

**REPUBLIQUE DU SENEGAL
UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP de DAKAR**



FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Département de Physique

**ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCE DE LA TERRE, DE
L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR (ED-PCSTUI)**

Année : 2018 N° d'ordre : 113

THÈSE DE DOCTORAT UNIQUE

Spécialité : ENERGIE SOLAIRE, MATERIAUX ET SYSTEME

Présentée et soutenue publiquement par :

M. Ousmane BA

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

**Titre : Modélisation et optimisation des couches de SiO_xNy :
Application pour des dispositifs antireflets à gradient d'indice de
réfraction**

Soutenu publiquement le 26/12/2018 devant le jury composé de :

:

Jury	Noms et Prénoms	Grade	Etablissement
Président :	Bassirou LO	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Rapporteurs	Mamadou BARRY	Professeur Titulaire	FST/UCAD
	Bassirou BA	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Examineurs	Babacar MBOW	Professeur Titulaire	FST/UCAD
	Omar Absatou NIASS	Maitre-Assistant	FST/UCAD
Directeur de Thèse	Fabé Idrissa BARRO	Maitre de Conférences	FST/UCAD

DEDICACES

A mes parents,

A ma tante,

A mon épouse,

A tonton Bassirou DIAWARA,

A mes frères et sœurs

Et à tous les docteurs et doctorants du laboratoire de semi-conducteur (LASES)

**Ce travail a été effectué au Laboratoire des
Semiconducteurs et d'Energie Solaire (LASES)
de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar
(UCAD).**

**Sous la direction de Monsieur Fabé Idrissa
BARRO, Maître de Conférences au
Département de Physique à la faculté des
Sciences et Techniques
(FST).**

Remerciements

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur le Professeur Bassirou LO pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je désire remercier très sincèrement Messieurs les Professeurs Mamadou BARRY et Babacar MBOW pour être rapporteur et examinateur dans ce jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Bassirou BA pour l'aide qu'il m'a apportée, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il me fait en faisant partie du jury de thèse comme examinateur.

Mes remerciements vont à Monsieur Omar Absatou NIASS pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie du jury de thèse comme examinateur.

Mes remerciements vont également à Monsieur Fabé Idrissa BARRO qui m'a bien accueilli dans l'équipe et m'a permis à plusieurs reprises d'exposer et mes travaux.

Je remercie sincèrement tous les docteurs et doctorants du laboratoire (SOLMATS) Département de physique.

Résumé

Le système antireflet (SAR) est d'une grande importance pour les cellules photovoltaïques (PV), surtout pour celles de deuxième génération à base de couches minces. Dans ce travail de thèse, on cherche à réaliser un SAR à la fois efficace et répondant aux critères de l'industrie PV en termes de coût de production et de facilité de mise en œuvre. Pour cela, le dépôt d'oxynitrides de silicium (SiO_xN_y) comme élément de base de ces dispositifs, a été particulièrement étudié. Les couches minces ont été déposées par la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD. Nous avons étudié à la fois le procédé de dépôt, les matériaux obtenus ainsi que la formation de dispositifs fonctionnels. C'est ainsi que les voies d'élaboration de couches minces de SiO_xN_y ont été présentées et les liens entre structure et indices de réfraction pour ces couches ont été validés.

Un ensemble de simulations ont été conduites sur ces SAR en vue de leurs optimisations. Les systèmes optimisés ont ensuite été élaborés. Une réflectivité moyenne (entre 400 et 900 nm) inférieure à 5 % a ainsi été obtenue.

Mots clés : Système antireflet, couches minces, SiO_xN_y , Réflectivité, PECVD, indice graduel

Abstract

The anti-reflective system (SAR) is of great importance for photovoltaic (PV) cells, especially for second-generation thin film-based cells. During this thesis work, we sought to achieve a SAR both effective and meeting the criteria of the PV industry in terms of production cost and ease of implementation. For this, the deposition of silicon oxynitrides (SiOxNy) as a basic element of these devices has been particularly studied. The thin films were deposited by the plasma-assisted chemical vapor deposition technique or PECVD. We studied both the deposition process, the materials obtained as well as the formation of functional devices. Thus, the SiOxNy thin film development routes were presented and the links between structure and refractive indices for these films were validated.

A set of simulations were conducted on these SAR for their optimization. The optimized systems were then deposited and characterized. An average reflectivity (between 400 and 900 nm) of less than 5% has thus been obtained.

Key words : Anti-reflective system, thin films, SiOxNy, Reflectivity, PECVD, graded index

NOMENCLATURE

Symbole	Unité	Signification
e	nm	Épaisseur de la couche antireflet
$\Delta\phi$		Différence de phase
δ		Différence de phase optique
n		Indice de réfraction
C		Vitesse de la lumière dans le vide $m.s^{-1}$
V		Vitesse de la lumière dans le matériau $m.s^{-1}$
R		Coefficient de réflexion en amplitude
r		Coefficient de réflexion
T		Coefficient de transmission en intensité
A		Absorption
E_0		Champ électrique de l'onde incidente
E_r		Champ électrique de l'onde réfléchie
λ		Longueur d'onde de la lumière incidente
	nm	
Φ		Flux de photons incidents
q		Charge élémentaire ($q = 1.6.10^{-19}$)
C		
V		Tension aux bornes de la jonction
K		Constante de Boltzmann ($k = 1.38.10^{-23}$) $J.K^{-1}$
T		Température
$^{\circ}C$		
N_f		Facteur d'idéalité de la diode.
I_d		Courant de diode
I_{obs}		Courant d'obscurité
P_m		Puissance électrique maximale délivrable à la charge
I_m		Courant correspondant à la puissance maximale
V_m		Tension correspondant à la puissance maximale
FF		Facteur de forme
P_i		Puissance incidente
η		Rendement de conversion
$I_{ph.}$		Courant photogénéré
F		Facteur de tension
E_g		Energie de gap
EQE		External Quantum Efficiency (Rendement quantique externe).
IQE		Internal Quantum Efficiency (Rendement quantique interne).
SR		Spectral Response (réponse spectrale)
$PECVD$		Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

CAR/ AR	Couche antireflet / Antireflet
SAR	Système Antireflet
SGIR	Structures à gradient d'indice de réfraction
MOS	Metal Oxide Semi-conductor
FET	Field Effect Transistor
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
PVD	Physical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
ϵ_r	Constante diélectrique complexe
E et H	Champ électrique et magnétique
ϵ_0 et μ_0	Permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide
ν, ω, k	Fréquence, Pulsation et Vecteur d'onde,
$\tilde{n}_s$	Indice d'un milieu semi-infini
$\tilde{n}_k$	Indice complexe de réfraction
$\tilde{n}_0$	Indice du milieu ambiant.
Z_0	Impédance du vide
p	Admittance optique
TM, TE	Transverse magnétique et électrique
EMA	Effectif Médium Approximation
AMEB	Approximation des milieux effectifs de Bruggeman
f_n	Faction volumique du matériau
ϵ_n	Fonction diélectrique du matériau

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre I.....	4
Introduction.....	5
I. 1.Generalite sur l'énergie solaire.....	6
I.1.1.Rappel sur le rayonnement solaire	6
I.2. Les notions sur les semi-conducteurs	8
I.2.1. Les bases.....	9
I.2.2. Cas du silicium	9
I.2.3. Le silicium monocristallin.....	10
I.2.4. Le silicium amorphe	11
I.2.5. CIS, CIGS, ET CdTe	11
I.3. La cellule photovoltaïque.....	12
I.3.1. Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque.....	13
I.3.1.2. Choix de matériau de base.....	17
I.3.1.3. Rendement quantique et réponse spectrale	17
I.3.2. Couche antireflet	18
I.3.3. Texturation de la surface.....	19
I.3.4. Réflecteur arrière.....	20
I.3.5. Passivation des faces avant et arrière	20
I.4. Les solutions pour optimiser le rendement : le cas des cellules en silicium.....	21
I.5. Amincissement des cellules photovoltaïques en silicium	21
Conclusion.....	23
CHAPITRE II Les systèmes antireflets, le choix du materiau antireflet : étude théoriques des antireflets.....	25
Introduction.....	26
II. Les systèmes antireflets et le choix du matériau antireflet.....	26
II.1. Les systèmes antireflets (SAR)	26
II.2 Théorie et revêtements antireflets	29
II.2.1 Les principes de base.....	29

II.2.2 Modèle de couche antireflet.....	32
II.3 Les revêtements antireflets	35
II. 3.1 Les revêtements monocouche.....	35
II. 3.2 Les revêtements multicouches	36
II.3.3 Les revêtements à gradient d'indice de réfraction.....	38
II.3.4 Les techniques de fabrication des antireflets.....	38
II.4 Le choix du matériau antireflet : les oxynitrides de silicium (SiO _x N _y).....	40
II.5.1. Optoélectronique.....	42
II.5.2. Micro-électronique.....	43
II.5.3. Micro système électromécanique MEMS.....	44
II.6. Techniques d'élaboration des couches de SiO _x N _y	44
II.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur.....	45
II.6.2. Dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma.....	45
II.6.2.1. Mécanisme du dépôt par plasma.....	45
II.6.2.2. Dépôt de SiO _x N _y par plasma.....	46
II.6.3. Propriétés optiques de SiO _x N _y	47
Conclusion.....	50
CHAPITRE III Les couches Antireflets : Résultats et Discussions.....	51
Introduction.....	51
III.1 La modélisation électromagnétique.....	52
III.2. Description du modèle proposé pour les systèmes multicouches.....	54
III.2.1. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés	56
III.3. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,45 < n < 1,83$	61
III.3.1. Structure optimisée.....	61
III.3.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité théorique.....	63
III.3.3. Interprétation des résultats.....	65
III.4. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,2 < n < 3,74$	66
III.4.1. Structure optimisée.....	66
III.2 .2. Milieu inhomogène.....	60
Approximation des milieux effectifs de Bruggeman (BEMA)	60
Introduction.....	60
III.4.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité théorique.....	67

III.5. Interprétation des résultats.....	71
Conclusion.....	73
Conclusion générale.....	75
REFERENCES.....	78

Liste des Figures

Figure I.1 : Potentiel de différentes sources d'énergie renouvelables.....	6
Figure I.2 : Spectres solaires AMI.5 direct, AMI.5 global et AMO.....	7
Figure I.3 : Spectre solaire AMI.5 direct en unités de flux de photons.....	7
Figure I.4 : Schéma d'une cellule solaire.....	13
Figure I.5 : Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité.....	15
Figure I.6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.....	16
Figure I.7 : Diffusion de la lumière sur une surface texturée augmentant le piégeage.....	20
Figure I.8 : Cellules solaire de type PERT.....	23
Figure II.1 : Structure et profil de l'indice de réfraction, n , de plusieurs types de revêtements AR. (a-c) revêtements AR homogènes : monocouche, numérique et multicouches ; (d-f) revêtements AR inhomogènes : monocouche, structuré et complexe.....	28
Figure II.2 : Figure schématique d'une monocouche d'un revêtement AR.....	30
Figure II.3 : A), Réflectivité en énergie de 3 antireflets d'indices différents en fonction de l'épaisseur. Trait plein : $n = 1,79$, trait en pointillés courts : $n = 1,85$ et trait en longs pointillés : $n = 1,75$	32
Figure II.3 : B), Réflectivité de l'antireflet en fonction de l'indice de réfraction. Le comportement de trois couches d'épaisseurs différentes a été tracé. Trait plein : $e = 216$ nm. Trait en pointillés courts : $e = 200$ nm et trait en longs pointillés : $e = 230$ nm.....	33
Figure II.3 : C), Réflectivité de l'antireflet quasi-optimisé ($n = 1,79$; $e = 216$ nm) en fonction de la longueur d'onde.....	33

Figure II.4: Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour des revêtements AR : (a) monocouche : Air ($n_0 = 1$)/ MgF2 ($n = 1,38$)/Si ($n_{Si} = 3,94$); (b) bicouche : Air/ MgF2 /Al ₂ O ₃ ($n = 1,69$)/Si ; (c) Tricouche : Air/MgF ₂ /ZrO ₂ ($n = 2,05$)/ CeF ₃ ($n = 1,64$).....	37
Figure II.5 : Les principales techniques de fabrication des SAR.....	39
Figure II.6 : Diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices.....	43
Figure II.7 : Structure d'un transistor n-MOSFET.....	44
Figure II.8 : Courbes de dispersion (a) du coefficient d'extinction et (b) de l'indice de réfraction, des SiO _x N _y en fonction de la longueur d'onde.....	48
Figure III.1 : Empilement de N couches utilisées comme revêtement anti réfléchissant.....	55
Figure III.2 : Résultats d'optimisation d'un SAR tricouche pour différentes épaisseurs des couches, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$ nm.....	63
Figure III.3 : Le tricouche du SAR optimisé.....	64
Figure III.4 : (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé.....	65
Figure III.5: Les réflectivités expérimentales, mesurées en incidence normale, d'un substrat de Si, de la première couche de la tricouche et de la tricouche optimisée, en fonction de la longueur d'onde.....	66
Figure III.6 : Système antireflet (SAR) quadricouche optimisé.....	67
Figure III.7: La réflectivité du SAR quadricouche optimisé avec une épaisseur de chaque couche inférieur à 100 nm et une variation d'indice décroissante en allant du substrat à l'air, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$	68

Figure III.8 : (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé, du quadricouche.....	69
Figure III.9 : Les réflectivités expérimentales, mesurées en incidence normale, d'un substrat de Si, du tricouche et du quadricouche, entre 220 et 900 nm.....	70
Figure III.10 : La réflectivité du tricouche et du quadricouche en fonction de la longueur d'onde.....	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différentes CAR sont utilisée en photovoltaïque : TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , SiN_x	17
Tableau II.1 : Valeurs numériques utilisées dans le modèle des ondes planes.....	31
Tableau II.2 : Tolérances de la réflectivité avec l'erreur sur les paramètres optimaux de la couche antireflet.....	35
Tableau III.1 : La réflectivité du tricouche et du quadricouche moyennée sur 3 intervalles de longueurs d'onde.....	70

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de l'énergie solaire n'est pas récente. Elle est même à l'origine de la vie sur terre. Les techniques de son exploitation ont connu plusieurs phases de développement parallèlement au progrès de la pensée humaine. Mais il a fallu attendre le *XIX^{ème} siècle* pour découvrir l'effet photovoltaïque (PV). En effet, en 1839, Alexandre-Edmond Becquerel a découvert par hasard cet effet dans une pile constituée par des électrodes de platine et cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. L'effet PV correspond à l'apparition d'une tension aux bornes d'un matériau semi-conducteur exposé à la lumière, mais il ne peut être expliqué par la seule théorie ondulatoire de la lumière. Ce n'est qu'au début du *XX^{ème} siècle*, en 1905 qu'Albert Einstein explique cet effet par l'interaction entre lumière et matière, en introduisant les quanta de lumière pour interpréter la loi du rayonnement proposée en 1900 par Max Planck. Einstein a donc expliqué les phénomènes photoélectriques en introduisant *le photon* à la fois onde et particule. Il a ensuite fallu attendre jusqu'à 1916, où Robert Andrews Millikan a produit de l'électricité avec une cellule solaire et a donc mis en évidence l'effet photovoltaïque [1].

En 1875, l'industriel Werner Von Siemens décrit le principe d'une cellule PV au sélénium ainsi que le principe PV dans les semi-conducteurs devant l'Académie des Sciences de Berlin (Energies du soleil). Mouchot avait déjà deviné que les énergies fossiles n'étaient pas inépuisables. C'est pour cela qu'il préconisait et étudiait l'énergie solaire qui selon lui était déjà l'énergie du futur. C'est ce qu'il décrivait dans son livre *La Chaleur Solaire et ses Applications Industrielles* [2].

Ensuite, à partir du *XX^{ème} siècle*, le développement des moyens d'exploitation de l'énergie solaire s'est fait à grande échelle. Les premières centrales solaires sont construites, et les premières applications individuelles apparaissent, alors que la technologie PV se développe lentement. En 1954, des chercheurs américains (Chapin, Fuller, Pearson et Prince) travaillant pour les laboratoires « Bell Telephon » développent une cellule PV au silicium ayant un rendement de 6 % dans le but d'alimenter les téléphones situés dans des zones isolées. Mais la technologie PV coûtait alors encore trop cher pour se généraliser. Malgré ce coût élevé, le domaine spatial

s'intéresse à cette recherche et forme 3 ans plus tard une cellule ayant un rendement de 9 %. Celle-ci sera intégrée dans le premier satellite, Vanguard, envoyé dans l'espace en 1958... [3]

Malgré les nombreux avantages de l'énergie solaire, le XX^{ème} siècle fait place à l'énergie thermique tirée du pétrole, abondant, très bon marché, il est considéré comme une matière stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole. Ainsi, le développement du secteur de l'énergie solaire et des énergies renouvelables a connu des perturbations qui dépendaient essentiellement des décisions politiques nationales pilotées par des considérations politiques internationales. C'est seulement en 1971 que le besoin en énergie solaire a commencé à émerger avec le premier choc pétrolier. En conséquence, l'Agence Internationale de l'énergie (IEA), comprenant 29 pays membres, a été créée. Puis, la guerre du Golfe en 1991 et l'augmentation du prix du baril de pétrole depuis 1998 n'a fait que faire croître ce besoin. D'un autre côté, les émissions dues aux activités humaines des gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre continuent à augmenter, notamment à cause de l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, produits pétroliers et gaz naturel) participant ainsi au réchauffement climatique [4].

Compte tenu de cet accroissement continu de la production photovoltaïque (25-30 % par an depuis 1995) conjugué avec une éventuelle pénurie de la source en silicium métallurgique, il est impératif de réduire la matière première de ces cellules en utilisant des plaquettes minces de Si (< 150 µm). Cela permettrait de se contenter de propriétés électroniques moindres du matériau, par rapport au Si cristallin, tout en visant des rendements de conversion élevés. Il paraît donc indispensable d'une part d'adapter les procédés existants, et d'autre part de développer de nouvelles structures (émetteur, contacts, revêtements antireflets ...) compatibles avec la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur.

Cependant, pour intégrer l'industrie du photovoltaïque, les systèmes de production doivent être peu onéreux, efficaces et pouvoir intégrés facilement dans les réseaux de production existants. La très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle s'est alors focalisée sur l'amélioration du rendement photovoltaïque, tout en réduisant ou limitant les coûts de production. Ceci est également vrai pour le revêtement antireflet de la cellule. En effet l'application d'un revêtement antireflet (RAR) adapté, permettant

de récupérer 4% de lumière réfléchi, conduit à une augmentation de 0,6 % d'efficacité pour le module [7]. Ce revêtement antireflet doit répondre à un certain nombre de conditions spécifiques de production et d'utilisation du module photovoltaïque :

- Gamme de longueurs d'onde : l'effet antireflet doit être efficace au moins dans la zone d'efficacité des cellules photovoltaïques, c'est-à-dire pour une gamme allant d'environ 400 à 900 nm.
- Dépendance angulaire : il est nécessaire que l'effet antireflet soit peu dépendant de l'angle d'incidence. En effet, un module photovoltaïque fixe sera éclairé sous différents angles durant la journée. Son orientation sera certes optimisée pour qu'il soit normal aux rayons du soleil lorsque celui-ci est à son zénith, mais il est intéressant de pouvoir capter le maximum de photons aux autres moments de la journée.
- Procédé : le procédé de dépôt de l'empilement antireflet doit être simple à mettre en œuvre, efficace, le plus rapide possible et de coût additionnel le plus faible possible.

Comme nous l'avons vu, le système antireflet (SAR) est d'une grande importance pour les cellules PV, surtout pour celles de deuxième génération à base de couches minces.

L'objet de ce travail est d'étudier la réduction des pertes par réflexion pour une cellule photovoltaïque et chercher aussi à réaliser un système antireflet à la fois efficace et répondant aux critères de l'industrie PV en termes de coût de production et facilité de mise en œuvre. Pour cela, on a particulièrement étudié le dépôt chimique d'oxynitrides de silicium en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD, comme élément de base de ces dispositifs

- ✓ Le chapitre I présente une revue de la technologie des cellules solaires et des techniques de revêtement antireflet (RAR) pour le photovoltaïque. Nous présentons le principe de la conversion photovoltaïque ainsi que les différents matériaux utilisés comme couche antireflet.
- ✓ Dans le chapitre II, nous expliquerons tout d'abord le principe de l'effet antireflet. Nous présenterons brièvement les revêtements antireflets les plus utilisés ainsi que les techniques de leur fabrication. Ensuite, nous introduirons le matériau que nous avons choisi d'étudier : les SiO_xN_y . Enfin, nous aborderons les méthodes d'élaboration des couches de SiO_xN_y qui ont été choisies et les techniques de dépôt de ces couches.

- ✓ Dans le dernier chapitre, nous cherchons à passer à la réalisation d'un dispositif AR fonctionnel ; les systèmes antireflets (SAR) seront tout d'abord optimisés avec un programme de calcul électromagnétique.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAIQUES

Introduction

Depuis environ une décennie, la recherche et la production de systèmes PV en général sont en pleine expansion. Les chercheurs dans le domaine du PV doivent relever le défi de réduire le coût de production d'électricité par énergie solaire à des niveaux comparables (ou inférieurs) aux énergies plus conventionnelles comme l'hydroélectricité, les combustibles fossiles et le nucléaire. La solution passe par deux concepts clés : l'augmentation de l'efficacité de conversion PV et la réduction du coût de fabrication des systèmes. Par contre, les cellules solaires plus performantes sont normalement plus complexes à fabriquer et donc plus coûteuses. Les prochaines sections font états sur les notions nécessaires de l'énergie solaire, sur la cellule PV et enfin, nous étudierons en détail les technologies mises en œuvre pour améliorer les performances des cellules solaires, en se focalisant sur l'apport des couches antireflets à réduire la réflectivité sur la face avant de la cellule et à augmenter la réflexion sur la face arrière.

I.1. Généralités sur l'énergie solaire

L'épuisement des ressources fossiles, à plus ou moins long terme, et la flambée des cours du brut, la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre, rendent urgents la maîtrise des consommations et la diversification des sources d'énergie : l'utilisation et le développement des énergies renouvelables. On considère qu'une énergie est renouvelable, toute source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable (solaire par exemple). Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels réguliers ou constants provoqués principalement par le Soleil (l'Energie solaire) mais aussi par l'eau (Hydraulique), par le vent (Eolienne), par différents déchets naturels (Biomasse) et par la chaleur intérieure de la terre (Géothermie). La figure I. 1 montre les différentes quantités d'énergie qu'on peut produire par les énergies renouvelables en une année comparée à la consommation énergétique mondiale.

