

Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

*Daniel Lincot, Ludovic Escoubas,
Jean François Guillemoles, Jean-Jacques Simon
et Abdelilah Slaoui*

Depuis sa naissance, en 1954, le domaine de la conversion photovoltaïque est longtemps resté étroitement associé à la physique des semi-conducteurs classiques, qu'il s'agisse du silicium, des semi-conducteurs composés III-V à base de GaAs, II-VI tel que CdTe, ou plus récemment I-III-VI₂, à base de Cu(In,Ga)Se₂ noté CIGS. Les dispositifs associés (appelés cellules photovoltaïques) sont basés sur des concepts dérivés des jonctions p-n et mettent en œuvre des matériaux tridimensionnels, qu'il s'agisse de plaquettes de l'ordre du dixième de millimètre pour le silicium et/ou des empilements de couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur pour les autres matériaux. Durant les années 1990-2000, l'irruption des concepts « nano » dans l'ensemble du monde scientifique et technologique a également touché le domaine de la conversion photovoltaïque, dont il commence à révolutionner certains aspects, avec l'espoir de créer de nouvelles ruptures vers les très hauts rendements ou au contraire les très bas coûts.

Ce chapitre se propose de faire le point sur cette question. Dans un premier temps nous rappellerons les bases classiques du photovoltaïque à semi-conducteurs. Nous entrerons ensuite dans le champ nouveau créé par l'introduction des nanomatériaux, avec d'une part les concepts mis en œuvre et d'autre part les nouveaux dispositifs et architectures qui en découlent. Nous tenterons de bien montrer les apports que l'on peut attendre de cette évolution.

1. État de l'art

1.1. Différentes filières photovoltaïques

La figure 5-1 présente l'évolution des performances photovoltaïques obtenues avec l'ensemble des filières photovoltaïques actuelles, qu'elles soient matures comme dans le cas du silicium cristallin, des composés III-V, des couches minces à base de CIGS, de CdTe, ou de Si amorphe ou émergentes comme dans le cas des filières organiques ou hybrides. On peut remarquer que le rendement de conversion record atteint plus de 40 % pour les filières multijonctions basées sur le GaAs, et entre 20 et 25 % pour les filières à simple jonction (Si cristallin, CIS), tandis que les filières émergentes organiques atteignent 7-8 % actuellement.

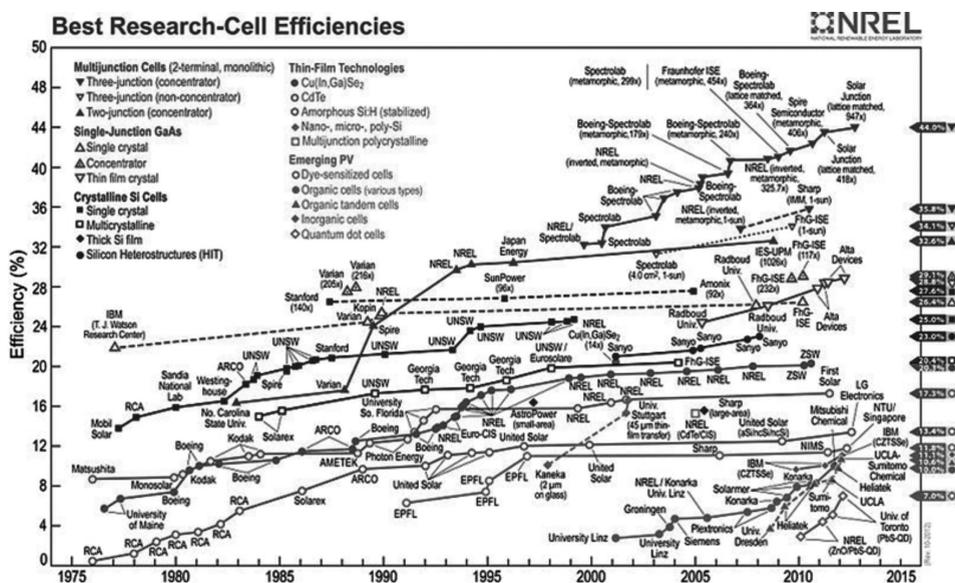


Figure 5-1. Évolution des rendements records obtenus pour les différentes filières photovoltaïques (Source : NREL).

La figure 5-2 montre la structure des cellules classiques, qui représentent pratiquement l'ensemble du marché aujourd'hui. La première (Figure 5-2 A) est celle utilisant des plaquettes de silicium cristallin ou polycristallin, qui représente environ 84 % du marché. La deuxième est basée sur les structures en couches minces, avec tout d'abord les cellules au silicium amorphe (environ 5 % du marché) (Figure 5-2 B), puis celle des cellules basées sur le tellure de cadmium (CdTe) dont la part de marché est passée de 1 % en 2005 à près de 10 % en 2009 (Figure 5-2 C), et enfin les cellules à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) (Figure 5-2 D), qui représentent environ 1 % du marché et qui amorcent une progression rapide.

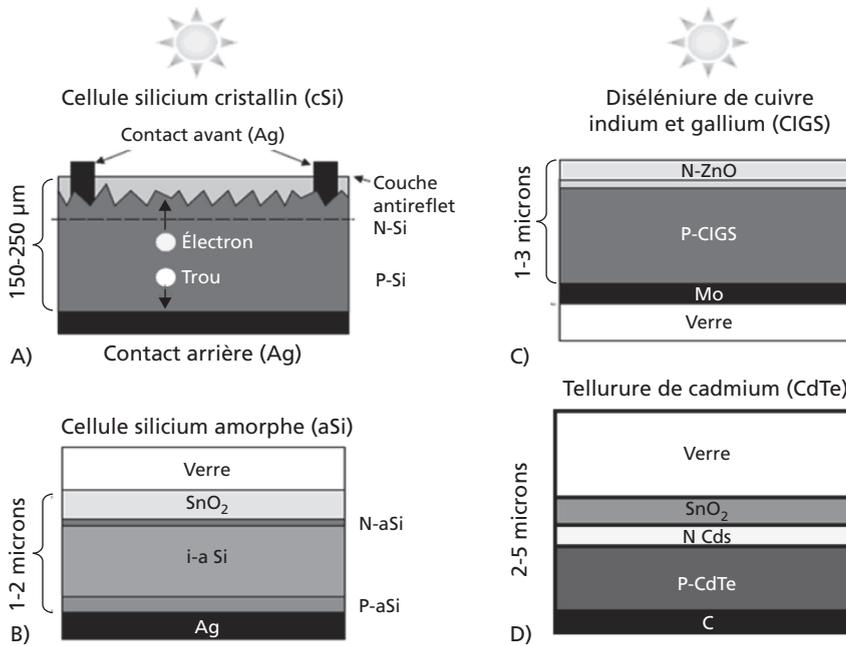


Figure 5-2. Représentation schématique des différentes filières photovoltaïques actuelles. A) cellule classique à base de plaquettes de silicium mono- ou polycristallin. La jonction p-n est complétée par un contact électrique avant permettant de collecter les électrons photogénérés (il s'agit d'une grille en argent), et par un contact arrière généralement constitué d'argent et déposé sur toute la surface (technologie pleine plaque). Ce dernier permet de collecter les trous photogénérés. Une texturation de la surface et la pose d'une couche antireflet permettent de limiter les pertes optiques par réflexion. B) Cellule en couches minces à base de silicium amorphe, le contact avant est une couche d'oxyde d'étain transparente et conductrice, tandis que le contact arrière est une couche d'argent. C) Cellule en couches minces à base de tellurure de cadmium (CdTe). La jonction p-n est faite avec du sulfure de cadmium (CdS). Les contacts sont en oxyde d'étain d'un côté et en carbone de l'autre. D) Cellule en couches minces à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS). La jonction p-n est faite avec du CdS puis du ZnO. Le contact avant est en oxyde de zinc tandis que le contact arrière est en molybdène.

L'irruption des nanomatériaux s'est faite de façon spectaculaire dans le domaine des filières émergentes indiquées dans la Figure 5-1, en 1991 dans le cas des cellules à colorants, puis en 2001 dans le cas des cellules organiques à réseaux interpénétrés.

1.2. Principe de fonctionnement des cellules solaires classiques

Une cellule solaire est classiquement constituée d'un semi-conducteur de type n et d'un semi-conducteur de type p, comme le silicium dopé phosphore et le silicium dopé bore respectivement (voir Figure 5-2 A). On parle alors d'*homojonction* lorsque les matériaux n et p sont de la même compo-

sition chimique et de la même structure. Dans le cas des cellules en couches minces au silicium amorphe (voir Figure 5-2 B) il s'agit également du type homojonction, avec cette fois le matériau de base en silicium amorphe et non en silicium cristallin comme dans le cas précédent. Il est également possible que les semi-conducteurs de type n et p ne soient pas constitués du même matériau, on parle alors d'hétérojonction. C'est le cas pour les cellules en couches minces à base de CdTe et de CIGS représentées dans les figures 5-2 C et 5-2 D.

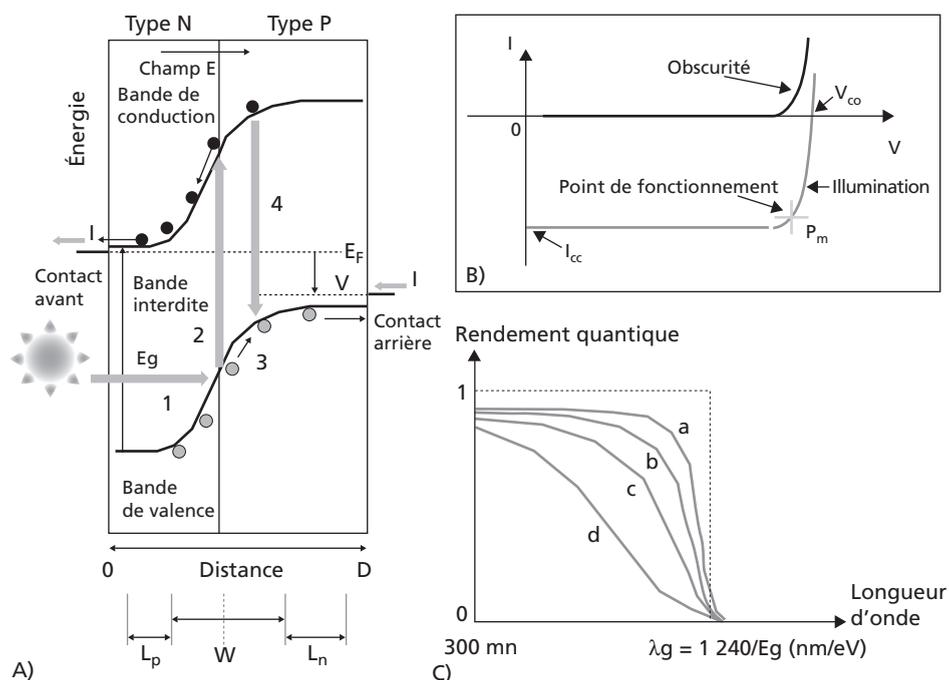


Figure 5-3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire classique basée sur une homojonction semi-conductrice n-p. A) Diagramme énergétique de la jonction (appelé diagramme de bandes). La zone de charge d'espace, notée W , s'étend des côtés n et p. Les longueurs de diffusion sont indiquées de part et d'autre de la zone de charge d'espace, dans les zones neutres adjacentes. L'absorption d'un photon (1) génère une paire électron-trou (2) et après séparation donne le photocourant (3). Les paires électron-trou peuvent également se recombiner par l'intermédiaire de centres de recombinaisons situés dans la bande interdite (4). Le photocourant généré est ensuite collecté dans le circuit extérieur sous une tension V correspondant à la différence des niveaux de Fermi dans les zones n et p. B) Caractéristique courant tension à l'obscurité et sous éclairage de la cellule solaire. Sous éclairage, la puissance générée est maximale au point de fonctionnement, elle correspond à $P_{max} = V_{co} \times I_{cc} \times FF$, où FF est le facteur de forme de la cellule. C) Réponse spectrale, correspondant au nombre d'électrons générés dans le circuit extérieur par photon incident, en fonction de la longueur d'onde. La coupure se fait au niveau du gap du semi-conducteur. Les réponses spectrales a à d correspondent au cas d'une jonction superficielle lorsque la longueur de diffusion est de plus en plus faible (matériau de moins en moins bonne qualité).

La figure 5-3 présente les caractéristiques photovoltaïques principales d'une cellule solaire à base de jonction p-n. La Figure 5-3 A représente le diagramme énergétique d'une jonction n-p dans un repère distance-énergie (ici dans le cas d'une jonction au silicium), avec le mécanisme fondamental d'absorption des photons et de génération du courant électrique dans le circuit extérieur. Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés (1), créant des paires électron-trou (2). La zone de charge d'espace, créée à l'interface entre les zones n et p (notée W) permet de séparer les paires électron-trou grâce à la présence d'un champ électrique et de générer un courant électrique (le photo-courant I_{ph}) sous une tension électrique (V) correspondant à la différence entre les niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction. Dans un semi-conducteur classique, la dissociation des paires électron-trou est complète (l'énergie des excitons – correspondant à l'énergie de liaison des paires électron-trou – est faible), permettant aux électrons et aux trous de diffuser ensuite de façon indépendante dans le matériau.

1.2.1. Génération du photocourant

La génération du photocourant (3) est la somme de plusieurs contributions. La première est celle associée aux paires électrons-trous générées dans la zone de charge d'espace, dont l'épaisseur est typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de microns à quelques microns (zone W). Sous l'action du champ électrique, les paires électrons-trous sont séparées de façon efficace et sont collectées dans le circuit extérieur. Lorsque l'absorption de la lumière s'effectue dans les zones neutres, la collecte des paires électrons-trous se fera de façon efficace pour des distances au bord de zone de charge d'espace inférieure à la longueur de diffusion (respectivement dans les zones p et n, L_n et L_p). Ces phénomènes sont contrôlés par les mécanismes de recombinaison (4) qui font intervenir des niveaux d'énergie dans la bande interdite associés à la présence de défauts (structuraux, impuretés...).

Les longueurs de diffusion sont d'autant plus grandes que la qualité du matériau est grande. Elles sont typiquement de quelques microns (pour les matériaux à absorption directe [III-V, II-VI]) et de quelques dizaines de microns pour les matériaux à absorption indirecte comme le silicium cristallin (voir ci-après).

Dans les deux types de semi-conducteurs la qualité atteinte par les matériaux permet de faire en sorte que la somme des longueurs de diffusion et de la largeur de zone de charge d'espace, que l'on peut appeler « zone de collecte active », soit plus grande que l'épaisseur de la zone d'absorption des photons, assurant la collecte de la majorité des paires électrons-trous créées dans la cellule (cas a de la réponse spectrale Figure 5-3 C).

Pour une jonction superficielle (le bord de la zone de charge d'espace est très proche de la surface), le rendement quantique QE, c'est-à-dire le nombre d'électrons collectés par photon absorbé, est donné par la relation :

$$QE(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L}\right) \quad (1)$$

α étant le coefficient d'absorption pour la longueur d'onde λ et R le coefficient de réflexion.

Dans un semi-conducteur classique, le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^m \quad (2)$$

où hv est l'énergie des photons. $m = \frac{1}{2}$ ou 2 pour un matériau à gap direct (CdTe, GaAs, CIS) ou indirect respectivement (Si). Dans les cellules photovoltaïques classiques optimisées, on a généralement $W + L \gg 1/\alpha$, faute de quoi une fraction importante des photons incidents ne serait pas absorbée dans la région pour laquelle la collecte des porteurs photogénérés est efficace.

Note : dans le cas de l'absorption directe, on parle alors de *gap direct*, l'absorption d'un photon se fait directement d'un niveau occupé de la bande de conduction vers un niveau vacant de la bande de valence sans changement du vecteur d'onde de l'électron, tandis que dans le cas de l'absorption indirecte, on parle alors de *gap indirect*, il y a changement du vecteur d'onde, ce qui implique la participation conjointe d'un phonon du réseau. Ce mécanisme d'absorption, à deux particules électron-phonon, est donc moins efficace que dans le cas de l'absorption directe, d'où des coefficients d'absorption moins élevés (d'un facteur 100 environ entre le silicium et le GaAs par exemple). Il faut donc compenser par des longueurs de diffusion plus grandes dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect.

Le photocourant généré dans le circuit extérieur est donné par l'intégrale suivante :

$$I_{ph} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) QE(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

où $\phi(\lambda)$ est le flux de photons incident à la longueur d'onde λ du spectre solaire, l'intégration se faisant sur la gamme de longueur d'onde du spectre solaire (entre 200 et 2 000 nm environ).

Note : la distribution du spectre solaire, hors atmosphère, est proche de celle d'un corps noir émettant à la température de 6 000 °K, avec un pic autour de 550 nm et une puissance totale sous incidence normale de $1\,350 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. On parle de conditions standards AM0 pour *Air Mass zero*. Au niveau du sol, cette distribution est modifiée (bandes d'absorption) et atténuée (réflexion et diffusion de la lumière) par la traversée de l'atmosphère. On considère de façon standard la distribution AM1,5 pour une traversée de 1,5 fois l'atmosphère, avec une puissance standard de $1\,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

1.2.2. Caractéristique courant tension et rendement de conversion

Pour obtenir la caractéristique courant-tension globale de la cellule solaire, il faut ajouter le courant d'obscurité de la jonction conduisant à une formule générale du type :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (4)$$

où I_0 est le courant de saturation de la jonction, q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, V la tension aux bornes de la cellule et n le facteur d'idéalité de la jonction (compris entre 1 et 2 en général). Les caractéristiques correspondantes sont schématisées dans la figure 5-3 C. On distingue le courant de court circuit I_{cc} , égal à I_{ph} , et la tension de circuit ouvert, notée V_{co} , correspondant à la tension pour laquelle I s'annule dans la relation 4. Le rendement énergétique correspond à la puissance maximale du rectangle inscrit sous la caractéristique courant tension sous éclaircissement, comme expliqué dans la légende de la figure 5-3, divisé par la puissance incidente ($1\ 000\ \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ en général et AM1,5).

La figure 5-4 montre le diagramme énergétique typique des cellules en couches minces à base de diséléniure de cuivre, de gallium et d'indium, qui illustre le concept d'hétérojonctions. On peut noter les épaisseurs des différentes couches qui sont de l'ordre du micron. À droite sont représentées les réponses spectrales obtenues pour deux taux différents de gallium dans les couches de CIGS.

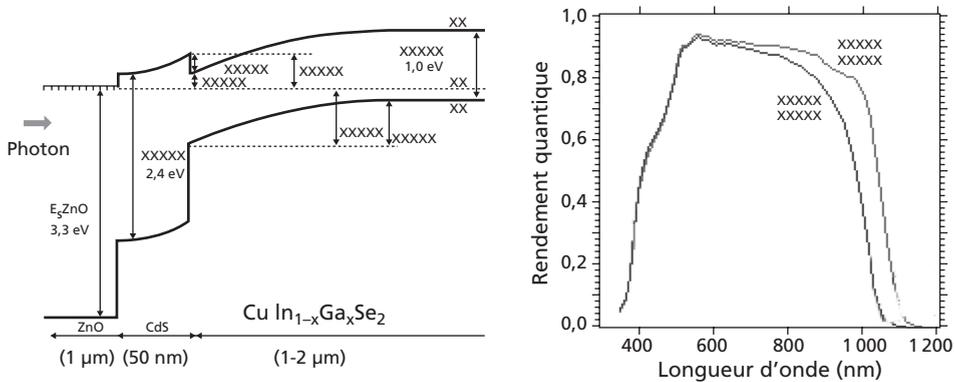


Figure 5-4. Diagramme énergétique des cellules à base d'hétérojonctions en couches minces et réponses spectrales illustrant l'effet de deux concentrations x de gallium.

1.2.3. Rendement théorique des cellules solaires photovoltaïques

Dans le cas des jonctions p-n simples, le rendement théorique varie avec l'énergie de bande interdite, avec un maximum à environ 30 % correspondant à

des valeurs de bande interdite autour de 1,5 eV. Cette dépendance vient du fait que la phototension maximale possible est celle correspondant à la largeur de bande interdite du semi-conducteur $V_{CO}^{\max} = E_g/e$ (on atteint dans le meilleur des cas environ les 2/3 de cette valeur). Elle augmente donc avec la bande interdite tandis que c'est le contraire pour le photocourant, car tous les photons d'énergie inférieure au gap ne sont pas collectés, d'où la présence d'un maximum de rendement. La figure 5-5 montre un calcul théorique récent des mécanismes de pertes dans les cellules solaires à simple jonction p-n. On retrouve bien les pertes associées aux photons d'énergie inférieure au gap, mais également les pertes par thermalisation associées aux photons d'énergie supérieure au gap, ainsi que d'autres mécanismes de pertes. En l'absence de ces pertes, le rendement théorique des cellules photovoltaïques pourrait atteindre 80 à 90 %. Nous reviendrons sur ces questions à la fin du paragraphe consacré aux très hauts rendements.

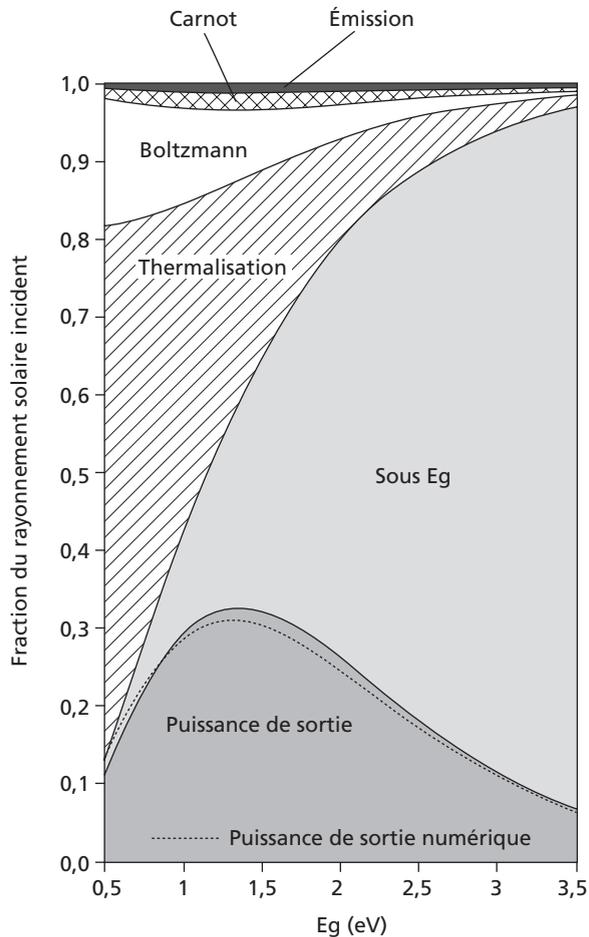


Figure 5-5. Analyse théorique des mécanismes de perte dans une cellule photovoltaïque en fonction du gap. La zone du bas correspond au rendement théorique d'une cellule à simple jonction sous éclairnement AM1,5 (d'après Hirst *et al.*, 2011).

1.2.4. Influence de la concentration du rayonnement solaire

Lorsque le rayonnement solaire est concentré, on montre aisément à partir de l'équation (5) que le rendement de conversion augmente. Il passe ainsi d'une valeur limite de 30 % à près 40 % sous éclairage très concentré. C'est la raison pour laquelle les plus hauts rendements photovoltaïques sont obtenus sous concentration (voir Figure 5-1).

2. Champ d'application des nanostructures dans le photovoltaïque

2.1. Ingénierie énergétique : effets de taille quantique

2.1.1. Principe

Les nanostructures sont caractérisées par des propriétés nouvelles et intéressantes qui peuvent être tout à fait différentes de celles du matériau massif. À l'échelle nanométrique, les énergies caractéristiques des niveaux électroniques, leurs interactions avec les photons ainsi que les modes de vibrations des atomes sont profondément modifiés par rapport à leurs valeurs dans le solide massif. Cette structuration à l'échelle nanométrique va donc pouvoir ouvrir de nouvelles possibilités dans le processus de conversion photovoltaïque. Plus la dimension de ces nano-objets diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés physiques et celles sous leur forme massive devient important. En particulier, la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques produit des effets particuliers tels que le confinement quantique. Aux échelles nanométriques, les électrons se comportent plus comme des ondes que comme des particules, et donc comme des phénomènes que l'on ne peut localiser sans affecter profondément les niveaux d'énergie accessibles (principe d'incertitude de Heisenberg). En réduisant une, puis deux, puis trois dimensions, on obtient respectivement des films, des fils puis des boîtes. Les densités d'états quantiques et les dispersions d'énergie en fonction du vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$) pour les cas précédemment cités sont montrées dans la Figure 5-6. Dans les boîtes quantiques par exemple, l'énergie ne varie plus de manière continue. C'est cette propriété des boîtes qui fait leur intérêt principal pour la réalisation de nombreuses applications, notamment en photovoltaïque.

