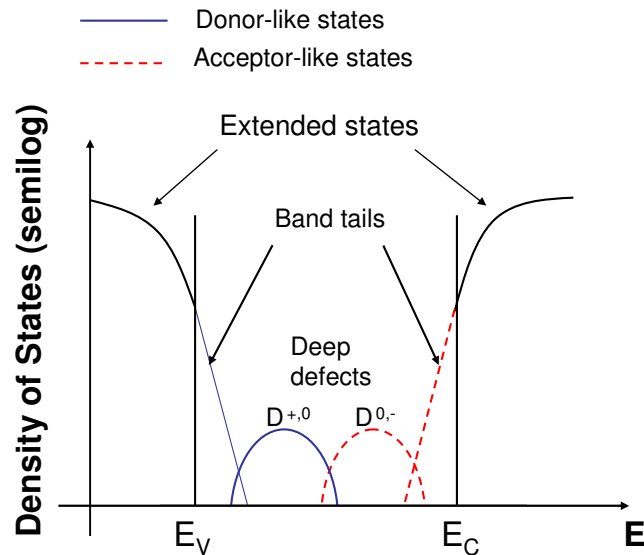
<b>R2</b>	50Mega	30Mega	13Mega	6Mega	2,1Mega	950k	560k	100k
<b>R3</b>	10Mega	5Mega	2Mega	1Mega	400k	150k	65k	15k
<b>R4</b>			50k	25k	20k	40k	6k	300
<b>C1</b>	0,003n	0,005n	0,017n	0,024n	0,056n	0,11n	1,1n	9,5n
<b>C2</b>	0,0007n	0,002n	0,0065n	0,01n	0,025n	0,075n	0,3n	2,3n
<b>C3</b>	0,0002n	0,0007n	0,0018n	0,004n	0,01n	0,04n	0,15n	0,56n
<b>C4</b>			0,001n	0,002n	0,04n	0,01n	0,07n	0,24n
<b>C5</b>				0,006n	0,01n	0,028n	0,1n	0,4n

**Table 9.2** : Valeurs des composants électroniques utilisés pour le circuit équivalent d'une cellule solaire de type  $\mu\text{-Si:H}$  d'épaisseur de zone intrinsèque 500 nm.

### 8.2.3 Simulations à l'aide du logiciel AFORS-HET

Avant de commencer la description des simulations réalisées avec le logiciel AFORS-HET, il est nécessaire de comprendre la structure de bande et la distribution des défauts dans l'a-Si:H et le  $\mu\text{-Si:H}$ . Comme mentionné dans la section 2.2.1, le silicium amorphe est un matériau pour lequel la structure atomique montre un certain degré de désordre cristallin à grande échelle. Des variations de longueurs de liaison et d'angles conduisent à la formation de défauts aux bords de la bande interdite (*tail states*) (Overhof, 1998) et à l'apparition de liaisons pendantes (*dangling bonds*). Les liaisons pendantes, qui peuvent en partie être saturées par de l'hydrogène, existent dans trois états de charge différents  $D^-$ ,  $D^0$  and  $D^+$ . Les états électroniques résultant d'un type de défaut particulier n'ont pas le même niveau énergétique. La nature aléatoire de l'a-Si:H conduit à une large distribution de niveaux d'énergie associés à un type de défaut. Dans le silicium amorphe, les défauts référencés comme *tail states* s'étendent dans la bande interdite à partir des bords sur une distance de 0.2 eV environ pour les défauts attachés à la bande de conduction. Pour les défauts attenants à la bande de valence, la distance depuis le bord de la bande interdite est de 0.3-0.4 eV (Stutzmann, 1987). Une densité de défauts trop importante conduit à des matériaux de mauvaise qualité. Le nombre de défauts peut être réduit de manière significative en saturant les liaisons pendantes et les liaisons localisées aux bords de la bande interdite à l'aide d'hydrogène. En appliquant ce procédé, les propriétés électroniques du matériau sont améliorées. La Fig. 8.18 montre une représentation schématique de la distribution des états électroniques dans l'a-Si:H selon le modèle standard (Mott et Davis, 1979). Apparaissent sur la Fig. 8.18 les états s'étendant au-delà des bandes de valence et de conduction, les défauts résultant des liaisons pendantes et les défauts localisés aux bords de la bande interdite. La distribution de la densité d'états dans le  $\mu\text{-Si:H}$  est généralement considérée comme étant similaire à celle de l'a-Si:H (Brammer et Stiebig, 2003). Dans le  $\mu\text{-Si:H}$ , on pense que les

régions amorphes et les interstices séparant les colonnes de cristaux (voir Fig. 2.2) contiennent la majorité des défauts (Werner et Peisl, 1985).



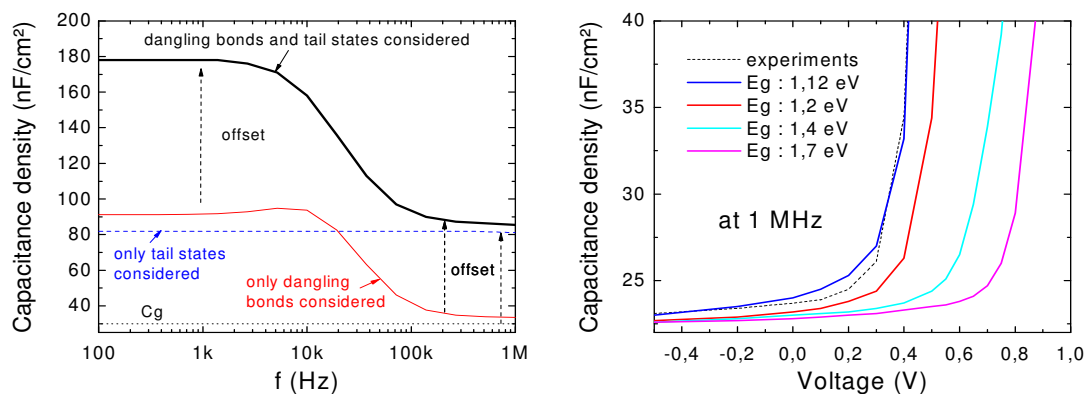
**Figure 8.8** : Représentation schématique de la distribution de densité d'états dans l'a-Si:H (similaire à celle du  $\mu\text{c-Si:H}$ ).

Les valeurs de capacité sont principalement déterminées par les mécanismes d'émission et de capture des porteurs de charge piégés dans des défauts présents dans la couche intrinsèque de la cellule solaire. Pour des fréquences faibles, les porteurs de charge peuvent suivre les variations du signal d'entrée et peuvent donc participer aux effets capacitifs. En accroissant la fréquence du signal au-delà d'une certaine valeur, les porteurs de charge ne sont plus aptes à répondre au signal. Ils ne peuvent ainsi plus contribuer aux effets capacitifs. Cette propriété établit un niveau de démarcation  $E_d$ , correspondant au seuil d'énergie qui est requis pour libérer ou piéger un porteur de charge.  $E_d$  s'écrit de la manière suivante :

$$E_d = kT \ln(\nu / f) \quad (8.6)$$

, avec  $\nu$  le facteur d'émission thermique ( $10^{12}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-1}$ ). Les défauts positionnés au dessus du niveau  $E_d$  (possédant une plus grande rapidité de réponse, désignés sous le nom de *défauts rapides*) vont pouvoir suivre les variations du signal d'entrée. En revanche, les défauts localisés en dessous du niveau de démarcation (possédant une faible rapidité de réponse) ne pourront réagir aux variations de la tension appliquée. Afin de mieux comprendre les raisons de la différence de comportement capacitif dans le domaine des fréquences élevées entre les cellules en a-Si:H et les cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  (voir section 8.2.1), des simulations ont été réalisées avec le logiciel AFORS-HET (Stangl et al., 2005). Des paramètres similaires

à ceux utilisés pour la modélisation du comportement de cellules solaires à l'équilibre ont été choisis (Brammer et Stiebig, 2003). Les simulations démontrent que les propriétés dynamiques des défauts localisés aux bords de la bande interdite (tail states) de la couche i expliquent la valeur de la capacité plus importante (comparée à  $C_g$ ) mesurée dans le domaine des tensions et fréquences élevées pour les cellules en  $\mu\text{-Si:H}$ . Etant donné que ces défauts sont peu profonds dans la bande interdite, ils peuvent suivre les fluctuations du signal harmonique d'entrée dans le domaine des hautes fréquences mais aussi dans le domaine des basses fréquences. De ce fait, la présence de ces défauts induit un décalage vers le haut (offset) de la capacité, sur l'ensemble du spectre de fréquences. Ceci a été démontré au moyen de simulations de cellules en  $\mu\text{-Si:H}$  conduites à 0.5 V où l'influence des deux types de défauts, liaisons pendantes et défauts attenants aux bords de la bande interdite, ont été considérées séparément (Fig. 8.9, à gauche).



**Figure 8.9 :** (À gauche) Simulation de l'influence des deux types de défaut, liaisons pendantes et défauts attenants aux bords de la bande interdite, sur le comportement capacitif des cellules solaires. (À droite) Simulations de la capacité à 1 MHz en fonction de la tension DC du signal d'entrée pour diverses largeurs de bande interdite  $E_g$ .

