



Matériaux pour la gestion de la lumière fabriqués par voie liquide

Barbara Brudieu

► **To cite this version:**

Barbara Brudieu. Matériaux pour la gestion de la lumière fabriqués par voie liquide. Matériaux. Ecole Polytechnique; Saint-Gobain Recherche, 2015. Français. <tel-01255792>

HAL Id: tel-01255792

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01255792>

Submitted on 14 Jan 2016

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

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



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique

Spécialité : Science des matériaux

par

Barbara Brudieu

**Matériaux pour la gestion de la lumière
fabriqués par voie liquide**

Soutenue le 16 mars 2015 devant le jury composé de :

M. Thierry Gacoin	Directeur de recherches CNRS <i>LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau</i>	Directeur
Mme. Cécile Gourgon	Directeur de recherches CNRS <i>LTM, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Gilles Lérondel	Professeur des universités <i>LNIO, Université Technologique de Troyes</i>	Examineur
M. Serge Ravaine	Professeur des universités <i>CRPP, Université de Bordeaux I</i>	Rapporteur
M. Pere Roca i Cabarrocas	Directeur de recherches CNRS <i>LPICM, Ecole Polytechnique, Palaiseau</i>	Examineur
M. Fabien Sorin	Professeur <i>FIMAP, EPFL Lausanne, Suisse</i>	Invité
M. Jérémie Teisseire	Ingénieur de recherches <i>SVI, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers</i>	Co-directeur

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : Science des matériaux

par

Barbara Brudieu

**Matériaux pour la gestion de la lumière
fabriqués par voie liquide**

Soutenue le 16 mars 2015 devant le jury composé de :

M. Thierry Gacoin	Directeur de recherches CNRS <i>LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau</i>	Directeur
Mme. Cécile Gourgon	Directeur de recherches CNRS <i>LTM, Grenoble</i>	Rapporteur
M. Gilles Léron del	Professeur des universités <i>LNIO, Université Technologique de Troyes</i>	Examineur
M. Serge Ravaine	Professeur des universités <i>CRPP, Université de Bordeaux I</i>	Rapporteur
M. Pere Roca i Cabarrocas	Directeur de recherches CNRS <i>LPICM, Ecole Polytechnique, Palaiseau</i>	Invité
M. Fabien Sorin	Professeur <i>FIMAP, EPFL Lausanne, Suisse</i>	Invité
M. Jérémie Teisseire	Ingénieur de recherches <i>SVI, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers</i>	Co-directeur

A René.

“ Il semblait à Fukamachi que ce n’était pas vers le sommet
que l’homme se dirigeait mais vers le ciel étoilé ”



Le sommet des dieux – Jirō Taniguchi, 2003

Remerciements

Le voici, le passage dont le lecteur et souvent le plus friand. C'est aussi un des passages les plus délicats à écrire surtout lorsqu'on y accorde autant d'importance tant il porte sur un travail qui bien que très personnel, ne peut être un succès en grande partie que grâce à l'entourage professionnel mais également personnel. Je tenterai ainsi, à travers ces lignes, de remercier toutes les personnes qui ont permis de faire de ces 3 ans de thèse une expérience riche et inoubliable.

Dans un premier temps, et parce qu'ils ont le plus grand pouvoir décisionnel sur l'issue de cette thèse, je voudrais remercier tous les membres du Jury. Merci à mes rapporteurs Cécile Gourgon et Pr. Serge Ravaine d'avoir lu attentivement le manuscrit et fait le voyage pour m'écouter. Il en est de même pour le président Pr. Gilles Lerondel dont le voyage était moins long mais qui a donné des critiques très constructives. Les autres membres du jury bénéficient d'une reconnaissance un peu différente car ils ont tous les deux apportés beaucoup au cours de la période de thèse. D'une part Pr. Pere Roca i Cabarrocas pour la collaboration ponctuelle qu'il a permise entre nos deux laboratoires. Il m'a beaucoup appris concernant le PV et je suis contente d'avoir pu intégrer mes DBRs à une cellule grâce à l'aide précieuse de plusieurs membres de son labo qu'il a sollicités et que je remercie de tout coeur (Soumhadeep, Rym, Sergey). Je souhaite aussi remercier Fabien. Son encadrement en première année de thèse et sa disponibilité par la suite malgré un travail chargé en suisse ont été très important pour moi d'autant que mes connaissances en optique et physique des semi-conducteurs étaient très limitées.

Enfin, les derniers membres du jury que je remercie très chaleureusement sont ceux qui m'ont suivie tout au long de la thèse. Merci à Thierry mon directeur de thèse qui m'a fait confiance, laissé autonome et qui apportait son aide quand nécessaire malgré son agenda extrêmement chargé. Enfin, je souhaite tout particulièrement remercier Jérémie. Son encadrement direct lors de mes deux dernières années a été crucial d'un point de vue scientifique mais également humain. Nos longues discussions techniques et philosophiques ont rallongé notre temps de travail mais m'ont beaucoup apportées. Je suis heureuse de pouvoir continuer à travailler et discuter avec lui de temps à autres.

Les remerciements envers l'équipe encadrante ne sont pas terminés. Beaucoup de personnes ont soutenu ce projet pendant ces 3 ans. Merci à Géraldine, touche féminine de l'équipe qui a su être disponible et apporter des critiques constructives dès que nécessaire. Enfin, je remercie Francois que je continuerai à embêter un moment car son encadrement perdure avec mon nouveau travail à Saint-Gobain Recherche. La fine équipe qu'il forme avec Jérémie a dynamisé mon quotidien et a insufflé beaucoup de chaleur lors de moments plus difficiles. A ce stade, on peut dire qu'ils ont été comme des mentors. Je lui suis aussi reconnaissante de m'avoir introduit dans cette équipe des restos du Coeur où j'ai rencontré de nouveaux amis d'horizons et de générations très différents.

D'autres personnes sont intervenues dans ce projet et ont mis leurs compétences et leur bonne humeur au service de la réussite du projet.

Je pense d'une part aux personnes des différents départements de Saint-Gobain Recherche avec qui j'ai eu l'occasion de travailler. Je pense à Simon et Michele de O2M que je remercie pour leur expertise en optique. Merci à eux en particulier pour leur investissement dans le stage de William. Je remercie également ce dernier dont l'efficacité et la qualité du travail ont été indispensables à la réussite d'une partie de cette thèse. Merci également à Clothilde Chamantray et Daniel Melice de nous avoir accordé du temps pour les mesures thermiques et spectroscopiques. Un grand merci à David Nicolas et Thierry Kauffmann pour la volonté d'utiliser une partie du travail de thèse à un sujet plus appliqué. Cela me donne ainsi aujourd'hui l'opportunité d'explorer des voies réelles d'application de nos DBRs avec Thierry. Je suis également très reconnaissante envers Sophie Vanpouille et Hélène Lannibois-Dréan pour leur implication dans le suivi de ma thèse et pour m'avoir donné la possibilité de continuer à Saint-Gobain Recherche en tant qu'ingénieur. Enfin, il reste des personnes du centre que je souhaite citer : Elin et Emmanuelle, les deux cheftaines de SVI qui ont assisté l'une après l'autre à tous les points de thèse. Merci aussi à Emmanuel. Je sais maintenant que McGyver existe réellement ! Merci à Raphaël, Théo et Yann pour avoir fait en sorte que Misstic me fasse quelques échantillons. Enfin, merci à Arthur pour ses simulations et ses cours d'optique ultra-vulgarisés.

Je passe maintenant à ceux qui sont de l'autre côté de la Seine, le LPMC, et qui ont investi du temps dans ce projet de thèse que ce soit de manière régulière ou plus ponctuelle. Merci à Dominique et André pour les masques magiques, à Daniel et François pour les formations à la PEVCD (une ne suffisait pas). Un merci un peu spécial à Ionel Solomon qui à travers quelques engueulades m'a permis de bien comprendre cette machine. Un vrai caractère de labrador. J'espère qu'il y a de quoi construire de nouvelles machines au paradis ☺. Les mercis à PMC ne sont pas finis. Il y a également Fouad pour sa patience au MEB, Duc et encore Daniel pour l'aide à l'évaporateur, Julien pour les conseils informatiques, Blaise pour la coupe du verre, Lucie pour le co-encadrement du très imprévisible Rong. J'en oublie certainement plein d'autres et je m'en veux un peu mais il me manque la mémoire de l'éléphant.

La troisième et dernière partie est pour les personnes qui m'ont énormément apportées beaucoup d'un point de vue personnel et ont donc indubitablement eu une influence sur la réussite de ce travail. Je reste à Polytechnique pour commencer cette longue liste. Merci à tout le labo pour la bonne humeur en particulier le groupe de chimie et d'administration. Je souhaite citer ceux qui sont devenus des bons amis : Aurélie, Natacha et Camill du LMD, Anis de Thalès, Blaise (partner Sky), Nico (aïe), Lucie (partner SG), Khalid, Patrice, Tim, Daniel, Duc et Maxime (partners MudDay) et Marco (partners chute libre), Long, Maria et sa gentillesse absolue, Nan, Petr, PC, Seb et la vieille pie, Tapa et le nitrate d'argent, Quentin surtout bourré, Lucio (2nd McGyver), Marine, les garçons du PICM (JC, Bastien et Romain), les personnes des deux students chapters (SCOP et NanoSC) etc...

Passons maintenant au 9.3. Je suis heureuse d'avoir découvert autant de personnes chouettes à SGR dont certaines sont devenues très proches. Je souhaite commencer par remercier Corinne qui est à l'origine de la formation d'un groupe d'amis plus ou moins défini grâce aux culbitures. Je pense ensuite à Isa dont je vais regretter la présence dans le centre, les co-bureaux du 536 : Jean-Yvon (à qui j'aurai toujours des photos à montrer), William (n'oublie pas que la pierre à un esprit), Arthur le roux, Aymeric en velours côtelé, et Katia notre emblème russe. Je pense également à tous les autres du labo SVI qu'on devrait appeler le labo bisounours : Yann (co-aventurier aux US), Gautier et Paul son BFF, Raphaël, Iryna, Pierre, Hervé, Théo, Thomas, Sergey et les autres collègues de SVI arrivés depuis. Bref, je suis contente de pouvoir les côtoyer encore aujourd'hui. J'ai failli oublier, il y a aussi les copains de SGR que je ne côtoie plus dans le centre mais avec qui j'ai bien rigolé : Florent et Arthur, qui sont partis vivre des aventures à l'autre bout du monde.

Je finis par mon entourage, qui n'a rien demandé concernant cette thèse mais qui sont restés à m'écouter me plaindre ou exposer mes résultats de manips. Cet entourage, c'est la famille, les amis de « Clamart », les amis de Montpellier, les amis d'ailleurs comme Delphine, Raph et Greg puis il y a surtout Loïc prout et Jean chou. Je termine en remerciant Aska, une sacrée boule de poil adepte de clavier d'ordinateur à mon grand regret ;).

Table des matières

INTRODUCTION	1
PARTIE I. ELABORER DES CRISTAUX PHOTONIQUES AU SERVICE DE COUCHES MINCES PHOTOACTIVES	5
CHAPITRE 1. PIEGER LA LUMIERE POUR PLUS D'EFFICACITE	7
1.1. <i>L'exemple de l'énergie photovoltaïque</i>	9
1.2. <i>Méthodes d'augmentation de l'absorption dans une cellule solaire en couche mince</i>	22
1.3. <i>Stratégie adoptée pour l'élaboration de structures nanophotoniques</i>	33
CHAPITRE 2. LES MIROIRS DE BRAGG.....	39
2.1. <i>Définition</i>	39
2.2. <i>Méthodes d'élaboration de miroirs de Bragg</i>	46
2.3. <i>Stratégie d'élaboration de miroirs de Bragg stables et à fort contraste d'indice</i>	56
CHAPITRE 3. CRISTAUX PHOTONIQUES 1D ET 2D	61
3.1. <i>Principe des cristaux photoniques 1D et 2D</i>	61
3.2. <i>Procédés de fabrication</i>	64
3.3. <i>Stratégie d'élaboration de cristaux photoniques 1D</i>	70
CONCLUSION DE LA PARTIE I.	73
PARTIE II. MIROIR DE BRAGG ET INTEGRATION DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF	75
CHAPITRE 4. FABRICATION DE MIROIRS DE BRAGG PAR VOIE SOL-GEL.....	79
4.1. <i>Procédé d'élaboration de miroirs de Bragg</i>	79
4.2. <i>Intensité de réflexion et caractère modulable du miroir</i>	90
4.3. <i>Limitations par la fissuration et stabilités des miroirs</i>	97
4.4. <i>Comparaison avec un miroir métallique</i>	102
4.5. <i>Comparaison avec la littérature</i>	103
CHAPITRE 5. INTEGRATION D'UN MIROIR DE BRAGG DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF.....	107
5.1. <i>Augmenter l'absorption dans une couche de Silicium amorphe</i>	107
5.2. <i>Intégration d'un miroir de Bragg dans une cellule solaire de Silicium amorphe</i>	114
CONCLUSION DE LA PARTIE II.	117
PARTIE III. ASSOCIATION D'UN CRISTAL PHOTONIQUE OPTIMAL A UN DBR DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF	119

CHAPITRE 6. OPTIMISATION NUMERIQUE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES POUR UNE ABSORPTION MAXIMALE	123
6.1. Critères et méthode d'optimisation.....	123
6.2. Résultats d'optimisation.....	127
6.3. Etude des propriétés optiques.....	130
CHAPITRE 7. NANOIMPRESSION DE COUCHES SOL-GEL SUR DBR	139
7.1. Etude de la nanoimpression sur DBR.....	139
7.2. Embossage de structures aux paramètres géométriques variables.....	150
CHAPITRE 8. FABRICATION ET CARACTERISATION D'UN SYSTEME PHOTOACTIF OPTIMAL COMPLET	159
8.1. Etude de systèmes photoactifs avec différentes structures photoniques.....	160
8.2. Confrontation du miroir de Bragg avec un miroir métallique	167
8.3. Importance de l'optimisation des paramètres géométriques pour le piégeage optique	169
CONCLUSION DE LA PARTIE III.....	179
CONCLUSION.....	183
ANNEXES 187	
ANNEXE A. ETUDES DE SIMULATIONS NUMERIQUES	189
A.1. La méthode RCWA et le logiciel Reticolo	189
A.2. Méthode des recuits simulés	192
A.3. Influence du nombre de couches dans le DBR sur l'absorption dans le silicium amorphe.....	193
A.4. Simulation de couches texturées et réalités expérimentales	194
ANNEXE B. METHODES EXPERIMENTALES	197
B.1. Préparation d'un latex de PMMA.....	197
B.2. Préparation de miroirs de Bragg par voie liquide.....	198
B.3. Nanoimpression par voie sol-gel de motifs ayant un rapport d'aspect proche de un	203
B.4. Méthodes de caractérisation et d'analyse	205
BIBLIOGRAPHIE	209

Introduction

L'homme fait usage de la lumière depuis des millénaires. Elle suscite ces dernières décennies, un vif intérêt chez les scientifiques pour le développement de nouvelles technologies. De nombreux matériaux sont aujourd'hui élaborés pour produire de la lumière ou pour modifier son trajet comme dans le cas des vitrages appelés « Day Lighting » qui réorientent la lumière naturelle à l'intérieur des bâtiments pour plus de confort.

Qu'elle soit naturelle ou artificielle, les chercheurs et ingénieurs s'accordent sur l'importance de maîtriser la trajectoire de la lumière en particulier pour des systèmes énergétiques plus performants et à moindre coût. Cela implique entre autres, un meilleur contrôle de son extraction comme dans le domaine de l'éclairage avec la technologie OLED (« Organic Light Emitting Diode ») mais aussi à un piégeage optique optimal dans les cellules solaires par exemple, afin de produire plus efficacement de l'électricité. Parmi les solutions envisagées, on trouve par exemple les surfaces lambertiennes qui présentent une rugosité micrométrique et qui agissent comme des diffuseurs parfaits de la lumière. Cependant, face aux enjeux économiques et environnementaux en particulier dans le domaine énergétique, les technologies émergentes d'aujourd'hui sont en couches minces (de quelques nanomètres à quelques micromètres). Leur performance d'absorption ou d'émission de la lumière étant alors amoindries, il apparaît d'autant plus indispensable d'y intégrer des structures contrôlant le trajet lumineux tout en étant adaptées à l'échelle du matériau. Cela implique d'adopter une approche considérant la nature ondulatoire de la lumière.

Parmi les structures élaborées pour les systèmes en couches minces, on trouve les cristaux photoniques. Ces systèmes se définissent comme des structures qui présentent dans une ou plusieurs dimensions de l'espace, une modulation périodique de l'indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres). Leurs caractéristiques optique et géométrique leur confèrent des propriétés de stockage, filtrage et de guidage des ondes en fonction de leurs énergies dans des zones définies de l'espace.

Les couches minces pour l'optique et plus particulièrement les cristaux photoniques, sont principalement réalisés suivant des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de PVD ou de CVD (« Physical » ou « Chemical Vapor Deposition »). Elles permettent de déposer des couches minces sur de grandes surfaces tout en assurant un bon contrôle des propriétés physico-chimiques du matériau. Ce sont actuellement ces méthodes que l'on trouve dans la majorité des lignes de production industrielle.

Les couches minces pour l'optique peuvent également être élaborées par voie liquide à partir par exemple, de matériaux sol-gel. Cette famille a montré son grand potentiel à l'échelle du laboratoire pour la fabrication de couches minces aux compositions et architectures plus ou moins complexes mais dont le contrôle est aisé. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux denses ou poreux ayant des propriétés physico-chimiques d'une grande richesse. Par exemple, des cristaux photoniques consistant en des surfaces texturées sont réalisés par nanoimpression de couches sol-gel («Soft Nanoimprint Lithography»). Ils permettent d'extraire d'avantage de lumière émise par un matériau luminescent. Bien que les techniques de dépôt par voie liquide ne soient pas aussi implantées dans le milieu industriel que celles sous vide, elles se présentent comme une alternative envisageable pour plusieurs raisons : la grande maîtrise et diversité des procédés et des propriétés des matériaux obtenus ainsi que les coûts de ces techniques potentiellement plus bas grâce à des conditions de dépôt plus douces (pression atmosphérique). Néanmoins, leur développement à l'échelle industrielle est conditionné par la mise en place de procédés simples et rentables et par la bonne stabilité mécanique et durable des couches. Par exemple, les miroirs de Bragg qui sont des cristaux photoniques particuliers permettant de ne réfléchir qu'un domaine spécifique de longueurs d'onde, peuvent avoir, lorsqu'ils sont à base de nanoparticules, des propriétés optiques instables en fonction de l'humidité du milieu. Cela est particulièrement préjudiciable dans des domaines comme le photovoltaïque.

Il est donc nécessaire d'investir les recherches dans le développement de procédés simples et reproductibles par voie liquide pour l'élaboration de couches minces présentant des propriétés de gestion de la lumière comparables à celles élaborées sous vide.

La technologie sol-gel au service de l'optique intéresse des industries comme Saint-Gobain d'autant que la littérature fait état de nombreux matériaux fabriqués par voie liquide pour la gestion de la lumière. On retrouve en particulier des matériaux pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires, pour des revêtements antireflets mais également pour le « contrôle solaire » dont le principe consiste à réfléchir les infrarouges pour une meilleure isolation thermique.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à mettre en place un procédé simple d'élaboration de structures de gestion de la lumière à partir de matériaux sol-gel. Nous recherchons en particulier à augmenter le piégeage de la lumière dans une couche mince photoactive. En parallèle du travail expérimental, une approche théorique sera abordée sur la compréhension des phénomènes optiques se produisant dans les couches.

Le projet de recherche repose sur des compétences et des moyens en place dans deux laboratoires de recherche :

- le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC, Ecole Polytechnique)
- le laboratoire de Surface du Verre et Interfaces (SVI, Unité mixte de recherche CNRS/Saint-Gobain Recherche).

Le manuscrit présentant les travaux effectués dans le cadre de la thèse, se divise en trois grandes parties chacune constituées de chapitres.

La première partie expose la problématique liée aux avancées technologiques recherchées par les laboratoires partenaires par rapport aux travaux dans la littérature. Elle présente également la stratégie mise en œuvre pour l'élaboration de structures de gestion de la lumière par voie liquide. Plus précisément, le premier chapitre traite, en prenant l'exemple du photovoltaïque, des enjeux et des concepts essentiels à la compréhension du projet. Il termine sur la stratégie envisagée pour piéger davantage de lumière dans un système photoactif. Deux structures sont sélectionnées : 1) un miroir de Bragg revêtu 2) d'une surface texturée à l'échelle nanométrique. Un système photoactif modèle est choisi pour étudier l'impact de l'intégration de ces matériaux sur l'absorption. Il consiste en une couche mince de silicium amorphe. Les chapitres 2 et 3 permettent de définir chacune de ces structures ainsi que l'état de l'art de leur fabrication. Ils terminent sur un choix précis de matériaux et de méthodes d'élaboration répondant au cahier de charge défini par le cadre du projet.

La deuxième partie est une première étape de l'optimisation de l'absorption d'un système photoactif. Elle est consacrée à l'élaboration de miroirs de Bragg (Chapitre 4) et à leur intégration entre une couche de silicium amorphe et le substrat de verre (chapitre 5). Pour aller au-delà de la simple vérification de l'utilité d'une telle structure photonique pour piéger la lumière, le chapitre 5 expose également comme preuve de concept, l'impact du miroir de Bragg sur l'efficacité d'une cellule solaire. Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM, Ecole Polytechnique).

La troisième partie porte sur l'étude du système photoactif complet, c'est-à-dire avec le miroir de Bragg associé à un cristal photonique à une dimension (constitué de lignes). Il débute sur un travail d'optimisation des paramètres de l'empilement à l'aide de simulations pour maximiser l'absorption dans le silicium amorphe. Ce travail, présenté dans le chapitre 6, a été effectué dans le cadre du stage de W. Clements en collaboration avec le département d'Optique Mathématiques et Modélisation (O2M) de Saint-Gobain Recherche. Le chapitre 7 expose la méthode de nanoimpression de couches sol-gel sur les miroirs de Bragg ainsi qu'une étude sur la cinétique de condensation de la silice sol-gel déposée sur les miroirs. Enfin, le chapitre 8 est dédié à l'étude expérimentale des propriétés de piégeage optique de la lumière dans le silicium amorphe grâce à l'intégration des deux structures avec des paramètres optimisés. La compréhension des phénomènes optiques ainsi que l'importance de l'optimisation seront étudiés.

Nous souhaitons montrer, à travers ce travail, que des structures de gestion de la lumière peuvent être élaborées par voie liquide suivant un procédé simple et avoir un impact intéressant sur un système photoactif.

Les expériences et optimisations sont effectuées pour des structures jouant un rôle dans le piégeage de la lumière dans un système modèle en couche mince et absorbant. Pourtant, il est important de préciser que nous recherchons à mettre en place des procédés flexibles permettant d'obtenir des matériaux ouverts à d'autres applications où gérer le trajet de la lumière est essentiel.

Partie I.

Elaborer des cristaux photoniques au service de couches minces photoactives

Dans cette partie, sont exposés les enjeux liés au projet de thèse portant sur l'élaboration de structures pour le piégeage de la lumière. Elle permet de placer le sujet de recherche dans le contexte énergétique actuel et de présenter la stratégie mise en place pour répondre aux problématiques.

Le premier chapitre définit d'abord les enjeux énergétiques d'aujourd'hui et, en se basant sur l'exemple d'une des solutions envisagées, c'est à dire le photovoltaïque, présente les concepts généraux puis conclut sur la stratégie globale adoptée dans le cadre de la thèse. Celle-ci se base sur la définition d'un système photoactif modèle dans lequel vont être intégrées deux types de structures de piégeage optique de la lumière. Les deuxième et troisième chapitres s'attachent à l'explication fine des concepts relatifs à chacune de ces structures ainsi qu'à l'état de l'art de leur élaboration. Enfin, cela permet d'aboutir à une stratégie détaillée de la fabrication de chaque structure et de leur intégration dans un système photoactif.

Partie I : Table des matières

CHAPITRE 1.	PIEGER LA LUMIERE POUR PLUS D'EFFICACITE	7
1.1.	<i>L'exemple de l'énergie photovoltaïque</i>	9
1.1.1.	Le principe du photovoltaïque.....	9
1.1.1.1.	L'absorption de lumière dans le matériau	11
1.1.1.2.	Le transfert d'énergie des photons aux charges.....	14
1.1.1.3.	La collecte des charges.....	16
1.1.2.	Les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire.....	17
1.1.3.	Les différentes filières du photovoltaïque	19
1.2.	<i>Méthodes d'augmentation de l'absorption dans une cellule solaire en couche mince</i>	22
1.2.1.	Les structures antireflets	23
1.2.2.	Les structures de piégeage de la lumière dans la couche active	26
1.2.3.	Les revêtements réflecteurs	29
1.3.	<i>Stratégie adoptée pour l'élaboration de structures nanophotoniques</i>	33
CHAPITRE 2.	LES MIROIRS DE BRAGG.....	39
2.1.	<i>Définition</i>	39
2.2.	<i>Méthodes d'élaboration de miroirs de Bragg</i>	46
2.2.1.	Dépôt sous vide	46
2.2.2.	Dépôt par voie liquide	48
2.2.2.1.	Miroirs de Bragg à partir de nanoparticules.....	50
2.2.2.2.	Miroirs de Bragg à partir de sols polymériques et couches hybrides.....	52
2.3.	<i>Stratégie d'élaboration de miroirs de Bragg stables et à fort contraste d'indice</i>	56
CHAPITRE 3.	CRISTAUX PHOTONIQUES 1D ET 2D	61
3.1.	<i>Principe des cristaux photoniques 1D et 2D</i>	61
3.1.1.	Généralités	61
3.1.2.	Principes des 1D CP dans l'exemple du piégeage de la lumière	63
3.2.	<i>Procédés de fabrication</i>	64
3.2.1.	Principe de structuration par lithographie	65
3.2.2.	Principe de lithographie par nano-impression de couches.....	66
3.2.3.	Exemple d'applications de la nano-impression pour piéger la lumière	67
3.2.4.	Limite de fabrication.....	69
3.3.	<i>Stratégie d'élaboration de cristaux photoniques 1D</i>	70
CONCLUSION DE LA PARTIE I.	73

Chapitre 1. Piéger la lumière pour plus d'efficacité

Les problématiques environnementales et énergétiques qui se posent actuellement sont étroitement liées avec l'augmentation de la consommation énergétique, l'épuisement des ressources les plus convoitées, la pollution ainsi que le réchauffement climatique. Face à l'épuisement des sources fossiles et en raison de leur importante capacité d'émission de gaz à effet de serre, il est de plus en plus nécessaire de développer de nouvelles technologies basées sur des ressources énergétiques renouvelables telles que les courants marins, le vent et le soleil. Ce dernier est la ressource la plus importante à notre disposition. La Figure 1.1 représente les potentiels relatifs des différentes sources d'énergies terrestre. Parmi elles, le soleil et en particulier l'ensoleillement annuel des terres émergées, représente à lui seul 1400 fois la consommation annuelle mondiale en énergies primaires¹ [Association Négawatt, 2012].

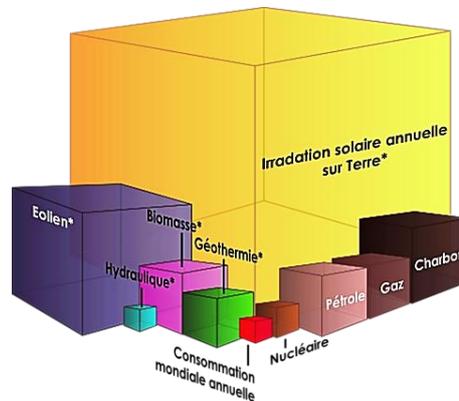


Figure 1.1. Ressources énergétiques représentées en fonction de la quantité totale disponible sur terre (réserves prouvées) ou disponibles chaque année et comparaison avec la consommation annuelle en énergies primaires. *Les ressources avec un astérisque correspondent à des énergies renouvelables dont le volume représente leur potentiel annuel [Green Saturdays, 2014].

Le soleil. Il peut être assimilé à un corps noir². La Figure 1.2.a nous montre l'irradiance spectrale soit le rayonnement solaire à la surface de la Terre en fonction de la longueur d'onde (« AM0 » en jaune sur la figure). Celle-ci se rapproche du rayonnement d'un corps noir à la température de 5250°C. Ce rayonnement correspond à un ensemble d'ondes électromagnétiques d'énergies différentes reliées à leur longueur d'onde comme le décrit l'Equation 1-1 [Planck, 1900].

¹ Energie primaire : disponible dans la nature et avant toute transformation

² Corps noir : c'est un corps qui absorbe totalement le spectre électromagnétique. Plus exactement, il présente un état d'équilibre thermodynamique entre la matière et son rayonnement. Son rayonnement électromagnétique ne dépend ainsi que de la température

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad \text{Equation 1-1}$$

Exprimée en eV où h est la constante de Planck³, ν la fréquence (s⁻¹), C la vitesse de la lumière (m.s⁻¹) et λ la longueur d'onde (m).

Lorsque la lumière traverse l'atmosphère, une partie est absorbée, transmise ou réfléchi. En effet, la puissance lumineuse est diminuée par absorption et diffusion d'une partie du rayonnement. Cette diminution n'est pas la même selon l'angle d'incidence du soleil par rapport à la surface terrestre. Pour le calcul de l'efficacité des systèmes photoactifs et plus particulièrement des cellules solaires que nous définirons dans les prochains paragraphes, il a été déterminé un spectre lumineux conventionnel, noté AM1.5, correspondant à la lumière globale (directe, diffuse et réfléchi) reçue au niveau de la mer à une incidence de 48° par rapport à l'équateur (soit 1,5 de masse d'air par rapport à la normale à l'équateur). Ce spectre est en rouge sur la Figure 1.2.a. La Figure 1.2.b indique la zone terrestre d'où est relevé ce spectre AM1.5 par rapport au spectre de la lumière avant qu'elle ne passe par l'atmosphère.

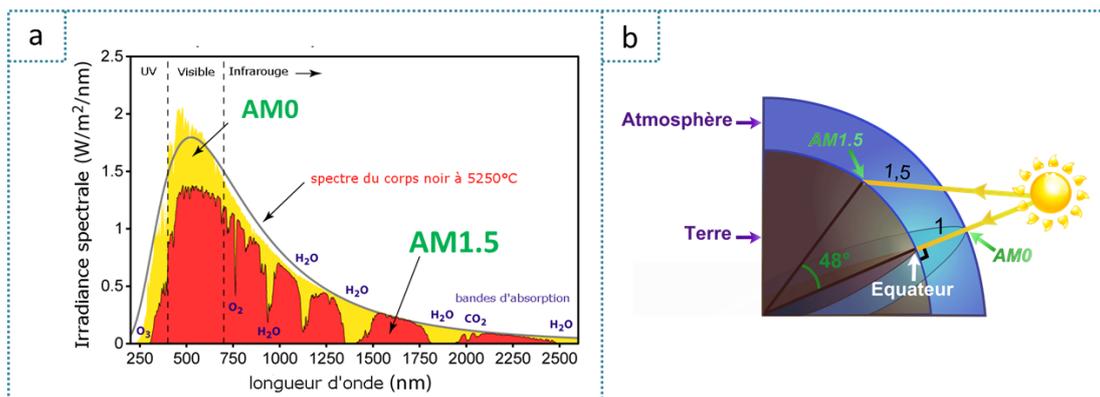


Figure 1.2. a. Répartition spectrale du rayonnement solaire hors atmosphère (AM0), à l'incidence 48° au niveau du sol (AM1.5) [Wikipedia, soleil]. b. Représentation des zones de la planète où sont pris les différents spectres.

Par ailleurs, l'ensoleillement sur le globe terrestre n'est pas homogène en fonction des conditions climatiques. En fonction des régions concernées, certains systèmes photoactifs pour la production d'énergie seront donc plus adaptés que d'autres.

Les technologies employant l'énergie solaire. Il existe deux grandes familles de systèmes employant le soleil pour produire de l'énergie. La première, l'énergie solaire thermique permet la production de chaleur avec les échangeurs thermiques, les chauffe-eau solaires ou les capteurs plans. Il y a également la technologie par concentration optique pour chauffer un fluide ou l'utilisation des radiations solaires pour produire de l'énergie avec des carburants comme l'hydrogène [SBC Energy Institute, 2013]. La deuxième est l'énergie photovoltaïque utilisant le soleil ou tout autre source lumineuse pour produire de l'électricité directement [Labouret, 2005]. Le chauffage par

³ $h \approx 4,1343359 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$

concentration optique et l'énergie photovoltaïque (notée PV par la suite) nécessitent une optimisation des matériaux et de leurs structures pour capter le maximum de lumière disponible et la convertir en énergie. Le PV par exemple, emploie des convertisseurs d'énergie qui transforment de la lumière en électricité. Dans de tels systèmes, plus il y a de lumière absorbée sur une surface donnée, plus la production d'électricité par le module photovoltaïque sera élevée. Néanmoins, les cellules solaires actuelles ne convertissent pas 100% de la lumière reçue et de nombreux efforts sont faits à différents niveaux pour améliorer leur efficacité [Drevillon, 2014]. Les stratégies de gestion de la lumière font partie des moyens mis en œuvre pour augmenter la production d'électricité pour une cellule solaire donnée.

- ➡ En prenant l'exemple du PV, nous expliquerons dans ce chapitre les méthodes permettant de capter d'avantage de lumière dans un système. Nous détaillerons en premier lieu le fonctionnement d'une cellule solaire afin d'identifier à quels niveaux et par quels moyens il est possible d'augmenter l'absorption lumineuse.
- ➡ Il est important de noter que ces méthodes, dites de « gestion de la lumière » peuvent avoir des applications dans d'autres domaines qui ne seront pas détaillés dans cette thèse (éclairage, vitrages intelligents tels que des vitrages bas émissifs pour l'isolation thermique).

1.1. L'exemple de l'énergie photovoltaïque

1.1.1. Le principe du photovoltaïque

Un panneau solaire ou module photovoltaïque (Figure 1.3.a) de surface moyenne de $1,5\text{m}^2$, est un ensemble de cellules solaires encapsulées dans un système les protégeant de l'oxydation et de l'humidité. Ces cellules font par exemple $15,6 \times 15,6\text{cm}^2$. Le système de protection se compose d'une association d'aluminium et de polymère fluoré en face arrière. Des isolants électriques comme l'EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle) encadrent la cellule et les contacts. Le système est recouvert par du verre de protection sur lequel arrive la lumière incidente (Figure 1.3.b).

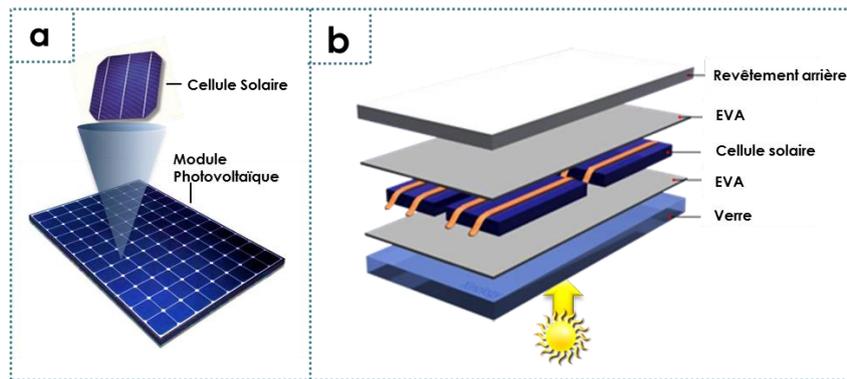


Figure 1.3.a. Représentation d'un module photovoltaïque rassemblant plusieurs cellules solaires. b. Schéma de la composition d'une cellule solaire.

Pour résumer le principe du photovoltaïque dans une cellule solaire, et comme l'illustre de manière simplifiée la Figure 1.4, une partie de la lumière est absorbée par un matériau, qui passera d'un état fondamental à excité. Cet apport d'énergie induit un mouvement d'électrons d'une bande d'énergie à une autre. Cela se traduit par la création d'une charge positive (symboles « + » sur la figure) d'un côté et négative de l'autre (symboles « - ») et qui a pour conséquence l'apparition d'une différence de potentiel. Des contacts électriques posés aux extrémités de ce matériau permettent de récupérer la tension et le courant générés par l'absorption de photons [Drevillon, 2014].

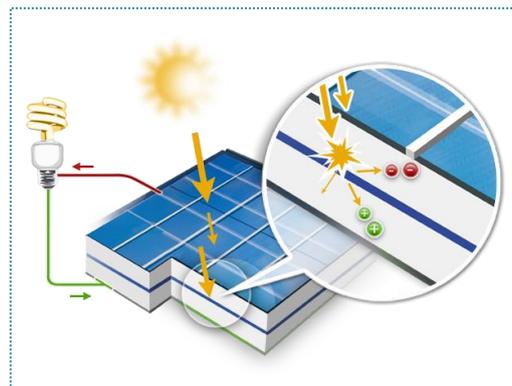


Figure 1.4. Schéma du fonctionnement simplifié d'une cellule solaire [Photovoltaïque.info, 2011]

On distingue donc 3 phénomènes principaux dans la conversion photovoltaïque :

- L'absorption de lumière dans le matériau
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques
- La collecte des charges

Nous allons détailler les processus en jeu dans chacune de ces étapes [Labouret, 2005].

1.1.1.1. L'absorption de lumière dans le matériau

Pour expliquer simplement les phénomènes en jeux, nous nous limiterons dans cette partie à considérer un seul matériau, sous forme d'une couche fine de quelques centaines de nanomètres et sur lequel arrive un rayon incident polychromatique.

Le rayon lumineux composé de photons de différentes énergies, subit des événements optiques lorsqu'il arrive sur un solide. La lumière peut être absorbée, transmise ou réfléchiée comme le montre la Figure 1.5. La réflexion peut être spéculaire et/ou diffuse (réfléchiée dans toutes les directions de l'espace). Cette diffusion peut également se produire au niveau de la transmission.

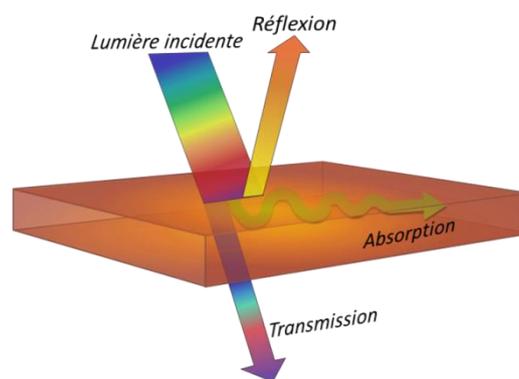


Figure 1.5. Phénomènes optiques en jeux entre un faisceau lumineux et un matériau semi-conducteur.

La nature du matériau, son épaisseur et l'angle d'incidence vont définir quels types de phénomènes optiques auront lieu et à quelle intensité en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation de la lumière (électrique transverse ou magnétique transverse).