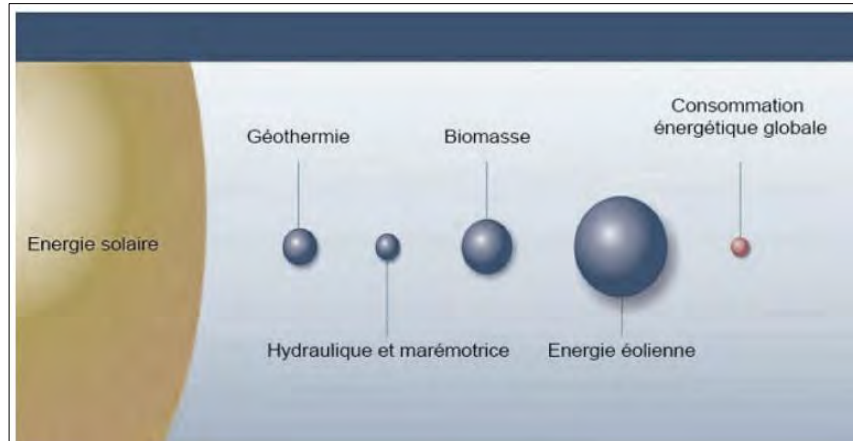


Figure I.1 : Potentiel de différentes sources d'énergie renouvelables

I.1.1. Rappels sur le rayonnement solaire

Le soleil produit de l'énergie en abondance, beaucoup plus que nous pouvons consommer. Même avec notre grand besoin d'énergie, le soleil fournit 10 000 fois la consommation de l'humanité entière. Le rayonnement moyen hors atmosphère terrestre est d'environ 1.36 kW/m^2 [1]. La traversée de celle-ci engendre une diminution de l'intensité solaire à cause notamment des conditions climatiques, de la latitude, des saisons et de l'absorption par les molécules présentes dans les différentes couches de l'atmosphère. La figure I.2 montre les spectres solaires, mesurés à la surface de la terre (AM1.5) ou dans l'espace (AMO).

Le spectre solaire global contient la lumière directe du soleil et la lumière diffusée par l'atmosphère. Le spectre solaire a des unités d'énergie par unité de temps, de surface et de longueur d'onde ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$). En PV, c'est le flux de photons (figure I.3) qui est plus utile pour calculer le courant disponible pour la cellule. On le calcule en divisant le spectre solaire par l'énergie d'un photon en fonction de la longueur d'onde.

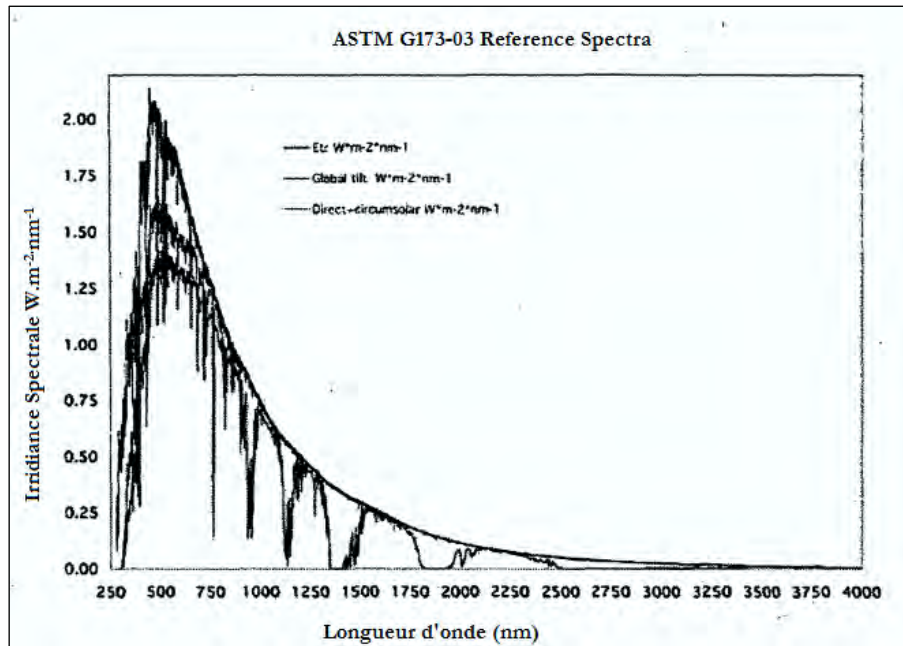
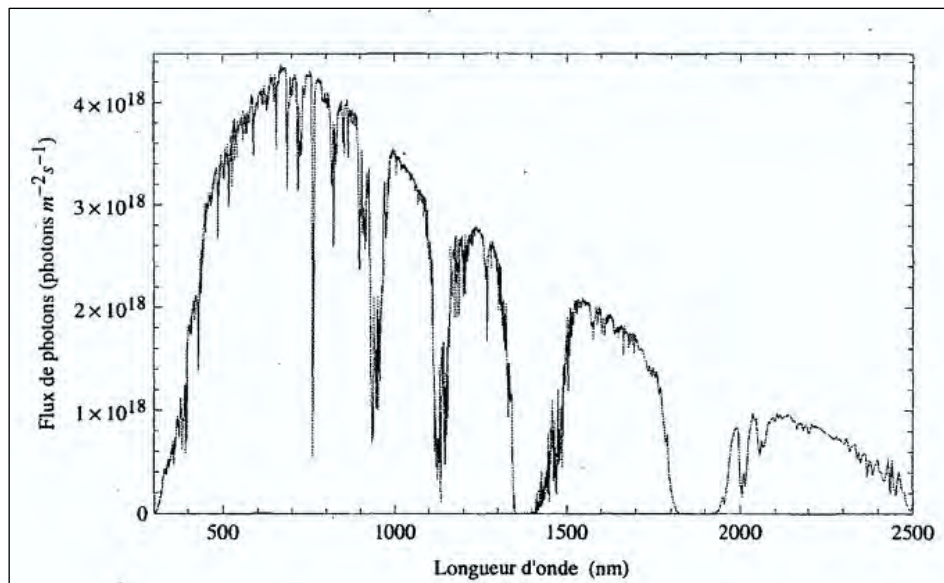


Figure.I.2 : Spectres solaires AMI.5 direct, AMI.5 global et AM0 [NREL, 2012].



Figur.I.3 : Spectre solaire AMI.5 direct en unités de flux de photons.

Le soleil décharge continuellement une énorme quantité d'énergie radiante dans le système solaire, la terre intercepte une toute petite partie de l'énergie solaire rayonnée dans l'espace. Une moyenne de 1367 watts atteint chaque mètre carré du bord externe de l'atmosphère terrestre (pour une distance moyenne Terre-soleil de 150 Millions de km), c'est ce que l'on appelle la constante solaire égale à 1367 W/m^2 . La part d'énergie reçue sur la surface de la terre dépend de l'épaisseur de l'atmosphère à traverser, celle-ci

est caractérisée par le nombre de masse d'air AM. Le rayonnement qui atteint le niveau de la mer à midi dans un ciel clair est de 1000 W/m² et est décrit en tant que rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM1).

Lorsque le soleil se déplace plus bas dans le ciel, la lumière traverse une plus grande épaisseur d'air, perdant plus d'énergie. Puisque le soleil n'est au zénith que durant peu de temps, la masse d'air est donc plus grande en permanence et l'énergie disponible est donc inférieure à 1000 W/m².

Signalons que, outre l'incidence de l'atmosphère, l'irradiation solaire dépend :

- de orientation et l'inclinaison de la surface,
- de la latitude du lieu et son degré de pollution,
- de la période de l'année
- de l'instant considéré dans la journée,
- de la nature des couches nuageuses.

I. 2. Les notions sur le semi-conducteur

La conversion du rayonnement solaire en courant électrique, appelée conversion photovoltaïque, est basée sur la notion de la jonction. Elle est une transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique continue. Cette énergie électromagnétique est le plus souvent le rayonnement solaire. En ce sens, l'énergie photovoltaïque utilise la fusion nucléaire. Pour des applications photovoltaïques, c'est le nombre de photons par unité de longueur d'onde qui est réellement utile puisque ce sont les photons qui créent des paires électron-trou. Par exemple, avec un rendement quantique de 1, chaque photon crée une paire électron-trou. Par conséquent, le nombre de photons en fonction de la longueur d'onde est l'information pratique à connaître dans les applications photovoltaïques. En utilisant la formule de Planck ($E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24}{\lambda}$

où h : constante de Planck ; c , ν et λ : vitesse, fréquence et longueur d'onde de la lumière, respectivement), on déduit de l'irradiance (une énergie par unité de surface et de longueur d'onde) ce nombre de photons. La longueur d'onde correspondant au maximum de photons est de l'ordre de 600 nm – 670 nm. Le nombre total de photons sur la plage « utile » 300 nm – 1107 nm est d'environ $2,72 \cdot 10^{21}$. La plupart des cellules photovoltaïques utilisent des semi-conducteurs (amorphes ou cristallins, alliages ou pas) pour transformer un photon en une paire électron-trou. Si l'on utilise un seul matériau

semi-conducteur (simple jonction), il y a un compromis entre le nombre de photons utiles (qui peuvent être absorbés) et l'énergie délivrée par photon. Un matériau avec un gap important absorbe moins de photons car il a une longueur d'onde de coupure plus petite. Le courant est donc plus faible. Un matériau avec un faible gap absorbe plus de photons mais a une tension plus faible. Avec un seul matériau et sans technologies « exotiques » le rendement de conversion maximal est de 31 % pour un gap d'environ 1,4 eV. Le gap du silicium cristallin n'est pas très loin de cet optimum, avec 1,12 eV le maximum théorique accessible pour une simple jonction en c-Si est d'environ 29 %. Une maîtrise de la jonction nécessite une connaissance adéquate de la physique des semi-conducteurs.

I.2.1. Les bases

Dans une première approche (électrique), le semi-conducteur est considéré comme un matériau solide avec une conductivité $10^{-8} < \sigma < 10^4 \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$. Dans un semi-conducteur, la conductivité électrique est menée grâce à deux types de porteurs : les électrons « libres » et les trous. La conductivité d'un matériau dépend de l'état de la dernière bande d'énergie occupée par les électrons. Ainsi, pour une température de 0 K, un matériau conducteur a sa dernière bande partiellement remplie alors que dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, la dernière bande occupée est complètement remplie (bande de valence) et la bande suivante est vide (bande de conduction). Entre les deux, il y a une bande interdite d'une largeur qui est fonction du matériau appelé communément "gap". La valeur du gap différencie les matériaux semi-conducteurs des matériaux isolants.

I.2.2. Cas du silicium

L'industrie photovoltaïque utilise aujourd'hui à près de 90% le silicium comme matériau de base pour les cellules photovoltaïques. Celui-ci présente l'avantage d'être abondant sur Terre et de s'extraire facilement de la silice (généralement sous forme de quartz). Ce semi-conducteur présente en effet, différents avantages : il est abondant à la surface du globe car facilement extrait à partir du sable ; il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs II-VI ; il possède un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés isolantes et passivantes et il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore). Son seul véritable inconvénient est son gap indirect à 1,12 eV.

Ceci entraîne une absorption du rayonnement plus faible qu'avec un matériau à gap direct : pour absorber 90% du spectre solaire, il faudra utiliser une épaisseur de 80 μm pour le silicium, alors que seulement 1 μm de GaAs suffit. De plus, la largeur de bande interdite du silicium fait qu'il n'est pas le mieux adapté pour capter la part optimale du spectre solaire (entre 1 et 1,7 eV) : le GaAs, avec une largeur de bande interdite de 1,38 eV, permet d'accéder à des rendements plus élevés (>30%). Nous allons à présent décrire les différents matériaux utilisés dans l'industrie photovoltaïque et plus particulièrement le silicium.

I.2.3. Le silicium cristallin

Le silicium cristallin est de loin le matériau le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque. On en dénombre 3 types différents :

- Le silicium monocristallin est un matériau de très haute pureté, qui est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage CZ (Czochralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). Le produit fini se présente sous la forme de lingots qu'il faut ensuite découper en plaquettes de 300 μm . Cette étape entraîne d'ailleurs une perte importante de matériau (jusqu'à 50%). Ce type de matériau, qui présente d'excellentes qualités électroniques, permet la fabrication de cellules conventionnelles à haut rendement (~18%) mais il est très coûteux. La part de marché du silicium monocristallin est donc de moins en moins importante (33,6%), puisque les modules produits ont certes un rendement plus élevé mais sont bien plus chers que ceux en silicium multi cristallin. A noter également la commercialisation depuis peu de cellules à très haut rendement utilisant du silicium mono mais avec des technologies différentes dont les rendements sont de l'ordre de 21%.

- Le silicium multi cristallin est quant à lui fabriqué principalement à partir de sources de matériau moins raffinées ou des rebuts de l'industrie micro-électronique, mais convient à l'industrie photovoltaïque. Il se présente également sous forme de lingots qu'il faut découper. Les rendements des cellules obtenues sont légèrement inférieurs (15%). Cependant c'est le matériau qui conduit au coût le plus faible au Wc, en comparaison avec d'autres procédés. Il occupe aujourd'hui 55,9% de part de marché et tend à progresser.

- D'autres méthodes de production se développent, tel que le silicium en ruban, cette solution séduisante consiste à produire directement des plaques minces (<200 μm) de

silicium multi cristallin en utilisant un ruban de carbone qui passe dans un bain de silicium fondu. Par adhérence, un film de silicium se dépose. Il suffit ensuite de brûler le carbone et on se retrouve avec de fines plaques de silicium prêtes à être découpées en cellules photovoltaïques, permettant ainsi d'éviter l'étape de découpe très préjudiciable. Cependant cette technique n'a pas réussi à s'imposer, en raison notamment de la moins bonne qualité du silicium obtenu (purification moins poussée, cristallisation moins bonne, ainsi que l'uniformité et l'état de surface) et des vitesses de tirage trop faible (quelques cm/min). Cependant les meilleures cellules produites présentent des rendements de conversion moyen d'environ 14 %. Le ruban ne représente aujourd'hui que 3,4% de la production mondiale mais la mise au point récente du procédé RGS avec des vitesses de tirage très importantes (6 à 10 m par minute) pourrait relancer l'intérêt du ruban.

I.2.4. Le silicium amorphe

Une autre forme de silicium est également utilisée pour la fabrication de cellules photovoltaïque : le silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H). L'avantage du silicium amorphe est qu'il est déposé à basse température (PECVD ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ce qui permet l'utilisation de substrats bas coûts (verre). De plus grâce à son pseudo largeur de bande interdite de 1.7 eV, et une absorption très importante, quelques microns suffisent. Avec des structures à jonctions multiples, des rendements stabilisés de 13% ont été réalisés dans des laboratoires tandis que les piles solaires industrielles approchent 8%. Cependant, le principal problème des cellules en silicium amorphe est leur dégradation au cours du temps, dégradation consécutive à la libération de l'hydrogène. Aujourd'hui les piles solaires en silicium amorphe sont principalement employées pour des biens de consommation (montres, calculatrices...) mais peu utilisées dans le cadre des installations solaires (seulement 4% du marché photovoltaïque).

I.2.5 CIS, CIGS et CdTe

D'autres matériaux sont également utilisés : le tellure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) et de gallium (CIGS). Ces technologies basées sur des films minces sont encore très coûteuses mais elles laissent espérer des rendements et une durée de vie au moins équivalents au silicium.

- **CdTe** : Les cellules au CdTe sont à base de tellure de cadmium, matériau intéressant du fait de sa largeur de bande interdite de 1.45 eV et d'une forte absorption, ce qui permet d'atteindre un rendement élevé (16%). Ce matériau est utilisé sous la forme de couche mince poly cristalline. Pour constituer une cellule CdTe, on pose une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre, puis on dépose une couche de CdS (sulfure de cadmium) de type n, puis une couche de CdTe dopé p. On constitue ainsi une hétérojonction. Cependant, son développement a été freiné voir même abandonné entre autres parce que la présence du cadmium, métal lourd, posait un problème environnemental en fin de vie des modules.

- **CIS** : Les cellules au CIS (CuInSe_2) sont à base de cuivre, d'indium et de sélénium. On peut aussi constituer des hétérojonctions avec le CIS (CuInSe_2).

Comme le CdTe, on utilise ce matériau sur un substrat de CdS de type n. Au-dessus de la couche mince poly cristalline dopée p, on dépose une couche de ZnO assez mince pour laisser passer la lumière. La largeur de la bande interdite est un peu faible (1eV) mais le coefficient d'absorption est très élevé, ce qui permet d'atteindre des rendements élevés. Le CIS est actuellement le matériau en couches minces le plus prometteur, mais ces cellules ont un inconvénient similaire aux cellules CdTe. Elles utilisent le cadmium dans le substrat, cependant on peut espérer lui trouver un substitut. Sa contribution au marché photovoltaïque est encore faible, puisqu'inférieure à 1%.

- **CIGS** : Les cellules au CIGS sont constituées des mêmes matériaux que celles au CIS avec comme particularité l'alliage de l'indium au gallium. La substitution du Ga à l'In et du S au Se permet d'augmenter la largeur de la bande interdite donc d'obtenir de meilleurs rendement que le CIS (18,8%).

I.3. La cellule photovoltaïque

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photovoltaïque consiste en l'apparition d'une différence de potentiel quand on génère des porteurs de charge par excitation lumineuse, au voisinage d'une jonction. La structure photovoltaïque la plus classique est une mono-jonction. Le contacte de la face éclairée a la forme d'une grille qui n'occulte qu'une faible portion de la surface (5 à 10%). La face arrière est entièrement métallisée. Afin de réduire les pertes par réflexion du

rayonnement incident, une couche antireflet recouvre uniformément toute la face avant (Figure I.4).

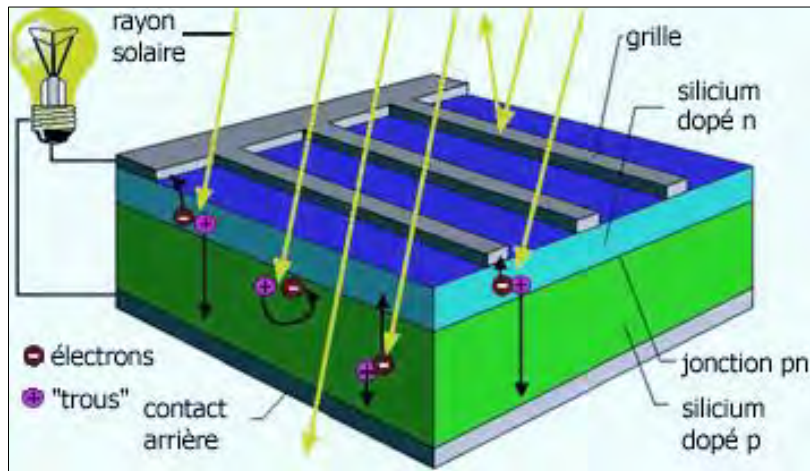


Figure.I.4 : Schéma d'une cellule photovoltaïque [1] .

I.3.1. Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction PN. C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode : la polarisation directe qui correspond au régime passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel V_0) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué (Figure I.5 : courbe sous obscurité). En régime passant, la barrière de potentiel est levée, les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant I_0 ou courant de saturation.

Sous éclaircissement :

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

- Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction p-n, les paires électron/trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un courant photocourant de génération est créé ;

- Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviennent majoritaires. Un photocourant de diffusion est créé. Ces deux contributions s'ajoutant pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant I_{ph} , qui est proportionnel à l'intensité lumineuse.

Sous obscurité :

Le courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé courant d'obscurité et il a la forme suivante :

$$I_{obs} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{NKT}} - 1 \right) \quad (I.1)$$

Avec :

q est la charge élémentaire ($q = 1.6.10^{-19}$ C),

V est la tension aux bornes de la jonction,

K est la constante de Boltzmann ($k = 1.38.10^{-23}$ J.K⁻¹),

T est la température (K),

N facteur d'idéalité de la diode.

Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d), le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (I.2)$$

Soit :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (I.3)$$

Ainsi, dans une cellule solaire, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et le courant d'obscurité. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairement la caractéristique à l'allure présentée sur la figure I.5.

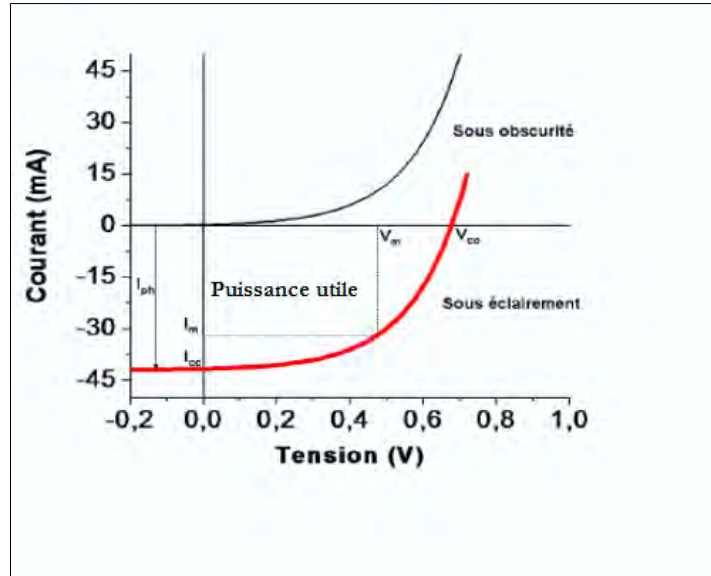


Figure.I.5 : Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclaircissement et sous obscurité.

L'intersection de la caractéristique courant-tension du dipôle associé à la cellule solaire avec la droite de charge définit le point de fonctionnement de ce circuit. Les deux régimes extrêmes sont la tension de circuit (V_{cc}) ouvert mesurée aux bornes de la cellule sous éclaircissement et sans circuit de charge et le courant de court-circuit (I_{cc}) mesuré sous éclaircissement et en annulant la tension aux bornes de la cellule. Quand on se place au plus près du point de la caractéristique courant-tension pour lequel la puissance électrique (P_m) délivrée à la charge est maximum.

$$P_m = V_m I_m \quad (I.4)$$

Avec I_m et V_m : courant et tension qui correspondent à la puissance maximale. Cette puissance s'accroît d'autant plus que le rapport de facteur de forme (FF) augment.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I.5)$$

Une autre caractéristique électrique importante est le rendement de conversion (η) qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule solaire et la puissance incidente (P_i) qu'elle reçoit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \quad (\text{I.6})$$

Le rendement de conversion dépend du spectre solaire. En fonction des caractéristiques d'absorption du matériau semi-conducteur, une partie plus ou moins importante de ce spectre sera utilisable pour la conversion photovoltaïque. En effet, les photons dont l'énergie est inférieure à la largeur de la bande interdite ne sont pas absorbés par le semi-conducteur. L'énergie en excès des photons absorbés se transforme en énergie cinétique, puis se perd thermiquement par collision avec les atomes de réseau cristallin. D'autres facteurs tels que les pertes par réflexion sur la surface éclairée malgré la texturisation et le dépôt d'une couche antireflet constitue une source importante de perte, les caractéristiques électriques propre à la jonction comme le facteur de diode et la résistance série diminuent encore le rendement de conversion des cellules solaires.