Ces boîtes quantiques peuvent également constituer, par de nombreux aspects, des « atomes artificiels ». Parler de confinement implique aussi un matériau confinant : les boîtes aussi bien que les fils et les films doivent être enrobés dans un matériau dans lequel les fonctions d'onde des électrons ne se recouvrent pas de façon importante. Dans le cas des nanocristaux de semi-conducteurs tels que silicium, germanium ou sulfure de plomb, l'enrobage est en général une matrice isolante permettant le transfert des électrons d'une nanostructure à l'autre par effet tunnel.

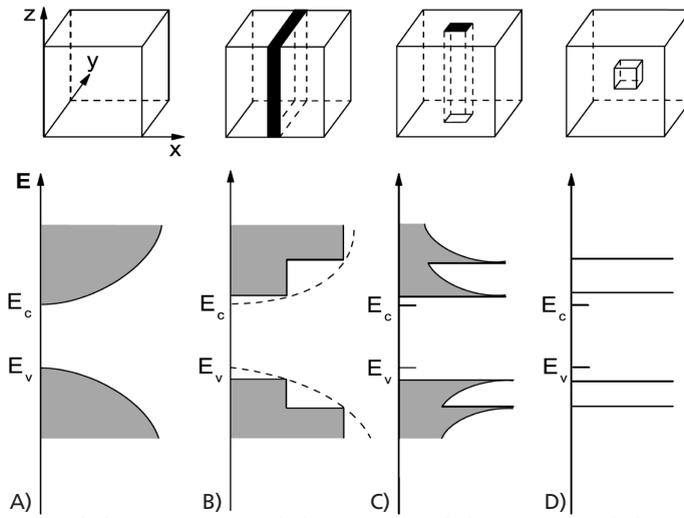


Figure 5-6. Densité d'état dans différentes configurations de confinement : A) matériau massif ; B) puits quantique ; C) fil quantique ; D) boîte quantique. La bande de conduction E_c se divise en sous-bandes se chevauchant et devenant de plus en plus étroites avec le confinement des électrons dans les différentes directions (d'après Serincan U, 2004).

Les figures 5-6 B à D montrent que la réduction de la taille des cristaux semi-conducteurs à des grandeurs nanométriques induit la discrétisation de l'énergie. La singularité est que la largeur de la bande interdite E_g peut être modulée en fonction de la taille du nanofil ou nanocristal. Cette propriété peut être exploitée pour absorber et convertir plus de photons et/ou générer plus de porteurs par rapport au matériau massif. Les matériaux peuvent être structurés sous forme de nanotubes ou nanofils, de puits ou de boîtes quantiques.

Dans le cas de nanoparticules sphériques, le gap est alors donné par la relation :

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,8q^2}{E_s R} - 0,25E_{\text{Ryd}}^* \quad (5)$$

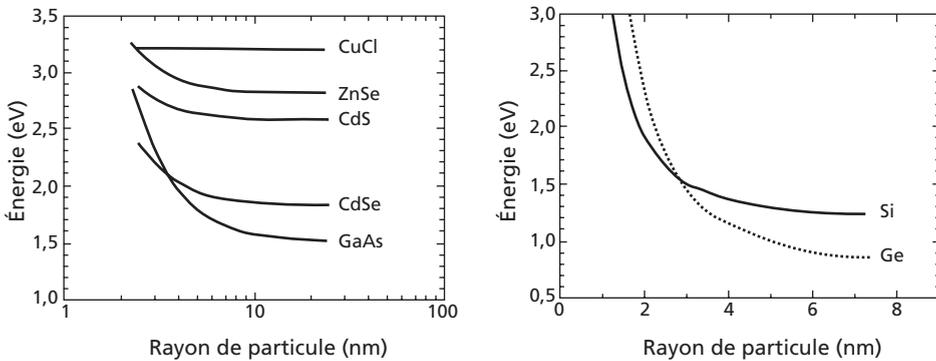
où E_{Ryd}^* est l'énergie de liaison des excitons en MeV, R le rayon de la particule, $m_{e,h}^*$ étant les masses effectives des électrons et des trous, et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck. Le deuxième terme tient compte des interactions électrostatiques entre l'électron et le trou. E_{g0} est le gap du semi-conducteur en volume.

Le tableau 5-1 indique quelques données relatives à différents semi-conducteurs courants permettant de prévoir les effets de confinement quantique. Ceux-ci apparaissent lorsque le rayon de la particule est inférieur à celui de l'exciton de Bohr.

Tableau 5-1. Données relatives aux effets quantiques dans différents semi-conducteurs.

Semi-conducteur	Gap en volume (eV)	Masse effective des électrons	Masse effective des trous	Constante diélectrique relative	Rayon de Bohr de l'exciton (Å)
CdSe	1,8	0,13	0,45	10,1	61
CdS	2,5	0,21	0,68	9,4	34
GaAs	1,5	0,067	0,082	13,2	216
CdTe	1,5				
InSb	0,17	0,014	0,42	17,3	785
ZnS	3,6	0,34	1,76	8,9	18
Si cristallin	1,17				4,3
Si amorphe	1,7				
PbS	0,37				
PbSe	0,27				460
CuCl	3,39				0,7

La figure 5-7 montre la variation du gap optique en fonction de la taille de la nanoparticule pour différents semi-conducteurs.

**Figure 5-7.** Évolution théorique de la largeur de bande interdite de différents types de nanocristaux sphériques en fonction de leur taille et de la nature du matériau.

On peut constater que les effets quantiques peuvent augmenter la valeur du gap sur plusieurs eV, ce qui est considérable. Ainsi, avec le même matériau, en jouant sur la taille de la particule il devient possible d'adapter son gap en fonction des besoins, ce qui n'était possible avec des semi-conducteurs massifs qu'en jouant sur la composition chimique du matériau, par effet d'alliage.

La figure 5-8 illustre ces effets de façon spectaculaire dans le cas de nanoparticules de CdSe, dont la synthèse est parfaitement maîtrisée (Kongkanand *et al.*, 2008). L'effet de la taille des particules se traduit par un déplacement du pic de fluorescence vers les courtes longueurs d'onde, aussi bien en suspension que sous forme d'un film déposé sur verre. On retrouve un déplacement très net du gap sur les spectres d'absorbance optique.

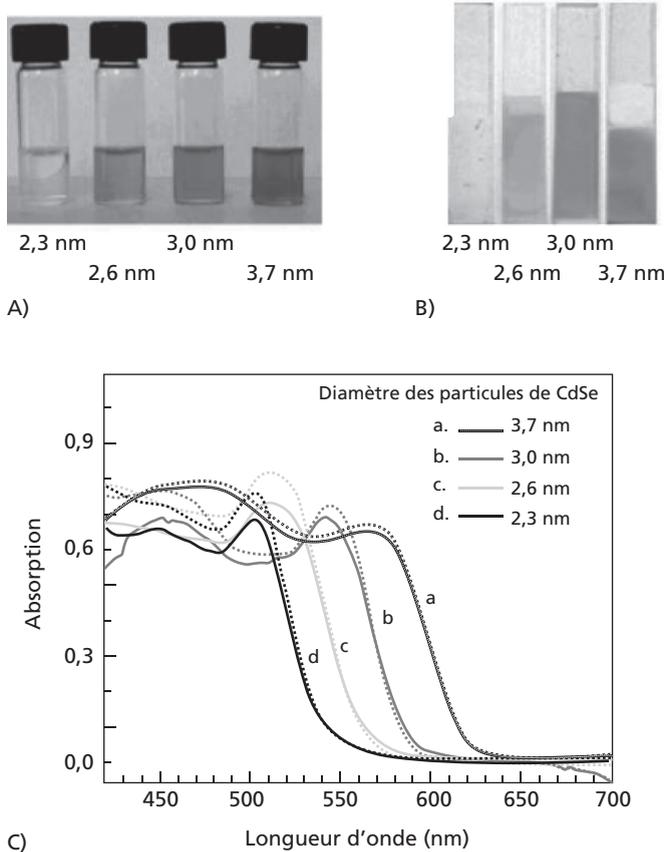


Figure 5-8. Illustration de l'effet de taille quantique sur la bande interdite de nanoparticules de CdSe. A) Nanoparticules dispersées dans un solvant. B) Nanoparticules déposées sous forme de film sur un support de verre. C) Spectres d'absorption optique mesurés en fonction de la taille des nanoparticules (d'après Kongkanand *et al.*, 2008).

Une autre conséquence de l'effet de confinement quantique est de modifier l'affinité électronique du semi-conducteur, ce qui peut entraîner un changement des diagrammes énergétiques. La figure 5-9 montre par exemple l'effet du confinement quantique dans le cas de nanoparticules de CdSe vis-à-vis de l'injection d'électrons photogénérés dans la bande de conduction d'oxyde de titane (Kongkanand *et al.*, 2008).

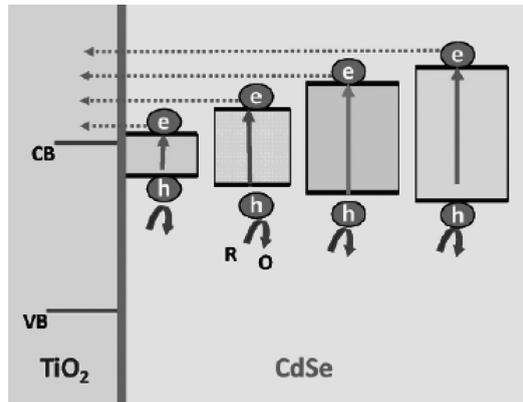


Figure 5-9. Représentation schématique de l'évolution du diagramme énergétique de nanoparticules de CdSe en contact avec de l'oxyde de titane (d'après Kongkanand *et al.*, 2008). En axe des ordonnées est représentée l'énergie avec les positions des bandes de conduction et de valence pour l'oxyde de titane et pour les particules de CdSe en fonction de leur taille. L'axe des abscisses représente la distance. L'effet de la taille de la particule de CdSe est représenté par différents diagrammes sur l'axe des abscisses par commodité.

La figure 5-10 montre des résultats obtenus dans le cas du silicium, qui fait également l'objet de nombreuses études. L'intérêt de cette étude est également de montrer l'influence de la forme de la nanostructure en comparant des nanoparticules avec des nanofils de différentes orientations (Delerue *et al.*, 1993).

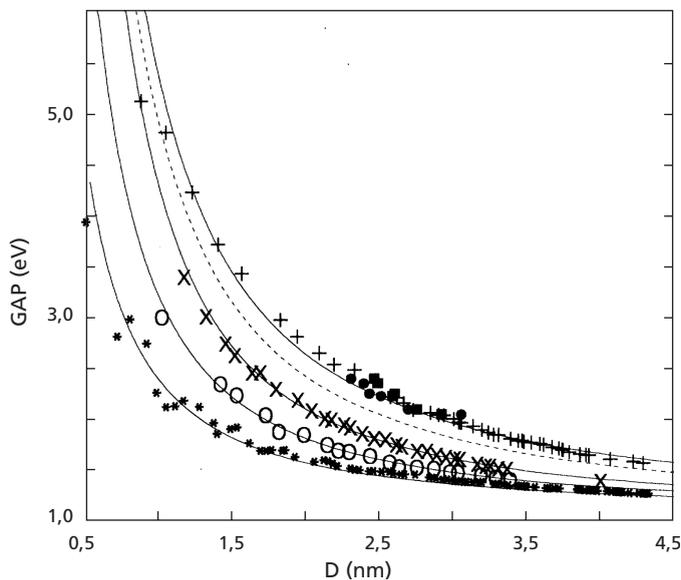


Figure 5-10. Évolution du gap optique de nanocristaux (+) et de nanofils de silicium de différentes orientations (100 : x ; 110 : * ; 111 : o) en fonction de leur diamètre d (d'après Delerue *et al.*, 1993).

En conclusion, l'utilisation des effets de taille quantique permet de disposer d'une possibilité d'ingénierie de la bande interdite des semi-conducteurs qui ne repose pas sur la modification de la composition chimique, comme c'est le cas des semi-conducteurs classiques.

2.1.2. Exemples d'applications

2.1.2.1. Cellules solaires à effet quantique à base de nanoparticules (NP) de PbS ou PbSe (Szandrei et al., 2010)

Avec une bande interdite de 0,27 eV, le PbSe peut servir pour les applications de détection dans l'infrarouge mais ne convient absolument pas à la conversion photovoltaïque efficace de l'énergie solaire, pour laquelle une bande interdite de 1 à 1,5 eV est optimale. L'utilisation de l'effet de taille quantique est donc potentiellement intéressante pour pouvoir augmenter le gap d'une couche de PbSe à base de nanoparticules. De la même façon, le PbS avec un gap de 0,37 eV est un bon candidat pour ces études.

La synthèse de film nanoparticulaire monodispersé (de 3 à 5 nm de diamètre) peut être réalisée par auto-assemblage nanoparticulaire en solution. Le recouvrement des fonctions d'onde des particules diminue l'effet quantique de confinement, il est donc nécessaire qu'elles restent spatialement séparées. En revanche, le transfert d'électrons (et de trous) d'une particule à l'autre doit rester possible et suffisamment rapide pour ne pas introduire de résistance série à l'effet réhibitoire pour le rendement de conversion. Cette question est centrale

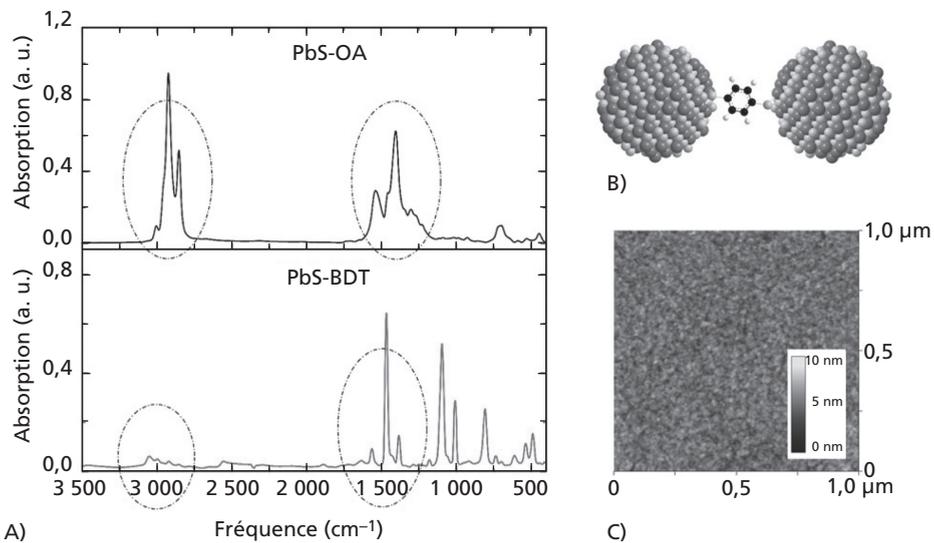


Figure 5-11. A) Réalisation de film nanoparticulaires de PbSe avec substitution complète des liaisons à base d'acide oléique (OA) par des liaisons dithiol benzène (BDT). B) Structure atomique des nanoparticules en présence des liaisons BDT. C) Image AFM du film (d'après Szandrei et al., 2010).

pour l'utilisation de films nanoparticulaires, car il y a un certain antagonisme entre effet de confinement quantique et mobilité électronique. C'est l'intérêt des structures dans lesquelles le confinement se fait selon une ou deux directions seulement, préservant une direction pour le transfert efficace des électrons. Le transfert peut se faire par effet tunnel si le milieu interparticulaire est isolant, ou conduction s'il est conducteur.

Dans l'exemple des films NP PbSe (Figures 5-11 et 5-12), les particules étaient initialement liées entre elles par des chaînes aliphatiques (acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, noté AO) isolantes, résultant du protocole d'élaboration des NP, conduisant à des propriétés de transport insuffisantes. Récemment, on a pu substituer les liaisons AO par des groupements thiol ($-\text{SH}$), dithiol éthane ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$) ou dithiol benzène ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ noté BDT) plus conducteurs.

Les résultats obtenus avec des cellules utilisant ces films viennent d'atteindre environ 4 % de rendement, ce qui est particulièrement encourageant.

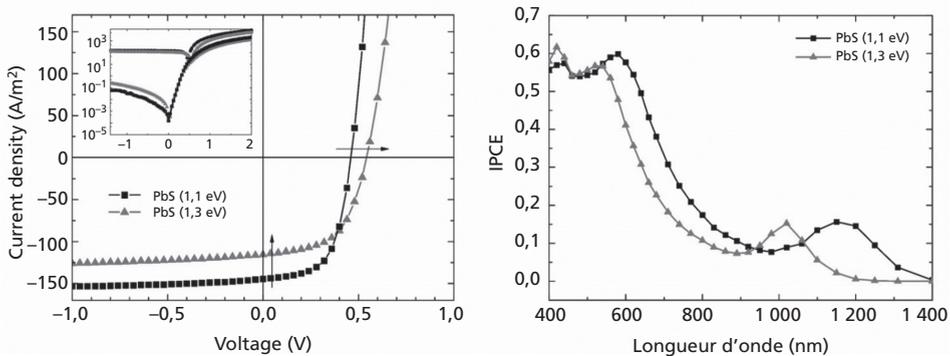


Figure 5-12. Caractéristiques photovoltaïques de cellule PbSe NP de 1,1 eV (4,3 nm) et 1,3 eV (3,5 nm). Le rendement obtenu est de 4 % (d'après Szandrei *et al.*, 2010).

2.1.2.2. Cellules solaires à effet quantique à base de NP de silicium

Un des exemples les plus spectaculaires d'utilisation des effets quantiques est dans le domaine des cellules solaires à base de silicium, afin de pouvoir faire des multijonctions uniquement basées sur le silicium (Nozik, 2001). Il s'agit d'utiliser des nanocristaux (nc) de silicium enfouis dans une matrice diélectrique obtenue par des techniques de dépôt en couches minces. Le contrôle de l'énergie de gap pourrait être obtenu par le contrôle de la taille de ces nanocristaux de silicium. Ce serait le paramètre clé permettant d'ajuster l'absorption de la couche mince. Les propriétés de conduction dépendraient de la matrice dans laquelle les Si-ncs sont intégrés (la hauteur de barrière entre les particules modifie la probabilité de transfert électronique interparticulaire, voir équation 6). Pour un espacement faible des nanocristaux de silicium, de

véritables minibandes seraient formées, permettant d'obtenir des énergies de gap effectif supérieures à celle du silicium massif (voir Figure 5-7). Cette perspective a mené au concept de cellule multijonctions « tout silicium », laissant entrevoir la possibilité d'une augmentation significative de la tension en circuit ouvert délivrée en comparaison d'une simple jonction.

Les nanocristaux de silicium contenus dans une matrice de SiO_2 ont été les premiers à être envisagés pour ce type de cellule tandem tout silicium. Cependant, le SiO_2 possède un gap et un caractère isolant élevés. Ceci limite l'injection ou la récolte de porteurs au sein d'un dispositif optoélectronique. D'après Conibeer *et al.* (2009) la barrière tunnel entre deux nanoparticules est réduite pour un matériau à plus faible hauteur de barrière. Pour démontrer cela, il s'appuie sur la probabilité tunnel (T_e) donnée par l'équation suivante :

$$T_e = 16 \exp \left\{ -d \sqrt{\frac{8m^*}{\hbar^2} \Delta E} \right\} \quad (6)$$

où m^* est la masse effective dans la bande respective de la matrice, d est l'espace entre les nanocristaux et ΔE est la différence d'énergie entre la bande de la matrice et la bande formée par l'interaction avec le nanocristal ($\Delta E = \Delta E_c - E_n$).

D'après ce modèle, quand la hauteur barrière ΔE décroît alors la largeur de la barrière tunnel, d , augmente pour une probabilité donnée. Cela revient à dire que pour d constant, si la hauteur de barrière diminue alors la probabilité de transfert de charges par effet tunnel augmente. Les propriétés de transport peuvent donc être significativement améliorées si la hauteur de barrière ΔE diminue.

Par ailleurs, lorsque la taille de la nanoparticule diminue, la hauteur de barrière diminue également. Ainsi, pour une même distance séparant les nanoparticules, la probabilité tunnel augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. Ce résultat suggère que la matrice de nitrure de silicium semble être une option intéressante pour les cellules tandem, puisqu'elle présente des barrières de potentiel moins élevées que le SiO_2 pour les électrons et les trous (Figures 5-13 et 5-14).

Dans le cadre des applications de type cellules multijonctions à base de Si, les propriétés de transport de charges entre les particules doivent donc être optimisées. Jiang *et al.* (2010) ont estimé que pour obtenir des propriétés de conduction suffisantes, la distance entre deux nanoparticules doit être au maximum de 1-2 nm pour le SiO_2 tandis que pour le Si_3N_4 la distance pourrait être entre 2 et 4 nm. Ainsi, la conduction entre les nanoparticules peut être significativement augmentée si la barrière de potentiel diminue grâce à l'utilisation d'une matrice de SiN. Pour ces raisons, les Si-ncs contenus dans une matrice de SiN sont particulièrement intéressants. Cependant, ces concepts de multijonctions requièrent l'utilisation de nanostructures de Si avec une densité et une distribution de taille parfaitement contrôlées. Les recherches sont en cours pour obtenir

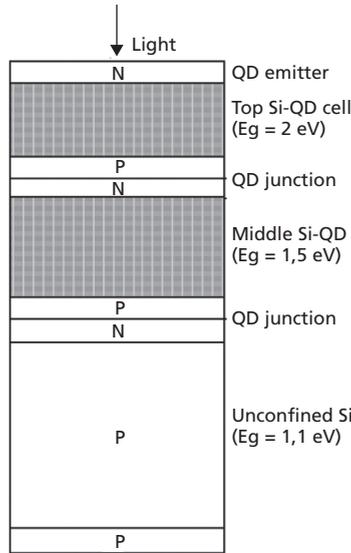


Figure 5-13. Concept de multijonctions tout silicium basé sur l'utilisation de couches nanoparticulaires présentant un effet de taille quantique.

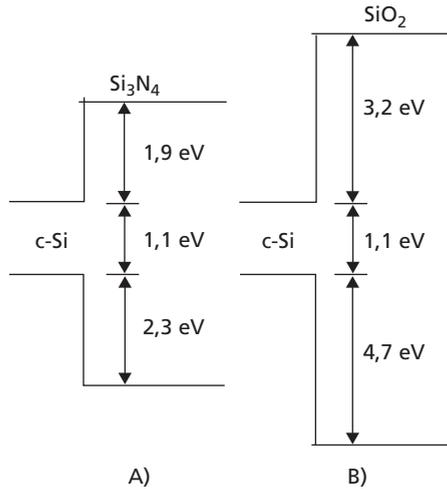


Figure 5-14. Diagramme de bandes à l'interface entre le silicium et une matrice de : A) nitrure de silicium ; B) dioxyde de silicium.

de telles structures à l'énergie de gap contrôlable (entre 1,1 et 2 eV) par l'intermédiaire du confinement quantique de nanostructures.

Sur le plan expérimental, certains travaux concernent la formation de multicouches d'oxyde ou de nitrure de silicium qui, lorsqu'elles sont soumises à un recuit thermique, conduisent à la formation de clusters de silicium au sein des phases oxyde ou nitrure correspondantes (Figure 5-15 A).

Sur la figure 5-15 B est présentée une coupe en microscopie électronique d'un super-réseau $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ montrant les plans de nanoparticules ainsi formés. Un travail très important devra être mené pour assurer les propriétés de transport dans ce type de couches afin de pouvoir tirer bénéfice de l'effet quantique. En effet, dans ce cas, contrairement à l'exemple du PbS précédent, le transfert vers le contact doit se faire par effet tunnel vu le caractère isolant des matrices d'enrobage.

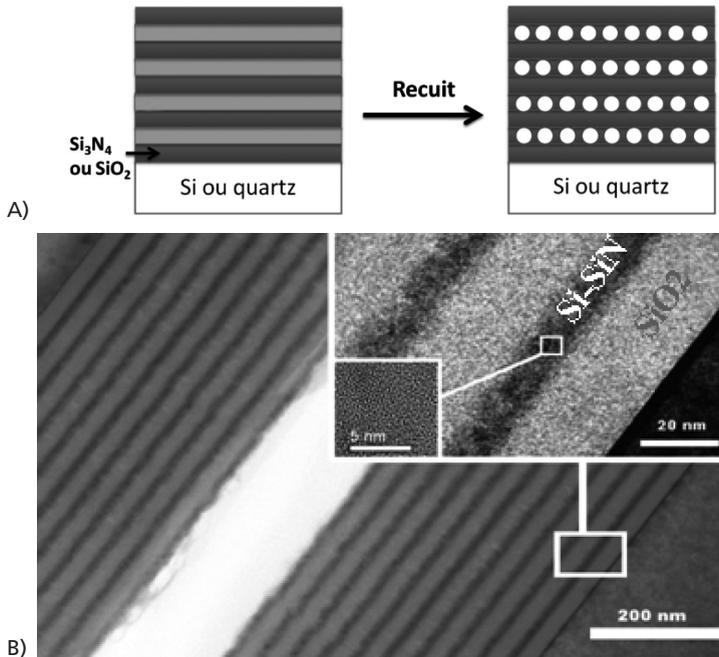


Figure 5-15. A) Schéma d'un super-réseau constitué de couches nanométriques en SiO_2 et SiN riche en silicium (Si-SiN) et recuit pour réaliser la démixtion dans les couches Si-SiN. B) Observation microscopique haute résolution du super-réseau après sa formation expérimentale.