La nature du matériau intervient à travers ses indices de réfraction réel noté n et imaginaire noté k (appelé aussi coefficient d'extinction) mis en relation selon l'Equation 1-2.

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{Equation 1-2}$$

Si le coefficient d'extinction est nul, le matériau n'absorbera pas. Il n'y aura que de la lumière transmise et réfléchiée. Au contraire, un matériau qui absorbe présente un coefficient d'absorption α dépendant de k (Equation 1-3).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Equation 1-3}$$

Parmi les matériaux fréquemment utilisés dans les cellules solaires pour absorber la lumière, on retrouve le silicium amorphe, cristallin et microcristallin. La Figure 1.6.a représente les indices réels et imaginaires du silicium amorphe. Le coefficient d'extinction, non nul, augmente des proches infrarouges (IR) jusqu'aux ultra-violet (UV) pour atteindre 3,8 à environ 295nm. Le

matériau absorbera donc d'avantage dans le bleu. La Figure 1.6.b illustre la variation du coefficient d'absorption en fonction du matériau et de la longueur d'onde incidente. Pour le silicium amorphe, l'allure de α est la même que celle de k . Sa capacité d'absorption des photons très énergétiques ($\lambda \lesssim 600\text{nm}$) est plus élevée que pour le silicium cristallin. Néanmoins plus la longueur d'onde augmente, plus les photons sont difficilement absorbés. Ils peuvent être alors transmis ou réfléchis.

Par ailleurs, la part d'énergie absorbée diminue au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau et ce de manière exponentielle. L'intensité dans le matériau, notée I qui est absorbée après une épaisseur d du matériau à partir d'une lumière incidente d'intensité I_0 , s'exprime selon la loi de Beer Lambert, de la manière suivante :

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda).d} \quad \text{Equation 1-4}$$

Selon le coefficient d'absorption du matériau, l'épaisseur nécessaire pour absorber le maximum de lumière, varie et est égale à l'inverse du coefficient d'absorption pour une longueur d'onde donnée.

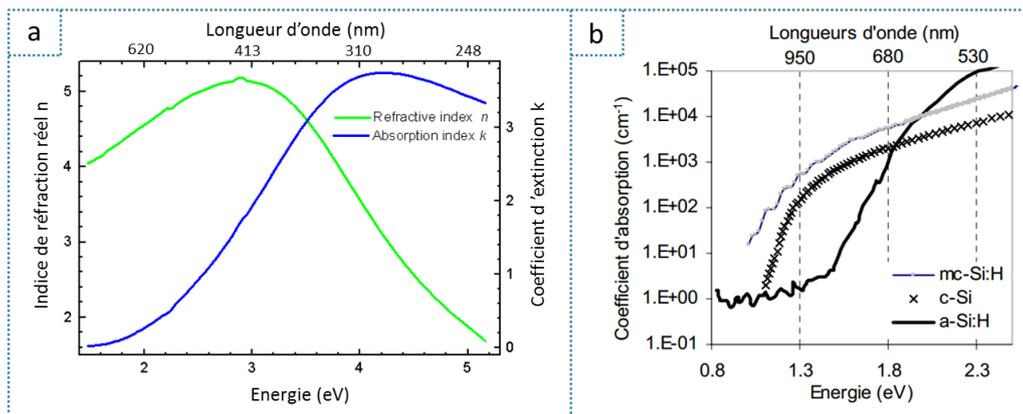


Figure 1.6. a. Indices de réfraction réel (n) et imaginaire (k) du silicium amorphe [Ioffe, 2012]. b. Coefficient d'absorption du silicium amorphe (trait plein noir), cristallin (croix noires) et microcristallin (gris), en fonction de la longueur d'onde (en eV en bas et en nm en haut) [Terrazzoni-Daudrix, 2004].

Il est également important de noter que, d'après le principe de Fresnel, la part d'énergie réfléchie aux interfaces avec le semi-conducteur dépend des indices de réfraction des matériaux traversés. Plus le contraste est élevé, plus la réflexion sera importante comme le décrit l'Equation 1-5 pour un matériau non absorbant ($\tilde{n}_1=n_1$) et un autre noté 2 ayant un coefficient d'extinction non nul ($\tilde{n}_2=n_2+k_2$) sur lequel arrive la lumière à incidence normale :

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2} \quad \text{Equation 1-5}$$

Plus le contraste d'indice est élevé, plus cette réflexion est importante. D'après les courbes d'indice du silicium amorphe sur la Figure 1.6.a, celui-ci est d'environ 4,6 (à 600nm) dans le

visible. Son coefficient d'extinction est d'environ 2. Il y aura donc une réflexion de presque 50% à 600nm au dioptre air-silicium.

En réalité, il faut également considérer qu'une couche d'indice élevé entre deux milieux d'indices de réfraction plus faibles, constitue un système analogue à celui d'une cavité Fabry-Pérot. Pour expliquer son principe, prenons un système simple où une couche d'un matériau d'indice n , non absorbant se trouve entre deux milieux d'indice faible. Lorsqu'un rayon incident d'intensité I_0 arrive avec un angle θ par rapport au plan (Figure 1.7), à la première interface, la lumière est plus ou moins réfléchi (I_{R1}) d'après le principe de Fresnel expliqué dans le paragraphe précédent. Une autre portion pénètre la couche puis lors du passage sur le deuxième dioptre, la lumière est de nouveau en partie réfléchi ou transmis dans l'autre milieu (I_{T1}). Le rayon réfléchi traverse la couche et atteint la première interface : une partie de la lumière est extraite de la couche (I_{R2}) et une autre est réfléchi en interne pour être de nouveau en partie transmise (I_{T2}) ou réfléchi dans la couche (et ainsi de suite).

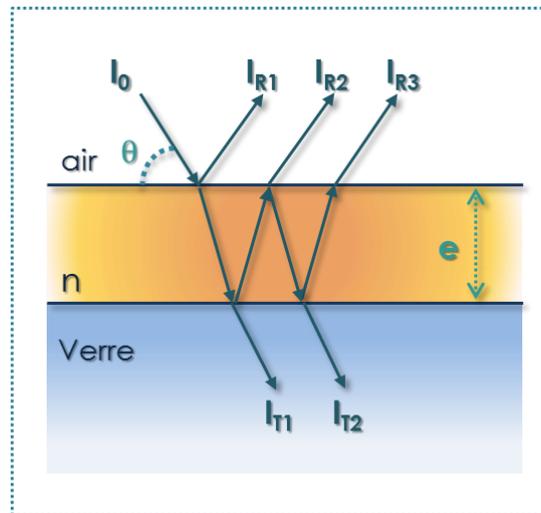


Figure 1.7. Schématisation du trajet d'un rayon dans une couche d'épaisseur l , d'indice réel « n » élevé par rapport au milieu dans lequel il se trouve. [Wikipedia, « Fabry Perot cavity »].

Or, dans un système en couche mince, en fonction de la longueur d'onde, de l'épaisseur de la couche e et des indices des matériaux, le rayon traversant la couche subit une différence de marche p (Equation 1-6). Elle peut induire une modification de la phase δ de l'onde (Equation 1-7). Si cette modification de phase est en $2m\pi$ avec $m \in \mathbb{N}$, autrement dit si les rayons d'intensité I_{T1} et I_{T2} sont en phase, il y a des interférences constructives. La lumière à cette longueur d'onde est transmise à travers la couche (Equation 1-8). Inversement, s'ils ne sont pas en phase, la lumière est réfléchiée dans l'air et la transmission est nulle [Pedrotti, 1993]. Nous appelons la longueur d'onde à laquelle il y a transmission, la longueur d'onde de résonance de la cavité FP.

$$p = 2ne \cos \theta$$

Equation 1-6

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2ne \cos \theta \quad \text{Equation 1-7}$$

$$m = \frac{p}{\lambda} \quad \text{avec } m \in \mathbb{N} \Leftrightarrow \text{Interférences constructives} \quad \text{Equation 1-8}$$

Pour un matériau absorbant en couche mince, le principe est le même sauf qu'en fonction du coefficient d'absorption, une partie de ces rayons transmis seront absorbés si son épaisseur est du même ordre de grandeur que l'échelle des longueurs d'onde des photons dans le visible. Ainsi, les interférences constructives vont permettre d'augmenter la quantité de photons dans la couche et leur possibilité d'être absorbés.

Pour le silicium amorphe en couche mince, vers les proches infrarouges, lorsque le coefficient d'absorption diminue, des photons sont de plus en plus transmis tandis qu'aux longueurs d'onde de résonance de la cavité Fabry Péro, l'augmentation de lumière transmise dans la couche induit une augmentation ponctuelle de l'absorption (à 650 et 700nm environ sur la Figure 1.8). Ces longueurs d'onde varient en fonction de l'épaisseur de la couche. Néanmoins, aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire là où le coefficient d'absorption est élevé, les photons sont soit réfléchis, soit absorbés. Le matériau se comporte comme à l'état massif.

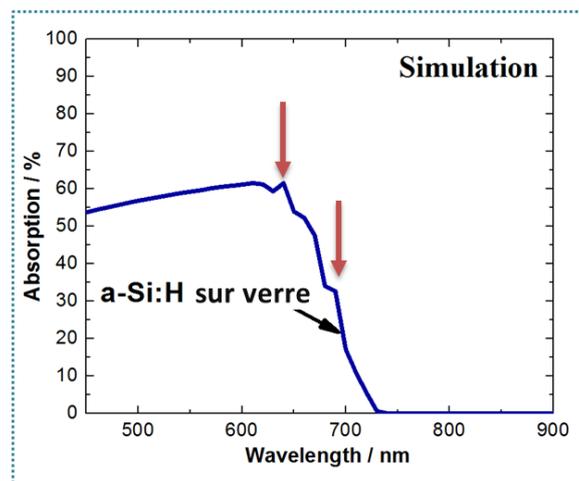


Figure 1.8. Absorption en fonction de la longueur d'onde dans une couche de Silicium amorphe de 200nm (simulation).

1.1.1.2. Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques

Considérons maintenant la lumière absorbée dans le matériau actif. Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons de la bande de valence et les porter à la bande de conduction. Pour que ce transfert soit possible, on doit avoir un matériau avec des propriétés de conduction particulières. En effet, la différence entre la bande de valence (dernière occupée) et celle de conduction (première inoccupée), appelée bande photonique interdite et notée E_g , doit être assez faible sinon le matériau est un isolant et les électrons resteront liés (Figure 1.9). Au contraire lorsque le matériau est conducteur, à 0 K, le premier état excité est très proche du dernier état occupé, il y aura donc une forte densité d'électrons libres entre les deux niveaux sans

apport d'énergie extérieure. Par ailleurs, plus la température augmente, plus la conductivité est importante.

Le principe du photovoltaïque n'est donc possible que dans un cas intermédiaire, c'est-à-dire avec un semi-conducteur qui aura une bande d'énergie interdite comprise entre 0 et 5eV à 300 K. On peut le définir comme un isolant dont le gap E_g est tel que la densité d'électrons excités soit possible à 300K.

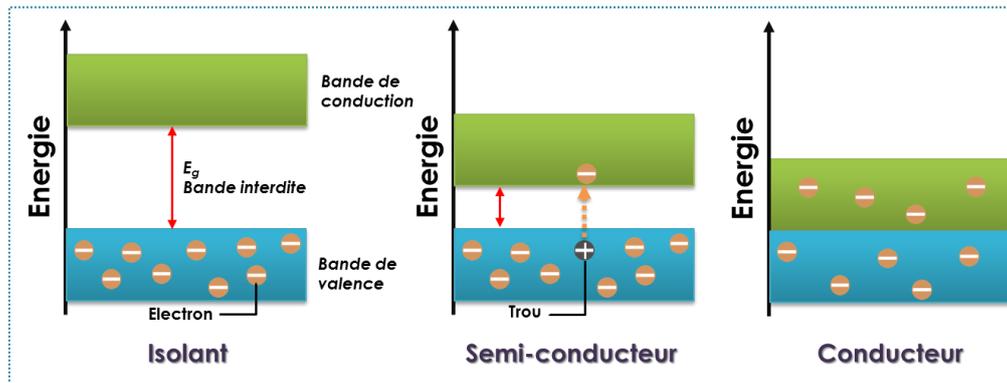


Figure 1.9. Représentation des niveaux d'énergie de valence et de conduction dans 3 cas de figure : lorsque le matériau est isolant (gauche), lorsqu'il est semi-conducteur (milieu), lorsqu'il est conducteur (droite).

Un photon sera absorbé et transmettra son énergie si elle est supérieure à E_g . Dans le cas du silicium amorphe, l'énergie $E_g=1,77$ eV ce qui donne via l'Equation 1-1, que tous les photons inférieurs à 700nm pourraient être absorbés. Le photon ayant « transféré » son énergie à un électron de la couche de valence, lui permet de passer à un état excité dans la bande de conduction comme le montre la Figure 1.10 dans l'étape ②. Ces charges élémentaires négatives laissent un trou qui se traduit par une charge positive.

En réalité, si le photon a une énergie supérieure à E_g , l'excédent est perdu par désexcitation spontanée. C'est la perte par thermalisation et l'électron est ramené à E_g (cas b. dans la Figure 1.10). Ainsi, chaque photon absorbé ne crée qu'une seule paire électron-trou quel que soit son énergie. Une partie de l'énergie solaire totale est donc perdue sous forme de chaleur. Il y aura également des pertes par recombinaison de l'électron dans le volume ou à la surface du semi-conducteur (c dans la Figure 1.10). Enfin, les défauts aux interfaces avec les contacts électriques contribuent à diminuer le rendement du système (d dans la Figure 1.10).

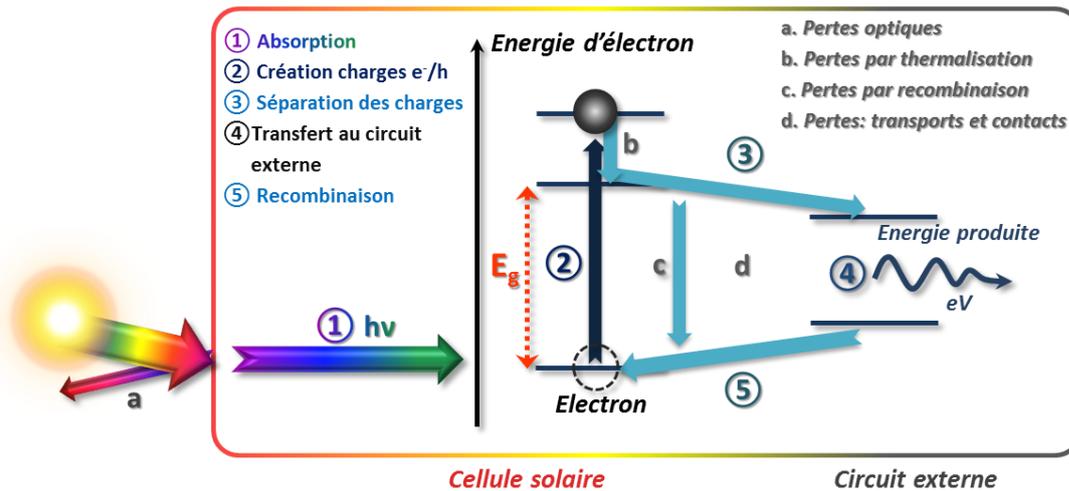


Figure 1.10. Mécanisme de l'effet photovoltaïque dans une cellule solaire. Les différentes étapes depuis l'absorption jusqu'à la production d'électricité sont résumées de ① à ⑤. Les pertes plus ou moins importantes pouvant se produire à chacune des étapes sont décrites de a à d [adapté de Drévilion, Coursera, 2014].

On peut définir un rendement théorique maximal d'une cellule solaire en considérant un système sans défauts et n'engendrant pas d'autres pertes que celle de réflexion et par thermalisation. Pour le silicium amorphe, ce rendement vaut 28% par rapport au spectre solaire AM1.5 d'après les études de Kelly et al. [Kelly, 1993].

1.1.1.3. La collecte des charges

Pour qu'il y ait création d'un courant d'électrons à partir de ce phénomène, il est nécessaire de dissocier les paires électrons-trous photogénérées puis de les collecter dans un circuit électrique extérieur. Cela doit être fait avant qu'ils ne se recombinent entre eux (c dans la Figure 1.10). La séparation des paires s'effectue par la conception d'une barrière de potentiel. Elle consiste par exemple en une homojonction d'un semi-conducteur. Dans le cas d'une cellule de silicium amorphe, l'empilement photoactif est composé d'une couche avec des électrons mobiles obtenue par dopage (dite « dopée n »), d'une couche intrinsèque (plus épaisse) et d'une couche avec des trous mobiles (dite « dopée p », voir dans la Figure 1.11). La couche intrinsèque est située au milieu et absorbe les photons. Les électrons excités qui en résultent circulent vers la couche « dopée n » et l'équilibre est maintenu par le déplacement de trous vers la couche « dopée p » [Deng, 2003]. En ajoutant des contacts électriques de part et d'autres de ces couches, les charges positives (trous) et négatives (électrons) sont ainsi extraites vers un circuit externe (③ dans la Figure 1.10). Une différence de potentiel est mesurée entre les deux électrodes, il y aura donc production d'énergie (④).

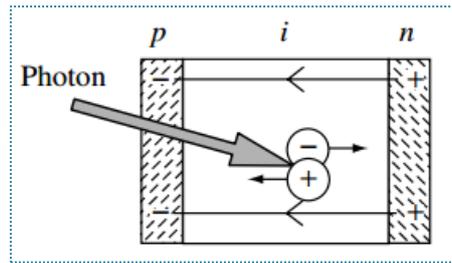


Figure 1.11. Schéma d'une jonction p-i-n. Le photon est absorbé dans la couche intrinsèque « i », puis l'électron \ominus et le trou \oplus générés circulent vers la couche « dopée n » et celle « dopée p » respectivement [Deng, 2003].

Il est important de noter que plus le semi-conducteur est épais, plus il absorbe, mais plus la distance à parcourir pour les porteurs vers les jonctions sera importante. A partir d'une certaine longueur dite « de diffusion » dépendant de la nature des matériaux, les recombinaisons citées ci-dessus seront prépondérantes et gêneront la collection des charges. La longueur de diffusion du silicium amorphe est comprise entre 0,1 et 0,2 μm soit 1000 fois moins que celle du silicium cristallin. Bien que le Silicium amorphe absorbe mieux, les couches nécessaires devront avoir une épaisseur inférieure à 2 μm . Compte-tenu du coefficient d'absorption (Figure 1.6.b), une absorption maximale de la lumière ne sera pas atteinte à 2 μm , entraînant de la transmission en particulier dans les proches infrarouges (à 680nm, il faut 10 μm , pour avoir le maximum de photons absorbés à cette longueur d'onde).

1.1.2. Les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire

Une cellule solaire se comporte comme une diode dans laquelle apparaissent un photocourant et une phototension lorsqu'elle est illuminée. Cette photodiode a une caractéristique courant-tension qui varie entre l'obscurité et la lumière. Alors que dans l'obscurité, le courant et la tension sont nuls, la photodiode génère un courant de court-circuit noté I_{sc} à tension nulle lorsqu'elle est sous illumination. A courant nul, elle présente une tension à circuit ouvert notée V_{oc} . En effet, V_{oc} traduit l'égalité entre le courant de génération de la photodiode à la lumière et le courant « consommé » sans lumière. On obtient ainsi, pour une cellule type, une caractéristique courant-tension sous illumination donnée dans la Figure 1.12.

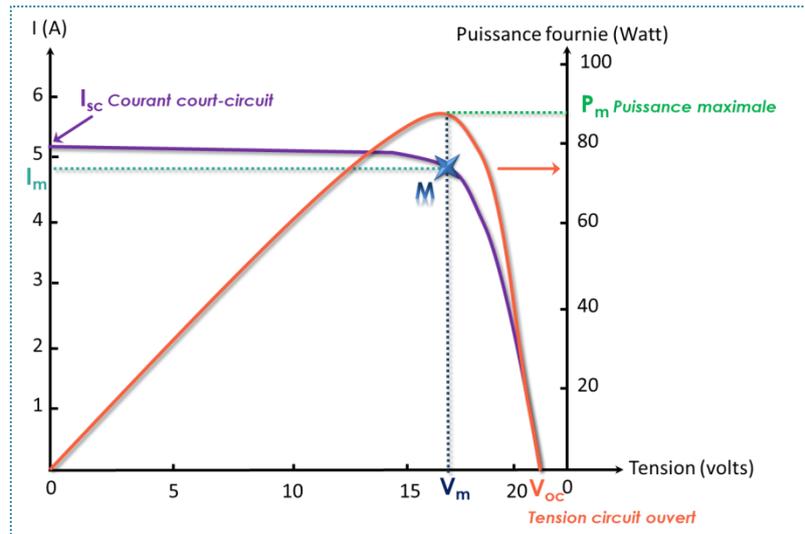


Figure 1.12. Caractéristique courant-tension d'un module type (violet) et puissance correspondante (rouge) [adapté de Drevillon, 2014 / Labouret, 2005]

C'est la puissance générée qui sera intéressante de connaître pour calculer le rendement de conversion d'une cellule. Cette puissance se définit comme le produit du courant avec la tension et elle est maximale au « coude » de la courbe courant-tension (point M sur la figure). A partir de cette valeur P_m (W), de la surface en m^2 de la cellule (respectivement du module) notée S ainsi qu'à partir de l'éclairement E en W/m^2 (basé sur le spectre AM1.5), il est possible de définir un rendement énergétique η de la cellule (respectivement du module) donné dans l'Equation 1-9. Ce rendement s'exprime comme le rapport, par unité de surface, entre la puissance maximale P_m de la photodiode pour un rayonnement solaire E arrivant sur la cellule.

$$\eta = \frac{P_m}{E \cdot S} = \frac{V_m \cdot I_m}{E \cdot S} \quad \text{Equation 1-9}$$

En observant la caractéristique de la photodiode, il apparaît que plus celle-ci est carrée, plus la puissance maximale est élevée pour un éclairement donné. Cette propriété se mesure avec le facteur de forme ou plus couramment appelé le « Fill Factor » et noté FF . Il est défini dans l'Equation 1-10 [Labouret, 2005].

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad \text{Equation 1-10}$$

Afin d'avoir une information sur l'efficacité de la cellule en fonction des régions du spectre lumineux, on mesure le rendement quantique externe noté EQE . Il représente le rapport entre la quantité d'électrons générés puis collectés et le nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{\text{Porteurs générés}}{\text{Photons incidents}} \quad \text{Equation 1-11}$$

Un exemple est donné dans la Figure 1.13 d'après une étude de Curtin et al. L'EQE normalisé par rapport à 90%, est représenté pour deux systèmes photovoltaïques composés du même matériau photoactif (silicium amorphe). En rouge est tracé l'EQE pour une cellule avec une texturation et en noir est donné l'EQE pour une structure plane. Curtin et al., ont démontré une augmentation de l'efficacité du premier système par rapport au deuxième. La courbe d'EQE permet de voir que cette augmentation se fait surtout entre 620 et 750nm (zone entourée) [Curtin, 2009].

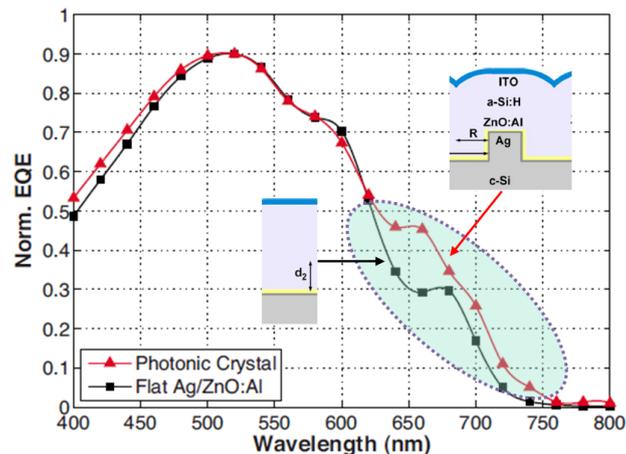


Figure 1.13. Rendement quantique externe de deux cellules solaires de Silicium amorphe. L'une a un substrat texturé (rouge), l'autre a une surface plane. L'allure de la courbe d'EQE met en évidence l'augmentation de l'efficacité entre 620 et 750nm uniquement.

1.1.3. Les différentes filières du photovoltaïque

L'efficacité d'une cellule et toutes ses autres caractéristiques utiles (η soit FF, V_{oc} , I_{sc}), vont dépendre en partie du type de semi-conducteurs employés. Chacun ont leurs avantages et leurs inconvénients au niveau de la valeur de la bande d'énergie interdite, de la toxicité, de l'abondance sur la planète, du coût de transformation etc. On distingue trois grandes familles de semi-conducteurs, les organiques, les inorganiques (élémentaires, alliages ou composites, chalcogènes ou cristallogènes, oxydes) et les hydrides (organiques-inorganiques). Parmi eux, deux grandes familles de cellules solaires : celles dites en « volume » (couche photoactive épaisse de quelques centaines de microns) et les couches minces (de quelques nanomètres à quelques micromètres). Ces différentes formes de cellules solaires sont présentées dans la Figure 1.14.

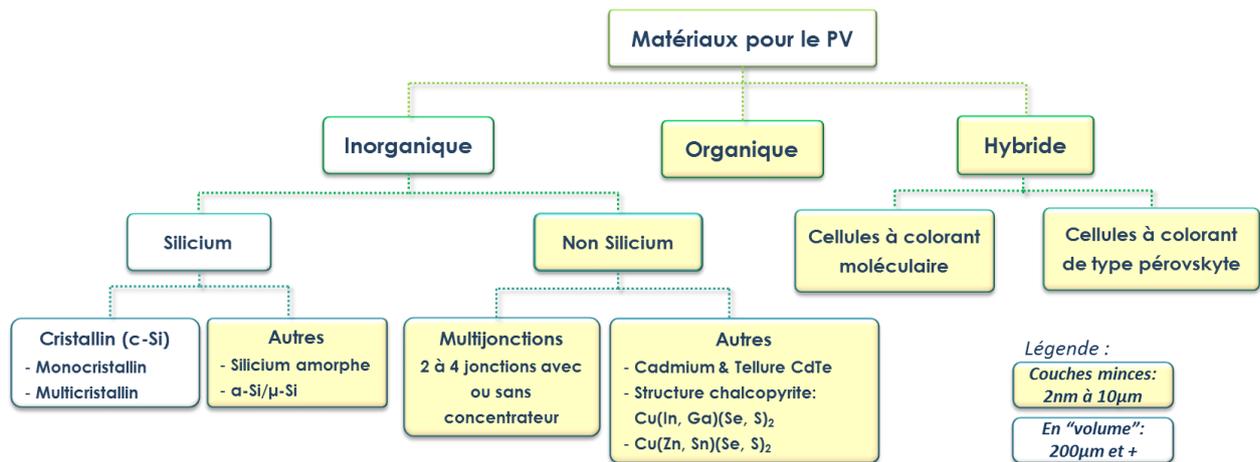


Figure 1.14. Schéma des différentes filières photovoltaïques commercialisées ou développées uniquement à l'échelle laboratoire [adapté de SBC Energy Institute, 2013]

Les technologies inorganiques en volume et plus particulièrement celles à base de silicium cristallin sont largement dominantes sur le marché ($\geq 85\%$ du marché mondial). C'est une technologie mature qui implique des produits avec une longue durée de vie (environ 30 ans) mais dont les coûts de fabrication restent élevés. Le rendement théorique maximal est autour de 30% mais le record est de 25,6% pour une cellule de silicium en hétérojonction sous un soleil [Masuko, 2014].

L'autre catégorie de cellules, celle des « couches minces » (moins de $10\mu\text{m}$ de matériau photoactif) comporte de nombreux types de matériaux possibles. Les couches photoactives peuvent être inorganiques, organiques ou hybrides. Moins développée sur le plan industriel, cette filière connaît un fort intérêt depuis quelques décennies, tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

Un premier intérêt vient du fait que l'on peut associer dans une même cellule, des matériaux très absorbants dans différents domaines de longueurs d'onde. Ce sont les cellules dites « multi-jonctions » ou en tandem. Il s'agit par exemple de cellules à 4 jonctions d'alliages III-V comme c'est le cas de la dernière cellule record à 44,7% (pour une concentration à 297 soleils) faite par l'institut Fraunhofer, le Helmholtz-Zentrum Berlin, le CEA et la société SOITEC [Dimroth, 2014]. Très chères à fabriquer, on les retrouve dans des filières de niches comme l'aérospatial. Ce domaine requiert des cellules très efficaces pour alimenter les satellites.

La filière couches minces présente d'autres intérêts pour des utilisations de masse. En effet, 100 à 500 fois moins de matériaux sont utilisés et les procédés de fabrication comportent moins d'étapes que pour la filière silicium cristallin. Cela permet donc de diminuer les coûts et d'employer des matériaux avec un fort coefficient d'absorption mais peu abondants sur Terre. Les températures de fabrication sont également plus faibles, ce qui permet de diminuer le temps de

retour énergétique⁴ (6-12 mois pour les couches minces contre 2-3 ans pour le silicium cristallin [Fthenakis, 2006]). Cela permet également d'employer de nouveaux substrats comme le verre ou des polymères et d'élargir ainsi le panel d'utilisation du photovoltaïque (patrimoine bâti, objets nomades).

Bien que, les rendements de conversion restent inférieurs à ceux du silicium monocristallin (sans concentration) mis à part pour les cellules GaAs dont la fabrication n'est pas encore rentable, la filière couches minces III-V est très dynamique quels que soient les matériaux considérés. Il y a moins de pertes par recombinaison et le V_{oc} peut être plus élevé que pour des couches épaisses [NREL, 2014 / Tiedje, 1994].

- Le soleil est une source d'énergie inépuisable dont il faut exploiter le potentiel au travers, entre autres, du développement des cellules solaires. Ces dispositifs sont basés sur la conversion de la lumière en énergie électrique via l'absorption de photons dans un semi-conducteur induisant la création de charges et donc d'une différence de potentiel. L'augmentation de l'efficacité des modules photovoltaïques peut être envisagée à différents niveaux : l'optimisation de l'absorption de la lumière par le semi-conducteur ainsi que la diminution des pertes après génération des paires électrons-trous et de leur collecte.
- Dans le cadre de la thèse, nous nous intéressons à la première catégorie. Afin d'avoir une meilleure absorption, il existe deux méthodes : celle passant par l'optimisation du choix du semi-conducteur et celle passant par l'intégration de matériaux permettant de piéger la lumière.
- Dans la prochaine partie, nous développons les stratégies relatives à la deuxième méthode employées dans la littérature. Nous exposons par la suite les structures de piégeage de la lumière sélectionnées pour un système photoactif défini au préalable.
- Il est important de considérer le photovoltaïque comme un exemple d'application sur lequel appuyer la stratégie d'élaboration de nos matériaux pour l'orientation de la lumière. Dans ce cas, nous cherchons à piéger la lumière, mais la gestion de la lumière importe pour d'autres applications parfois très différentes les unes des autres (extraction de la lumière produite par des diodes, isolation thermique des fenêtres...).

⁴ Temps de retour énergétique : il correspond au temps nécessaire pour produire autant d'énergie qu'il n'en a fallu pour fabriquer le panneau solaire.

1.2. Méthodes d'augmentation de l'absorption dans une cellule solaire en couche mince

Nous avons vu qu'augmenter l'absorption passe entre autres par l'utilisation de matériaux photoactifs plus performants. Il existe de nombreux types de semi-conducteurs et ce sont ceux en couches minces (quelques nm à quelques μm d'épaisseur) qui sont au cœur des investigations aujourd'hui (coût, versatilité des substrats...). Ce sont ces systèmes photovoltaïques auxquels nous nous intéresserons dans le cadre de la thèse.

Le choix des matériaux et des structures pour le piégeage de la lumière dépendent des propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption) des couches de la cellule et de manière plus importante, ils dépendent des propriétés optoélectroniques du semi-conducteur (indice de réfraction, énergie de la bande interdite, transport de charges...).

Prenons comme exemple une cellule de silicium amorphe en couche mince (Figure 1.15) sur substrat. Celle-ci est constituée de l'entrée de la lumière vers la couche arrière :

- d'un encapsulant transparent (film ou verre) avec le revêtement protecteur
- de grilles métalliques servant de contacts électriques mais ne recouvrant pas toute la surface
- d'une couche d'oxyde transparente et conductrice
- d'un empilement de couches minces de silicium amorphe (couches « dopée p », intrinsèque et « dopée n »)
- d'une électrode métallique assurant le contact électrique
- d'un substrat arrière.

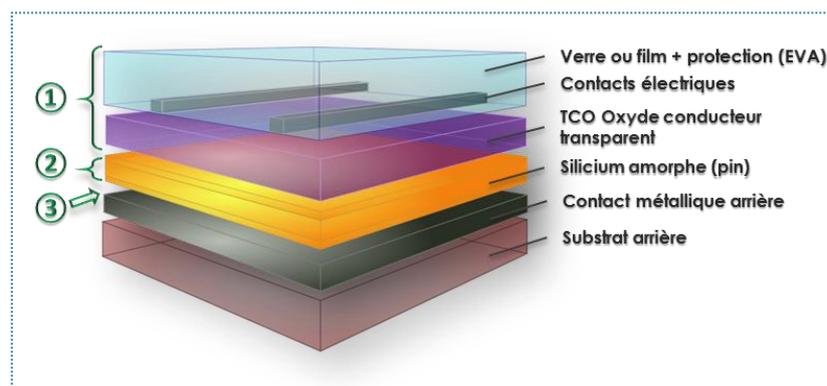


Figure 1.15. Représentation schématique d'un exemple de cellule type en couche mince de Silicium amorphe

Dans ce système, le piégeage optique se fait à 3 niveaux. Il faut :

- ① Limiter la réflexion aux interfaces grâce à des *structures antireflets*
- ② Augmenter le chemin lumineux dans la couche absorbante grâce à des *structures diffractantes*
- ③ Limiter la transmission avec une *couche réfléchissante* en arrière de cellule

Les zones d'actions de ces 3 solutions sont illustrées dans la Figure 1.15 et détaillées dans les paragraphes suivants.

1.2.1. Les structures antireflets

L'idée des revêtements antireflets a été mise en place la première fois par Lord Rayleigh qui, au XIX^{ème} siècle, constata que le vieillissement d'un verre le rendait plus translucide [Rayleigh, 1886]. Le scientifique supposa qu'il se formait une couche d'indice inférieur au verre à l'interface avec l'air. Pour les cellules solaires en couche mince, l'application d'un ou de plusieurs revêtements antireflets aux interfaces est crucial car en moyenne il y a déjà à l'interface entre l'air et la première couche, un tiers de la lumière incidente qui est réfléchi [Raut, 2011].

Les approches envisagées pour diminuer la réflexion sont en règle générale, basées sur des structures lambertiennes pour des cellules solaires en volume. Elles correspondent à des texturations de surface de quelques dizaines de micromètres et permettent à la lumière de rentrer dans la couche par diffraction en une distribution uniforme d'angles [Pedrotti, 1993]. Elles ne sont pas adaptées à des systèmes dont l'épaisseur totale est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière ou à peine plus [Mallick, 2011]. On retrouve ces structures sur du verre mais les matériaux antireflets élaborés pour les couches minces ont des caractéristiques différentes à des échelles proches des longueurs d'onde des photons dans le visible [Yu, 2010].

Il existe deux types d'antireflets pour les couches minces :

- une couche à gradient d'indice dont l'indice croît de l'extérieur vers la couche (Figure 1.16.a)
- un empilement interférentiel exploitant les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis à chaque dioptre (Figure 1.16.b).

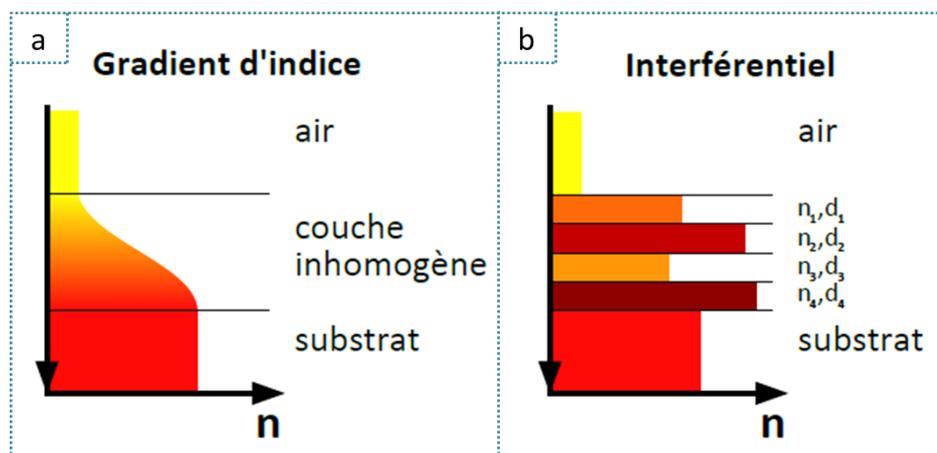


Figure 1.16. Représentation schématique d'un système antireflet a. à gradient d'indice. b. interférentiel [Guillemot, thèse, 2010].

Antireflet à gradient d'indice. Le principe repose sur l'adaptation de l'indice entre la couche supérieure et la couche inférieure. L'explication peut se faire avec les phénomènes décrits par Fresnel pour une réflexion entre deux interfaces [MacLeod, 1989] : lorsque l'on considère un film mince d'indice n entre l'air d'indice n_{air} et un substrat d'indice n_s , il y aura des réflexions aux interfaces (Figure 1.7.a.). A incidence normale si le milieu n'est pas absorbant, la réflexion aura une valeur donnée par l'Equation 1-12. Plus le contraste d'indice est fort, plus ces réflexions seront importantes et plus l'ajout d'un antireflet est efficace comme nous l'avons vu dans le cas du silicium amorphe.

$$R = \left(\frac{n_{\text{air}} n_s - n^2}{n_{\text{air}} n_s + n^2} \right)^2 \quad \text{Equation 1-12}$$

Le calcul pour une couche donne une valeur idéale d'indice de $\sqrt{n_s n_{\text{air}}}$ (équation 1-13). Ainsi, afin d'avoir le minimum de réflexion, il faudra déposer, entre deux couches ou milieux, un revêtement fait d'une ou plusieurs couches d'indice et d'épaisseur optimaux.

Antireflet à filtre interférentiel. La deuxième approche est l'empilement interférentiel. Elle s'appuie sur les interférences destructives entre faisceaux réfléchis aux interfaces pour des couches à contraste d'indice important. Selon l'épaisseur et l'indice, des longueurs d'onde spécifiques subiront des interférences destructives (cf. partie 1.1.1.1, page 11), traverseront l'empilement jusqu'au semi-conducteur. Selon l'épaisseur et l'indice des couches, les longueurs d'onde transmises ne seront pas les mêmes. Cette méthode est particulièrement utile pour les matériaux d'indices bas pour lesquels il est difficile d'avoir un matériau d'indice intermédiaire avec l'air. Néanmoins, si une très faible réflectivité est obtenue dans une certaine gamme de longueurs d'onde, celle-ci reste élevée en dehors de cette gamme. Cette approche est plus sensible aux applications dont les angles d'incidence sont variables car la réflectivité dépend du chemin optique parcouru dans la couche et donc de l'angle d'incidence [MacLeod, 1989].