I.3.1.1 Schéma électrique équivalent

L'équation (I.1) ci-dessous correspond à un cas idéal du fonctionnement de la cellule photovoltaïque. Pour tenir compte des limitations de la cellule et calculer le courant réellement délivré sur la charge du circuit extérieur, on introduit un modèle comportant une résistance série et une résistance parallèle. Ce modèle est représenté par le schéma électrique suivant (figure I.6)

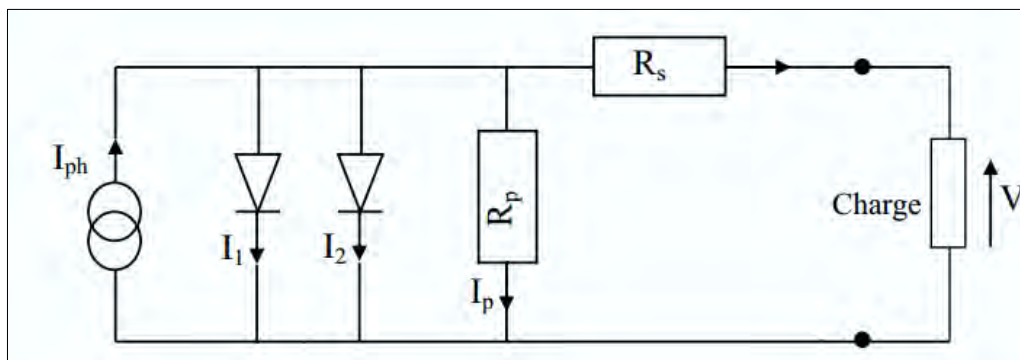


Figure.I.6 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

L'équation du courant devient : $I = I_1 + I_2 + I_p - I_{ph}$

$$I = I_{01} \left(e^{\frac{q(V-IR_S)}{n_1KT}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{q(V-IR_S)}{n_2KT}} - 1 \right) + \frac{V - IR_S}{R_p} - I_{ph} \quad (I.7)$$

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire est ainsi composé d'une source de courant et de deux diodes en parallèle. La source de courant modélise le courant photogénéré I_{ph} . La première diode (facteur d'idéalité $n_1 \approx 1$) correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur. I_{01} est le courant de saturation dû à ce phénomène. I_2 est le courant de génération/recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace, avec I_{02} est le courant de saturation et n_2 le facteur d'idéalité de la seconde diode ($n_2 \approx 2$).

I.3.1.2 Choix de matériau de base

Parmi les paramètres qui limitent le rendement de conversion d'une cellule solaire, la largeur de bande interdite E_g apparait comme l'un des plus importants. C'est en effet l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou. En outre, elle fixe la valeur maximale de la tension de circuit ouvert. On emploie d'ailleurs le terme de facteur de tension FF pour exprimer le rapport entre ces deux paramètres :

$$FF = q \frac{V_{CO}}{E_g} \quad (I.8)$$

La photo-tension théorique maximale est la tension de diffusion qui dépend de la concentration en impuretés. Celle-ci ne peut atteindre une valeur proche de la tension correspondant à la largeur de la bande interdite, que pour des matériaux très dopés où le niveau de Fermi est voisin de bord de bande. Cela engendre une diminution de la longueur de diffusion des porteurs excédentaires et les porteurs de charge se recombinent avant d'atteindre la jonction. Le courant de court-circuit décroît. On peut atteindre des rendements théoriques compris entre 10 et 30% avec certains semi-conducteurs tels que le silicium (Si), le germanium (Ge), le phosphore d'indium, le sulfure de cadmium, l'arséniure de gallium (GaAs).

I.3.1.3. Rendement quantique et réponse spectrale

Pour optimiser un RAR, le simple calcul de la transmittance et de la réflectance ne suffit pas. En effet, étant donné qu'il est impossible d'avoir une réflectance nulle sur toutes les longueurs d'onde en même temps, il faut déterminer les longueurs d'onde vis-à-vis desquelles les pertes par réflexions auront le moins d'impact sur la performance de la cellule solaire. Ceci est fait d'une part en utilisant le spectre solaire qui donne l'énergie disponible pour chaque longueur d'onde et d'autre part en utilisant l'efficacité quantique de la cellule qui donne la fraction des photons incidents convertis en courant en fonction de la longueur d'onde. Cette fraction représente l'efficacité quantique externe (EQE) de la cellule. L'efficacité quantique interne (IQE) peut ensuite être calculée ou estimée en utilisant la relation suivante :

$$EQE(\lambda) = T(\lambda) \times IQE(\lambda) \quad (I.9)$$

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale RS est donnée par la relation :

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} \times EQE \quad (I.10)$$

Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère une paire électron-trou. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE. On peut alors accéder au comportement et à l'efficacité de chaque région constitutive de la cellule. Ainsi, en raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde, l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde.

I.3.2. La couche antireflet

L'utilisation des couches antireflets permet de réduire la réflectivité de la cellule au niveau de la face avant. L'idéal serait de tendre vers les 3% réflexion effective avec une

texturation adaptée, et en développant des structures possédant tous les contacts sur les faces opposées au rayonnement. Les couches antireflets connues peuvent être isolantes comme le TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , et SiN_x ou conductrices comme le ZnO ou l'ITO (Indium Tin Oxyde). La réflectivité dépend de l'indice de réfraction du matériau, de l'épaisseur de la couche déposée, de l'angle d'incidence et de l'état de polarisation du rayon incident. Les couches antireflets possèdent un indice de réfraction intermédiaire entre l'air et le silicium. Le matériau TiO_2 , couramment utilisés quelques années auparavant, a désormais été remplacé par une couche de nitrure de silicium déposée par PECVD. L'avantage supplémentaire de ce matériau provient des effets de passivation en volume et en surface par injection d'hydrogène. Le tableau I.1 représente les différents types de couches antireflets.

Tableau I.1 : Différentes CAR sont utilisée en photovoltaïque : TiO_2 , SiO_2 , ZnS , MgF_2 , SiN_x .

Types de couches antireflets	Indice de réfraction
TiO_2	2,5
SiO_2	1,58
ZnS	2,36
MgF_2	1,25
SiN_x	1,99

I.3.3. Texturation de la surface

La texturation des substrats de silicium permet d'augmenter les photons absorbés dans la couche active principalement en diminuant la réflectivité sur tout le spectre utile et, dans une moindre mesure, en augmentant le chemin optique des photons de grande longueur d'onde pour les cellules avec un réflecteur arrière. La texturation accroît le courant des cellules solaires jusqu'à 20%. La minimisation de la réflectivité moyenne est obtenue par réflexions multiples sur une surface non plane généralement de forme pyramidale qui augmente le piégeage de la lumière, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique.

L'insertion sur la figure (I.5) présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation. Le relief de la surface entraîne une baisse de la réflexion en face avant : un rayon arrivant à incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais R^2 . D'autre part, un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction θ différent de 0° . Le trajet de ce rayon au sein du silicium sera donc augmenté d'un facteur $1/\sin(\theta)$ par rapport au cas d'une surface plane et perpendiculaire à l'éclairement, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule. Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence critique θ_c à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet au sein du semi-conducteur, augmentant là aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut 17° dans le cas du silicium dans l'air. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des cellules de faible épaisseur, et peut être renforcé par une texturation de la face arrière et/ou une couche antireflet sur cette même face. Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface de silicium (attaque chimique de la surface KOH, NaOH, acide) texturation mécanique (laminage à froid sous un peigne dentelé), texturation laser.

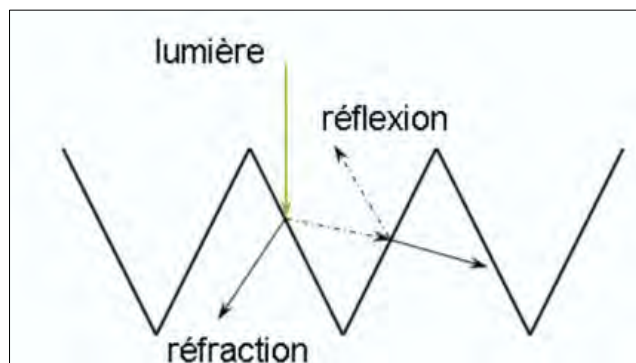


Fig.I.7. Diffusion de la lumière sur une surface texturée augmentant le piégeage.

I.3.4. Réflecteur arrière

L'absorption de tout le rayonnement pénétrant dans la cellule solaire est essentielle pour obtenir le meilleur rendement possible. La quantité de lumière absorbée est fonction de la longueur du chemin optique et du coefficient d'absorption. Ainsi, plus

l'épaisseur de la cellule est faible, plus il est nécessaire d'accroître le chemin optique au sein du silicium. La texturisation de la face arrière (effectuée en même temps que la face avant) va dans cette direction.

I.3.5. Passivation des faces avant et arrière

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés...) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surfaces. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets de ces défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2).

I.4. Les solutions pour optimiser le rendement : le cas des cellules en silicium

Différentes solutions ont été proposées pour réduire les différentes pertes.

- Le fort dopage de l'émetteur permet de limiter la résistance du contact métal/semiconducteur (créé par la connexion entre les contacts métalliques et l'émetteur) et de créer un champ électrique suffisant au niveau de la ZCE.
- La passivation en surface et en volume, qui consiste à améliorer la qualité électronique en surface et en volume en neutralisant les sites actifs, sources de recombinaisons. Les deux mécanismes de passivation de la surface qui permettent de réduire les recombinaisons sont les suivants: la passivation par neutralisation des défauts d'interface et la passivation par effet de champ.
- La texturisation de la surface, qui est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Le relief créé permet d'augmenter la surface et induit des réflexions multiples sur les facettes des pyramides. La texturisation assure ainsi le piégeage d'un maximum de lumière réduisant les pertes liées à la réflectivité. Différents procédés sont utilisés pour réaliser la texturisation: attaques chimiques de la surface (KOH, NaOH, acides), texturisation mécanique, plasma ou laser. Ces méthodes peuvent faire passer la réflectivité effective de 40 % à moins de 10 %.

- La couche antireflet et un réflecteur arrière bien optimisé combiné à une bonne texturisation sur les surfaces avant et arrière de la cellule respectivement, permettent de réduire les pertes par réflexion.

L'objectif étant de minimiser le coefficient de réflexion sur la face avant de la cellule en créant des interférences destructives et augmenter le coefficient de réflexion sur la face arrière de la cellule en créant des interférences constructives.

I.5. Amincissement des cellules photovoltaïques en silicium

Pour maintenir la compétitivité de la filière photovoltaïque en silicium cristallin devant les nouvelles technologies de cellules en couches minces, il est nécessaire de réduire la quantité de silicium utilisée dans la réalisation des cellules. Pour diminuer cette quantité, un des moyens les plus efficaces consiste à réduire l'épaisseur des cellules. Bien que la découpe de plaque en silicium d'une épaisseur inférieure à 150 μm soit techniquement faisable, les cellules élaborées sur ces substrats présentent des performances trop réduites et un taux de casse trop important pour assurer un coût de réalisation plus faible que les cellules actuelles. Cela est dû principalement au fait qu'une grande partie de flux solaire travers la cellule sans être absorbée, ainsi l'alliage créé par le silicium et l'aluminium au moment du recuit pour former le champ de surface arrière (BSF). Cet alliage entraîne de fortes contraintes entre ces deux matériaux et une passivation par effet de champ insuffisante pour garantir un faible taux de recombinaison en face arrière sur des substrats minces. Afin de limiter les contraintes et d'assurer une passivation convenable, de nouvelles structures pour la face arrière des cellules en silicium sont à l'étude. Trois architectures sont particulièrement étudiées : La cellule bifaciale, la cellule PERT (Passivated Emitter and Rear Totally Diffused) et la cellule LFC (Laser Fired Contact).

Parmi ces trois principales structures à base d'aluminium, nous avons choisi de nous concentrer sur les structures PERT (Figure I.6) pour diverses raisons. Cette structure nécessite un recouvrement des contacts moins importants sur la face arrière (1 à 2 % de toute la surface) et cela en utilisant des contacts localisés. Ainsi elle limite les pertes résistives et donc assure un bon facteur de forme.

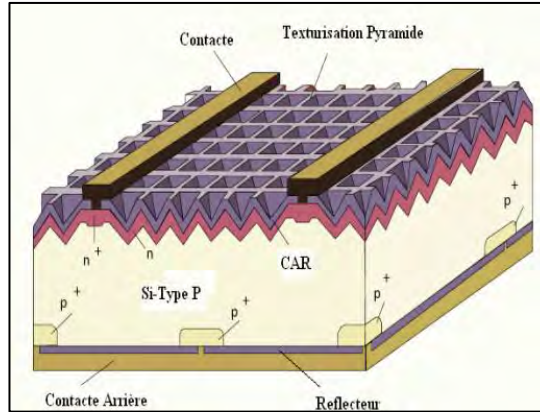


Fig.I.8. Cellules solaire de type PERT

Une partie de cette thèse a été consacré à l'optimisation des réflecteurs arrière dans le cas des cellules de type PERT. Un des objectifs recherchés a été d'élaborer un programme de simulation permettant d'optimiser l'épaisseur et l'indice optique de ces réflecteurs pour augmenter la quantité de photons réfléchi par cette surface. Dans cette optique, nous avons choisi d'étudier les couches de diélectrique connues, facile à déposer et qui présentent des propriétés de passivation intéressante, ces diélectriques sont le nitrure de silicium (SiN) et l'oxyde de silicium (SiO₂).

Le but des empilements diélectriques étant d'améliorer en priorité la réflectivité de la surface arrière des cellules, nous avons aussi réalisé une petite simulation permettant de voir leurs impacts sur la passivation de la surface arrière.

CONCLUSION

Après avoir donné un aperçu général sur les cellules photovoltaïques et leurs principes de fonctionnement, nous avons vu qu'il existe différents types de pertes au niveau des cellules et l'optimisation d'une cellule n'est pas facile car chaque étape devait faire un objet particulier. Nous avons vu que parmi les différentes pertes, les pertes optiques en surface avant et arrière influence dramatiquement les performances des cellules solaires. Pour cela, l'optimisation et le dépôt des couches diélectriques sur les deux surfaces jouent un rôle primordial : les propriétés de ces diélectriques permettent d'obtenir une couche antireflet.

CHAPITRE II :

LES SYSTEMES ANTIREFLETS, LE CHOIX DU MATERIAU ANTIREFLET : ETUDE THEORIQUE DES ANTIREFLETS

Introduction

Dans ce chapitre qui comporte deux parties, nous présenterons en premier lieu le principe de l'effet antireflet, des revêtements antireflets les plus utilisés ainsi que les techniques de leur fabrication. Nous introduirons également quelques concepts théoriques relatifs à ces couches antireflets.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons les techniques. Ensuite les techniques de dépôt de couches de SiO_xN_y et plus particulièrement la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD). Cette technique est celle qui est privilégiée pour déposer les couches dans la filière de fabrication des cellules en silicium cristallin du matériau de SiO_xN_y .

Nous terminerons en décrivant les propriétés fondamentales seront décrites du SiO_xN_y notamment celles utilisées dans le contexte des couches antireflets.

II. Les systèmes antireflets et le choix du matériau antireflet

II.1. Les systèmes antireflets (SAR)

Les systèmes antireflets sont un cas particulier de l'interaction de la lumière avec un objet. Globalement, les phénomènes de diffraction, interférences, diffusion, absorption et émission de la lumière sont à l'origine de la création des couleurs. Par exemple, la couleur produite dans les couches minces [2], les bulles de savon ou la queue d'une plume de paon est attribuée au phénomène d'interférence, qui est utilisé dans les antireflets. Si nous étudions la production des couleurs dans la nature [3, 4], nous observons que la surface colorée est le plus souvent micro- ou nano-structurée et n'est pas plate ou lisse. De plus, il est connu que les surfaces lisses brillent plus que les surfaces rugueuses. Cette dernière constatation contient l'idée la plus basique d'anti-réflexion (AR) : afin de réduire la réflexion, il faut apporter de la rugosité à la surface. C'est en cherchant à comprendre ce phénomène que Newton a inventé le mot « densité optique », devenu plus tard « indice de réfraction », n , qui caractérise un milieu matériel en fonction de la vitesse de lumière dans ce milieu par rapport à celle dans l'air. Cependant, réaliser de tel système n'est pas trivial en raison de la dépendance des indices de réfraction avec la longueur d'onde. Comme l'indice de réfraction d'un matériau varie généralement en fonction de la longueur d'onde, il est très difficile

d'obtenir un AR qui couvre une large gamme du spectre en utilisant un seul matériau pour sa conception. La performance du système va donc varier d'une gamme de longueurs d'onde à une autre. La conception des surfaces de l'AR tourne principalement autour de l'ingénierie des indices de réfraction entre l'air ($n = 1$) et la surface ($n > 1$), connu par le profil de l'indice de réfraction, en particulier sur le plan d'incidence. Lord Rayleigh [5] était le premier à démontrer mathématiquement que des couches à transitions progressives, en variant lentement les indices de réfraction, peuvent s'appliquer à des revêtements AR. Bien que cette idée ait fonctionné pour les dispositifs avec le son et la lumière [6], elle a échoué pour les angles d'incidence rasants [7]. Les propriétés des systèmes antireflets dépendent donc de l'angle d'incidence, mais également de l'épaisseur de la surface ainsi que de la polarisation de la lumière [1]. Dombrowski [8, 9] a classé les surfaces AR globalement en deux catégories, les surfaces homogènes et les surfaces inhomogènes. Leurs profils d'indices de réfraction sont présentés sur la Figure II.1.

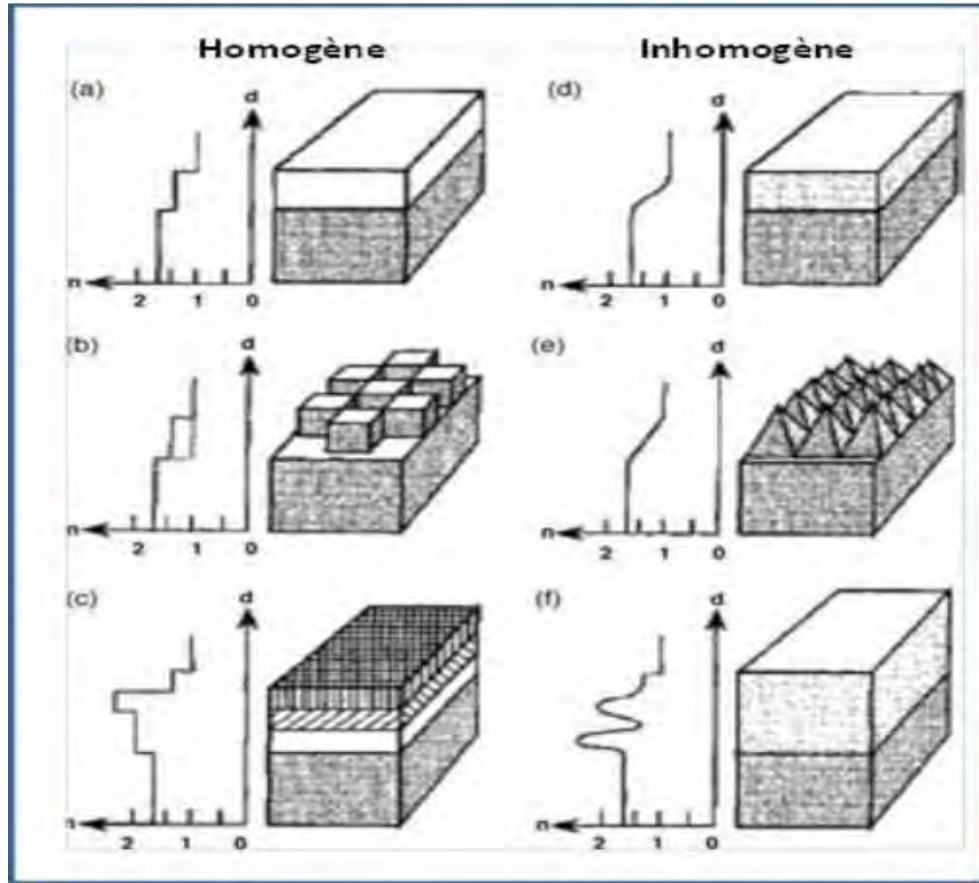


Figure. II.1. Structure et profil de l'indice de réfraction, n , de plusieurs types de revêtements AR. (a-c) revêtements AR homogènes : monocouche, numérique et multicouches ; (d-f) revêtements AR inhomogènes : monocouche, structuré et complexe. [9]

En commençant par les surfaces homogènes, pour la structure (a), un simple calcul montre que la réflexion en incidence normale d'une lumière à longueur d'onde λ à partir d'un substrat (d'indice de réfraction n_s) revêtu par une monocouche homogène (d'indice de réfraction, n), et d'épaisseur optique $\lambda/4$, pourrait être minimisée si :

$$n = \sqrt{n_s \times n_0} \quad (II.1)$$

Où n_0 est l'indice de réfraction du milieu environnant. Dans l'air, la condition ci-dessus peut être satisfaite par des films denses, pratiquement avec un indice, $n_s > 2$. Le profil de l'indice de réfraction (n en fonction de l'épaisseur, e) du revêtement monocouche est montré en vis-à-vis de la structure. Cependant, la valeur de l'indice effectif, n , pourrait être baissée, en apportant à la couche antireflet de la porosité ou des motifs avec des dimensions inférieures à λ , comme le montre la Figure 1 (b). Un minimum de réflexion pourrait également être atteint à une ou plusieurs longueurs d'onde, même sans

satisfaire à l'équation (II-1), grâce à l'utilisation de multicouches, Figure 1 (c). Ce genre de revêtement multicouche est largement utilisé dans l'industrie de l'optique. On peut noter que pour les revêtements homogènes, de la Figure 1 (a-c), les interfaces sont considérées nettes et les indices de réfractons sont discontinus entre deux matériaux. Au contraire, les systèmes inhomogènes présentent des indices de réfraction variant entre n_s et n_0 , Figure 1 (d). Ici, les systèmes présentent des gradients d'indices, qui peuvent être décrits par un ensemble de couches avec une différence faible d'indices de réfraction. Dans l'air, la réflectivité peut être minimisée davantage en apportant la structuration au revêtement antireflet ou (encore appelé texturation) avec une épaisseur de l'ordre de quelques λ , et des dimensions latérales inférieures à λ , Figure 1 (e). L'indice de réfraction du substrat est alors amené à diminuer doucement comme s'il « se mélangeait » avec le milieu de la lumière incidente. Cependant, pour les applications photovoltaïques, la texturation provoque, généralement, à la fois la dispersion de la lumière dans la cellule solaire et l'augmentation de la recombinaison des porteurs minoritaires (trous) dans la surface et dans les régions de jonction [10]. Et pour des raisons géométriques, la structuration n'est pas adaptée pour les cellules solaires à couches minces [11]

II.2 Revêtements antireflets

II.2.1 Les principes de base

Un système antireflet monocouche est basé sur la création d'interfaces doubles, résultant en deux ondes réfléchies, se trouvant en opposition de phase. Cette interférence destructive annule alors les deux faisceaux partiellement ou totalement avant qu'ils quittent la surface. Comme représenté dans la Figure II.2, l'énergie incidente est égale à la somme de l'énergie réfléchie et l'énergie transmise, en ignorant la contribution de la diffusion et de l'absorption.