Les travaux sur les films à effet quantique de silicium basés sur l'approche précédente en sont encore à leurs balbutiements. Si les effets optiques sont bien observés, les propriétés de transport restent encore très limitantes. On peut cependant trouver de premiers résultats avec la réalisation de jonctions simples, comme le montre la figure 5-16 (Conibeer, Green *et al.*, 2010). Dans ce cas, la question du dopage n et p des films nanoparticulaires a également été introduite de façon à permettre la réalisation de cellules de type p-n ou p-i-n.

Notons que dans le cas du silicium, il existe dès à présent des couches actives contenant des clusters de nanoparticules de silicium cristallin enrobées dans du silicium amorphe. Ces couches, dites polymorphes, offrent l'avantage d'être plus stables que les couches de silicium amorphe vis-à-vis du phénomène

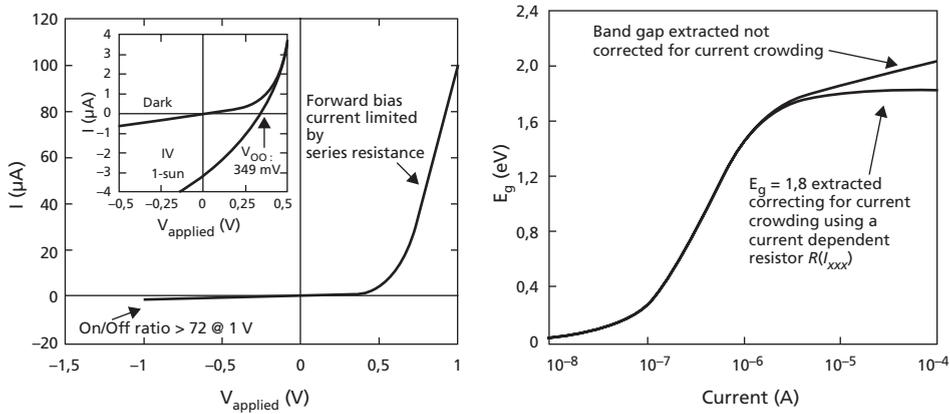


Figure 5-16. Premiers résultats de cellules utilisant les effets quantiques dans le silicium. La bande interdite est de 1,8 eV (d'après Conibeer, Green *et al.*, 2010).

dit de Straebler-Wronski¹ et de donner des rendements plus élevés. Elles sont obtenues durant les dépôts par CVD assistée par plasma en contrôlant le régime de dépôt dans une zone où la nucléation se fait également en phase gazeuse. Les particules de silicium cristallin ainsi formées se déposent sur le substrat ou elles sont insérées dans le dépôt de silicium amorphe. Outre la modification des propriétés, l'intérêt est de permettre des vitesses de croissance plus élevées (Roca i Cabarrocas, 2009).

2.2. Ingénierie électrique : effets de confinement géométrique

2.2.1. Principe

L'absorption de la lumière dans les matériaux s'effectue suivant la relation liant le flux entrant au flux à la position x au sein du matériau :

$$\Phi(x) = \Phi(0)e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (7)$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde. L'absorption complète de la lumière s'effectue généralement, dans le domaine du visible, sur plusieurs dixièmes de microns pour des matériaux à forte absorption comme les semi-conducteurs composés II-VI ou III-V à gap direct, à quelques microns voire à quelques dizaines de microns pour les matériaux moins absorbants comme le silicium cristallin à gap indirect. La bonne collecte des porteurs photogé-

1. Dans le silicium amorphe, une forte densité de liaisons pendantes (à un électron non apparié) associées à des défauts électroniques est neutralisée grâce à l'hydrogène du fait de la formation de liaison Si-H. Sous illumination, une rupture partielle de ces liaisons est observée, conduisant à la dégradation de la durée de vie dans le matériau et donc des performances des cellules. Cet effet fondamental est appelé *effet de Straebler-Wronski*.

néris est possible dans ces matériaux grâce au fait que, d'une part, la profondeur d'absorption est plus faible que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et, d'autre part, que la mobilité en volume est suffisamment élevée (de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour les semi-conducteurs courants).

Cette contrainte, levée pour les matériaux photovoltaïques classiques, excluait de fait tous les matériaux possédant une bonne capacité d'absorption de la lumière mais des propriétés de transport insuffisantes, conduisant en particulier à des longueurs de diffusion plus faibles que l'épaisseur d'absorption optique. Dans certains cas, cette contrainte a pu être contournée en partie en créant artificiellement une zone intrinsèque où le champ électrique est non nul, ce qui diminue le temps de résidence des porteurs dans cette zone, et donc leur probabilité de recombinaison. C'est en particulier le cas pour les cellules au silicium amorphe dont la structure est de type p-i-n. Dans ce cas, la condition de collecte des porteurs photogénérés est réalisée grâce à l'épaisseur de la zone de charge d'espace dans la zone i.

Étaient exclus en particulier l'ensemble des matériaux organiques, moléculaires ou polymères, qui malgré une structure énergétique équivalente à celle des semi-conducteurs inorganiques présentent des longueurs de diffusion beaucoup plus faibles, de quelques nanomètres à une vingtaine de nanomètres, et une mobilité électronique également bien inférieure, de quelques dixièmes de $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

C'est dans ce contexte qu'intervient l'intérêt du passage à des nanostructures. La figure 5-17 illustre les principes mis en œuvre. Dans une cellule photovoltaïque classique, la zone d'absorption optique (ZAO) est d'épaisseur inférieure à l'épaisseur active de séparation et de collecte (ZC) efficace des paires électron-trou. La seule possibilité de collecter efficacement les paires électron-trou dans le cas contraire est de diviser le volume d'absorption en domaines actifs dont la largeur est inférieure à la longueur de diffusion, soit de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, comme l'illustre la figure 5-17. L'idée a donc

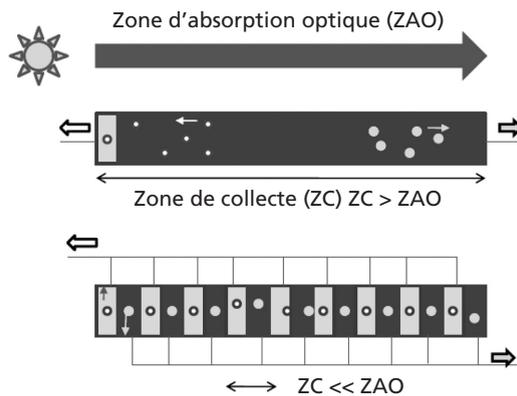


Figure 5-17. Illustration du principe de nanostructuration de l'espace afin de pouvoir exploiter les propriétés photovoltaïques de matériaux dont la zone de collecte ZC (longueur de diffusion) des paires électron-trou est bien inférieure à la zone d'absorption optique ZAO.

été de nanostructurer l'espace entre des zones de type n (collecte des électrons) et des zones de type p (collecte des trous). Ce concept, complètement différent de l'architecture traditionnelle des cellules photovoltaïques, est appelé à « jonction interpénétrée » ou en anglais *bulk heterojunction*. Il a en fait été introduit en 1991, non pas dans le domaine des cellules organiques, mais dans celui des cellules photoélectrochimiques à colorants (O'Regan *et al.*, 1991).

2.2.2. Exemples d'application

2.2.2.1. Cellules nanostructurées à colorant

Les molécules de colorants constituent un exemple type de composés pouvant être utilisés dans des dispositifs photovoltaïques nanostructurés. L'absorption d'un photon est effectuée par excitation d'un électron du niveau moléculaire occupé de plus haute énergie (HOMO pour *highest occupied molecular orbital*), vers le niveau moléculaire inoccupé de plus basse énergie (LUMO pour *lowest unoccupied molecular orbital*). La distance HOMO-LUMO peut être considérée comme l'équivalent du gap d'un semi-conducteur, avec l'équivalent entre le niveau HOMO et la bande de valence, et LUMO/bande de conduction.

La figure 5-18 donne l'exemple de la molécule de colorant la plus utilisée, un complexe de ruthénium appelé N3 (Nazeeruddin *et al.*, 2001). Le pic d'absorption correspond à la transition HOMO-LUMO avec une bande interdite équivalente de 1,7 eV environ. Cette valeur peut être modifiée en jouant sur la nature des groupements.

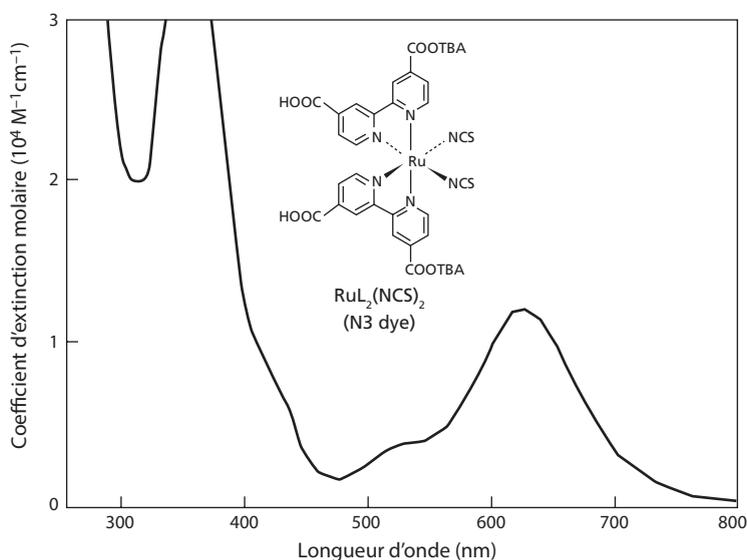


Figure 5-18. Spectre d'absorption du colorant à base du complexe de ruthénium le plus utilisé dans les cellules à colorants (N3) (d'après Nazeeruddin *et al.*, 2001, adapté de Hara *et al.*, 2003).

Grâce à la présence de groupements carboxyle (COOH), le colorant peut être greffé à la surface d'un semi-conducteur à grande bande interdite et mis en contact avec une phase électrolytique contenant un couple redox capable d'interagir avec le niveau HOMO. Le diagramme énergétique de ces interfaces et leur principe de fonctionnement sont indiqués en figure 5-19.

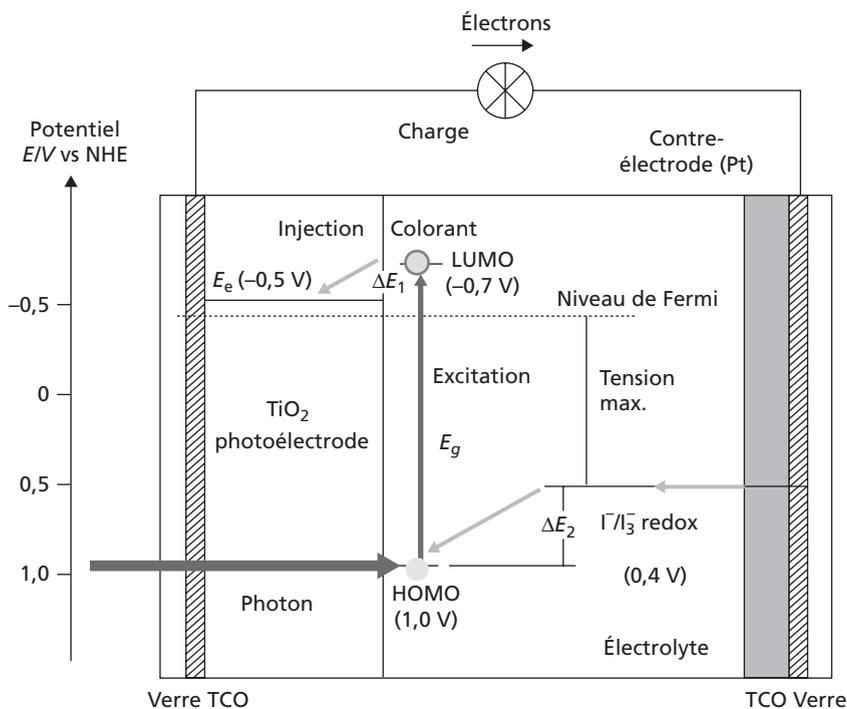


Figure 5-19. Diagramme énergétique et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant. Une molécule de colorant a été greffée sur la surface du semi-conducteur (en l'occurrence un semi-conducteur à grande bande interdite comme le TiO_2) (adapté de Hara *et al.*, 2003).

Sous éclairage, les électrons excités sont transférés de la LUMO vers la bande de conduction du semi-conducteur (en général un semi-conducteur à grande bande interdite, donc transparent dans le visible, comme le TiO_2 ou le ZnO), tandis que les trous sont transférés dans l'électrolyte par le biais d'une réaction électrochimique entre les trous au niveau HOMO et un couple redox en solution, en général le couple iode-iodure :



La figure 5-19 donne les positions énergétiques des différents niveaux caractéristiques vis-à-vis de l'échelle électrochimique, où le niveau 0 correspond à celui du couple redox de référence H^+/H_2 . La tension de circuit ouvert correspond à la différence entre le niveau de Fermi dans le semi-conducteur et le

niveau du couple redox en solution. Sa valeur maximale possible correspond au gap du colorant.

Sur le plan de la conversion photovoltaïque, en l'absence de nanostructuration, ces dispositifs basés sur des surfaces planes sont inutilisables. *En effet, les photons ne sont absorbés que sur l'épaisseur d'une monocouche de colorant alors que plusieurs dixièmes de microns équivalents seraient nécessaires.* Cette barrière a été franchie en 1991 par Michael Grätzel et son groupe à l'École polytechnique fédérale de Lausanne, qui a eu l'idée d'utiliser une électrode semi-conductrice poreuse au lieu d'une électrode plane. Dans ce cas, le greffage des molécules s'effectue sur une surface interne considérable pouvant atteindre plusieurs centaines de cm^2 par cm^2 et par micron en utilisant des électrodes préparées par frittage de nanoparticules.

La figure 5-20 présente un exemple d'une telle structure. Il s'agit de particules de TiO_2 d'environ 10-20 nm de diamètre qui ont été frittées par un traitement à haute température (550 °C). On distingue bien l'existence de ponts entre les particules, qui permettent le passage des électrons d'une particule à l'autre.

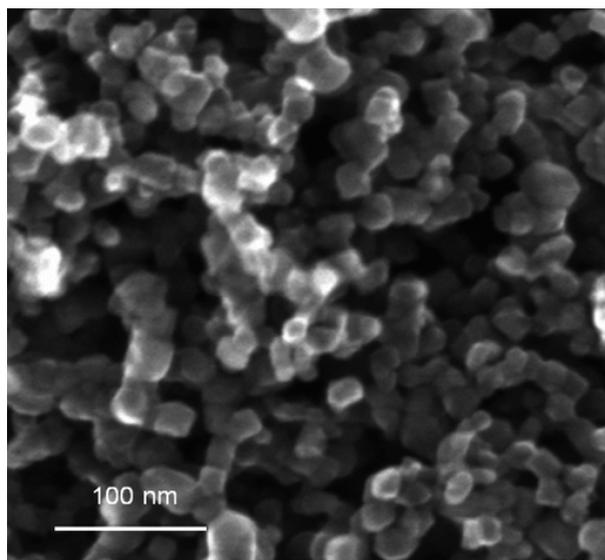


Figure 5-20. Électrode nanostructurée d'oxyde de titane, préparée par frittage thermique de nanoparticules de titane (de type Anatase). La porosité créée offre une grande surface interne pour le greffage de molécules de colorants, avec un facteur 1 000 par rapport à la surface plane projetée correspondante (source : M. Grätzel, EPFL).

La figure 5-21 montre les réponses spectrales obtenues dans ce type de dispositif, qui sont très proches de celles obtenues sur des jonctions classiques (Hagfeldt *et al.*, 2000). La réponse spectrale d'un colorant dérivé du N3 mais

de gap plus petit est également montrée, illustrant les possibilités d'ingénierie chimique des molécules actives. Elle montre également une caractéristique courant tension obtenue avec le colorant N3. Les rendements record atteignent aujourd'hui environ 11 %.

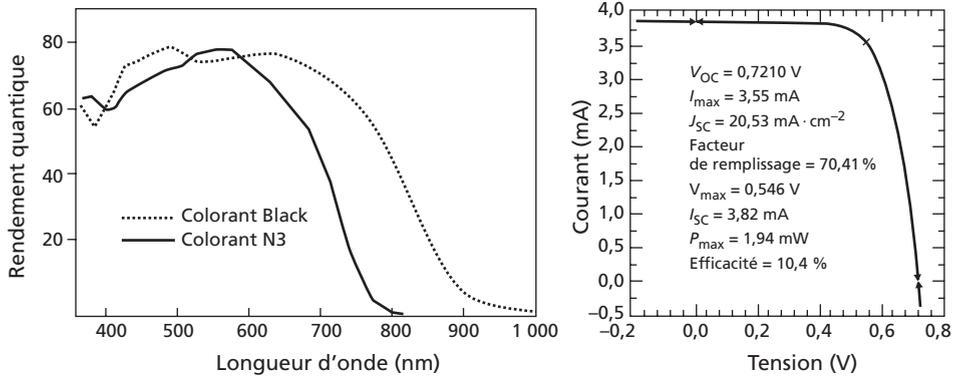


Figure 5-21. Réponses spectrales obtenues pour des cellules à colorant fonctionnant avec deux colorants différents. Caractéristique courant tension d'une cellule record (d'après Hagfeldt *et al.*, 2000).

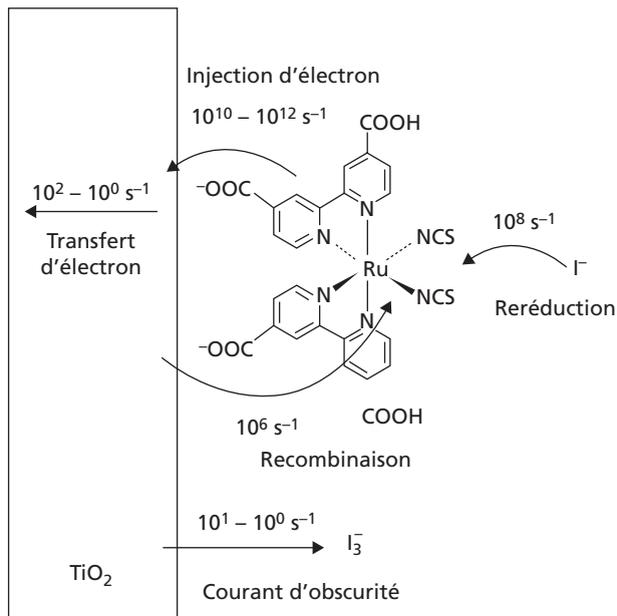


Figure 5-22. Cinétique des étapes élémentaires mises en œuvre dans les cellules à colorant (d'après Hara *et al.*, 2003).

De nombreux travaux de recherche visent à optimiser ces dispositifs (en termes de rendement et de stabilité), avec de nouveaux colorants, et le rempla-

cement de l'électrolyte liquide par une phase solide. La figure 5-22 montre l'analyse des cinétiques de transfert de charges des différentes étapes élémentaires mises en jeu dans les échanges de charge à l'interface semi-conducteur/colorant/électrolyte (d'après Hara *et al.*, 2003).

2.2.2.2. Cellules nanostructurées inorganiques à absorbeur extrêmement fin

Des travaux visent à remplacer le colorant dans les cellules hybrides par des nanoparticules quantiques, par exemple de CdSe, PbS ou PbSe, comme le montre la figure 5-23 (Kongkanand *et al.*, 2008). L'idée est alors de s'affranchir de la question du contact entre les nanoparticules en faisant en sorte qu'elles communiquent individuellement avec les deux phases, comme c'est le cas pour les molécules de colorant.

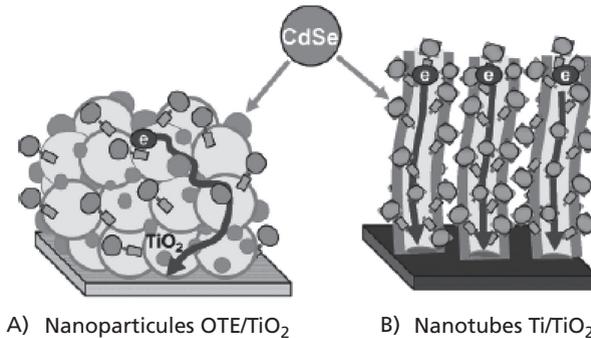


Figure 5-23. Illustration du principe de cellules nanostructurées à particules quantiques (d'après Kongkanand *et al.*, 2008).

L'utilisation de structures interpénétrées permet également d'envisager de remplacer le colorant par une couche semi-conductrice inorganique de qualité insuffisante pour fonctionner dans une configuration classique (longueur de diffusion très faible), mais qui deviendrait ainsi utilisable (Ernst *et al.*, 2000 ; Könenkamp, 2003). Ce concept, appelé *ETA Cells* pour *extremely thin absorber solar cells*, est exploré par exemple en utilisant un sensibilisateur de sulfure d'antimoine (Hodes, 2008), de CdTe (Levy-Clément, 2006) ou de CdSe parmi d'autres.

2.2.2.3. Cellules organiques

Le principe de base des cellules organiques est indiqué dans la figure 5-24, qui montre le diagramme énergétique entre deux polymères caractérisés par le positionnement de leurs bandes HOMO et LUMO et leurs gaps respectifs. De part et d'autre sont positionnés les contacts avant et arrière de la jonction, visualisés par leurs niveaux de Fermi. L'absorption d'un photon va créer un

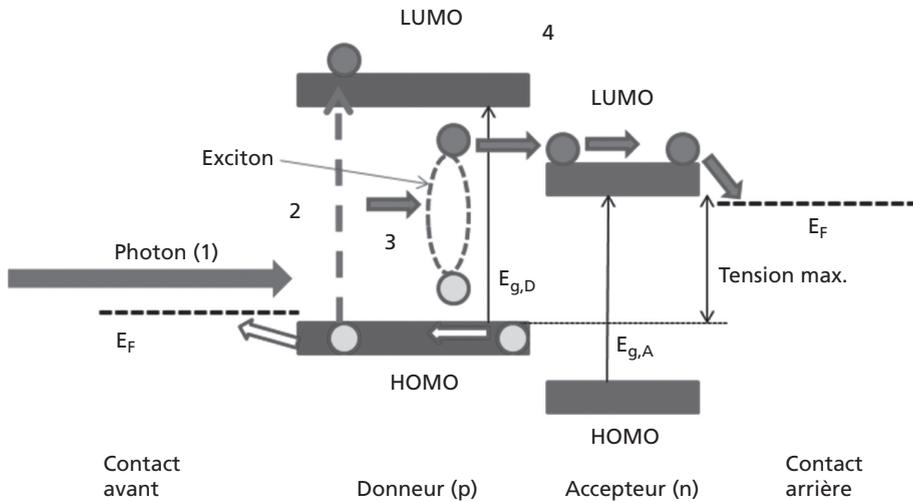


Figure 5-24. Principe de la conversion photovoltaïque utilisant des matériaux organiques. L'absorption des photons (2) crée des excitons (3) qui diffusent vers l'interface donneur/accepteur où ils sont dissociés (4) avant d'être collectés dans les phases de contact.

état excité avec la formation d'une paire électron-trou (2). Cependant, contrairement aux semi-conducteurs classiques, du fait des propriétés des polymères, en particulier leur faible constante diélectrique, la paire électron-trou ne va pas se dissocier mais rester liée sous forme d'un exciton (3) dont l'énergie est plus faible que celle du gap. Cette énergie, qui stabilise cette association, peut atteindre plusieurs centaines de meV, contre quelques meV dans les semi-conducteurs classiques. La dissociation de l'exciton peut avoir lieu à l'interface entre les deux polymères D et A grâce au décalage énergétique entre les niveaux LUMO,D et LUMO,A. Dans ce cas, l'électron excité passe du niveau LUMO,D au niveau LUMO,A. La paire électron-trou étant dissociée, les charges diffusent alors vers les contacts comme dans une jonction classique. Dans ce processus, le polymère D est appelé donneur (équivalent type p) tandis que le polymère A est appelé accepteur (équivalent type n). En l'absence de dissociation, l'exciton se recombine. Les longueurs de diffusion avant recombinaison sont très faibles, de l'ordre de 10 nm.

La figure 5-25 présente un certain nombre de polymères jouant le rôle de donneurs ainsi que deux dérivés des fullérènes jouant le rôle d'accepteurs (Nicholson *et al.*, 2010). Les positionnements énergétiques sont indiqués et permettent de construire théoriquement les diagrammes de jonction tels que celui représenté dans la figure 5-24.