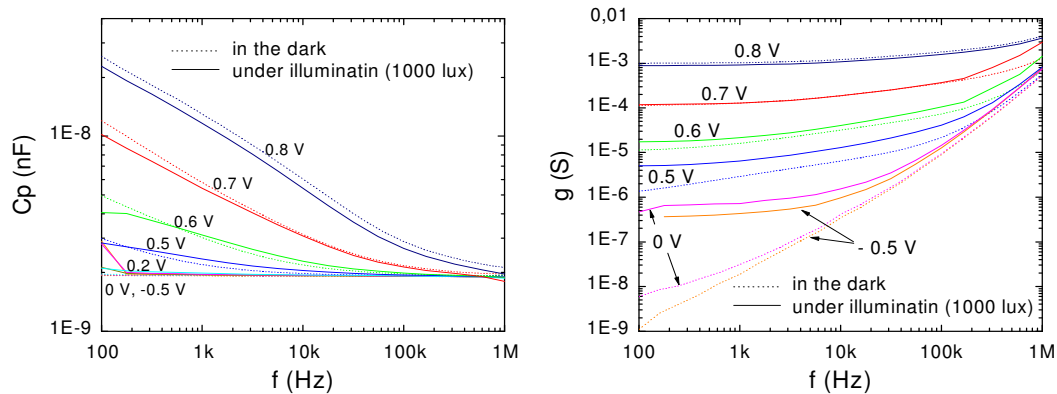
Les calculs montrent que les liaisons pendantes déterminent la capacité dans le domaine des basses fréquences, seulement, tandis que les autres défauts sont responsables du décalage vers le haut de la capacité sur l'ensemble du spectre étudié. En augmentant la largeur de la bande interdite  $E_g$  dans les simulations de 1.12 eV (largeur de bande du  $\mu\text{-Si:H}$ ) à 1.7 eV (largeur de bande de l'a-Si:H) et en maintenant tous les autres paramètres constants, l'accroissement de la capacité à 1 MHz apparaît à des tensions plus élevées (Fig. 8.9, right). Par conséquent, la différence de comportement capacitif trouvée pour les cellules en a-Si:H et en  $\mu\text{-Si:H}$  dans le domaine des fréquences et tensions élevées provient de l'occupation des défauts superficiels (défauts attenants aux bords de la bande interdite). En accroissant la largeur de  $E_g$ , les défauts localisés aux bords de la bande interdite se déplacent également. Ainsi, nous pouvons déduire que les valeurs importantes de capacité trouvées dans le domaine des hautes fréquences pour les cellules en  $\mu\text{-Si:H}$  sont dues au mécanisme de charge/décharge des



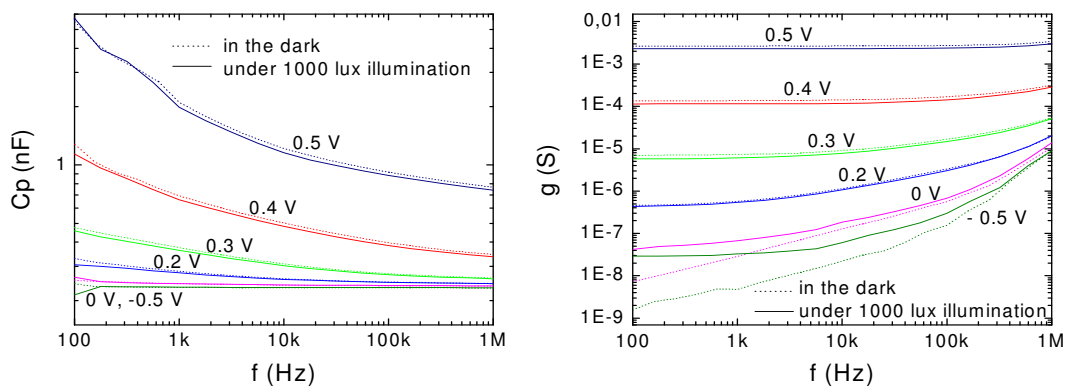
défauts superficiels (tail states) en fonction de la tension appliquée plutôt qu'à une différence fondamentale du comportement en régime transitoire des diodes en  $\mu\text{-Si:H}$  et en  $\text{a-Si:H}$ .

### 8.2.4 Mesures d'impédance sous illumination

Pour les deux types de cellule, en  $\text{a-Si:H}$  et en  $\mu\text{-Si:H}$ , le comportement capacitif sous illumination (Fig. 8.10 et Fig. 8.11, lignes continues) est quasiment identique à celui mesuré dans l'obscurité. La cellule en  $\text{a-Si:H}$  mesurée sous illumination présente une capacité légèrement inférieure dans les basses fréquences et un signal légèrement supérieur dans les hautes fréquences, notamment pour une faible tension DC, comparé au cas où la cellule est mesurée dans l'obscurité. Une tendance identique mais moins prononcée est trouvée dans le cas de la cellule basée sur du  $\mu\text{-Si:H}$ . Sous illumination, les deux types de cellule montrent un accroissement de la conductance dans les basses fréquences et faibles tensions DC, dû à l'augmentation du nombre de porteurs de charge participant au courant.



**Figure 8.10** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule solaire en  $\text{a-Si:H}$  de couche  $i$  500 nm, dans l'obscurité (lignes pointillées) et sous illumination (lignes continues).



**Figure 8.11** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule en  $\mu\text{-Si:H}$  de couche  $i$  500 nm, dans l'obscurité (lignes pointillées) et sous illumination (lignes continues).

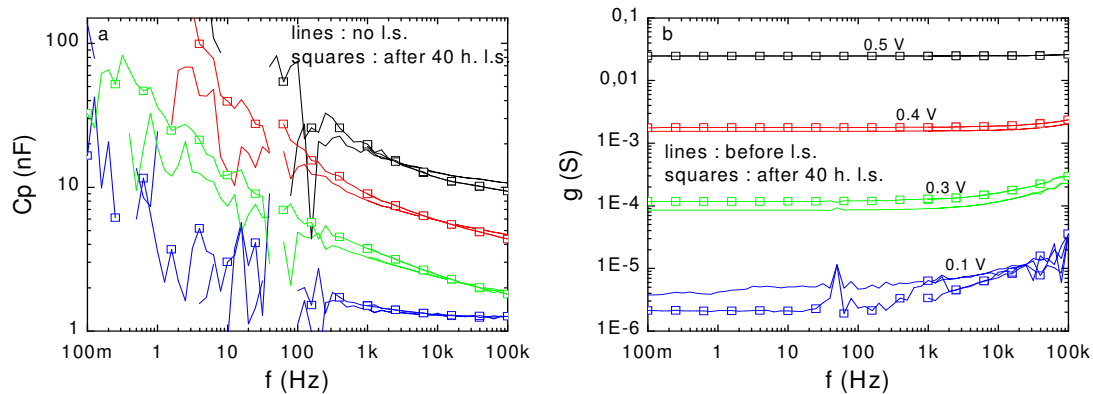
## 8.3 Mesures d'impédance après exposition prolongée des cellules à la lumière

### 8.3.1 Dégradation de cellules en $\mu\text{c-Si:H}$ par illumination prolongée

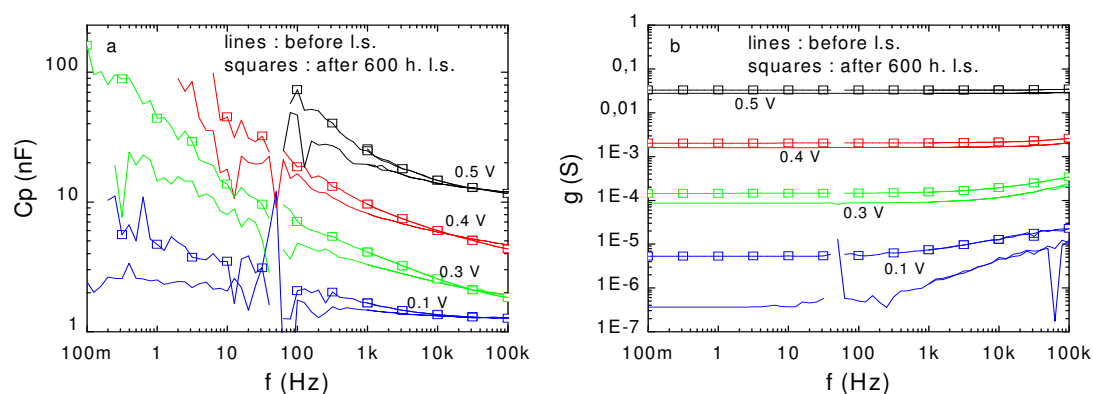
Sous illumination prolongée, les performances des cellules en  $\text{a-Si:H}$  se dégradent. En revanche, elles peuvent être restaurées en chauffant les cellules à des températures de l'ordre de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce phénomène de dégradation est connu sous le nom d'effet Staebler-Wronski (SW) (Staebler et Wronski, 1977). Ce comportement métastable est attribué à la création de défauts sous illumination. Ces défauts métastables sont créés par la rupture des liaisons Si-Si faibles ou présentant une tension importante. Ils agissent comme des centres de recombinaison dans le matériau. Nous avons expliqué dans la section précédente que les défauts les plus profonds en énergie (liaisons pendantes, considérées comme des défauts *lents*) ne contribuent au signal capacitif que dans le domaine des basses fréquences. Au contraire, les défauts superficiels (les défauts attendant aux bords de la bande interdite, considérées comme des défauts *rapides*) participent aux effets capacitifs dans l'ensemble du spectre de fréquences. Par conséquent, l'effet d'une exposition prolongée des cellules à la lumière a été utilisée pour varier la proportion des défauts superficiels au profit des défauts profonds.