La propagation d'une onde plane monochromatique à travers un milieu d'une couche mince homogène peut être exprimée en termes de produit d'un ensemble d'une matrice uni modulaire 2×2 , dite matrice caractéristique.

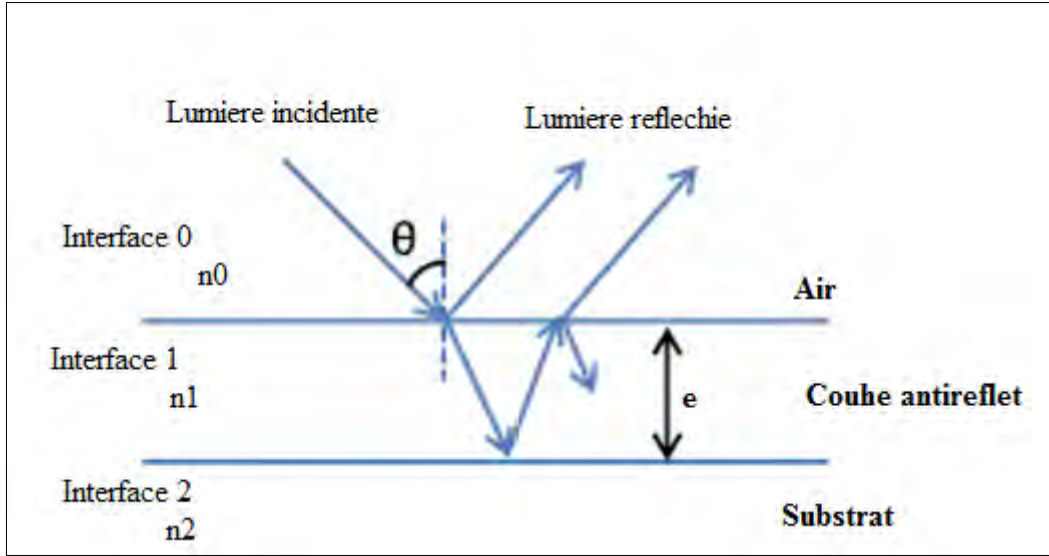


Figure II.2 : Rayon optique avec un revêtement AR monocouche

Considérons le cas d'une couche antireflet apposée sur la surface du semiconducteur (Si). Une onde électromagnétique est d'abord émise par le semiconducteur, traverse l'interface air-couche antireflet (l'interface I1), se propage dans la couche mince, traverse l'interface couche antireflet -semiconducteur (l'interface I2).

D'après Les lois de Fresnel, une fraction de l'onde a aussi subi une réflexion à chacune des interfaces. L'amplitude et la phase de l'onde réfléchie sont dépendantes du saut d'indice. Cette réflexion, à incidence normale, est donnée en phase et en amplitude par :

$$r = \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s} \quad (II.2)$$

et s'exprime en énergie par $|r|^2$. L'onde qui est réfléchie l'intérieur de la couche mince rencontre l'interface 2. Une partie de l'onde est transmise et l'autre réfléchie à nouveau à l'intérieur de la couche mince. Cette onde est par la suite partiellement réfléchie par l'interface 2 et ainsi de suite de sorte qu'une onde d'amplitude décroissante circule dans la couche mince. À l'interface 1, on retrouve donc une superposition d'ondes telles que l'onde résultante réfléchie (vers le semiconducteur) r_{tot} est :

$$r_{tot} = \frac{r_{11} + r_{12}e^{-i\delta}}{1 + r_{11}r_{12}e^{-i\delta}} \quad (II.3)$$

Les indices n_1 et n_2 réfèrent aux interfaces semiconducteur-couche mince et couche mince-air respectivement avec : $\delta = \frac{4\pi n e_{car}}{\lambda}$ qui est la différence de phase optique entre un rayon réfléchi en n_1 et un rayon réfléchi en n_2 , r est donné dans tous les cas par l'équation (II.2).

L'énergie totale réfléchie par les deux interfaces est donnée par $|r_{tot}|^2$. La solution de cette équation, en posant la réflexion nulle, est lorsque $n_{Si} > n_{car} > n_{air}$

$$e_{car} = \frac{(2N+1)\lambda}{4n_{car}} \quad (II.4)$$

$$n_{air} \times n_{Si} = n_{car}^2 \quad (II.5)$$

L'équation (II.4) assure une interférence destructive en n_1 entre l'onde initialement réfléchie dans le semiconducteur et les ondes provenant de réflexions dans la couche mince et transmises dans le semiconducteur. D'autre part, l'équation 2.4 nécessite que l'indice de la couche mince soit la moyenne géométrique entre l'indice du semiconducteur et l'indice de l'air. Cette deuxième condition fait en sorte que les ondes en interférence destructive à l'interface n_1 possèdent la même amplitude de manière à s'annuler sans résidu.

Tableau II.1 : Valeurs numériques utilisées dans le modèle des ondes planes

Longueur d'onde	1550 nm
Indice de la région active	3,524
Indice de la gaine	3,17
Largeur du guide d'onde	110 nm
Indice effectif résultant, n_{Si}	3,208

Les paramètres n_{air} et n_{Si} sont nécessaires afin de déterminer les valeurs numériques de l'indice et de l'épaisseur optimales. L'indice de l'air est évalué à $n_{air} = 1$ mais en revanche l'indice du semiconducteur est plus difficilement estimable. Les paramètres utilisés pour le calcul et la solution de l'indice effectif figurent dans le tableau II.1.

II.2.2 Modèle de couche antireflet

A partir des équations (II.4), (II.5) et du tableau II.1, les paramètres optimaux de l'antireflet sont $n_{car}=1,791$ et $e_{car}=216,4$ nm. En pratique cependant, on n'atteindra jamais l'épaisseur et l'indice optimaux. En effet, l'épaisseur de la couche peut varier localement et l'indice théorique requis n'est pas réalisable avec une précision infinie. Ceci nous amène à nous questionner sur les tolérances de la réflectivité en fonction de l'erreur sur les paramètres de la couche. Par exemple, il est important de savoir quel sera le comportement de l'antireflet si la couche mince est plus épaisse par 1 nm que l'optimal. La réponse à une telle question aura un impact majeur sur la sévérité de la procédure expérimentale. La solution de l'équation (II.3) en fonction de l'épaisseur et de l'indice nous fournit la réponse. Les résultats de simulations de la réflectivité en fonction des paramètres épaisseur et indice sont illustrés aux figures II.3 A) -B) -C) et résumés au tableau II.2. Il est à noter que les calculs de réflectivité ont été optimisés pour une longueur d'onde de 1550 nm.

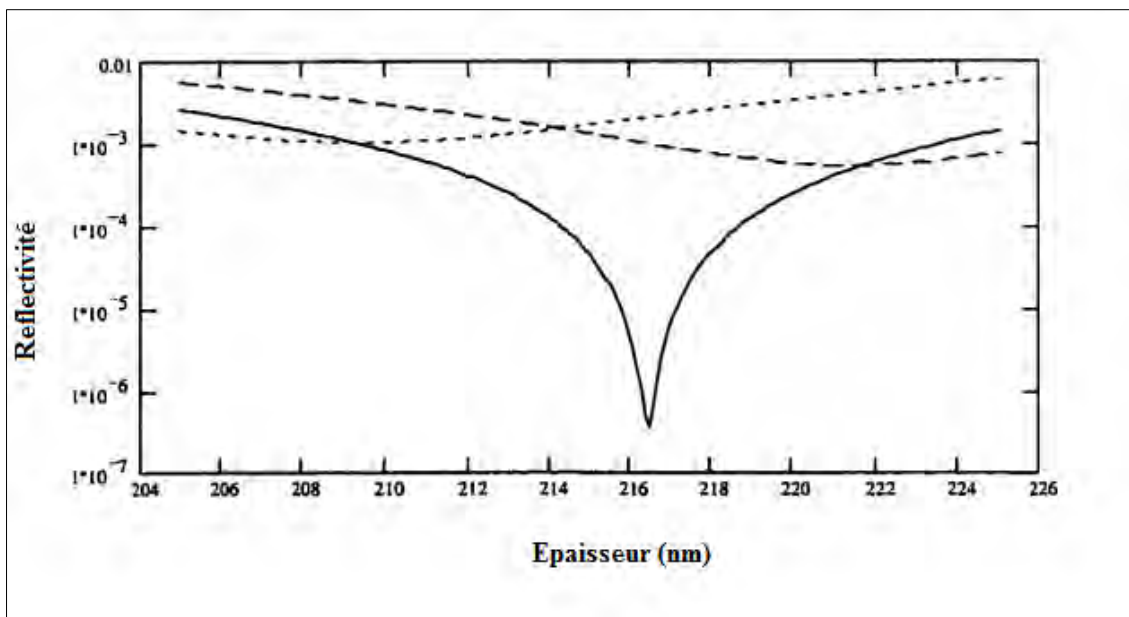
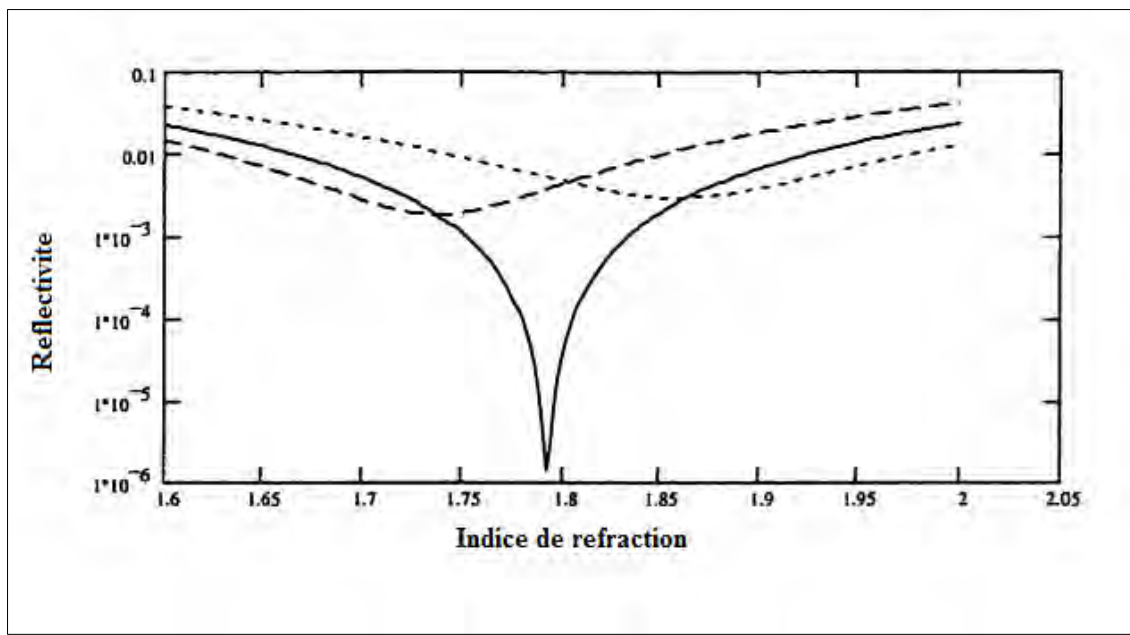
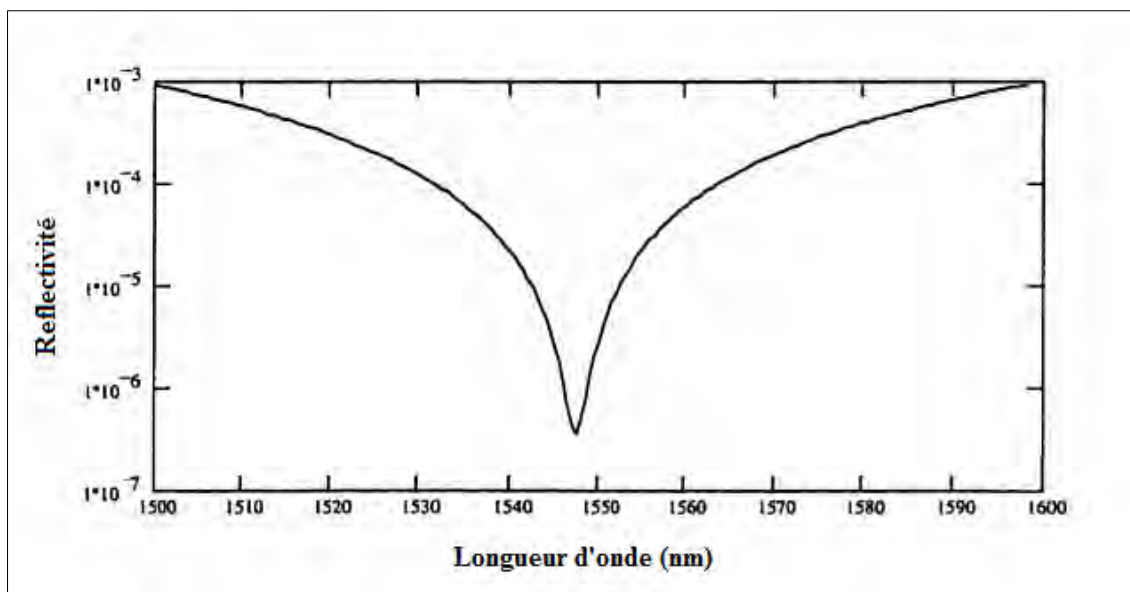


Figure II.3. A), Réflectivité en énergie de 3 antireflets d'indices différents en fonction de l'épaisseur. Trait plein : $n = 1,79$, trait en pointillés courts : $n = 1,85$ et trait en longs pointillés : $n = 1,75$



FigII.3. B), Réflectivité de l'antireflet en fonction de l'indice de réfraction. Le comportement de trois couches d'épaisseurs différentes a été tracé. Trait plein : $e = 216$ nm. Trait en pointillés courts : $e = 200$ nm et trait en longs pointillés : $e = 230$ nm



FigII.3. C), Réflectivité de l'antireflet quasi-optimisé ($n = 1,79$; $e = 216$ nm) en fonction de la longueur d'onde.

A la figure II.3 A), la réflectivité de trois couches d'indices différents a été simulée en fonction de leur épaisseur. Ce graphique nous renseigne sur plusieurs éléments. D'abord, un indice de 1,79 (ligne pleine) permet d'atteindre des réflectivités beaucoup plus faibles qu'avec des indices de 1,85 ou 1,75. Ensuite, la réflectivité minimale est atteinte lorsque $n_{car} \sim 1,79$ et $e_{car} \sim 216,5$ nm. La réflectivité minimale dans cette situation ($n_{car} \sim 1,79$) est d'environ 3×10^{-7} . Il est cependant à noter que selon la théorie, les solutions exactes des équations (II.4) et (II.5), sont $n_{car} = 1,79107$ et $e_{car} = 216,351$ permettent une réflectivité infiniment petite. Finalement, on remarque que pour l'indice de 1,79, pour obtenir une réflectivité inférieure 0,1% (10^{-3}), une épaisseur comprise entre 209 nm et 224nm est tolérable.

La figure II.3 B) présente la réflectivité de l'antireflet en fonction de l'indice de réfraction. Tel que prévu, l'indice optimal approche 1,79 et la couche de 216 nm permet une réflectivité minimum plus faible que les autres couches.

La figure II.3 C) représente une couche antireflet avec l'indice quasi-optimal (1.79 au lieu de 1,79107) et l'épaisseur quasi-optimale (216 nm au lieu de 216,351nm) en fonction de la longueur d'onde. Le minimum ne se produit pas exactement à 1550nm. Ceci est dû à l'indice et à l'épaisseur utilisés dans la simulation et qui n'égalent pas précisément $n_{car} = 1,79107$ et $e_{car} = 216,351$. On constate aussi que l'antireflet n'est pas d'une efficacité égale sur un large spectre. En fait l'interférence destructive produite dans la couche mince ne fonctionne efficacement que pour un trajet optique aller-retour d'une demi-longueur d'onde. Donc l'antireflet est dédié particulièrement à la longueur d'onde qui égale à deux fois le trajet optique aller-retour, soit 1550 nm. Heureusement- la réflectivité reste relativement faible sur une plage spectrale de 100 nm de large. Les tolérances (écart acceptable par rapport à la valeur optimale) sur l'épaisseur, sur l'indice de la couche antireflet ainsi que sur la longueur d'onde sont compilées dans le tableau II.2. Ce tableau indique la tolérance ainsi que les valeurs absolues utilisées pour le calcul des tolérances. Pour s'assurer une réflectivité résiduelle inférieure à 0,01%, les tolérances sur l'indice et sur l'épaisseur de La couche mince sont de 0.025 (sans unité) et 4 nm respectivement. La procédure expérimentale de réalisation des couches antireflet devra donc être en mesure d'approcher ces valeurs de manière à atteindre une

réflectivité inférieure à 0.01%. Les tolérances pour une réflectivité inférieure à 0.1% sont également disponibles dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Tolérances de la réflectivité avec l'erreur sur les paramètres optimaux de la couche antireflet.

	Indice (Optimal=1,791...)	Épaisseur (nm) (Optimal=216,4...)	Longueur d'onde (nm)
R < 0,1%	0,085 (1,750-1,835)	14 (209,5-223,5)	100 (1498-1598)
R < 0,01%	0,025 (1,780-1,805)	4 (214,5-218,5)	32 (1532-1564)

Sur la première ligne, les paramètres sont donnés pour une réflectivité de 0, 1% et moins. Sur la seconde ligne, les tolérances sont plus sévères, les paramètres sont donnés pour une réflectivité de 0.01% et moins.

Le modèle des couches antireflets nous fournit une approximation sur l'épaisseur et l'indice optimal de la couche antireflet de manière à obtenir un bon antireflet. Les paramètres de l'antireflet optimal réel différeront de ceux calculés par le modèle des couches. Étant donné que les antireflets à réaliser devront posséder une réflectivité résiduelle au moins inférieure à 0.1%, il sera plus sûr d'approfondir les simulations de sorte que l'épaisseur et l'indice visés expérimentalement mènent aux meilleurs résultats.

II.3 Les revêtements antireflets

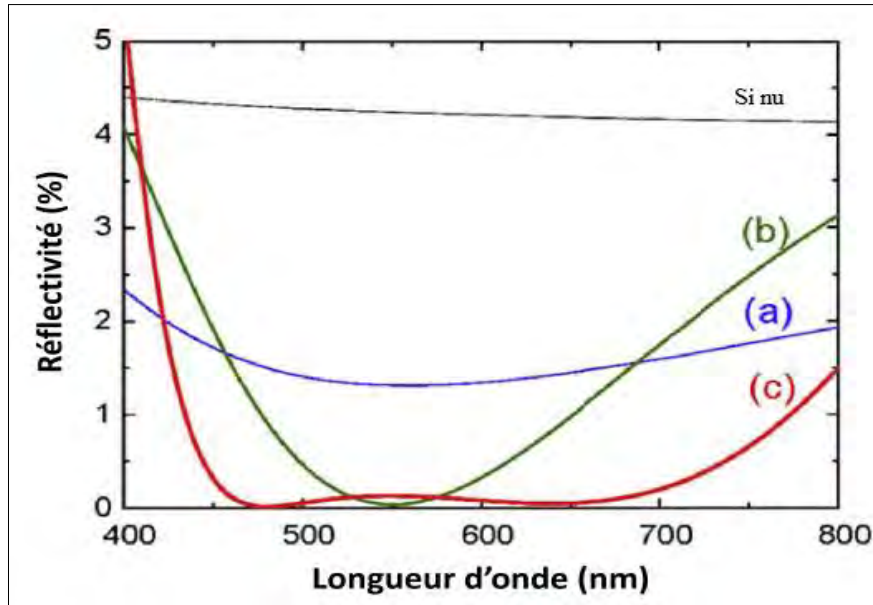
II. 3.1 Les revêtements monocouches

La fabrication et/ou l'application de revêtement AR monocouche est limitée par la disponibilité du matériau approprié qui répond au « bon » indice de réfraction par rapport au substrat. Les films diélectriques à quart de longueur d'onde sont maintenant la norme industrielle pour les revêtements AR pour augmenter l'absorption de la lumière dans les cellules solaires. Mais, ce type de revêtement est atteint seulement pour une longueur d'onde spécifique, car les films ont un indice de réfraction uniforme dans l'ensemble du film [11]. Pour les cellules solaires de la première génération, où l'absorbeur de Silicium est épais, une monocouche de SiOxNy ou (SiCxNy : H) est

utilisée pour apporter l'effet AR [13]. Néanmoins, il est encore impossible d'obtenir exactement une réflectance nulle d'un revêtement AR à couche unique. En réduisant l'épaisseur de l'absorbeur pour la deuxième génération de cellules PV, la question de l'absorption de la lumière et de l'optimisation de l'antireflet est devenue encore plus importante. Une très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle s'active donc pour améliorer les rendements des cellules en tenant compte des coûts de production ainsi que des matériaux. Le revêtement AR, à son tour, a évolué pour répondre à ces critères et pour être efficace sur une large gamme de λ , notamment dans la partie principale de l'irradiation solaire se situant dans la gamme 400-900 nm [14]. De ce fait, un revêtement monocouche, efficace pour une seule longueur d'onde, est loin d'être la meilleure solution. Des empilements de multicouches homogènes ont alors été étudiés intensivement depuis plus d'un demi-siècle [15], ce qui a conduit au développement d'une variété riche de systèmes multicouches de films minces et de méthodologies de conception [16].

II. 3.2 Les revêtements multicouches

La configuration bicouche peut permettre d'abaisser la réflectivité effective (R_{eff}) pour une longueur d'onde cible particulière (λ_t), mais simultanément augmente R_{eff} de part et d'autre de λ_t , comme le montre la Figure II.4 (a et b). Ainsi, le nombre de couches doit encore être augmenté si la baisse de réflectivité doit être obtenue sur une plus large gamme de longueurs d'onde.