Antireflet dans une cellule solaire. Dans la cellule de silicium amorphe en couche mince par exemple, les antireflets typiques sont basés sur la première approche. A l'interface avec l'air, la couche antireflet doit avoir un indice proche de 1,2 (à 600nm) si l'encapsulant a un indice proche de 1,5 (verre, film). Il doit également être résistant aux sollicitations extérieures et avoir un indice stable. La silice dense n'a pas un indice assez faible pour répondre au cahier de charge (1,45 dans le visible). En incorporant de la porosité dans la couche, il est possible de diminuer l'indice. En effet, bien que le matériau soit poreux donc composite, il peut être considéré comme une mixture homogène si la dimension de pores est inférieure à la longueur d'onde. D'après l'approximation des milieux effectifs, il est possible de définir un indice effectif du matériau (approximation de Bruggeman, [Bruggeman, 1935], dépendant de l'indice des composants et de leur ratio. Il peut s'agir de matériaux structurés comme ont réalisés Chhajed et al., ainsi que Poxson et al.. Grâce au dépôt par évaporation à angle oblique, ils ont fabriqué un

revêtement antireflet avec de la silice poreuse ayant un indice de 1.05 [Figure 1.17] [Chhajed, 2008 / Poxson, 2009]. Cela permet de limiter la réflexion sur une grande distribution d'angles incidents. Néanmoins, ces revêtements sont moins robustes que des couches planes de silice ayant une porosité fermée. Huignard et al. ainsi que Guillemot et al., ont développé une couche de silice poreuse obtenues par voie sol-gel ($n=1.10$ à 70% de porosité) [Huignard, 2010/ Guillemot, 2010]. La porosité est obtenue en mélangeant une suspension de particules organiques à la silice en solution. Après dépôt et solidification de la couche, la partie organique est dégradée libérant ainsi la porosité. La taille des pores de 50nm permet d'éviter la condensation capillaire et par conséquent de garder un indice stable. Par ailleurs, la technique est rapide et n'impose pas, contrairement aux autres des conditions particulières de pression.

Kim et al., ont quant à eux fabriqué un film conducteur à base d'empilements de couches d'ITO (Indium, Oxyde d'étain, $n \approx 2,1$) dont les indices diminuent avec l'angle de dépôt [Kim, 2008]. Le matériau fait office d'antireflet entre le film encapsulant la cellule et le semi-conducteur ($n \approx 4,6$). Autrement, il est possible de limiter la réflexion sur le silicium avec une couche de nitrure de silicium, déposé par PECVD (« plasma enhanced chemical vapor deposition»). En effet, il est un bon matériau antireflet puisque son indice peut, selon les conditions de dépôt et le ratio d'azote, avoir un indice pour être déposé sur le silicium (équation 1-13, $n=1,7-2,1$) [Hezel, 1981]. Il a également de bonnes propriétés passivantes.

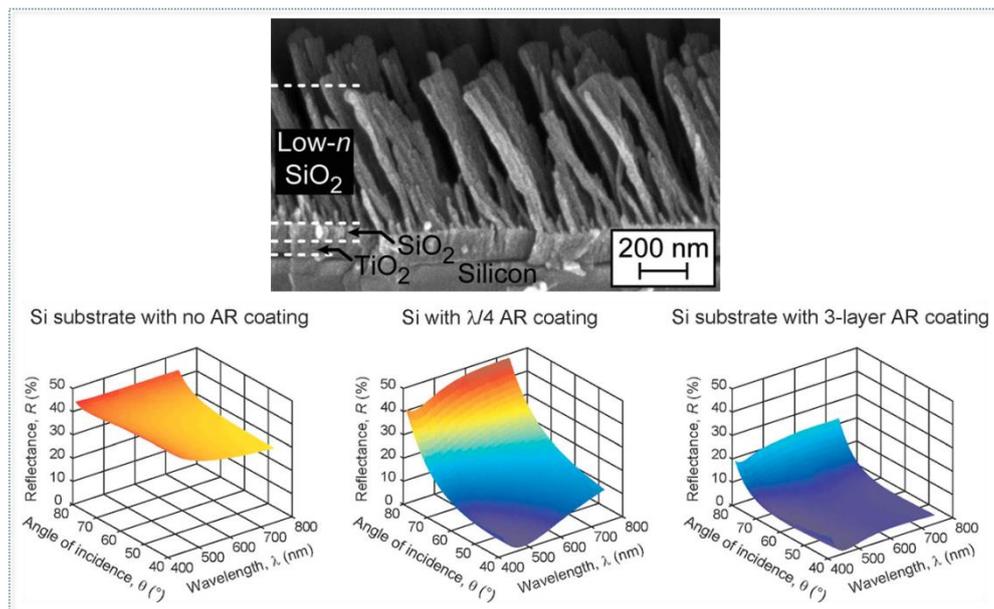


Figure 1.17. En haut, image par microscopie électronique à balayage d'un empilement de TiO₂, silice et silice poreuse déposée par évaporation en angle oblique [Poxson, 2008], d'indice $n=1.05$ dans le visible. En bas, comparaison des effets antireflets en fonction de l'angle et de la longueur d'onde pour le système sans antireflet (gauche), avec un antireflet quart d'onde (épaisseur optique soit l'indice multipliée par l'épaisseur est égale à un quart de la longueur d'onde dont on souhaite diminuer la réflexion) de SiN (réflexion moyenne de 17,3%, milieu) et pour un système voisin de celui présenté au-dessus (réflexion moyenne de 5,9%) [Chhajed, 2008].

1.2.2. Les structures de piégeage de la lumière dans la couche active

La deuxième solution pour augmenter l'absorption dans une cellule solaire en couche mince est d'augmenter le chemin de la lumière dans la couche absorbante via une couche diffractante. Celle-ci peut être en amont de la cellule ou en aval. Il existe deux approches pour l'intégration d'une structure diffractante.

La première approche consiste à texturer aléatoirement la surface de la couche d'oxyde conductrice (en amont du semi-conducteur) ou du contact arrière sans contrôler la dimension de la rugosité moyenne. Cela équivaut à une structure lambertienne (définie plus haut, paragraphe 1.2.1 page 23) qui va permettre de diffracter les rayons dans des directions d'onde de manière uniforme. Un exemple est donné dans la figure 1.18 pour un système photoactif simplifié constitué d'une surface aléatoirement texturée sur le dessus. D'un point de vue géométrique, l'effet d'un diffuseur lambertien est le suivant : le silicium par exemple, du fait de son indice élevé, possède une certaine densité de modes⁵ plus élevés que dans l'air et pouvant être occupés. Lorsque la lumière incidente considérée comme isotropique, est diffractée de manière aléatoire par la surface texturée dans toutes les directions dans la couche photoactive, la probabilité que les photons occupent tous les modes est importante [Mallick, 2011 / Catchpole, 2011]. Par ailleurs, il existe un cône d'extraction de lumière dans lequel tous les rayons qui s'y trouvent sont extraits de la couche. Si certains rayons sont diffractés à des angles supérieurs à ce cône d'extraction, ils peuvent rester piégés dans la couche. Leur chemin étant plus long, ils sont plus susceptibles d'être absorbés.

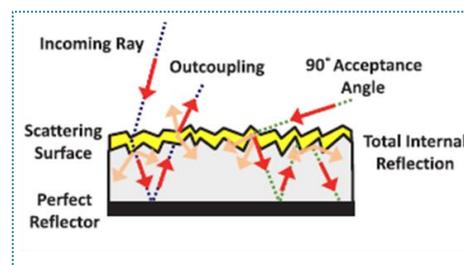


figure 1.18. Schéma du trajet optique dans un diffuseur lambertien parfait. Un revêtement texturé de manière aléatoire est déposé sur un semi-conducteur associé à un réflecteur parfait. La lumière incidente diffracte dans toutes les directions et, après une première réflexion, une partie est de nouveau réfléchi dans le semi-conducteur augmentant ainsi le trajet optique de la lumière [Mallick, 2011].

Ces systèmes que l'on retrouve très souvent dans les cellules solaires épaisses ($e > 200 \mu\text{m}$), existent également dans les cellules de silicium amorphe en couche mince [Benagli, 2009]. Bien que l'absorption puisse être améliorée, elle ne peut excéder $4n^2$ (avec n , l'indice du matériau photoactif) comme l'a montré E. Yablonovitch dans les années 80 [Yablonovitch, 1982]. En effet, en se basant sur une approche de mécanique statistique, il a montré qu'un rayon incident dans une couche de silicium va en moyenne faire 25 passages (soit une absorption correspondant $2n^2$)

⁵ Un mode optique : distribution d'un champ électromagnétique dans l'espace. L'exemple le plus parlant est celui du mode guidé propre à un matériau d'indice donné et d'une certaine épaisseur dans lequel peut être piégé un rayon caractérisé par son angle de propagation et sa longueur d'onde.

dans la couche par réflexion interne avant de s'échapper. En ayant un système optimal constitué d'un diffuseur lambertien et d'un réflecteur parfait en arrière de cellule (pour renvoyer la lumière initialement transmise dans la couche du semi-conducteur), l'absorption monte à $4n^2$. De récents travaux ont montré qu'il existait théoriquement une troisième approche permettant de dépasser cette limite. Ces travaux uniquement théoriques impliquent des structures de matériaux et des principes optiques complexes que nous ne détaillerons pas [Yu, 2010].

Les structures réalisées selon cette première approche sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres voire de quelques micromètres et ne sont donc pas adaptées à la plupart des systèmes en couches minces dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur. Outre le problème d'échelle, le piégeage optique n'a d'intérêt dans les couches de moins de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur que pour certaines longueurs d'onde. En effet, dans le cas du silicium amorphe avec un antireflet, nous avons vu que pour des longueurs d'onde inférieures à 600nm environ, les rayons pénétrant dans une couche d'environ 250nm sont absorbés avant d'atteindre l'autre dioptré et d'être transmis. Ce n'est pas le cas des photons du proche IR qui pourront être transmis. Pour augmenter leur chance d'être absorbés, il faut rallonger leur chemin dans la couche ou les piéger. Cela nous pousse à considérer la nature ondulatoire de la lumière et le fait que tous les photons n'ont pas le même comportement en fonction de leur énergie. Augmenter l'angle de propagation d'un rayon traversant le silicium ne suffit pas pour que le photon soit absorbé (il faudrait une épaisseur de $10\mu\text{m}$ de silicium pour qu'un photon pénétrant la couche et tel que $\lambda=680\text{nm}$ soit absorbé). Il faut prolonger le temps de parcours pour augmenter les chances d'absorption. Il est donc intéressant de piéger ce photon dans la couche en le couplant à un des modes guidés⁶ qui, dans une couche mince, sont moins nombreux que dans un matériau plus épais [Stuart&Hall, 1997]. Cela implique de trouver des structures dont les paramètres géométriques sont optimisés pour contrôler la diffraction des rayons du proche infrarouge et les coupler ainsi aux modes guidés du silicium. Les systèmes envisagés pour cela sont des structures périodiques à une dimension (lignes), deux dimensions (plots ou trous) ou encore à trois dimensions (nanoparticules par exemple). Ces modulations périodiques de l'indice dans plusieurs dimensions et aux échelles de la longueur d'onde permettent de diffracter les longueurs d'onde à des angles spécifiques. Cette structure organisée, apparentée à un cristal aux dimensions des photons est appelé cristal photonique. Cette deuxième approche est très étudiée actuellement tant au niveau théorique qu'expérimental [Rao, 2013 / El Daif, 2010 / Wang, 2013 / Yu, 2010].

Biswas et al., ont étudié l'absorption de la lumière dans une cellule de silicium amorphe en couche mince (250nm) avec une surface arrière texturée à 2 dimensions [Zhou, 2008 / Curtin, 2009]. La structure est constituée de trous dans le matériau pour le contact arrière (en argent) répartis en un réseau triangulaire. Les paramètres (profondeur, période et largeur) ont été optimisés par simulation (résolution des équations de Maxwell selon une méthode détaillée par Li et al., [Li, 2003]). Les résultats simulés d'absorption en fonction de la longueur d'onde ont été

⁶ Voir la note 5 citée page 26.

comparés avec une surface en argent plane et une autre parfaitement diffractante (i.e. structure aléatoire sans perte dont l'augmentation de l'absorption est de $4n^2$). Comme le montrent les courbes d'absorption en rouge et bleu sur la Figure 1.19, avant 600nm, aucune des structures ne permet de piéger d'avantage de lumière car tous les photons sont absorbés dans le silicium avant de les atteindre. Aux longueurs d'ondes supérieures à 600nm, la diffraction permise par les deux structures augmente le chemin de la lumière dans la couche et d'avoir une meilleure absorption. Les simulations montrent qu'en particulier le réseau périodique dont les paramètres ont été convenablement choisis, permet d'augmenter d'avantage l'absorption dans les proches infrarouges qu'avec une surface texturée de manière aléatoire. La lumière diffractée est en effet piégée à ces longueurs d'onde grâce à cette structure périodique optimisée. La limite de Yablonovitch peut ainsi être dépassée. La réalisation expérimentale de ces simulations n'a pas montré d'aussi bons résultats bien qu'ils aient mesuré un rendement quantique externe amélioré d'un facteur 6 par rapport à une structure plane dans les proches infrarouges.

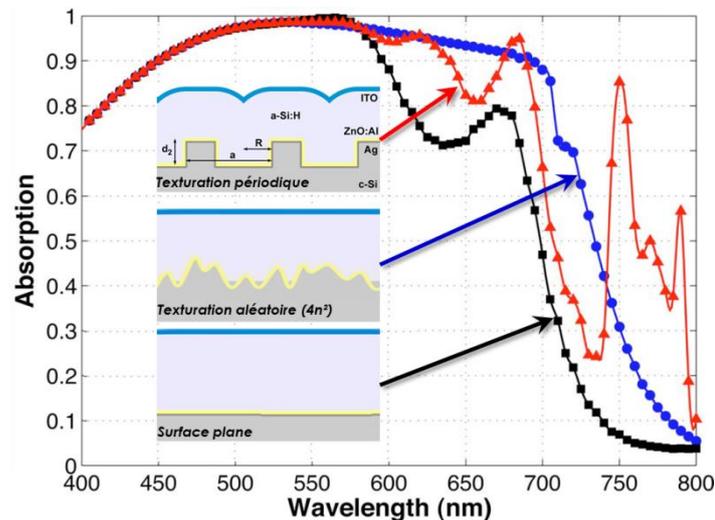


Figure 1.19. Absorption simulée en fonction de la longueur d'onde pour deux structures de piégeage optique en face arrière. Comparaison avec une structure plane. La structure périodique est optimisée pour une absorption maximale dans le silicium amorphe. La structure aléatoire a une absorption maximale définie par la limite de Yablonovitch ($4n^2$ soit environ 50 pour le Silicium amorphe dans le visible) [Curtin, 2009].

Il existe des travaux similaires effectués à la surface de la cellule solaire. En effet, Li et al. [Li&Yu, 2013] ont par exemple élaboré une couche nanostructurée de pyramides en étoiles de TiO_2 sur une cellule en couche mince de GaAs (Figure 1.20) (le semi-conducteur dans ces travaux n'est pas du silicium mais de l'Arséniure de Gallium en contact direct sans TCO). Déposé à la surface supérieure de la cellule, ce revêtement a d'une part une fonctionnalité d'antireflet mais d'autre part une fonction de piégeage optique par diffraction et couplage de modes guidés. En effet, la courbe de rendement quantique externe et indirectement, celle d'absorption (en bleu sur la Figure 1.20), est plus élevée aux $\lambda > 600\text{nm}$ pour cette structure que dans le cas d'un système sans antireflet (en noir). Elle est même légèrement supérieure à celle où une couche plane de Si_3N_4 est utilisée (antireflet couramment utilisé avec ce type de cellule). Les dimensions du cristal

photonique 2D sont telles que ce revêtement fait office de milieu effectif avec un indice qui correspond à la moyenne de l'indice du TiO_2 et de l'indice de l'air, pondérée par la moyenne des volumes de ces deux matériaux. Dans les proches infrarouges, le TiO_2 structuré permet également une diffraction des rayons dans le semi-conducteur.

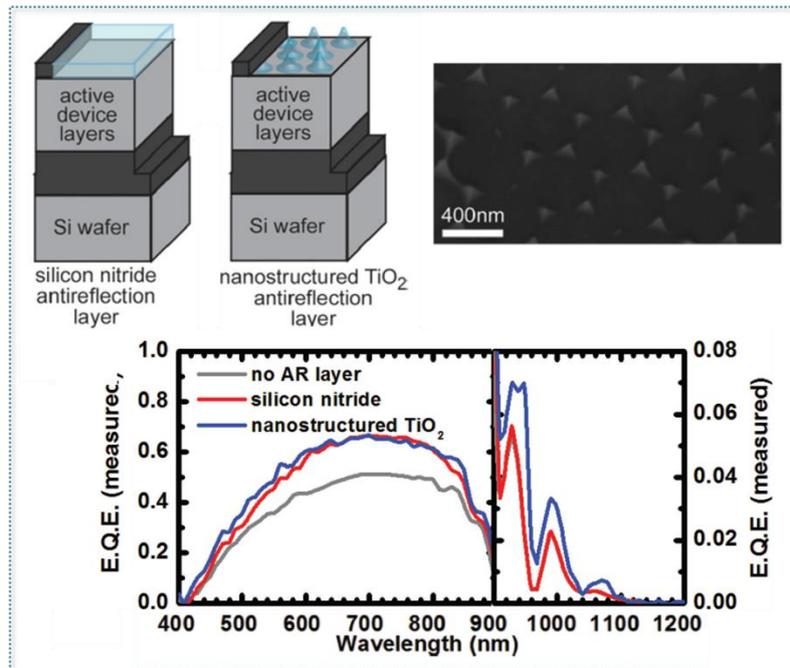


Figure 1.20. Comparaison du rendement quantique externe entre une cellule avec une couche antireflet de nitrure de Silicium (« Silicon nitride » en rouge) et une couche de TiO_2 nanostructurée (diffractante et antiréfléchissante - en bleu) ainsi qu'avec une structure sans antireflet et plane [Li&Yu, 2013].

1.2.3. Les revêtements réflecteurs

Tout comme les problématiques présentées dans la partie sur les revêtements antireflet, la proportion de lumière réfléchi dans la cellule lorsque celle-ci arrive à l'interface semi-conducteur/contact arrière, dépend des contrastes d'indices entre les deux matériaux. En arrière de cellule, à l'inverse de l'avant, la réflexion vers la couche absorbante doit être maximale. Une solution est d'intégrer un réflecteur soit à la place du contact électrique et dans ce cas il doit être conducteur, soit une couche conductrice transparente.

On distingue deux types de miroirs permettant de doubler le chemin le trajet optique :

- Les réflecteurs métalliques
- Les réflecteurs diélectriques

Les réflecteurs métalliques. Ce sont les systèmes les plus commercialisés. Ils ont de bonnes propriétés réfléchissantes et sont conducteurs (fonction de contacts électriques) mais ils posent quelle que soit leur nature, des problèmes de perte. L'argent par exemple, est très présent dans les cellules commercialisées mais bien qu'il ait la plus forte réflexion, son coût est élevé, il se

corrode et il est responsable de pertes par l'absorption des photons de faible énergie (Figure 1.21). Il peut être recouvert d'une couche de matériau diélectrique protecteur comme le SiO_2 . Il est fréquemment remplacé par de l'aluminium. Ce dernier est un métal bas coût réfléchissant la lumière moins bien que l'argent (80-90% dans le visible). Certaines applications nécessitent des réflecteurs particuliers comme c'est le cas des cellules CIGS, dont la fabrication se fait à environ 600°C . Le molybdène est le matériau utilisé avec ces cellules mais ne réfléchit que jusqu'à 60% dans le visible.

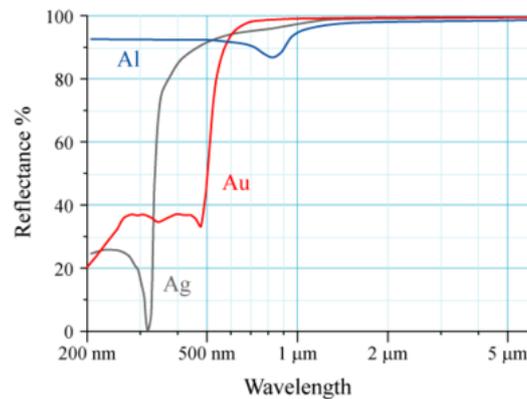


Figure 1.21. Réflexion en fonction de la longueur d'onde pour des couches d'au moins 100nm d'argent (Ag), d'aluminium (Al) et d'Or (Au). [Wikipédia, réflectivité]

Les réflecteurs diélectriques. Ces miroirs peuvent être des miroirs de Bragg. Ce sont des empilements périodiques de matériaux d'indices de réfraction différents impliquant une réflexion dans un domaine de longueurs d'onde plus ou moins large.

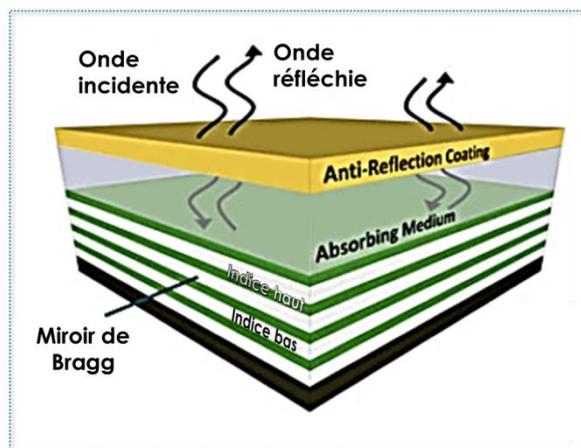


Figure 1.22. Schéma d'un miroir de Bragg intégré à un système photoactif avec une couche absorbante et un antireflet [Mallick, 2011].

La réflexion sélective est due aux interférences constructives et destructives successives suivant le même principe que celui détaillé dans la partie 1.1.1.1, page 11. En fonction du contraste d'indice et de l'épaisseur des couches, il y a des zones où presque toute la lumière est réfléchie (interférences constructives) et d'autres où elle est transmise (interférences

destructives). Dans ce cas-là, la périodicité du système induit une intensification du phénomène optique. La théorie concernant ce type de cristal photonique sera détaillée dans le chapitre 2. Dans la littérature, nous retrouvons des systèmes photovoltaïques en couches minces avec des miroirs de Bragg à base de composés diélectriques uniquement ou associés avec des semi-conducteurs. Colodrero et al., ont élaboré une cellule non pas de silicium amorphe mais hybride à colorant et y ont intégré un miroir de Bragg à base de Silice (indice bas) et de TiO_2 (indice élevé) colloïdaux [Colodrero, 2009]. Le schéma et la photo de cette cellule ainsi que deux clichés d'une coupe de celle-ci obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) sont donnés dans la Figure 1.23.a, d et c respectivement. La courbe du courant en fonction du voltage représentée dans la Figure 1.23.c. montre que le courant de court-circuit est plus élevé que pour un système sans miroir de Bragg (en noir). Par ailleurs, lorsque le miroir de Bragg réfléchit la zone où absorbe le colorant (superposition de la courbe de réflexion du miroir en vert avec l'absorption du colorant en noir dans l'insert de la figure), le courant de court-circuit est plus élevé (vert) que lorsque la cellule est constituée d'un miroir avec des propriétés optiques différentes (rouge). Cela conduit à une augmentation de 30% l'efficacité de la cellule et permet d'avoir un système semi-transparent. Bushnell et al., ont quant à eux intégré un miroir de Bragg ($\text{AlGaAs} / \text{AlAs}$) comme réflecteur intermédiaire dans une cellule tandem InPGa/GaAs [Bushnell, 2003]. O'Brien et al., ont également étudié numériquement l'intégration d'un réflecteur intermédiaire dans leur cellule tandem de silicium amorphe / micromorphe ($\text{a-Si} / \mu\text{-Si}$) [O'Brien, 2010]. Un empilement de Bragg de 7 couches de $\mu\text{-Si}$ et de ZnO permet d'augmenter l'absorption et le courant généré de 20%.

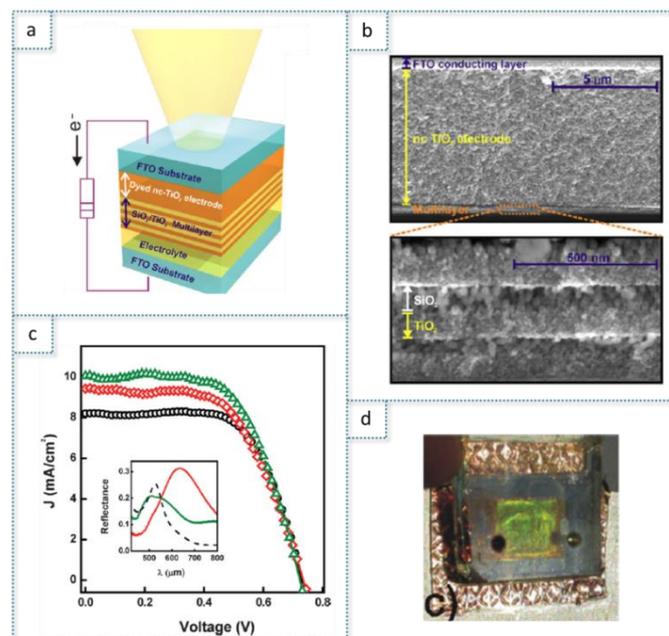


Figure 1.23. Cellule solaire à colorant avec un miroir de Bragg constitué de couches de Silice et de TiO_2 colloïdaux. a. Schéma de la cellule à colorant. b. Image par microscopie électronique à balayage d'une tranche de la cellule et zoom sur l'empilement de Bragg. c. Courant généré en fonction de la tension pour une référence sans miroir (noir) et deux miroirs réfléchissant deux domaines de visible différents (réflexion en fonction de la longueur d'onde en insert). Le miroir (en vert) réfléchissant le plus là où absorbe le colorant (absorption en pointillé noir en insert), génère un courant supérieur à l'autre miroir (en rouge). d. Photo de la cellule semi-transparente [Colodrero&Miguez, 2009].

- ➡ L'efficacité des cellules solaires en couche mince peut être augmentée entre autre par l'augmentation de l'absorption de lumière dans le système. En effet, des pertes par réflexion et transmission conduisent à diminuer l'efficacité des cellules. Par ailleurs, selon le coefficient d'absorption du matériau, pour une épaisseur donnée, tous les photons ne seront pas efficacement absorbés. En effet, dans le cas du silicium amorphe en couche mince, les photons de faibles énergies (proche infrarouges) ne traversent pas une couche suffisamment épaisse pour être absorbés.
- ➡ L'augmentation de l'absorption dans un système en couches minces comme une cellule de silicium amorphe par exemple se fait à trois niveaux :
- ✓ Par l'ajout d'une couche antireflet aux interfaces en amont de la couche absorbante. Cela permet de diminuer les pertes par réflexion. Le revêtement antireflet peut être une couche ou un empilement à gradient ou encore un filtre interférentiel.
 - ✓ Par l'intégration d'une structure diffractante pouvant augmenter le chemin lumineux dans la couche photoactive. Elle peut se trouver en amont ou en aval de celle-ci. Elle consiste en un diffuseur lambertien ou en une texturation périodique. Cette dernière structure considère la nature ondulatoire de la lumière et permet de piéger spécifiquement certaines longueurs d'onde dans l'absorbeur.
 - ✓ Par l'ajout d'un réflecteur en arrière de la cellule afin de limiter les pertes par transmission et doubler le chemin lumineux dans la couche. Il peut être métallique et donc conducteur, mais dans ce cas, pose des problèmes de pertes par absorption. Il peut également consister en un empilement de couches diélectriques qui, par phénomènes d'interférences, ne vont réfléchir qu'un domaine donné de longueur d'onde.
- ➡ Nous avons pris ici l'exemple d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince pour montrer les multiples possibilités permettant d'optimiser l'absorption dans un système photoactif. En nous basant sur ces connaissances et les données à disposition dans la littérature, nous présenterons dans la prochaine partie, la stratégie que nous avons adoptée dans le cadre de cette thèse. Elle s'inscrit dans une problématique plus large que le domaine du photovoltaïque et se concentre sur l'élaboration de matériaux pour le management de la lumière présentant des intérêts nouveaux.

1.3. Stratégie adoptée pour l'élaboration de structures nanophotoniques

Les différentes voies d'amélioration de l'absorption dans un système absorbant en couche mince dépendent essentiellement des paramètres géométriques et des propriétés optiques du matériau photoactif (indices n et k , épaisseur de la couche) ainsi que des indices optiques des matériaux qui l'entourent. Nous avons pris régulièrement dans la partie précédente, l'exemple d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince pour faire l'état de l'art de ces méthodes de piégeage optique. Ainsi, comme celles-ci se rapportent au composé semi-conducteur et à son environnement, nous pouvons simplifier l'étude du piégeage optique à un modèle photoactif simple se limitant à une couche mince de silicium amorphe déposée sur du verre. Les structures de piégeage optique peuvent être facilement adaptées lorsque l'on passe d'un système simple à une cellule solaire complète en considérant les indices des couches ajoutées.

Ainsi, nous ne considérerons dans la suite de l'étude, que les phénomènes optiques se rapportant à ce modèle schématisé dans la Figure 1.24 à gauche. Le silicium amorphe est sélectionné car ses propriétés optoélectroniques sont bien connues. Il a été également choisi car, par anticipation des expériences effectuées dans le cadre de la thèse, c'est un matériau dont la méthode de dépôt est maîtrisée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à l'École Polytechnique. Par ailleurs, comme nous souhaitons élaborer des structures de management de la lumière à l'échelle nanométrique, il semble plus adéquat de travailler avec un système photoactif en couche mince dont l'optimisation de l'absorption passe par la considération de l'aspect ondulatoire de la lumière.

Dans la Figure 1.24 à droite sont représentées les courbes simulées d'absorption, de réflexion et de transmission d'une couche de 250nm de silicium amorphe sur du verre. L'observation de ces courbes permet de mettre en évidence des stratégies de piégeage optique identiques au cas d'une cellule solaire en couche mince :

- ✓ A $\lambda < 550\text{nm}$, la lumière est soit réfléchiée à l'interface silicium-air, soit absorbée. L'énergie des photons est assez élevée pour qu'ils soient tous absorbés avant d'atteindre le dioptre silicium-verre. A des longueurs d'onde plus élevées que 550nm, la réflexion varie mais augmente en particulier dans les IR.
 - ⇒ Un revêtement ou une structure antireflet permettrait de diminuer l'absorption à la première interface.
- ✓ A $\lambda > 550\text{nm}$, l'absorption chute jusqu'à $\lambda \approx 750\text{nm}$ où elle devient nulle. Cela correspond à une chute du coefficient d'absorption. Les photons faiblement énergétiques sont difficilement absorbés.

⇒ Une structure diffractante permettrait d'augmenter l'absorption des photons dans les proches infrarouges. En effet, nous avons vu que l'augmentation de leur trajet dans la couche photoactive permettrait d'améliorer leur absorption. Par ailleurs, une structure diffractante comme un cristal photonique permettrait, en optimisant les paramètres géométriques de contrôler les longueurs d'onde et leurs angles de diffraction. Il serait possible ainsi de piéger ces photons aux modes guidés de la couche.

✓ A partir de $\lambda > 550\text{nm}$, des photons sont perdus par transmission.

⇒ Une couche réfléchissante à l'interface semi-conducteur/verre permettrait de limiter cette transmission et d'augmenter le trajet des photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 550 et 750nm.

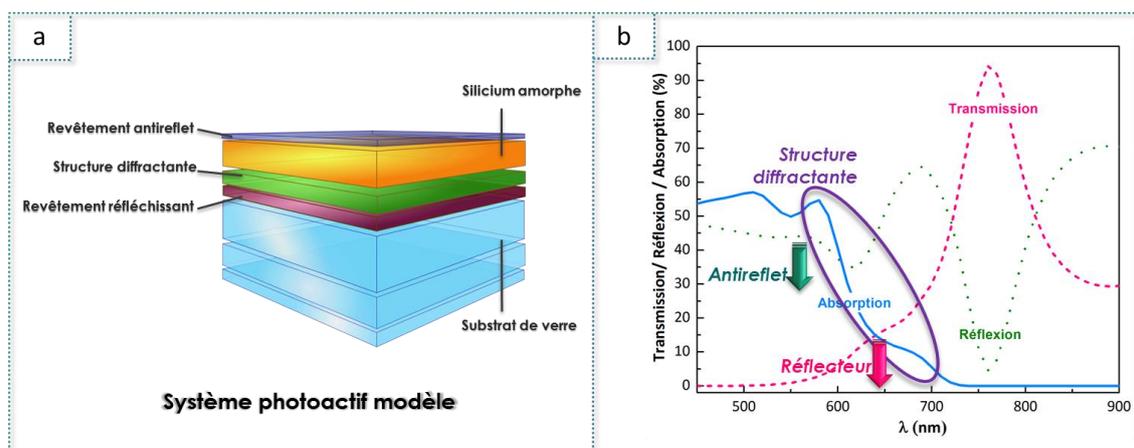


Figure 1.24. a. Système photoactif modèle constitué d'une couche de Silicium amorphe sur du verre. b. Courbes d'absorption, transmission et réflexion simulées en fonction de la longueur d'onde pour une couche de 250nm de Silicium amorphe sur du verre. Les stratégies de piégeage optique sont à 3 niveaux : antireflet, structure diffractante et un revêtement réfléchissant. Les effets de chaque sur les propriétés optiques du silicium sont représentés par des flèches et un cercle sur la figure b.

Plusieurs systèmes peuvent être envisagés afin d'augmenter l'absorption aux trois niveaux cités ci-dessus. Bermel et al. ont étudié, dans un système avec $2\mu\text{m}$ de silicium, trois structures de piégeage optique différents et ont comparé les performances de chacune [Bermel, 2007]. La Figure 1.25.a, b et c est une représentation schématique des trois structures avec une interprétation géométrique du chemin parcouru par la lumière.

Un premier système est constitué uniquement d'un réflecteur (Figure 1.25.a) permettant de doubler le trajet optique. Ils ont considéré en particulier un réflecteur de Bragg (noté DBR pour « Distributed Bragg Reflector ») qui permet une réflexion sélective. En effet, nous rappelons qu'il n'est nécessaire de réfléchir qu'entre 550nm et 750nm. Ce type de miroir permet d'avoir un système semi-transparent contrairement à un réflecteur métallique comme l'argent. La courbe d'absorption simulée en fonction de la longueur d'onde (Figure 1.25.d) montre une augmentation de celle-ci par rapport à un système sans réflecteur. Le deuxième système qu'ils ont étudié permet de réfléchir mais également d'augmenter le chemin de la lumière dans la couche grâce à

l'association d'un réflecteur de Bragg avec un cristal photonique à deux dimensions (Figure 1.25.b). Il correspond à des plots de silice dont la périodicité est de l'ordre de la centaine de nanomètre et a été optimisée pour contrôler la diffraction en fonction du matériau photoactif. L'absorption simulée est, avec ce système, plus importante que lorsqu'il n'y a qu'un miroir de Bragg. Enfin une troisième structure a été étudiée (Figure 1.25.c). Elle est constituée d'un cristal photonique à trois dimensions, soit d'un réseau de trous dont la taille a été optimisée pour diffuser les photons de faibles énergies dans la couche absorbante. Ce troisième système, plus complexe permet d'avoir une absorption équivalente au deuxième.

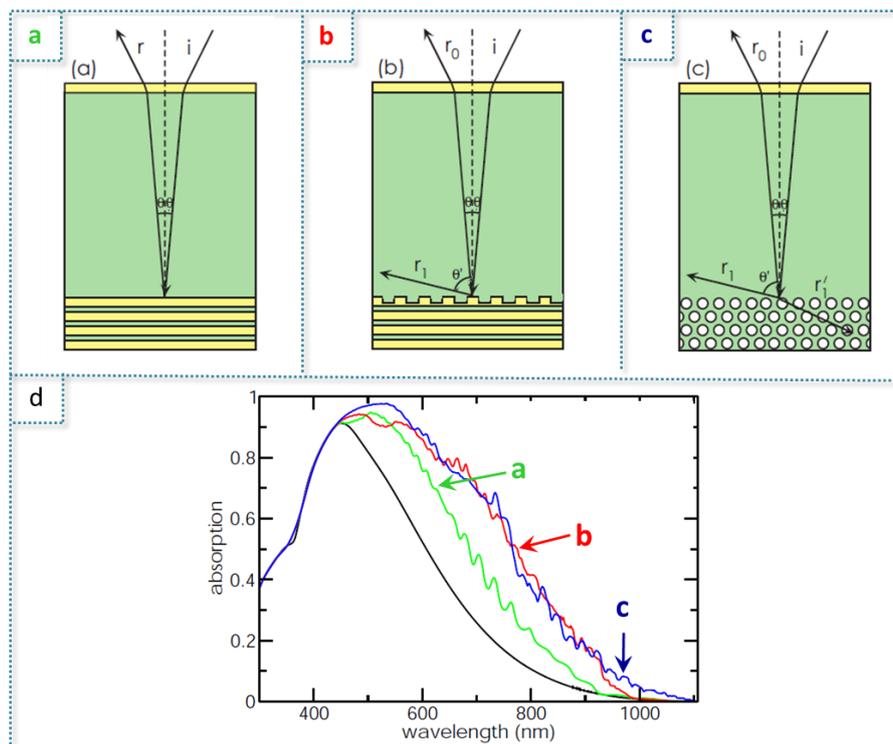


Figure 1.25. Comparaison de l'effet sur l'absorption de trois systèmes de piégeage optique dans une cellule de Silicium cristallin. a. Système uniquement avec le miroir de Bragg correspondant à la courbe verte (a). b. Système sélectionné avec miroir de Bragg + réseau 1D (courbe rouge, b). c. Système avec un cristal photonique 3D consistant en un réseau de trou d'air (courbe bleue c) [Bermel, 2007]. d. Absorption simulée en fonction de la longueur d'onde et comparaison des différentes structures avec l'absorption d'une couche de silicium seule (courbe noire).