Les spectres d'absorption optique sont illustrés figure 5-26 dans le cas de deux polymères donneurs P3HT et MDMO-PPV et du PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) accepteur. Dans le cas des polymères, on

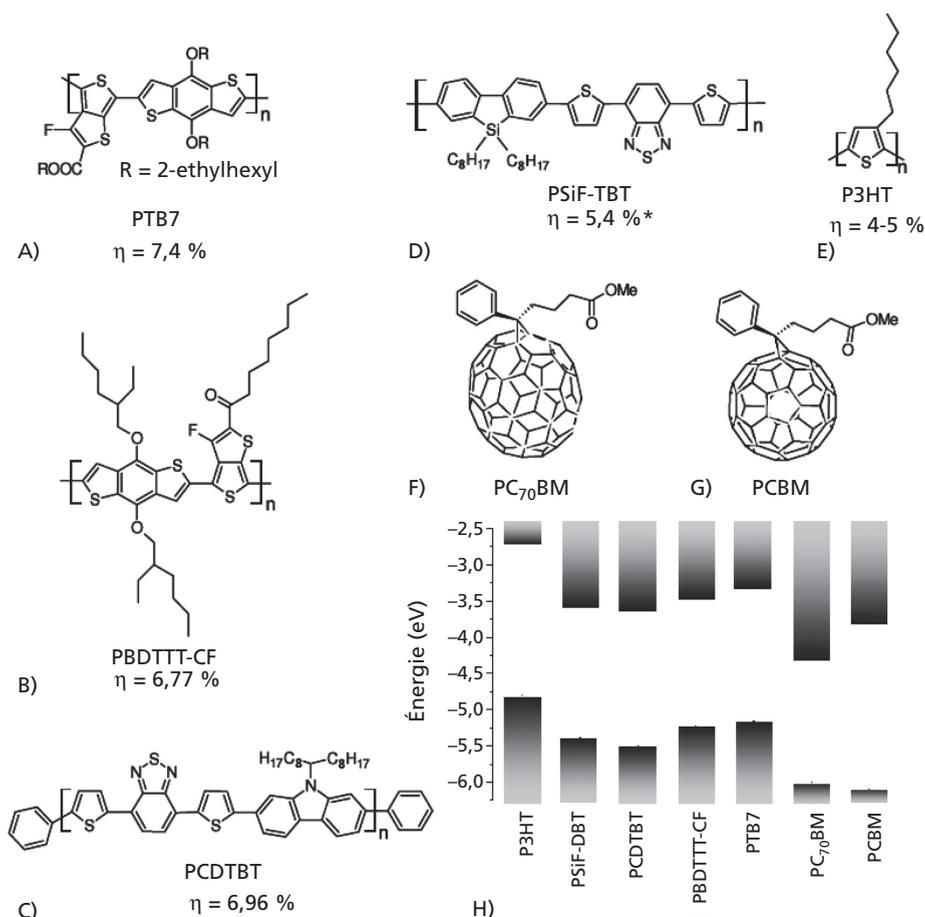


Figure 5-25. Formule chimique des principaux polymères utilisés en tant que donneurs (de A à E), ainsi que des accepteurs basés sur les dérivés des fullères. La représentation énergétique des différentes espèces donnée par rapport au niveau du vide est donnée en bas à droite (Nicholson et al., 2010). A) Poly(thienol[3,4-b]thiophene-benzodithiophene) ; B) poly[4,8-bis substitué-benzo[1,2-b :4,5-b0]dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substitué-thienol[3,4-b] thiophene-2,6-diyl] ; C) poly[N-900-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(40,70-di-2-thienyl-20,10,30-benzothiadiazole)] ; D) poly(2,7-silafluorene-alt-4,7-di2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole) ; E) poly(3-hexylthiophene) ; F) [6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester ; G) [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (d'après Nicholson et al., 2010).

retrouve bien les pics correspondants aux transitions HOMO LUMO. Le PCBM présente une absorption faible dans le visible du fait d'un gap plus important. On peut noter que les coefficients d'absorption sont élevés de l'ordre de quelque 10^5cm^{-1} , ce qui est comparable aux meilleures valeurs observées pour des semi-conducteurs inorganiques comme le CIGS. La zone d'absorption optique est en conséquence de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

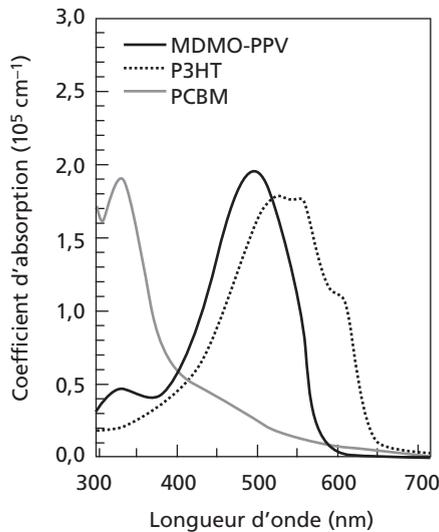


Figure 5-26. Spectres d'absorption optique des polymères donneurs P3HT (poly(3-hexylthiophène) et MDMO-PPV (poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]), et de l'accepteur PCBM (6,6]-phényl-C61-butyrac methyl ester).

La réalisation de dispositifs efficaces nécessite d'utiliser une structure interpénétrée. Celle-ci est obtenue, contrairement aux cellules à colorants, en mélangeant directement les composants donneur et accepteur dans un solvant, puis en déposant une pellicule de la solution sur le support. Le film solide va se former durant l'évaporation du solvant. Dans les conditions favorables, les deux sous-réseaux accepteurs et donneurs interpénétrés vont se former par auto-organisation dans des conditions de percolation, c'est-à-dire telles que l'ensemble des particules donneur et accepteur sont en contact électrique, entre elles et avec leurs électrodes spécifiques. On retrouve une problématique déjà abordée pour les cellules à particules quantiques.

La figure 5-27 montre la structure d'une cellule complète ainsi que son diagramme énergétique.

La figure 5-28 montre l'importance de l'organisation à l'échelle nanométrique des deux phases dans la fixation des performances photovoltaïques. Cette organisation est liée aux caractéristiques de la solution initiale ainsi qu'aux conditions de séchage. On peut noter que les pertes se situent principalement au niveau du photocourant et non de la phototension. Ceci peut s'expliquer par le fait que la phototension est une propriété à l'échelle locale, tandis que le photocourant est dépendant des propriétés de transport (qualité de la percolation) (Park *et al.*, 2009).

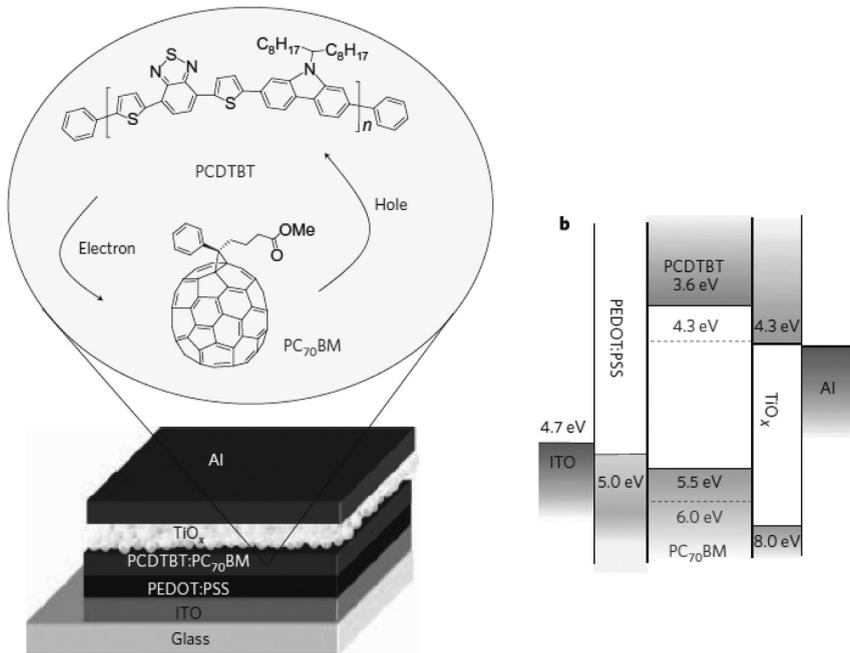


Figure 5-27. Exemple de réalisation d'une cellule organique complète et digramme énergétique correspondant (d'après Park *et al.*, 2009).

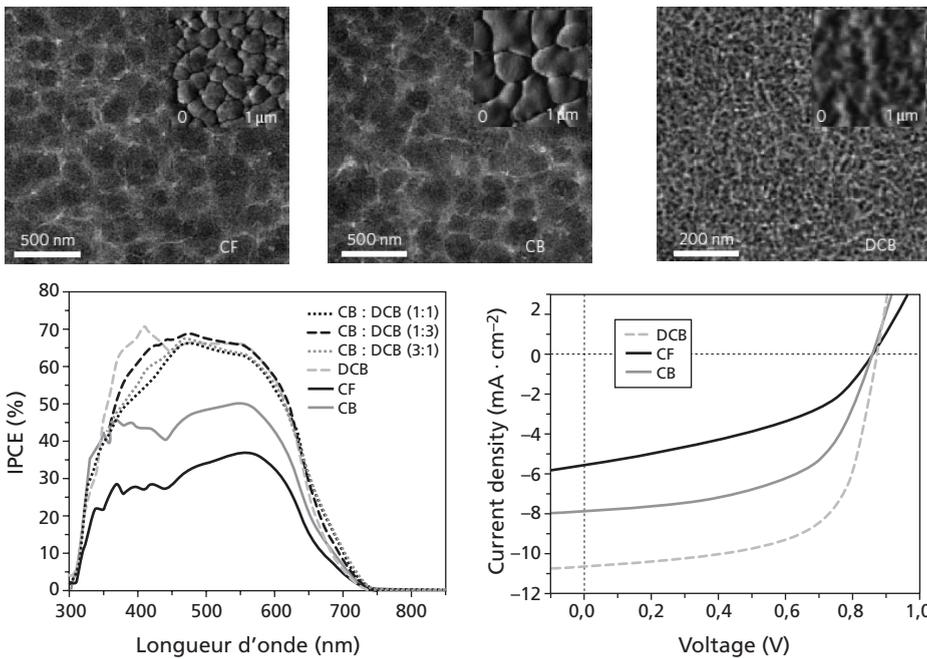


Figure 5-28. Influence de l'organisation à l'échelle nanométrique sur les caractéristiques photovoltaïques d'une cellule organique basée sur les mêmes composants (d'après Park *et al.*, 2009).

2.2.2.4. Vers des cellules à nanostructure contrôlée

Un réseau interpénétré est, comme nous venons de le voir, composé d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur finement mélangés de manière à obtenir une morphologie de couche active présentant des domaines répartis aléatoirement dont les dimensions caractéristiques sont proches de la longueur de diffusion excitonique (10 à 20 nm) (voir Figures 5-22 et 5-23 A). Cette morphologie, en proposant suffisamment d'interfaces donneur/accepteur, optimise la probabilité de dissociation des excitons en charges. Cependant, dans cette configuration, la structure du réseau interpénétré ne favorise pas le transport des charges vers les électrodes. Ces dernières doivent en effet se frayer un passage à travers les matériaux donneur et accepteur jusqu'aux électrodes. Pour améliorer ce transport des charges, tout en conservant une séparation excitonique optimale, une structure de jonction à nanostructure contrôlée est nécessaire. Il s'agit par exemple de nanofils verticaux de matériau donneur pris dans une matrice de matériau accepteur. Les nanofils ont un diamètre de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion excitonique, soit 10 à 20 nm, et une longueur compatible avec la longueur de diffusion des charges jusqu'aux électrodes (de l'ordre de 100 nm). Ils servent à créer des chemins de percolation vers les électrodes. Cette structure de jonction à nanostructure contrôlée est présentée en figure 5-29 B. Elle est difficile à réaliser et est encore un sujet de recherche intense. On peut toutefois souligner que les propriétés de transport (des excitons et des charges) dans ces systèmes désordonnés peuvent être améliorées en contrôlant la morphologie du mélange (taille des domaines et degré de cristallinité). Une méthode originale de structuration du P3HT sous la forme de fibrilles qui sont obtenues en solution et avant le dépôt a ainsi été développée (Monestier *et al.*, 2007). Dans ces fibrilles, les chaînes de polymères sont fortement ordonnées et permettent d'obtenir des rendements de conversion proches de 4 % tout en s'affranchissant du recuit classique post-dépôt.

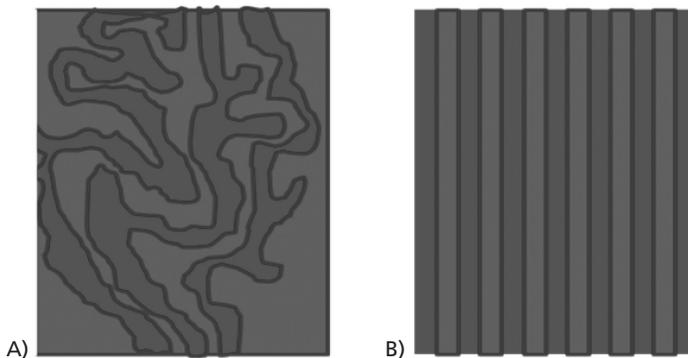


Figure 5-29. Structure de la couche active d'une cellule solaire organique. A) Jonction constituée d'un mélange interpénétré des matériaux donneur et accepteur (P3HT et PCBM sur la figure). B) Jonction à nanostructure contrôlée avec les mêmes matériaux donneur et accepteur.

D'autres travaux visent à remplacer les molécules de fullerènes par des nanotubes de carbone, afin de faciliter l'organisation des couches et d'améliorer les propriétés de transport électronique.

Dans le domaine des cellules à colorants, la même démarche est en cours, visant à améliorer les propriétés de transport dans la matrice poreuse d'oxyde. On peut citer en particulier la réalisation de matrices poreuses monocristallines de ZnO obtenues par dépôt électrochimique en présence d'agents structurants. Dans ce cas, il n'y a plus de barrière aux joints de grains comme dans le cas des structures classiques obtenues par frittage. La figure 5-30 présente la coupe transverse d'une telle structure. Par ailleurs, des études portent sur l'utilisation de réseaux de nanocolonnes comme transporteurs d'électrons (*electron highways*). La figure 5-30 B présente un réseau de nanocolonnes de ZnO obtenues également par électrolyse.

Récemment, il a été possible de réaliser des structures hiérarchiques combinant les nanocolonnes avec une couverture nanoporeuse. On montre que la structure nanoporeuse est épitaxiée sur la nanocolonne (Haller *et al.*, 2010).

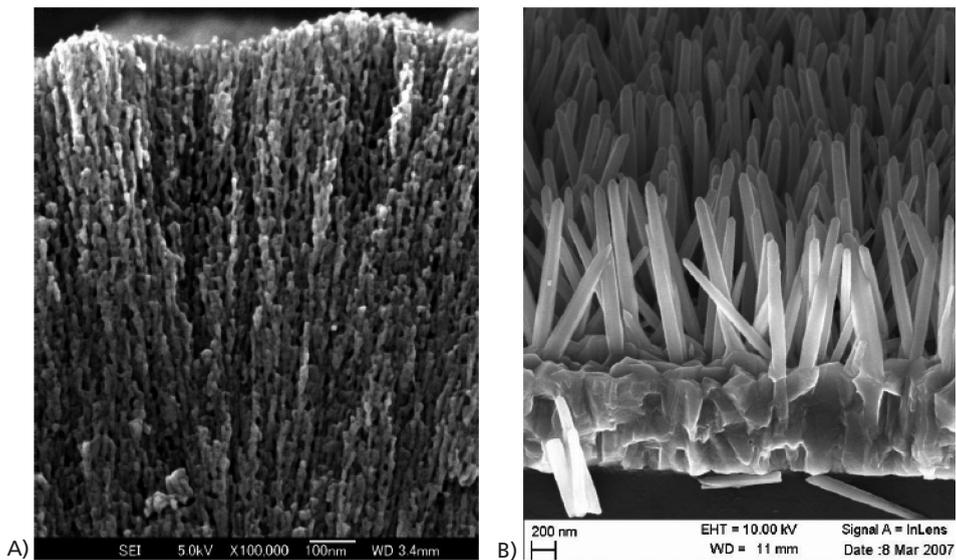


Figure 5-30. Exemples de nanostructures optimisées. A) Matrice poreuse monocristalline de ZnO obtenue par dépôt électrochimique en présence d'agents structurants. B) Réseau de nanofils de ZnO monocristallins déposés par électrochimie sur une couche de TCO (SnO_2) (d'après Haller *et al.*, 2010).

2.2.2.5. Cellules nanostructurées à base de silicium ou de composés III-V

L'utilisation de nanostructures tend également à s'étendre aux matériaux classiques utilisés jusqu'à présent dans des configurations planes. Le premier exemple concerne les cellules au silicium nanostructurées. Un première

approche est d'utiliser ce concept dans le cas des cellules au silicium amorphe, le silicium amorphe est par exemple déposé autour de nanocolonnes de ZnO (Könenkamp *et al.*, 2000 ; Vanacek *et al.*, 2008). L'idée est de diminuer les pertes dans le silicium amorphe en diminuant son épaisseur.

Une autre approche part de l'idée de fabriquer des cellules au silicium à base de nanofils de silicium, en formant des jonctions radiales. Un exemple est donné dans la figure 5-31, où les colonnes de silicium sont réalisées dans une plaquette de silicium par attaque chimique sélective. Les colonnes sont ensuite recouvertes d'une couche de silicium n^+ servant d'émetteur et d'une couche de contact (Gunawan *et al.*, 2010).

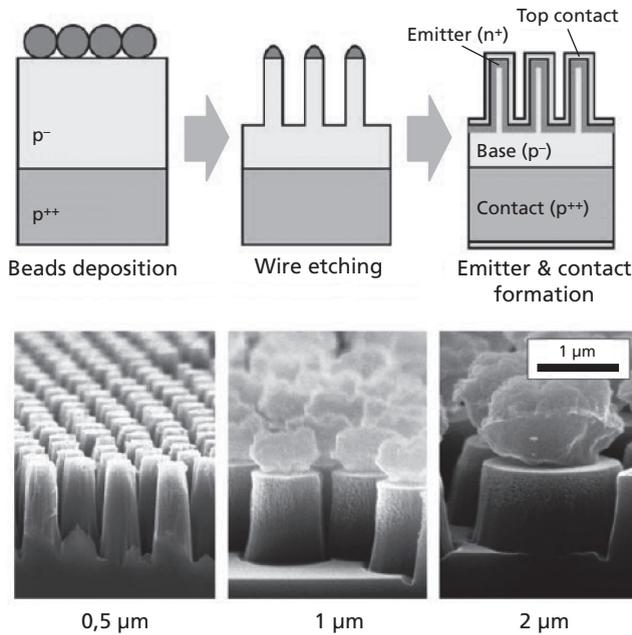


Figure 5-31. Prototypage de la formation de cellules au silicium à partir de nanocolonnes. Dans ce cas, les nanocolonnes sont faites par attaque chimique en milieu liquide sur des billes de catalyseurs (d'après Gunawan *et al.*, 2010).

Une autre approche est de déposer directement des nanofils de silicium sur un support étranger, comme le montre la figure 5-32. Dans ce cas, la croissance des nanofils par PECVD est initiée au niveau de clusters métalliques formés à partir de la réduction de la couche d'oxyde support (Yu *et al.*, 2010). La croissance s'effectue ensuite sous le cluster métallique par un mécanisme de croissance du type VLS (*vapor-liquid-solidification*).

Enfin, cette démarche s'étend également à présent aux semi-conducteurs du type III-V à base de GaAs, comme le montre l'exemple de la figure 5-33 (Tsakalacos *et al.*, 2010).

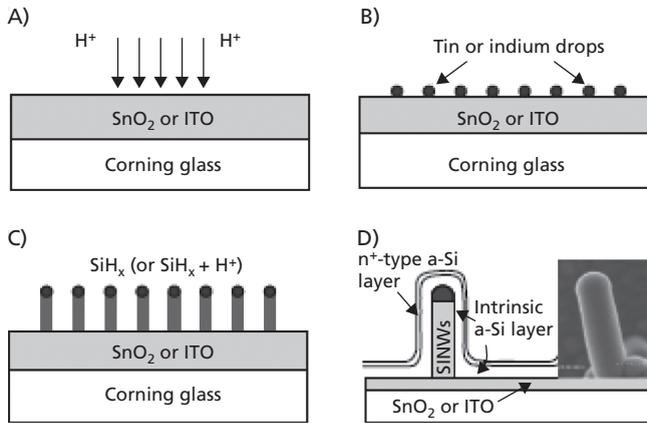


Figure 5-32. Étapes de fabrication de nanofils de silicium puis fabrication de la structure complète (d'après Yu *et al.*, 2010).

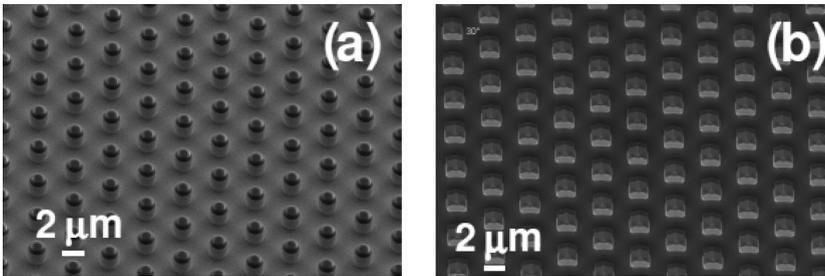


Figure 5-33. Nanopilliers de GaAs fabriqués par abrasion ionique (A) puis recouverts des autres couches permettant la fabrication de la cellule (d'après Tsakalakos *et al.*, 2010).

2.3. Ingénierie optique à base de nanostructures

2.3.1. Texturation de la matière

Le paragraphe précédent a montré que *la tendance est d'aller vers des dispositifs photovoltaïques dont l'épaisseur de la zone active est de plus en plus fine*. Dans ces conditions, il faut en parallèle améliorer la gestion de la partie optique associée de façon à ce que la réduction d'épaisseur ne s'accompagne pas de pertes optiques et donc d'une diminution du rendement. Pour cela, il faut que les systèmes optiques permettent le confinement du rayonnement dans des zones de plus en plus fines. Une des voies les plus explorées aujourd'hui est celle de la photonique. La figure 5-34 montre l'exemple d'une couche absorbante mince en silicium microcristallin, dont l'épaisseur a été ramenée à 1 micron, au lieu des 150 microns utilisés normalement dans les cellules classiques. Compte tenu des valeurs faibles des coefficients d'absorption du silicium (du fait d'un gap indi-

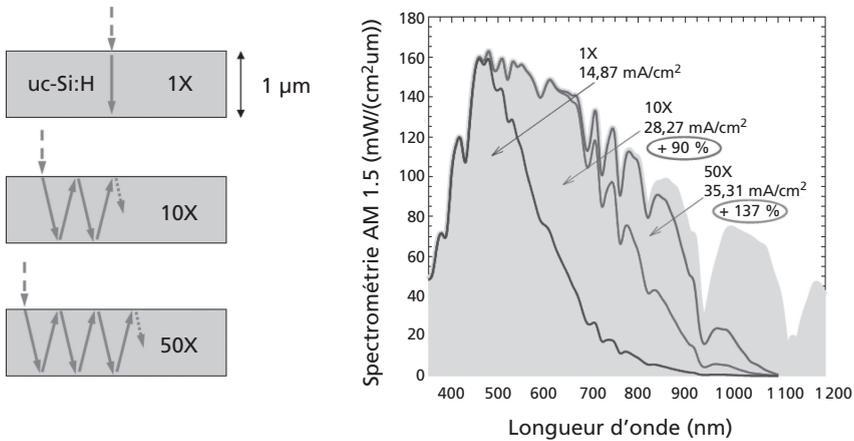


Figure 5-34. Illustration de l'effet de confinement optique dans une couche mince de silicium microcristallin de 1 micron (d'après M. Zeman, Jenez Krc, 2008, communication personnelle).

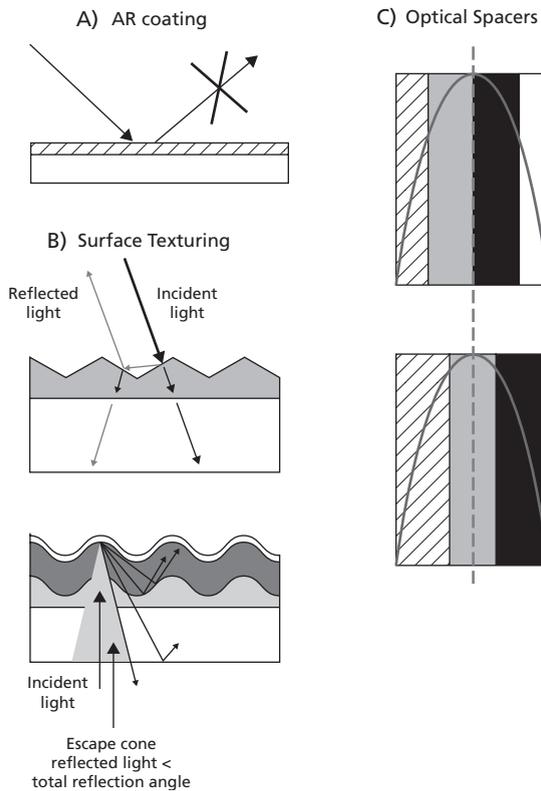


Figure 5-35. Stratégies de confinement optique dans des cellules solaires en couches minces : A) minimisation des pertes par réflexion ; B) texturation de surface et d'interface afin d'augmenter le parcours optique dans la couche active ; C) optimisation des effets de confinements dus aux interférences optiques grâce à des espaceurs diélectriques (d'après Nicholson *et al.*, 2010).

rect), les pertes sur l'absorption optique sont considérables et réduisent le photocourant optimal d'une quarantaine de mA/cm² à 15 mA/cm² sous AM1,5 (*Air Mass 1,5*, cela correspond au spectre solaire de référence traversant 1,5 atmosphère, à l'équateur on utilise AM1 et dans l'espace AM0). Toutes choses restant égales par ailleurs, le rendement est ainsi divisé par trois environ. Le confinement optique permet d'augmenter de façon spectaculaire le parcours des photons dans la couche. L'effet d'un facteur 10 puis 50 est illustré. Il permet de retrouver des longueurs de parcours similaires à celles des dispositifs classiques, et donc des photocourants et rendements s'en rapprochant.