FigII.4. Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour des revêtements AR : (a) monocouche : Air ($n_0 = 1$) / MgF2 ($n = 1,38$) / Si ($n_{Si} = 3,94$) ; (b) bicouche : Air/ MgF2 / Al2O3 ($n = 1,69$) / Si ; (c) Tricouche : Air/MgF2/ZrO2 ($n = 2,05$) / CeF3 ($n = 1,64$) / Si.

Ici, λ_t représente la longueur d'onde pour laquelle la réflectivité effective sera minimale, suivant l'équation (II.1).

La structure d'un revêtement AR tricouche (quart- demi- quart de longueur d'onde) implique une couche plus épaisse (une épaisseur M , $\lambda_t/2$) prise en sandwich entre deux couches $\lambda_t/4$. La structure résultante d'un revêtement AR tricouche peut être représentée comme substrat/ H- 2M- L/ air, où H et M sont respectivement l'indice élevé et bas des couches. L'effet de la structure AR tricouche est montré dans la Figure II.4 (c). Avec ce type d'empilements interférentiels, une faible réflectivité peut être obtenue sur une certaine gamme de longueurs d'onde, mais de part et d'autre de cette gamme, la réflectivité demeure élevée. Ces systèmes peuvent servir pour obtenir un filtre présentant par exemple une forte transmission dans le visible et une forte réflectivité dans l'ultraviolet et l'infrarouge, mais est moins adapté pour une application en PV, où la faible réflectivité doit aussi être conservée avec une illumination qui n'est pas normale au plan. De plus, ces empilements de matériaux différents peuvent générer des défauts d'interfaces qui réduisent l'efficacité du système et qui sont liés au mode de fabrication du dispositif.

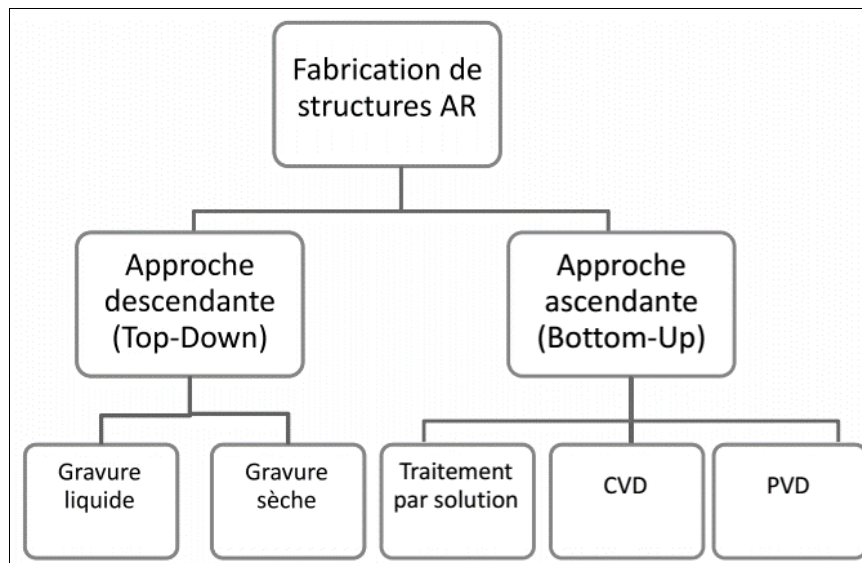
II.3.3 Les revêtements à gradient d'indice de réfraction

Au cours des dernières années, une autre approche dans la fabrication de SAR afin de maintenir cet effet sur une large gamme de longueur d'onde a été d'envisager des structures à gradient d'indice de réfraction (SGIR). A l'origine, ces systèmes consistent à former une variation graduelle de l'indice de réfraction, depuis l'indice du substrat à celui de l'air, tout au long de l'épaisseur de la couche [17]. Ces couches étaient généralement épaisses afin de présenter une variation douce de cet indice de réfraction. Plus d'un siècle s'est écoulé depuis que Lord Rayleigh avait théoriquement proposé des revêtements AR avec des profils à gradient d'indice [5]. En 1960, Jacobson a analysé et fabriqué un film mince optique avec un gradient d'indice de réfraction [18]. Ensuite, la popularité des SGIR pour les revêtements AR a considérablement augmenté. Récemment, de nombreux efforts de recherche sur les SGIR continus ont été réalisés [19, 20]. Cependant, comme il est très difficile d'approcher parfaitement l'indice de l'air, une approche alternative, des SGIR à échelons (ou à marche d'escalier), est proposée [11, 21]. Plusieurs profils de SGIR, parmi lesquels le profil linéaire, parabolique, cubique, gaussien et exponentiel, ont alors été étudiés et permettent de former des revêtements antireflets sur une large gamme de longueurs d'onde et omnidirectionnels [18,22].

Les profils d'indice linéaires sont, particulièrement, faciles à réaliser sur des substrats variés tels que le silicium ou le quartz. Il a ainsi été rapporté que des films de SiN_x avec un profil d'indice linéaire peuvent supprimer la réflectivité dans le visible et le proche IR pour plusieurs angles d'incidence [23], comme le montre la Figure II.4, ce qui est intéressant pour les applications PV. Il a aussi été rapporté qu'une structure optimale à gradient à base de SiN_x et SiO_xN_y peut atteindre une amélioration de l'absorption optique de 33,31 % ce qui dépasse la limite idéale de 32 % avec des structures de nanoparticules contenant des nanoparticules d'Ag, du SiC diélectrique et des nanoparticules de TiO_2 [24], avec une réflectivité moyenne autour de 4,3 % entre 280 et 3300 nm [25].

II.3.4 Les techniques de fabrication des antireflets

Les techniques les plus répandues pour la fabrication des SAR, nanostructures ou non, sont classées en deux catégories, comme le montre la figure II.5 : l'approche descendante (top down) repose sur les techniques de gravure liquide [26, 27] ou sèche [28, 29], avec ou sans masque, tandis qu'avec l'approche ascendante (bottom-up), des films ou des voies de synthèse et de traitement tels que le traitement par solution, le dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD et PVD), sont utilisés.



FigII.5. Les principales techniques de fabrication des SAR.

Le traitement par solution a initialement été étudié par Fraunhofer [30] quand il a procédé à une gravure de verre par une solution acide afin de réduire l'indice de réfraction et ainsi réduire la réflectivité. Avec le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), il est possible de contrôler les indices de réfraction en déposant des matériaux de natures chimiques différentes et aussi en contrôlant le volume d'air piégé dans une couche poreuse. Ainsi de bonnes propriétés AR ont été obtenues avec une série extrêmement longue ($> 300 \mu\text{m}$) de nanotubes de carbone alignés verticalement [31]. La réflectivité mesurée était de 0,045 % en incidence normale. Cependant, dans ce cas particulier, l'épaisseur élevée la rend inappropriée en tant que revêtement AR dans les dispositifs que nous envisageons.

Les matériaux AR sont aussi déposés par le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [32], qui est une technique largement utilisée dans l'industrie. Par cette voie, plusieurs

techniques peuvent être utilisées suivant la configuration adoptée dans l'enceinte de dépôt et selon le dispositif souhaité (AR à multicouche, AR à GIR...). A nouveau, des efforts se font pour optimiser les indices de réfraction, surtout du côté des faibles valeurs, avec par exemple des dépôts en angle oblique [33]. Grâce à ce type de dépôt, l'indice de SiO_2 a ainsi pu être abaissé jusqu'à 1,05 [34].

II.4 Le choix du matériau antireflet : les oxynitrides de silicium (SiO_xN_y)

Nous rappelons que le silicium amorphe (a-Si) est un matériau photovoltaïque prometteur, non toxique, abondant, et dispose d'une technologie de traitement bien développée, permettant la réalisation de structures flexibles et l'élaboration de couches minces à moindre coût, par rapport aux absorbeurs à base de Si cristallin [35]. Toutefois, la profondeur d'absorption efficace du a-Si est seulement d'environ $1\mu\text{m}$, à savoir de 2 ordres de grandeur plus mince que celle du silicium cristallin. De ce fait, une gestion efficace de la lumière est essentielle pour améliorer les performances du dispositif de cellules solaires de a-Si en couches minces, notamment par le développement d'un SAR qui répond aux caractéristiques de cet absorbeur mince.

Les SiO_xN_y ont été largement étudiés au cours de ces trente dernières années pour des applications dans des domaines variés. En microélectronique, ils sont de bons isolants de passivation et de bons candidats pour remplacer les oxydes de silicium dans les grilles diélectriques des transistors [36]. Ils sont également utilisés pour la protection contre l'humidité et en tant que capteurs chimiques [37]. En optique, ils sont utilisés comme des guides d'onde, des filtres et certes pour des revêtements AR [32,38]... En effet, ces matériaux sont intéressants parce qu'ils combinent les propriétés de SiO_2 et de Si_3N_4 :

- SiO_2 , avec un indice de réfraction de 1,46 à 1,95 eV [39], est transparent sur la gamme du visible, a de très bonnes propriétés diélectriques ainsi que de faibles contraintes mécaniques. Cependant, il est perméable aux diffusions ioniques. Grâce à ses propriétés, SiO_2 est largement utilisé dans la conception de cellules solaires et particulièrement pour le revêtement AR [40–42].
- Si_3N_4 , avec un indice de réfraction plus élevé de 2,02 à 1,95 eV [43], constitue une bonne barrière de diffusion et permet un bon confinement de la lumière [44]. Cependant, du fait de son gap plus faible il est moins isolant que l'oxyde et a plus de

contraintes mécaniques. Si_3N_4 est aussi utilisé en tant que revêtement AR pour les cellules solaires, et permet de réduire les réflexions de 12% entre 400 et 1100 nm [45]. Les films de SiO_xN_y peuvent avoir un indice de réfraction variant entre 1,46 et 2,02 (à 1,95 eV) en variant leurs concentrations en O et en N [42]. Cette variation d'indices ainsi que la capacité de ces matériaux à transmettre efficacement les photons de haute énergie du spectre solaire [45,46] sont parmi les propriétés les plus intéressantes des SiO_xN_y , permettant la conception de plusieurs structures [47] dont les SAR pour les dispositifs PV. Mais, pour répondre aux exigences requises pour les SAR des cellules solaires à base de a-Si en couches minces, il faudra d'une part élargir la gamme d'indices de réfraction pour approcher l'indice de l'air ($n_{\text{air}} = 1$) et celui du silicium ($n_{\text{Si}} = 3,94$). D'autre part, le coût de production de ces SAR doit être le plus bas possible avec un procédé utilisable industriellement. Ce matériau présente des propriétés optiques compatibles avec celles du SiN pour réaliser une multicouche antireflet sur une cellule photovoltaïque à base de silicium. Sa gamme d'indice de réfraction permet de compléter l'intervalle entre l'oxyde de silicium (SiO_2 à 1,45) et le Si_3N_4 (1,9 pour un dépôt par PECVD riche en azote). Des indices de réfraction plus élevés sont également possibles en augmentant le taux de silane dans les dépôts.

Enfin, les couches de SiON possèdent un très faible coefficient d'extinction ce qui les rend adéquates pour une couche antireflet sur la face avant des cellules. L'ajustement de l'indice optique de SiON se fait de la même façon que pour le SiN dans le réacteur PECVD en contrôlant le débit des gaz précurseurs. Le SiON nécessite l'ajout de protoxyde d'azote (N_2O) pour apporter l'élément oxygène.

II.5. Applications des couches de SiO_xN_y

Les oxynitrures de silicium ont été préparés en remplacement du nitrure dans le but d'obtenir des matériaux avec de plus faibles contraintes, une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance à la fissuration tout en conservant un haut pouvoir de diffusion aux impuretés.

Et grâce à leur grande variation de composition entre le nitrure et l'oxyde de silicium, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines. Avec leur variation importante d'indice selon la composition, ils sont de bons candidats pour la réalisation des couches antireflet, des miroirs à haute réflectivité et des guides d'ondes. En

microélectronique, ils sont utilisés comme isolants intermétalliques et isolants de passivation. On envisage aussi qu'ils puissent remplacer l'oxyde de silicium en tant que diélectrique de grille dans les structures de type MOS (Metal Oxide Semi-conductor) et la réalisation de transistors à effet de champ (FET pour Field Effect Transistor).

On peut trouver d'autres domaines d'application aux couches minces d'oxynitrures de silicium. Par exemple, Y. Cros et al [12]. Ont réalisé des capteurs chimiques (ISFET pH) dont la réponse est de 45 mV par unité de pH [13]. L'emploi de ces matériaux est aussi envisagé pour la protection de métaux en raison de leurs hautes qualités en tant que barrière de diffusion et plus généralement en tant que revêtement en raison de leur dureté et de leur excellente tenue mécanique.

L'application d'un matériau est directement liée à ses propriétés, elles-mêmes fortement dépendantes de la méthode d'élaboration, notamment dans le cas des couches minces d'oxynitrures de silicium [4].

II.5.1. Optoélectronique

Les films minces de SiOxNy sont de bons candidats pour la réalisation des différents dispositifs de l'optoélectronique tels que :

A) Couches antireflets

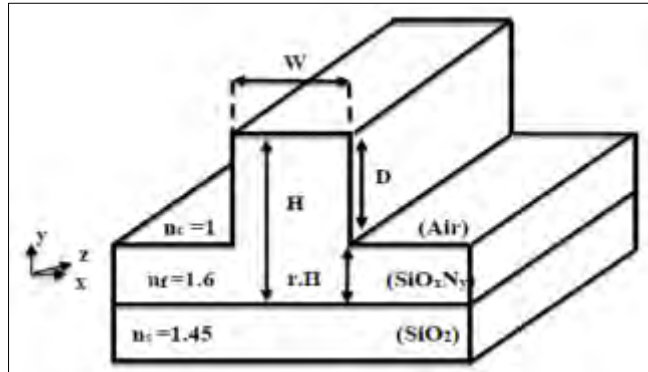
La variation de la stœchiométrie comporte la modification des propriétés électrique, mécaniques et optiques des films d'oxynitrures de silicium. Le dépôt de ces couches apporte des solutions très intéressantes dans plusieurs domaines d'applications physiques et technologiques, comme les couches d'anti-réflexion pour les piles solaires [9].

B) Guide d'onde

Le matériau SiOxNy peut utiliser pour guide la lumière (guide d'onde) dans les applications de la télécommunication, la figure (I.9) représente le diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices de réfraction. Pour guider la lumière il faut respecter des conditions [14].

- La différence entre les indices de réfraction des matériaux du film guidant.

- La couverture du substrat doit être suffisamment élevée et préserver les conditions de réflexion totale.



FigII.6 : Diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices [14]

Avec n_c : couche de couverture, n_f : couche guidante et n_s : couche de substrat.

II.5.2. Micro-électronique

L'oxynitride de silicium est un matériau très intéressant pour l'industrie microélectronique

a) Isolation métallique :

Ils sont utilisés comme isolant intermétallique

b) Fabrication des mémoires non volatiles :

Une mémoire non volatile est un composant électrique constitué d'un transistor MOS et d'une grille de stockage en polysilicium. Elle est séparée de la grille de commande par un diélectrique, constitué généralement d'une triple couche Oxyde / Niture / Oxyde en sa partie supérieur et par un oxyde tunnel à sa base [15].

c) Dispositifs MOS :

Le film mince de SiOxNy est un potentiel candidat pour remplacer de l'oxyde de silicium comme diélectrique de grille des transistors MOS et dans la réalisation de transistors à effet de champ FET.

Ce composant actif constitué d'un substrat semi-conducteur sur lequel est développée une fine couche d'oxyde de silicium (SiO_2) d'épaisseur. Et dans d'autre structure MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), d'où le nom transistor à effet de champ FET (Field Effect Transistor) le diélectrique de grille classique peut être remplacé par l'oxynitride de silicium (SiO_xN_y), et aussi remplacé par le nitrure de silicium (Si_3N_4). Une couche conductrice (métal ou polysilicium) est déposée sur l'oxyde de silicium pour former l'électrode de grille comme on peut le voir la figure (I.10) [2].

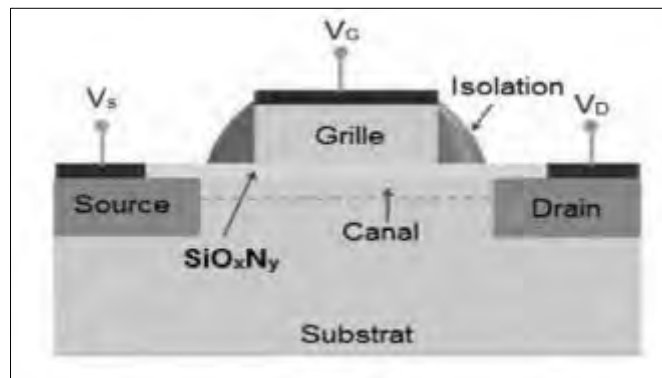


Fig.II.7 : Structure d'un transistor n-MOSFET [16].

II.5.3. Micro système électromécanique MEMS

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) est un microsystème qui combine l'utilisation des techniques électroniques, informatiques, chimiques, mécaniques, optiques. Et les dispositifs MEMS peuvent être fabriqués à partir du matériau d'oxynitrides de silicium SiO_xN_y , Et attrayant pour un large éventail d'applications MEMS.

II.6. Techniques d'élaboration des couches de SiO_xN_y

De nombreuses techniques de dépôt sont employées pour développer les couches minces. Les plus utilisées sont celles en phase vapeur qu'on peut classer dans deux grandes familles : les méthodes physiques dites PVD (Physical Vapor Deposition) à savoir la vaporisation thermique et la pulvérisation et les méthodes chimiques dites CVD (Chemical Vapor Deposition). On cite que pour chaque matériau de revêtement une technique de dépôt est appropriée. L'application d'un matériau est directement liée

à ses propriétés, elles-mêmes fortement dépendantes de la méthode d'élaboration, notamment dans le cas des couches minces.

II.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à déposer un matériau solide sous la forme d'une couche mince de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur sur un substrat, à partir de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. En CVD thermique le substrat est chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique (qui peut être une simple réaction de décomposition) et pour permettre une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée. Ces températures, de l'ordre de 800 à 1000°C, peuvent excéder les tolérances du substrat.

La réduction de l'énergie thermique nécessaire peut être obtenue en fournissant de l'énergie supplémentaire aux précurseurs pour qu'ils puissent amorcer leurs réactions en amont du substrat. C'est le cas où les réactions chimiques sont assistées par plasma (PECVD). Les plasmas froids, sources d'espèces très réactives, sont un bon moyen de fournir ce supplément d'énergie, pouvant augmenter les vitesses de dépôt tout en conservant les propriétés des films obtenues par CVD classique. Le principe de la PECVD consiste à dissocier les précurseurs par impacts électroniques. Les atomes et radicaux ainsi créés s'adsorbent et réagissent ensuite à la surface du substrat suivant les schémas réactionnels conventionnels. L'énergie thermique apportée malgré tout au substrat ne sert plus qu'à assurer une mobilité de surface suffisante aux espèces actives pour assurer la croissance du film. L'assistance de la CVD par un plasma offre la possibilité de :

- Déposer à une température nettement plus faible qu'en CVD thermique.
- Faire varier la composition dans un domaine plus large et de modifier sélectivement les propriétés des films en changeant les conditions de dépôt.
- Synthétiser de nouveaux matériaux ou des phases métastables comme le diamant (impossible en CVD thermique).

II.6.2. Dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma

II.6.2.1. Mécanisme du dépôt par plasma

Lorsqu'un matériau (substrat) est en contact avec un plasma froid contenant une ou plusieurs espèces condensables, un film se forme à sa surface. Par l'intermédiaire de réactions entre les espèces présentes dans le plasma et à la surface, les molécules de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. Plusieurs phénomènes interviennent dans la formation des dépôts comme :

L'adsorption à la surface par physisorption, la création de sites radicalaires en surface, la mobilité des espèces en surface, la passivation des radicaux par des atomes H et la Réticulation par liaisons entre deux radicaux.

Le dépôt est donc le siège d'une compétition entre différents phénomènes (création de radicaux et passivation) qui peut mener à des régimes de croissances distincts, variables selon les paramètres du plasma. Les plasmas proviennent souvent des décharges qui résultent d'un transfert d'énergie électrique au milieu gazeux afin de produire « l'amorçage » qui est caractérisé par une augmentation brutale de la conductivité du gaz, et d'assurer ensuite le maintien de l'ionisation des atomes et molécules qui se recombinent très rapidement (quelques μ s) dans le milieu et surtout sur les parois. Le matériau sur lequel le film doit être déposé (substrat) est mis en contact avec le plasma plusieurs paramètres peuvent alors être ajustés : le volume et la forme de l'enceinte, la puissance du champ électrique, sa fréquence, la nature et la quantité du (ou des) précurseur(s) injecté(s), la pression dans l'enceinte, la nature du substrat, sa température et sa position par rapport au plasma. La composition, la structure et par conséquent les propriétés du film formé par plasma dépendent du précurseur choisi mais surtout des conditions dans lesquelles le plasma est généré.

II.6.2.2. Dépôt de SiO_xN_y par plasma

Le dépôt de la couche mince d'oxynitrides de silicium par le procédé PECVD s'effectue dans un système à électrodes parallèles. Le principe de ce procédé est basé sur l'introduction dans la chambre du réacteur des gaz réactifs (SiH_4 , NH_3 , N_2O , N_2) après la stabilisation de la pression dans la chambre, il faut appliquer un champ électromagnétique entre l'électrode supérieur reliée à la source radio fréquence et l'électrode inférieure reliée à la masse pour ioniser le mélange des gaz réactifs et permettre la formation du plasma. L'ionisation des gaz réactifs se fait au départ à travers

la collision entre les électrons issus des champs magnétiques appliqués entre les électrodes et les molécules des gaz réactifs injectées dans la chambre du réacteur.

L'absorption des radicaux issus de plasma se fait alors à la surface du substrat posé sur l'électrode inférieure du réacteur qui est maintenue à basse température (entre 100° et 400° C) et les réactifs volatils issus de la décomposition des gaz réactifs dans le plasma sont évacués au moyen d'un système de pompage hors de la chambre.