L'équipe de J. Joannopoulos, L. C. Kimerling et P. Bermel du Massachusetts Institute of Technology ont ensuite validé expérimentalement cette étude en réalisant des systèmes photoactifs complets, à savoir des cellules solaires de silicium cristallin [Zeng, 2008 / Sheng, 2014]. En mesurant les rendements quantiques externes (EQE), ils comparent indirectement l'absorption dans trois systèmes : un premier constitué d'un miroir de Bragg de silice et de silicium cristallin, un deuxième où un réseau photonique 1D est associé à un miroir de Bragg et un troisième identique au précédent à la différence que le DBR prend une forme de « vague ». L'aspect de ce troisième système est visible sur le cliché MEB de la coupe d'un échantillon dans la Figure 1.26.a. Cette troisième structure, notée « Wavy DBR+GRT » a un EQE plus important que

les autres systèmes comme le montre la courbe expérimentale de la Figure 1.26.b. Néanmoins, ils constatent également que l'ajout d'un réseau induit des pertes par rapport à la simulation (à droite sur la Figure 1.26.b.) car des ondes diffractées peuvent être couplées aux modes propagatifs des couches de silicium cristallin dans le DBR avant d'être extrait à travers le substrat. Si celui-ci est assez épais et si les paramètres géométriques du réseau sont optimaux, ces modes peuvent être limités. Il faudrait cependant un matériau constituant le DBR qui soit non absorbant.

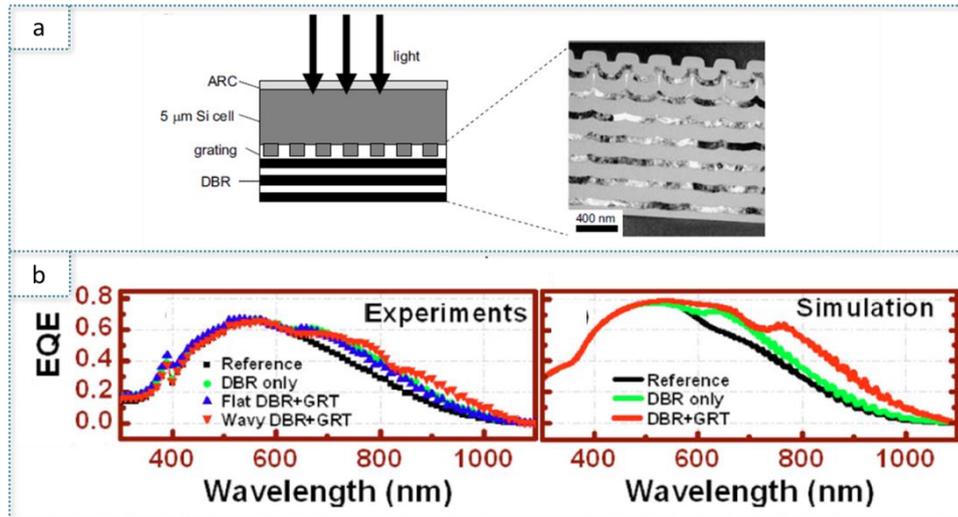


Figure 1.26. a. Schéma et image par microscopie électronique à balayage d'une tranche de cellule de silicium cristallin de 5µm avec un miroir de Bragg (SiO₂-silicium) et un réseau 1D de silice. b. Mesures expérimentales à gauche et simulation à droite du rendement quantique externe (rapport entre la quantité de photon produit par rapport à la quantité de photon incident). Le système miroir+réseau (lorsqu'il est plat : en bleu « Flat DBR+GRT ») et lorsqu'il est en vague : en rouge « Wavy DBR+GRT ») donne un meilleur rendement quantique que lorsqu'il n'y a qu'un miroir (en vert, « DBR ») ou aucune structure de piégeage optique (en noir, « Reference ») [Sheng, 2014 / Zeng, 2008].

Conclusion du chapitre 1.

- A partir de ces travaux, nous cherchons dans le cadre de la thèse, à reproduire le système constitué d'un miroir de Bragg et d'un réseau diffractant à une ou deux dimensions via une méthode simple et en employant des matériaux n'induisant pas de perte comme c'est le cas lorsque le DBR est constitué de silicium cristallin.
- Chacune des structures sélectionnées ont une ou plusieurs fonctions pour piéger la lumière :
 - ✓ Le miroir de Bragg permet de réfléchir dans un domaine spécifique et par conséquent de rallonger le trajet optique aux longueurs d'onde où cela est nécessaire (pour $\lambda \in [550-750\text{nm}]$). Avoir un système transparent dans les autres domaines du visible permet d'étendre le champ d'application du système photoactif. Par exemple, pour le photovoltaïque, cela permet d'obtenir des cellules solaires partiellement transparentes pouvant être intégrées dans des fenêtres.
 - ✓ Le réseau diffractant ou cristal photonique, permet de diffracter des longueurs d'onde à des angles donnés. Cela provoque d'une part l'augmentation du chemin optique des photons difficilement absorbés et d'autre part le couplage de certains d'entre eux aux modes guidés de l'absorbeur.
 - ✓ L'équipe du MIT utilise un revêtement antireflet plan sur le silicium. Afin d'avoir un système plus simple, nous optons pour un antireflet structuré (milieu d'indice effectif) via un dépôt conforme de l'absorbeur sur la structure diffractante. Cette stratégie suit celle adoptée par l'équipe de A. Polman et celle de H. A. Atwater qui ont réalisé des cellules avec un dépôt conforme des couches sur un réflecteur métallique nanostructurés [Ferry, 2011].
- Nous souhaitons également, dans le cadre de la thèse, obtenir un système optimal via des optimisations numériques effectuées au préalable dont les résultats pourraient être comparés à ceux obtenus expérimentalement. L'optimisation est faite pour piéger d'avantage de lumière dans un système de silicium amorphe en couche mince avec les empilements considérés. En effet, en fonction des paramètres de ces empilements, le trajet optique d'un photon a une longueur d'onde donnée n'est pas le même. Ce travail a pour but de mettre en avant la valeur ajoutée des simulations au service des expériences.
- Dans les prochains chapitres, nous expliquons les principes du miroir de Bragg (chapitre 2) et du réseau diffractant (chapitre 3) puis nous établissons un état de l'art des structures ainsi que des procédés développés dans la littérature. Ces parties se concluront par la définition précise des structures (géométrie, nature des matériaux) et de la méthode d'élaboration d'un système de piégeage optique.

Chapitre 2. Les Miroirs de Bragg

Dans la partie précédente, nous avons vu que les cristaux photoniques présentaient des modulations périodiques de l'indice dans une, deux ou trois dimensions de l'espace, pouvant ainsi réfléchir, diffracter et/ou transmettre des domaines de longueurs d'onde spécifiques. Les miroirs de Bragg sont des cristaux photoniques à 1 dimension qui agissent comme des filtres passe-bande de la lumière. Dans notre contexte, ils seront utilisés comme réflecteur pour allonger le trajet optique de certains photons dans une couche photoactive afin d'améliorer l'efficacité de conversion de celle-ci.

Ce chapitre expose les principes de fonctionnement de ce réflecteur avant d'établir un état de l'art des méthodes de fabrication.

2.1. Définition

Un miroir de Bragg (ou DBR pour « Distributed Bragg Reflector »), est une structure multicouche qui présente une modulation périodique d'indice de réfraction dans une dimension de l'espace. La succession de dioptries à chaque interface entre des couches, induit une réflexion et réfraction partielle de la lumière. Le choix des matériaux d'indice de réfraction différents couplés aux paramètres géométriques de l'empilement, permettent de contrôler les propriétés optiques du DBR. (Figure 2.1). En effet, lorsque les longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les paramètres du miroir, les faisceaux interfèrent entre eux. En particulier, à certaines longueurs d'onde, il y a des interférences constructives en réflexion si les faisceaux réfléchis à chaque interfaces sont en phases (voir chapitre 1, partie 1.1.1.1). Cela signifie que la lumière ne peut se propager dans le cristal pour ces fréquences. Elles appartiennent à la bande photonique interdite du matériau [Joannopoulos, 2007]. Ces interférences sont d'intensités variables sur tous le spectre lumineux et ce, en fonction des paramètres géométriques et de l'indice des matériaux. La réflexion du miroir est donc sélective. Par ailleurs, pour un empilement sans défaut de structure ou sans fissure, la réflexion induite par ces interférences est uniquement spéculaire et non diffuse⁷.

⁷ La réflexion totale d'un matériau correspond à la somme d'une réflexion spéculaire (le rayon réfléchi est unique) et d'une réflexion diffuse (le rayon incident est réfléchi en un grand nombre de directions et son énergie est redistribuée dans une multitude de rayons réfléchis).

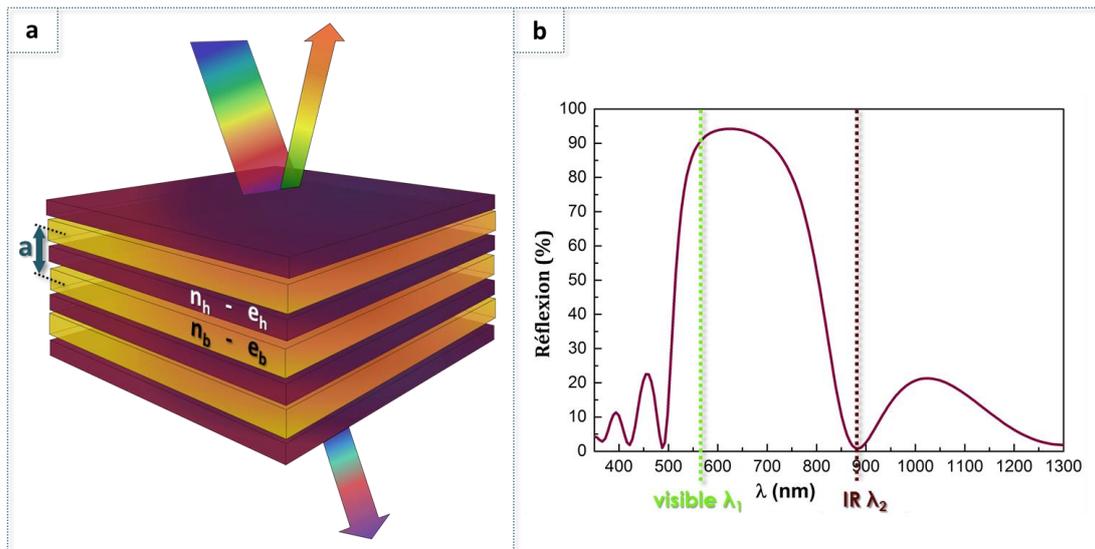


Figure 2.1. a. Schéma d'un miroir de Bragg composé de 7 couches, de paramètre de réseau a et constitué de matériaux d'indice « n » et d'épaisseur « e » fixées. L'indice h correspond au matériau de haut indice et l'indice b correspond à celui d'indice bas. La lumière incidente polychromatique est en partie réfléchie (vert, jaune, orange), les autres couleurs sont transmises (bleu, rouge violet). b. Représentation de la réflexion en fonction de la longueur d'onde pour ce même système (simulation). Les deux lignes correspondent à deux longueurs d'ondes différentes (une dans le visible, notée λ_1 et l'autre dans l'infrarouge, notée λ_2).

Pour bien comprendre l'origine de cette bande interdite et définir précisément les paramètres permettant de moduler le domaine de réflexion, deux approches sont présentées : la première est basée sur la loi de Bragg [Bragg, 1913] et la deuxième sur l'interprétation de la structure de bande photonique [Aryal, 2009].

Approche selon la loi de Bragg. Les phénomènes optiques en jeu dans un miroir de Bragg sont les mêmes que ceux ayant lieu dans un cristal analysé en diffraction de rayon X. L'alternance de couches de haut et bas indices implique une périodicité comme c'est le cas des plans atomiques dans un cristal (Figure 2.2.a). Une particule diffracte la lumière dans toutes les directions. Lorsque ces rayons réfléchis sont en phase, il y aura des interférences constructives et par conséquent une réflexion dont l'intensité augmentera avec le nombre de rayons diffractés par ces particules. L'analogie avec l'empilement en couche mince est simple. Dans le schéma de gauche sur la Figure 2.2.b, un rayon incident λ_1 dans le visible et schématisé dans la Figure 2.1.b, est partiellement réfléchi à chacune des interfaces (①). Chaque onde réfléchie est en phase avec les autres et par conséquent, elles interfèrent constructivement. Il y a alors réflexion (②). Sur le schéma de droite, des rayons d'une autre longueur d'onde λ_2 (dans les infrarouges), ne sont pas en phase après réflexion aux interfaces. Il y a donc interférences destructives et cette longueur d'onde est transmise par le système (②) [Aryal, 2009].

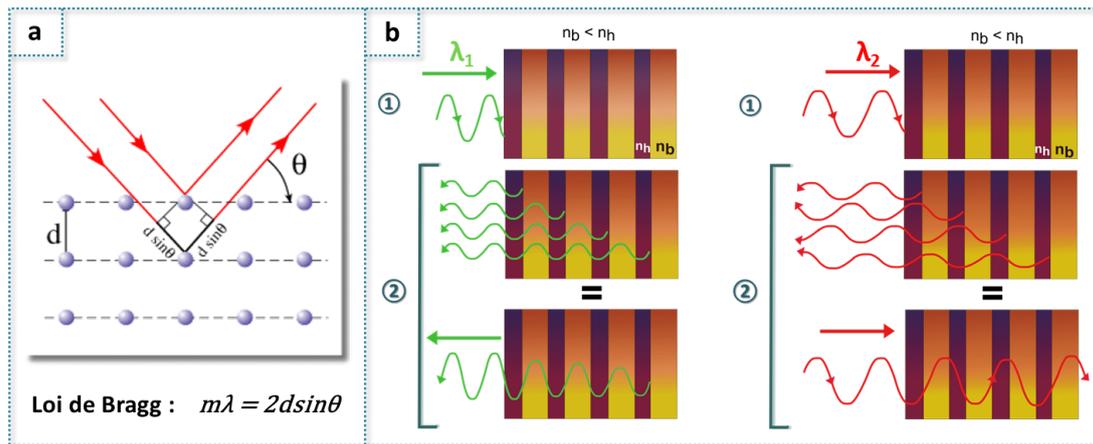


Figure 2.2. a. Représentation schématique de la diffraction de Bragg dans un cristal et la loi associée avec « d » paramètre du réseau (distance entre les plans), θ angle d'incidence. L'équation donne la longueur d'onde à laquelle la diffraction maximale a lieu (interférence constructive). Les deux rayons de longueur d'onde λ sont, après diffraction, en phase et interfèrent donc de manière constructive. « m » correspond à l'ordre de diffraction et dépend des plans où se trouve la particule diffractante. [Université en ligne] b. Diagramme montrant le mécanisme d'interférences destructives / constructives en fonction de la longueur d'onde dans un miroir de Bragg non absorbant. [Adapté de Aryal, Livre, 2009].

Les interférences constructives dans un cristal, sont à des longueurs d'onde solutions de la loi de Bragg (Figure 2.2.a) avec m ordre de diffraction ($m \in \mathbb{N}$), θ l'angle d'incidence (et de réflexion selon la loi de Snell-Descartes) et d , distance entre les plans. L'équivalent de la loi de Bragg pour notre système en couche mince s'exprime, pour un rayon ayant un angle d'incidence θ par rapport au plan du miroir :

$$m\lambda_B = 2d \sin \theta \quad \text{Equation 2-1}$$

$$\text{avec } d = e_h n_h + e_b n_b \quad \text{Equation 2-2}$$

Où λ_B est la longueur d'onde de résonance du miroir et correspond à la valeur de réflexion maximale (Figure 2.1.b). m correspond à l'ordre de diffraction. n_h et n_b ainsi que e_h et e_b sont les indices et les épaisseurs respectives des deux matériaux définis dans la Figure 2.1. Les produits $n_h e_h$ et $n_b e_b$ sont les épaisseurs optiques pour chacune des couches. Lorsqu'on se place à incidence normale pour le premier ordre de diffraction, l'Equation 2-1 devient [Sanchez-sobrado, 2010] :

$$\lambda_B = 2(n_b e_b + e_h n_h) \quad \text{Equation 2-3}$$

On peut dissocier les deux épaisseurs optiques et parler dans ce cas de miroir « quart d'onde ». Ainsi l'Equation 2-3 devient :

$$\lambda_B = 4n_b e_b = 4e_h n_h \quad \text{Equation 2-4}$$

La longueur d'onde de réflexion maximale est donc fixée par l'épaisseur optique d'une paire de couches. En modulant l'indice et l'épaisseur des couches, cette longueur d'onde de résonance varie. La réflectivité à cette longueur d'onde de résonance de Bragg pour un éclairage à

incidence normale s'exprime en fonction du nombre de couches et des indices (Equation 2-5). Ainsi, plus le nombre de couche N et le contraste d'indice $\frac{n_b}{n_h}$ augmentent, plus la réflexion est importante.

$$R \simeq \left(\frac{1 - \frac{n_s}{n} \left(\frac{n}{n_i} \right)^{2N}}{1 + \frac{n_s}{n} \left(\frac{n}{n_i} \right)^{2N}} \right)^2 \simeq 1 - 4 \frac{n_s}{n} \left(\frac{n_b}{n_h} \right)^{2N} \quad \text{Equation 2-5}$$

Interprétation avec le diagramme de bande photonique. La structure de bande nous donne des informations sur les propriétés de propagation des radiations électromagnétiques dans le cristal photonique grâce à la représentation des états énergétiques en fonction de la direction de propagation.

Pour comprendre comment se propagent les rayons dans un système périodique en couches minces, prenons l'exemple simple d'une couche de verre dans l'air tel qu'il est donné dans la Figure 2.3. La lumière se propage à une fréquence ω donnée selon un vecteur d'onde \mathbf{k}^2 tel que :

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{//} + \mathbf{k}_{\perp} \quad \text{Equation 2-6}$$

Avec $\mathbf{k}_{//}$ et \mathbf{k}_{\perp} , les composantes dans l'espace de \mathbf{k} tel que l'illustre la figure 2.3. Par ailleurs :

$$\mathbf{k}_{//}^2 + \mathbf{k}_{\perp}^2 = \frac{\varepsilon_i \omega^2}{c^2} \quad \text{Equation 2-7}$$

Avec ε_i , la constante diélectrique du milieu d'indice i , et c la célérité la lumière dans le vide. Pour comprendre comment se propagent la lumière selon au moins une des composante, par exemple $\mathbf{k}_{//}$, on a alors :

$$\mathbf{k}_{//}^2 \leq \frac{\varepsilon_i \omega^2}{c^2} \quad \text{Equation 2-8}$$

Lorsqu'on trace la fréquence ω en fonction de la composante $\mathbf{k}_{//}$ (Figure 2.3), on distingue trois domaines de propagation. Il existe une zone où la lumière peut se propager dans l'air et dans le verre (①). Il y a une deuxième zone où aucune lumière ne pourra se propager dans les deux milieux sauf suivant certains modes guidés dans le verre. (② en pointillés). Enfin, il y a une troisième zone en ③ où il n'y aura pas de solution de propagation pour les fréquences prenant ces valeurs de vecteurs d'onde.

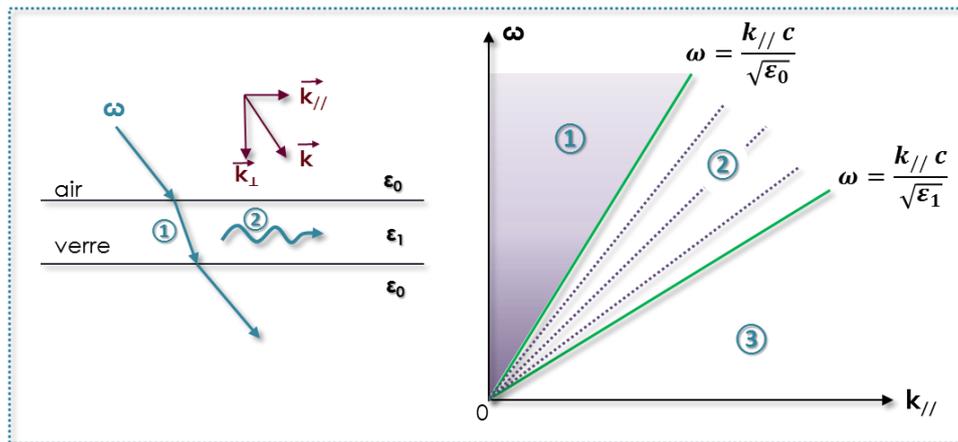


Figure 2.3. Propagation de la lumière dans une couche de verre (ϵ_1) dans l'air (ϵ_0). Expression de la fréquence des rayons en fonction de la composante $k_{//}$ du vecteur d'onde k de propagation de la lumière. Pour un rayon incident, pour certaines valeur du vecteur d'onde, les fréquences seront admises dans tout le milieu (①), selon couplées à certains modes guidés dans le verre mais pas dans l'air (②) ou interdites dans tous les milieux (③)

Prenons maintenant un cas où la lumière se propage uniquement perpendiculairement à la surface d'un matériau. Dans ce cas :

$$k_{//} = 0 \quad \text{Equation 2-9}$$

Et on ne considère alors que k_{\perp} . Dans ce cas, il n'y a que deux zones sur le diagramme de bande. Une zone où la lumière peut se propager, et une où elle ne peut pas.

En prenant maintenant, non pas une seule couche d'un matériau dans l'air, mais un empilement d'une périodicité a de matériaux d'indices différents, le nouveau diagramme de bande correspond à une répétition du précédent, modulo la périodicité a . Ce diagramme de bande est représenté dans la Figure 2.4.a où l'on peut identifier une zone primitive correspondant à la zone de Brillouin⁸. Dans le cas où l'empilement correspond à une répétition du même matériau (soit pour la maille primitive, à deux couches ayant une périodicité a), il existe un domaine propagatif au centre du losange dans la Figure 2.4.b. et d'autres, non propagatifs autour. Dans le système représenté par la Figure 2.4.c. le système n'est pas homogène et cela entraîne l'apparition d'un « gap » dans les fréquences entre les deux bandes. Ce « gap » correspond à la bande photonique interdite pour laquelle aucun mode optique n'existe pour ces fréquences données. Lorsqu'on augmente le contraste d'indice entre les deux matériaux, ce « gap » est plus important. Il correspond donc à des longueurs d'ondes réfléchies (Figure 2.4.d.).

On a une situation analogue à la structure de bande électronique d'un semi-conducteur dans laquelle une bande interdite sépare la bande conduction et la bande de valence. Dans le cas d'un cristal photonique 1D, la bande sous le « gap » peut correspondre à la bande de haut indice dans laquelle se confine les modes d'énergie faible. La bande au-dessus du « gap » peut être associée à

⁸ Zone de Brillouin dans un cristal photonique : maille primitive dans l'espace réciproque. Plus précisément, elle décrit le comportement des ondes dans un milieu périodique comme pour des ondes de Bloch (fonctions d'onde décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique). Toutes les solutions peuvent être caractérisées par leur comportement dans cette zone.

la bande du matériau de faible indice dans lequel moins de modes sont concentrés [Joannopoulos, 2008].

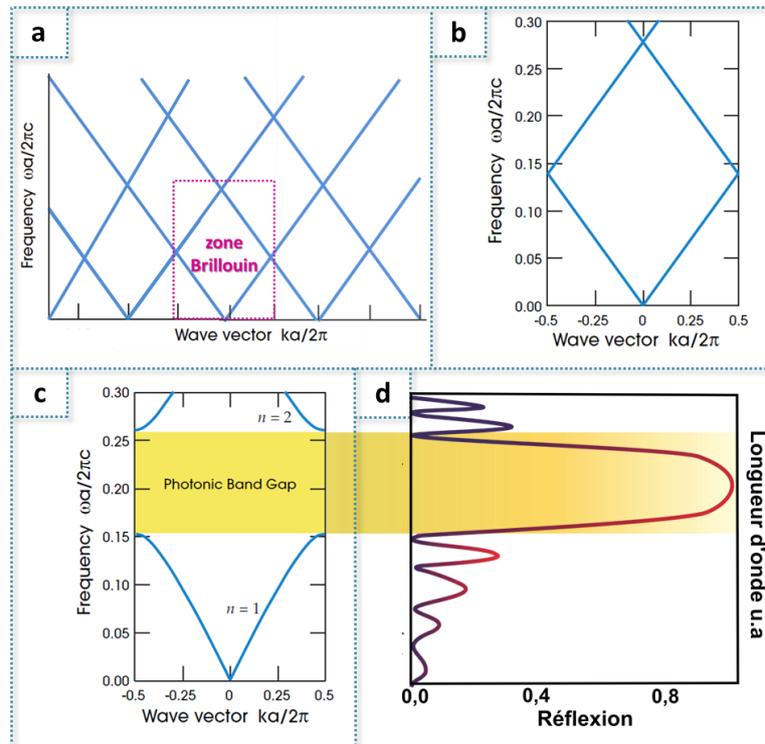


Figure 2.4. a à c. Diagramme de bandes pour 3 structures ayant une périodicité « a » représentant la fréquence en fonction du vecteur d'onde pour une lumière se propageant à la perpendiculaire du plan du matériau : une première structure homogène constituée d'un seul matériau (a), deux structures en multicouche alternant deux matériaux d'indices différents (b) et très différents (c) [Joannopoulos, 2009]. d. Schéma de la réflexion en fonction de la longueur d'onde en correspondance avec la structure de bande c. Les unités de longueur d'onde sont arbitraires dans ce cas.

Cette approche est en accord avec la loi de Bragg puisque lorsque une onde pénètre un système périodique de matériaux diélectriques, les rayons qui sont réfléchis et en interférences constructives entre eux, ne peuvent pénétrer le milieu. Les fréquences de ces rayons appartiennent à la bande photonique interdite. C'est ce qu'illustrent les Figure 2.4.b et d.

Dépendance du domaine de réflexion à λ_B . Nous avons vu que plus le contraste d'indice est important, plus la bande interdite est large. Par ailleurs, la largeur du domaine de réflexion $\Delta\lambda$ dépend également de la longueur d'onde de réflexion comme l'ont montré P. Yeh et al., [Yeh, 1977] par cette équation :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_B} = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{n_h - n_b}{n_h + n_b} \right) \quad \text{Equation 2-10}$$

Dépendance entre propriétés optique et angle d'incidence L'équation générale de Bragg (Equation 2-1) montre que le comportement du système est dépendant de l'angle du rayon incident. En effet, lorsque cet angle change, l'épaisseur optique varie et des rayons d'une longueur d'onde donnée qui n'étaient pas en déphasage peuvent le devenir et rentrer en interférences destructives. Ce sera

une autre longueur d'onde qui vérifiera la loi de Bragg et qui sera réfléchi pour ce nouvel angle d'incidence. Le passage entre réflexion pure et transmission pure est progressif mais plus il y a d'interfaces, plus le pic de réflexion est fin. Dubey et al. [Dubey, 2012], ont modélisé, via la méthode de matrice de transfert [Yeh, 1977], l'influence de l'incidence sur la bande interdite en fonction de la longueur d'onde pour un cristal photonique 1D de silicium à porosité variable. Ils ont relié ces résultats à l'évolution de la réflexion en fonction des mêmes paramètres (Figure 2.5). Ces calculs ont été fait pour la polarisation transverse électrique⁹ car, en dehors de l'incidence normale, la réflectivité n'est pas la même pour les deux polarisations.

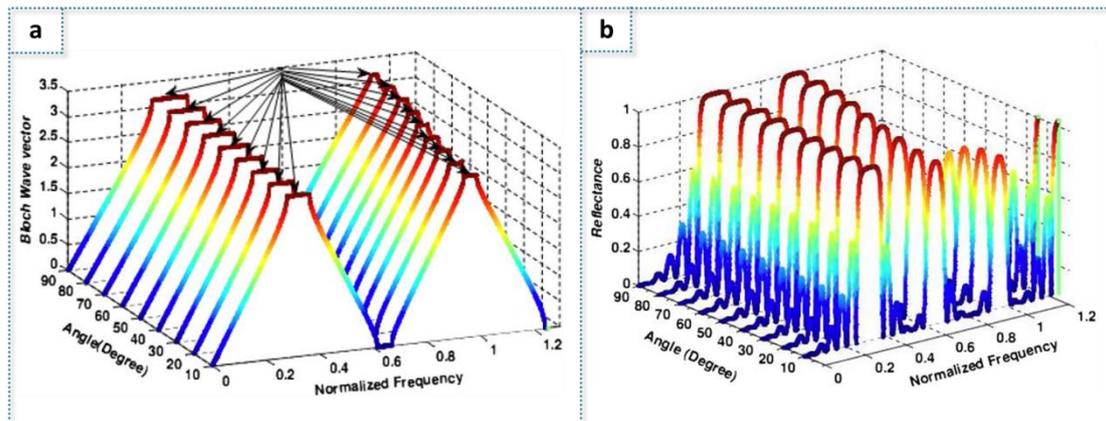
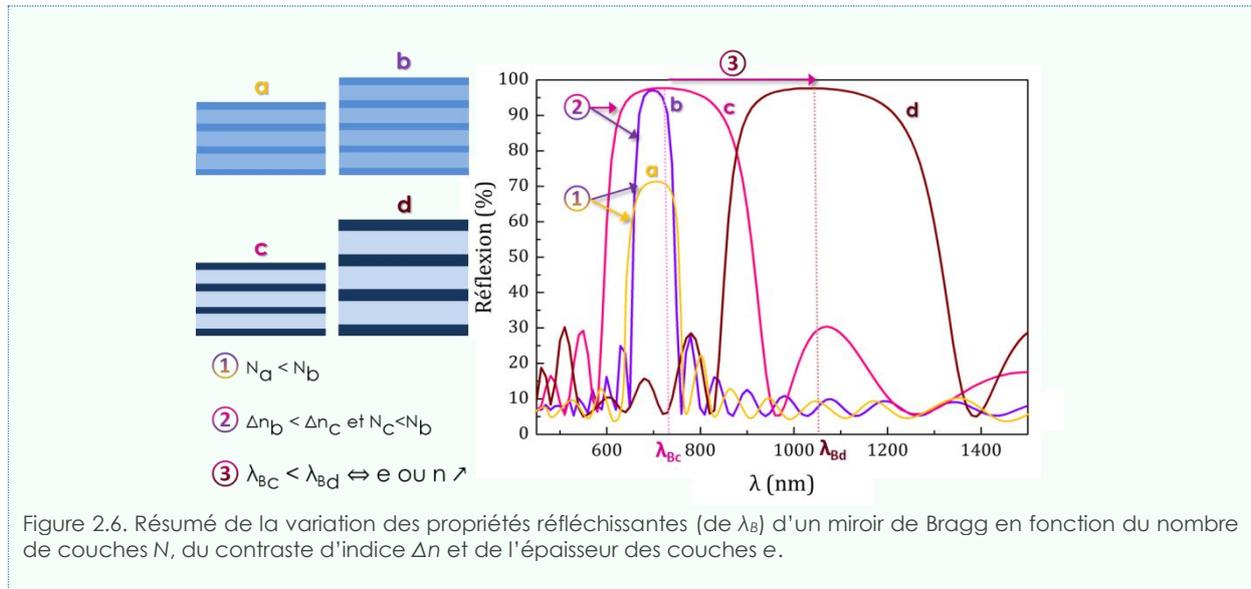


Figure 2.5. a. Diagramme de bande simulé pour un cristal photonique de Silicium poreux (indice variant avec la porosité d'une couche à une autre) pour différents angles d'incidence. Les zones horizontales représentent les bandes photoniques interdites. b. Réflexion pour le même système que la figure de gauche, en fonction de la fréquence normalisée et l'angle d'incidence. Plus l'angle diminue, plus la largeur de bande photonique ainsi que son intensité en vecteur d'onde diminue. Cela se répercute par un domaine de réflexion et une réflectivité maximale atténuée [Dubey, 2012].

➡ Un miroir se définit comme un empilement périodique « quart d'onde » car les épaisseurs optiques des matériaux (n_{heh} et n_{heb}) sont optimisées pour une réflexion maximale à incidence normale selon l'Equation 2-4. Plus le nombre de couches augmente, plus la réflexion est intense et fine (① sur la Figure 2.6). De même, la largeur du domaine de réflexion et l'intensité de celle-ci croît avec le contraste d'indice de réfraction (② sur la Figure 2.6). Enfin en variant les indices de réfraction ou l'épaisseur des couches, il est possible de moduler λ_B soit le domaine de réflexion du DBR (③ sur la Figure 2.6) Néanmoins, les propriétés optiques varient avec l'angle d'incidence. Si l'angle diminue, la longueur d'onde de résonance diminue ainsi que l'intensité de lumière réfléchi. Les choix des matériaux et de leurs épaisseurs sont donc cruciaux pour obtenir un réflecteur dont les propriétés sont adaptées à l'application.

⁹ La lumière se décompose en 2 polarisations rectilignes appelées transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM).



2.2. Méthodes d'élaboration de miroirs de Bragg

Nous verrons dans cette partie, les nombreuses méthodes d'élaboration de ces cristaux photoniques.

2.2.1. Dépôt sous vide

Il existe deux grandes familles : les méthodes de dépôts physiques par phase vapeur et celle dites chimiques.

Méthode de dépôt physique (ou PVD pour « Physical vapor deposition »). Elle est la plus employée dans la fabrication des miroirs de Bragg. Elle consiste à condenser sur un substrat un matériau vaporisé au préalable depuis une cible. Elle peut se décliner sous différentes formes :

- Pulvérisation cathodique
- Évaporation

La technique de pulvérisation cathodique est un procédé sous vide (à pression réduite). Le dépôt est déclenché grâce à un plasma froid. Scherer et al., ont réalisé ainsi à température ambiante, des empilements de Bragg de Silice (SiO_2) et de Si_3N_4 réfléchissant dans le visible jusqu'à 99% avec 21 couches [Scherer, 1992].

La deuxième méthode de dépôt consiste à évaporer un matériau à chaud. Les molécules ou atomes vaporisés, sont transportés directement vers un substrat pour se recondenser à sa surface. Il existe différents modes de chauffage du matériau (induction, bombardement d'électrons...). Cette technique est très utilisée pour le dépôt de métaux. Elle a permis la fabrication de miroirs de Bragg semi-transparentes pour des cellules solaires organiques rendant ainsi possible

l'intégration de tels systèmes dans le patrimoine bâti [Betancur, 2013 / Li, 2013]. Martin-Palma et al. ainsi que Schubert et al., ont amélioré le procédé en fabriquant des réflecteurs de Bragg constitué d'un seul matériau et dont l'indice varie avec l'angle de dépôt lors de la croissance [Martin-Palma, 2009 / Schubert, 2007]. Cette méthode de dépôt par évaporation à angle oblique permet de fabriquer le miroir plus rapidement. Schubert et al. ont par exemple fabriqué un miroir à base d'ITO (Oxyde d'indium et d'étain) dont la porosité augmente avec l'angle de dépôt induisant une diminution de l'indice. Ils obtiennent ainsi un contraste d'indice de 0,4 entre des couches déposées à 45° et d'autres à 75° par rapport au plan du substrat (image d'une tranche d'un empilement par MEB sur la Figure 2.7). Les propriétés optiques de leurs DBRs sont contrôlées et aisément modulables. Ils atteignent avec un empilement de 6 couches, un contraste d'indice de 0,4 et une réflectivité maximale de 72,6% (spectre de réflexion en fonction de la longueur d'onde sur la Figure 2.7).

Néanmoins, ces techniques présentent divers inconvénients en particulier l'évaporation qui implique de chauffer la cible contrairement à la pulvérisation cathodique. De plus, les temps de dépôt sont longs – plus d'une heure dans le cas de Scherer et al. – et les modes opératoires sont complexes. Cela rend délicat le développement à l'échelle industrielle.

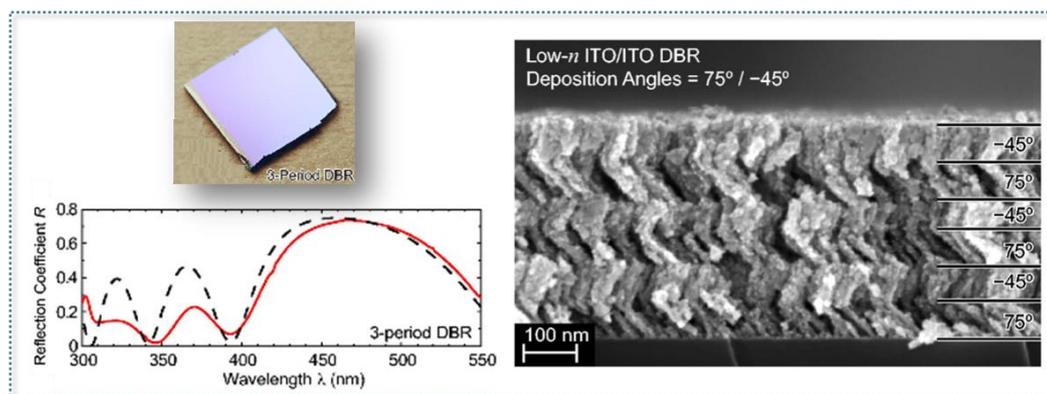


Figure 2.7. Miroirs de Bragg constitué de couches d'ITO de porosités différentes déposées par évaporation à angle oblique. En haut à gauche une photo d'un miroir de 6 couches sur wafer de Silicium, à droite une image par microscopie électronique d'une tranche du même échantillon. Les angles de dépôts sont alternativement de -45° et $+75^\circ$. La courbe de réflexion en fonction de la longueur d'onde est donnée en bas à gauche [Schubert, 2007].

La technique de dépôt chimique (ou CVD pour « Chemical Vapor Deposition »). La deuxième grande famille est très similaire à la première à la différence que la molécule gazeuse issue de la cible va réagir à la surface du substrat pour donner le matériau désiré. L'équipe de Kimerling au MIT dont les travaux ont été cités dans le chapitre 1 (partie 1.3, p35) a réalisé un miroir de $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Si:H}$ associé à un réseau diffractant en employant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [Sheng, 2014]. Malgré un très bon contrôle des propriétés optiques et l'obtention d'un dépôt conforme dit « en vogue », ce procédé est lent, nécessite une pression réduite et des pertes sont constatées dans le silicium amorphe.

2.2.2. Dépôt par voie liquide

On retrouve parmi les procédés de fabrication par voie liquide, les dépôts par attaque électrochimique sur wafer de Silicium. Il est possible d'avoir des couches de Silicium poreux d'indices différents obtenues en variant le courant appliqué au système [Dubey, 2012]. Cette méthode implique néanmoins l'utilisation de solvants toxiques (méthanol) et conduit à des couches rugueuses dont il est difficile de contrôler les propriétés optiques. Elle n'est d'ailleurs pas applicable à des substrats de verre.

La voie sol-gel est au contraire une méthode dite « douce¹⁰ » et parfaitement adaptée au verre. Ce procédé consiste à utiliser des précurseurs inorganiques ou hybrides et éventuellement des composés organiques porogènes¹¹ pour l'élaboration de couches minces.