L'influence d'une illumination prolongée sur les propriétés électroniques des cellules en  $\text{a-Si:H}$  et  $\mu\text{c-Si:H}$  a été étudiée. L'efficacité quantique (QE), les caractéristiques en courant-tension (I-V) dans l'obscurité et les mesures d'impédance ont été effectuées pour des cellules soumises à une exposition lumineuse de forte intensité pendant des durées variées (de 2 h à 600 h). Les mesures ont été réalisées avec un système différent de celui utilisé dans la section précédente. Le second dispositif permet de travailler dans le domaine des très basses fréquences ( $f < 1\ \mu\text{Hz}$ ). Néanmoins, ce système montre une contribution plus importante du signal de bruit, notamment pour  $f < 100\ \text{Hz}$ . Les mesures ont été effectuées dans le domaine de fréquences  $100\ \text{mHz} < f < 100\ \text{kHz}$ . La Fig. 8.12 (à gauche) présente les valeurs de capacité d'une cellule solaire basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  possédant une couche intrinsèque d'épaisseur 870 nm avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition durant 40 h à une lumière de forte intensité. Indépendamment de la tension DC appliquée, la cellule altérée par l'exposition prolongée montre un accroissement de la capacité, plus important dans les basses fréquences. La conductance ne subit aucune modification significative après 40 h d'exposition lumineuse (Fig. 8.12, à droite). Une exposition lumineuse de 600 h résulte en une différence plus prononcée des valeurs de capacité comparée à la cellule non dégradée (Fig. 8.13, à gauche). La conductance augmente après 600 h d'exposition lumineuse, principalement pour les faibles tensions DC (Fig. 8.13, à droite). Malgré ces résultats, l'exposition prolongée à une lumière de forte intensité n'a pas d'effet considérable sur les caractéristiques I-V dans l'obscurité (voir Fig. 8.6, à gauche, pour 40 h d'exposition

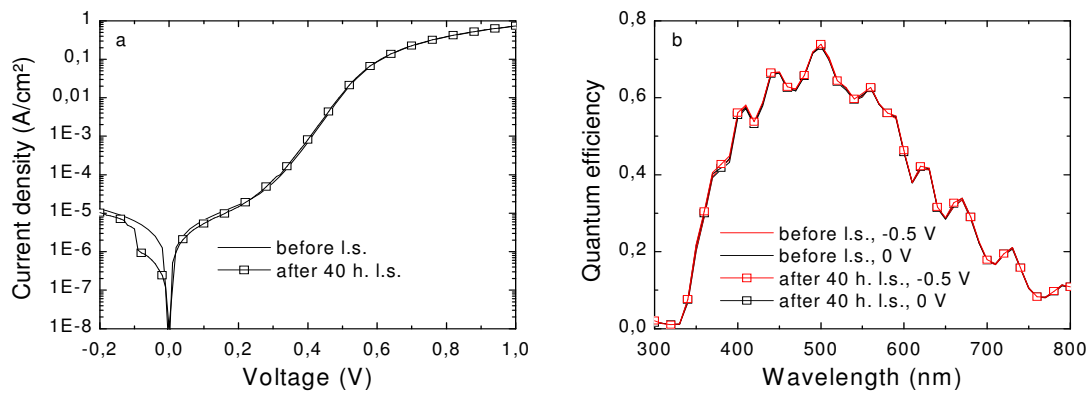
lumineuse). L'exposition prolongée à la lumière induit certainement la création de défauts dans la phase amorphe entourant les cristaux du  $\mu\text{c-Si:H}$ . Ces défauts contribuent probablement à la capture et l'émission locales des porteurs de charge, conduisant ainsi à une variation de la capacité. En revanche, étant donné que le courant est principalement assuré par le transport des porteurs de charge le long des colonnes de cristaux, les caractéristiques I-V dans l'obscurité ne sont pas modifiées par la présence de défauts dans la phase amorphe du matériau. Le QE de la cellule après 40 h d'exposition à la lumière demeure également inchangé sur l'ensemble du spectre lumineux (Fig. 8.14, à droite). Ceci indique que les propriétés optoélectroniques ne sont pas influencées de manière significative.



**Figure 8.12 :** Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  d'épaisseur de couche intrinsèque 870 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 40 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).



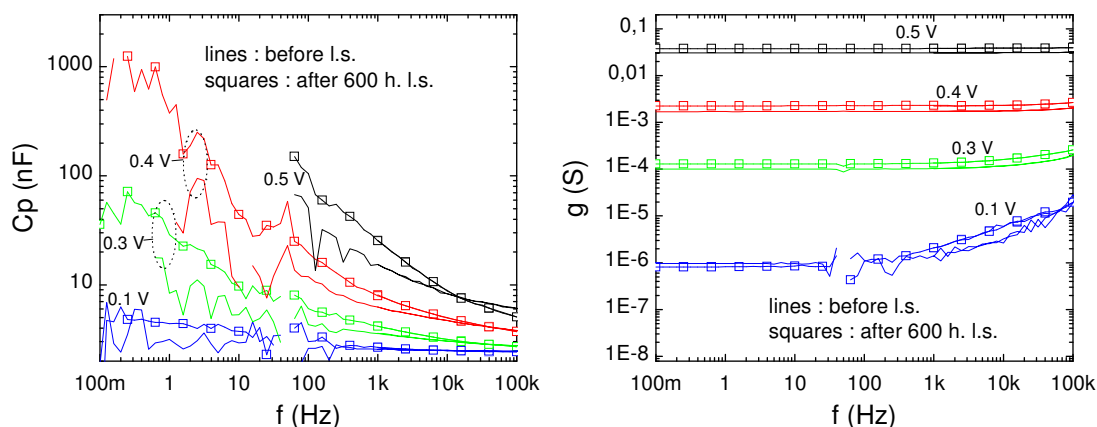
**Figure 8.13 :** Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule solaire basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 870 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 600 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).



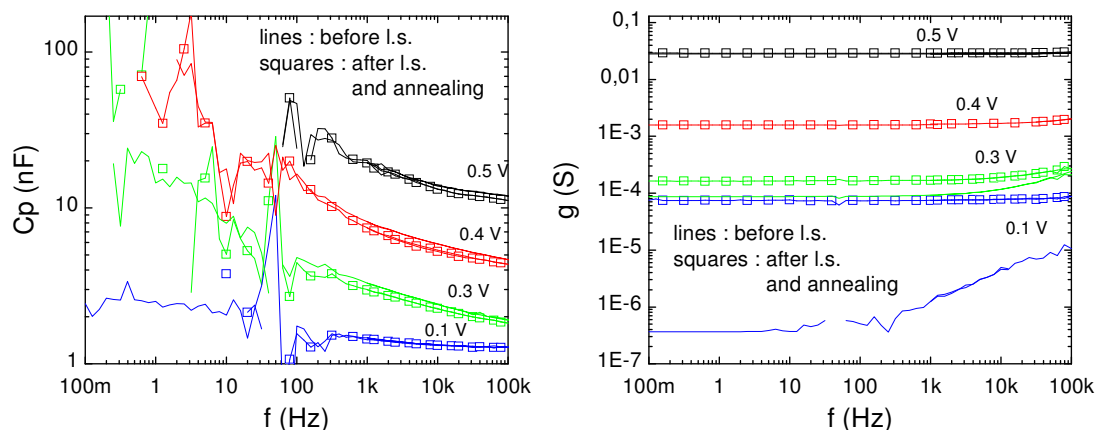
**Figure 8.14** : Caractéristique de courant-tension dans l’obscurité (à gauche) et QE (à droite), avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d’une durée de 40 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).

Des résultats similaires ont été obtenus pour une cellule solaire en  $\mu\text{c-Si:H}$  de couche absorbante d’épaisseur 500 nm. Malgré l’épaisseur plus fine de la couche intrinsèque qui devrait engendrer une altération moins importante, un accroissement de la capacité est également observé dans le domaine des faibles fréquences comparé à la cellule de référence (voir Fig. 8.15, à gauche, pour une exposition à la lumière d’une durée de 600 h). Comme observé dans le cas de la cellule solaire plus épaisse, une augmentation de la conductance – plus prononcée pour des faibles tensions DC – est trouvée après exposition prolongée à la lumière (Fig. 8.15, à droite). Cependant, une exposition lumineuse de 40 h n’a pas d’influence significative sur la caractéristique I-V mesurée dans l’obscurité et sur QE. De ce fait, une importante dégradation, en profondeur, de la cellule en  $\mu\text{c-Si:H}$  peut être exclue.

Indépendamment de la durée d’exposition à la lumière, chauffer les cellules à 180 °C pendant 30 min conduit à un rétablissement quasiment complet des propriétés optoélectroniques. Après traitement thermique, la capacité et la conductance présentent des valeurs similaires à celles trouvées avant exposition prolongée à la lumière (Fig. 8.16, à gauche et Fig. 8.16, à droite). Dans le domaine des tensions faibles (à 0,1 V seulement), la conductance après exposition prolongée à la lumière suivie du traitement thermique ne retrouve pas sa valeur initiale (Fig, 8.16, à droite, carrés bleus). Ceci est dû à l’apparition de courts circuits locaux au sein de la cellule. A partir de ces mesures, nous pouvons conclure que le mécanisme de création de défauts sous illumination prolongée est quasiment entièrement réversible dans le cas de la cellule en  $\mu\text{c-Si:H}$ .