II.6.3. Propriétés optiques de SiO_xN_y

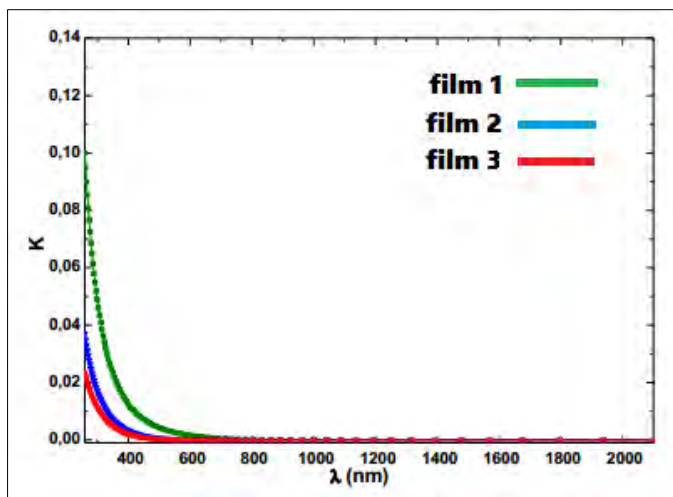
Dans la plupart des études effectuées sur les propriétés optiques et de passivation d'oxynitrures de silicium (SiO_xN_y), ceux-ci sont essentiellement destinés à une utilisation comme couche antireflet sur la face avant et comme couche de passivation sur la face arrière des cellules photovoltaïques. Le choix d'utiliser les oxynitrures de silicium comme couche antireflet est dicté par sa gamme d'indice de réfraction qui permet de compléter l'intervalle entre l'oxyde de silicium SiO_2 ($n(\text{SiO}_2) = 1,45$) et de nitrure de silicium Si_3N_4 ($n(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,9$ pour des dépôts riches en azote).

Le dépôt de SiO_xN_y et l'ajustement de son indice optique se fait de la même façon que celle de Si_3N_4 dans le réacteur PECVD en contrôlant le débit des gaz précurseurs, de ce fait, nous pouvons avoir des indices de réfraction plus élevés en augmentant le taux de silane dans les dépôts. L'absorption au niveau de ces matériaux est presque inexistante (très faible coefficient d'extinction), ce qui les rend adéquate pour une utilisation comme multicouches antireflet en combinaison avec le nitrure de silicium

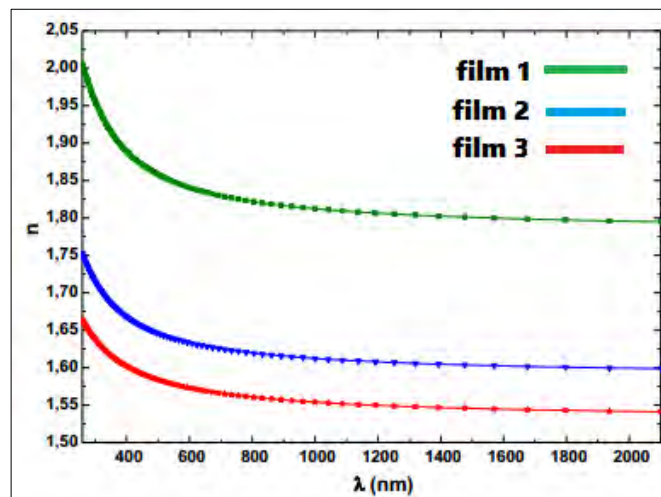
▪ Propriétés optiques de SiO_xN_y : n et k

Les courbes de dispersion des indices de réfraction, n , et des coefficients d'extinction, k , en fonction de la longueur d'onde sont présentées dans la figure II.6 pour différents couches pour montrer l'importance de la composition du film, trois compositions différentes ont été prises. Nous montrons sur les figures II.8-a) et II.8-b) les courbes des propriétés optiques de SiO_xN_y . On constate que k est négligeable dans les domaines du visible et IR (k entre 0,001-0.012 pour λ entre 400 - 600 nm et k est presque nul pour $\lambda > 600$ nm). Ces films sont transparents dans ces domaines. Les courbes de dispersion des indices de réfraction ont la même allure pour les différentes compositions des films, les indices sont variables en UV-V et quasi constants en IR. Globalement, on observe

un décalage de toute la courbe vers les indices les plus bas en augmentant la teneur en oxygène dans le film. Ainsi, pour caractériser les films, les valeurs à 623,08 nm (1,99 eV), où k est négligeable ont été prises.



a)



b)

FigII.8 : Courbes de dispersion a) du coefficient d'extinction et b) de l'indice de réfraction, des SiOxNy en fonction de la longueur d'onde.

Conclusion

Dans un premier temps une étude théorique des antireflets a été entreprise. Nous avons vu aussi que différentes approches existent pour former des dispositifs antireflets. Pour une application sur des modules photovoltaïques de a-Si, nous avons vu que ces dispositifs ont besoin d'abaisser la réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde et de rester efficace même avec une illumination oblique. De plus, les moyens de produire ces dispositifs doivent rester peu chers et facilement industrialisables. Pour tenir compte de l'ensemble de ces contraintes, nous proposons de déposer des structures AR à gradient d'indice de réfraction mais dont l'épaisseur doit rester limitée. De plus, pour aller vers un meilleur SAR, adapté aux cellules PV de a-Si, nous avons voulu que le matériau contienne du silicium afin de réduire les défauts à l'interface entre l'AR et l'absorbeur. Nous avons choisi les SiO_xN_y . En effet, les films de SiO_xN_y , d'une part peuvent avoir une variation d'indice de réfraction entre 1,46 et 2,02 (à 1,95 eV) en variant leurs concentrations en O et en N. D'autre part, ils ont la capacité à transmettre efficacement les photons de haute énergie du spectre solaire

Pour déposer ces matériaux, la technique de dépôt par plasma a été choisie. Grace à cette technique par plasma (PECVD) qui reste la technique privilégiée pour déposer ces couches dans la filière de fabrication des cellules en silicium cristallin.

CHAPITRE III :

Les couches Antireflets : Résultats et Discussions

Introduction

La couche antireflet (AR) est d'abord une électrode transparente : son rôle est de collecter des porteurs de charge. Il se trouve qu'elle a ensuite une grande importance pour la lumière en lui permettant de passer plus facilement d'un milieu d'indice faible (l'air, $n_{\text{air}} = 1$) à un milieu absorbant d'indice élevé (le silicium, $n_{\text{Si}} = 3,94$). Les couches AR utilisées en optique sont basées, généralement, sur un principe interférentiel. En utilisant un matériau d'indice et de dispersion bien choisis, et en contrôlant son épaisseur (de l'ordre du quart de longueur d'onde) on obtient un faible coefficient de réflexion. Ce système est utilisé pour les cellules solaires de première génération où la couche de l'absorbeur de Si est épaisse, de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Cependant, dans le cas de cellules solaires de deuxième génération à base de silicium en couches minces, où l'épaisseur de l'absorbeur est de l'ordre d'une dizaine de micromètres, le système antireflet (SAR) doit être plus sophistiqué pour atteindre une efficacité optimale. Le SAR est d'un grand intérêt surtout que des travaux de modélisation électromagnétique ont montré qu'un système efficace augmente jusqu'à 4% l'absorption du système photovoltaïque [1].

Dans l'objectif de réaliser un SAR à gradient d'indice de réfraction au cours de la croissance du film, avec une réflectivité minimale, nous présentons deux structures. La première avec des indices de réfractions moyens compris entre 1,45 et 1,83. La deuxième structure présente une gamme plus étendue d'indices de réfraction compris entre 1,2 et 3,74 permettant d'approcher les indices de l'air et du silicium et ainsi aller vers un SAR plus efficace. Les résultats de réflectivité des deux types de SAR seront alors discutés.

III.1 La modélisation électromagnétique

Le principe de fonctionnement des systèmes multicouches est basé sur les interférences multiples qu'une onde subit quand elle est réfléchiée par différentes interfaces [22]. Ceci permet à ces systèmes de présenter des propriétés optiques très différentes selon le type d'empilement [23].

Dans ce qui suit, nous allons décrire le formalisme permettant de calculer les propriétés optiques d'une structure donnée. Plus particulièrement, on s'intéresse à la

détermination du facteur de réflexion dans la gamme de longueur d'onde utile d'une cellule solaire en silicium, sous incidence normale et oblique. Ces calculs sont fondés sur la résolution des équations de Maxwell dans le cadre d'un formalisme matriciel. Ils peuvent être effectués par l'une des deux méthodes dont la différence se situe dans la description des champs [24] :

- La méthode ellipsométrique : elle exprime l'amplitude du champ réfléchi en fonction du champ incident, en distinguant la propagation à travers les interfaces et la propagation dans les couches (matrice interface et matrice propagation).

- La méthode des matrices caractéristiques : elle considère l'évolution des champs électromagnétiques E et H en fonction de leur position dans la structure. La propagation est appréhendée globalement dans la couche : elle est représentée par une seule matrice appelée matrice caractéristique. Le champ réfléchi est ensuite calculé à partir du champ global. Dans les calculs, cette méthode a été utilisée cette dernière méthode en raison de la simplicité des formules qu'elle propose. En outre, cette méthode est classique et fréquemment utilisée dans la littérature.

III.1.1 Établissement de l'équation de propagation à partir des équations de Maxwell

Hypothèses préalables

Supposons que le milieu soit linéaire, homogène et isotrope (L.H.I). Dans ce cas :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{III-1})$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{III-2})$$

Où $\mu = \mu_0 \mu_r$ désigne la perméabilité magnétique et $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité diélectrique.

Supposons également que ces deux coefficients et la densité de charge électrique ρ ne dépendent pas des variables spatiales (ni temporelles).

Formulation des relations

Exprimées à l'aide du champ électrique et du champ magnétique, les équations de Maxwell prennent alors la forme locale suivante :

$$\overrightarrow{rot} \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (III-3)$$

$$\mu \operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (III-4)$$

$$\overrightarrow{rot} \vec{H} = \vec{j} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (III-5)$$

$$\varepsilon \operatorname{div} \vec{E} = \rho \quad (III-6)$$

Équation relative au champ électrique E

Pour éliminer le champ magnétique $\vec{H}$ entre les relations (III-3) et (III-5), il s'agit d'appliquer le rotationnel à la première et de dériver la troisième par rapport au temps. A l'aide des hypothèses et grâce au théorème de Schwarz permettant de permuter les opérateurs différentiels spatiaux et temporels, il vient alors :

$$\overrightarrow{rot} \overrightarrow{rot} \vec{E} + \mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{j} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = 0 \quad (III-7)$$

L'identité des opérateurs vectoriels :

$$\overrightarrow{rot} \overrightarrow{rot} \vec{E} = \overrightarrow{grad} \operatorname{div} \vec{E} - \Delta \vec{E} \quad (III-8)$$

Conduit ensuite à la relation :

$$\Delta \vec{E} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \overrightarrow{grad} \operatorname{div} \vec{E} \quad (III-9)$$

Et la relation (III-6) implique finalement :

$$\Delta \vec{E} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \overrightarrow{grad} \rho \quad (III-10)$$

Équation relative au champ magnétique H

Par un traitement semblable, en appliquant le rotationnel à la relation (III-5) et en dérivant la première par rapport au temps, il vient

$$\Delta \vec{H} - \mu \varepsilon \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = -\text{rot } \vec{j} \quad (\text{III-11})$$

Application à divers milieux:

Dans les isolants ou dans le vide

La densité de courant est nulle et la densité de charge est constante. Ainsi :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III-12})$$

$$\Delta \vec{H} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{III-13})$$

Qui sont deux équations de d'Alembert dont les ondes se propagent à la vitesse v définie par :

$$\mu \varepsilon v^2 = 1. \quad (\text{III-14})$$

Dans le vide ($\mu = \mu_0$ et $\varepsilon = \varepsilon_0$), la vitesse de phase est celle de la lumière puisque

$$\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1. \quad (\text{III-15})$$

Le découplage entre champs magnétique et électrique dans ces deux dernières équations n'est qu'apparent : les deux champs restent en effet liés par les équations de Maxwell (relations (III-3) et (III-5) ci-dessus).

Dans les conducteurs ohmiques :

La loi d'Ohm est la relation phénoménologique liant la densité de courant au champ électrique : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, σ étant la conductivité électrique (qui est l'inverse de la résistivité).

En supposant que la densité de charge reste constante, les équations de propagation s'écrivent alors

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \sigma \mu \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (\text{III-16})$$

$$\Delta \vec{H} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} - \sigma \mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad (\text{III-17})$$

Où l'on désigne par E et H les champs électriques et magnétiques, et où ϵ_0 et μ_0 représentent la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide. Les relations à venir sont exprimées en fonction du champ électrique, dont l'équation d'onde (solution générale des équations de Maxwell) suivante :

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (III.18)$$

Qui admet comme solutions des ondes planes de la forme :

$$E(r, t) = E e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (III.19)$$

De longueur d'onde dans le vide $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$, de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, et dont le vecteur d'onde k dirigé suivant la direction de propagation est défini de telle sorte que (E, H, k) soit un trièdre direct, k est lié à ω par la relation :

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad (III.20)$$

$$\text{Où } n^2 = \epsilon_r \quad c^2 = \frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}$$

Les ondes planes revêtent une importance particulière dans la mesure où elles constituent une base commode sur laquelle peut être développée toute onde électromagnétique. En outre, les équations qui régissent leur comportement à l'interface de deux milieux sont simples et peuvent être résolues rigoureusement.

III.2. Description du modèle proposé pour les systèmes multicouches :

Pour la détermination du comportement optique d'un système multicouche, la théorie optique des milieux stratifiés est utilisée, et considère que la structure étudiée est composée d'un empilement de couches homogènes, isotropes à face planes et parallèles (**figure III.1**) chaque couche homogène est paramétrée par un indice de réfraction et une épaisseur [27].

Dans cette description, on indiquera par (k) , la $k^{\text{ième}}$ couche à partir de la surface. Le substrat est considéré comme un milieu semi-infini dont l'indice est connu et noté

$$\tilde{n}_s$$

Dans ces conditions, deux paramètres sont suffisants pour définir les propriétés optiques d'une couche : son indice complexe de réfraction $\tilde{n}_k$ et son épaisseur e_k .

Quand les matériaux sont dispersifs et absorbants, $\tilde{n}_k$ dépend de la longueur d'onde λ . Cette dépendance devra être prise en compte dans le calcul des propriétés optiques de la structure multicouche.

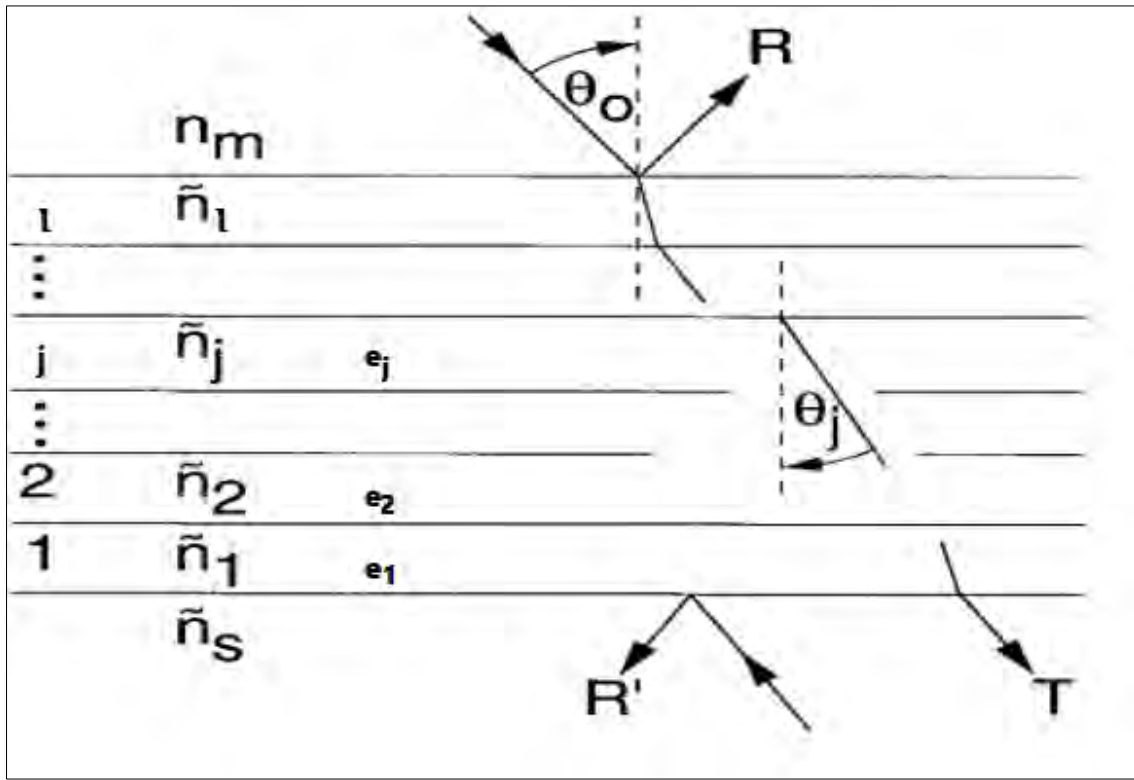


Figure III.1. Empilement de k couches utilisées comme revêtement anti réfléchissant

De tels systèmes sont caractérisés par leur facteur de réflexion $R(\lambda)$, leur facteur de transmission $T(\lambda)$ et leur facteur d'absorption $A(\lambda)$. Ces facteurs font intervenir des rapports d'énergie et vont dépendre de la longueur d'onde de la lumière incidente sur la structure. La lumière incidente est représentée par une onde plane électromagnétique caractérisée par le champ électrique de l'équation (I.7) où le champ physique est constitué par sa partie réelle soit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III-21})$$

avec $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_0 \vec{e}_z$ où :

- ω est la pulsation de l'onde;
- λ est la longueur d'onde dans le vide;
- $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans le milieu ambiant;
- $\vec{e}_z$ est le vecteur unitaire dans la direction de propagation (ici l'axe z);
- $\vec{E}_0$ est un vecteur perpendiculaire à la direction de propagation;
- $\tilde{n}_0$ est l'indice du milieu ambiant.

L'axe de propagation est défini par l'axe z. L'origine des coordonnées, $z = 0$, est à la surface de la structure. Chaque interface entre la couche k et k+1 est repérée par l'abscisse z_k .

III.2.1. Calcul des propriétés optiques des milieux stratifiés

A la surface d'une structure stratifiée, la lumière réfléchie est le résultat de l'interférence entre toutes les ondes réfléchies à chaque interface de la structure. La méthode de calcul est fondée sur la théorie de la propagation dans les milieux stratifiés [28]. Elle exprime le champ électrique E et le champ magnétique H à la surface de la structure ($z = 0$) en fonction des champs E et H à l'interface structure/substrat ($z = z_N$). Dans le cas d'une onde se propageant dans un milieu diélectrique d'indice δ_1 . La résolution des équations de Maxwell montre que les relations entre les champs à la cote $z = 0$ et les champs à la cote z_1 peut être représentée par l'écriture matricielle :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ ZH(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & -\frac{\sin \delta}{p} \\ -p \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z) \\ Z_0 H(z) \end{bmatrix} \quad (\text{III.22})$$

Où Z_0 est l'impédance du vide :

$$Z_0^2 = \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \quad (\text{III.23})$$

δ est le déphasage de l'onde dû à la traversée de la couche.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_1 z_1 \cos \theta \quad (III.24)$$

p est l'admittance optique, si le champ électrique est dans le plan d'incidence (polarisation TE)

$$p = \tilde{n} \cos \theta \quad (III.25)$$

Lorsqu'il est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation TM), cette polarisation est égale à :

$$P = \frac{\tilde{n}}{\cos \theta} \quad (III.26)$$

La matrice (2x2) de l'équation (III.21) est appelée matrice caractéristique du milieu, $M(z)$:

$$[M(z)] = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{-\sin \delta}{p} \\ -p \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (III.27)$$

Dans le cas de deux milieux diélectriques adjacents s'étendant respectivement de $z = 0$ à $z = z_1$, et de $z = z_1$ à $z = z_2$, d'indice $\tilde{n}_1$ et $\tilde{n}_2$, les relations entre les champs sont données par :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = [M(z_1)] \begin{bmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{bmatrix} \quad (III.28)$$

Et

$$\begin{bmatrix} E(z_1) \\ Z_0 H(z_1) \end{bmatrix} = [M(z_2 - z_1)] \begin{bmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{bmatrix} \quad (III.29)$$

Les champs E et H sont tangents aux interfaces et donc continus lors de la traversée des interfaces. Il est alors possible d'écrire la relation entre les champs sous la forme :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = M(z_1) M(z_1 - z_2) \begin{bmatrix} E(z_2) \\ Z_0 H(z_2) \end{bmatrix} \quad (III.30)$$

En ce qui concerne, la structure définie par la **figure III.1**. Chaque couche peut être représentée par une matrice M_k (e_k) et la relation entre les champs à la surface de la structure ($z = 0$) et à l'interface structure/ substrat est la suivante :

$$\begin{bmatrix} E(0) \\ Z_0 H(0) \end{bmatrix} = \prod_{k=1}^N \begin{bmatrix} \cos \delta_k & \frac{-\sin \delta_k}{P} \\ -P \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_N) \\ Z_0 H(z_N) \end{bmatrix} \quad (III.31)$$

Avec :

$$\delta_k = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_k e_k \cos \theta_k \quad (III.32)$$

Tel que θ_k et θ_0 sont liés par la loi de Snell-Descartes : $\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_k \sin \phi_k$

$$\begin{cases} p_k = \tilde{n}_k \cos \theta_k \\ p_k = \frac{\tilde{n}_k}{\cos \theta_k} \end{cases} \quad \text{Polarisation TM} \quad (III.33)$$

L'équation (III.30) permet de calculer le facteur de réflexion de l'empilement. Le calcul fait intervenir le rapport des amplitudes du champ incident sur le champ réfléchi. Chaque champ $E(z_k)$ et $H(z_k)$ peut être interprété comme la superposition dans le $k^{\text{ième}}$ milieu d'un champ incident noté E_k^+ et d'un champ réfléchi noté E_k^- . En rappelant que, d'après les équations de Maxwell :

$$\vec{H} = \frac{p}{z_0} \vec{e}_z \wedge \vec{E} \quad (III.34)$$

Et en appliquant les conditions de continuités des champs tangents aux interfaces, on obtient :

$$\begin{cases} E_k^+ + E_k^- = E(z_k) \\ E_k^+ - E_k^- = \frac{z_0}{p} H(z_k) \end{cases} \quad (III.35)$$

L'équation (III.34) peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} E_k^- \\ E_k^+ \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-1}{p_k} \\ 1 & \frac{1}{p_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_k) \\ Z_0 H(z_k) \end{bmatrix} \quad (III.36)$$

A la surface ($z = 0$) le champ incident et le champ réfléchi vérifient la relation (III.35)

$$\begin{bmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \frac{-1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_0) \\ Z_0 H(z_0) \end{bmatrix} \quad (III.37)$$

Le coefficient de réflexion en amplitude est défini par le rapport du champ réfléchi sur le champ incident :

$$r = \frac{E_k^-}{E_k^+} \quad (III.38)$$

Ce champ peut être calculé en combinant les équations (III.30) et (III.36) :

$$\begin{bmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{pmatrix} \prod_{k=1}^N \begin{bmatrix} \cos \delta_k & \frac{-\sin \delta_k}{p} \\ -p \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_N) \\ Z_0 H(z_N) \end{bmatrix} \quad (III.39)$$

Or, d'après l'équation (III.31), H est relié à E dans le substrat ($z = z_N$) par :

$$Z_0 H(z_N) = P_s E(z_N)$$

L'équation (III.37) devient alors :

$$\begin{bmatrix} E_0^- \\ E_0^+ \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{p_0} \\ 1 & \frac{1}{p_0} \end{pmatrix} \prod_{k=1}^N \begin{bmatrix} \cos \delta_k & \frac{-\sin \delta_k}{p} \\ -p \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E(z_N) \\ p_s E(z_N) \end{bmatrix} \quad (III.40)$$

Le rapport des champs E_0^- et E_0^+ de l'équation (III.39) permet de calculer aisément r le coefficient de réflexion en amplitude. Le facteur de réflexion polarisée se calcule directement par la relation :

$$R = r \times r^* \quad (III.41)$$

R est différent pour la polarisation TE et TM, respectivement, sous incidence oblique. Dans le cas d'une lumière non polarisée, le facteur de réflexion total R est donc à moitié dû à la polarisation TE et à moitié dû à la polarisation TM.