Ces couches sont déposées par dip-coating, spin-coating ou par d'autres techniques à plus ou moins grandes échelles (spray coating, roll coating...) [Sanchez, 2010]. Les deux premières sont largement utilisées en laboratoire. La première est une méthode consistant à plonger un substrat dans le sol puis à le retirer lentement. Le liquide s'y dépose par capillarité puis l'évaporation des solvants laisse une couche mince condensée. La vitesse de retrait paramètre l'épaisseur des couches. Elle est déjà employée à l'échelle industrielle mais requiert une grande quantité de solution. Le procédé de spin-coating consiste en un plateau tournant sur lequel est déposé un substrat. Après dépôt du sol sur ce dernier, la force centrifuge via la rotation du plateau induit l'évacuation d'un excédent de solution. Les tensions de surfaces entre le substrat et les matériaux ainsi que l'évaporation du solvant dû à la rotation conduit à la formation d'une couche mince condensée. Cette méthode n'a pas d'équivalent industriel mais ses paramètres sont très bien contrôlés et peu de solutions sont nécessaires. En contrôlant la vitesse de rotation, la viscosité, le taux d'évaporation et la concentration des solutions (ou taux de solide¹²), il est possible de former une couche plus ou moins épaisse.

Les précurseurs sol-gel sont des alcoolates (de type $M(OR)_n$ avec M métal comme Si, Zr ou Ti et R un groupe alkyle) ou des sels métalliques. Ces précurseurs subissent une réaction d'hydrolyse (MOH) puis presque simultanément, une étape de condensation lors de laquelle des ponts oxo M-O-M sont formés (Figure 2.8.a). On a donc d'abord la formation d'un sol ou suspension colloïdale, constitué de particules hydrolysées et « pré-condensées » stables dans leur solvant. La réaction de condensation se poursuit et le sol devient alors un gel, réseau tridimensionnel dans lequel sont emprisonnées des molécules de solvants et pour lequel la viscosité diverge et un module élastique est mesurable. Le solvant va progressivement s'évaporer et il ne restera alors qu'un Xérogel (ou Aérogel si le séchage se fait dans des conditions supercritiques). Il est possible de varier les structures en contrôlant la cinétique d'hydrolyse et celle de condensation. Dans le cas de la silice,

¹⁰ La technologie sol-gel est souvent qualifiée de chimie douce car les matériaux sont fabriqués à des températures inférieures à 100°C et avec des solvants majoritairement « propres » comme l'éthanol et l'eau.

¹¹ Un composé porogène est une substance sacrificielle utilisée dans un mélange pour apporter une porosité au système après qu'il eut été dégradé par voie thermique.

¹² Le taux de solide correspond au taux de matériaux constituant la suspension solide dans le sol.

selon le pH de la solution de départ, l'étape d'hydrolyse ou de condensation sera favorisée et cela conduit à des systèmes différents. A $\text{pH} \approx 2$, il y a formation d'un sol polymérique (chaînes oligomères) qui conduira à la formation d'un matériau dense après condensation et séchage (Figure 2.8.a). A pH plus basique, il se forme une solution colloïdale (nanoparticules d'oxyde stables dans le solvant). Pour des matériaux comme le TiO_2 ou le ZrO_2 , dont l'hydrolyse est très rapide à l'air libre, l'ajout d'un complexant va permettre de protéger l'alcoxyde et jouer sur la cinétique d'hydrolyse.

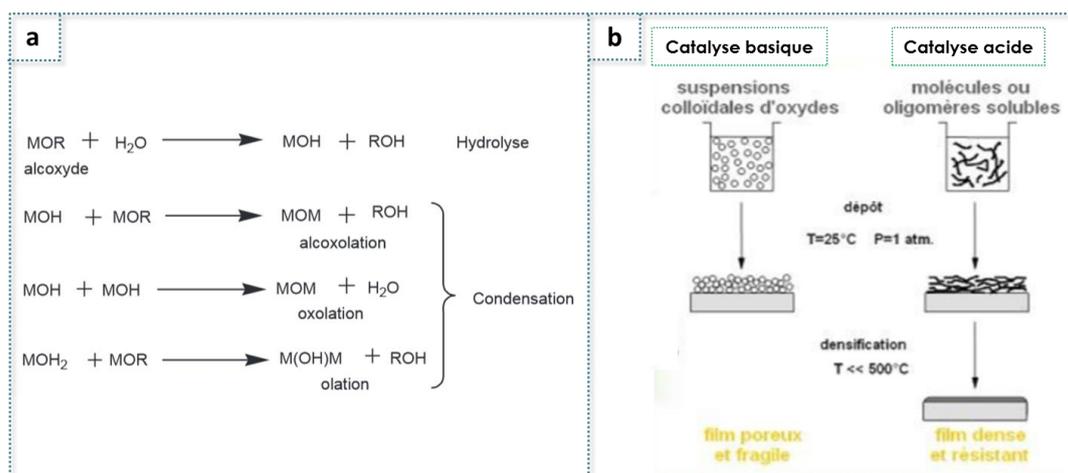


Figure 2.8. Procédé sol-gel. a. équations typiques d'hydrolyse et condensation sur un alcoolate. b. Formation de films à particules lors d'une hydrolyse d'un précurseur de silice en milieu basique (catalyse) et formation de films denses lors d'une hydrolyse à catalyse acide [Brinker, 2010].

Pour la fabrication de miroirs de Bragg, ces deux conditions de synthèse sont exploitées. La première conduit à des couches denses dans laquelle on peut ajouter une porosité fermée grâce à l'incorporation d'un agent porogène. La deuxième permet d'avoir des empilements à base de nanoparticules et à porosité ouverte. L'état de l'art sur ces deux familles de miroirs de Bragg est détaillé dans les paragraphes suivants.

Quel que soit le type de miroir élaboré par voie sol-gel, celui-ci doit assurer une réflexion spéculaire sélective et non diffuse. Le matériau ne doit donc pas présenter trop de défauts au risque d'engendrer la diffusion. Ces défauts peuvent être des comètes¹³ dues à des poussières ainsi qu'à la méthode de dépôt. Ils peuvent également être des fissures voire même des réseaux de fissures dues à une faible ténacité mécanique des couches. En effet, les transformations du matériau liées à la condensation, l'évaporation du solvant lors de l'étape de recuit, induit des réductions de volume importantes. Or, en raison de la géométrie en couche mince, cette réduction est limitée et induit des contraintes en tension dans la couche par rapport au substrat ou aux autres couches voisines pouvant conduire à l'apparition de fissures.

¹³ Les comètes en couches minces sont liées à des poussières qui gênent la répartition homogène du liquide lors du dépôt par spin-coating. A cause de la force centrifuge et des interférences, les couleurs laissent apparaître une forme similaire à celle d'une comète.

Lors des transformations dans une couche mince d'épaisseur h , de module d'Young E et de coefficient de Poisson ν^{14} , de l'énergie élastique G_0 est emmagasinée (Figure 2.9). Sa valeur est proportionnelle à la contrainte σ_0 induite par les transformations (Equation 2-11). Le matériau, alors en tension, restitue cette énergie élastique lorsque pour une géométrie de fissure donnée quantifiée par un facteur Z , le produit $Z.G_0$ devient supérieur à la ténacité Γ de la couche [Griffith, 1920]. Cette restitution est notée G (Equation 2-12). Ainsi, plus l'épaisseur h augmente, plus il est probable de voir une fissure se propager. Il existe donc, en fonction du matériau, une épaisseur critique h_c (Equation 2-13), au-delà de laquelle des fissures seront visibles dans le système [Hutchinson, 1992]. La Figure 2.9 illustre le phénomène d'apparition d'une fissure dans une couche mince.

$$G_0 = \frac{1 - \nu}{E} h \sigma_0^2 \quad \text{Equation 2-11}$$

$$G = Z G_0 \quad \text{Equation 2-12}$$

$$h_c = \frac{E}{1 - \nu} \frac{\Gamma}{Z \sigma^2} \quad \text{Equation 2-13}$$

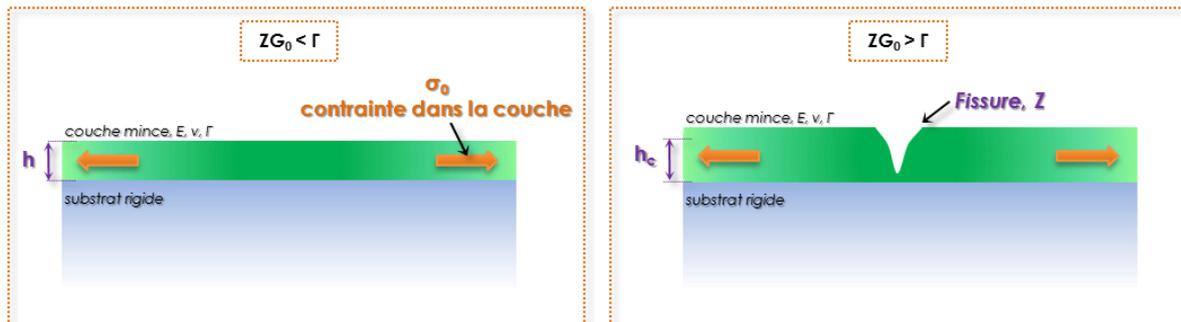


Figure 2.9. Schématisation du principe de création d'une fissure dans un film mince sur un substrat rigide. A gauche, le cas où l'énergie élastique emmagasinée n'est pas suffisante pour qu'il y ait une fissure. A droite, l'épaisseur critique ayant été dépassée, une fissure d'une certaine géométrie peut se propager dans la couche [Adapté de Faou, 2013].

2.2.2.1. Miroirs de Bragg à partir de nanoparticules

Les matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication de miroirs de Bragg à base de nanoparticules colloïdales, sont la silice SiO_2 et le dioxyde de Titane (TiO_2). Ils présentent un fort contraste d'indices à l'état massif ($n_{\text{SiO}_2}=1,45$ et $n_{\text{TiO}_2}=2,40$ dans le visible) et il est facile de contrôler la taille et la distribution de tailles des particules sphériques [Stöber, 1968].

L'équipe espagnole dirigée par H. Miguez, a développé un procédé simple pour l'élaboration de miroirs avec ces matériaux [Colodrero, 2008]. Grâce au dépôt de nanoparticules dont la taille est d'environ 5nm pour la silice et 10nm pour le TiO_2 , les couches présentent une porosité ouverte

¹⁴ Le coefficient de Poisson d'un matériau correspond à sa capacité de déformation. Par exemple, le coefficient de Poisson d'un caoutchouc qui s'affine lorsqu'il est étiré est plus important que celui d'une plaque de béton

variant selon le mode d'agrégation. En raison de la taille des sphères, il peut être attribué un indice effectif n_{eff} à ce matériau composite plus faible que son équivalent dense. Il correspond à la moyenne des indices de ceux qui le constituent. En effet, il peut être calculé suivant l'approximation des milieux effectifs entre un composé d'indice n ayant une proportion γ et l'air [Van de Hulst, Livre, 1981] :

$$\gamma \left(\frac{n^2 - n_{eff}^2}{n^2 + n_{eff}^2} \right) + (1 - \gamma) \left(\frac{n_{air}^2 - n_{eff}^2}{n_{air}^2 + n_{eff}^2} \right) = 0 \quad \text{Equation 2-14}$$

Pour simplifier la formule, on peut faire une nouvelle approximation et définir cet indice comme une somme pondérée des indices des matériaux le constituant :

$$n_{eff}^2 = \gamma n^2 + (1 - \gamma) n_{air}^2 \quad \text{Equation 2-15}$$

Colodrero et al., ont donc obtenu des couches d'indice 1,24 pour la silice et 1,74 pour le TiO_2 . Cela correspond à une porosité de 46% dans chaque cas. Leur empilement colloïdal de 8 couches, alternant silice et TiO_2 déposées par spin-coating, réfléchit dans le visible jusqu'à 80%. Plus récemment, ils ont élaboré des réflecteurs de 24 couches réfléchissant jusqu'à 99,9% dans l'UV, le visible ou le proche infra-rouge. Comme les matériaux n'absorbent pas dans le visible, la lumière est soit transmise soit réfléchi. 99,9% de réflexion correspond à une transmission quasiment nulle comme le montrent les spectres de la Figure 2.10.a. En modifiant le taux de solide dans le sol et en s'appuyant sur l'Equation 2-4, ils sont capables de moduler les épaisseurs des couches et donc le domaine de réflexion du miroir. La Figure 2.10.b. montre une image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe d'un de leur miroir avec les colloïdes de silice (grosses particules sur l'image) et de TiO_2 (plus petites) [Sanchez-Sobrado, 2010 JMC].

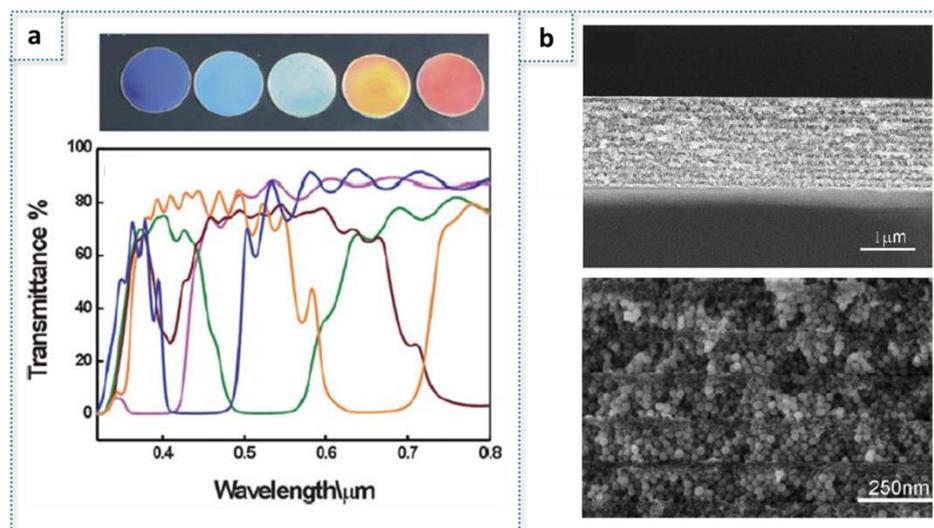


Figure 2.10. Miroirs de Bragg à base de nanoparticules de Silice et de TiO_2 . a. Image MEB d'une tranche d'un miroir de 24 couches. En haut vue d'ensemble. En bas, vue zoomée de l'empilement. Les grosses particules représentent celles de SiO_2 et les petites, celles de TiO_2 . b. Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde de miroirs réfléchissants dans différents domaines du visible (UV à proche infra-rouge). A chaque spectre est associée une photo de l'échantillon réalisé sur wafer de Silicium [Sanchez-Sobrado, 2010 JMC].

Nous avons vu dans l'introduction qu'un empilement de Bragg peut fissurer lorsque l'épaisseur totale du système dépasse une épaisseur critique. Cela peut conduire à la diminution de la réflexion spéculaire au profit d'une réflexion diffuse non désirée. Or, d'après l'Equation 2-4, plus le miroir réfléchit dans les infra-rouges, plus l'empilement est épais et risque donc de fissurer. Il en est de même lorsqu'augmente le nombre de couches. Ainsi, il est nécessaire d'optimiser la nature des matériaux et le procédé de fabrication afin d'avoir un empilement comportant le moins de défauts possible. Sanchez-Sobrado et al., ont contourné le problème d'épaisseur critique en optimisant les suspensions colloïdales (nature des solvants) avant dépôt afin d'avoir une condensation différente limitant les contraintes. Ils ont également optimisé le procédé de fabrication pour les miroirs réfléchissants au-delà de 500nm : ils ont ajouté une étape de calcination intermédiaire à 450°C pour stabiliser le système (en plus de celle opérée à la fin des étapes de dépôt) [Sanchez-Sobrado, 2010 JMC].

D'autres méthodes existent : Prosser et al., ont par exemple proposé de déposer une couche d'un matériau colloïdal non pas en une fois mais en plusieurs fois. Cela permet d'augmenter l'épaisseur critique de l'empilement final mais augmente le nombre d'étapes du procédé [Prosser, 2012]. D'après Belleville et al., la technique de dépôt, la taux de solide dans le sol, sa viscosité et la nature des solvants utilisés sont des paramètres ayant une influence sur la valeur de la contrainte et par conséquent de l'épaisseur critique indépendamment de la variation d'épaisseur [Dieudonné, 2010].

Concernant les autres types de nanoparticules employées, il y a le dioxyde de zirconium ZrO_2 dont l'indice est proche de celui du TiO_2 [Smirnov, 2013]. Pour gagner en contraste d'indice, l'équipe de P. Belleville a ajouté un liant organique dans les couches de cet oxyde [Belleville, 2010].

Les miroirs de Bragg à nanoparticules sont idéaux pour des applications dans le domaine de la détection de gaz ou de solvants. En effet, l'infiltration de solvants induit un changement d'indice et donc de couleur [Colodrero, 2008]. La taille des pores permet également l'adsorption de gaz [Sanchez-Sobrado, 2010 Nanoscale].

Ils sont également employés dans les cellules solaires à colorants. L'électrolyte peut infiltrer la structure et être en contact avec l'électrode (voir figure 1.23 [Colodrero, 2009]). Le miroir de Bragg permet une augmentation de la réflexion qui conduit à une augmentation de l'absorption et donc de l'efficacité des cellules solaires d'environ 18% (par rapport à une couche de nanoparticules de TiO_2 diffusante). Grâce à la réflexion spéculaire, la cellule est semi-transparente ce qui est d'un grand intérêt pour des applications dans le patrimoine bâti. Néanmoins la diffusion de l'électrolyte induit une diminution du fill factor d'environ 10%.

2.2.2.2. Miroirs de Bragg à partir de sols polymériques et couches hybrides

La deuxième catégorie de DBR par voie liquide est celle des réflecteurs réalisés à partir de sols polymériques. Une nouvelle fois, les matériaux principaux sont la silice et le TiO_2 . [Rabaste, 2003

JNCS / Almeida, 2003]. Rabaste et al., obtiennent avec des empilements de 15 couches une réflexion allant jusqu'à 99,7% et une largeur à mi-hauteur (ou FWHM¹⁵ pour « Full Width at Half Maximum ») de 270nm. Afin d'avoir un tel système sans fissure, ils le stabilisent mécaniquement après chaque couche déposée, par un recuit à haute température (dont une étape à 900°C de 2 secondes). Ce procédé permet d'éviter les fissures car au-dessus de 800°C, les contraintes s'exerçant dans le TiO₂ sont opposées à celles s'exerçant dans la silice. Néanmoins, il implique de nombreuses étapes intermédiaires entre chaque dépôt de couches ce qui rend le procédé long et complexe.

Pour obtenir des empilements tout aussi performants avec moins de couches, il faut augmenter le contraste d'indice en changeant les matériaux ou en diminuant leur indice via l'intégration de porosité. Dans le premier cas, l'oxyde de phosphate d'aluminium d'indice 1,50 dans le visible, peut être employé comme matériau d'indice faible. En l'associant au TiO₂, Jiang et al., ont réalisé des miroirs de Bragg de 7 couches réfléchissant jusqu'à 95% autour de 450nm (FWHM=150nm) [Jiang, 2009]. Lotsch et al., ont quant à eux développé des miroirs constitués de Laponite ($n \approx 1,47$) et de TiO₂ dense [Lotsch, 2008].

On trouve plus couramment des empilements constitués entre autres de couches mésoporeuses (pores de 10 à 50nm de diamètre). Elles sont fabriquées en mélangeant le sol (ou son précurseur) inorganique avec un copolymère à bloc ou un tensioactif. Ces derniers forment des micelles dans le milieu, stabilisées par la condensation du sol. Une fois le système solide, une étape de calcination à plus de 400°C permet de dégrader le composé organique tout en maintenant la fraction poreuse. Dans certains cas, toutes les couches sont d'un même matériau dont on module la porosité. En effet, Guldin et al., ont fabriqué des réflecteurs constitués de TiO₂ avec deux taux de porosité (30% et 50%) offrant un contraste d'indice de 0,28 [Guldin, 2011]. Ces couches poreuses sont obtenues en mélangeant le sol avec différents taux de copolymère à bloc, le PI-b-PEO (Polyimide et Poly(oxoéthylène)). Les couches sont déposées par spin-coating et entre chaque, trois étapes de recuit sont nécessaires pour stabiliser le système. Une fois l'empilement réalisé, une étape de calcination permet de dégrader le copolymère et d'obtenir les couches poreuses d'indice plus faible. Des images MEB dans la Figure 2.11.a montrent une coupe d'un miroir de Bragg réalisé par cette équipe. Avec ces matériaux, Guldin et al., obtiennent une réflexion maximale de 80% avec 13 couches. Ils fabriquent également des DBRs de 5 couches modulables en longueur d'onde avec 60 à 70% de réflectivité maximale (Figure 2.11.b et c).

¹⁵ FWHM pour Full Width at Half Maximum, est la largeur de bande d'une courbe (ayant une allure proche d'une gaussienne) à la moitié de la hauteur.

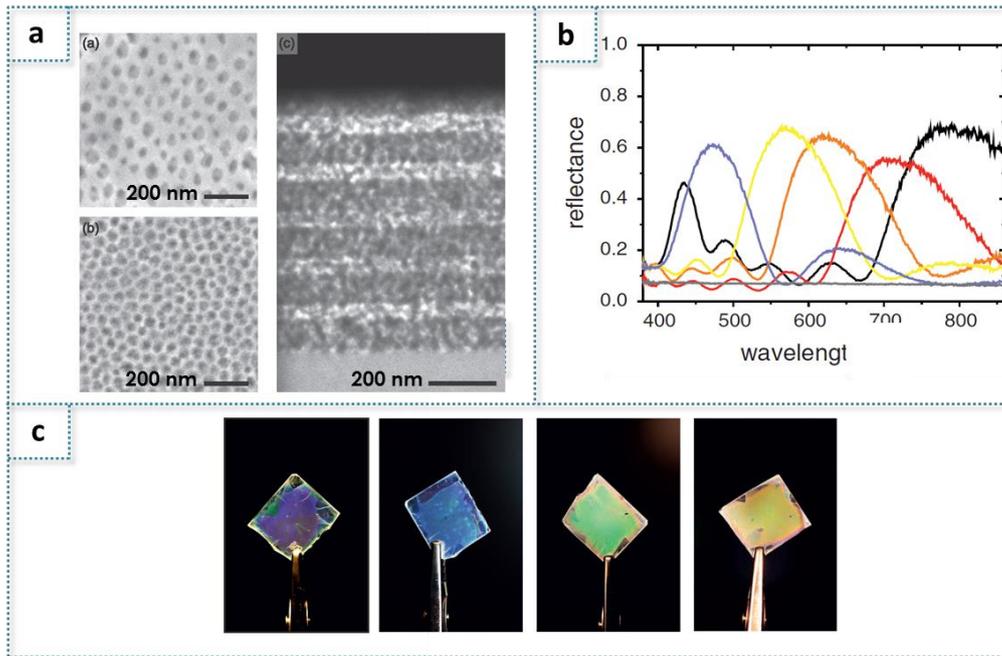


Figure 2.11. Miroir de Bragg réalisé à partir de couches mésoporeuses de TiO_2 . La mésoporosité est obtenue grâce à l'emploi d'un copolymère à bloc sacrificiel. Les pores font entre 40 et 50 nm de diamètre. L'indice des couches varie avec la concentration d'agent porogène. a. Images MEB d'une coupe d'un miroir de Bragg de 10 couches et zoom sur les deux couches d'indices différents. b. Réflexion en fonction de la longueur d'onde pour des miroirs de 5 couches dont l'épaisseur de la couche d'indice faible varie pour des domaines de réflexion variables. c. Photos des 4 échantillons caractérisé optiquement [Guldin, 2011].

Dans la littérature, la très grande majorité de ces procédés avec des empilements denses ou mésoporeux nécessitent des étapes de recuits intermédiaires plus ou moins longues pour stabiliser le système. Les risques d'apparition de fissures est plus important que dans le cas des couches colloïdales. Une autre caractéristique de ces couches polymériques peut s'avérer néfaste dans certain cas : l'instabilité des indices de réfraction. En effet, les couches mésoporeuses contiennent des pores de 2 à 50 nm de diamètre (image MEB Figure 2.12.a) qui sont ainsi suffisamment petits pour que s'y produise de la condensation capillaire¹⁶ même pour des taux d'humidité relative peu importants. Cela conduit à une modification des propriétés optiques comme le montre le spectre de transmission de la Figure 2.12.b. entre l'empilement avant condensation (ligne pleine) et après condensation capillaire (ligne en pointillé). Si cette propriété peut être utile dans le domaine de la détection [Fuertes, 2007], elle peut s'avérer non désirable dans le cas d'application où l'on fait appel aux propriétés passives du miroir. C'est par exemple le cas de certaines cellules solaires et de revêtements pour les vitrages où les propriétés optiques doivent rester constantes malgré le changement des conditions atmosphériques.

¹⁶ La condensation capillaire correspond à l'augmentation soudaine de la quantité d'eau atmosphérique adsorbée dans un matériau mésoporeux associée au remplissage en volume des mésopores.

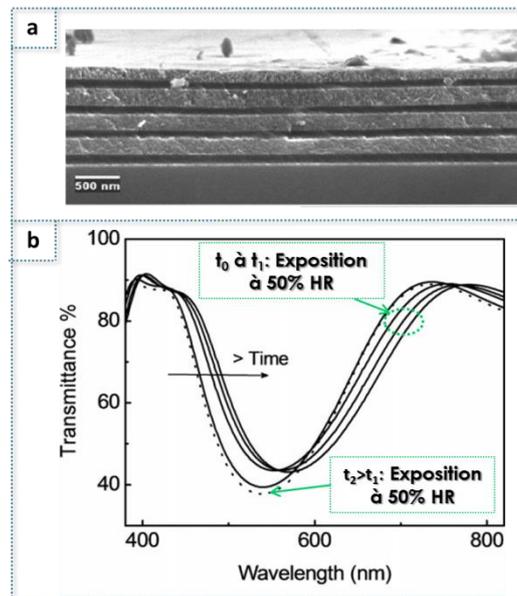


Figure 2.12. Miroirs de Bragg mésoporeux avec variation des propriétés optiques en fonction de la condensation capillaire. Couches de Silice et de TiO_2 mésoporeux ($\varnothing < 50\text{nm}$). a. Cliché MEB d'une tranche d'un miroir de 8 couches. b. Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde pour un miroir de 6 couches (t_0 , trait plein). Ce miroir est exposé un certain temps à une humidité relative de 50% (50% HR). Ses propriétés optiques sont décalées dans le rouge d'environ 40nm (t_1). Ce miroir retrouve ses propriétés optiques d'origine après 30 minutes à 150°C (t_2) [Fuentes, 2007].

Les miroirs de Bragg sont des empilements périodiques de couches d'épaisseurs « quart d'onde » alternant des indices hauts et bas. Cette structure leur confère une réflectivité sélective : il existe un domaine de longueur d'onde nommé bande photonique interdite pour lequel aucune lumière ne se propage et est au contraire réfléchi. La longueur d'onde centrale de cette bande est définie comme la longueur d'onde de résonance de Bragg et vérifie l'Equation 2-4 pour une onde incidente à la normale du plan de la structure. En modulant l'épaisseur optique du système (égale au quart de la longueur d'onde résonance), ou plus exactement l'indice de réfraction ou l'épaisseur des couches, il est possible de modifier le domaine de réflexion. Ces miroirs ont des propriétés dépendantes de leur angle d'incidence. Par ailleurs, plus le contraste d'indice ou le nombre de couches est important, plus les propriétés optiques sont performantes.

Ces systèmes multicouches peuvent être fabriqués d'une part selon des techniques de dépôts par voie physique (évaporation, pulvérisation cathodique) ou chimique (assisté par plasma). Elles impliquent des conditions de pressions particulières, demandent parfois des températures de travail élevées ($T > 500^\circ\text{C}$) et les temps de dépôts sont généralement de plusieurs dizaines de minutes. D'autre part, la technologie sol-gel et les techniques de dépôt par voie liquide (spin-coating, dip-coating), permettent de fabriquer des réflecteurs de Bragg sans condition atmosphérique particulière et à des températures inférieures à 500°C dans la majorité des cas. Les matériaux ont des

indices différents soit par leur nature soit par leur structure : l'intégration de porosité dans le système permet d'obtenir un milieu effectif de bas indice. Celle-ci peut être ouverte (nanoparticules colloïdales) ou fermée (mésopores avec agent porogène). Ainsi, la technologie sol-gel représente une alternative intéressante aux méthodes sous vide pour le développement de matériaux ayant des propriétés optiques très différentes et dont la fabrication à l'échelle industrielle est envisageable.

2.3. Stratégie d'élaboration de miroirs de Bragg stables et à fort contraste d'indice

Les procédés de dépôt par voie liquide se basant sur la chimie du sol-gel, permettent de faire des empilements dans des conditions plus douces (pression, température) que pour les méthodes de dépôt par voie physique. Nous avons choisi dans le cadre de la thèse, de nous concentrer sur l'élaboration de couches minces pour l'optique aux moyens de procédés par voie liquide.

L'élaboration de miroirs de Bragg suivant ces méthodes, implique de faire des choix à deux niveaux :

- Choix dans la technique de dépôt
- Choix dans les matériaux

Choix de la technique de dépôt. En laboratoire, les techniques de dépôt de couches minces sol-gel sont principalement le dip-coating et le spin-coating dont nous avons énoncé les principes plus tôt. Nous avons fait le choix de cette dernière méthode pour son aspect pratique (quantités nécessaires faibles et contrôle facile des paramètres). L'adaptation des procédés de laboratoire à des échelles plus grandes n'est pas pour autant impossible mais pourrait faire l'objet d'un travail de développement.

Choix des matériaux. Nous avons vu que les propriétés optiques d'un miroir de Bragg se modulent via l'épaisseur et l'indice de réfraction (i.e. la nature des matériaux). Afin de fabriquer des miroirs modulables en longueur d'onde en employant le même procédé, il semble plus adapté de fixer la nature des composés.

Pour obtenir un système performant, il faut bien choisir les matériaux et cela implique de valider plusieurs critères. Ils doivent d'une part, être stables aux conditions atmosphériques et ne pas avoir de défauts, puis d'autre part, ils doivent présenter un bon contraste d'indice pour une bonne réflectivité avec un minimum de couches. La première qualité requise est particulièrement importante pour des applications extérieures visées (panneaux solaires, vitrages décoratifs ou bas-émissifs¹⁷). Les DBRs constitués de nanoparticules (porosité ouverte) ou les couches

¹⁷ Vitrage bas émissif : vitrage permettant de réfléchir l'infrarouge pour assurer l'isolation interne d'une habitation

mésoporeuses (surtout dont le diamètre des pores est inférieur à 30nm) sont sensibles aux conditions atmosphériques (condensation capillaire, adsorption de gaz, fragilité mécanique due à la microporosité [Hidalgo, 2010 / Guillemot, thèse, 2010]). Les couches denses fabriquées à partir de sols polymériques sont les plus stables. La silice et le TiO_2 sont les matériaux les plus répandus. Ils sont de bons candidats car ce sont les diélectriques présentant le plus grand écart d'indice bien que celui-ci reste faible pour fabriquer des DBRs très réfléchissants avec un faible nombre de couches. En effet, lorsque, par exemple, les deux matériaux ont été soumis à une température de 350°C, leur indice à l'état de masse est de 1,45 pour la silice (amorphe) et de 2,1 pour le TiO_2 (anatase) soit un contraste de 0,65. Pourtant, dans la littérature, avec un contraste de 0,75, il faut déjà 9 couches pour une réflexion de 90% [Faustini, 2014] avec des couches de silice mésoporeuse.

L'alternative est donc de générer les pores avec des nanoparticules organiques déjà formées et en dispersion. Cela permet d'éviter la présence d'une microporosité préjudiciable à la stabilité mécanique du système et d'avoir un indice effectif du matériau plus faible que celui de la silice dense. Ces particules en solvant, constituant un latex, doivent avoir un diamètre suffisamment grand pour pallier aux problèmes de condensation. Il existe plusieurs travaux reportant l'utilisation de latex sacrificiel dans une couche de silice. Dans la majorité des cas, le diamètre des particules dépasse les 100nm. Or, les miroirs de Bragg que l'on souhaite fabriquer imposent des épaisseurs minimales de 90nm (pour une réflexion dans l'UV-Visible) et les couches doivent être homogènes pour ne pas induire de réflexion diffuse. Il faut donc des particules dont le diamètre est inférieur à 90nm. Guillemot et al., ont reporté la fabrication de couches d'indices faibles de silice grâce à l'intégration d'un latex porogène de PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) [Guillemot, 2010]. Ils ont fabriqué des couches avec différentes porosités (10 à 70%) et différents latex ($\varnothing_{\text{pores}} = 30$ à 80nm) pour des applications antireflets. L'indice de leur couche varie entre 1,1 pour les plus poreuses et 1,45 pour le matériau dense. La Figure 2.13.a montre la coupe réalisée par MEB de trois échantillons se différenciant par leur taux de porosité P (35, 48 et 78%). Les mesures d'isotherme d'adsorption¹⁸ (Figure 2.13.b) pour différentes tailles de pores font état d'une augmentation de la stabilité de l'indice avec le diamètre des pores. Par ailleurs, le procédé développé est extrêmement simple. Le mélange sol-latex est déposé par spin-coating puis après une étape de condensation, la couche est calcinée à 450°C afin de dégrader le PMMA.

¹⁸ Les isothermes d'adsorption d'éthanol avec des couches minces sont mesurées en introduisant progressivement de l'éthanol dans une enceinte à l'aide de la vanne microfuite. Une mesure ellipsométrique est effectuée après chaque introduction d'éthanol dans la chambre afin d'obtenir la variation des propriétés optiques

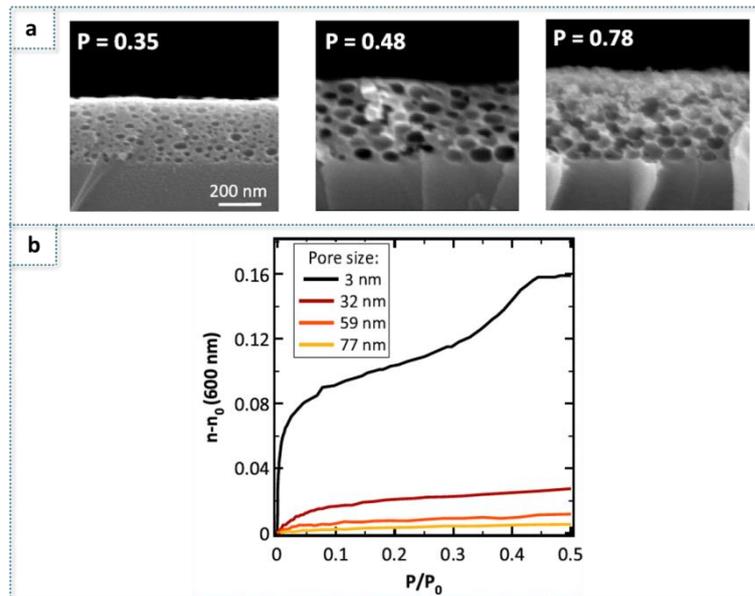


Figure 2.13. Couches macroporeuses de silice réalisée avec un latex de PMMA sacrificiel. La taille des pores varie de 30 à 80nm de diamètre et la porosité de 10 à 70%. Les indices effectifs correspondant vont de 1,45 à 1,10. a. Images MEB de coupes d'échantillons de couches poreuses avec différents taux de porosité P déposées sur Silicium. b. Isotherme d'adsorption donnant l'évolution de l'indice en fonction de la pression de vapeur saturante d'éthanol [Guillemot, thèse, 2010].

Nous choisissons d'utiliser ce matériau comme couche bas indice pour l'élaboration de miroirs de Bragg avec du TiO_2 dense pour le matériau haut indice. Plus les particules de latex sont grosses, plus elles sont stables. Par compromis avec la nécessité d'avoir de petites particules pour l'homogénéité des couches, nous choisissons de travailler avec des latex de 60nm de diamètre.

Conclusion du chapitre 2.

- Nous souhaitons élaborer des miroirs de Bragg par voie liquide et constitués de couches denses de TiO_2 et de couches de silice macroporeuse (à l'aide d'un latex porogène).
- Ils doivent pouvoir répondre aux quatre caractéristiques suivantes :
 - Etre fabriqués via un procédé simple et reproductible avec peu d'étapes.
 - Avoir une haute réflectivité (supérieure à 90% pour la résonance) avec un nombre minimal de couches. Cela implique d'optimiser le taux de porosité pour avoir le meilleur contraste d'indice sans avoir d'empilement trop fragile (la faible ténacité des couches augmente avec la proportion d'air).
 - Etre des miroirs modulables en longueur d'onde par changement de l'épaisseur des couches.
 - Avoir une bonne stabilité de l'indice et de la qualité des couches dans le temps. Cela signifie que le miroir doit pouvoir maintenir ses propriétés optiques dans un environnement très humide.
- Les DBRs que nous visons de fabriquer doivent pouvoir être intégrés dans un système photoactif constitué d'une couche mince de silicium amorphe sur du verre. Le but est d'obtenir un système réfléchissant dans l'absorbeur les photons autrement transmis à travers lui ou difficilement absorbés et d'augmenter ainsi leur chance d'être absorbé. Cela concerne donc une réflexion entre 550 et 750nm.
- Bien que nous souhaitons fabriquer des DBRs pour l'absorption dans le silicium amorphe, nous cherchons à développer une méthode d'élaboration flexible permettant de fabriquer des DBRs quelle que soit l'application visée.

Chapitre 3. Cristaux photoniques 1D et 2D

Les cristaux photoniques ont été définis dans le chapitre 1 comme des structures périodiques dans une ou plusieurs dimensions de l'espace et dont les paramètres géométriques caractéristiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Leur structure particulière permet de stocker, filtrer ou guider les ondes lumineuses en fonction de leur énergie.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre, aux cristaux photoniques texturés à 1 dimension (lignes) ou 2 dimensions (plots) pour l'augmentation de l'absorption dans une couche mince photoactive. Nous expliquerons dans un premier temps les principes de fonctionnement de ces structures d'abord d'un point de vue général, puis dans le cas précis du piégeage de la lumière. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur les méthodes de fabrication avant d'élaborer la stratégie adoptée dans le cadre du projet de thèse.

3.1. Principe des cristaux photoniques 1D et 2D

3.1.1. Généralités

Le concept de cristal photonique est apparu avec E. Yablonovitch et S. John [Yablonovitch, 1987 / John, 1987] avec la réalisation d'une structure qui affecte les propriétés des photons comme un cristal affecte celles des électrons. La stratégie du travail de Yablonovitch avait pour but de contrôler les propriétés radiatives. De son côté, John souhaitait une structure pour localiser les photons en ayant des bandes énergétiques interdites. Ainsi, en introduisant une variation périodique de la constante diélectrique à l'échelle de la longueur d'onde des photons, il serait possible de modifier les modes photoniques. Cela peut se décrire par la représentation du diagramme de bande photonique donnant les fréquences des photons en fonction du vecteur d'onde. Nous avons présenté ce type de diagramme dans le chapitre précédent pour expliquer le principe d'un miroir de Bragg (cf. figure 2.3). Il s'agit en effet de la structure photonique la plus simple permettant de comprendre les origines et conséquences (réflexion) de l'existence d'une bande photonique interdite.