**Figure 8.15** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule solaire basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 500 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) 600 h d'exposition intense à la lumière (I.s. : light soaking).

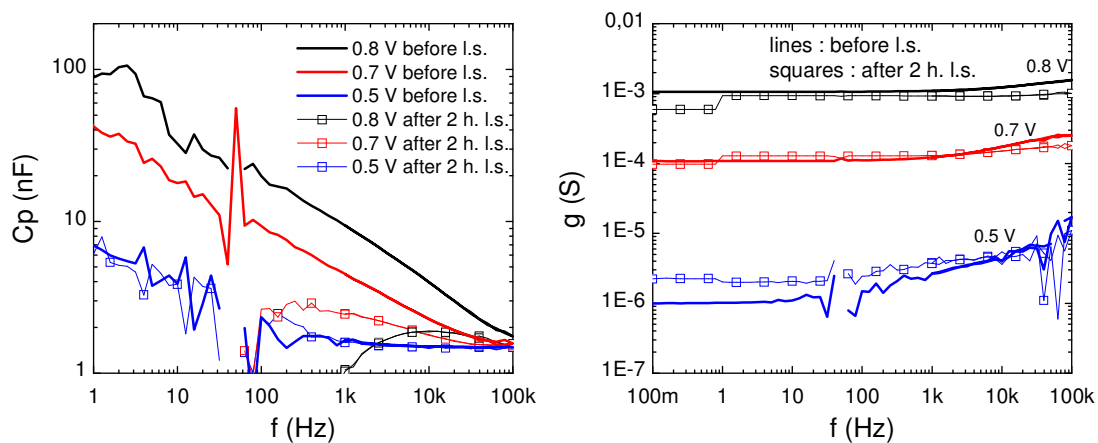


**Figure 8.16** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule solaire basée sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 870 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) 600 h d'exposition intense à la lumière suivie d'un traitement thermique de 30 min à 180 °C.

### 8.3.2 Dégradation des cellules en a-Si:H par illumination prolongée

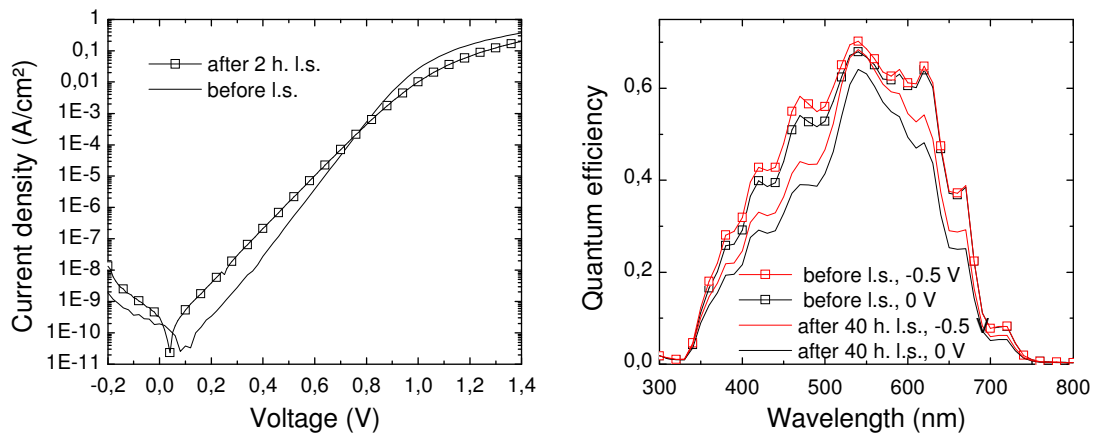
Des mesures de capacité et de conductance de cellules en a-Si:H possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 700 nm sont montrées dans la Fig. 8.17 (à gauche) et Fig. 8.17 (à droite), respectivement, avant et après exposition prolongée à la lumière. Après

seulement 2 h d'exposition à une lumière intense, la capacité de la cellule chute sur l'ensemble du spectre de fréquences, particulièrement dans le domaine des basses fréquences et tensions élevées où des valeurs de capacité négatives sont mesurées. Ceci est causé par la création de défauts et probablement également par une modification de la distribution du potentiel dans la cellule. Comme observé dans le cas des cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$ , un accroissement de la conductance – plus important pour des tensions faibles – est mesuré après illumination prolongée. Cet accroissement est certainement causé par une augmentation du nombre de porteurs de charge provenant de défauts et participant au courant. Après dégradation de la cellule, la caractéristique I-V présente un courant plus élevé pour des tensions inférieures à 0.8 V (Fig. 8.18, à gauche), associé un accroissement à la fois du facteur de qualité  $n$  et de  $I_0$ , dû à la présence de défauts résultant de l'illumination prolongée. Une limitation dans le transport des porteurs de charge est observée après altération de la cellule. Ceci est indiqué par la réduction du courant pour des tensions supérieures à 0.8 V. Une diminution de QE sur l'ensemble du spectre lumineux, soulignant une dégradation importante du matériau en profondeur, est observée après exposition d'une durée de 40 h à une source lumineuse intense (Fig. 8.18, à droite).

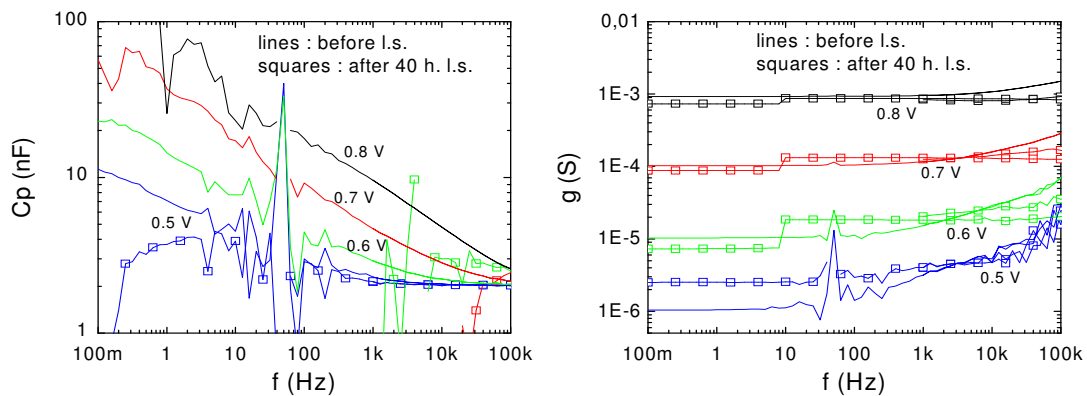


**Figure 8.17** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule en a-Si:H possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 700 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 2 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).

Afin de mieux comprendre l'influence de l'exposition lumineuse prolongée sur la dégradation de la capacité des cellules en a-Si:H, nous avons préparé des cellules en a-Si:H possédant une couche intrinsèque d'épaisseur 500 nm. Comme observé pour les cellules en a-Si:H ayant une couche absorbante de 700 nm, une chute des valeurs de capacité est trouvée dans le domaine des basses fréquences et tensions élevées après 40 h d'exposition à la lumière (Fig. 8.19, à gauche). La conductance est également augmentée pour les tensions basses (Fig. 8.19, à droite).



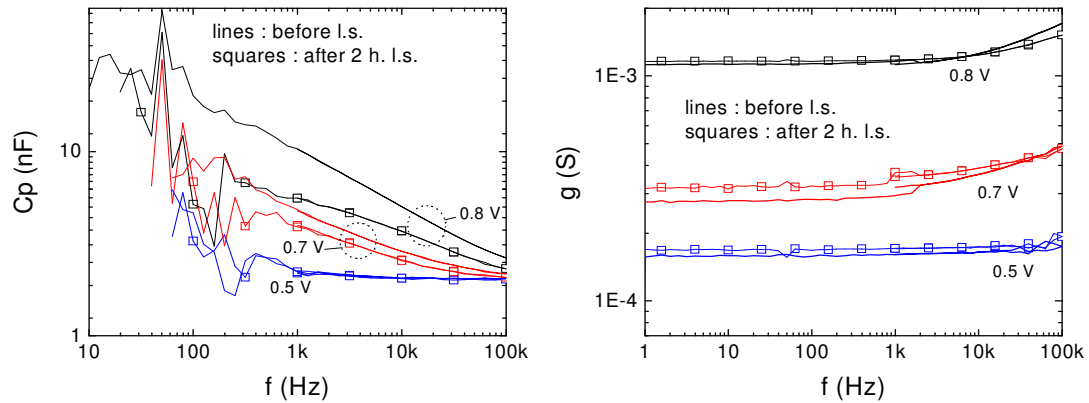
**Figure 8.18** : Caractéristique de courant-tension dans l'obscurité (à gauche) et QE (à droite), avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 40 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).