III.2 .2. Milieu inhomogène

Approximation des milieux effectifs de Bruggeman (AMEB)

Introduction

Pour modéliser optiquement une couche, il suffit de connaître son indice et son épaisseur, il existe des ouvrages de références dans lequel sont répertoriés les indices

d'un grand nombre de matériaux. Cependant, les données fournies correspondent à des matériaux homogènes pris comme référence [28]. Si le milieu étudié est un mélange de plusieurs matériaux ou si, à cause de la méthode de dépôt, sa densité est différente de celle du matériau de référence, il est possible de calculer son indice à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA : Effectif Médium Approximation) [24, 27,29]. Il existe en outre plusieurs méthodes d'approximation des milieux effectifs, nous citons en particulier : la Méthode de Bruggeman, la méthode de Cauchy et la méthode de Looyenga [30].

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (AMEB) est communément utilisée pour la détermination des indices optiques des films inhomogènes [28, 31]. L'AMEB suppose que le matériau est microscopiquement hétérogène mais macroscopiquement homogène, formé par un mélange aléatoire de phases séparées [26]. En plus, les phases doivent être assez larges ($\geq 10\text{-}20 \text{ \AA}$) pour qu'elles préservent leurs indices de réfraction individuels, mais en même temps, petite ($\leq 0.1\text{-}0.2\lambda$) par rapport à la longueur d'onde de la lumière [32]. Les compositions relatives (fractions volumiques) des différentes phases sont évidemment les paramètres qui décrivent un tel matériau. L'approximation du milieu effectif s'écrit [24] :

$$\sum_{n=1}^L f_n \frac{\varepsilon_n - \varepsilon}{\varepsilon_n + 2\varepsilon} \quad \sum_{n=1}^L f_n = 1 \quad (III.42)$$

ε est la fonction diélectrique du milieu, f_n et ε_n sont la fraction volumique et la fonction diélectrique du nième matériau respectivement. Ainsi, les paramètres de l'EMA sont les fractions volumiques des matériaux constituant le mélange.

Dans le cas de deux composants, l'indice de réfraction du mélange δ_k peut être exprimé par :

$$f_A \frac{\tilde{n}_A^2 - \tilde{n}_k^2}{\tilde{n}_A^2 + 2\tilde{n}_k^2} + f_B \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_k^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_k^2} = 0 \quad f_A + f_B = 1 \quad (III.43)$$

Où f_A et f_B sont les fractions volumiques des composants A et B respectivement, $\tilde{n}_A$ et $\tilde{n}_B$ sont leurs indices de réfraction.

La BEMA a été déjà utilisée avec succès pour la détermination de la loi de dispersion des oxynitrides de silicium dans la gamme du visible et le proche infrarouge par plusieurs auteurs [33-35]. En ce qui concerne les mélanges TiO₂-SiO₂, l'équipe de Rivory [36,37] avait déjà essayé d'étudier les propriétés optiques de ces mélanges déposés par coévaporation. Mahdjoub et al ont aussi appliqué cette approximation de manière rigoureuse sur les mêmes mélanges (TiO₂/SiO₂) déposés par PECVD –ECR [31]. Elle est aussi appliquée avec succès sur le silicium poreux par plusieurs auteurs, on cite en particuliers les travaux de l'équipe de Lévy-Clément qui avait caractérisé les revêtements antireflets à base de silicium poreux par ellipsométrie spectroscopique en développant des modèles qui peuvent donner, d'une part un sens physique aux paramètres d'ajustement et d'autre part, minimisent l'erreur d'ajustement (χ^2 a moins de 0,01) [38]

Les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude sont donnés par les éléments de la matrice soit :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad ; \quad t = \frac{1}{M_{22}} \quad (III.44)$$

Les coefficients en intensité sont :

$$R = r \cdot r^* \quad T = t \cdot t^* \quad (III.45)$$

Le SAR est alors optiquement optimisé la fonction de mérite à minimiser est la réflectivité du système, calculée en incidence normale et moyennée sur la gamme de longueurs d'onde [300 - 750] nm pour des indices de réfraction compris entre $n_{\min}$ et $n_{\max}$. Les performances des structures sont ensuite évaluées pour un angle d'incidence allant de 0° à 80°. Pour nos SAR d'oxynitrides de Si sur un substrat de Si (amorphe) représentant l'absorbeur d'une cellule solaire, l'épaisseur totale des couches AR ne doit pas dépasser les 200 nm. Nous signalons que les propriétés optiques de l'absorbeur, sur la gamme des longueurs d'onde considérées, sont prises en considération dans les calculs. Quant aux indices de réfraction des couches, i , ils sont choisis pour la longueur d'onde de 623 nm, du fait que nous considérons négligeables les dispersions optiques des SiO_xN_y dans le domaine du visible.

III.3. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,45 < n < 1,83$

III.3.1. Structure optimisée

Les SAR sont, souvent, soit une monocouche avec une épaisseur assez large [5] soit un empilement de plusieurs couches ayant une large bande antireflet [6,7]. Cependant, ce dernier système a également l'inconvénient d'entraîner une large épaisseur de revêtement qui pourrait nécessiter un long temps de dépôt et entraîner des contraintes mécaniques et des troubles d'uniformité [8,9]... On se propose ici des SAR à gradient d'indices de réfraction et ayant une épaisseur qui ne dépasse pas les 200 nm. Ces systèmes sont particulièrement convenables pour les cellules solaires à base de couches minces de a-Si où le SAR à gradient d'indices ne doit pas être épais.

On étudie d'abord un SAR à gradient d'indice de réfraction pour des indices compris entre 1,45 et 1,83. Pour cette structure, le gradient ne relie pas directement l'indice de l'air à celui du silicium. Cette approche, en général, nous permet de réaliser des revêtements de couches antireflets présentant des nano-gradients à variation spatiale de sub-longueur d'onde.

Dans notre cas, le a-Si joue donc le rôle de l'absorbeur. Le gradient linéaire, est décrit par une fonction échelon (ou à marche d'escalier) qui consiste en un empilement de i -couches, d'épaisseurs égales, h , et d'indices, n_q . Le SAR est optiquement optimisé selon le nombre de couches, i , et l'épaisseur, h , en comparant la réflectivité du système moyennée sur les λ entre 300 et 750 nm.

La figure III.2 montre le résultat d'optimisation d'un tricouche en fonction des épaisseurs des couches

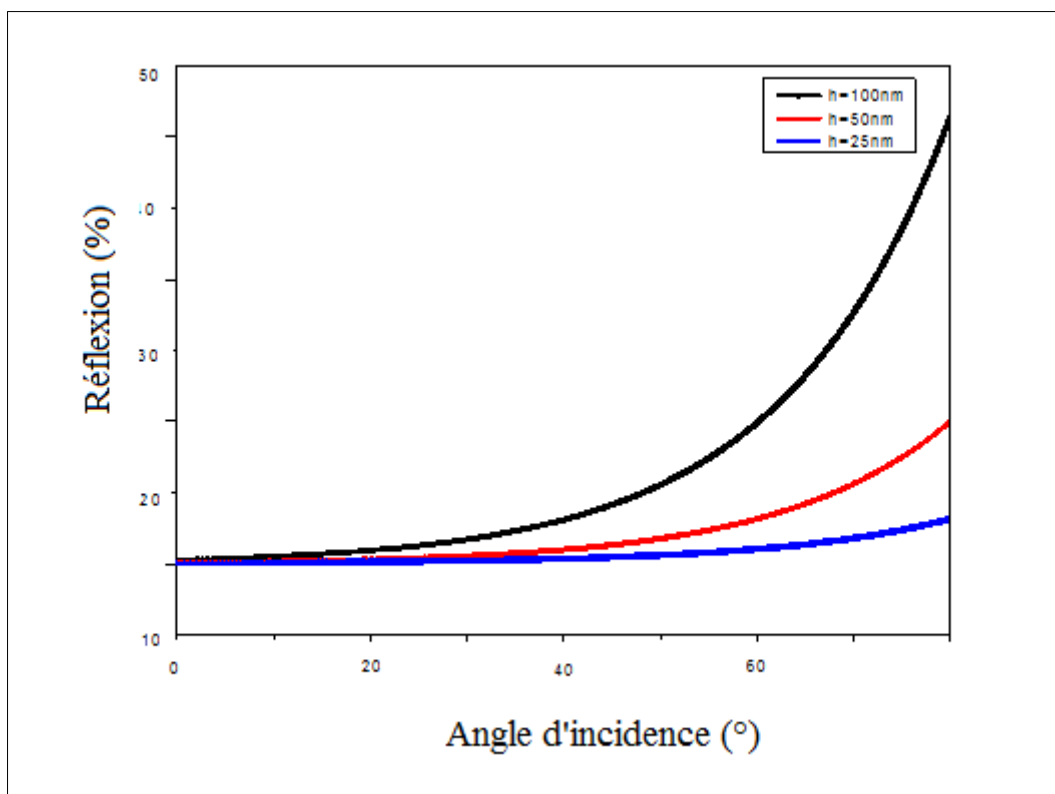


Figure III.2. Résultats d'optimisation d'un SAR tricouche pour différentes épaisseurs des couches, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$ nm.

Le revêtement AR est optimisé pour différents nombres de couches. Nous avons vu que la structure optimale correspond à un empilement de 3 couches. Dans la Figure III.2 on montre le résultat d'optimisation pour une tricouche en fonction de l'épaisseur de chaque couche. La réflectivité la plus basse, soit de 18 % pour un angle incident jusqu'à 45° , correspond à une tricouche avec une épaisseur totale de 75 nm, soit 25 nm par couche. La fonction d'indices de réfraction prend les valeurs suivantes [1,53 ; 1,66 ; 1,80] en allant de l'interface air-SAR à l'interface Si-SAR, comme le montre la Figure III.3.

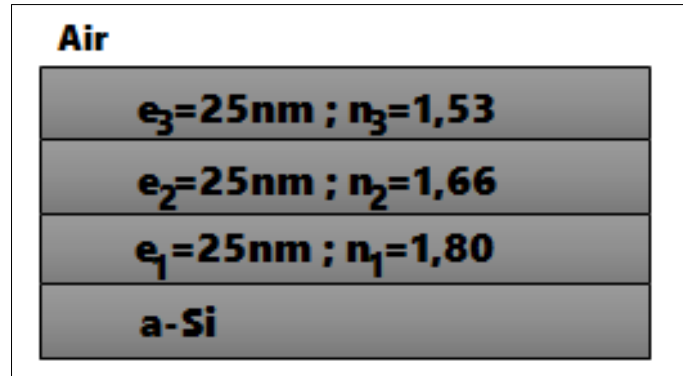


Figure III.3. Le tricouche du SAR optimisé

III.3.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité théorique

Depuis que Lord Rayleigh a proposé théoriquement les revêtements AR avec des profils à gradient d'indices [6], plusieurs approches de fabrication des SAR à gradient d'indices de réfraction ont été étudiées pour couvrir une large bande de propriétés AR sur une large gamme de longueurs d'onde. Très récemment, il y a eu plusieurs efforts de recherche sur les systèmes à gradient d'indices de réfraction (SGIR) [5,7–10]. Parmi lesquels nous citons la variation continue de la porosité et l'indice de réfraction effectif de nanostructures biomimétiques, ils sont obtenus par la gravure plasma ou par la gravure chimique assistée par un métal, tout comme par des réseaux de nano-tiges. Nous citons également les « SGIR échelons ou à marche d'escalier » qui présentent une approche alternative [11–14].

Pour nos structures de revêtement, le SAR à gradient d'indices de réfraction à échelons, est déposé sur un substrat de Si, poli des deux faces. On a essayé de se rapprocher le maximum possible de la structure optimisée, la Figure III.4 montre les indices et épaisseurs des couches antireflets que nous avons ciblés (b) et qui sont très proches de ceux du modèle (a). Ensuite, la structure réalisée est caractérisée par des mesures de réflectivité en incidence normale. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure III.5 où la réflectivité du tricouche est comparée avec celle de la première couche (du tricouche) avec $n = 1,8$ et ainsi que celle d'un substrat de Si (poli des deux faces), en fonction de la longueur d'onde.

a)	b)
Air	Air
25nm ; $n_3=1,53$	25nm ; $n_3= 1,53$
25nm ; $n_2=1,66$	25nm ; $n_2=1,66$
25nm ; $n_1=1,80$	25nm ; $n_1=1,80$
a-Si	Substrat de Si

Figure III.4. (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé

On observe clairement que la monocouche a permis une diminution de la réflectivité du Si d'un tiers. Comme déjà prévu avec les résultats de la modélisation, les valeurs de réflectivité les plus basses sont atteintes avec la tricouche : soit 15,5 % moyennée sur 300 - 750 nm, et encore une valeur plus basse de réflectivité de 8,1 % moyennée sur l'intervalle de longueurs d'onde 400-750 nm. Les résultats comparables avec la littérature pour la même gamme d'indices de réfraction sont montrés sur la figure ci-dessous [15].

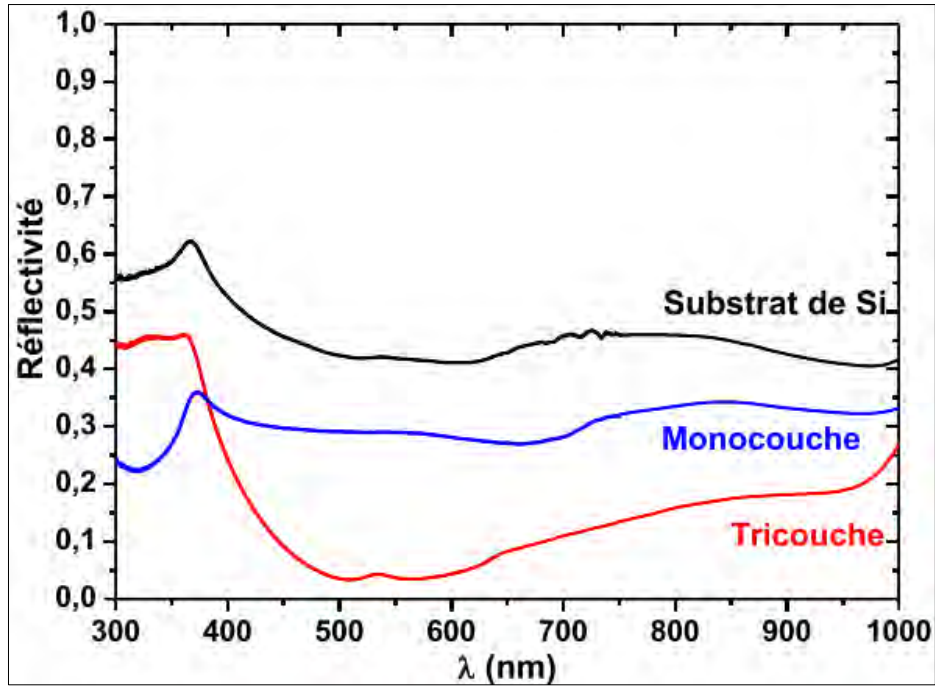


Figure III.5. Les réflectivités théoriques en incidence normale, d'un substrat de Si, de la première couche de la tricouche et de la tricouche optimisée, en fonction de la longueur d'onde.

III.3.3. Discussions des résultats

Il est important de rappeler que cette structure AR optimisée pour des indices de réfraction compris entre 1,45 et 1,83 permet essentiellement de montrer la validité de notre approche reposant sur la modélisation théorique. De plus, en pilotant les paramètres de pulse, nous arrivons à contrôler les propriétés optiques dont l'indice de réfraction et ainsi se rapprocher le plus possible de la structure optimisée.

Du point de vue coût de fabrication, ce procédé est très attractif, du fait que nous utilisons une seule cible comparée aux multicouches composées de différents matériaux et obtenus en pulvérisant plusieurs cibles. Quantitativement, l'efficacité de cette structure est équivalente à une couche quart d'onde dont les propriétés AR sont gouvernées par l'effet interférentiel et non par un effet de gradient. Pour atteindre un SAR plus performant de réflectivité plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction afin d'approcher de celui du Si de 3,94 et celui de l'air de 1. Les résultats d'optimisation du SAR avec cette nouvelle gamme d'indices ainsi que les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans la partie suivante.

III.4. Résultats de l'optimisation des SAR pour $1,2 < n < 3,74$

III.4.1. Structure optimisée

Pour trouver la structure optimisée, nous avons tout d'abord utilisé le modèle de couches antireflets ci-dessous en variant à chaque fois un paramètre : le nombre de couches, l'épaisseur totale ainsi que l'épaisseur de chaque couche. Pour un empilement de quatre couches avec une épaisseur de chaque couche inférieur à 100 nm et une variation d'indice décroissante du substrat à l'air. Le meilleur résultat obtenu correspond à $e_1 = 31,22$ nm ; $e_2 = 47,86$ nm ; $e_3 = 46,85$ nm et $e_4 = 70,5$ nm avec des indices respectifs $n_1 = 3,48$; $n_2 = 2,30$; $n_3 = 1,56$ et $n_4 = 1,22$ ($R = 5,1$ % moyennée sur les longueurs d'onde entre 300 et 750 nm), comme le montre la figure III.5 où l'architecture de la structure AR optimisée, avec les épaisseurs et les indices des couches (à 623nm), est insérée.

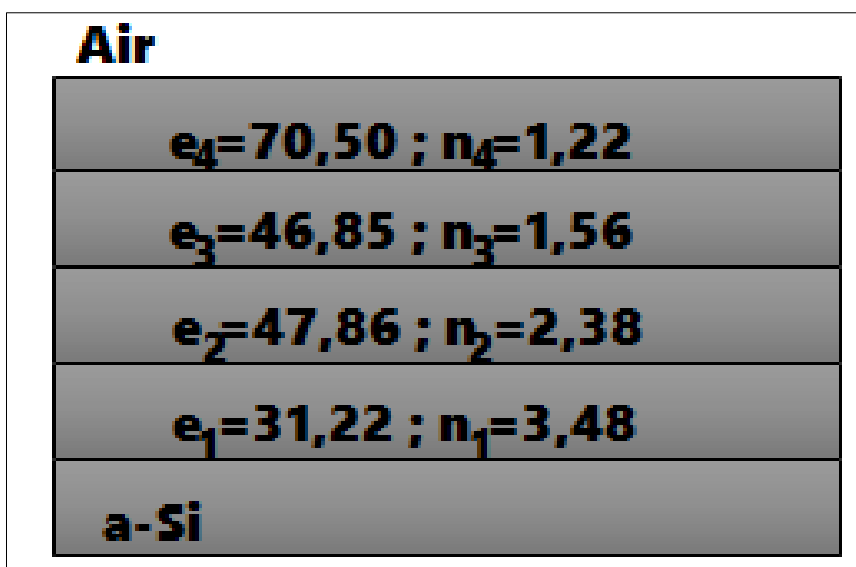


Figure III.6 : Système antireflet (SAR) quadricouche optimisé

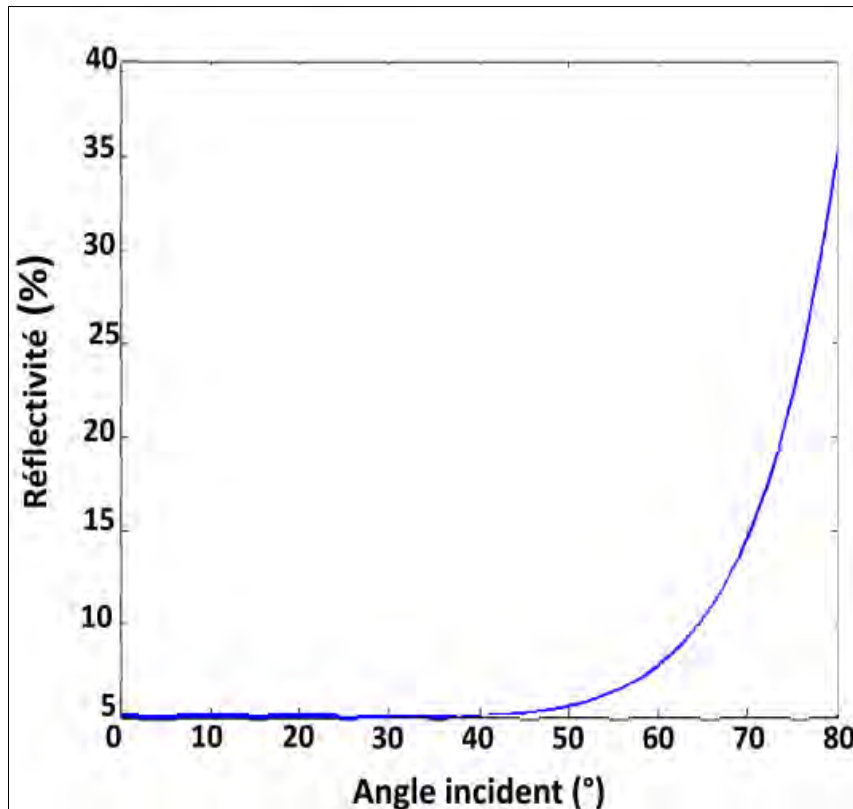


Figure III.7. La réflectivité du SAR quadricouche optimisé avec une épaisseur de chaque couche inférieure à 100 nm et une variation d'indice décroissante en allant du substrat à l'air, en fonction de l'angle d'incidence, la réflectivité est moyennée pour $300 < \lambda < 750$ nm.

III.4.2. La structure réalisée et les résultats de la réflectivité théorique

Idéalement, la variation spatiale de n est continue de l'indice le plus bas à l'indice

optique le plus élevé des matériaux ciblés. Cependant, cette stratégie impose souvent des

contraintes de procédés importantes. Pour notre cas, dans l'objectif d'aller vers un SAR le plus efficace possible, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté augmenter les indices et se rapprocher de celui du Si à 3,88 et de l'autre côté baisser l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1.