Les cristaux photoniques, notés CP, dont on parle dans ce chapitre ont un fonctionnement analogue aux miroirs de Bragg (DBR) mais d'une plus grande complexité puisque la modulation des indices de réfraction n'est pas dans le même plan que celui de la direction de propagation de la lumière. Les modifications des modes photoniques se décrivent alors selon la composante k_{\parallel} du

vecteur d'onde \mathbf{k} (équation 2-6) de propagation de la lumière. Au contraire, le miroir de Bragg s'élabore en considérant $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$. Autrement dit, alors que le principe du DBR repose sur la bande photonique interdite, l'application visée du CP se base sur la capacité du cristal à diffracter la lumière et à permettre son piégeage dans une couche de semi-conducteur.

On considère un cristal photonique à une dimension (noté 1D CP dans la suite du manuscrit), c'est-à-dire constitué de lignes comme le présente la Figure 3.1. Les lignes correspondent à une modulation de période a entre l'air et un matériau donné d'indice n . La lumière incidente définie par ses fréquences et son vecteur d'onde \mathbf{k} , arrive sur la structure comme indiqué dans la Figure 3.1.a. et peut se décomposer selon deux polarisations rectilignes appelées transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). Chacune de ces polarisations ont des directions de leur champ magnétique et électrique perpendiculaires entre eux et d'une polarisation à une autre.

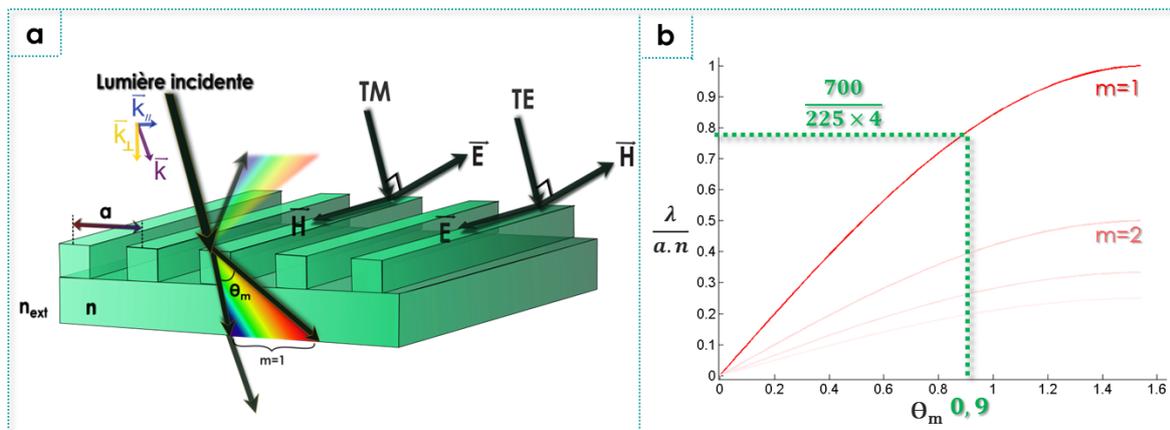


Figure 3.1.a. Principe de diffraction dans un cristal photonique à une dimension d'indice n , de période a . La lumière incidente arrive sur la structure et pour $a \approx \lambda$, elle est diffractée en transmission et en réflexion. b. Représentation des photons diffractés dans un milieu tel que $a = 225 \text{ nm}$ et $n \approx 4$ en fonction de l'angle de diffraction. L'ordre le plus intense et le premier ($m=1$).

Selon les paramètres géométriques du réseau (et en particulier sa période), la modification des modes photoniques sera différente :

Lorsque $a < \lambda$, avec λ longueur d'onde du photon incident, les lignes du réseau font office de milieu effectif¹⁹. On a donc une couche antireflet dont l'efficacité dépendra de la longueur d'onde et de la hauteur des lignes. Néanmoins, cet antireflet ne sera pas aussi performant qu'un revêtement antireflet plan car, dans l'exemple d'un rayon perpendiculaire à la structure (0°), l'effet du 1D CP sera maximal seulement pour la polarisation TM de la lumière [Joannopoulos, 2006]. Si le CP est à deux dimensions (2D PC), c'est à dire constitué de plots ou de trous répartis en réseau hexagonal par exemple, l'effet antireflet sera maximal pour les deux polarisations.

¹⁹ (Rappel du chapitre 1) Milieu effectif : matériau composite dont l'indice correspond à la moyenne des indices des matériaux le constituant et pondérée par la moyenne des volumes représentés par chacun.

Lorsque $a \approx \lambda$ dans un 1D CP, la lumière réfléchiée et transmise dans la couche est diffractée comme après le passage au travers d'un prisme. Pour une structure donnée, les longueurs d'onde les plus élevées sont diffractées à de plus grands angles que les rayons plus énergétiques (équation 3.1) [Trompoukis, 2014].

$$a \sin \theta_m = \frac{m\lambda}{n_{ext}} \quad \text{Equation 3-1}$$

avec a période du réseau, θ_m angle diffracté pour une longueur d'onde λ dans un milieu d'indice n_{ext} , m correspond à l'ordre de diffraction²⁰.

Le schéma de la Figure 3.1.a illustre ce phénomène de diffraction dans la couche et à l'extérieur de celle-ci. La courbe de la Figure 3.1b représente les longueurs d'onde en fonction des angles auxquelles elles sont diffractées pour une lumière incidente normale au système. L'angle de diffraction pour une longueur d'onde donnée dépend de la période du réseau. Si un photon de longueur d'onde $\lambda=700\text{nm}$ arrive sur un réseau de période $a=225\text{nm}$ fait avec un matériau d'indice $n \approx 4$, alors ce photon sera diffracté à un angle $\theta_m=0,9$ rad, comme l'indique la Figure 3.1.b. Avec ce type de système, plus la longueur d'onde du photon est grande, plus l'angle de diffraction est élevé. Autrement dit, son chemin parcouru dans la couche est de plus en plus long.

Lorsque $a \gg \lambda$, la diffraction disparaît. La lumière voit la couche comme un matériau rugueux et est soumis à des effets de réfraction.

Il est important de noter que la longueur d'onde du photon dépend du milieu dans lequel il circule. Si la longueur d'onde d'un photon incident est plus grande que la période du réseau d'indice n , la longueur d'onde effective dans ce milieu est d'autant plus faible que n est élevé. Le réseau peut donc diffracter la lumière transmise dans la couche mais pas en réflexion dans l'air. Il est donc possible de combiner antireflet et diffraction en fonction des paramètres géométriques du système ($a < \lambda$ incident) et de l'indice de la couche photoactive (n élevé).

3.1.2. Principes des 1D CP dans l'exemple du piégeage de la lumière

Les cristaux photoniques permettent de piéger la lumière de manière plus contrôlée et dans des couches photoactives d'autant plus fines. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 que certains photons sont très facilement absorbés dans les couches minces, d'autres non et en particuliers ceux de faible énergie. Alors qu'une structure aléatoire diffracte la lumière de manière isotrope, les structures périodiques dont la période est de l'ordre de la longueur d'onde, diffractent la lumière à des angles spécifiques. En particulier, les grandes longueurs d'ondes sont diffractées dans la couche aux angles élevés. Cela permet de rallonger le chemin parcouru de ces

²⁰ Ordre de diffraction : comme pour les franges d'interférence d'un laser diffracté après passage par une fente de la dimension de sa longueur d'onde, il existe plusieurs ordres. L'ordre $m=0$ correspond au rayon non diffracté spéculairement réfléchi ou réfracté dans la couche. Le premier ordre correspond à la diffraction la plus intense. Les ordres suivants le sont de moins en moins.

photons de faibles énergies qui ont donc plus de chances d'être absorbés dans des semi-conducteurs comme le silicium amorphe en couche mince (entre 550 nm et 750nm).

Par ailleurs, le contrôle de la diffraction des modes photoniques permet de coupler certains d'entre eux à des modes guidés du semi-conducteur avec lesquels ils n'auraient pas pu l'être dans le cas d'une surface plane. En effet, pour comprendre ce qu'il se passe nous représentons dans la Figure 3.2, un mode guidé d'un matériau d'indice $n \approx 4$ en couche mince. Nous y superposons la courbe de diffraction d'une surface texturée avec une période a telle que $a \approx \lambda$ soit $a = 225 \text{ nm}$ (structure identique à celle présentée dans la Figure 3.1). Le rayon tel que $\lambda \approx 180 \text{ nm}$ pénétrant la couche sans être diffracté peut être couplé au mode guidé en ①. La diffraction permet d'avoir deux autres nouveaux couplages possibles²¹. Ils correspondent aux points où le mode guidé croise la courbe de diffraction, c'est-à-dire en ② soit à la même longueur d'onde qu'en ① et un deuxième en ③ à $\lambda \approx 740 \text{ nm}$. Cette représentation n'est pas véritablement correcte mais permet de comprendre « avec les mains » qu'il est ainsi possible de coupler des photons de faibles énergies à des modes guidés dans un matériau grâce à une diffraction contrôlée par les paramètres géométriques du cristal photonique.

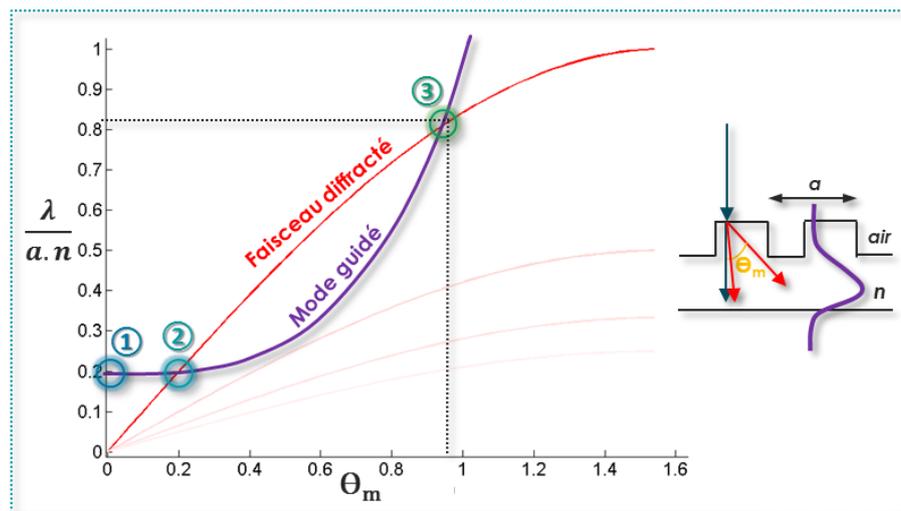


Figure 3.2. Représentation schématique des longueurs d'ondes en fonction des angles de diffraction pour un faisceau arrivant à incidence normale sur un matériau structuré avec une période a telle que $a \approx \lambda$ (1D CP par exemple). La courbe d'un mode guidé du silicium représenté en fonction de l'angle dans la couche, est superposée à la première courbe. Le faisceau est diffracté et 3 rayons peuvent être couplés à un mode guidé du matériau. Le trajet optique, un schéma de la structure ainsi que la forme du mode guidé sont donnés à droite de la courbe.

3.2. Procédés de fabrication

Afin de réaliser des structures nanophotoniques à une dimension (lignes) ou à deux dimensions (plots ou trous) dont les périodes sont de l'ordre de la longueur d'onde, il existe

²¹ On entend par couplage possible qu'un couplage des modes photoniques aux modes guidés dans le silicium est envisageable mais pas systématique. Il y a en réalité, une constante de couplage qui implique une forte probabilité de couplage lorsqu'elle est élevée.

plusieurs approches. Les principales voies de fabrication suivent une approche dite « *top-down* »²² de lithographie (lithographie optique, électronique, par interférence laser...) [Landis, 2013]. Les approches « *bottom-up* »²² peuvent également être utilisées mais sont souvent suivies d'une étape de retrait par attaque chimique, ionique ou induite par plasma [Trompoukis, 2014]. Il existe néanmoins une méthode « *top-down* » non conventionnelle n'impliquant pas la dégradation d'un matériau mais sa déformation : la nanoimpression de couches. Contrairement aux autres méthodes effectuées sous vide, la nanoimpression peut se faire dans des conditions normales de pression et température. Nous développerons les principes des méthodes « *top-down* ». Nous porterons une attention particulière sur celle par nanoimpression puis nous donnerons quelques exemples issus de la Littérature.

3.2.1. Principe de structuration par lithographie

Il existe 4 principaux procédés de lithographie :

- lithographie optique
- lithographie en champ proche
- lithographie par rayons X
- lithographie par faisceau d'électron

Il existe d'autres méthodes moins connues comme la lithographie par interférence laser [Trompoukis, 2014].

La première voie de structuration est la plus répandue. Elle consiste en l'application d'une résine telle que du PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) constituée de composants photosensibles sur un wafer de Silicium. Après projection d'un masque sur la surface, l'échantillon est exposé à la lumière ultra-violette (UV) dont l'intensité nécessaire augmente avec la complexité des motifs à réaliser. Cette étape conduit au renforcement de la partie exposée de la résine ou à sa fragilisation lorsque l'ensemble est plongé dans un révélateur comme l'alcool isopropylique. Cette méthode est très adaptée pour de grandes surfaces mais est limitée pour des motifs de petites échelles ou complexes.

La méthode de lithographie en champ proche permet au contraire de texturer à l'échelle de la molécule mais elle est très lente et adaptée pour des petites surfaces uniquement. La lithographie par rayons X nécessite également un masque. La gravure se fait grâce à l'irradiation de rayons X. La technique de lithographie par faisceau d'électron ne requiert pas de masque comme la première. Elle consiste en la gravure d'une résine sensible pixel par pixel. Elle représente la meilleure alternative à l'échelle du laboratoire pour l'élaboration de petites structures sur de

²² Nanomatériaux par voie *top-down* : modification d'un matériau macroscopique par miniaturisation afin d'élaborer des motifs nanoscopiques. Cette méthode s'oppose à la technique « *bottom up* » qui consiste à partir de molécules et agrégats pour élaborer un nanomatériau par auto-assemblage.

petites surfaces car elle est simple d'usage et précise mais n'est pas adaptée à l'échelle industrielle car le procédé est long et coûteux [Landis, 2013].

3.2.2. Principe de lithographie par nano-impession de couches

La méthode de « lithographie » par nanoimpression consiste au transfert d'un motif d'un moule à une couche. Bien qu'à l'échelle macroscopique cette technique soit ancienne, elle n'a été adaptée à l'échelle nanométrique que dans les années 90 par Chou et al. [Chou, 1995]. Ce procédé n'implique pas d'être sous vide et peut être réalisé sur de grandes surfaces. Elle est employée dans l'industrie microélectronique où les surfaces sont de 30 cm en diagonale. Les dimensions caractéristiques des motifs peuvent aller jusqu'à 10nm.

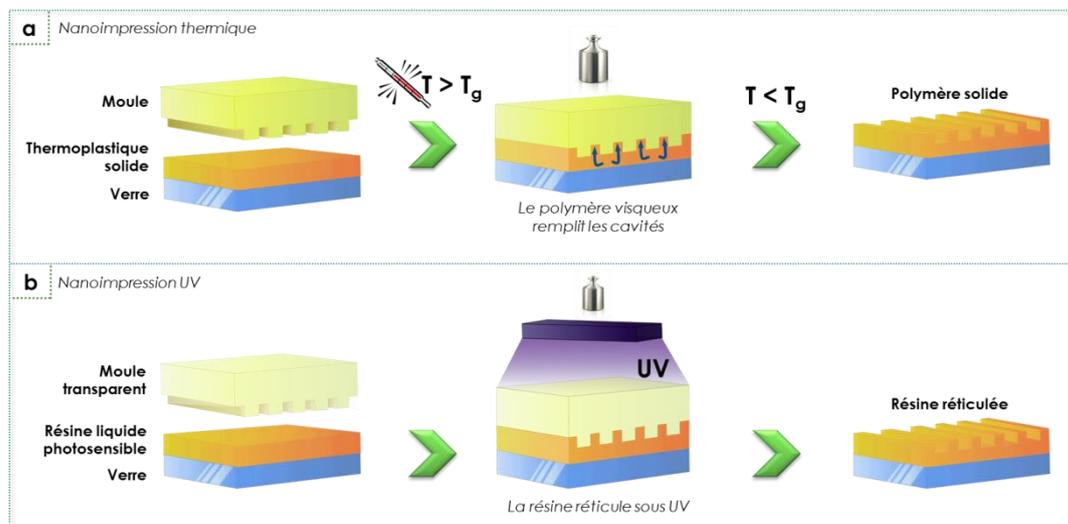


Figure 3.3. Principe de nanoimpression par voie thermique (a.) et sous éclairage UV (b.). Librement inspiré de Schiff et al. [Schiff, 2007]

Pour réaliser une structure par nanoimpression, un master gravé du motif souhaité via une des méthodes de lithographie précédemment citée, est appliqué sur une couche d'un matériau pouvant passer d'un état liquide pendant lequel les cavités du moules seront remplies, à un état solide (Figure 3.3). Il est possible d'économiser le master en ayant recours à un moule intermédiaire en PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) par exemple, de faible module élastique donc compliant et permettant un bon contact. Il est par ailleurs perméable et permet l'évacuation des gaz ou solvants pouvant être générés durant la transition liquide-solide. Enfin, il peut être utilisé de nombreuses fois.

Il existe deux voies de texturation :

- Par voie thermique. Cette méthode peut être appliquée à des matériaux thermosensibles dont le procédé est schématisé dans la Figure 3.3a. Une transition physique s'effectue grâce à une étape de chauffe au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g).

Passée cette température, un moule est appliqué sur le matériau et le remplissage de cavité s'effectue sous pression mécanique. L'ensemble est ensuite refroidi en dessous de la T_g conduisant à la fixation de l'empreinte négative du moule. Elle peut être employée avec des thermoréactifs comme les matériaux sol-gel et dont le principe sera détaillé dans le prochain paragraphe.

- Par réticulation UV de résines photosensibles. Le procédé est schématisé dans la Figure 3.3.b. L'action des UV au travers d'un moule transparent induit une réticulation d'un polymère (transition induite par une réaction chimique) [Schift, 2007].

Nanoimpression par voie sol-gel. Les matériaux préparés par voie sol-gel sont adaptés à la méthode de nanoimpression par voie thermique à partir de moules PDMS. Li et al. ont en effet texturé des couches de silice et de TiO_2 à partir de sols déposés par spin-coating [Marzolin, 1998 / Li, 2003 / Peroz, 2009]. La silice embossée peut être pure ou hybride²³. Dans ce dernier cas, la chaîne organique participe à diminuer le degré de réticulation du système en ayant un impact sur la réactivité [Letailleur, 2011]. On trouve également des méthodes d'embossage d'autres matériaux sol-gel comme le ZrO_2 [Kuan, 2008] ou l'alumine [Weiss, 2010].

Pendant le dépôt, une partie du solvant s'évapore favorisant les réactions de condensation. Après dépôt, une autre partie se trouve piégée dans les oligomères issues de la pré-condensation. De manière similaire aux procédés détaillés précédemment, un moule est appliqué sur la couche et une pression est exercée sur l'ensemble du système. Celui-ci peut ensuite être chauffé, ce qui conduit à une fluidification du système et au remplissage des cavités du moule par capillarité et pression [Letailleur, 2011]. Le moule PDMS est fréquemment employé avec ces procédés. Après retour à température ambiante, le système est figé à cause des réactions chimiques de condensation et le moule peut être retiré pour une autre utilisation.

3.2.3. Exemple d'applications de la nano-impression pour piéger la lumière

Pour des applications relatives au piégeage de la lumière et en particulier pour le PV, les cristaux photoniques de 1 à 2 dimensions sont très fréquents. La nanoimpression n'est pas la méthode la plus répandue pour les fabriquer. Celle-ci a déjà été employée avec succès à l'échelle du laboratoire et industrielle par des chercheurs de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne [Escarré, 2011 / Gonzalez Lazo, 2012], pour de la texturation de pyramides aléatoires intégrées dans des cellules de Silicium amorphe. Grâce à la nanoimpression UV d'une laque sol-gel hybride photosensible (SiO_2 et résine organique), ils sont capables de multiplier la structure submicronique d'un wafer de Silicium après attaque à la soude (pyramides aléatoires) puis d'obtenir cette structure sur un substrat transparent. La cellule solaire en couche mince est

²³ Silice hybride : Le Silicium n'est pas dans le précurseur de Silice, lié à 4 groupes hydrolysable. Un ou plusieurs de ses groupes sont des chaînes organiques de longueur variable liée au Silicium par une liaison Si-C.

ensuite déposée sur ce système (sur verre ou sur flexible) et présente des performances similaires voire meilleures que l'équivalent sur wafer de silicium.

Concernant l'application à des cristaux photoniques, qui comme nous l'avons déjà évoqué, permettraient de piéger la lumière de manière plus contrôlée dans des couches photoactives en couches minces, peu de travaux ont été relevés dans la littérature. Shir et al., sont parmi les premiers à avoir utilisé la nanoimpression de cristaux photoniques [Shir, 2010]. Ils ont employé des moules PDMS pour transférer des motifs à deux dimensions sur une résine époxy photosensible déposée sur du silicium. Après une attaque chimique, ils obtiennent du silicium nanostructuré. Les Figure 3.4.a et b présentent le procédé de fabrication et l'allure du 2D PC au microscope électronique à balayage. Ils étudient, via des simulations, l'influence des paramètres géométriques sur l'intensité absorbée (Figure 3.4.c). Lorsque la période est fixée à 500nm, la diffraction et le piégeage dans la couche sont d'après les calculs, maximisés pour un diamètre des plots de 300nm et une hauteur de 150nm. Ils montrent expérimentalement que leur structure optimale (LTS + ARC soit le réseau et une couche antireflet) présente une absorption plus importante que pour un substrat plan de Silicium (Bare Si sur la Figure 3.4.d).

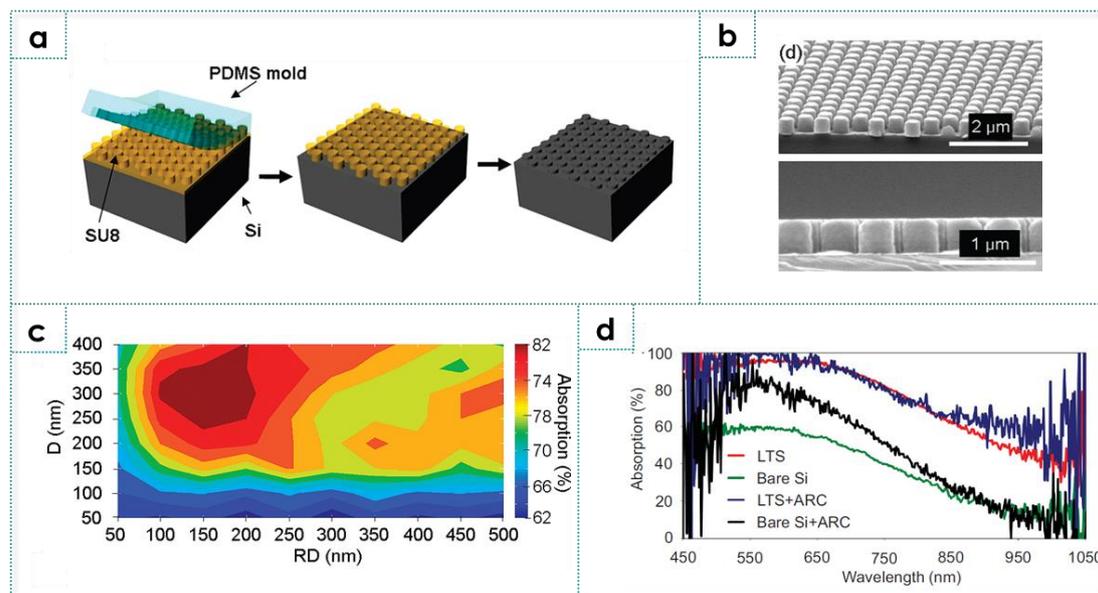


Figure 3.4. Elaboration de structures nanophotoniques en 2D par embossage UV de résine époxy SU8 sur Silicium. Le silicium est également texturé. La résine est dégradée après un bain de Piranha (mélange peroxyde d'hydrogène et acide sulfurique). Le principe est donné en a. Deux images par microscopie électronique à balayage des plots de Silicium+SU8 sont données en b. En c., étude de l'intensité de l'absorption en fonction du diamètre et de la hauteur des plots (période de 500nm). d. Absorption expérimentale en fonction de la longueur d'onde pour 4 structure : référence de Silicium plan (Bare Si), Silicium plan et couche antireflet (Bare Si+ARC), réseau 2D sans (LTS) et avec antireflet (LTS+ARC) [Shir, 2010].

D'autres laboratoires ont utilisé la nanoimpression par réticulation UV de structures périodiques pour le piégeage de la lumière dans des cellules solaires organiques [Wang, 2013] ou de quantum dots [Mihi, 2014]. Un groupe a récemment réalisé de l'embossage UV sur des couches sol-gel afin d'avoir une meilleure résistance thermique qu'avec les polymères [Back, 2014].

3.2.4. Limite de fabrication

Lorsqu'on souhaite réaliser des structures photoniques pour le piégeage de la lumière par nanoimpression à partir d'un moule PDMS, cela permet d'économiser le master d'origine mais il faut alors tenir compte du rapport d'aspect²⁴ de la structure et du module d'Young²⁵ du moule en silicone. Comme il a été montré par les travaux précédemment cité de Shir et al., dans un cristal nanophotonique, la période, la largeur des structures et leur hauteur vont prendre des valeurs optimales en fonction du système considéré. Ainsi, pour certains matériaux photoactifs, la période optimale sera de l'ordre de quelques centaines de nanomètre. Le rapport d'aspect, c'est-à-dire le rapport entre la hauteur h et la largeur w des structures, peut quant à lui être très élevé et conduire à la déformation du moule en silicone. Les plots ou les lignes vont en particulier s'effondrer les uns sur les autres, ne permettant pas d'obtenir une bonne réplcation du master. Le rapport d'aspect limite peut être défini en fonction de la période a du réseau de l'énergie de surface γ_s du moule et de son degré de réticulation, soit de son module d'Young E [Hui, 2002].

$$\frac{h}{2a} \left(\frac{2\gamma_s}{3E^*a} \right)^{1/4} < \sqrt{w/a} \quad \text{équation 3-2}$$

Si l'énergie de surface diminue, il faut un module d'Young plus important pour éviter l'effondrement des motifs les uns sur les autres comme on peut le voir sur la figure

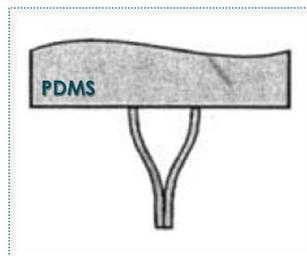


Figure 3.5. Schéma représentation de l'effondrement de deux plots sur eux même dans un matériaux de type PDMS [Hui, 2002].

➡ La méthode d'élaboration de nanostructures développée à Saint-Gobain se base entre autres sur l'embossage thermique de couches sol-gel de TiO_2 ou de silice hybride préparée à partir de MTES (TriMéthoxySilane) [Peroz, 2007 & 2009]. Le précurseur est hydrolysé dans un mélange d'eau et d'éthanol. Après dépôt par voie centrifuge (spin-coating), un moule PDMS mou ou dur selon la structure, est posé sur la couche puis sont appliqués pendant 10 à 60 minutes, une pression et une température d'environ 100°C

²⁴ Rapport d'aspect : le rapport entre la hauteur des lignes et leur largeur

²⁵ Le module d'Young correspond à la pente initiale du diagramme de déformation-contrainte. Il est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau dans son régime élastique. En réalité cet allongement est limité : le matériau se déforme de façon permanente ou se rompt. Le module d'Young correspond à la pente initiale du diagramme de déformation-contrainte.

(suffisamment élevés pour qu'il y ait condensation). Après refroidissement, ils obtiennent une structure figée. La Figure 3.6 montre le type de structures fabriquées à Saint-Gobain Recherche.

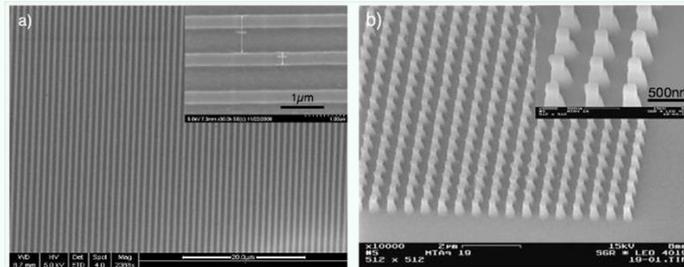


Figure 3.6. Images par microscopie électronique à balayage d'une couche de Silice MTES embossée par nano-implosion de couche sol-gel. A gauche, structure à une dimension et à droite à deux dimensions [Peroz, 2007].

3.3. Stratégie d'élaboration de cristaux photoniques 1D

Les cristaux photoniques permettent de modifier le chemin suivi par la lumière grâce à la diffraction ou grâce au fait qu'ils se comportent comme un milieu effectif. Selon les paramètres géométriques de ces cristaux, ils peuvent être employés pour extraire la lumière [Revaux, 2011] ou pour la piéger, propriété à laquelle nous nous intéressons dans le cadre de la thèse.

A la fin du chapitre 1, nous avons sélectionné un système photoactif modèle autour duquel seront élaborées, testées puis optimisées les structures photoniques. Il est constitué :

- d'une couche de silicium amorphe, milieu absorbant sur lequel arrive la lumière incidente.
- d'un cristal photonique permettant de piéger la lumière dans la couche
- d'un miroir de Bragg à l'arrière pour réfléchir les rayons transmis de manière sélective

L'intégration d'un cristal photonique dans un système absorbant a plusieurs objectifs : diffracter, piéger et avoir une fonction d'antireflet. Le système final sur lequel on se base est schématisé dans le cas de droite de la Figure 3.7. La structure photonique envisagée est enterrée entre le réflecteur de Bragg et la couche absorbante et le dépôt d'absorbeur se fait de manière conforme sur le 1D CP.

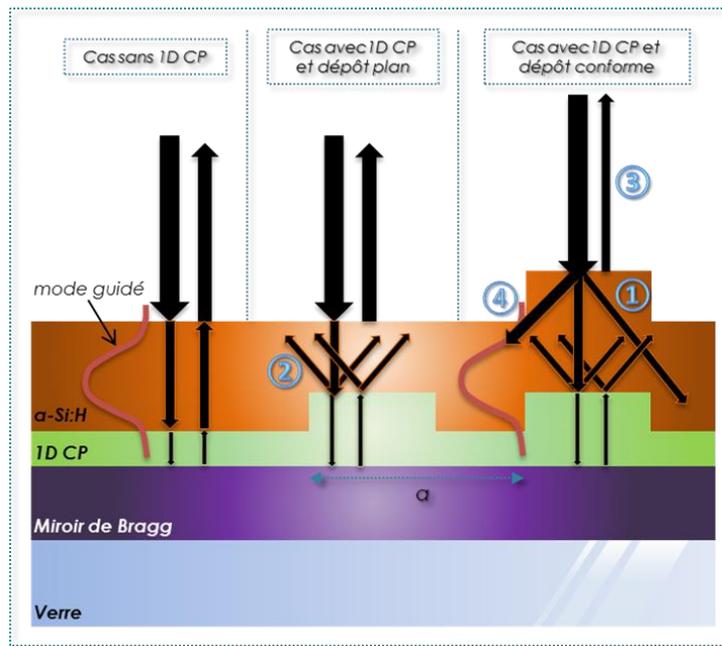


Figure 3.7. Stratégie du piégeage optique visé dans une couche mince de Silicium amorphe constituée dans un cas, à gauche, d'un miroir de Bragg sur du verre uniquement. Dans un deuxième cas, le système est précédé est complété d'une structure nanophotonique à une dimension enterrée mais le dépôt d'absorbeur est plan. Enfin, le troisième cas, à droite, présente la stratégie sélectionnée identique à la précédente mais avec un dépôt d'absorbeur conforme. ① et ② correspondent aux diffractions dans la couche de α -Si:H à chacune des interfaces du dioptré. ③ représente l'effet antireflet recherché avec un dépôt conforme du semi-conducteur sur la structure. ④ correspond au piégeage d'un rayon dans un mode guidé de la cavité Fabry Péro.

Diffraction. Le cristal 1D CP a pour première fonction de diffracter la lumière dans la couche absorbante et ainsi d'augmenter le chemin de la lumière dans celle-ci. Nous allons donc chercher à diffracter la lumière incidente transmise dans la couche de Silicium (① sur la Figure 3.7) et celle réfléchi à la deuxième interface (②). La structure diffractante doit donc être idéalement présente à ces deux endroits. Le cristal photonique peut être enterré entre le substrat ou DBR et la couche de silicium. Néanmoins, si le dépôt de l'absorbeur est plan, la diffraction ne se fera qu'à la deuxième interface (cas du milieu sur la Figure 3.7) tandis qu'un dépôt conforme permet d'avoir également une diffraction à l'interface air-silicium (cas de droite sur la Figure 3.7). La période du système devra être de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière pour qu'il y ait diffraction. Par ailleurs, nous avons vu que le silicium absorbe très bien les photons dont $\lambda < 550\text{nm}$ mais beaucoup moins bien ceux compris entre 550nm et 750nm . C'est donc principalement ce domaine de longueur d'onde où on va chercher à avoir une diffraction maximale. Or, nous avons vu que la longueur d'onde effective d'un photon se propageant dans un milieu diminue lorsque l'indice de la couche augmente. Autrement dit, d'après l'équation 3.1, plus l'indice augmente, plus la période pour diffracter une longueur d'onde donnée à un angle élevé sera faible. L'indice du silicium étant d'environ 4, la période optimale sera donc environ 4 fois plus faible que les longueurs d'onde des rayons du proche infrarouge.

Antireflet. Si la couche de silicium est plane, une importante partie de la lumière sera réfléchi du fait de son indice de réfraction élevé (40% est réfléchi dans 200nm de silicium pour toutes les

$\lambda < 550\text{nm}$). Pour diminuer cette réflexion, il est possible d'avoir un revêtement antireflet par l'ajout d'un gradient d'indice. Cela peut être soit une couche plane d'indice intermédiaire, soit une couche structurée à une échelle inférieure à la longueur d'onde des photons incidents et qui sera considéré comme un milieu effectif. Or, avec une surface texturée présente en arrière de cellule pour un effet diffractif, un dépôt conforme du silicium peut permettre d'avoir une texture en surface jouant le rôle d'antireflet (③ dans la Figure 3.7). Pour que cela soit possible, la période doit être inférieure aux longueurs d'onde du visible soit $a < 400\text{nm}$. Cette période optimale doit être en accord avec celle pour une diffraction maximale dans le rouge.

Piéger. Pour piéger d'avantage de lumière il faut coupler des photons aux modes guidés du Silicium amorphe qui habituellement ne le sont pas. Une diffraction contrôlée permettra d'avoir des rayons dans le proche infrarouge pouvant se coupler aux modes guidés de la couche (④ dans la Figure 3.7). Enfin, pour conserver les propriétés d'une cavité Fabry Pérot, la couche texturée en arrière doit avoir un bon contraste d'indice avec le silicium. La silice dense d'indice 1,45 est un bon matériau et la technique pour la texturer est maîtrisée.

Le choix de la dimension de la structure. Une meilleure absorption pourrait être obtenue avec un 2D CP (effet antireflet maximal pour les deux polarisations de la lumière) mais l'optimisation par le calcul des paramètres géométriques est plus complexe qu'avec un 1D CP. Comme nous souhaitons établir une preuve de concept de l'efficacité de nos structures de piégeage optique fabriquées par voie liquide, nous nous concentrerons sur un système simple à une dimension.

Méthode de fabrication. La méthode de nanoimpression à chaud de couches sol-gel est encore peu développée dans le domaine du piégeage de la lumière pour le solaire mais demeure une méthode intéressante d'un point de vue fondamental comme industriel. Nous avons fait le choix de travailler avec la technologie sol-gel et les dépôts par voie liquide pour l'élaboration de miroirs de Bragg. Pour la fabrication de structures nanophotoniques, nous restons dans cette même logique.

Conclusion du chapitre 3.

➡ En tenant compte de ces paramètres, nous cherchons donc à élaborer un cristal photonique :

- ✓ par nanoimpression thermique d'une couche de silice sol-gel sur un miroir de Bragg avant dépôt du silicium
- ✓ à une dimension (lignes)
- ✓ dont les paramètres géométriques sont optimisés par un modèle théorique pour augmenter l'absorption

➡ L'objectif est de comparer les calculs d'optimisation avec la réalité expérimentale.

Conclusion de la Partie I.

Cette partie a eu pour but de présenter le contexte de l'étude, l'état de l'art ainsi que les notions acquises et indispensables à l'accomplissement du projet de thèse.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des structures pour la gestion de la lumière et ce, par voie liquide selon des procédés simples à mettre en œuvre. La première structure sélectionnée est le miroir de Bragg permettant de réfléchir la lumière de manière sélective. La deuxième structure envisagée est un cristal photonique qui diffracte les photons à des angles spécifiques et peut faire office d'antireflet.

Nous cherchons également à montrer le potentiel de ces structures dans l'exemple du piégeage de la lumière, utile dans le domaine du photovoltaïque. Pour cela nous souhaitons les intégrer dans un système photoactif absorbant, et montrer qu'elles conduisent à une très bonne augmentation de l'absorption. Le matériau photoactif choisi est le silicium amorphe en couche mince. Ce semi-conducteur est sélectionné non pas pour ses performances dans le domaine du PV mais parce qu'il est un matériau absorbant pouvant être facilement élaboré au laboratoire.

Nous visons par ailleurs, à utiliser les calculs numériques d'une part pour optimiser ces structures afin qu'elles offrent le maximum de leur potentiel pour un système donné. D'autre part, ils permettent de comprendre les phénomènes optiques en jeux dans de telles structures en couches minces.