La figure 5-35 illustre les différentes stratégies de base utilisées. Il y a tout d'abord la minimisation des pertes par réflexion en utilisant des couches anti-reflet par exemple (A), puis le confinement dans la couche active en jouant sur la texturation des interfaces et l'utilisation de miroirs en face arrière (B) et enfin l'utilisation d'espaceurs optiques diélectriques afin de jouer sur les franges d'interférences (C).

Les enjeux sont aujourd'hui non seulement de maîtriser le confinement dans des couches de ce type, mais aussi d'aller vers un confinement extrême dans des couches d'épaisseur beaucoup plus faibles allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres pour lesquelles de nouvelles stratégies doivent être élaborées.

2.3.1.1. Confinement optique par ingénierie du champ électromagnétique dans l'empilement final des dispositifs

Dans le cas illustré par le schéma de la figure 5-35 C, la dissipation d'énergie lumineuse $Q(z, \lambda)$, qui dépend de la position verticale z dans la cellule et de la longueur d'onde λ , est directement corrélée au module carré du champ électromagnétique par la formule :

$$Q(z, \lambda) = \alpha(\lambda)n_1 / n_0 |E(z)/E_0|^2 \quad (9)$$

où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'extinction, n_1 l'indice de réfraction de la i^e couche, n_0 l'indice de réfraction du milieu incident, E_0 l'amplitude du champ électromagnétique incident et $E(z)$ l'amplitude du champ électromagnétique à la position verticale z .

Ainsi, la modélisation du champ électromagnétique et même l'optimisation des cellules solaires en couches minces (Duché *et al.*, 2008 ; Ko *et al.*, 2009) est nécessaire si l'on veut obtenir une conversion énergétique optimale. Un exemple de calcul complet est indiqué dans la figure 5-30.

C'est ainsi, par exemple, qu'à l'Université technique d'Ilmenau (Allemagne), l'équipe de recherche de Hoppe (Hoppe *et al.*, 2003) a montré que la densité de photocourant dans les cellules solaires organiques n'augmente pas linéairement avec l'épaisseur de la couche active, mais qu'il existe typiquement deux maxima : le premier pour une épaisseur de l'ordre de 80 nm et le second

autour de 200 nm. Ces deux maxima sont corrélés aux deux maxima du champ électromagnétique qui correspondent à des interférences constructives dans la couche active de la cellule. De tels calculs sont précieux pour la mise en œuvre des dispositifs.

Plus récemment, à l'Université de Californie, l'équipe du professeur Heeger a montré, en combinant de la modélisation optique et des expériences, qu'une couche de TiO_2 peut jouer le rôle de séparateur (*spacer*) optique entre une jonction interpénétrée et l'électrode métallique d'une cellule solaire organique (Roy *et al.*, 2009). Cette couche d'interface permet, en jouant sur son épaisseur, d'ajuster le maximum du champ électromagnétique dans la couche active de la cellule, ce qui conduit à une absorption optique plus forte et donc à un photocourant plus élevé (Figure 5-36).

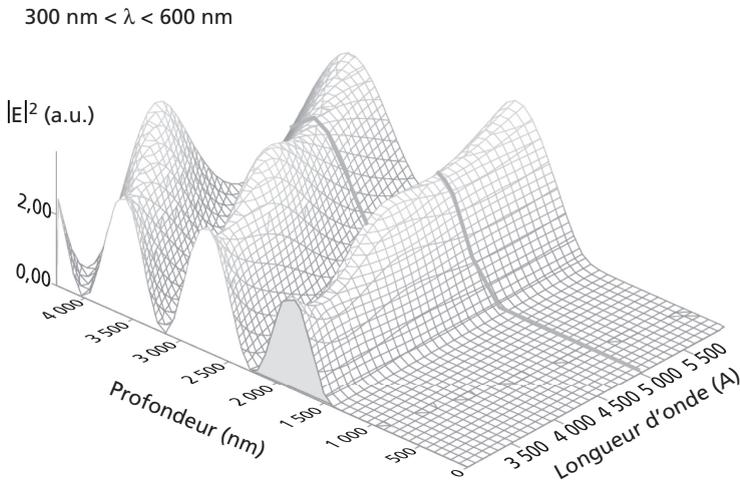


Figure 5-36. Module au carré du champ électromagnétique dans l'épaisseur d'une cellule solaire organique en fonction des longueurs d'onde incidentes. Le volume sous la courbe doit être maximal dans la couche active grise pour obtenir la meilleure absorption optique et donc le meilleur rendement. La répartition du champ est gouvernée par les interférences lumineuses dans l'empilement de couches minces.

2.3.1.2. Diffusion de la lumière par texturation des interfaces

La texturation des interfaces vise à augmenter le parcours optique au sein de la couche absorbante suivant l'effet indiqué dans les figures 5-34 et 5-35. Elle est obtenue naturellement dans le cas des cellules solaires en couches minces du fait du mode de croissance de celles-ci, en particulier dans le cas des oxydes transparents conducteurs utilisés pour les contacts avant et arrière des cellules, qui sont toujours plus ou moins rugueux. Celle-ci conduit naturellement à la diffusion de la lumière, comme indiqué schématiquement dans la figure 5-35 B

et illustré figure 5-37 (Jäger *et al.*, 2009). La rugosité est définie par la fonction $\eta(x,y)$, qui peut contenir des modulations aléatoires mais aussi des modulations périodiques.

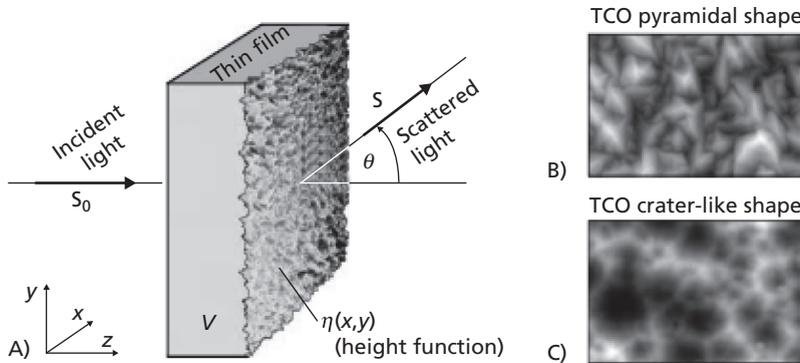


Figure 5-37. A) Illustration des effets de diffusion de la lumière suite à la traversée d'une couche mince texturée. B, C) Images de deux oxydes transparents conducteurs (TCO) texturés différemment (d'après Jäger *et al.*, 2009).

La maîtrise de la texturation fait l'objet de nombreux travaux, à la fois théoriques et expérimentaux.

Dans le cas des surfaces texturées du type de la figure 5-37, l'intensité diffusée est donnée par la formule théorique (Jäger *et al.*, 2009) :

$$I(\lambda, \theta) = \frac{A_{\text{opt}}}{A} \cos \theta \left| \frac{F}{r} \iint_{\Delta} Z e^{-i(K_x x + K_y y)} dx dy \right|^2 \quad (10)$$

où Z est la fonction de hauteur donnée par la relation suivante et K le vecteur d'onde :

$$Z = \frac{1}{iK_z} \{1 - \exp[-iK_z \eta(x,y)]\}. \quad (11)$$

La figure 5-38 montre ainsi la simulation de la diffusion angulaire obtenue sur différents types de TCO. BZO est de l'oxyde de zinc dopé au bore préparé par dépôt chimique en phase vapeur par décomposition de précurseurs organométalliques, AZO est de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium et préparé par pulvérisation cathodique et ensuite texturé chimiquement à l'acide chlorhydrique en milieu aqueux (deux durées différentes) et FTO est de l'oxyde d'étain dopé au fluor préparé par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'organométalliques. Le FTO est classiquement utilisé. On constate que la texturation du BZO est la plus efficace, en particulier aux grands angles. La modélisation du comportement dans le cas du BZO doit être affinée par rapport au modèle classique (A) en faisant intervenir un effet de diffusion additionnel (B). L'amélioration est pratiquement d'un facteur 10 entre le FTO classique et le BZO optimisé.

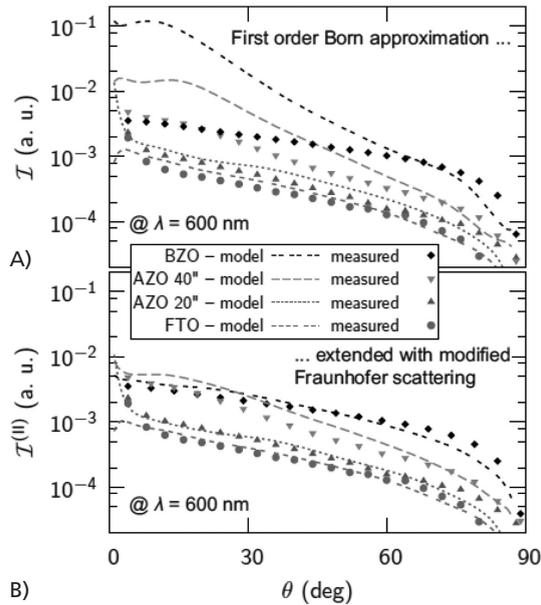


Figure 5-38. Diffusion angulaire de la lumière après traversée de différents TCO texturés en surface. BZO est de l'oxyde de zinc dopé bore préparé par dépôt chimique en phase vapeur par décomposition de précurseurs organométalliques, AZO est de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium et préparé par pulvérisation cathodique et ensuite texturé chimiquement à l'acide chlorhydrique en milieu aqueux (deux durées différentes) et FTO est de l'oxyde d'étain dopé au fluor préparé par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'organométalliques. Résultats et simulations (d'après Jäger *et al.*, 2009).

Afin d'optimiser la diffusion de la lumière sur un large domaine de longueurs d'onde, les recherches s'orientent vers une texturation hiérarchique dans différents domaines de fréquences spatiales. Un exemple de travaux récents est donné dans les figures 5-39 et 5-40 (Isabelle *et al.*, 2011).

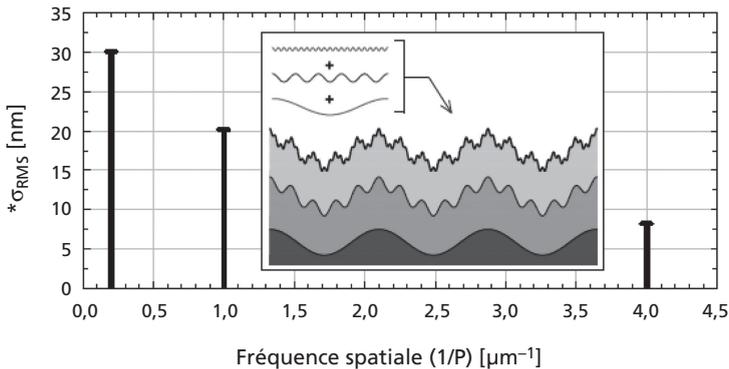


Figure 5-39. Illustration d'une interface à rugosité hiérarchique à trois niveaux (d'après Isabelle *et al.*, 2011).

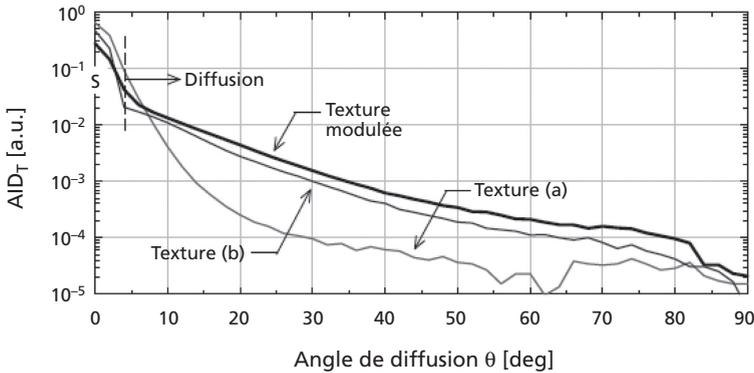


Figure 5-40. Simulation de la diffusion de la lumière (600 nm) à travers une interface avec texture longue (a), texture courte (b) et texture modulée. S représente la composante spéculaire transmise (d'après Isabelle *et al.*, 2011). On observe bien l'effet des deux textures. Cependant, l'effet de la texture courte est bien plus important.

2.3.1.3. Réseaux de diffraction

Une autre technique pour améliorer le couplage optique dans les cellules solaires en couches minces est d'utiliser des réseaux de diffraction soit pour diffracter la lumière dans de grands angles afin de piéger celle-ci dans le matériau, soit pour coupler la lumière sous forme d'une onde guidée. Le choix de la période du réseau par rapport au spectre de longueurs d'ondes incident permet de choisir les configurations de diffraction ou d'ondes guidées.

On peut ainsi citer l'étude par le CEA Saclay (France) de réseaux submicrométriques imprimés dans des cellules solaires organiques dans le but d'optimiser leur efficacité de conversion (Cocoyer *et al.*, 2006). L'impression des réseaux est obtenue par une technique tout optique en une seule étape qui consiste à utiliser les transports de masse photo-induits dans des couches d'azopolymères. Le résultat démontré est une absorption améliorée à certaines longueurs d'ondes par le couplage d'une partie de la lumière incidente dans les couches minces grâce à la diffraction par le réseau.

Des structures périodiques submicrométriques ont également été étudiées par l'équipe de Dong-Yu Kim au Heeger Center for Advanced Materials à Gwangju (Corée) afin d'améliorer les performances de cellules solaires organiques (Na *et al.*, 2008). La lithographie « douce », utilisant des couches d'azopolymères photosensibles en tant que maîtres et du poly(diméthylsiloxane), a permis de réaliser un réseau de diffraction en surface des couches actives. Un accroissement global de l'efficacité de conversion résultant d'une augmentation de la densité de courant de court-circuit a montré que le réseau permet une meilleure absorption optique dans la couche active.

2.3.1.4. Cristaux photoniques

Pour aller encore plus loin, nous pouvons faire appel à des concepts optiques plus novateurs, fondés sur les cristaux photoniques, qui sont des structures dont l'indice de réfraction varie périodiquement dans une ou plusieurs dimensions de l'espace et permettent ainsi de contrôler et de modifier les propriétés de propagation d'un flux lumineux.

L'idée maîtresse consiste alors à considérer une cellule dite « idéale » (à jonction à nanostructure contrôlée) dans laquelle la couche active est constituée d'un réseau ordonné de nanofils de P3HT insérés dans une matrice de PCBM (voir Figure 5-29 B). Ce réseau est assimilable à une structure photonique qui présente le double avantage de pouvoir augmenter le couplage de la lumière dans le matériau et de présenter des chemins de percolation (les fils de P3HT) pour la collecte des charges.

Dans un cristal photonique, le champ électromagnétique pouvant se propager doit vérifier l'équation de propagation d'Helmoltz et présenter certaines propriétés de périodicité du fait de la périodicité du milieu. Tout comme le guidage dans les guides d'ondes, où les conditions aux interfaces amènent une discrétisation des modes pouvant se propager, nous obtenons également avec les cristaux photoniques une discrétisation des modes. Pour un cristal photonique donné, ces modes appelés modes de Bloch peuvent être représentés sous la forme d'un diagramme appelé diagramme de bandes photoniques. Un exemple d'un tel diagramme est donné en figure 5-41. L'axe des ordonnées est inversement proportionnel à la longueur d'onde (période du cristal/ λ). L'axe des abscisses représente quant à lui les différents vecteurs de haute symétrie de la

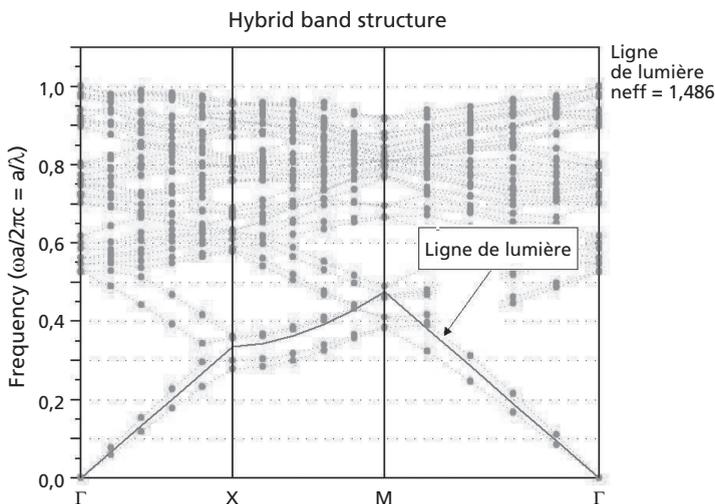


Figure 5-41. Exemple de diagramme de bandes d'un cristal photonique. En gris sont représentées les courbes de dispersion qui sont solutions.

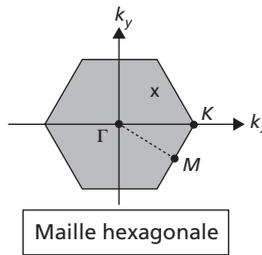


Figure 5-42. Première zone de Brillouin d'un cristal photonique.

première zone de Brillouin (Figure 5-42) du cristal considéré. Chaque mode de Bloch pouvant se propager dans le cristal est alors représenté par une courbe appelée courbe de dispersion.

Dans un tel diagramme, un milieu homogène environnant un guide d'onde plan homogène est représenté par sa ligne de lumière, $\omega = c/n \times k//$ où $k//$ est la norme du vecteur d'onde dans le plan du guide. Pour qu'un mode puisse se propager dans le milieu environnant, il doit se trouver au-dessus de cette ligne de lumière. Inversement, un mode se trouvant sous cette ligne de lumière sera confiné dans le guide plan. Un mode au-dessus de cette ligne de lumière pourra donc rayonner dans le milieu environnant (mode à fuite). Lorsque le guide plan est nanostructuré, la périodicité du milieu amène une symétrisation du diagramme.

Pour accroître le confinement de la lumière dans les cellules photovoltaïques, nous pouvons étudier la dynamique des modes de Bloch excités dans un cristal photonique. Pour un cristal photonique ayant une longueur L dans la direction de propagation de la lumière, la durée du couplage τ ou « durée de vie » de la lumière selon un mode de Bloch vérifie la relation suivante :

$$1/\tau = V_g/L + \alpha/(4\pi) (2\pi/L)^2 + \dots \quad (12)$$

où $V_g = \delta\omega/\delta k$ est la vitesse de groupe et $\alpha = \delta^2\omega/\delta k^2$ la courbure de la courbe de dispersion.

Ainsi, pour obtenir une durée de couplage maximale et afin de maximiser la probabilité d'absorption des photons, nous devons nous placer au voisinage d'un extremum de la courbe de dispersion pour annuler la vitesse de groupe. Au deuxième ordre, la courbure α doit être minimale, pour maximiser le temps de couplage. Cela se traduit par une courbe de dispersion la plus plate possible sur le diagramme de bande. Une courbe de dispersion plate nous permet aussi, pour une longueur d'onde donnée, de coupler des ondes électromagnétiques ayant différents angles d'incidence. Si nous considérons seulement les modes guidés, la lumière est piégée dans le cristal photonique. Mais, selon le principe du retour inverse de la lumière, si la lumière ne peut sortir du cristal photonique elle ne peut y entrer. Il faut donc nous intéresser

pour les applications au photovoltaïque à ce qui se passe au-dessus de la ligne de lumière et optimiser la maille et la périodicité du cristal photonique pour coupler des modes de Bloch situés au-dessus de la ligne de lumière et présentant des courbes de dispersion plates au voisinage des extrema (par exemple en Γ pour le couplage d'une onde perpendiculaire à la surface de la cellule).

Ainsi, en exploitant la représentation des diagrammes de bandes photoniques et les propriétés des modes de Bloch lents, la figure 5-43 indique qu'il est possible d'augmenter significativement l'absorption d'une couche de P3HT/PCBM, le gain (aire sous la courbe) pouvant atteindre 35 % dans la gamme 600-700 nm (Duché *et al.*, 2008). Afin de valider ces modélisations et de confirmer le gain en absorption sur des cellules solaires organiques, un instrument appelé « nanovelouteur », dédié à la nanostructuration de couches organiques sous la forme de réseaux périodiques similaires à ceux du schéma de la figure 5-23 B, a été mis au point à l'IM2NP (France). Le principe du procédé est basé sur l'utilisation d'une matrice de nanocanaux en alumine (Al_2O_3) permettant de former les nanofibres à l'aide d'un gaz sous pression. Celui-ci, enfermé dans les nanocanaux, permet de modeler un polymère placé de façon à recouvrir la matrice et porté à une température permettant de le ramollir. En effet, au-dessus d'une certaine température, le polymère est dans un état caoutchouteux, propice à sa déformation, et peut être modelé facilement. Il a été démontré que ce processus est efficace pour la nanostructuration de couches de PMMA de 100 nm de période (Figure 5-44). Dans ce contexte, on peut également citer les travaux d'une équipe de l'INL (France) qui porte sur la conception et la réalisation de cristaux photoniques dans des cellules photovoltaïques composées de couches minces en silicium amorphe (Park *et al.*, 2009 ; Rigneault *et al.*, 2005). Une amélioration de 35 % de l'absorption optique dans la gamme spectrale 300-750 nm, avec une faible sensibilité à l'état de polarisation, a été montrée.

De récents travaux, menés à l'Université de Caroline du Nord dans l'équipe de René Lopez, ont mis en évidence la réalisation expérimentale de structures à cristaux photoniques dans la couche active d'une jonction interpénétrée et démontré une amélioration des performances électriques de cette cellule solaire organique structurée (Ko *et al.*, 2009). Une amélioration d'un facteur 3 de l'absorption optique dans certaines régions du spectre solaire, à travers l'excitation de résonances optiques multiples, a ainsi pu être obtenue (Tumbleston *et al.*, 2009a ; Tumbleston *et al.*, 2009b). Un fort accroissement du rendement de conversion, provenant non seulement d'une meilleure absorption optique mais aussi d'améliorations des propriétés électriques, a été mis en évidence. Cet accroissement résulte de la capacité des cellules à cristaux photoniques à dissocier spatialement l'absorption des photons du captage et du transport des porteurs de charge via les chemins de percolation créés par la nanostructuration. Même si les résultats actuels restent encore faibles, il s'agit d'une voie de recherche qui s'ouvre actuellement.

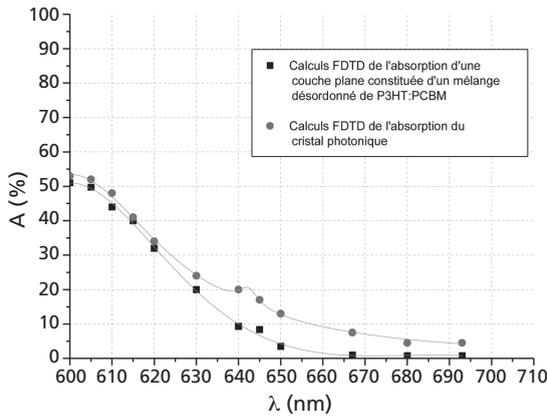


Figure 5-43. Comparaison entre l'absorption du cristal photonique considéré et l'absorption d'une structure composée d'un mélange désordonné de PCBM et de P3HT.

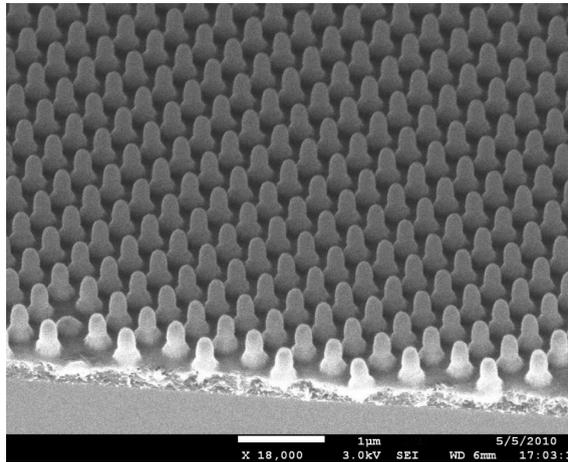


Figure 5-44. Image MEB $\times 31200$ d'un nanovelours en PMMA (Simon JJ, Escoubas L, IM2NP ; Gourgon C, LTM).