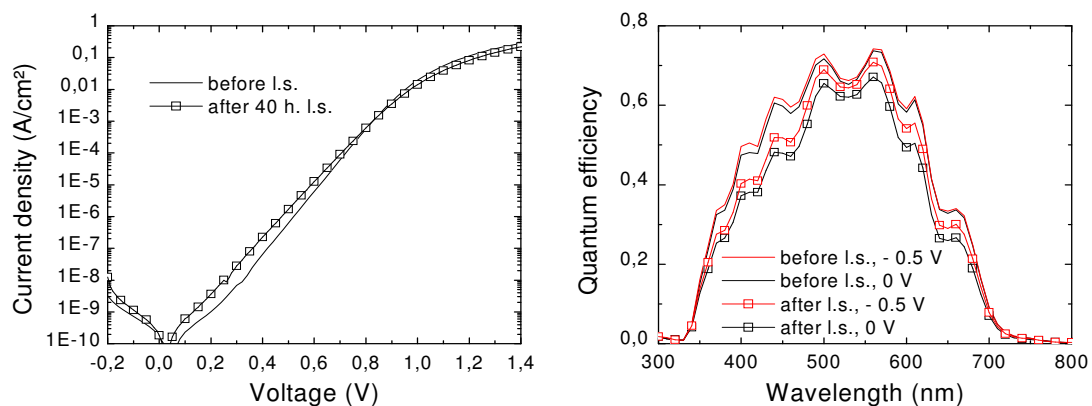
**Figure 8.19** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule en a-Si:H possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 500 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 40 h à une source lumineuse intense (l.s. : light soaking).

La diminution de la capacité n'est cependant pas aussi importante que dans le cas précédent (Fig. 8.20, à gauche, pour une exposition à la lumière de 2 h). L'épaisseur plus fine de la couche intrinsèque résulte en une dégradation plus faible. La caractéristique I-V dans l'obscurité (Fig. 8.21, à gauche, après 40 h d'exposition à la lumière) montre le même comportement que dans le cas de la cellule en a-Si:H possédant une couche intrinsèque de 700 nm d'épaisseur. Un accroissement du courant pour des tensions inférieures à 0,8 V et une réduction du courant pour des tensions plus élevées sont observées, causés par une augmentation du nombre de défauts et une dégradation des contacts, respectivement. Les mesures de QE à 0 V et -0,5 V des cellules altérées présentent des valeurs légèrement

inférieures à celles des cellules de référence, sur l'ensemble des fréquences (Fig. 8.21, à droite, après exposition à la lumière pendant 40 h), confirmant la forte sensibilité de l'a-Si:H à une exposition prolongée à la lumière.



**Figure 8.20** : Capacité (à gauche) et conductance (à droite) d'une cellule en a-Si:H possédant une épaisseur de couche intrinsèque de 500 nm, avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition d'une durée de 2 h à une source lumineuse intense (I.s. : light soaking).



**Figure 8.21** : Caractéristique de courant-tension dans l'obscurité (à gauche) et QE (à droite), avant (lignes sans symboles) et après (carrés) exposition durant 40 h à une source lumineuse intense (I.s. : light soaking).

## 8.4 Résumé

Pour une tension DC nulle ou négative, la capacité des deux types de cellule solaire, en a-Si:H et en  $\mu$ c-Si:H, est constante sur l'ensemble du spectre de fréquences étudiées et a pour



valeur celle de la capacité géométrique. Pour des tensions DC positives, la capacité augmente avec la tension appliquée. L'accroissement est plus prononcé pour les basses fréquences. En élevant la fréquence du signal harmonique, la capacité des cellules en a-Si:H converge vers la capacité géométrique. En revanche, la capacité des cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  converge vers une valeur plus élevée qui augmente avec la tension appliquée. Pour des faibles fréquences, les porteurs de charge peuvent suivre les variations et peuvent participer aux effets capacitifs. Pour des fréquences plus importantes, les porteurs de charge ne sont pas aptes à répondre aux alternances rapides du signal. Par conséquent, la capacité décroît. La conductance des deux types de cellule présente un comportement similaire. La conductance augmente à mesure qu'on élève la fréquence du signal d'entrée. Augmenter la tension DC conduit également à un accroissement de la conductance, dû à l'augmentation du nombre de porteurs de charge injectés dans la couche intrinsèque de la cellule. Les simulations à l'aide du logiciel SPICE montrent que trois circuits de type R(V)C(V) (dépendant de la tension DC appliquée) sont nécessaires pour décrire de manière adéquate le comportement de charge et décharge des états localisés des cellules en a-Si:H. Pour des cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$ , un plus grand nombre de circuits R(V)C(V) est requis. Les simulations avec AFORS-HET montrent que la différence de comportement capacitif des cellules en a-Si:H et des cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$  observé dans le domaine des fréquences et tensions élevées est déterminée par l'occupation des états superficiels de la bande interdite.

La réponse en mode transitoire des deux types de cellule, en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$ , est fortement influencée par une exposition prolongée à une source de lumière intense. Pour les basses fréquences et tensions DC élevées, les cellules solaires basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  présentent un accroissement de la capacité. Les cellules en a-Si:H montrent une chute de la capacité (atteignant dans certains cas des valeurs négatives) après exposition prolongée à la lumière. Cet effet est plus prononcé pour des cellules solaires épaisses. Pour toutes les cellules, l'exposition prolongée à une source de lumière intense résulte en une augmentation de la conductance dans le domaine des faibles tensions DC. Seules les cellules solaires en a-Si:H montrent une altération des propriétés électriques en mode DC (caractéristiques I-V et mesures de QE). Un traitement thermique de 30 min à 180 °C conduit à une récupération quasiment totale des performances optoélectroniques.

## Références

Brammer T., Stiebig H., "Defect density and recombination lifetime in microcrystalline silicon absorbers of highly efficient thin-film solar cells determined by numerical device simulations", J. Appl. Phys., vol. 94 (2003) 1035-1042.

Mott N.F., Davis E.A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press (1979).

Overhof H., "Fundamental concepts in the physics of amorphous semiconductors", J. of Non-Cryst. Solids, vol. 227-230 (1998) 15-22.

Staebler D.L. and Wronski C.R., "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si", Appl. Phys. Lett., vol. 31 (1977) 292-294.

Stangl R., Kriegel M., Maydell K.v., Schmidt M., Fuhs W., Proc. 31. IEEE Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition, Lake Buena Vista, Florida, USA, 2005.

Stiebig H., Nosan U., Krause M., Jankovec M., Topic M., "Dynamic properties of ultraviolet sensitive detectors", J. Non-Cryst. Solids, vol. 1295 (2002) 299–302.

Stutzmann M., "Weak bond-dangling bond conversion in amorphous silicon", Phil. Mag. B, vol. 56 (1987) 63-70.

Werner J., Peisl M., "Exponential band tails at silicon grain boundaries", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 46 (1985) 575-580.



# Conclusions

Dans ce travail, nous avons tenté de mettre à profit les propriétés optiques des nanoparticules métalliques et nanostructures métalliques afin d'accroître l'absorption de la lumière au sein de cellules solaires à couches minces de silicium. Basée sur la théorie des plasmons localisés de surface (LSP) qui prédit que des nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm éclairées par une source lumineuse conduisent à une résonance de l'absorption lumineuse accompagnée par un accroissement important du champ électromagnétique dans leur voisinage, nous avons étudié l'influence de nanoparticules de petite taille ( $\varnothing < 50$  nm) sur le photocourant de cellules solaires en a-Si:H. Dans une seconde approche, nous avons utilisé les propriétés de diffusion de nanoparticules de taille plus importante (de diamètre supérieur à 50 nm) pour augmenter le piégeage de la lumière dans les cellules solaires à couches minces de silicium. Une troisième approche a été introduite comme solution alternative pour augmenter l'absorption lumineuse, basée sur des nanostructures métalliques incorporées à l'arrière des cellules solaires.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et optiques de l'argent, de l'or et de l'aluminium déposés par évaporation thermique sur différents substrats, tels que l'a-Si:H et le TCO (ZnO:Al). Dans le cas de l'argent, nous avons montré que des nanoparticules peuvent être facilement obtenues sur ces substrats en soumettant les échantillons à un traitement thermique sous vide à 180 °C. La taille moyenne des nanoparticules d'argent et la distance inter-particulaire peuvent être contrôlées en variant l'épaisseur du film d'argent déposé. Des nanoparticules d'argent de tailles moyennes variées entre 5 nm et 300 nm ont pu être préparées.

Des nanoparticules d'or ou d'aluminium séparées les unes des autres n'ont pu être obtenues que pour des épaisseurs de métal inférieures à 1-2 nm. Pour des films plus épais, une structure présentant des particules connectées les unes aux autres, désignée comme continuum de percolation, est observée. Un traitement thermique des films d'or et d'aluminium ne montre pas d'influence significative sur leur morphologie.

Les nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm, déposées sur des échantillons de type verre/TCO ou verre/a-Si:H, présentent une résonance d'absorption attribuée aux plasmons localisés de surface. En recouvrant les nanoparticules d'une fine couche d'a-Si:H, la position de la résonance subit un décalage vers le rouge, ceci étant dû à l'indice de réfraction  $n$  supérieur du silicium amorphe comparé à celui de l'air ( $n_{\text{a-Si:H}} \sim 4$ ,  $n_{\text{air}} = 1$ ). En accroissant la taille des nanoparticules formées de 10 nm à 30 nm, le pic des LSP se décale vers le rouge et devient plus large.

Des films d'or et d'aluminium de quelques nanomètres déposés sur des échantillons de verre/TCO ou verre/a-Si:H montrent une forte absorption de la lumière sur l'ensemble du spectre étudié (300 nm – 2.5  $\mu\text{m}$ ). Recouvrir les films métalliques d'une fine couche d'a-Si-H

n'a pas d'effet significatif sur le comportement optique des échantillons. Les échantillons ainsi préparés ne présentent pas de résonance de l'absorption lumineuse.