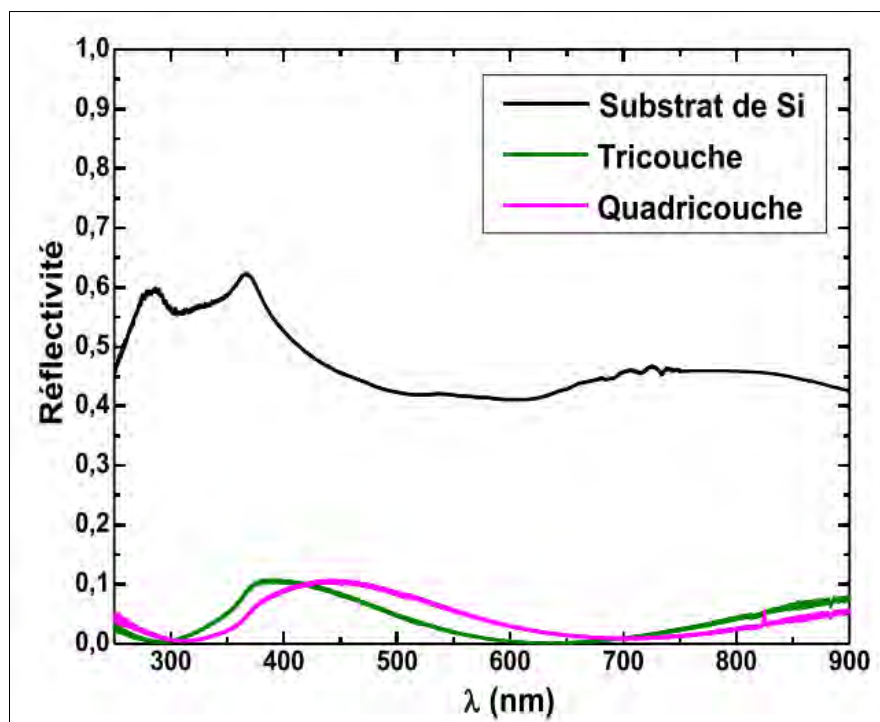
De là nous avons fait le choix de réaliser un quadricouche avec un indice de la dernière couche, en contact avec l'air, de 1,4. Les calculs de modélisation ont montré qu'avec cet

indice nous arrivons également à baisser la réflectivité par rapport à celle d'un système constitué uniquement avec les 3 premières couches du quadricouche optimisé.

a) Air	b) Air
$e_4=70,50\text{nm} ; n_4=1,22$	$e_4=70\text{nm} ; n_4=1,40$
$e_3=46,85\text{nm} ; n_3=1,56$	$e_3=42\text{nm} ; n_3=1,58$
$e_2=47,86\text{nm} ; n_2=2,38$	$e_2=50\text{nm} ; n_2=2,25$
$e_1=31,22\text{nm} ; n_1=3,48$	$e_1=30\text{nm} ; n_1=3,28$
a-Si	Sustrat de Si

Figure III.8. (a) SAR optimisé et (b) SAR déposé, du quadricouche.

Les réflectivités expérimentales du quadricouche déposé et du système avec les 3 premières couches du quadricouche (un tricouche) sont mesurées et présentées dans la Figure III.8.



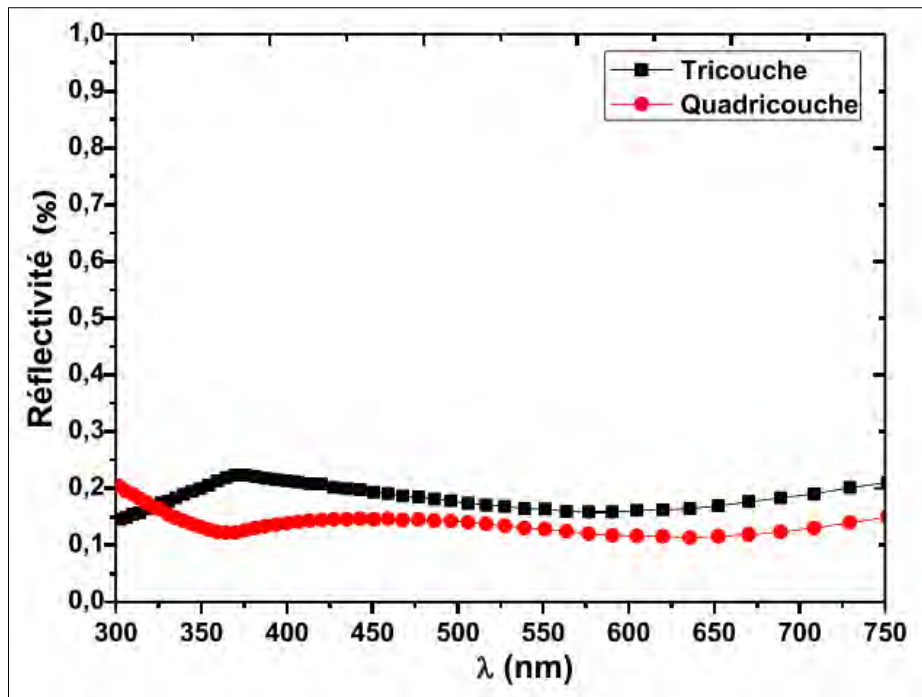
FigIII. 9. Les réflectivités théorique, mesurées en incidence normale, d'un substrat de Si, du tricouche et du quadricouche, entre 220 et 900 nm.

Cette figure montre clairement que ces structures à gradient d'indices permettent de baisser considérablement la réflectivité pratiquement sur toute la gamme de mesures. Pour $220 < \lambda < 900$ nm, la réflectivité du tricouche est entre 0 % et 11,7 % alors que celle du quadricouche (avec la couche d'oxyde en plus) est entre 0 % et 10,59 %. La réflectivité moyennée, $\langle R \rangle$, sur 3 gammes différentes de longueurs d'onde est présenté dans le tableau suivant :

Tableau III.1. La réflectivité du tricouche et du quadricouche moyennée sur 3 intervalles de longueurs d'onde.

Intervalle de λ	$\langle R \rangle$ du tricouche (%)	$\langle R \rangle$ du quadricouche (%)
220 $< \lambda < 900$ nm	4,31	4,10
300 $< \lambda < 750$ nm	4,09	4,58
400 $< \lambda < 900$ nm	4,71	4,38

En moyenne, la réflectivité des deux SAR pour les différentes gammes de longueurs d'onde n'a pas dépassé 5%. Généralement, nous observons que les réflectivités du tricouche et du quadricouche sont très proches. Et si on considère la zone d'efficacité des cellules PV, c'est-à-dire pour une gamme allant d'environ 400 nm à 900 nm, où l'efficacité est supérieure à 80 %, la réflectivité du quadricouche est de 4,38 % avec la couche d'oxyde qui est absente dans le tricouche dont la réflectivité est de 4,71 %. Ces valeurs de réflectivité sont même plus basses que celle reportées dans la bibliographie pour les mêmes intervalles de longueurs d'onde [14], ce qui signifie que la quantité importante de lumière peut traverser le long du SAR et ainsi pourra être absorbée par le substrat.



FigIII.10. La réflectivité pour $\theta = 0$ du tricouche et du quadricouche en fonction de la longueur d'onde.

Dans la Figure III.9, nous observons que la réflectivité du tricouche varie entre 15,8 % et 22,3 % alors que celle du quadricouche est plus basse et varie entre 12,2 % et 20,3 %. En moyennant la réflectivité sur la même gamme de longueurs d'onde, la réflectivité moyenne du tricouche est de 19,05 % alors que celle du quadricouche est largement

plus basse et est de 14,08 % .Au-delà, nos résultats théoriques, ont montré que la réflectivité ne dépasse pas les 20 % pour le quadricouche avec une réflectivité moyenne de 14,08 %. Comparée à la réflectivité moyenne du tricouche de 19,05 %, nous constatons plus clairement l'effet de la dernière couche d'oxyde pour baisser davantage la réflectivité est un peu moins important pour l'incidence normale. Ces résultats encourageants sont obtenus avec une dernière couche qui n'est pas assez optimisée, nous pensons que si cette couche avait un indice plus bas, la réflectivité serait encore plus basse.

III.5. Discussions

Pour cette large gamme d'indices de réfraction et avec une architecture proche de celle optimisée nous avons réussi à réaliser un SAR avec une réflectivité moyenne autour de 4,5 % en incidence normale, et on a aussi obtenu la meilleure structure AR à gradient d'indices de réfraction. Les résultats de la modélisation de la structure optimisée et les mesures théoriques ont montré que la réflectivité moyenne est de 14 % pour le quadricouche. Une réflectivité qui reste assez basse.

Par rapport au premier SAR optimisé pour les indices de réfraction moyens, ce système est clairement plus performant. Pour le premier, l'effet AR est expliqué par le phénomène interférentiel alors que pour ce dernier système, l'effet du gradient s'ajoute à l'effet interférentiel pour atteindre une réflectivité plus basse. Le silicium amorphe (a-Si) est un matériau photovoltaïque prometteur, abondant, non toxique. Il dispose d'une technologie de traitement bien développée permettant de réaliser des structures de couches minces à coût contrôlé ainsi que des dispositifs flexibles [14,16]. Cependant, la profondeur d'absorption efficace du a-Si est seulement autour de 1 μm , ce qui signifie 2 ordres de grandeur plus mince que le Si cristallin [14]. D'un autre côté, les porteurs minoritaires dans le a-Si ont une très courte longueur de diffusion des porteurs d'environ 300 nm ou moins [16]. Par conséquent, une gestion efficace de la lumière est essentielle pour le rendement photovoltaïque des cellules solaire de a-Si en couches minces.

La première structure AR optimisée est un tricouche pour des indices de réfraction moyens, entre 1,45 et 1,83. Les valeurs de réflectivité les plus basses sont alors atteintes avec 15,5 % moyennée sur 300-750 nm, et encore une valeur plus basse de réflectivité de 8,1 % moyennée sur 400-750 nm.

Ensuite, pour atteindre un SAR plus performant dont la réflectivité est plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté augmenter les indices et se rapprocher de celui du Si à 3,88 et de l'autre côté baisser l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1. La structure optimisée pour des indices de réfraction entre 1,2 et 3,74 est un quadricouche avec une réflectivité moyenne de 5,1 %, les mesures expérimentales de la réflectivité en incidence normale ont montré une réflectivité qui ne dépasse pas les 5 % et est même de 4,38 % entre 400 et 900 nm où l'efficacité des cellules PV est optimale. Cette structure AR contient une couche à indice de réfraction proche de celui du Si et comme son coefficient d'extinction, K , n'est pas nul, nous pouvons considérer que le SGIR joue à la fois le rôle du SAR et de l'absorbeur pour les cellules solaires de a-Si en couches minces.

Du point de vue efficacité du SAR, la deuxième structure est nettement plus efficace.

En effet avec une gamme d'indices plus large, nous avons réussi à réaliser un vrai système à gradient d'indice de réfraction dont son effet apparaît clairement pour baisser davantage la réflectivité, comparé au premier système qui pourrait être assimilé à un système quart d'onde où seul le phénomène interférentiel intervient pour apporter les propriétés AR.

Conclusion

Pour la réalisation des SAR, nous avons essayé de nous rapprocher le plus possible des conditions optimisées (indices et épaisseurs), surtout en absence de système de rotation pour le dépôt de films d'oxydes plus poreux et ainsi atteindre les indices les plus bas possibles. Sachant qu'il y a eu plusieurs études qui ont montré la possibilité d'ajuster la porosité des films avec des dépôts en angle oblique et ainsi contrôler davantage la variation des indices de réfraction [14, 18, 19]. Le quadricouche AR est optimisé pour augmenter l'absorption des cellules solaires de a-Si en couches minces jusqu'à 4 %. Dans la littérature où un système un peu moins performant que le nôtre est intégré dans un dispositif PV [14], en incidence normale, le SAR à gradient d'indices a baissé la réflectivité moyenne du dispositif PV de 54 %. Cela serait intéressant, dans une prochaine étape, d'intégrer notre SAR à gradient d'indices dans un dispositif PV et estimer son apport réel en termes de rendement photovoltaïque.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Conclusion générale

Nous avons vu que différentes approches existent pour former des dispositifs antireflets. Pour une application sur des modules photovoltaïques au silicium amorphe (a-Si), nous avons vu que ces dispositifs ont besoin d'abaisser la réflectivité sur une large gamme de longueurs d'onde et de rester efficace même avec une illumination oblique. De plus, les moyens de produire ces dispositifs doivent rester peu chers et facilement industrialisable. Pour tenir compte de l'ensemble de ces contraintes, nous avons proposé de déposer des structures antireflet (AR) à gradient d'indice de réfraction avec une épaisseur qui doit rester limitée. De plus, pour aller vers un meilleur système antireflet (SAR), adapté aux cellules photovoltaïques au silicium amorphe -Si, nous avons voulu que le matériau contienne du silicium afin de réduire les défauts à l'interface entre la couche antireflet et l'absorbeur. Nous avons ainsi choisi d'étudier les oxynitrures de silicium (SiO_xN_y).

Dans le cadre d'une application antireflet pour les cellules PV à base de silicium en couches minces, une gestion efficace de la lumière est essentielle. Les résultats obtenus avec la modélisation électromagnétique nous ont permis de réaliser un système antireflet (SAR) à gradient d'indice de réfraction dont l'épaisseur ne dépasse pas les 200 nm.

Pour optimiser le profil à l'échelon pour deux gammes d'indices de réfraction, nous avons utilisé un algorithme génétique afin d'optimiser les différents paramètres pouvant affecter la réflexion des structures, une attention particulière a été portée sur les épaisseurs et les indices de réfraction. Nous avons optimisé et réalisé deux structures antireflets :

i) Avec la première structure AR optimisée pour une gamme d'indices entre 1,45 et 1,83, les valeurs de réflectivité atteintes sont de 15,5 % moyennée sur 300-750 nm, avec une valeur encore plus basse de 8,1 % moyennée sur 400-750 nm. Cette structure nous a permis de valider notre approche en termes de rapidité et de facilité de fabrication de ce type de dispositifs.

ii) Ensuite, pour atteindre un système antireflet (SAR) plus performant dont la réflectivité est plus basse, il nous a fallu élargir la gamme d'indices de réfraction, d'un côté en augmentant les indices et se rapprochant de celui du Silicium à 3,88 et de l'autre côté en baissant l'indice pour se rapprocher de l'indice de l'air à 1. La structure optimisée pour des indices de réfraction entre 1,2 et 3,74 est un quadricouche avec une réflectivité moyenne de 5,1 %.

Les mesures expérimentales de la réflectivité en incidence normale ont montré une réflectivité qui ne dépasse pas les 5 % et est même de 4,38 % entre 400 et 900 nm où l'efficacité des cellules PV est optimale.

Comme cette structure antireflet (AR) contient une couche à indice de réfraction proche de celui du silicium dont le coefficient d'extinction, k , n'est pas nul, nous pouvons considérer que le profil pourrait jouer en plus de son rôle de système antireflet (SAR) un rôle d'absorbeur pour les cellules solaires de silicium amorphe (a-Si) en couches minces. Du point de vue de l'efficacité du système antireflet (SAR), la deuxième structure est nettement plus efficace. En effet avec une gamme d'indices plus large, nous avons réussi à réaliser un vrai système à gradient d'indices de réfraction alors que dans le premier système seul le phénomène interférentiel intervenait pour apporter les propriétés antireflets. Il serait intéressant, dans une prochaine étape, d'intégrer notre système antireflet (SAR) à gradient d'indices dans un dispositif photovoltaïque afin d'estimer son apport réel en termes de rendement photovoltaïque.

De plus, pour améliorer encore nos dispositifs antireflets, il faudrait pouvoir atteindre, d'après les résultats de modélisation, des indices encore plus bas. La technique de dépôt avec une inclinaison du porte substrat par rapport à la cible permet d'incorporer de manière contrôlée de la porosité dans les films déposés et ainsi réduire les indices de réfraction. Cette technique pourrait permettre d'améliorer encore les propriétés antireflets de nos systèmes. Nous pouvons également apporter de la porosité par la structuration du film, même s'il faut cependant être vigilant quant à l'intégration de ce type de structure antireflet dans des dispositifs photovoltaïques, l'encapsulation pouvant endommager la couche superficielle.

Enfin, la variation importante des propriétés nous offre beaucoup de perspectives pour façonner des structures selon les applications souhaitées. Nous pouvons, par exemple, optimiser le nanogradient antireflet pour des détecteurs infrarouges.

REFERENCES.

REFERENCES

- [1] Sahouane N. „Elaboration, modélisation et caractérisation des cellules solaires de type 3^{ème} génération dotées de couches antireflets à indices graduel“. Thèse de doctorat en énergies renouvelables. Université TLEMCEM, Alger 2016
- [2] Mouchot, A. „La chaleur solaire et ses applications industrielles“. (Gauthier-Villars, 1869).
- [3] This Month in Physics History. Available at: <http://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. (Accessed:13th May 2016)
- [4] Huxley, A, F, A Theoretical Treatment of the Reflexion of Light by Multilayer Structures, *J. Exp. Biol.* **48**, 227–245 (1968).
- [5] REMACHE. L. „Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de Silicium: Application aux revêtements antiréfléchissants“. Thèse doctorat, UNIVERSITÉ MENTOURI – CONSTANTINE, Alger 2011
- [6] Srinivasarao, M. Nano-Optics in the Biological World: Beetles, Butterflies, Birds, and Moths. *Chem. Rev.* **99**, 1935–1962 (1999).
- [7] Rayleigh, Lord. On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the the transition is gradual. *Proc. London Math. Soc.* 51 (1879).
- [8] Gupta, R. N. Reflection of Sound Waves from Transition Layers. *J. Acoust. Soc. Am.* **39**, 255 (1966).
- [9] Wood, R. W. Some experiments on artificial mirages and tornadoes. *Philos. Mag.* 349 (1899).
- [10] Dobrowolski, J. Poitras, D., Penghui Ma, Himanshu Vakil & Acree, M. Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation. in *Applied Optics* **41**, 3075–3083, (2002).
- [11] Dobrowolski, J. A. in *Handbook of Optics* 42.19–42.34, (1995). Green, M, Lambertian light trapping in textured solar cells and light-emitting diodes: analytique solutions. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **10**, 235–241 (2002).
- [12] Jang, S. J. ‘Antireflective property of thin film a-Si solar cell structures with graded refractive index structure“. *Opt. Express* **19**, A108–A117 (2011).
- [13] Macleod, H. A. *Thin Film Optical Filters*. (Taylor & Francis, 2001).

- [14] Limmanee, A.. 'Preparation of hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films by hot-wire chemical vapor deposition using hexamethyldisilane for silicon solar cell applications. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **46**, 56–59 (2007).
- [15] Laue, E. G. The measurement of solar spectral irradiance at different terrestrial elevations. *Sol. Energy* **13**, 43IN151-50IN457 (1970).
- [16] Musset, A. & Thelen, A. IV Multilayer Antireflection Coatings. *Prog. Opt.* **8**, 201–237 (1970).
- [17] Zhao, Y., Chen, F., Shen, Q. & Zhang, L. Optimal design of light trapping in thin-film solar cells enhanced with graded SiN_x and SiO_xN_y structure. *Opt. Express* **20**, 11121–11136 (2012).
- [18] Weibin Qiu, Young Mo Kang & Goddard, L. I. Quasicontinuous refractive index tailoring of SiN_x and SiO_xN_y for Broadband Antireflective coatings. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 141116 (2010).
- [19] Philipp, H. r. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1935–1945 (1971).
- [20] Jiao, K. l. & Anderson, W. a. SiO₂/TiO₂ double-layer Antireflective coating deposited at room temperature for metal/insulator/n-Si/p-Si solar cells. *Sol. Cells* **22**, 229–236 (1987).
- [21] Martinet, C., Paillard, V., Gagnaire, A. & Joseph, J. Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating. in *Journal of Non-Crystalline Solids* **216**, 77–82 (1997).
- [22] Mahdjoub, A. Graded refraction index antireflection coatings based on silicon and titanium oxides. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **10**, 60–66 (2007).
- [23] Smaali, R., Centeno, E. & Moreau, A. Hot spot engineering for light absorption enhancement of solar cells with a super-structured transparent conducting electrode. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 113905 (2013).
- [24] Granet, G. & Guizal, B. Efficient implementation of the coupled-wave Method for metallic lamellar gratings in TM polarization. *JOSA A* **13**, 1019–1023 (1996).

- [25] Chattopadhyay, S. Anti-reflecting and photonic nanostructures. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **69**, 1–35 (2010).
- [26] Yi-Fan Huang. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 770–774 (2007).
- [27] Young Min Song, Jae Su Yu & Yong Tak Lee. Antireflective submicrometer gratings on thin-film silicon solar cells for light-absorption enhancement. *Opt. Lett.* **35**, 276–278 (2010).
- [28] Chyan, J. y. Hsu, W. c. & Yeh, J. a. Broadband antireflective poly-Si nanosponge for thin film solar cells. *Opt. Express* **17**, 4646–4651 (2009).
- [29] Zhao, Y., Chen, F., Shen, Q. & Zhang, L. Optimal Design of Graded Refractive Index Profile for Broadband Omnidirectional Antireflection Coatings Using Genetic Programming. *Prog. Electromagn. Res.* **145**, 39–48 (2014).
- [30] Chhajed, S., Schubert, M. f., Kim, J. k. & Schubert, E. f. Nanostructured multilayer graded-index antireflection coating for Si solar cells with broadband and omnidirectional characteristics. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 251108 (2008).
- [31] 13. Xiao Li, Junpeng Gao, Longjian Xue & Yanchun Han. Porous Polymer Films with Gradient-Refractive-Index Structure for Broadband and Omnidirectional Antireflection Coatings. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 259–265 (2010).
- [32] Jang, S. J. Antireflective property of thin film a-Si solar cell structures with graded refractive index structure. *Opt. Express* **19**, A108–A117 (2011).
- [33] Hallam, B., Tjahjono, B. & Wenham, S. Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96**, 173–179 (2012).
- [34] Chopra, K. L. [b1], Paulson, P. D. [b2] (analytic) & Dutta, V. [b1]. Thin-film solar cells : An overview . *Prog Photovolt* **12**, 69–92 (2004).
- [35] Schubert, M. F. Design of multilayer antireflection coatings made from co-sputtered and low-refractive-index materials by genetic algorithm. *Opt. Express* **16**, 5290–5298 (2008).

- [36] Brett, M. J. & Hawkeye, M. M. Materials science. New materials at a glance. *Science* **319**, 1192–1193 (2008).
- [37] Xi, J.-Q. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat. Photonics* **1**, 176–179 (2007)