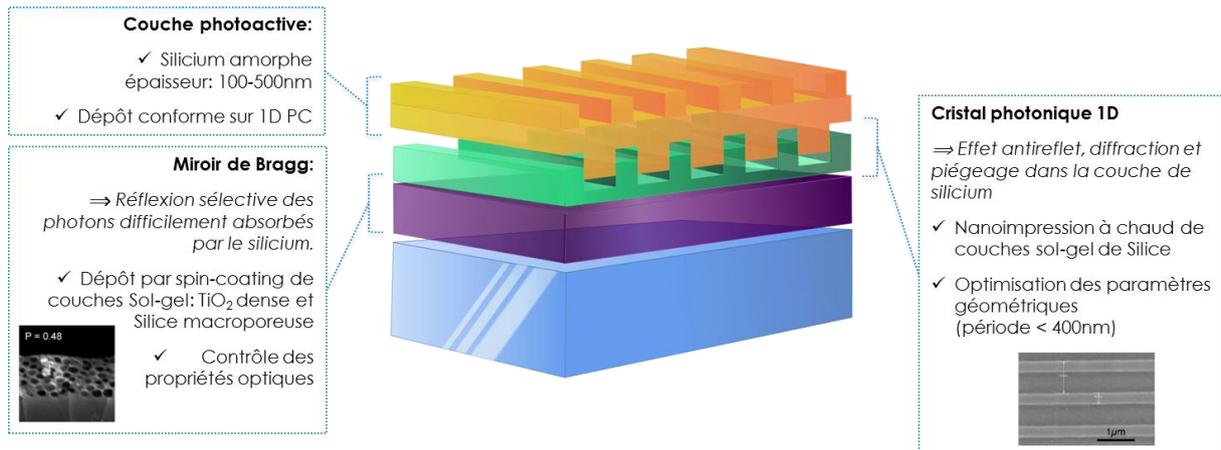
Nous ne souhaitons pas, par ailleurs, obtenir le meilleur système absorbant. En effet, il est important de considérer le photovoltaïque comme un exemple d'application sur lequel appuyer la stratégie d'élaboration de nos matériaux pour le management de la lumière. Nous prenons l'exemple du piégeage optique, mais la gestion de la lumière importe pour d'autres applications parfois très différentes les unes des autres (extraction de la lumière produite par des diodes, isolation thermique des fenêtres...). Nous ferons attention dans ce manuscrit à faire appel aux utilisations plus larges des matériaux élaborés.

On peut résumer les objectifs du projet en plusieurs points :

- ✓ Elaborer des matériaux pour le management de la lumière en utilisant des procédés sol-gel simples et des techniques de dépôt par voie liquide : miroirs de Bragg et cristal photonique à une dimension (lignes).

- ✓ Etude par simulation de l'intégration de ces structures dans un système photoactif en couche mince de silicium amorphe : optimisation des paramètres pour ce système.
- ✓ Réalisation du système complet et caractérisation des propriétés optiques.
- ✓ Confrontation de l'expérience avec la simulation et compréhension des phénomènes optiques en jeux.

Le système que nous souhaitons réaliser est résumé dans la figure ci-dessous :



Partie II.

Miroir de Bragg et intégration dans un système photoactif

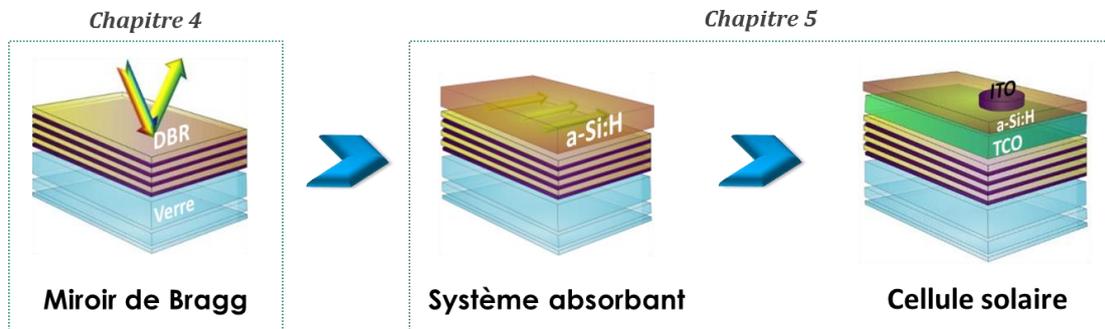
Dans la partie précédente, nous avons élaboré une stratégie pour piéger la lumière dans un système photoactif. Le premier moyen envisagé pour répondre à cet objectif est d'intégrer à l'arrière d'une couche absorbante un système réfléchissant afin d'allonger le trajet optique de certains photons peu ou pas absorbés.

Ce système consiste en un miroir de Bragg que l'on a appelé DBR pour « Distributed Bragg Reflector ». Il peut être constitué de matériaux diélectriques n'absorbant pas dans le visible et permet dans ce cas, de réfléchir un domaine sélectif de longueurs d'onde sans perte par absorption contrairement aux miroirs métalliques. Nous rappelons que les DBRs se définissent comme des empilements périodiques quart-d'ondes de matériaux d'indices élevés et d'indices faibles. La réflexion de certains photons est permise grâce aux interférences constructives se produisant en réflexion à chaque interface du système. Les longueurs d'ondes transmises correspondent aux rayons qui sont en interférences destructives.

Cette partie repose sur l'élaboration par voie sol-gel, de miroirs de Bragg à base de silice macroporeuse²⁶ et de TiO₂. La méthode de fabrication recherchée doit être simple et doit permettre d'obtenir des miroirs très réfléchissants, robustes et facilement modulables afin de pouvoir adapter ces empilements à diverses applications. Le chapitre 4 développe les résultats relatifs à ce cahier de charge. Dans un deuxième temps, nous montrons l'efficacité d'un miroir de

²⁶ La macroporosité correspond à des pores dont la taille est comprise entre 50 et 100nm (IUPAC).

Bragg intégré à deux systèmes photoactifs : un premier système absorbant simple constitué d'une couche de Silicium amorphe puis un deuxième consistant en une cellule solaire complète. En parallèle de l'aspect expérimental, une attention particulière est donnée à la compréhension des phénomènes optiques et à l'optimisation des propriétés *via* une étude par simulation.



Partie II : Table des matières

PARTIE II. MIROIR DE BRAGG ET INTEGRATION DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF.....	75
CHAPITRE 4. FABRICATION DE MIROIRS DE BRAGG PAR VOIE SOL-GEL.....	79
4.1. <i>Procédé d'élaboration de miroirs de Bragg</i>	79
4.1.1. Choix de matériaux à fort contraste d'indices	79
4.1.1.1. Couches minces de TiO ₂	80
4.1.1.2. Couches minces macroporeuses de Silice	82
4.1.2. Obtention d'empilements de Bragg via un procédé constitué d'une seule étape de recuit à haute température.....	87
4.1.2.1. Procédé	87
4.1.2.2. Caractérisation de l'aspect des miroirs	88
4.2. <i>Intensité de réflexion et caractère modulable du miroir</i>	90
4.2.1. Intensité de réflexion à incidence normale / accord simulation	90
4.2.2. Réflexion en angle	91
4.2.3. Sensibilité des propriétés optiques aux paramètres géométriques	92
4.2.4. Miroirs facilement modulables en longueur d'onde	94
4.3. <i>Limitations par la fissuration et stabilités des miroirs</i>	97
4.3.1. Propriétés optiques des DBRs en fonction de la fissuration des couches	97
4.3.2. Stabilité des propriétés optiques dans des conditions extrêmes	99
4.3.3. Stabilité des propriétés optique après immersion dans un solvant	100
4.4. <i>Comparaison avec un miroir métallique</i>	102
4.5. <i>Comparaison avec la littérature</i>	103
CHAPITRE 5. INTEGRATION D'UN MIROIR DE BRAGG DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF.....	107
5.1. <i>Augmenter l'absorption dans une couche de Silicium amorphe</i>	107
5.1.1. Exalter la cavité Fabry Pérot dans une couche mince de Silicium amorphe.....	108
5.1.2. Fabrication d'un DBR optimisé et dépôt d'une couche de Silicium par PECVD	110
5.1.3. Caractérisation optique et confrontation avec les prévisions théoriques	111
5.2. <i>Intégration d'un miroir de Bragg dans une cellule solaire de Silicium amorphe</i>	114
CONCLUSION DE LA PARTIE II.	117

Chapitre 4. Fabrication de miroirs de Bragg par voie Sol-Gel

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de DBRs. Nous avons sélectionné la technologie sol-gel et le dépôt par enduction centrifuge (spin-coating) pour fabriquer des miroirs modulables suivant un procédé simple.

Nous présentons dans un premier temps les matériaux choisis avant d'exposer le procédé développé. Dans un deuxième temps, les propriétés optiques et la stabilité dans le temps des miroirs obtenus seront étudiés. Enfin, les propriétés des DBRs élaborés sont comparées à des systèmes conventionnels et à la Littérature.

4.1. Procédé d'élaboration de miroirs de Bragg

4.1.1. Choix de matériaux à fort contraste d'indices

Les propriétés des DBRs dépendent directement des épaisseurs optiques, soit des indices des matériaux et de leur épaisseur. Pour un rayon incident arrivant perpendiculairement à la surface d'un DBR, la longueur d'onde de résonance λ_B pour laquelle il y aura une réflexion maximale répond à l'équation présentée dans le chapitre 2 :

$$\lambda_B = 4n_b e_b = 4e_h n_h \quad \text{Equation 2-4}$$

avec n et e , les indices et épaisseurs respectives des matériaux d'indices élevé (indice h) et faible (indice b).

Pour réaliser des DBRs dont on veut contrôler la longueur d'onde de résonance, il est possible de moduler l'épaisseur ou l'indice de réfraction des matériaux. Pour plus de facilité, nous choisissons de contrôler l'épaisseur des couches. Par ailleurs, une réflexion sélective optimale implique de ne pas avoir des matériaux absorbants dans le visible. Les matériaux sol-gel qui sont donc sélectionnés sont le TiO_2 et la silice, deux diélectriques dont le coefficient d'extinction est nul entre 400 et 800nm et dont la synthèse est maîtrisée dans les laboratoires où la thèse est effectuée. Ils ont par ailleurs des indices de $n \approx 2$ pour TiO_2 et $n \approx 1,45$ pour la silice (dans le visible). Néanmoins, le contraste d'indice est de 0,55. Or, avec des indices optiques plus éloignés,

il est possible d'avoir une meilleure efficacité (réflexion maximale pour un faible nombre de couche et large domaine de réflexion). L'augmentation du contraste d'indice peut se faire par l'intégration d'une porosité dans la silice. L'ajout d'air permet d'obtenir un milieu effectif dont l'indice est plus bas que le matériau dense. Le taux de porosité est par contre limité car l'ajout d'air affaiblit la ténacité de la couche et peut être à l'origine de fissures.

4.1.1.1. Couches minces de TiO_2

Des couches denses de dioxyde de titane d'indice élevé sont préparées par voie sol-gel selon le protocole développé lors de la thèse de Mélanie Bedu pour des couches minces guides d'ondes [Bedu, 2010]. Elle a mis en place un procédé simple de synthèse sol-gel de TiO_2 stable dans le temps (jusqu'à un mois de stockage du sol) présentant un indice élevé avec peu de défauts que ce soit en phase amorphe (température de recuit de la couche inférieure à $200^\circ C$) ou anatase ($T \in [200-500^\circ C]$). Elle montre que les propriétés optiques des couches déposées par enduction centrifuge (2000 tour/minutes en 40 secondes) varient en fonction des agents complexants²⁷ [Livage, 1988] et de la température de recuit. L'indice est en effet le plus important ($n=2.06$) avec l'acide acétique comme complexant et pour une température de recuit de $350^\circ C$ (Figure 4.1).

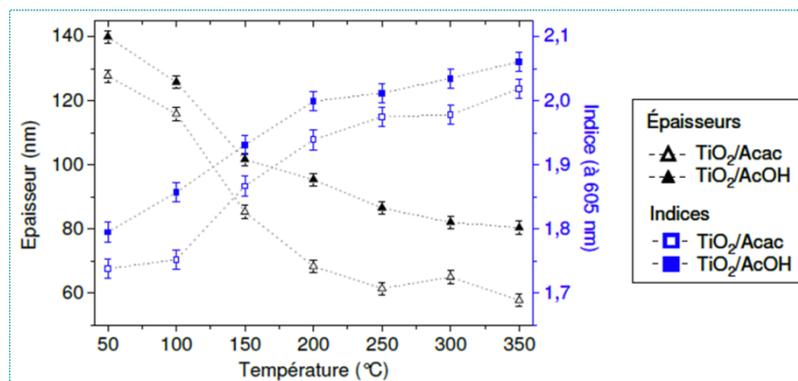


Figure 4.1. Épaisseur et indice du TiO_2 en fonction de la température de recuit des couches sol-gel déposées par voie centrifuge et pour des sols préparés avec deux agents complexants différents (Acac=Acétylcétylène, AcOH= Acide acétique) [Bedu, thèse, 2009].

Méthode de préparation de couches de TiO_2 . Le sol de dioxyde de titane est préparé à partir d'un alcoxyde, l'isobutoxyde de titane dilué dans du butanol, d'acide acétique pur (agent complexant) et d'un mélange d'éthanol et d'eau pour l'hydrolyse. Les ratios molaires agent [complexant] / [alkoxyde] et [eau] / [alkoxyde] sont des paramètres essentiels pour l'obtention d'un sol polymérique stable et homogène c'est-à-dire composé de chaînes courtes ne condensant que lentement mais permettant l'obtention de couches denses après dépôt puis recuit. Ces ratios sont donc de 9 pour l'agent complexant et l'alkoxyde et de 9,32 pour l'eau et le précurseur de TiO_2 .

L'alcoxyde est mélangé à l'agent complexant lors d'une première étape. Après complexation, un mélange d'eau et d'éthanol est ajouté goutte à goutte à la solution et le processus d'hydrolyse-

²⁷ Les agents complexants permettent dans une synthèse sol-gel de protéger les fonctions hydrolysables des précurseurs afin d'éviter une précipitation immédiate pour ceux qui sont très sensibles à l'humidité ambiante.

condensation s'effectue dans le ballon pendant 60 minutes à 50°C en bain marie et à reflux. Le sol, une fois filtré peut être réutilisé pendant environ un mois s'il est stocké à froid (2-6°C). Le taux de solide dans le sol en grammes par litre de sol est mesuré par thermogravimétrie. Il est d'environ 37-44 g/L.

Une couche de TiO₂ est obtenue sur du verre après dépôt par voie centrifuge en déposant le sol sur toute la surface du substrat puis en faisant tourner le système à 2500 tour/minute pendant 60 secondes. Le substrat doit avoir été précautionneusement nettoyé au préalable. Les résidus inorganiques sont enlevés à l'aide d'un tensioactif. Les molécules organiques polluantes sont dégradées lors d'un traitement UV-Ozone (à 50°C) qui permet également d'augmenter l'hydrophilie de la surface du substrat.

La couche dense d'anatase est obtenue après un recuit de 1 heure à 100°C puis de 1 heure à 450°C (rampe de 30 minutes). Cette cinétique de calcination est la même que celle établie pour les autres matériaux et empilements.

Les détails de la synthèse du sol et du dépôt des couches de dioxyde de titane sont donnés dans l'annexe B.2.

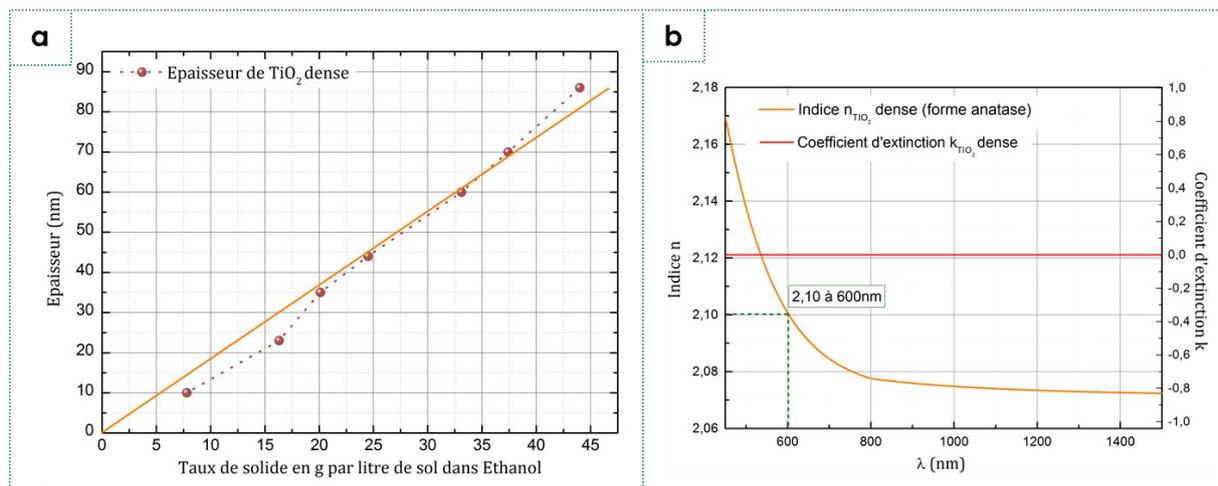


Figure 4.2. a) Courbe de calibration de l'épaisseur des couches de TiO₂ en fonction du taux de solide dans le sol. b) Représentation de l'indice n et du coefficient d'extinction k de cette couche mesurée par ellipsométrie. Les barres d'erreur sont masquées par les points.

Calibration épaisseur – taux de solide. Pour avoir des miroirs de propriétés optiques différentes, nous souhaitons varier l'épaisseur des couches, notée h_f . Elle peut être estimée avec le modèle décrit par Meyerhofer [Meyerhofer, 1978].

$$h_f = \left[\left(\frac{3\nu_0 e}{2\omega^2} \right)^{1/3} \right] \frac{C}{(1-C)^{1/3}} \quad \text{Equation 4-1}$$

Où ν_0 est la viscosité cinématique (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), e le taux d'évaporation de la solution (en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ω la vitesse de rotation (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) et C le taux de solide de la solution. Pour modifier l'épaisseur,

une modification du taux de solide par dilution avec de l'éthanol suffit. Après dépôt de plusieurs solutions diluées, des mesures ellipsométriques (ellipsomètre Jobin Yvon) permettent d'obtenir une courbe de calibration donnant une évolution linéaire de l'épaisseur en fonction du taux de solide (Figure 4.2.a). Les épaisseurs obtenues sont contrôlées avec des mesures par profilométrie.

Caractérisation des indices (n,k). Les mesures d'indice de réfraction et d'épaisseur des couches sont réalisées par ellipsométrie en parallèle de l'identification des épaisseurs. La Figure 4.2.b montre les courbes expérimentales de l'indice n et du coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde. A 600nm, l'indice de la couche de TiO_2 en phase anatase est de 2,10.

4.1.1.2. Couches minces macroporeuses de Silice

La synthèse et le dépôt de couches de silice macroporeuse ont été effectués dans le cadre de la thèse de F. Guillemot pour des applications antireflets [Guillemot, 2010]. Comme nous l'avons déjà introduit dans le chapitre 2 (voir Figure 2.13), grâce à l'emploi d'un latex porogène de PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) mélangé à un sol de silice, il obtient des couches d'indice faible (jusqu'à 1,10 dans le visible pour 70% de porosité). En effet, après le dépôt du mélange par voie centrifuge, la silice est condensée lors d'une première étape de recuit puis le latex est dégradé durant la deuxième étape de recuit à 450°C. La calcination induit une dépolymérisation du PMMA dans un premier temps puis les monomères et autres oligomères de petites tailles sont à leurs tours dégradés en produits de combustion comme le CH_4 et le CO_2 . Ces derniers sont évacués via la microporosité²⁸ de la silice sans que la structure de la couche ne soit modifiée. Les particules de latex d'environ 50-60nm de diamètre permettent d'avoir des couches poreuses stables en indice. En effet, le phénomène de condensation capillaire²⁹ que l'on retrouve dans le cas des couches mésoporeuses ne se produit pas dans le cas du macroporeux (Figure 2.13).

Méthode de préparation de couches poreuses. Le procédé d'élaboration de ces couches est précédé de la préparation d'un latex de PMMA et d'un sol de silice. La procédure est détaillée dans la thèse de François Guillemot [Guillemot, thèse, 2010]. Nous ne présentons ici que les principes des étapes importantes relatives au matériau que nous souhaitons préparer. Les détails de la synthèse sont exposés dans l'annexe B.2.

- ✓ *Préparation d'un latex de PMMA dont le diamètre des particules est d'environ 60nm.*

Le PMMA a été choisi car sa température de transition vitreuse est de 110°C ce qui permet d'avoir un latex correspondant à une dispersion de billes « dures ». L'obtention d'un latex se fait par polymérisation en émulsion. L'étape initiale de la synthèse consiste à mélanger l'eau déionisée à un tensioactif anionique pour établir une émulsion dans un

²⁸ La microporosité correspond à des pores dont la taille est inférieure à 2nm

²⁹ La condensation capillaire est l'augmentation soudaine de la quantité adsorbée dans un matériau mésoporeux associée au remplissage en volume des mésopores. Elle dépend du gaz considéré à une pression partielle relative donnée d'adsorbant en phase gazeuse (P/P_0). Pour l'eau et l'éthanol, elle a lieu dans les couches poreuses de plus de 30nm de diamètre, pour des pressions partielles relatives de plus de 0.9. Elle induit une augmentation de l'indice de réfraction des couches.

réacteur double enveloppe thermostaté à 70°C. L'ensemble est mis sous agitation mécanique et sous bullage d'azote pour retirer l'oxygène du milieu. En effet, il peut être à l'origine de réactions de terminaisons indésirables. Le monomère, le MéthAcrylate de Méthyle est introduit dans le réacteur et se loge dans les micelles de l'émulsion. La polymérisation commence lorsque l'amorceur, un persulfate d'ammonium dilué dans un peu d'eau est introduit rapidement dans le réacteur. Suite à cet ajout, le mélange prend un aspect laiteux, signe de la formation de particules diffusant la lumière.

Après environ 4 heures de polymérisation, le latex est récupéré puis conservé dans un bocal en polyéthylène à température ambiante et à l'abri de la lumière. La mesure par diffusion dynamique de la lumière donne des particules de tailles monodisperses autour de 60nm. Un extrait sec permet de mesurer une conversion de 88% et un taux de polymère d'environ 18,3% (+/-0,01%).

✓ *Préparation d'un sol de silice à partir de TEOS.*

Le précurseur pour la synthèse du sol de silice est l'orthosilicate de tétraéthyle. L'hydrolyse-condensation s'effectue à 60°C à reflux pendant 60 minutes en présence d'éthanol et d'HCl à pH≈2,5. La synthèse en milieu acide permet de favoriser la réaction d'hydrolyse et par conséquent la formation d'un sol polymérique [Brinker, 1990]. Un ratio molaire [eau] / [précurseur] de 4 et un milieu dont le pH est compris entre 1 et 3 permettent la formation d'un sol polymérique et stable dans le temps. Après la synthèse, le sol est filtré puis stocké au froid (2-6°C).

✓ *Préparation du mélange silice – Latex.*

L'éthanol dans le sol de SiO₂ peut déstabiliser le latex de PMMA et entraîner la formation d'agrégats. Avant d'ajouter les quantités appropriées de latex au sol, ce dernier est dilué dans une solution d'HCl à pH≈2,5 puis l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif. Comme un taux de solide précis est nécessaire pour contrôler l'épaisseur des couches, le volume de la solution finale est ajusté cette même solution d'HCl à pH≈2,5.

Un taux de solide d'environ 17,4% (+/-1%) est obtenue après réalisation d'un extrait sec. Le sol concentré à environ 3 mol.L⁻¹ n'est stable qu'une douzaine d'heure avant de gélifier de manière irréversible.

En fonction de l'épaisseur et de la porosité désirée, des quantités définies au préalable de diluant (solution d'HCl à pH≈2,5), de latex de PMMA et de sol sont prélevées avant d'être mélangées dans cet ordre.

✓ *Dépôt et calcination des couches poreuses.*

La mixture est déposée par voie centrifuge à 2500 tr/minute pendant 60 secondes sur un substrat nettoyé suivant le même procédé que celui détaillé dans le cas du dépôt de

couches de TiO_2 . Après 1 heure de condensation de SiO_2 à 100°C , le latex est dégradé à 450°C pendant 1 heure. Le procédé développé dans le cadre de la thèse de François Guillemot est illustré dans la Figure 4.3.a. Une image MEB d'une coupe d'une couche avec 50% de porosité déposée sur du silicium est visible dans la Figure 4.3.b. La partie claire correspond à la silice et les disques plus foncés représentent les pores.

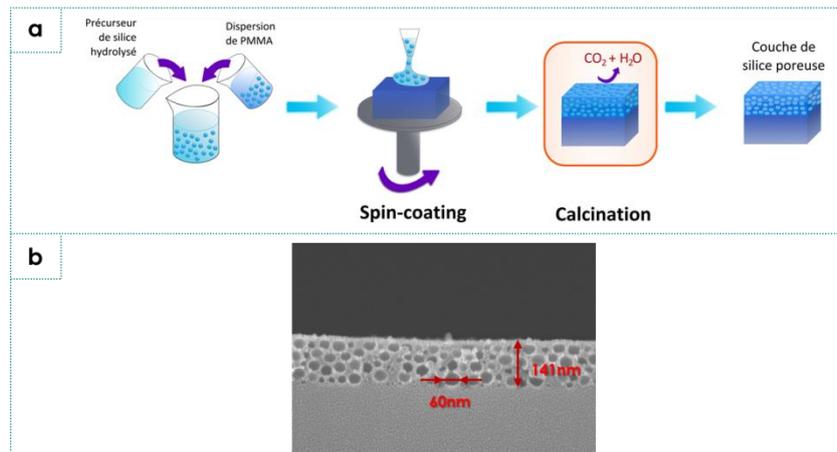


Figure 4.3.a. Représentation schématique du procédé de réalisation d'une couche poreuse de silice structurée par du polymère [Guillemot, 2010]. b. Image MEB d'une coupe transversale d'une couche de silice poreuse à 50%.

Calibration épaisseur – taux de solide. Il est important de pouvoir contrôler le taux de solide dans le mélange (sol, latex et diluant) pour obtenir l'épaisseur correspondant à la longueur d'onde de résonance de réflexion désirée. Celui-ci se définit tel que :

$$C = \frac{m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{PMMA}}}{m_{\text{tot}}} \quad \text{Equation 4-2}$$

où m_{SiO_2} , m_{PMMA} et m_{tot} sont les masses de silice, de PMMA et du total (sol+latex+diluant) respectivement.

Pour des faibles taux de solide, l'épaisseur de la couche varie linéairement en fonction de C . La viscosité et le taux d'évaporation sont considérés comme constants pour ces taux faibles. Une mesure expérimentale (Figure 4.4.a.) vérifie cette propriété car on constate une relation linéaire entre l'épaisseur et le taux de solide dans la solution totale pour une porosité constante de 50%. Les épaisseurs ont été caractérisées principalement par ellipsométrie en utilisant le modèle de Cauchy pour des matériaux transparents, mais également contrôlées au profilomètre et au MEB. Cette calibration sera utilisée par la suite pour connaître le taux de solide à préparer selon l'épaisseur des couches désirée.

Par exemple, pour deux couches poreuses de 130nm et 160nm, les taux de solide des mélanges doivent être de 6% et 7,40% respectivement. Le tableau ci-dessous (Tableau 4-1) donne en fonction des paramètres du sol de silice et de latex de PMMA, les quantités à prélever pour réaliser la couche de la bonne épaisseur. Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe B.2.

Paramètres du sol		130nm	160nm
densité : d=2,20 (silice dense) taux de solide C _{sol} : 17,40%	C (%)	6%	7,40%
	Porosité (%)	50%	50%
Paramètres du latex de PMMA	m_{sol} (g)	3,00g	3,50g
densité : d=1,18 (PMMA) Taux de polymère : 18,30%	m_{latex} (g)	1,53g	1,78g
	m_{dil} (g)	8,84g	7,36g
	m_{total} (g)	13,37g	12,64g

Tableau 4-1. Paramètres d'un sol de silice et d'un latex de PMMA et pesées à effectuer pour la réalisation d'une couche poreuse de 130nm ou 160nm d'épaisseur (m_{diluant} correspond à une solution d'HCl à pH≈2,5).

Caractérisation des indices n,k. La porosité ainsi que les indices des couches sont mesurés par ellipsométrie de la même manière que pour les épaisseurs.

✓ *Taux de porosité.*

L'indice de réfraction effectif de la couche de silice poreuse est lié à la fraction volumique de pores par l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (Equation 2-14). En supposant que la porosité dans la couche est uniquement issue du polymère et que la partie dense a une densité équivalente à la silice vitreuse, la fraction poreuse peut être assimilée à la fraction volumique de polymère notée P .

$$P = \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \quad \text{Equation 4-3}$$

où V_{PMMA} et V_{SiO_2} sont les volumes de phases de silice et de PMMA en considérant leur densité respectives de 1,18 et de 2,20 (silice vitreuse) [Guillemot, 2010].

Cette hypothèse est vérifiée par la constatation d'une relation linéaire de coefficient 1 entre la fraction volumique de pores et celle du polymère (Figure 4.4.b).

Pour obtenir des couches poreuses à 50%, P choisi doit être égal à 0,5.

✓ *Les indices (n,k).*

En s'appuyant sur le modèle de Cauchy pour des matériaux transparents et en optimisant une porosité estimée dans la couche effective, il est possible de corrélérer les mesures d'ellipsométrie avec des valeurs d'indice et de coefficient d'extinction. L'indice est linéairement relié à la porosité. Plus celle-ci augmente, plus l'indice diminue (Figure 4.4.b). Pour une couche poreuse d'environ 50%, l'indice est de 1,24 à 600nm. Nous avons aussi effectué les mesures pour une couche poreuse à 66% et l'indice obtenu est de 1,18 à 600nm. Le coefficient d'extinction est, comme attendu, nul dans le visible et le proche infrarouge (Figure 4.4.c).

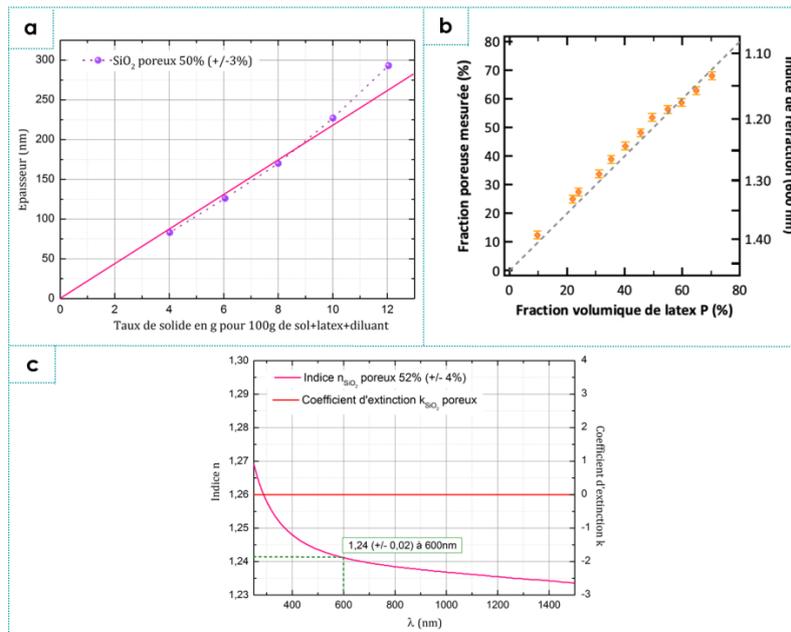


Figure 4.4. a. Calibration de l'épaisseur des couches poreuses de silice en fonction du taux de solide pour une porosité de 50%. Les barres d'erreur sont masquées par les points. b. Evolution de l'indice d'une couche poreuse de silice en fonction de la fraction volumique de latex P correspondant à la fraction poreuse mesurée [Guillemot, 2010]. c. Indice n et coefficient d'extinction k pour une couche poreuse de silice (52% de porosité).

- Les matériaux sélectionnés pour l'élaboration de miroirs de Bragg sont d'une part, le dioxyde de titane dense (sol polymérique) pour la couche d'indice élevé, et d'autre part la silice macroporeuse pour la couche d'indice faible.
- Nous choisissons d'élaborer des DBRs avec des couches de silice à 50% de porosité. Cette valeur est un bon compromis entre un faible indice de réfraction et des couches sans fissure jusqu'à plus de 200nm d'épaisseur. En effet, la porosité abaisse la ténacité des couches puisqu'on ajoute des trous dans le matériau et le gain d'indice n'est que quelques centièmes lorsqu'on gagne 10% de porosité. Ainsi, pour des couches recuites à 450°C, le contraste d'indice s'élève à 0,84.
- En fonction des propriétés optiques souhaitées du miroir, les épaisseurs calculées pour la silice macroporeuse et le TiO₂ suivant l'Equation 2.4 peuvent être obtenues à partir des courbes de calibration correspondant à chaque matériau. Par exemple, pour un miroir réfléchissant autour de 650nm, la couche de TiO₂ (d'indice 2,10 à 650nm) doit faire 77nm. Le sol de TiO₂ est dilué avec de l'éthanol pour obtenir un taux de solide de 41,70% obtenu grâce à la calibration. Pour la Silice macroporeuse, la couche doit faire 130nm et le mélange silice et latex doit avoir un taux de solide de 6%.

4.1.2. Obtention d'empilements de Bragg via un procédé constitué d'une seule étape de recuit à haute température

4.1.2.1. Procédé

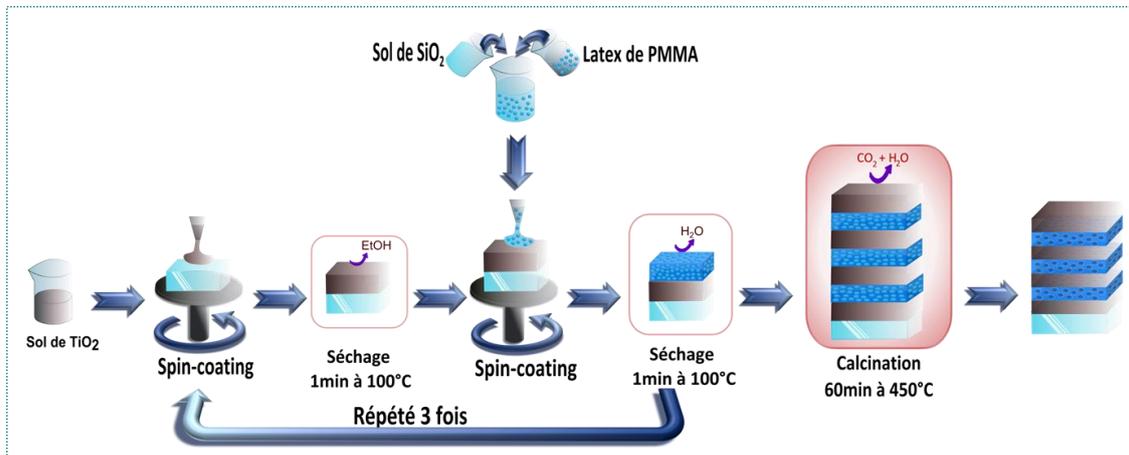


Figure 4.5. Représentation schématique du procédé de réalisation d'un miroir de Bragg à partir d'un empilement de couches de TiO₂ denses et de silice macroporeuse.

Selon la longueur d'onde de résonance de réflexion souhaitée λ_B , il est nécessaire d'obtenir des couches d'une épaisseur donnée comme le décrit l'Equation 2.4. Les études de calibration d'épaisseur des couches en fonction du taux de solide permettent de renseigner sur la dilution à effectuer afin d'obtenir, après recuit, une couche de l'épaisseur souhaitée.

Sur un substrat de verre nettoyé au tensioactif et introduit dans une cuve UV-O₃, une première couche de sol de TiO₂ est déposée par enduction centrifuge (spin-coating). Comme l'illustre la Figure 4.5 représentant les différentes étapes du procédé de fabrication d'un miroir de 7 couches, l'échantillon est laissé une minute sur une plaque à 100°C après dépôt de la couche de TiO₂ afin d'avoir un état de condensation plus avancé. Cela permet d'éviter le lessivage de la couche du dessous. Après cette courte étape de séchage, le mélange silice-latex est déposé à son tour par spin-coating suivi d'un séchage d'une minute. Ce processus est répété autant de fois que de bi-couches souhaitées.

L'optimisation de l'efficacité d'un miroir compris entre un milieu et un substrat dépend de nombreux paramètres comme nous l'avons vu et en particulier de la différence d'indices aux interfaces milieu/DBR et DBR/substrat qui doit être la plus grande possible. Par exemple, pour un DBR compris entre l'air et le verre, le meilleur contraste d'indice est obtenu avec une couche de TiO₂ aux interfaces air/DBR et verre/DBR. Dans le cas où le miroir est déposé sur une couche de silicium, le premier matériau déposé doit être de la silice macroporeuse.

Enfin, après l'étape de dépôt, l'échantillon multicouche est recuit dans un premier temps à 100°C pendant 60 minutes afin d'assurer une bonne condensation des composants inorganiques. Le miroir est ensuite porté à 450°C pendant 60 minutes (avec une rampe de 30 minutes) pour la dégradation du latex, c'est-à-dire la formation finale de la silice macroporeuse.

Une diminution du temps de recuit a un impact sur les valeurs d'indices de réfraction et les épaisseurs. Il est possible de modifier la cinétique de recuit mais cela nécessite d'établir une nouvelle calibration des épaisseurs en fonction du taux de solide dans les sols et de réévaluer les indices de réfraction. Nous avons gardé la cinétique de calcination exposée ci-dessus pour assurer une bonne stabilisation des couches et des résultats reproductibles.

4.1.2.2. *Caractérisation de l'aspect des miroirs*

Grâce à ce procédé, des miroirs de Bragg ont été obtenus sur du verre d'une surface de 2,5x2,5 cm² jusqu'à 15x15cm². Les plus petits modèles sont fabriqués en laboratoire et n'ont que peu de défauts ou comètes grâce à la filtration des solutions et au nettoyage du substrat. Les dépôts en 15x15 cm² sont faits en salle blanche. La Figure 4.6.a montre une photo d'un empilement de 9 couches dont les épaisseurs ont été optimisées pour une réflexion autour de 500nm. Sa surface est d'une belle couleur homogène rouge et il a été possible de fabriquer des DBRs de 5 à 21 couches ayant le même aspect. L'uniformité de la couleur de l'échantillon témoigne de l'homogénéité des épaisseurs et de l'indice des couches. La couleur bleue apparaissant sur les coins du substrat est due à une épaisseur plus importante et provient de la technique de dépôt. Le dessin derrière le DBR apparaît rouge car la lumière atteignant l'objectif est transmise à travers le DBR. Ce sont donc les photons non réfléchis que l'on voit en transparence. D'autre part, la netteté du dessin laisse supposer que l'empilement ne diffuse pas la lumière en transmission.

L'homogénéité de l'épaisseur et de l'indice des couches ainsi que l'absence de diffusion se vérifient également à l'échelle microscopique. En effet, les clichés MEB d'une coupe d'un miroir de 9 couches montrent à plusieurs grossissements un empilement homogène de couches denses et macroporeuses (Figure 4.6.b et c). Par ailleurs, il n'y a pas de fissure ni de pelage de couches visibles. Au contraire, la présence de fissures induirait une diffusion de la lumière en transmission et en réflexion. Enfin, on constate une répartition aléatoire des particules de PMMA induisant une surface rugueuse à certains endroits comme sur la Figure 4.6.d. Celle-ci peut être évaluée à environ 30nm de pic à vallée ce qui est inférieur à la longueur d'onde. Cela confirme le fait qu'il n'y ait pas de diffusion dans les couches.