2.3.2. Plasmonique

2.3.2.1. Effet plasmon

L'effet plasmon est l'interaction résonante d'une onde électromagnétique incidente avec les électrons de conduction des atomes métalliques (Pautrat *et al.*, 2006). La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface métal/diélectrique et entraîner une excitation collective des électrons à partir des ondes électromagnétiques existant à la surface du métal. On parle parfois de polaritons de plasmons de surface pour faire référence à cette nature hybride. Le maximum d'intensité du champ

associé à cette onde se trouve à l'interface métal/diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface. Cette onde évanescente est une caractéristique des ondes de surface.

Il existe deux types de plasmons de surface :

– les *plasmons de surface délocalisés*, qui sont des plasmons de surface se propageant le long d'une surface plane (Figure 5-45) ;

– les *plasmons de surface localisés*, qui sont des excitations localisées du nuage d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres (c'est cette configuration qui est plutôt étudiée pour les applications aux cellules solaires) (Figure 5-46).

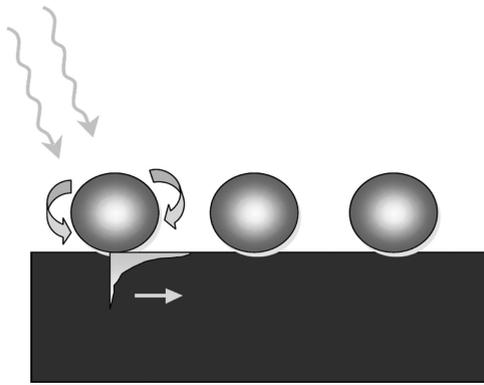


Figure 5-45. Excitation d'un plasmon par une onde optique sur un réseau de nanoparticules métalliques. La figure montre le transfert et le confinement de l'énergie lumineuse dans la couche sous la particule et sa propagation latérale.

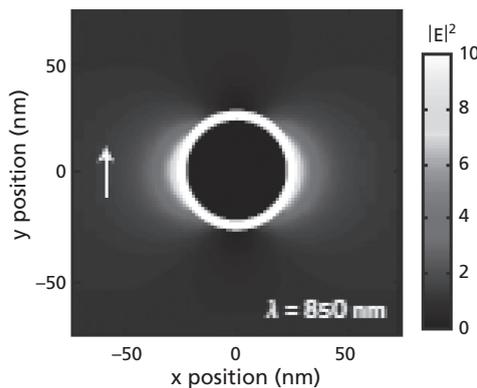


Figure 5-46. Champ électromagnétique autour d'une nanoparticule d'or de 25 nm placée dans un milieu d'indice optique 1,5 et soumise à une excitation lumineuse à 850 nm suivant la polarisation indiquée par la flèche. Le facteur d'amplification de l'énergie optique est indiqué par le code de couleur (d'après Atwater *et al.*, 2010).

Nous allons à présent définir la fréquence de résonance des plasmons de volume, qui est la fréquence pour laquelle il y a une oscillation collective des charges électriques présentes dans un métal ou dans un plasma. Dans le modèle de Drude, c'est-à-dire en considérant les électrons de valence du métal comme un nuage d'électrons libres, on montre que la fréquence d'excitation des électrons libres du métal dans un volume non fini de plasma ou de métal, et définie comme la fréquence plasma ω_p , s'exprime par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m_0}} \quad (13)$$

avec m_0 la masse effective d'un électron de conduction, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, N la densité volumique d'électrons libres et q la charge d'un électron. Dans les métaux, la réflexion est proche de 1 pour une fréquence très inférieure à ω_p et nulle pour une fréquence très supérieure à ω_p . Dans le modèle de Drude, cette fréquence est utilisée pour calculer la valeur de la **permittivité** du métal ω_m :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega - i\omega\gamma} \quad (14)$$

avec γ la constante de relaxation qui dépend de la diffusion électron-électron et de la diffusion électron-phonons. Si on note ϵ_1 la partie réelle de la permittivité et ϵ_2 la partie imaginaire et en se limitant ici seulement au cas des longueurs d'ondes comprises dans le domaine visible, l'équation précédente permet de déduire :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (15)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (16)$$

On considère alors le cas de nanoparticules de tailles très inférieures à la longueur d'onde incidente. Ainsi, nous pouvons utiliser le modèle de Mie. Celui-ci consiste à résoudre rigoureusement les équations de Maxwell en prenant en compte le champ absorbé à l'intérieur des nanoparticules et le champ diffusé par ces nanoparticules. On peut montrer que l'on obtient l'expression suivante du coefficient d'extinction de Mie :

$$k(\omega) = \frac{9N\omega V \delta_d(\omega)^{\frac{3}{2}}}{c} \frac{\delta_2(\omega)}{(\delta_1(\omega) + 2\delta_d(\omega))^2 + \delta_2(\omega)^2} \quad (17)$$

avec V le volume de la nanobille, c la célérité de la lumière dans le vide et ϵ_d la permittivité complexe du milieu diélectrique environnant.

Ce coefficient d'extinction représente la valeur de la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique dans le milieu. Équivalent à un coefficient

d'absorption, il prend en compte, en plus de l'absorption, des effets dus à la diffusion et à la luminescence. Il dépend du métal utilisé, de la matrice diélectrique et de la longueur d'onde. Le coefficient d'extinction de Mie peut donc être considéré comme la part de l'énergie incidente qui va interagir avec les nanoparticules métalliques, soit par diffusion, soit par absorption. D'après l'équation précédente, la valeur maximale de k est atteinte pour la valeur $(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega))^2 + \epsilon_2(\omega)^2 = 0$, ce qui correspond à la fréquence de Mie. Dans le cas de l'argent, et dans le spectre visible avec $|\epsilon_1(\omega)| \gg \epsilon_2(\omega)$, la condition de résonance devient :

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_d(\omega)$$

On obtient donc théoriquement la valeur de la **fréquence de résonance plasmon maximale** ω_s d'une nanobille entourée d'un milieu diélectrique :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\delta_d}} \quad (18)$$

La figure 5-47 montre la modélisation des effets de plasmons pour des nanoparticules d'argent sphériques de 100 nm dans différents milieux diélectriques (Figure 5-47 A) (Atwater *et al.*, 2010). Les modes de résonance dipolaires et quadripolaires sont indiqués. La section de capture est normalisée par rapport à la section géométrique de la nanoparticule. La figure 5-47 B montre l'augmentation d'intensité lumineuse au voisinage d'une nanoparticule d'or de 25 nm de diamètre dans un milieu d'indice optique 1,5, pour une longueur d'onde incidente de 850 nm et polarisée suivant la flèche. La fréquence plasmon est à 500 nm. Enfin, le cas d'un plasmon de surface est montré à l'interface entre l'argent le silicium (Figure 5-47 C).

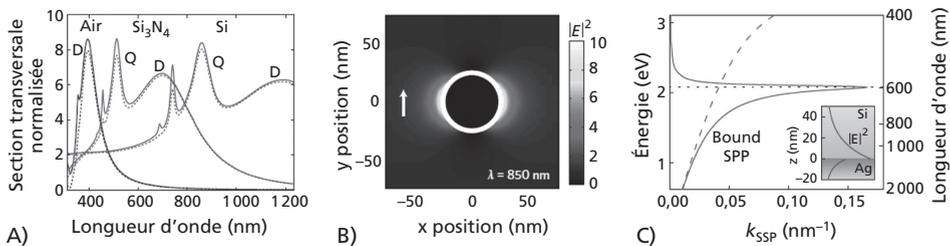


Figure 5-47. Modélisation des plasmons de surface (d'après Atwater *et al.*, 2010). A) Influence du milieu diélectrique autour de nanoparticules d'argent de 100 nm de diamètre. B) exaltation du champ électromagnétique autour de nanoparticules d'or de 25 nm de diamètre dans un milieu d'indice optique 1,5. C) Plasmons de surface à l'interface argent silicium à une longueur d'onde de 785 nm pour une résonance plasmon de 600 nm.

La largeur de la raie de résonance plasmon augmente lorsque la taille des particules diminue. Elle est en première approximation proportionnelle au

rapport entre la vitesse des électrons au niveau de Fermi et le rayon R des nanoparticules. Lorsque l'on considère des particules de très petite taille, typiquement de rayon R inférieur à 2 ou 3 nm, on doit prendre en compte les effets de confinement et le rayon R est alors remplacé par un rayon effectif dont la valeur dépend de la densité d'états quantiques dans la particule (Kawabata *et al.*, 1966 ; Weick *et al.*, 2007).

2.3.2.2. Application dans les cellules solaires

Les applications de la plasmonique dans les cellules solaires ont fait l'objet d'une revue très complète (Atwater et Polman, 2010).

Les différentes configurations géométriques de base intégrant la plasmonique sont indiquées dans la figure 5-48.

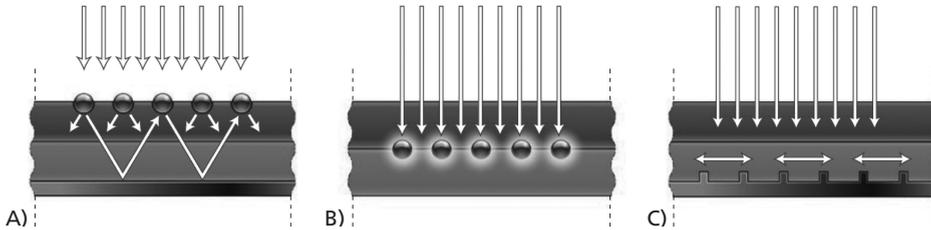


Figure 5-48. Différentes géométries intégrant la plasmonique pour le piégeage optique dans les cellules solaires. A) Piégeage optique par diffusion optique à partir de nanoparticules métalliques. B) Piégeage optique par excitation de plasmons de surface sur des nanoparticules au sein des semi-conducteurs, afin d'amplifier localement le champ électromagnétique. C) Couplage latéral en guide d'onde du rayonnement incident par nanostructuration du métal arrière soit en mode photonique, soit en mode plasmonique de surface (d'après Atwater *et al.*, 2010).

Dans le cas A, la diffusion de la lumière n'est pas due à la texturation de l'interface, comme dans le cas traité précédemment, mais à l'effet des nanoparticules. Grâce à la présence de l'interface, la lumière incidente est préférentiellement dirigée vers l'intérieur du semi-conducteur avec des angles suffisants pour augmenter le parcours optique dans la couche.

La figure 5-49 montre l'augmentation théorique du parcours optique selon la forme de la nanoparticule. Le cas de la diffusion lambertienne est représenté. Il correspond à la distribution angulaire sphérique représentée en insert.

Ainsi, les parcours optiques peuvent être très fortement augmentés. L'application des principes de la figure 5-49 peut être étendue à des multi-jonctions ou à des dispositifs photovoltaïques utilisant une seule couche de nanoparticules.

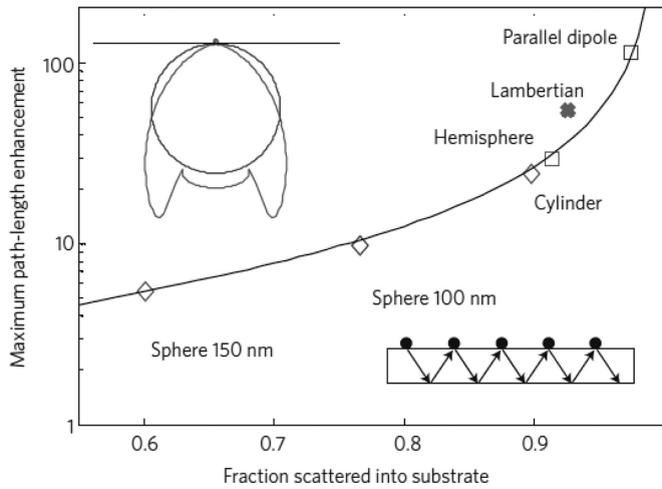


Figure 5-49. Influence de la forme et du diamètre des particules métalliques sur l'augmentation du parcours optique dans une couche active de silicium pour une longueur d'onde de 800 nm. L'absorption par les particules est négligée et un miroir arrière parfait est considéré. En insert est représentée la distribution angulaire associée à un dipôle électrique situé à 10 nm de la surface et le cas d'une diffusion lambertienne (d'après Atwater *et al.*, 2010).

2.3.2.3. Exemples

► CELLULES ORGANIQUES

Des travaux ont permis de montrer que l'inclusion de nanoparticules métalliques dans les couches des cellules photovoltaïques permet de coupler des plasmons localisés et donc d'augmenter sensiblement le champ électromagnétique local (Catchpole *et al.*, 2008). Des mesures expérimentales indiquent une augmentation de 50 % de l'absorption lumineuse dans une couche active de 50 nm d'épaisseur composée d'un mélange MEH-PPV:PCBM, incluant des nanobilles d'argent de diamètre 40 nm, comparée à la même structure sans nanoparticules (Duché *et al.*, 2009). Les modélisations de type FDTD (*finite difference time domain*) permettent de déterminer la distribution spatiale du champ électromagnétique à l'intérieur de la structure en fonction de la longueur d'onde. Les calculs montrent que les effets plasmoniques sont capables d'augmenter significativement la densité de puissance du champ électromagnétique à l'intérieur du matériau au voisinage des particules métalliques (Figure 5-47). De plus, ces calculs montrent que l'amélioration de l'absorption est certainement corrélée avec la durée de vie des photons à l'intérieur de la cellule.

On peut aussi citer les travaux de l'équipe de Van De Lagemaat au NREL (Golden, Colorado). Cette équipe a ajouté des nanoparticules d'argent permettant d'exciter des résonances plasmoniques dans des cellules organiques à jonction interpénétrée (Morfa *et al.*, 2010). Le rendement de conversion d'une jonction interpénétrée réalisée en P3HT/PCBM est ainsi passé de 1,3 à 2,2 %.

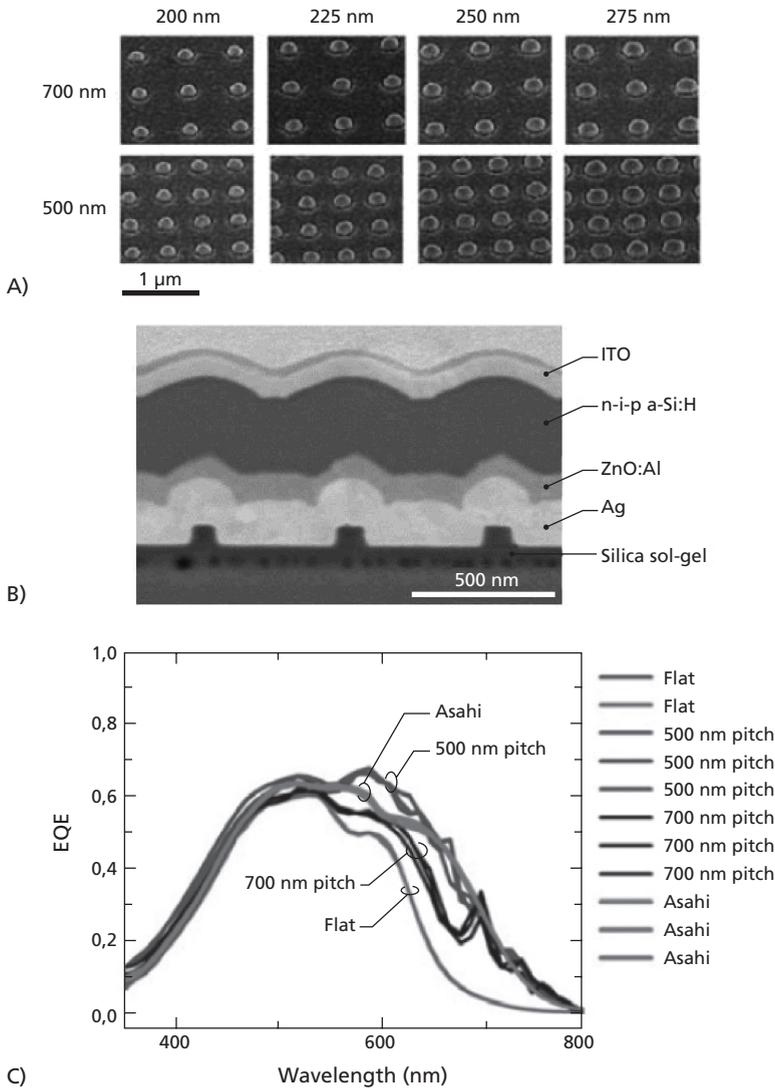


Figure 5-50. Résultats expérimentaux montrant l'effet d'un réseau de nanoparticules en face arrière de cellules au silicium sur la réponse spectrale de la cellule. EQE correspond au rendement quantique externe mesuré à chaque longueur d'onde. A) Réalisation des réseaux ; B) coupe transverse de la cellule ; C) réponses spectrales pour deux réseaux à 500 et 700 nm et comparaison avec un support plan et un support oxyde texturé fourni par Asahi (d'après Ferry *et al.*, 2010).

► CELLULES AU SILICIUM EN COUCHES MINCES

Des travaux montrent l'application de contacts métalliques nanostructurés en face arrière de cellules au silicium amorphe (Figure 5-50), dont une coupe transverse est présentée en figure 5-50 B. L'amélioration apportée dans la collecte aux grandes longueurs d'ondes apparaît nettement sur les

réponses spectrales, en comparaison d'une cellule faite sur un substrat plan (Figure 5-50 C). Elle est également observée, mais dans une moindre mesure par rapport à la texturation classique du support (Ferry *et al.*, 2010).

► CELLULES ULTRAMINCES À BASE DE GaAs

Des travaux très intéressants sont effectués au Laboratoire de Photonique et Nanostructures du CNRS, ils visent à utiliser la plasmonique pour des cellules ultraminces de GaAs (Collin *et al.*, 2010). Le défi est de travailler sur des épaisseurs de 25 nm de matériau actif. Les structures étudiées sont représentées dans la figure 5-51. Elles sont constituées de structures à bandes ou à plots.

La figure 5-52 montre les trois modes de résonance modélisés dans la structure à bande, avec la répartition de la densité de champ électromagnétique. Grâce à ces résonances, l'absorption optique devient très importante dans la couche de GaAs, comme le montre la figure 5-53. Il est possible de calculer la réponse spectrale théorique de la structure, qui se rapproche de celle des jonctions basées sur des couches épaisses de quelques microns, utilisées classiquement. Le tableau 5-2 montre l'augmentation du parcours optique en fonction de la longueur d'onde, qui atteint 24 dans l'infrarouge proche. Le rendement théorique de ces structures est ainsi de 18 %, ce qui est proche de la cellule classique avec épaisseur cent fois plus faible. L'intérêt de ce type d'approche est considérable lorsque les matériaux actifs comportent des éléments rares, dont l'utilisation doit être minimisée. C'est le cas du gallium dans les cellules de type GaAs. C'est aussi le cas dans les cellules en couches minces à base de CdTe et CuInSe₂, du fait de la rareté du Te et de l'indium. Des travaux sont menés à l'IRDEP sur des cellules ultraminces de CIS, dans le cadre du projet ANR UltraCIS, qui visent à développer des cellules efficaces de 100 nm d'épaisseur.

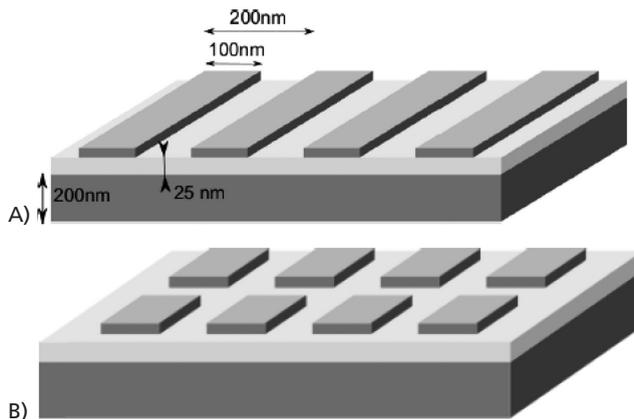


Figure 5-51. Représentation schématique d'une cellule solaire ultrafine avec des résonateurs optiques. A) Structure en bandes ; B) structure en plots carrés (d'après Collin *et al.*, 2010).

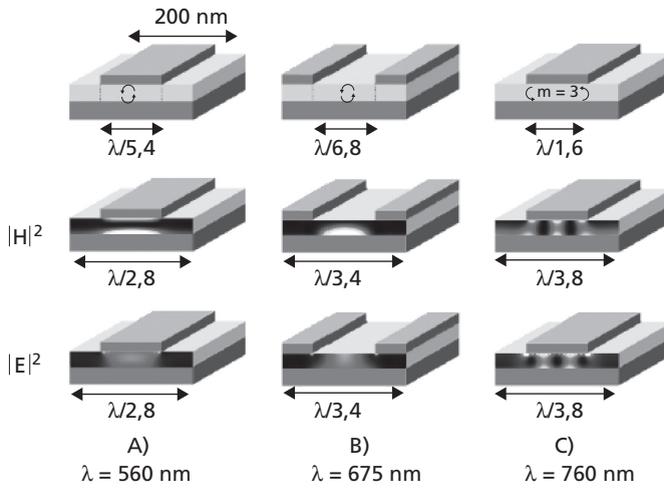


Figure 5-52. Modes de résonance dans une cellule ultrafine. Les mécanismes de résonance sont représentés dans les schéma supérieurs, les cartographies des intensités du champ électromagnétique sont représentées dans les schéma du milieu et du bas (d'après Collin *et al.*, 2010).

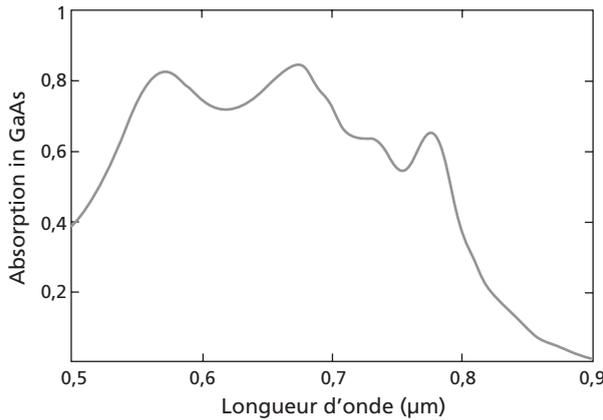


Figure 5-53. Absorption optique calculée dans une couche de GaAs de 25 nm, couverte par une structure à plots carré d'argent, de période 180 nm, de 108 nm de côté et de 25 nm d'épaisseur (d'après Collin *et al.*, 2010).

Tableau 5-2. Augmentation de l'absorption optique pour les trois modes de résonances décrits dans la figure 5-52, pour une épaisseur de GaAs de 25 nm (Collin *et al.*, 2010).

Résonance	A	B	C
Longueur d'onde λ	560 nm	675 nm	760 nm
Profondeur d'absorption	150 nm	300 nm	600 nm
Amélioration de l'absorption $/h$	6	12	24

3. ■ Nanostructures et nouveaux concepts pour la conversion photovoltaïque à très haut rendement

Jusqu'à présent, nous avons considéré l'utilisation des nanostructures pour des dispositifs photovoltaïques fonctionnant sur le concept classique de deux niveaux énergétiques, qu'il s'agisse des jonction p/n avec la bande de valence et la bande de conduction, ou des jonctions organiques avec les niveaux HOMO et LUMO. Ces systèmes à deux niveaux conduisent à un rendement photovoltaïque limité à 30 % sous éclairage standard, pouvant aller à 40 % sous éclairage concentré. On reste loin du rendement théorique maximum qui peut atteindre les 90 % (voir Figure 5-5). Pour aller vers ces rendements et par exemple dépasser les 50 % de rendement à l'avenir, il faut aller vers de nouveaux dispositifs.

3.1. Multijonctions

L'un d'entre eux, déjà exploité commercialement, est basé sur le concept de multijonctions. La progression des rendements au cours des dernières années est impressionnante, avec aujourd'hui des rendements records de 41 % (sous concentration $\times 280$). On utilise des triples jonctions à base de GaAs dont une structure est montrée dans la figure 5-54. Chacune des jonctions est adaptée de façon optimale à une partie du spectre solaire. Le dispositif complet contient des dizaines de couches épitaxiées, dont certaines ont des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres seulement. Elles sont déposées par épitaxie en phase vapeur (MOCVD, *metal organic chemical vapor deposition*, qui est du dépôt en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques ou MBE, *molecular beam epitaxy*, qui est du dépôt sous ultraviolet par évaporation thermique). Le coût très élevé des cellules est partiellement compensé par un fonctionnement sous concentration, qui minimise leur surface (le reste correspondant à des optiques plastiques). De nombreuses recherches sont développées sur ces dispositifs. Les cellules multijonctions sont également développées pour les couches minces silicium et les cellules organiques.