Des mesures Raman, utilisées comme indicateurs de la présence d'un accroissement du champ électrique au voisinage des films métalliques, montrent une intensité plus importante pour des échantillons de silicium contenant des nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm que pour des échantillons sans nanoparticules. Cependant, aucune amplification de l'intensité Raman n'a été trouvée dans le cas d'échantillons basés sur du silicium amorphe contenant des films d'or ou d'aluminium. Ceci peut être expliqué par la morphologie des films métalliques déposés. Dans le cas de films d'or d'épaisseur inférieure à 1 nm, les nanoparticules formées sont certainement trop petites (~ 5 nm) pour induire une résonance significative des LSP. La contamination à l'air libre des films d'aluminium conduit à l'oxydation de leur surface. Ceci entraîne la formation d'une couche isolante de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui empêche les effets de plasmon de surface.

Etant donné que les échantillons basés sur du silicium amorphe contenant des nanoparticules de petite taille montrent une résonance de l'absorption lumineuse accompagnée d'un accroissement du signal Raman, des nanoparticules d'argent de diamètre inférieur à 50 nm ont été incorporées dans des cellules solaires en a-Si:H possédant une couche intrinsèque d'épaisseur 100 nm. Indépendamment de la configuration utilisée (p-i-n ou n-i-p), toutes les cellules contenant des nanoparticules ont montré une réduction de la réflexion lumineuse dans le domaine spectral du rouge en comparaison avec les cellules de référence. Ceci est attribué à la résonance des LSP des nanoparticules. Néanmoins, une réduction de l'efficacité quantique (QE) sur une partie ou l'ensemble du spectre a été observée. Indépendamment de la position des nanoparticules au sein de la diode p-i-n ou n-i-p en a-Si:H (i.e. dans la couche i, à l'interface i-n ou dans l'une des couches dopées), les propriétés électriques des cellules sont altérées, dues (i) à une dégradation du champ électrostatique présent dans la couche i, (ii) aux nanoparticules elles-mêmes qui perturbent la circulation du courant, (iii) aux défauts présents dans le voisinage des particules et/ou (iv) à une recombinaison des porteurs de charge à la surface des nanoparticules. Seul dans le cas où les nanoparticules sont intégrées à l'interface TCO/couche dopée, aucune altération significative des performances électroniques n'apparaît au travers des caractéristiques I-V mesurées dans l'obscurité. Cependant, également dans ce cas, le QE est réduit dans le domaine spectral du rouge.

Une contribution positive des nanoparticules d'argent sur le photocourant de cellules photosensibles ultrafines a été trouvée dans le cas où les nanoparticules sont en contact direct avec la couche intrinsèque. Cet effet est démontré pour des cellules photosensibles en configuration i-p et i-n de couche i d'épaisseur 20 nm contenant des nanoparticules d'argent localisées à l'interface TCO-i. Indépendamment de la configuration utilisée, les deux types de cellule présentent un accroissement du photocourant dans les domaines du rouge et de l'infrarouge comparé aux dispositifs sans nanoparticules. Etant donné que le silicium amorphe n'absorbe pas de manière efficace la lumière pour des longueurs d'onde  $\lambda > 800$  nm, l'augmentation du photocourant trouvée pour  $\lambda > 800$  ne peut être expliquée par un

accroissement du champ électromagnétique dans le voisinage des nanoparticules. Un processus de photoémission des états situés à l'intérieur et/ou dans la proximité des nanoparticules associé à la résonance des LSP a été suggéré pour expliquer l'origine de l'amélioration du photocourant. Un modèle est proposé pour illustrer les processus possibles participant au mécanisme de génération des porteurs de charge. Dans le cas où les nanoparticules sont recouvertes par une fine couche (~ 7 nm) de TCO ou par une couche dopée, le photocourant est négligeable dans le domaine spectral de l'infrarouge. Dans ces conditions, les porteurs de charge résultant du procédé de photoémission associé à la résonance des LSP recombinent probablement directement dans le TCO ou dans les couches dopées, étant donné l'absence de champ électrostatique requis pour séparer et collecter les porteurs de charge.

Des nanoparticules de grande taille (de diamètre supérieur à 50 nm) déposées sur des substrats de type verre/Ag/TCO conduisent à une importante diffusion de la lumière. Intégrées à l'interface TCO-n de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H ou du  $\mu\text{c-Si:H}$ , elles induisent une diminution de la réflexion lumineuse, notamment dans le domaine spectral du rouge et de l'infrarouge, due au phénomène de diffusion à leur surface. La réduction de la réflectance est accompagnée par une augmentation de QE. Cependant, les valeurs de QE ne traduisent pas la forte absorption lumineuse mesurée dans le rouge et/ou l'infrarouge. Indépendamment de la structure en argent utilisée à l'arrière de la cellule (surface plane d'argent, petites nanoparticules, nanoparticules de grande taille ou nanostructures connectées les unes aux autres), des pertes optiques provoquées par les plasmons de surface apparaissent lorsque l'argent est en contact direct avec le silicium. L'incorporation d'une fine couche de TCO (~ 80 nm) entre le contact arrière métallique et les couches de silicium réduit considérablement les pertes optiques.

Pour les deux types de cellule solaire, en  $\mu\text{c-Si:H}$  et en a-Si:H, une altération des performances électroniques a été observée en présence des nanoparticules. Cette détérioration est plus importante dans le cas de cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  où une réduction du Voc d'une valeur de 30 mV est trouvée. La dégradation des performances électroniques des cellules déposées sur le réflecteur modifié résulte certainement d'une altération de la croissance des matériaux (a-Si:H ou  $\mu\text{c-Si:H}$ ) sur la surface ellipsoïdale des particules.

Dans ce travail, un nouveau type de contact arrière, décrit en tant que réflecteur nanostructuré, a été proposé comme alternative pour améliorer le piégeage de la lumière dans les cellules solaires à couches minces de silicium en configuration n-i-p. Des films d'argent de quelques nanomètres (de 10 nm à 50 nm) déposés sur du verre et soumis à un traitement thermique conduisent à une forte diffusion lumineuse. Recouverts d'une couche massive d'argent (200 nm – 400 nm), les nanostructures obtenues présentent une forte réflexion totale de même que des propriétés de diffusion lumineuse intéressantes. Nous avons montré par le biais de mesures de distribution angulaire que le maximum de distribution de la lumière diffusée par

les nanostructures se décale vers des angles plus petits pour des longueurs d'onde croissantes de la lumière excitatrice. Incorporées à l'arrière de cellules solaires en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$ , les nanostructures conduisent à une augmentation de QE dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Recouvrir le réflecteur nanostructuré d'une fine couche de TCO de 80 nm d'épaisseur résulte en un gain plus important du photocourant pour des longueurs d'onde élevées. Néanmoins, également dans ce cas, les caractéristiques de courant-tension dans l'obscurité révèlent une détérioration des performances électriques des cellules déposées sur des substrats de type nanostructures/TCO, qui est plus prononcée pour les cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$ , probablement due à l'altération de la croissance du silicium sur le réflecteur modifié. Les cellules n-i-p déposées sur un substrat texturé chimiquement (substrat standard) présentent un courant de court-circuit légèrement supérieur, un FF et surtout un Voc plus importants.

En parallèle à l'étude de l'intégration des nanoparticules dans les cellules solaires à couches minces de silicium, des mesures d'impédance ont été réalisées pour comprendre les propriétés électriques dynamiques des cellules en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$ . Une différence dans le domaine des fréquences et tensions DC élevées a été observée entre les cellules en a-Si:H et en  $\mu\text{c-Si:H}$ . La capacité des cellules basées sur de l'a-Si:H converge vers la capacité géométrique tandis que la capacité des cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$  converge vers une valeur plus élevée qui augmente avec la tension DC appliquée. Des simulations avec les logiciels SPICE et AFORS-HET ont été effectuées pour comprendre en détail le principe de fonctionnement des cellules. Les simulations ont montré que les valeurs de capacité élevées dans le domaine des hautes fréquences pour les cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$  peuvent être expliquées par les mécanismes de charge et décharge des états superficiels de la bande interdite en fonction de la tension appliquée plutôt que par une différence fondamentale de comportement entre les cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$  et les cellules en a-Si:H.

L'exposition prolongée à une source de lumière intense a un effet important sur la réponse en mode transitoire des cellules basées sur du  $\mu\text{c-Si:H}$  ou de l'a-Si:H. Après exposition prolongée à la lumière, les cellules en  $\mu\text{c-Si:H}$  montrent un accroissement de la capacité et de la conductance, qui est plus prononcé dans le domaine des basses fréquences. Néanmoins, les caractéristiques de courant-tension et les mesures de QE ne sont pas modifiées après une exposition lumineuse de 40 h. La création de défauts dans la phase amorphe du  $\mu\text{c-Si:H}$  explique certainement les résultats. La capacité des cellules en a-Si:H chute pour des faibles fréquences après seulement 2 h d'exposition à la lumière, ceci étant probablement dû à la création de défauts et à une modification de la distribution de potentiel dans la cellule solaire. Pour les deux types de cellule, un traitement thermique de 30 min à une température de 180 °C permet de retrouver des performances optoélectroniques identiques à celles des cellules avant exposition prolongée à la lumière.

# Références

[1] <http://www.sharp.co.uk/page/solarproducts>

Albrecht M.G., Creighton J.A. "Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode", *J. of the American Chemical Society*, vol. 99 (1977) 5215-5219.

Ashcroft N. W., Mermin N. D., "Solid State Physics", Holt-Saunders, Tokyo (1981).

Banerjee A., Yang J., Guha S., "Optimization of high efficiency amorphous silicon alloy based triple-junction modules", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 557 (1999) 743-748.

Beck N., Meier J., Fric J., Remes Z., Poruba A., Fluckiger R., Pohl J., Shah A., Vanecek M., "Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 200 (1996) 903-906.

Beneking C., Rech B., Eickhoff T., Michael Y.G., Schultz N. and Wagner H., "Preparation and Light Stability of a-Si/a-Si Stacked Solar Cells". In *Proceedings of the 12<sup>th</sup> EC PVSEC*, Amsterdam, (1994) 683-686.

Bohren C. F., Huffman D. R., "Absorption and Scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, first edition (1983).

Brammer T., Stiebig H., "Defect density and recombination lifetime in microcrystalline silicon absorbers of highly efficient thin-film solar cells determined by numerical device simulations", *J. Appl. Phys.*, vol. 94 (2003) 1035-1042.

Campion A. and Kambhampati P., "Surface-enhanced Raman scattering", *Chemical Society Reviews*, vol. 27 (1998) 241-250.

Cardona M., "Light Scattering in Solids", Springer, Berlin (1982).

Carius R., Finger F., Backhausen U., Luysberg M., Hapke P., Otte M., Overhof H., "Electronic properties of microcrystalline silicon", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 467 (1997) 283-294.

Catchpole K.R., Pillai S., "Surface plasmons for enhanced silicon light-emitting diodes and solar cells", *J. of Luminescence*, vol. 121 (2006) 315–318.

Chang R.K. and Furtak T.E., "Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press, New York (1982).



Chapman B., "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1980).

Chopra K.L., Major S., Pandya D.K., "Transparent Conductors - a Status Review", *Thin Solid Films*, vol. 102 (1983) 1-46.

Daboo C., Baird M.J., Hughes H. P., Apsley N., Emeny M.T., "Improved surface plasmon enhanced photodetection at an Au-GaAs Schottky junction using a novel molecular beam epitaxy grown otto coupling structure", *Thin Solid Films*, vol. 201 (1991) 9-27.

Del Fatti N., Vallée F., Flytzanis C., Hamanaka Y., Nakamura A., "Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles", *Chemical Physics*, vol. 251 (2000) 215-226.

Deng X. and Schiff E.A., "Amorphous Silicon-based Solar Cells", *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering from Antonio Luque and Steven Hegedus*, John Wiley & Sons, Chichester (2003) 505-565.

Derkacs D., Lim S.H., Matheu P., Mar W., Yu E.T., "Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 89 (2006) 093103.

Diehl F., Schröder B., Oechsner H., "Light scattering and enhanced optical absorption in hot wire microcrystalline silicon", *J. of Applied Physics*, vol. 84 (1998) 3416-3418.

Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P., "Oriented Pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers : a new route toward polarization-dependent color filters", *Advanced Materials*, vol. 11 (1999) 223-227.

Doyle J.R., Doughty D.A., Gallagher A., "Silane dissociation products in deposition discharges", *J. of Applied Physics*, vol. 68 (1990) 4375-4384.

Drude P., "Zur Elektronentheorie der Metalle". *Annalen der Physik*. 1 (1900) 566-613.

Ehrenreich H., Philipp H.R., "Optical properties of Ag and Cu", *Physical Review*, vol. 128 (1962) 1622-1629.

Faraday M., *Philosophical Transactions of the Royal Society, London*, (1857).

Finger F., Vetterl O., Carius R., Lambertz A., Scholten C., Houben L., Luysberg M., "Microcrystalline silicon solar cells: relationship between material properties and device performance", *Proceedings of the Eleventh International School of Condensed Matter Physics, Varna, Bulgaria*, (2000) 26.

Fortner J., Yu R.Q., Lannin J.S., “Near-surface Raman scattering in germanium clusters and ultrathin amorphous films”, *Physical Review B*, vol. 42 (1990) 7610-7613.

Frey H. and Kienel G., “Dünnschichttechnologie“, VDI Verlag, Düsseldorf (1987).

Gallagher A., Doyle J., Doughty D. “Plasma chemistry in silane and silane-disilane discharge deposition”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 149 (1989) 23-31.

Genov D.A., Sarychev A.K, Shalaev V.M., “Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films”, *Physical Review E*, vol. 67 (2003) 056611.

Green M.A., “Solar Cells, Operating Principles, Technology and System Applications”, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs (1982).

Green M.A., Emery K., King D.L., Hishikawa Y., Warta W., “Solar Cell Efficiency Tables (version 28)”, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 14 (2006) 455-461.

Grésillon S., Aigouy L., Boccara A.C., Rivoal J.C., Quelin X., Desmarest C., Gadenne P., Shubin V.A., Sarychev A.K., Shalaev V.M., “Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films”, *Physical Review Letters*, vol. 82 (1999) 4520-4523.

Grésillon S., Ducourtieux S., Lahrech A., Aigouy L., Rivoal J.C., Boccara A.C., “Nanometer scale apertureless near field microscopy”, *Appl. Surface Science*, vol. 164 (2000) 118-120.

Gupta R., Dyer M.J., Weimer W.A., “Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver films”, *J. of Applied Physics*, vol. 92 (2002) 5264-5271.

Haase C., Stiebig H., “Optimized properties of thin-film silicon solar cells with grating couplers”, *Progress in Photovoltaics*, vol. 14 (2006) 629-641.

Haefer R.A., “Oberflächen – und Dünnschicht – Technologie Teil 1, Beschichtungen von Oberflächen”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1987).

Haes A.J., Van Duyne R.P., “A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors”, *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379 (2004) 920-930.

Houben L., “Plasmaabscheidung von mikrokristallinen Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen”, Ph.D. thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998).

(a) Houben L., Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F., Wagner H., “Structural investigations of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth”, *Philosophical Magazine A*, vol. 77 (1998) 1447-1460.

Hovel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M., “Width of cluster plasmon resonances – bulk dielectric functions and chemical interface damping”, *Phys. Rev. B*, vol. 48 (1993) 18178-18188.

Jackson W.B., Johnson N.M., Biegelsen D.K. “Density of gap states of silicon grain boundaries determined by optical absorption”, *Applied Physics Letters*, vol. 43 (1983) 195-197.

Jackson W.B., Kelso S.M., Tsai C.C., Allen J.W., Oh S.J., “Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon”, *Phys. Rev. B*, vol. 31 (1985) 5187-5198.

Jackson J. D., “Classical Electrodynamics”, John Wiley & sons, Inc., New York, NY, 3<sup>rd</sup> edition (1999).

Jeanmaire D.L., van Duyne R.P, “Surface Raman spectroelectrochemistry .1. heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode”, *J. of Electroanalytical Chemistry*, vol. 84 (1977) 1-20.

Ji X., Xu S., Wang L., Liu M., Pan K., Yuan H., Ma L., Xu W., Li J., Bai Y., Li T., “Immunoassay using the probe-labeled Au/Ag core-shell nanoparticles based on surface-enhanced Raman scattering”, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 257-58 (2005) 171-175.

Kaveh M., Wiser N., “Electron electron-scattering in conducting materials”, *Advances In Physics*, vol. 33 (1984) 257-372.

Kluth O., “Präparation und Charakterisierung von texturierten Metalloxid Schichten für Dünnschichtsolarzellen”, Diploma Thesis, RWTH Aachen (1996).

Kluth O., Löffel A., Wieder S., Beneking C., Appenzeller W., Houben L., Rech B., Wagner H., Hoffmann S., Waser R., Anna-Selver J.A., and Keppner H., “Texture etched Al-doped ZnO: A new material for enhanced light trapping in thin film solar cells”, *Proceedings of the 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim (1997) 715-718.

Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., “Surface-enhanced Raman scattering and biophysics”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14 (2002) R597-R624.

Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S., “Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)”. *Physical Review Letters*, vol. 78 (1997) 1667-1670.

- Kobliska R. and Solin S., "Raman spectrum of wurtzite silicon", *Physical Review B*, vol. 8 (1973) 3799-3802.
- Kreibig U. and Vollmer M., "Optical properties of metal clusters", Springer, Berlin (1995).
- Kubon M., Böhmer E., Siebke F., Rech B., Beneking C., Wagner H., "Solution of the ZnO/p Contact Problem in a-Si:H based Solar Cells", *Solar Energy Materials*, vol. 41-2 (1996) 485-492.
- Lee P.C. and Meisel D., "Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols", *J. Physical Chemistry*, vol. 86 (1982) 3391-3395.
- Liu Z., Wang H., Li H., Wang X., "Red shift of plasmon resonance frequency due to the interacting Ag nanoparticles embedded in single crystal SiO<sub>2</sub> by implantation", *Applied Physics Letters*, vol. 72 (1998) 1823-1825.
- Logan N.A., "Survey of Some Early Studies of the Scattering of Plane Waves by a Sphere", *Proc. IEEE.*, vol. 53 (1965) 773-785.
- Lombardi J.R., Birke R.L., Lu T., Xu J., "Charge-transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg-Teller contributions", *J. of Chemical Physics*, vol. 84 (1986) 4174-4180.
- Long D.A., "Raman spectroscopy", McGraw-Hill International Book Company, New York (1977).
- Luysberg M., Hapke P., Carius R., Finger F., "Structure and growth of microcrystalline silicon: Investigation by TEM and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies", *Philosophical Magazine A*, vol. 75 (1997) 31-47.
- Maier S.A., "Plasmonics : Fundamentals and applications", Springer US (2007).
- Meier J., Keppner H., Dubail S., Droll U., Torres P., Pernet P., Ziegler Y., Selvan J., Cuperus J., Fischer D., Shah A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 507 (1998) 139-144.
- Mertens H., Verhoeven J., Polman A., Tichelaar F.D., "Infrared surface plasmons in two-dimensional silver nanoparticle arrays in silicon", *Applied Physics Letters*, vol. 85 (2004) 1317-1319.
- Mie G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Ann. Phys.*, vol. 25 (1908) 377-452.
- Moskovits M., "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective", *J. of Raman spectroscopy*, vol. 36 (2005) 485-496.