L'une des difficultés de ce type d'architecture dite tandem est que les cellules sont électriquement en série, et doivent donc être traversées par le même courant. Un empilement optimal nécessite de faire la partition du spectre solaire en parts égales dans les cellules et donc de disposer de matériaux aux gaps adaptés. Ces matériaux doivent en outre posséder les mêmes paramètres cristallins pour permettre une croissance épitaxiale. Ces deux conditions sont difficiles à remplir, et c'est l'une des principales raisons des différences observées entre les performances des cellules multijonctions et celles théoriquement accessibles.

QuantaSol a réalisé en 2009 une cellule p-i-n en GaAs à puits quantiques multiples (MQWSC) présentant un rendement de conversion de 28,3 % sous un peu plus de 500 soleils (QuantaSol, 2009). Le précédent rendement de conversion record pour une cellule solaire mono jonction avait été obtenu en 1988 par Varian avec une cellule en GaAs (28,2 % sous 213 soleils). QuantaSol a réalisé une cellule p-i-n avec des puits quantiques multiples en InGaAs dans la région intrinsèque afin d'abaisser le gap de la cellule par rapport à GaAs (1,43 eV). La croissance alternée de couches ultraminces en GaInAs (puits) et GaAsP (barrières) permet d'éviter la formation de dislocations dans la zone intrinsèque par compensation des contraintes.

Ce concept de modification de gap effectif dans un matériau à puits quantique tout en conservant le paramètre de maille (on modifie seulement la période de l'empilement à l'échelle du nanomètre) est également en cours d'application à des cellules tandem.

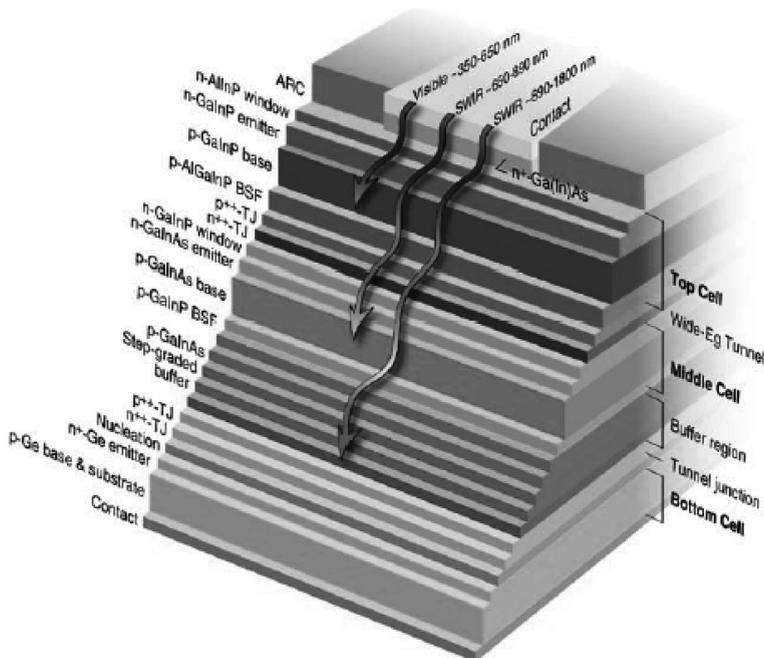


Figure 5-54. Cellule solaire triple jonction mettant en œuvre 20 couches épitaxiées sur du germanium. Les rendements record atteignent aujourd'hui 41 %. Elles sont utilisées commercialement.

D'autres approches peuvent être envisagées pour atteindre de très hauts rendements sans faire appel aux multijonctions, ce qui représente un avantage potentiel en matière d'abaissement des coûts de production. Elles sont basées sur de nouveaux concepts étudiés dans plusieurs laboratoires, en particulier à l'IRDEP. Nous les présentons ci-dessous en faisant ressortir les aspects liés à l'utilisation de nanomatériaux.

3.2. Conversion de photons par *up/down conversion*

La principale limitation des rendements PV provient de la nature polychromatique de ce spectre. Ainsi, potentiellement, la modification du spectre solaire incident pourrait permettre à une cellule standard d'atteindre un très haut rendement, à condition de transformer la longueur d'onde des photons incidents pour la ramener à celle correspondant au gap du semi-conducteur. L'effet recherché est illustré dans la figure 5-55, dans le cas de la transformation des photons de faible énergie, non absorbés, en photons de plus haute énergie (*up conversion*). Pour les photons de haute énergie, dont seulement une partie de celle-ci est convertie en énergie électrique, il faut au contraire les convertir en photons de plus basse énergie (*down conversion*).

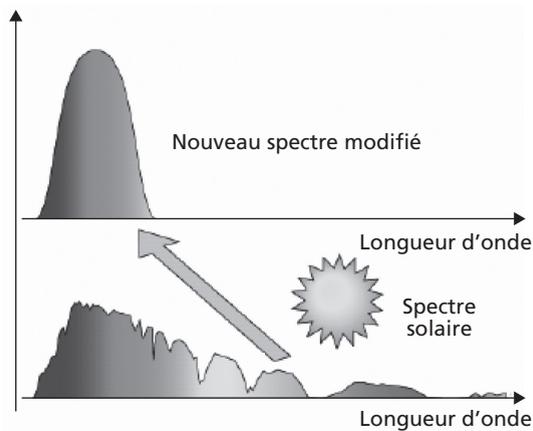


Figure 5-55. Illustration de l'intérêt de la conversion de photons afin d'ajuster le spectre solaire à la zone optimale de conversion. Ici est illustré le mécanisme de conversion des photons infrarouges en photons visibles (*down conversion*).

Le problème est alors de créer un composant qui absorbe un photon d'énergie deux fois au moins l'énergie du gap du semi-conducteur utilisé et d'émettre deux photons incidents dans la cellule (*down-converter* ou DC), ou d'absorber au moins deux photons d'énergie inférieures à celui du gap et d'émettre un photon d'énergie au-dessus du gap (*up-converter* ou UP). Ces concepts sont schématiquement montrés sur la figure 5-56.

Dans les deux cas, les photons résultants ont une énergie juste au-dessus de la bande interdite du semi-conducteur actif, ce qui correspond à l'absorption la plus efficace énergétiquement. Ainsi, aucune modification de la partie active de la cellule n'est nécessaire, comme c'est le cas pour les cellules à multijonctions. D'un point de vue purement théorique, les approches DC et UC semblent très prometteuses (Svrcek *et al.*, 2003) puisque des rendements de 35-40 % sous concentration ont été calculés. Cependant, peu de développements expérimentaux existent encore impliquant des nanomatériaux.

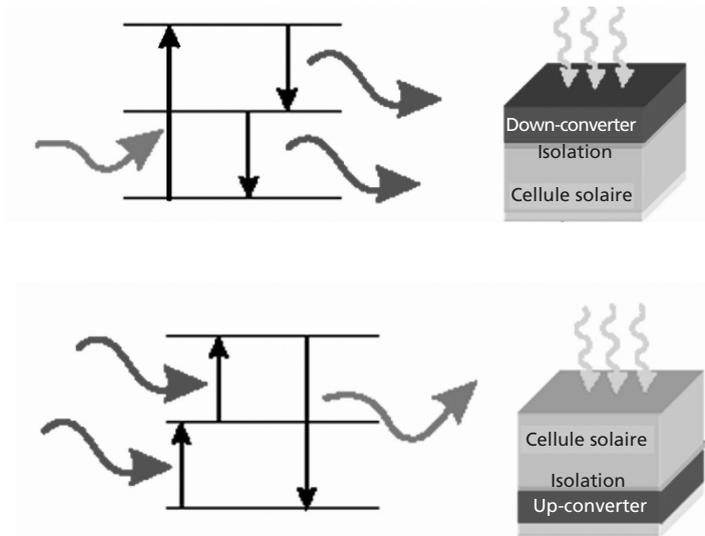


Figure 5-56. Principe de la modification du spectre par *down* et *up conversion* pour l'augmentation de la performance des cellules.

La couche DC est placée sur la face avant d'une cellule standard et peut rehausser le courant en convertissant les photons ultraviolet (UV) en un grand nombre de photons visibles. Cependant, le concept DC exige que plus de photons visibles soient émis que de photons de grande énergie absorbés, c'est-à-dire que le rendement quantique externe doit être supérieur à l'unité. Des rendements quantiques élevés (mais encore inférieurs à 1) sont mis en évidence par des phosphores luminescents. Les recherches se sont orientées vers l'utilisation de concentrateurs à base de particules quantiques (QD) (Zerga *et al.*, 2007). Ces structures QD sont des cristaux semi-conducteurs de taille nanométrique à partir desquelles la longueur d'onde d'émission peut être contrôlée par leur taille, grâce au confinement quantique décrit précédemment. Ainsi, l'utilisation d'une couche contenant des QD en CdS (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium multicristallin a montré une augmentation du courant de circuit de 28 % environ et un rehaussement relatif du rendement de 6 % environ (Van Stark, 2005) dans le cas d'un rayonnement AM1.5 diffus.

Le silicium poreux (p-Si) a pu être un bon choix pour le concept DC appliqué aux cellules Si, car il permet d'atteindre des rendements quantiques externes relativement élevés (1 %-10 %) en utilisant le phénomène de photoluminescence du silicium poreux placé à la surface de la cellule (Hirschman, 1996), avec cependant des instabilités. Cependant une structure inhomogène et de piètres propriétés mécaniques réduisaient fortement l'intérêt du silicium poreux pour les applications pratiques (Stalmans *et al.*, 1999). Cette luminescence dans le silicium poreux a cependant relancé l'étude intensive de films transparents comprenant des nanocristaux de silicium (Svrcek *et al.*, 2004). Ainsi, des analyses de photoluminescence à température ambiante sur des couches ncSi-SiO₂ obtenues par pulvérisation ont mis

en évidence des spectres émettant fortement dans le visible, sous excitation UV. Les nc-Si peuvent être fabriqués *ex situ* à partir de silicium poreux réduit en poudre et placés dans une suspension liquide siliceuse SiO_2 avant d'être déposés par centrifugation sur la cellule solaire (Svrcek *et al.*, 2004b) ou *in situ* par dépôt de couches de nitrure de silicium (SiN_x :H) riche en silicium et recuit thermique pour assurer la démixtion (Delachat *et al.*, 2009). La figure 5-57 par exemple illustre les conditions de recuit utilisées pour l'obtention de nanoparticules dans une matrice de nitrure de silicium riche en silicium, obtenu par CVD assisté par plasma micro-onde (ECR-PECVD). La taille et la dispersion des nanoparticules dans la couche SiN dépend fortement du taux d'excès qui est ajusté simplement en changeant le rapport des flux des gaz précurseurs SiH_4 et NH_3 lors du dépôt. Cela est bien montré sur la figure 5-58, qui donne les images EF-TEM (*energy filtered TEM*) pour différents taux d'excès. À fort taux, on peut obtenir des nanofils de silicium cristallin bien réguliers alors qu'à 37 % d'excès la densité des nanoparticules est encore élevée et leur taille moyenne supérieure à 5 nm. La forme et la dispersion des nanocristaux

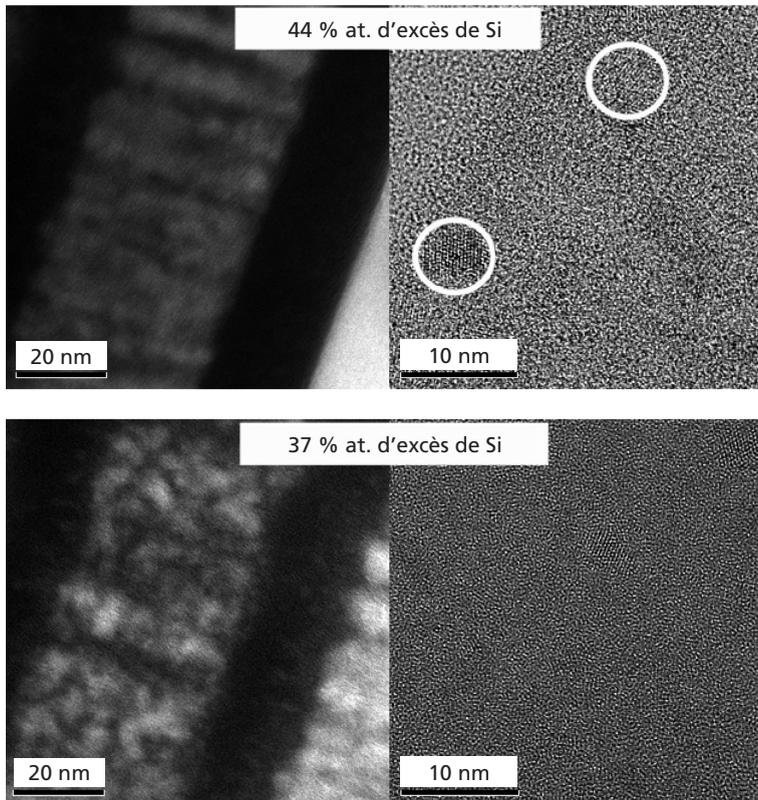


Figure 5-57. Image EFTEM (énergie filtrée TEM) (à gauche) et HR-TEM (haute résolution) (à droite) d'une couche de nitrure de silicium riche en silicium (NSRS) comportant un excès de silicium de 44 et 37 % at. puis recuit pendant 30 min à 1 100 °C sous une atmosphère N_2 . Les zones claires des images EFTEM sont la signature de l'élément silicium dans la matrice SiN.

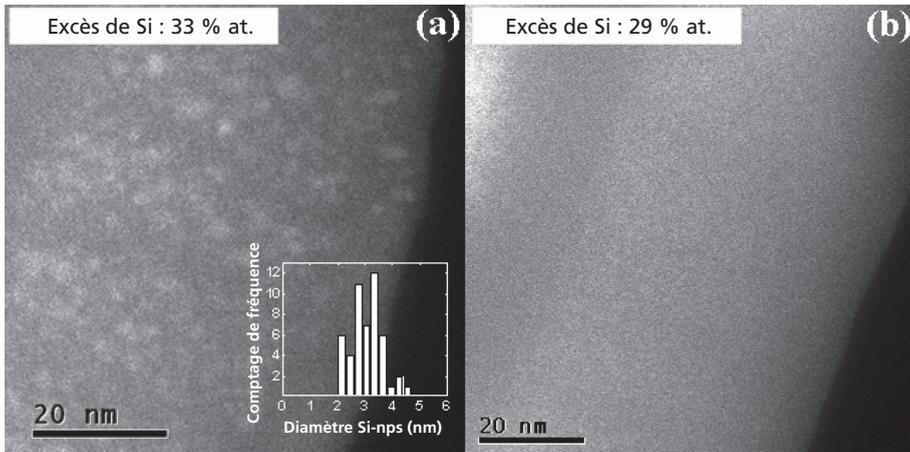


Figure 5-58. Images EFTEM de couches de nitrure de silicium riche en silicium (NSRS) comportant un excès de silicium de respectivement 33 % at. et 29 % et recuit pendant 30 min à 1 100 °C sous une atmosphère N₂. L'encart représente l'histogramme de distribution de taille pour le cas 33 %. Les zones claires sont la signature de l'élément silicium dans la matrice SiN.

Si pour ce taux semblent indiquer que le mécanisme de séparation de phase est probablement la nucléation et la croissance de nanocristaux de silicium jusqu'à leur coalescence induite par leurs fortes densités. Cependant, la décomposition spinodale est aussi un mécanisme envisageable. C'est seulement à des taux d'excès de Si dans SiN inférieurs à 33 % que les nanoparticules sont sphériques et séparées (Figure 5-57) (Delachat et Slaoui, 2009).

L'extraction des paramètres optiques des nanocristaux Si insérés dans cette matrice SiN, en particulier le gap optique, est une gageure pour ce type de structures. Des mesures ellipsométriques des propriétés optiques ont ainsi été réalisées par l'intermédiaire de lois de dispersion utilisant les fonctions diélectriques décrites par le modèle de Tauc-Lorentz. Les formules de dispersion sont des expressions mathématiques qui décrivent la dépendance en énergie des indices optiques (n,k) ou des fonctions diélectriques (ϵ_r, ϵ_i).

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (AMEB) est souvent utilisée pour décrire les propriétés optiques du milieu composite dans lequel les inclusions et la matrice hôte possèdent des rôles équivalents. Ainsi, la fonction diélectrique du matériau hôte est définie comme suit :

$$f_{Si_3N_4} \cdot \frac{\epsilon_{Si_3N_4} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si_3N_4} + 2 \cdot \epsilon_{eff}} + f_{Si-nps} \cdot \frac{\epsilon_{Si-nps} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si-nps} + 2 \cdot \epsilon_{eff}} = 0 \quad (19)$$

où $f_{Si_3N_4}$ et f_{Si-nps} sont respectivement les fractions volumiques du nitrure de silicium et des nanoparticules de silicium ; $\epsilon_{Si_3N_4}$, ϵ_{Si-nps} et ϵ_{eff} sont respectivement les fonctions diélectriques du nitrure de silicium, des nanoparticules de silicium et du milieu effectif.

Les énergies de gap déduites de ces considérations sont reportées dans le tableau 5-3 pour les structures dont les images TEM sont montrées ci-avant. Elle varie d'environ 1 à 2 eV lorsque l'excès de Si dans la couche SiN_x varie de 37 à 25 %. L'évolution de l'énergie de gap est cohérente avec une diminution de la taille des nanoparticules.

Tableau 5-3. Énergie de gap extraite des couches NSRS par l'intermédiaire de la modélisation des résultats de mesures d'ellipsométrie spectroscopique.

Excès de silicium (% at.)	37	33	29	25
E _g (TL) (en eV)	~ 1 ± 0,2	1,58 ± 0,05	1,98 ± 0,05	2,07 ± 0,07

La figure 5-59 reporte les mesures de luminescence des NSRS après recuit de formation et recuit sous gaz réducteur. Il est clair que l'excitation de ces structures par des photons UV engendre une luminescence dans le visible. Cependant, les raisons de cette luminescence ne sont pas les mêmes pour toutes les conditions. Pour les structures avec excès de Si de 41 et 37 %, une combinaison de plusieurs mécanismes (confinement quantique, états d'interfaces ou défauts) pourrait vraisemblablement expliquer cette luminescence. Pour les luminescences des échantillons contenant moins d'excès de silicium (35, 33 et 29 % at.), elle peut être attribuée au confinement quantique puisque la présence de nanoparticules autour de 3-3,6 nm a été observée expérimentalement.

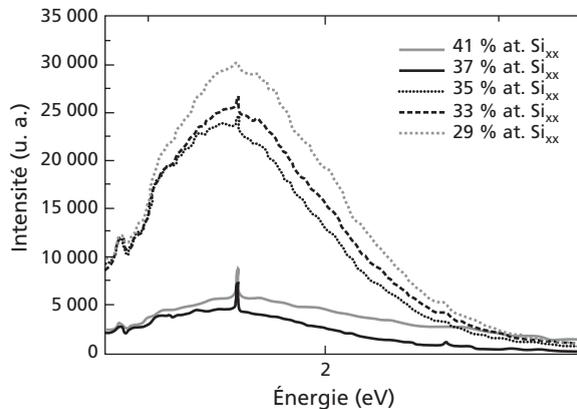


Figure 5-59. Spectres de photoluminescence obtenus sur les couches de nitrure de silicium : A) après dépôt ; B) après recuit thermique pour le changement de phase et la formation des nanoparticules suivi d'un recuit sous gaz réducteur (N₂/H₂).

Ainsi, certaines de ces structures composées de films SiN contenant des nanoparticules de Si peuvent être utilisées pour la conversion photonique de photons UV vers des photons rouges, mais malheureusement encore avec un rapport inférieur à 1.

Concernant le concept d'*up conversion* (UC), une couche UC, placée au-dessous d'une cellule traditionnelle, peut rehausser fortement le courant transformant les photons de faibles énergies qui sont normalement non absorbés (Strümpel *et al.*, 2007). Comme la couche UC n'interfère pas avec la radiation lumineuse arrivant sur la face avant, même une faible efficacité d'UC engendre un faible courant et ainsi un rendement plus élevé. Les couches UC les plus usuelles contiennent des terres rares telles que l'erbium (Er). La couche UC est souvent une matrice (telle que ZnO, TiO₂...) dopée par l'erbium (Petersen *et al.*, 2008). L'absorption de photons à 1 500 nm par le niveau de l'erbium engendre une émission de photons à 980 nm, au-dessus du gap du silicium avec des efficacités significatives sous concentration (de l'ordre de 17 %). Une faible mais mesurable augmentation de courant a été détectée par ce principe. Cependant, l'étroite largeur de bande d'absorption ne permet pas à ce jour d'obtenir des gains en rendement significatifs.

Une autre approche est d'utiliser des matrices oxydes et fluorures dopées aux terres rares sans que le caractère nanostructuré soit mis en œuvre. On peut citer les résultats obtenus sur NaYF₄ à l'erbium et à l'ytterbium, permettant un rendement de conversion de 17 % en énergie du rayonnement infrarouge à 1,57 micron vers un rayonnement à 1 micron absorbé par les cellules traditionnelles (Ivanova *et al.*, 2008).

Notons que le processus d'*up conversion* met en œuvre plusieurs étapes élémentaires d'absorption. Son efficacité augmente avec la concentration lumineuse. Il faut donc envisager de travailler sous forte concentration. Le couplage avec la nanophotonique, et en particulier les modes de résonances plasmoniques, sont aussi une approche envisageable puisqu'en augmentant le champ local ils augmentent la probabilité d'UC (Ivanova *et al.*, 2008).

3.3. Cellules solaires à multigénération de charges

Dans la partie précédente, dans le cas de la *down conversion* on cherchait à récupérer l'excès d'énergie perdu sous forme thermique par voie optique avec réémission de photons d'énergie plus basse. Il est également possible d'envisager que l'excès d'énergie crée plusieurs paires électron-trou (excitons) au lieu d'une seule dans le processus classique. C'est le concept de multigénération d'excitons (MEG). Ceci a été montré dans le cas de l'excitation d'une boîte quantique (QD) par un photon de grande énergie. En effet, dans une boîte quantique, le confinement des porteurs combiné à la forte interaction coulombienne entre les électrons et les trous engendre une augmentation importante du taux des processus Auger. Ainsi, un photon de très grande énergie va créer un premier exciton, et l'énergie qu'il cède lors de sa désexcitation est fournie au système pour générer un autre exciton, qui en se désexcitant fournit son énergie pour créer un exciton. Ceci est schématisé sur la figure 5-54 tirée de la revue faite par Nozik (Nozik, 2008). Ce processus pourrait permettre de faire passer le rendement maximum théorique pour une simple jonction de 30 à environ 40 % (Figure 5-60).

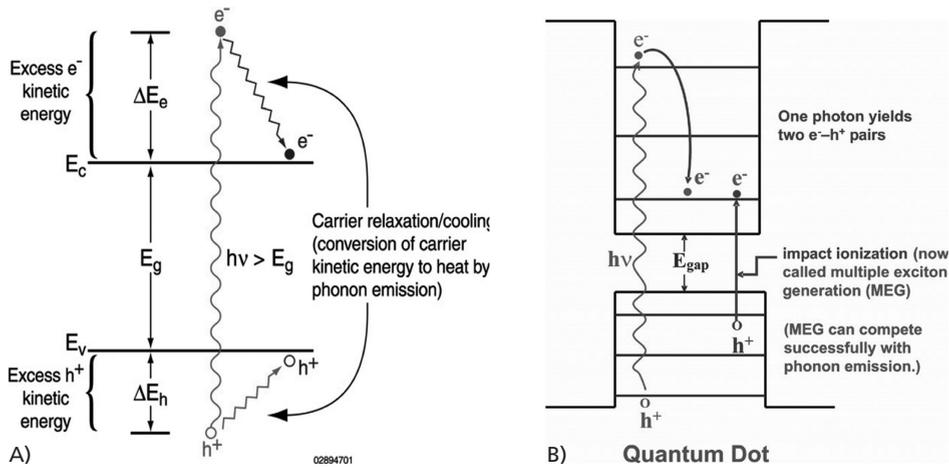


Figure 5-60. A) Processus classique de relaxation des porteurs chauds dans un semi-conducteur classique. L'excès d'énergie du photon est transféré sous forme de chaleur. B) Processus de génération de deux excitons par absorption d'un photon dans une boîte quantique (par exemple de PbS ou PbSe) grâce au phénomène d'ionisation par impact. La génération d'un deuxième exciton s'effectue plus rapidement que le transfert thermique classique par interaction avec les phonons du fait de la quantification des niveaux d'énergie.

Ce procédé a été observé après excitation par un seul photon dans le cas de QD de PbS, PbSe, PbTe, CdSe ou InAs, avec la génération de jusqu'à huit excitons. La figure 5-61 montre les résultats présentés par Nozik (2008). L'excès d'énergie électrique collecté se traduit par l'augmentation du rendement quantique au-delà de 100 %, celui-ci se produit pour les longueurs d'ondes les plus faibles.

Comme le souligne lui-même Nozik, il y a beaucoup de controverses concernant l'observation de ces effets et pour l'instant aucune preuve de concept claire.

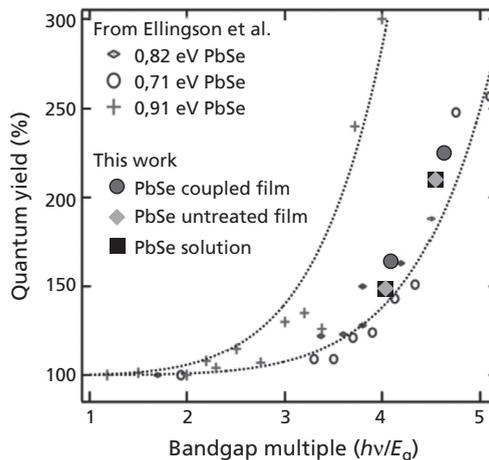


Figure 5-61. Augmentation du rendement quantique pour des nanoparticules de PbSe sous forme de films ou en solution (d'après Nozik, 2008).

3.4. Cellules à porteurs chauds : vers un couplage photovoltaïque-phononique

Une autre option pour augmenter le rendement est de permettre l'absorption d'un grand nombre de photons énergétiques et de collecter les porteurs photogénérés avant qu'ils ne se thermalisent (donner leur énergie au réseau cristallin sous forme de chaleur). On retrouve la même démarche que dans le cas du concept précédent, mais dans ce cas il n'y a pas désexcitation au sein du semi-conducteur mais transfert direct vers les contacts. Le concept sous-jacent de ces cellules est de ralentir la vitesse de refroidissement des porteurs photoexcités et d'assurer leur collecte, alors qu'ils sont encore à des grandes énergies (« chauds »). Ceci permettra de générer des grandes tensions de sortie. Le système fonctionne en fait comme un élément thermoélectrique idéal, et c'est l'un des concepts les plus élégants proposés actuellement. En plus d'un matériau absorbant qui ralentit le taux de relaxation des porteurs, une cellule à porteurs chauds doit permettre l'extraction de porteurs du composant vers les contacts qui n'acceptent qu'un domaine d'énergie étroit (contacts à énergie sélective) comme illustré sur la figure 5-62 (Ross *et al.*, 1982 ; Würfel, 1997).

Encore une fois la nanotechnologie, et en particulier les nanocristaux de silicium, peuvent apporter leur contribution via la discrétisation des niveaux d'énergie due au confinement quantique. Ces Si-QD peuvent servir pour les « contacts sélectifs » (Conibeer *et al.*, 2009). Concernant les matériaux absorbants, les semi-conducteurs GaN et InN ont pu montrer quelques propriétés quant à la relaxation très lente des porteurs. Il faut cependant noter que les expériences et les modélisations sont difficiles et tout cela prendra du temps avant que les cellules à porteurs chauds ne soient disponibles.

Dans un tel dispositif, les porteurs générés dans l'absorbeur ne se thermalisent pas instantanément avec le réseau à la température T_a mais forment de manière transitoire un gaz d'électrons et de trous « chauds » : leur distribution correspond à une température $T_h > T_a$. Si ces porteurs peuvent être collectés rapidement via un niveau étroit en énergie (voir Figure 5-62), le flux de chaleur avec les contacts est minimal et la transformation de l'énergie cinétique du gaz chaud en énergie potentielle électrique est optimale (Ross *et al.*, 1982 ; Würfel, 1997).

Les calculs de la limite de rendement donnent des valeurs très proches de celles obtenues avec un dispositif multijonction contenant une infinité de cellules chacune adaptée à une fraction du spectre, et ce quelle que soit la concentration (Ross *et al.*, 1982) et pour un dispositif de conception beaucoup plus simple. Il s'agit donc en quelque sorte du dispositif ultime de conversion de l'énergie solaire.

Aucune cellule à porteur chaud n'a encore été réalisée, cependant des mesures de vitesse de thermalisation de porteurs chauds ont été faites dans les semi-conducteurs usuels et les métaux. Les mesures dans les semi-conducteurs usuels montrent que les porteurs chauds se thermalisent en quelques pico-

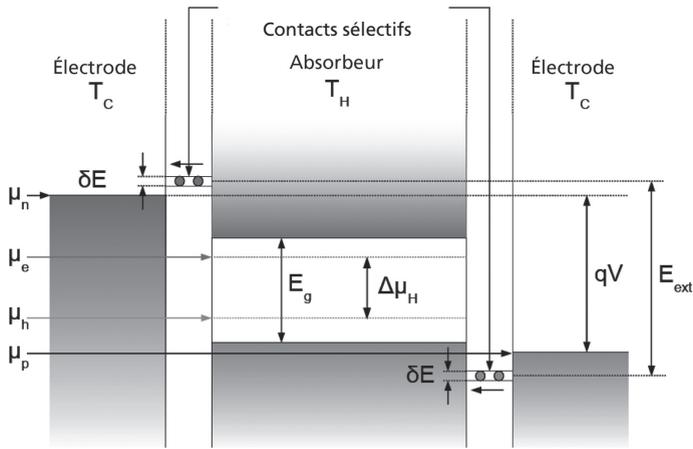


Figure 5-62. Diagramme de bandes d'énergie d'une cellule à porteurs chauds. Les photons solaires sont absorbés dans la partie centrale (absorbeur) où se forme un gaz d'électrons chauds (à une température T_H différente de celle du réseau). Leur excédent d'énergie cinétique leur permet d'être récupérés à une énergie supérieure à celle du bord de bande de conduction (pour les électrons) ou de valence (pour les trous). La sélectivité en énergie du contact est la condition pour que la distribution de porteurs chauds ne chauffe pas les contacts, qui doivent rester à la température la plus basse possible.

secondes, un temps déterminé *in fine* par le temps de thermalisation de phonons hors équilibre, et au premier rang les phonons LO de centre de zone, créés par les électrons chauds (Conibeer *et al.*, 2009). Deux faits importants ont été découverts dans les années 1990 : le temps de thermalisation, qui doit correspondre au temps caractéristique d'émission de phonons, est fortement influencé à la fois par le niveau d'injection (par ex. l'intensité de l'excitation lumineuse) *et par des effets de confinement*. Les effets de confinement, qui vont limiter le transfert d'énergie électronique à thermique ont été démontrés expérimentalement en passant par exemple de semi-conducteurs massifs de GaAs à des structures quantiques (Davydov *et al.*, 1999) (Figure 5-63). Il apparaît donc que les vitesses de thermalisation peuvent saturer dans des nanostructures si un niveau suffisant d'illumination est atteint. Pour les multipuits quantiques à base de GaAs, ce niveau d'illumination serait autour de 50 000 fois l'intensité solaire, soit donc la limite possible de la concentration solaire réalisable (Conibeer *et al.*, 2008).

La valeur de 50 % de rendement correspond à une faisabilité à la limite des possibilités actuelles. Il serait en particulier important de réduire la concentration solaire nécessaire au fonctionnement de ces dispositifs. Cela revient à réduire la vitesse de thermalisation des phonons LO. Cet objectif pourrait être atteint par « ingénierie phononique », dans lequel la nanostructuration permet de bloquer certains processus de dissipation de l'énergie des phonons hors équilibre (Figure 5-64) (Rosenwarks, 1993).

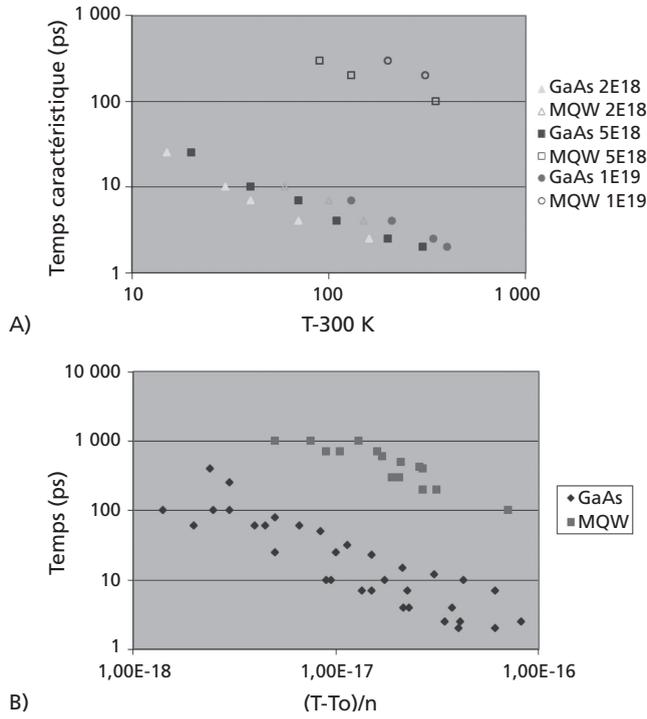


Figure 5-63. A) Temps caractéristique de thermalisation des porteurs en fonction de la différence de température des porteurs chauds et celle du réseau cristallin mesurés en temps à $T_0 = 300$ K pour du GaAs massif et pour des puits quantiques (MQW) de GaAs/AlGaAs à différentes puissances d'excitation (données en concentration de paires électrons-trous photogénérées, de $n = 2,10^{18}$ à $1,10^{19}$ cm^{-3}). Les systèmes nanostructurés ont un temps de thermalisation beaucoup plus long de près de deux ordres de grandeur. B) La même chose, normalisée par la puissance incidente (donnée en concentration de paires électrons-trous photogénérées), qui fait clairement apparaître deux comportements selon que le matériau est nanostructuré ou non.

Enfin, le rendement de conversion est très sensible à la largeur énergétique des contacts au-delà de quelques MeV, car ils introduisent alors une perte thermique par transfert de chaleur. Plus que la vitesse de thermalisation, la réalisation de contacts efficaces risque d'être le point délicat dans la fabrication de ces dispositifs. Cependant, une étude a montré que la sélectivité des contacts requise pour un fonctionnement efficace de ces cellules solaires n'est pas aussi grande qu'initialement proposé (Davydov *et al.*, 1999), ce qui ouvre une voie à la réalisation de ces dispositifs.

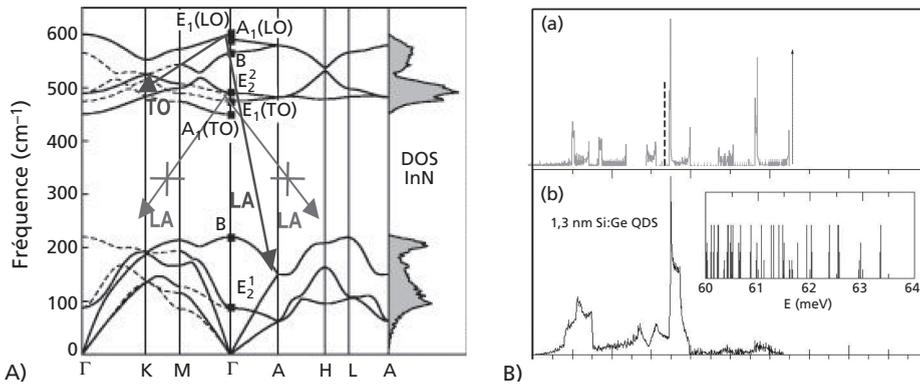


Figure 5-64. Principe de l'ingénierie phononique. A) La courbe de dispersion des phonons dans le nitrure d'indium (d'après Rosenwaks, 1993) présente un gap important entre les branches optiques et les branches acoustiques. De ce fait, l'annihilation selon le mécanisme de Klemens ($LO \rightarrow 2LA$) est interdit, ce qui ralentit la thermalisation des phonons. Le mécanisme de Ridley ($LO \rightarrow TO + LA$) reste permis. La densité d'état des phonons est représentée en grisé sur l'axe vertical. B) Calcul des densités d'état des phonons dans des nanostructures à base de Si-Ge (a) 1D DOS partielle des phonons pour des multipuits quantiques Si/Ge selon la direction de confinement ; (b) DOS de phonons 3D de réseaux de quantum dots de Si de 1,3 nm. En insert, les détails de la DOS dans le domaine des phonons LO (60-64 MeV) qui présente des minigaps dus à la nanostructuration.

4. Conclusion

Le domaine du photovoltaïque s'ouvre de plus en plus à des concepts impliquant l'utilisation de nanostructures. Ces nanostructures peuvent intervenir en relation avec leurs propriétés optiques, en particulier les effets de confinement quantique qui vont permettre de moduler les largeurs de bandes interdites et de créer de nouveaux matériaux sans toucher à leur composition chimique, les effets d'alliages par exemple, comme c'était le cas jusqu'à présent. C'est ainsi une palette très large de possibilités nouvelles qui s'offre aux chercheurs, qui pourrait permettre de mettre au point des multijonctions performantes uniquement basées sur l'utilisation des effets de tailles quantique. Elles peuvent également intervenir sur la dimension géométrique en permettant un maillage beaucoup plus fin de l'espace qu'il ne l'était avec les structures traditionnelles. Ce maillage permet d'exploiter des composants photovoltaïques qui ne pouvaient pas fonctionner aux échelles classiques dans la gamme du micron à quelques centaines de microns. C'est le cas en particulier des cellules à colorants et des cellules organiques. Elles peuvent ensuite être utilisées pour le management optique des dispositifs photovoltaïques, afin de permettre le confinement du rayonnement électromagnétique dans des zones de plus en plus fines, au plus près des centres de conversion. C'est un domaine en plein développement dans lequel interviennent de plus en plus les concepts les plus avancés de la

plasmonique et de la photonique. Enfin, les nanostructures auront sûrement un rôle déterminant à jouer dans le développement de nouveaux dispositifs photovoltaïques à très haut rendements (> 50 %) basés sur de nouveaux concepts (Green, 2003) impliquant la conversion de photons, la génération d'excitons multiples, la collecte directe des paires électrons-trous avant thermalisation dans les dispositifs futurs dits « à porteurs chauds », ainsi que le concept de bandes intermédiaires que nous n'avons pas décrit dans ce chapitre (Green *et al.*, 2003 ; Guillemoles, 2010). Tout cela fait du photovoltaïque un domaine scientifique d'une exceptionnelle vitalité, allant des recherches fondamentales les plus avancées, comme illustré dans ce chapitre, à son implication majeure à venir dans l'approvisionnement énergétique mondial.

Références bibliographiques

- Atwater HA, Polman A (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, **9** : 205-213.
- Catchpole KR et Polman A (2008). Plasmonic solar cells. *Opt Express*, **16** : 21793-21800.
- Cocoyer C, Rocha L, Sicot L, Geffroy B, De Bettignies R, Sentein C, Fiorini-Debuisschert C et Raimond P (2006). Implementation of submicrometric periodic surface structures toward improvement of organic-solar-cell performances. *Appl Phys Lett*, **88** : 133108-133110.
- Collin S, Sauvan C, Colin C, Massiot I, Pardo F, Bardou N, Lalanne P et Pelouard JP (2010). High Efficient Ultra Thin Solar Cells. *Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia* : 265-268.
- Conibeer G, König D, Green MA et Guillemoles JF (2008). Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells. *Thin Solid Films*, **516** : 6948-6953.
- Conibeer G, Ekins-Daukes N, Guillemoles JF, König D, Cho EC, Jiang CW, Shrestha S et Green M (2009). Progress on hot carrier cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93** : 713-719.
- Conibeer G, Green M, König D, Perez-Wurfl I, Huang S, Hao X, Di D, Shi L, Shrestha S, Puthen-Veetil B, So Y, Zhang B et Wan Z (2010). Silicon Quantum dot Based Solar Cells: Addressing the Issues of Doping, Voltage and Current Transport. *Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia* : 182-190
- Delachat F, Carrada M, Ferblantier G, Grob JJ, Slaoui A et Rinnert H (2009). The structural and optical properties of SiO₂/Si rich SiNx multilayers containing Si-ncs. *Nanotechnology*, **20** : 75608-75608.
- Davydov V, Emtsev V, Goncharuk I, Smirnov A, Petrikov V, Mamutin V, Vekshin V et Ivanov S (1999). Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN. *Appl Phys Lett*, **75** : 3297-3299.
- Delerue C, Allan G et Lannoo M (1993). Theoretical Aspects of the Luminescence of Porous Silicon. *Physical Review B*, **48** : 11024-11036.
- Duche D, Torchio Ph, Escoubas L, Monestier F, Simon JJ, Flory F et Mathian G (2009). Improving light absorption in organic solar cells by

- plasmonic contribution. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93** : 1377-1382.
- Ernst K, Lux Steiner M et Könenkamp R (2000). Solar Cells with Extremely Thin Absorbers. *Proceedings 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* : 63-66.
- Ferry VE, Verschuuren MA, Li HBT, Verhagen E, Walters RJ, Schropp REI, Atwater HA et Polman A (2010). *Light Trapping in Thin Film Plasmonic Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference* : 10-14.
- Green MA (2003). *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*. Springer, Berlin.
- Gunawan O, Wang K, Fallahzad B, Zhang Y, Tutuc E et Guha S (2011). High Performance Wire Array Silicon Solar Cells. *Prog Photovolt Res Appl*, **19** : 307-312.
- Hagfeldt A, Grätzel M (2000). Molecular Photovoltaics. *Acc Chem Res*, **33** : 269-277.
- Haller S, Sugiura S, Lincot D, Yoshida T (2010). Design of a hierarchical structure of ZnO by electrochemistry for ZnO-based dye-sensitized solar cells. *Physica Status Solidi A*, **207** : 2252-2257.
- Hara K, Harakawa H (2003). Dye Sensitized Solar Cells. In : Luque A et Hegedus S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley, New York : 662-700.
- Hirschman KD *et al.* (1996). Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*, **384** : 338-341.
- Hirst LC, Ekins-Daukes, Nicholas J (2011). Progress in Photovoltaics. *Fundamental losses in solar cells*, **19** : 286-293.
- Hoppe H, Arnold N, Sariciftci NS et Meissner D (2003). Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **80** : 105-113.
- Isabella O, Krc J et Zeman M. (2010). Modulated surface textures for enhanced light trapping in thin-film silicon solar cells. *Appl Phys Lett*, **97** : 101-106.
- Ivanova S, Pellé F, Esteban R, Laroche M, Greffet JJ, Colin S, Pelouard JL et Guillemoles JF (2008). Thin Film Concepts for Photon Addition Materials. *Proc 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* : 734-736.
- Jäger K, Zeman M (2009). A scattering model for surface-textured thin films. *Appl Phys Lett*, **95** : 171108.
- Ko DH, Tumbleston JR, Zhang L, Williams S, DeSimone JM, Lopez R et Samulski ET (2009). Photonic Crystal Geometry for Organic Solar Cells. *Nano Lett*, **9** : 2742-2746.
- Konenkamp R, Lux-Steiner MC, Poschenrieder M, Zenia F, Levy-Clement C et Wagner S (2000). Thin film semiconductor deposition on free-standing ZnO columns. *Appl Phys Lett*, **77** : 2575-2577.
- Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, Kuno M et Kamat P.V (2008). Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO₂ Architecture. *J Am Chem Soc*, **130** : 4007-4015.
- Le Bris A et Guillemoles JF (2010). Hot carrier solar cells: Achievable efficiency accounting for heat losses in the absorber and through contacts. *Applied Phys Letters*, **97** : 113506.

- Monestier F, Simon J-J, Torchio Ph, Escoubas L, Flory F, Bailly S, De Bettignies R, Guillerez S et Defranoux C (2007). Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91** : 405-410.
- Morfa AJ, Rowlen KL, Reilly TH, Romero MJ et Van De Lagemaat J (2008). Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Appl Phys Lett*, **92** : 013504.
- Na SI, Kim SS, Jo J, Oh SH, Kim J et Kim DY (2008). Efficient Polymer Solar Cells with Surface Relief Gratings Fabricated by Simple Soft Lithography. *Adv Funct. Mater*, **18** : 3956-3963.
- Nazeeruddin MK, Pechy P, Renouard T, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Comte, P, Liska P, Cevey L, Costa E, Shklover V, Spiccia L, Deacon GB, Bignozzi CA et Gratzel M. (2001). Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *J Am Chem Soc*, **123** : 1613-1624.
- Nicholson PG, Castro FA (2010). Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization. *Nanotechnology*, **21** : 492001.
- Nozik J. (2001). Quantum Dots Solar Cells. In :VK Kapur, RD McConnell, D Carlson, GP Caesar, A Rohatgi, J Smith. *Photovoltaics for the 21st Century*, Proc. of Electrochemical Society, Washington : 61-68.
- Nozik A (2008). *Fundamentals and applications of quantum confined structures, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, Imperial College Press, éditeurs MD Archer, A Nozik.
- O'Regan B, Grätzel M (1991). A low cost High Efficiency Solar Cell based on Dye Sensitized Colloidal TiO₂ Film. *Nature*, **353** : 737-740.
- Park SH, Roy A, Beaupré S, Cho S, Coates N, Moon JS, Moses D, Leclerc M, Lee K et Heeger AJ (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, **3** : 297-U5.
- Pautrat JL, Gérard JM, Bustarret E, Cassagne D, Hajdi E, Seassal C (2006). *Les Nanosciences, Nanotechnologies et Nanophysique*, Chap. 16, Belin, Eds. M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy.
- Petersen J, Brimont C, Gallart M, Crégut O, Schmerber G, Gilliot P, Hönerlage B, Ulhaq-Bouillet C, Rehspringer J L., Leuvrey C, Colis S, Slaoui A et Dinia A (2008). Structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process. *J Appl Phys*, **104** : 113539-5 pages.
- Quantasol. Site web : www.quantasol.com.
- Rigneault H, Capoulade J, Dintinger J, Wenger J, Bonod N, Popov E, Ebbesen TW et Lenne PF (2005). Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures. *Physical Review Letters*, **95** : 117401.
- Roca i Cabarrocas P, Djeridane Y, Nguyen-Tran Th, Johnson EV, Abramov A et Zhang Q (2008). Low temperature plasma synthesis of silicon nanocrystals: a strategy for high deposition rate and efficient polymorphous and microcrystalline solar cells. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **50** : 124037.
- Rosenwaks Y, Hanna MC, Levi DH, Szmyd DM, Arenkiel RK et Nozik AJ

- (1993). Hot Carrier Cooling in GaAs-Quantum Wells versus Bulk. *Phys Rev B*, **48** : 14675-14678.
- Ross RT, Nozik AJ (1982). Efficiency of Hot Carrier Solar Energy Converters. *J Appl Phys*, **53** : 3813-3818.
- Roy A, Park SH, Cowan S, Tong MH, Cho S, Lee K et Heeger AJ (2009). Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells. *Appl Phys Lett*, **95** : 013302.
- Serincan U (2004). *Formation of Semiconductor Nanocrystals in SiO₂ by Ion Implantation*. Thèse, Middle East Technical University, Ankara, Turquie.
- Stalmans L, Poortmans J, Bender H, Conard T, Jin S, Nijs J, Mertens R, Strehlke S, Levy-Clement C, Debarge L et Slaoui A (1999). Low-thermal-budget treatments of porous silicon surface layers on crystalline Si solar cells: A way to go for improved surface passivation? *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **58** : 237-252.
- Strümpel C, McCann M, Beaucarne G, Arkhipov V, Slaoui A, Švrček V, Del Cañizo C et Tobias I (2007). Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency - An overview of available materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91** : 238-249.
- Švrček V, Slaoui A, Muller J-C (2004). Ex situ prepared Si nanocrystals embedded in silica glass: Formation and characterization. *J Appl Phys*, **95** : 3158-3163.
- Svreck V, Rhespringer JL, Gaffet E, Slaoui A (2005). Unaggregated silicon nanocrystals obtained by ball milling. *J Crystal Growth*, **275** : 589-597.
- Szendrei K, Gomulya W, Yarema M, Heiss W et Loi MA (2010). PbS nanocrystal solar cells with high efficiency and fill factor. *Appl Phys Lett*, **97** : 203501.
- Tena-Zaera R, Ryan MA, Katty A, Hodes G, Bastide S et Lévy-Clément C (2006). Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell. *CR Chimie*, **9** : 717-729.
- Tsakalakos L, Balch JE, Byun AT, Elasser A, Fronheiser JA, Kreutz TC, Sulima O, Rawal SP et Likar JJ (2010). *Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference* 274.
- Tumbleston JR, Ko DH, Samulski ET et Lopez R (2009). Absorption and quasiguide mode analysis of organic solar cells with photonic crystal photoactive layers. *Optics Express*, **17** : 7670-7681.
- Tumbleston JR, Ko DH, Samulski ET et Lopez R (2009). Electrophotonic enhancement of bulk heterojunction organic solar cells through photonic crystal photoactive layer. *Appl Phys Lett*, **94** : 043305.
- Van Sark W (2005). Enhancement of solar cell performance by employing planar spectral converters. *Appl Phys Lett*, **87** : 151117.
- Würfel P (1997). Solar energy conversion with hot electrons from impact ionisation. *Sol Energy Mat and Sol Cells*, **46** : 43-52.
- Yu L, O' Donnell B, Allet PJ, Roca I et Cabarrocas P (2010). All-in-situ fabrication and characterization of silicon nanowires on TCO/glass substrates for photovoltaic application. *Solar Energy materials and Solar Cells*, **94** : 1855-1859.
- Zerga A, Carrada M, Amann-Liess M et Slaoui A (2007). Si-nano structures formation in amorphous silicon nitride SiN_x: H deposited by remote PECVD. *Physica E*, **38** : 21-26.