Moskovits M., "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective". Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications, vol. 103 (2006) 1-17.

Mott N.F., Davis E.A., "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon Press (1979).

Nemanich R.J., Tsai C.C., Connell G.A.N., "Interference-Enhanced Raman scattering of Very Thin Titanium and Titanium Oxide films", Physical Review Letters, vol. 44 (1980) 273-276.

Nie S. and Emory S. R., "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering", vol. 275 (1997) 1102-1106.

Overhof H., "Fundamental concepts in the physics of amorphous semiconductors", J. of Non-Cryst. Solids, vol. 227-230 (1998) 15-22.

Perrin J. "Plasma and surface reactions during a-Si:H film growth", J. of Non-Crystalline Solids 137-138 (1991) 639-644.

Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Zhang G., Zhao J., Green M.A., "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons", Applied Physics Letters, vol. 88 (2006) 161102.

Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Green M.A., "Surface plasmon enhanced silicon solar cells", Applied Physics Letters, vol. 101 (2007) 093105.

Pulker H.K., "Coatings on glass", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1984).

Rand B.P., Peumans P. and Forrest S.R., "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters", J. Appl. Phys., vol. 96 (2004) 7519-7526.

Rech B. and Wagner H., "Potential of Amorphous Silicon for Solar Cells", Applied Physics A, vol. 69 (1999) 155-167.

Richter H., Wang Z.P., Ley L., "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon", Solid State Communications, vol. 39 (1981) 625-629.

Roy R.K., Bandyopadhyaya S. and Pal A.K., "Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver in a ZnO matrix, Eur. Phys. J. B, vol. 39 (2004) 491-498.

Sainju D., van den Oever P.J., Podraza N.J., Syed M., Stoke J.A., Jie Chen, Xiesen Yang, Xunming Deng and Collins R.W., "Origin of optical losses in Ag/ZnO back-reflectors for thin film Si photovoltaics", 4th World Conference on Photovoltaic Energy (WCPEC), vol. 1-2 (2006) 1732-1735.

Sakai H. and Ichikawa Y., "Process Technology for a-Si/a-Si Double Stacked Tandem Solar Cells with Stabilized 10-percent Efficiency", *J. of non-Crystalline Solids*, vol. 137 (1991) 1155-1160.

Sauvain A., Shah A., Hubin J., "Measurement of ambipolar mobility-lifetime product and its significance for amorphous silicon solar cells", *Proceedings of the 21<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Orlando*, vol. 2 (1990) 1560-1563.

Schaadt D. M., Feng B., Yu E. T., "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles", *Applied Physics Letters*, vol. 86 (2005) 063106.

Schultz N., "Präparation und Charakterisierung transparenter Metalloxid-Schichten für Solarzellen aus amorphem Silizium", *Diploma thesis, RWTH Aachen* (1994).

Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., "Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells", *Science*, vol. 285 (1999) 692-698.

Smith J.B. and Ehrenreich H., "Frequency-dependence of the optical relaxation-time in metals", *Physical Review B*, vol. 25 (1982) 923-930.

Smith E. and Dent G., "Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach", *John Wiley and Sons* (2005).

Sönnichsen C., Geier S., Hecker N.E., von Plessen G., Feldmann J., Ditlbacher H., Lamprecht B., Krenn J.R., Aussenegg F.R., Chan V. Z-H., Spatz J.P., Moeller M., "Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection Microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 77 (2000) 2949-2951.

Sönnichsen C., Franzl T., Wilk T., von Plessen G. and Feldmann J., "Plasmon resonances in large noble-metal clusters", *New J. of Physics*, vol. 4 (2002) 93.1-93.8.

Springer J., Poruba A., Müllerova L., Vanecek M., Kluth O., Rech B., "Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells", *J. Applied Physics*, vol. 95 (2004) 1427-1429.

Springer J., Rech B., Retz W., Müller J., Vanecek M., "Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85 (2005) 1-11.

Staebler D.L. and Wronski C.R., "Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31 (1977) 292-294.

Stangl R., Kriegel M., Maydell K.v., Schmidt M., Fuhs W., *Proc. 31. IEEE Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition, Lake Buena Vista, Florida, USA, 2005.*

Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., von Borczyskowski C., “Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37 (1995) 337-348.

Stiebig H., Kreisel A., Winz K., Schultz N., Beneking C., Eickhoff Th., Wagner H., Meer M., “Spectral response modelling of a-Si:H solar cells using accurate light absorption profiles”, *Proc. First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)*, (1994) 603-606.

Stiebig H., Nosan U., Krause M., Jankovec M., Topic M., “Dynamic properties of ultraviolet sensitive detectors”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 1295 (2002) 299–302.

Stiebig H.(a), Schulte M., Zahren C., Haase C., Rech B., Lechner P., “Light trapping in thin-film silicon solar cells by nano-textured interfaces – art. No. 619701”, *Photonics Europe 2006 : Optoelectronics and Photonic Materials*, SPIE, vol. 6197 (2006) 19701-19701.

Stiebig H.(b), Haase C., Zahren C., Rech B., Senoussaoui N., “Thin-film silicon solar cells with grating couplers – An experimental and numerical study”, *J. non-cryst. Solids*, vol. 352 (2006) 1949-1952.

Stuart H.R., Hall D.G., “Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors”, *Applied Physics Letters*, vol. 73, (1998) 3815-3817.

Stutzmann M., “Weak bond-dangling bond conversion in amorphous silicon”, *Phil. Mag. B*, vol. 56 (1987) 63-70.

Sukmanowski J., Paulick C., Sohr O., Andert K., Royer F.X., “Light absorption enhancement in thin silicon layers”, *J. Applied Physics*, vol. 88 (2000) 2484-2489.

Tzolov M., Finger F., Carius R., Hapke P., “Optical and transport studies on thin microcrystalline silicon films prepared by very high frequency glow discharge for solar cells applications”, *Journal of Applied Physics*, vol. 81 (1997) 7376-7385.

Tzolov M., Tzenov N., Dimova-Malinovska D., Kalitzova M., Pizzuto C., Vitali G., Zollo G., Ivanov I., “Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 379 (2000) 28-36.

Van Dijk M.A., Tchegotareva A. L., Orrit M., Lippitz M., Berciaud S., Lasne D., Cognet L., Lounis B., “Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8 (2006) 3486-3495.

Vepřek S., Sarott F.A., Rambert S., Taglauer E., “Surface hydrogen content and passivation of silicon deposited by plasma induced chemical vapor deposition from silan and the

implications for the reaction mechanism”, *J. of Vacuum Science & Technology A7*, (1989) 2614-2624.

Vetterl O., Finger F., Carius R., Hapke P., Houben L., Kluth O., Lambertz A., Mück A., Rech B., Wagner H., “Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 62 (2000) 97-108.

Vlckova B., Pavel I., Sladkova M., Siskova K., Slouf M., “Single molecule SERS: Perspectives of analytical applications”, *J. of Molecular Structure*, vol. 834 (2007) 42-47.

Voisin C., Christofilos D., Del Fatti N., Vallée F., Prével B., Cottancin E., Lermé J., Pellarin M., Broyer M., “Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85 (2000) 2200-2203.

Vossen J.C., “Transparent Conducting Films”, *Physics of Thin films*, vol. 9 (1977) 1-71.

Wen C., Ishikawa K., Kishima M., Yamada K., “Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, (2000) 339-351.

Werner J., Peisl M., “Exponential band tails at silicon grain boundaries”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 46 (1985) 575-580.

Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Lüth H., Meissner D., “Metal cluster enhanced organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 61 (2000) 97-105.

Wieder S., “Amorphous Silicon Solar Cells, Comparison of p-i-n and n-i-p Structures with Zinc-Oxide Frontcontact”, Ph.D thesis, RWTH Aachen (1999).

Wiederrecht G.P., “Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 20 (2004) 3-18.

Willemen J.A., “Modelling of Amorphous Silicon Single- and Multi-Junction Solar Cells”, Ph.D thesis, Delft University of Technology (1998).

Winz K., Rech B., Eickhoff T., Beneking C., Fortmann C.M., Hapke P., Wagner H., “Optoelectronic properties of Thin Amorphous and Microcrystalline p-Type Silicon Based Films Developed for Amorphous Silicon-Based Solar Cells”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 420 (1996) 819-824.

Yang J., Banerjee A., Guha S., “Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70 (1997) 2975-2977.



Yoshida S., Yoshino M., Kitahara S., Seki K., Katayama S., Nabeshima K., Nozue K., Yamada A., Konagai M., "Improvement of a-Si/a-Si double junction solar cells by utilizing the ZnO/Ag rear contact", 11<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, (1992) 590-593.