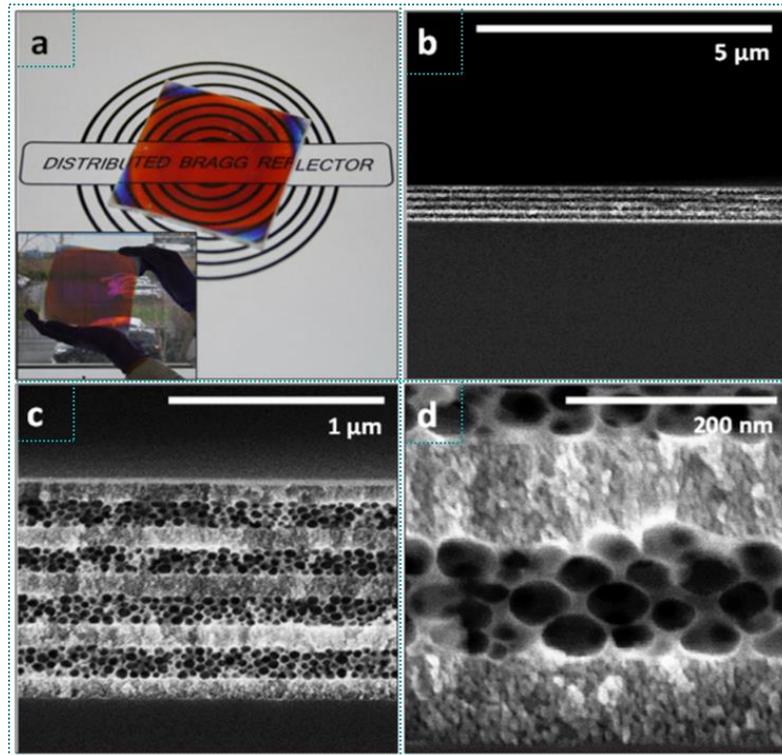


Figure 4.6. a. Photo d'un DBR de 9 couches de 2,5x2,5 cm² réfléchissant autour de 500nm ($\lambda_B=500\text{nm}$). En insert, une photo d'un DBR de 9 couches réfléchissant dans le même domaine mais ayant une taille plus importante (15x15cm²). b, c et d. Images MEB d'une coupe d'un miroir de 9 couches à différentes magnifications.

- Un procédé simple, constitué d'une seule étape de calcination, a été développé pour l'élaboration de miroirs de Bragg constitués de couches de TiO₂ denses et de silice macroporeuse (50% de porosité) réfléchissant dans le visible autour de 500nm. Ce procédé est reproductible et peut être adapté à la préparation de miroirs avec un nombre de couches variable ou ayant des propriétés optiques différentes.
- Les empilements obtenus ont un bel aspect à l'échelle macroscopique mais également microscopique. Les épaisseurs des couches sont homogènes et pour un miroir réfléchissant autour de 500nm, aucune fissure n'est constatée à la surface. L'appréciation optique de ces DBRs permet de conclure que la réflexion est bien sélective et spéculaire. La partie suivante permet d'approfondir la caractérisation optique de ces systèmes.

4.2. Intensité de réflexion et caractère modulable du miroir

Les propriétés optiques des miroirs de Bragg sont caractérisées avec un spectrophotomètre UV-Visible-IR produit par Perkin Elmer (annexe B.4).

4.2.1. Intensité de réflexion à incidence normale / accord simulation

La réflexion totale d'un miroir de 9 couches est caractérisée à incidence normale. Nous rappelons que les épaisseurs optiques des couches de TiO_2 denses et de silice macroporeuse sont quart-d'ondes. Cela veut dire qu'elles sont optimisées pour avoir une réflexion maximale à incidence normale, et correspondent à un contraste d'indice optimal. Ce miroir a été fabriqué pour une réflexion autour de 500nm. A cette longueur d'onde, les indices valent 2,12 pour le TiO_2 et 1,24 pour la silice (à 50% de porosité). Les épaisseurs doivent donc être 60nm et 100nm respectivement. Le taux de solide des sols est ainsi adapté pour avoir un miroir avec ces épaisseurs. Le miroir obtenu est celui présenté dans la Figure 4.6.

La réflexion totale mesurée au spectrophotomètre UV-Visible-IR est représentée dans la Figure 4.7.a. Grâce au fort contraste d'indice entre les deux matériaux, nous obtenons une réflexion allant jusqu'à 97% à 505nm soit proche de la longueur d'onde de résonance attendue. La largeur du domaine de réflexion à mi-hauteur (ou FWHM) est de 210nm. Ce résultat expérimental est comparé avec une simulation effectuée suivant la méthode RCWA (« Rigorous Coupled Wave Analysis ») [Moharam, 1995 / Lalanne, 1996] qui donne les propriétés optiques de structures périodiques via la résolution des équations de Maxwell. Le programme utilisé a été élaboré à partir d'un logiciel *Reticolo* développé sous matlab par l'équipe de J.P. Hugonin et Ph. Lalanne [Hugonin, 2005]. Plus de détails concernant la méthode RCWA et *Reticolo* sont donnés dans l'annexe A.1. Les paramètres rentrés dans le programme de simulation sont les indices et épaisseurs des matériaux expérimentaux. La courbe de réflexion totale en incidence normale et simulée pour un miroir de 9 couches sur du verre est représentée en pointillée sur la Figure 4.7.a. Celle-ci est tracée de 1500nm à 400nm. L'allure de cette courbe simulée est en parfaite corrélation avec la courbe de réflexion expérimentale.

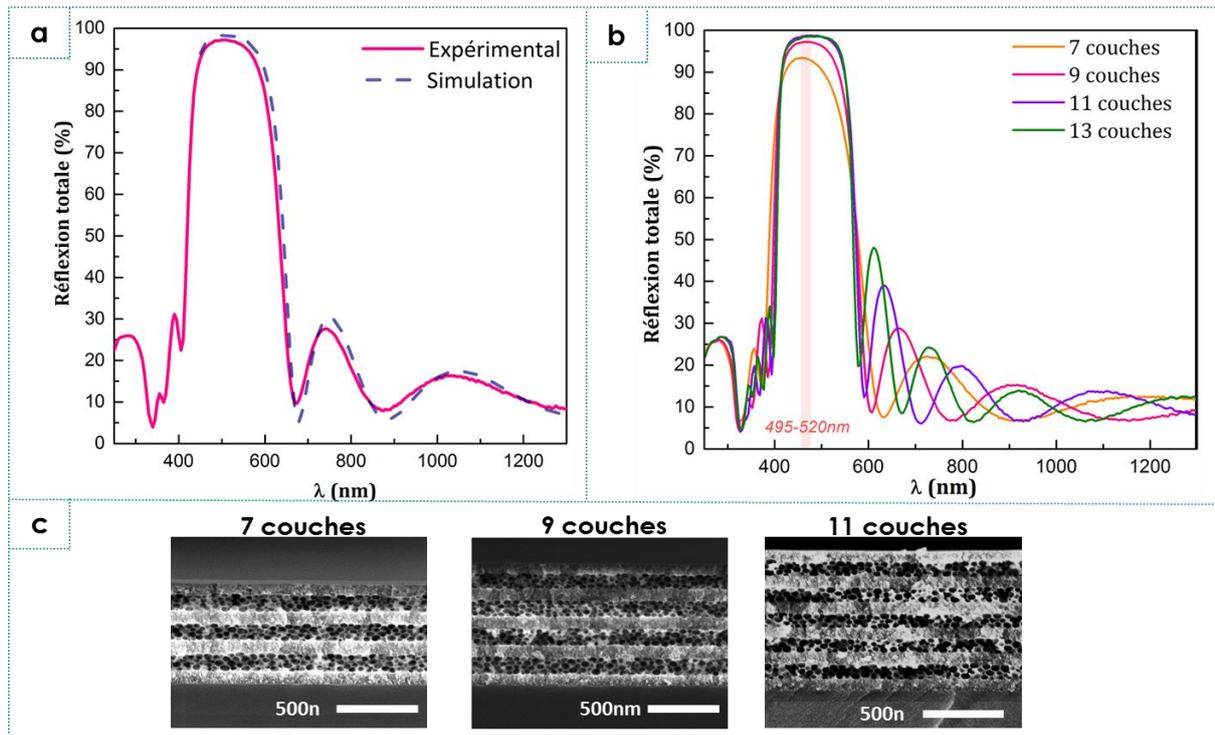


Figure 4.7. a. Représentation de la réflexion totale en fonction de la longueur d'onde d'un miroir de Bragg de 9 couches réfléchissant autour de 505nm. La mesure expérimentale en trait plein rose est comparée à la simulation en pointillé bleu. La mesure expérimentale est effectuée au lambda 900 de Perkin Elmer. b. réflexion totale pour des miroirs de 7 à 13 couches réfléchissant autour de 505nm en incidence normale. c. Images MEB des coupes transversales de miroirs de 7, 9 et 11 couches ayant réfléchissant dans le même domaine de longueur d'onde.

Des miroirs réalisés avec des sols identiques mais constitués de 7 à 13 couches ont également été caractérisés en incidence normale. La Figure 4.7.b montre que l'intensité de réflexion augmente avec le nombre de couches : avec un maximum de 93,4% à 7 couches, on passe à 98,7% avec 13 couches. Par ailleurs, les domaines de réflexion sont pratiquement identiques. Il y a néanmoins un décalage de 495nm à 520nm de la λ_B du 7 couches vers le 13 couches. Cette différence est faible mais peut s'expliquer par le fait que lors de la calcination, les transformations subies par chaque couche (condensation, cristallisation, dégradation du latex) sont plus avancées dans un empilement plus fin. Les couches n'ont pas exactement les mêmes indices et sont donc plus fines lorsque l'empilement en contient moins. La Figure 4.7.c, représente les images MEB des coupes de DBRs de 7 à 11 couches analysés au spectrophotomètre.

Ces résultats nous montrent d'une part que le procédé mis en place permet d'obtenir des miroirs très réfléchissants de manière reproductible et dont les paramètres influençant les propriétés optiques sont contrôlés. D'autre part, ils permettent de mettre de vérifier la corrélation avec le programme de simulation basé sur la méthode RCWA [Le Bris, 2012].

4.2.2. Réflexion en angle

Comme nous l'avons développé dans le chapitre 2, les propriétés optiques du DBR dépendent de l'épaisseur optique des couches. Celles-ci vont donc changer en fonction de l'angle d'incidence.

Un miroir équivalent au précédent, c'est-à-dire composé de 9 couches et réfléchissant autour de 570nm en incidence normale est caractérisé au spectrophotomètre UV-Visible-IR en angle. Les réflexions totales (moyennes des réflexions obtenues pour les polarisations TE et TM) pour des faisceaux incidents à 15°, 30°, 45° et 60° par rapport à la normale, sont représentées en fonction de la longueur d'onde dans la Figure 4.8. Plus l'angle d'incidence s'éloigne de la normale, plus la réflexion totale diminue et se décale vers les plus courtes longueurs d'ondes. En effet, le miroir n'est plus quart-d'onde et un $\sin(\theta)$ (avec θ angle d'incidence) plus petit que 1, apparaît dans l'expression d'épaisseur optique. Néanmoins, les miroirs élaborés à partir de TiO_2 et de silice macroporeuse ne perdent que 7% de réflexion à 45° et le décalage est de 70nm. Dans le domaine du photovoltaïque les angles d'incidence varient de 0° à 45° uniquement.

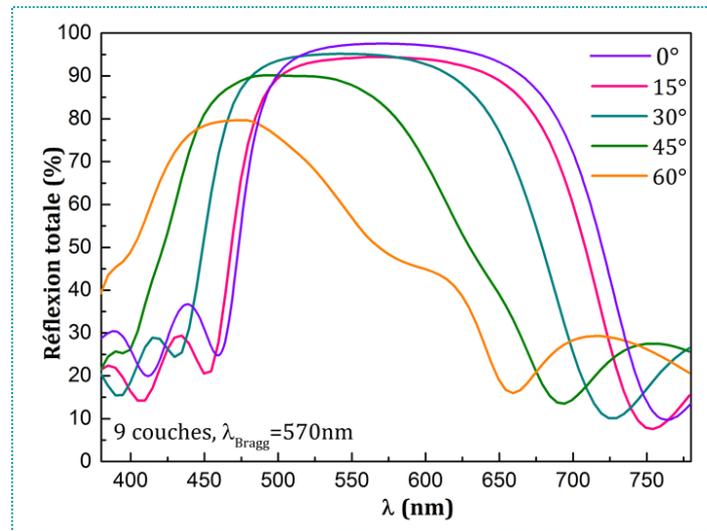


Figure 4.8. Réflexion totale en angle, de 0° (incidence normale) à 60° d'un miroir de 9 couches réfléchissant autour de 570nm. La réflexion représentée en fonction de la longueur d'onde correspond à une moyenne des réflexions obtenues pour chacune des polarisations de la lumière. La mesure a été effectuée au lambda 950 de Perkin Elmer.

4.2.3. Sensibilité des propriétés optiques aux paramètres géométriques

Le procédé d'élaboration des miroirs de Bragg permet de fabriquer des empilements très réfléchissants et avec une bonne répétabilité (Figure 4.7.b). Néanmoins, étant préparés par voie liquide, il est important de contrôler la reproductibilité du procédé. Quatre miroirs de 6 couches sont fabriqués pour réfléchir autour de 650nm ou 820nm. Deux d'entre eux sont préparés un jour à partir d'un sol de silice appelé n°1. Leurs propriétés optiques sont présentées dans la Figure 4.9 (traits pleins). Leur longueur d'onde de résonance se trouve à 640nm pour le premier et 815nm pour le deuxième, autrement dit, assez proche de la λ_B désirée. Deux autres miroirs sont préparés à un autre moment dans les mêmes conditions mais avec un sol de silice différent noté n°2. Les propriétés optiques mesurées et tracées dans la Figure 4.9 (pointillés) permettent de déterminer la λ_B à 680nm et 830nm. Il y a donc un faible décalage des propriétés optiques, en particulier pour le miroir réfléchissant autour de 650nm en raison des incertitudes expérimentales lors de la préparation de la solution avec le sol de silice et le latex de PMMA.

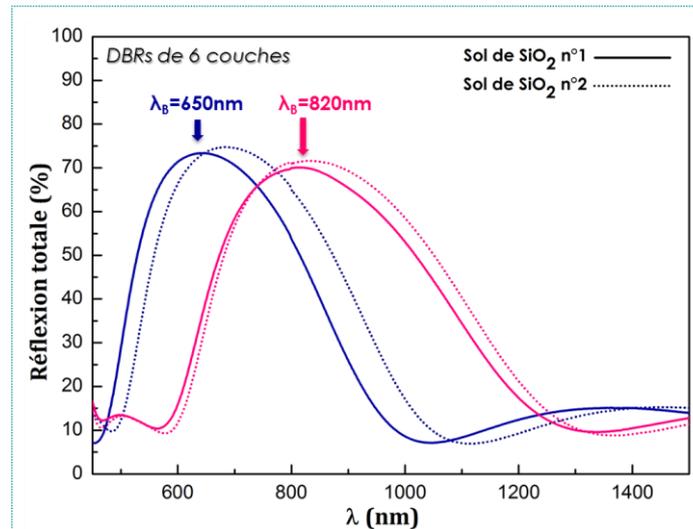


Figure 4.9. La reproductibilité des propriétés optiques des DBRs est testée sur deux miroirs se différenciant par des sols de silices (traits pleins et pointillés) et pour une réflexion souhaitée autour de 620nm (bleu) et une autour de 800nm (rose). Avec le sol de silice n°1, les DBRs réfléchissent autour de 640nm et 815nm. Avec le sol n°2, ils réfléchissent autour de 680nm et 830nm.

Il convient de se demander à quel point les variations d'épaisseurs des couches issues des incertitudes expérimentales impliquent un décalage de la réflexion de quelques dizaines de nanomètres. Pour répondre à cette problématique, nous étudions par simulation la sensibilité des propriétés optiques d'un DBR aux variations d'épaisseurs. Nous calculons la réflexion de miroirs se différenciant par une diminution de 10nm par 10nm de l'épaisseur des couches d'un des matériaux (silice ou dioxyde de titane). Les résultats sont présentés dans les Figure 4.10.a et b. La Figure 4.10.a montre la réflexion à incidence normale de miroirs dont l'épaisseur de TiO₂ est égale à 115nm et celle de silice poreuse varie. Chaque diminution de 10nm implique un décalage de la réflexion de 33nm vers les plus courtes longueurs d'onde. De même dans la Figure 4.10.b, où l'épaisseur de la couche de silice est constante et celle de TiO₂ varie, une diminution de 10nm d'épaisseur induit un décalage de 57nm de réflexion. Cela représente des variations de propriétés optiques du même ordre que celles observées expérimentalement. Une variation de 10nm d'épaisseur correspond à une variation de 0,5% du taux de solide et de 3g/L de celui du TiO₂. Or, le taux de solide de sols préparés dans les mêmes conditions peut varier de 0 à 2% et les mesures des épaisseurs des couches par MEB ne peuvent pas avoir une précision inférieure à 10nm. Cela témoigne d'une part, d'une forte sensibilité des propriétés optiques au caractère aléatoire de l'expérience. D'autre part, il est difficile d'obtenir plus de précision quel que soit le procédé d'élaboration. Néanmoins, malgré cette sensibilité et les incertitudes expérimentales, le procédé d'élaboration de nos miroirs de Bragg reste reproductible avec des variations sur la réflexion de l'ordre de quelques dizaines de 10nm seulement.

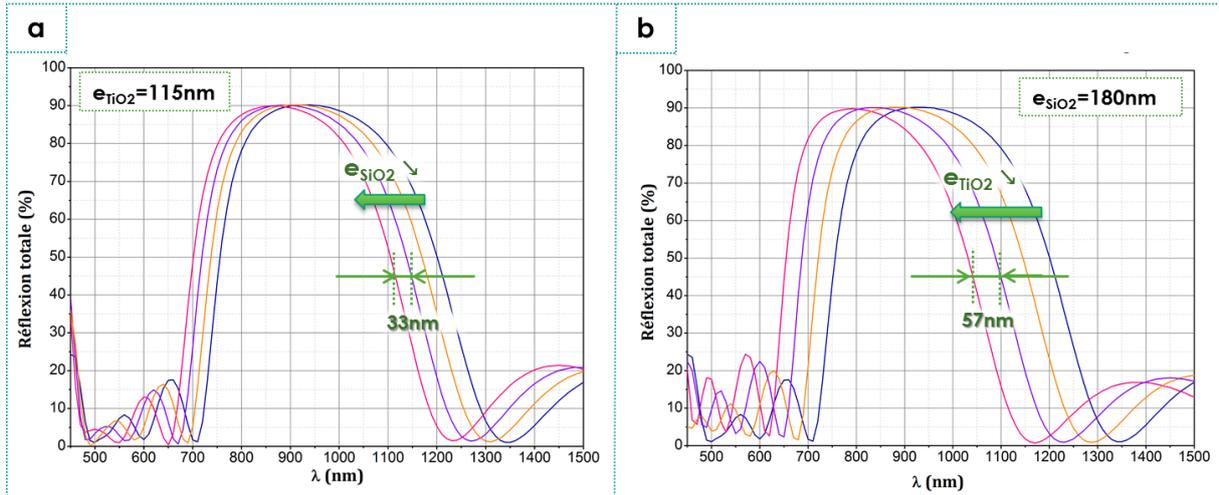


Figure 4.10. Réflexion totale simulée en fonction de la longueur d'onde pour des miroirs de Bragg non « quart d'onde » dont l'épaisseur des couches de silice macroporeuse (a.) ou de TiO_2 dense (b.) varie. Lorsque l'épaisseur d'un des deux matériaux diminue de 10nm, la longueur d'onde de résonance se décale vers les plus courtes longueurs d'ondes de 33nm si l'épaisseur de silice est variable, et de 57nm si l'épaisseur de TiO_2 est variable. Les DBRs ne sont pas quart d'onde mais leur réflexion à incidence normale est simulée de telle manière que $\lambda_B = 2(n_b e_b + n_h e_h)$. Les maxima de réflexion ne changent pas car l'équation de Bragg est vérifiée.

4.2.4. Miroirs facilement modulables en longueur d'onde

Nous avons montré plusieurs propriétés de nos miroirs de Bragg à une longueur d'onde donnée de réflexion. Dans cette partie, nous montrons qu'en gardant les mêmes matériaux mais en changeant le taux de solide des sols conformément à l'Equation 2-4 et aux courbes de calibration, il est possible d'obtenir des miroirs de Bragg ayant des propriétés réfléchissantes des UVs ($\lambda_B = 430\text{nm}$) jusqu'aux proches IR ($\lambda_B = 965\text{nm}$) suivant le même procédé de dépôt et de recuit. La Figure 4.11 représente les spectres de réflexion totale (traits pleins) et spéculaire (pointillés) de 5 miroirs de 9 couches couvrant chacun un domaine de réflexion différent.

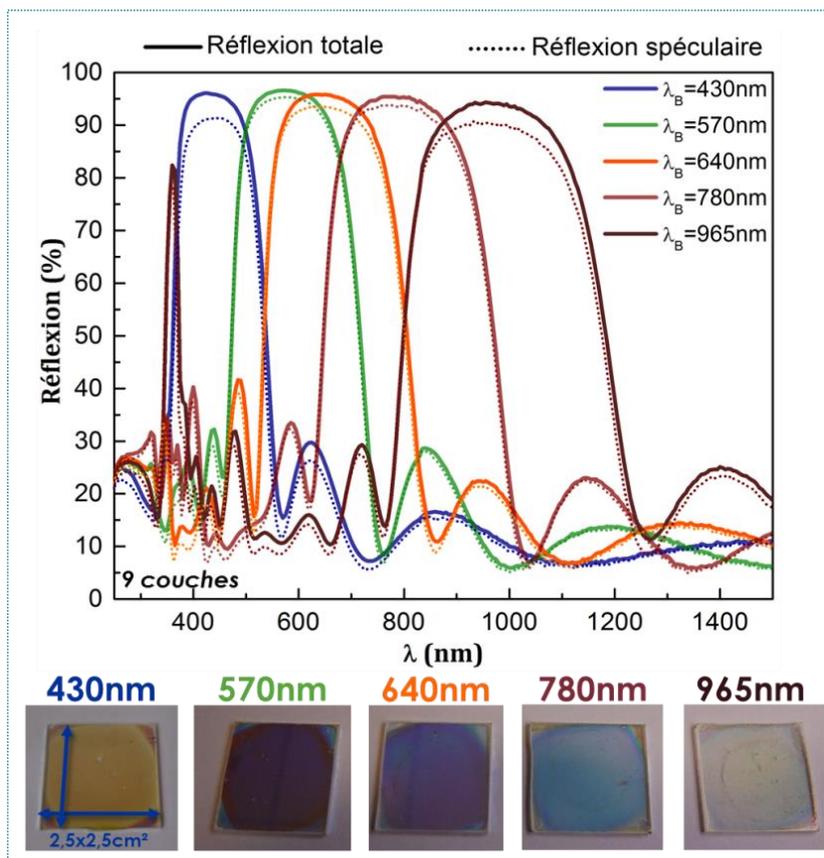


Figure 4.11. Réflexion totale (trait plein) et spéculaire (pointillés) en fonction de la longueur d'onde pour des miroirs de Bragg de 9 couches réfléchissant dans des domaines différents des UV aux proches IR en passant par le visible. En dessous, sont réparties les photos des échantillons dont les propriétés optiques correspondent dans l'ordre de gauche à droite et par les couleurs aux spectres du dessus.

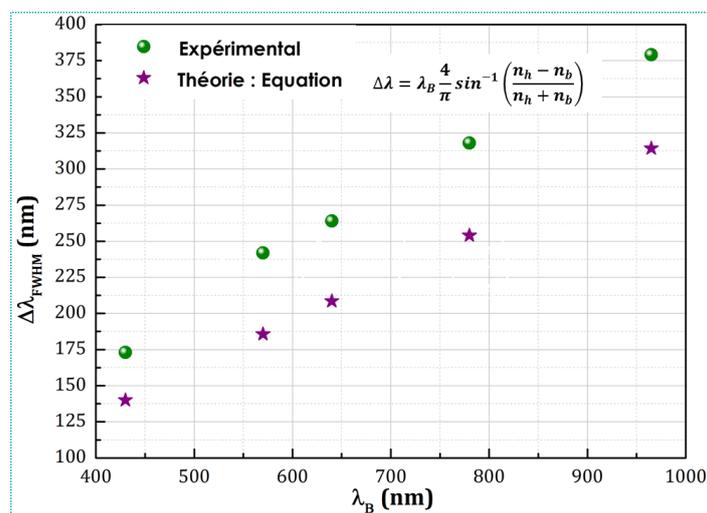


Figure 4.12. Evolution de la largeur du domaine de réflexion à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde de résonance du miroir de Bragg. Les sphères vertes correspondent aux mesures expérimentales et les étoiles violettes aux calculs pour les miroirs correspondants selon l'équation indiquant la dépendance

L'allure de la réflexion est similaire pour tous les miroirs : la réflexion maximale est comprise entre 94 et 97% et nous constatons que les miroirs réfléchissent la lumière majoritairement de manière spéculaire. Par ailleurs, la largeur du domaine de réflexion à mi-hauteur passe de 170nm

à 360nm de l'UV à l'IR comme l'indique la Figure 4.12. L'évolution du $\Delta\lambda_{FWHM}$ expérimental est similaire à celle obtenue selon l'Equation 2-10 donnée dans le chapitre 2 [Yeh, 1988]. Cependant, il persiste un écart de plus en plus important entre les deux lorsque le miroir réfléchit vers les infrarouges. Le $\Delta\lambda_{FWHM}$ expérimental est plus large en raison des légères variations d'épaisseurs sur un même échantillon d'une couche à une autre mais aussi sur une même couche (effet Marangoni³⁰).

La courbe de réflexion du DBR tel que $\lambda_B=965\text{nm}$ met en évidence la présence d'un pic de réflexion à 80% d'intensité à $\lambda \in [350-400\text{nm}]$. Les pics de réflexion d'un DBR étant en $2k\pi$ ($k \in \mathbb{R}$), celui-ci correspond au pic de réflexion du deuxième ordre $k=1$. Il est tronqué à cause de l'absorption des photons UV par le substrat.

Les photos des échantillons (en $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) répartis de gauche à droite dans le même ordre que les spectres correspondants, illustrent la qualité à l'échelle macroscopique des miroirs.

- ➡ Le fort contraste d'indice de 0,84 (à 600 nm) entre le TiO_2 dense et la silice macroporeuse permet d'avoir des DBRs réfléchissants à plus de 90% avec seulement 7 couches et jusqu'à 97% avec 9 couches. Des empilements constitués de plus de couches ne font gagner que 1 ou 2% de réflexion mais impliquent des dépôts supplémentaires. Cette réflexion est, comme le laissait penser les photos de la Figure 4.6.a, essentiellement spéculaire.
- ➡ Les caractérisations optiques des miroirs en incidence normale indiquent que le procédé développé n'est pas uniquement simple mais reproductible et flexible. En effet, il nous permet d'atteindre des performances équivalentes quels que soit le domaine du visible, de l'UV et du proche infrarouge.
- ➡ Le caractère modulable des miroirs obtenus est très intéressant car il ouvre la voie à d'autres applications que le piégeage optique. En effet, ils peuvent être employés dans le domaine du contrôle solaire (réflexion des proches IR dans les pays très ensoleillés) ou pour des vitrages bas émissifs (réflexion interne des IR dans les pays froids ou pour des habitations économe en énergie). Dans ces types de système, des fines couches d'argent intégrées dans un empilement protecteur permettent de réfléchir les IR tout en maintenant la transparence. Néanmoins, les proches IR ne sont pas assez bien réfléchis et l'ajout d'un empilement de Bragg fabriqué selon notre procédé permettrait de compléter les propriétés optiques de ces vitrages.

³⁰ L'effet Marangoni désigne les phénomènes de transport de la matière le long d'une interface sous l'effet d'un gradient de tension superficielle [Scriven, 1960]

4.3. Limitations par la fissuration et stabilités des miroirs

Les miroirs de Bragg que nous élaborons par voie sol-gel présentent de bonnes propriétés optiques dans un large domaine du spectre du visible. Néanmoins, les matériaux sol-gel en couche minces traités thermiquement peuvent présenter des problèmes de fissuration en particulier au-dessus d'une épaisseur critique. La fissuration peut modifier la stabilité dans le temps des miroirs et avoir un impact sur les propriétés optiques.

Par ailleurs, pour le piégeage de la lumière et d'autres applications comme le contrôle solaire, le miroir doit garder des propriétés optiques stables dans le temps, quelles que soient les conditions et le milieu. Nous étudions également dans cette partie la stabilité de la réflexion des miroirs en conditions extrêmes et lorsqu'ils sont immergés dans un solvant.

4.3.1. Propriétés optiques des DBRs en fonction de la fissuration des couches

Les fissures apparaissent en fonction de l'épaisseur totale du système. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 qu'il existe une épaisseur critique à partir de laquelle une couche fissure lorsqu'elle est soumise à certaines transformations (évaporation, condensation, cristallisation lors du recuit). Or, l'épaisseur d'un empilement de Bragg augmente avec le nombre de couches, à cause d'un défaut (couche localement plus épaisse) ou lorsque le pic de réflexion du miroir est vers les proches IR.

La Figure 4.13.a, montre la simulation (ligne continue) de la réflexion totale maximale d'un empilement de Bragg en fonction du nombre de couches. Celle-ci suit une loi logarithmique. La réflexion totale maximale expérimentale suit l'allure de la courbe simulée avec des valeurs légèrement inférieures car l'empilement réel présente toujours quelques défauts (Figure 4.13, points violets). Pour un miroir réfléchissant autour de 500 nm, ce palier est à environ 15 couches où l'épaisseur fait 1200 nm environ. Les observations au microscope optique de la surface de ces échantillons sur la Figure 4.13.b renseignent sur la présence ou non de fissures. Nous constatons que les empilements ne sont pas fissurés jusqu'à 11 couches. Il y a alors quelques fissures en étoiles caractéristiques de la présence de défauts responsables d'une épaisseur localement plus importante. A partir de 13 couches, elles s'étendent pour former des réseaux. On peut considérer que l'empilement, de plus de 1000nm d'épaisseur a alors dépassé une épaisseur critique. Ce développement de réseaux de fissures implique une diminution de la qualité optique du miroir : la réflexion spéculaire omniprésente sur des empilements de faible épaisseur, diminue avec l'apparition de fissures à 13 couches. Néanmoins, les couches ne se décolent pas pour 13 et 15 couches et la réflexion diffuse reste faible. Elle devient plus importante lorsqu'apparaît un décollement de certaines couches pour un DBR de 17 couches (image MEB de la Figure 4.13.b). En effet, plus l'épaisseur augmente, plus les fissures sont denses et bifurquent dans les couches poreuses puis se propagent le long de celles-ci. L'énergie élastique de l'empilement est supérieure

à la ténacité de la couche poreuse. On ne parle pas de délamination car l'empilement de ne décolle pas entièrement. La couche dense de TiO_2 a une très bonne adhésion au substrat et les fissures ne se propagent pas dans celle-ci.

Nous pouvons cependant remarquer qu'il est possible d'avoir une forte réflectivité proche du maximum avec un DBR de 7-9 couches réfléchissant autour de 500nm avec peu de défauts. Pour gagner quelques pourcentages de réflexion, il faudrait plus de couches et un procédé optimisé pour stabiliser l'empilement afin d'éviter les fissures. Cela augmenterait le nombre d'étape et complexifierait le procédé.

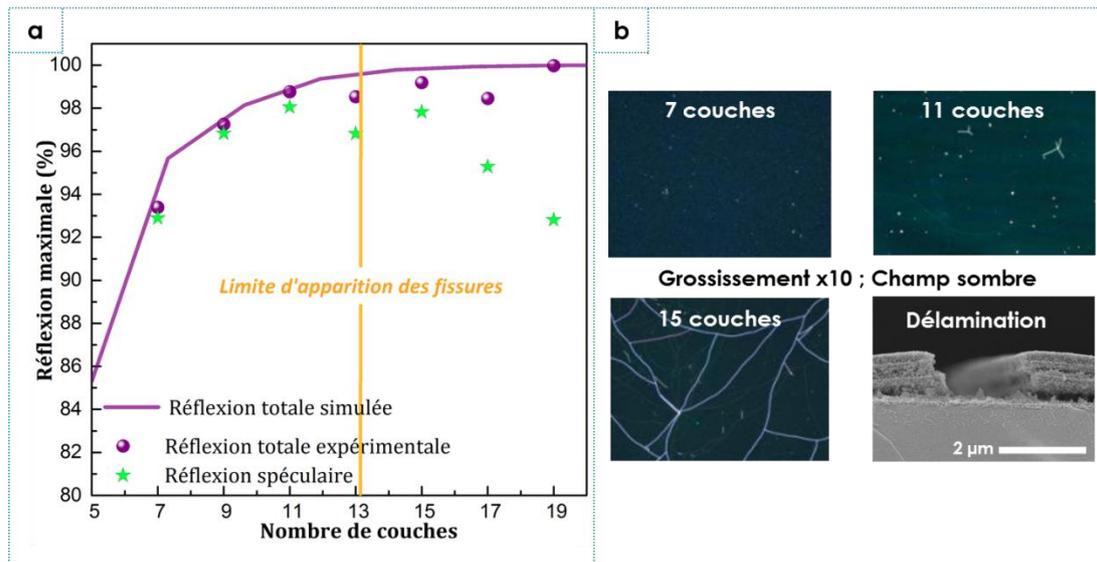


Figure 4.13. Étude de la fissuration des couches en fonction du nombre de couches pour des DBRs réfléchissant le même domaine de longueur d'onde. a. Evolution de la réflexion maximale d'un miroir tel que $\lambda_B=500\text{nm}$ en fonction du nombre de couche : réflexion maximale totale simulée (trait), totale expérimentale (points foncés), spéculaire expérimentale (points clairs). La ligne verticale claire correspond à la limite d'apparition de fissures en réseau (et non pas localisées aux imperfections). b. Images par microscopie optique de la surface de différents DBR et image MEB d'une tranche.

La question de la qualité des empilements et de la présence de fissures se pose également pour les miroirs réfléchissant d'autres domaines que le visible. L'épaisseur totale de l'empilement augmente avec le nombre de couches mais également lorsque la longueur d'onde de résonance des miroirs de Bragg est décalée vers les IR. La Figure 4.14 représente l'influence de ces deux paramètres de manière corrélée. Pour chaque nombre de couches et λ_B , l'épaisseur totale de l'empilement est donnée ainsi qu'une image de microscopie optique représentative de la surface de l'échantillon.

Deux informations ressortent de ce tableau. D'une part, en comparant avec les mesures de réflexion pour des DBRs de 9 couches représentées dans la Figure 4.11 (courbes en pointillés) nous constatons qu'un réseau de fissures, même dense, n'est pas un frein à une réflexion spéculaire élevée. En effet, nous avons vu que la réflexion spéculaire était majoritaire pour un empilement de 9 couches même lorsque celui-ci réfléchit dans le proche IR. Or, les images de microscopie optique nous indiquent que des réseaux de fissures sont visibles sur des DBRs

réfléchissant autour de $\lambda_B=640\text{nm}$ et plus. D'autre part, on peut remarquer qu'un DBR de 13 couches avec $\lambda_B=570\text{nm}$ est plus épais qu'un DBR de 9 couches avec $\lambda_B=640\text{nm}$ mais n'a pas de réseau de fissure contrairement au dernier. Cela est probablement dû au fait que les couches déposées sont plus fines bien que plus nombreuses. Le seuil de fissuration dans un empilement ne dépend pas uniquement de l'épaisseur totale mais également du nombre de couches déposées et de leur épaisseur [Prosser, 2012]. Une étude plus fine de la mécanique de fissuration d'un empilement multicouche devrait être menée pour répondre avec précision à cette problématique d'épaisseur critique.

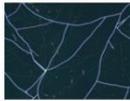
λ_{Bragg}	7 couches	9 couches	11 couches	13 couches
570nm	665nm 	860nm 	1060nm 	1250nm 
640nm	775nm 	1005nm 	1235nm 	1460nm 
780nm	886nm 	1148nm 	1409nm 	1671nm 
890m	997nm 	1291nm 	1585nm 	délamination 

Figure 4.14. Représentation tabulaire de l'épaisseur totale et d'un exemple représentatif de l'état de surface au microscope optique d'empilements de Bragg avec différents nombre de couches et réfléchissants différents domaines de longueur d'onde. Champ sombre, grossissement des images de microscopie optique : x10).

4.3.2. Stabilité des propriétés optiques dans des conditions extrêmes

Les miroirs de Bragg fabriqués durant le projet de thèse ont pour objectif d'être intégrés dans des systèmes pour le piégeage de la lumière (exemple : cellules solaires). Les propriétés optiques doivent donc être stables dans le temps. Des tests de conditions extrêmes comme le *Damp Heat Test* ou le *Pressure Cooker Test* (PCT) sont des moyens couramment employés dans le domaine du photovoltaïque pour tester la durabilité des systèmes [McIntosh, 2011]. Les conditions lors *Damp heat Test* sont plus douces que lors du deuxième. L'échantillon est mis dans une enceinte à 85°C et 85% d'humidité relative pendant 1000 à 2000 heures (pression atmosphérique). Le PCT consiste à déposer l'échantillon dans un autoclave à 120°C, 100% d'humidité relative et 2 bars de pression. Des études internes ont montré que la chute des propriétés optiques d'un revêtement sur du verre après 9 heures d'exposition au PCT est équivalente à 2000 heures de *Damp Heat*

Test. Pour des soucis de temps, nous avons étudié la stabilité des propriétés optiques de nos miroirs de Bragg en effectuant le PCT.

La Figure 4.15.a. montre l'évolution de l'aspect d'une couche de SiO₂ poreuse de 115nm après 6 heures de PCT. Après 3h, la porosité de la couche est perdue et on constate après 6 heures, que les conditions ont causé la dégradation du verre par corrosion.

Un miroir de Bragg de 8 couches (la couche en surface est poreuse) réfléchissant autour de 700nm (présentant un réseau de fissures) est exposé aux mêmes conditions. Après différents temps d'exposition, la réflexion en incidence normale en fonction de la longueur d'onde est mesurée (Figure 4.15.b). Après 1h30 de PCT, le miroir n'a subi qu'un décalage en réflexion d'environ 20nm vers des longueurs d'ondes plus courtes. L'intensité de réflexion est légèrement augmentée de 1%. Ces nouvelles propriétés optiques restent inchangées après 3 heures ou 6 heures. Une image MEB d'une coupe de l'échantillon après 6 heures d'exposition montre un système en bon état avec une couche en surface moins poreuse que celles au cœur de l'empilement.

Le miroir de Bragg est stable dans les conditions extrêmes. Il ne subit donc que de très légères transformations. Pour l'empilement finissant par la couche poreuse, le léger décalage des propriétés optiques peut s'expliquer par la chute de la porosité de la couche de silice de surface liée à une densification de la couche ou à l'absorption d'eau. Les autres couches ne sont pas modifiées car protégées par la couche dense de TiO₂. Le TiO₂ en couche mince semble donc avoir une fonction de protection contre la corrosion.

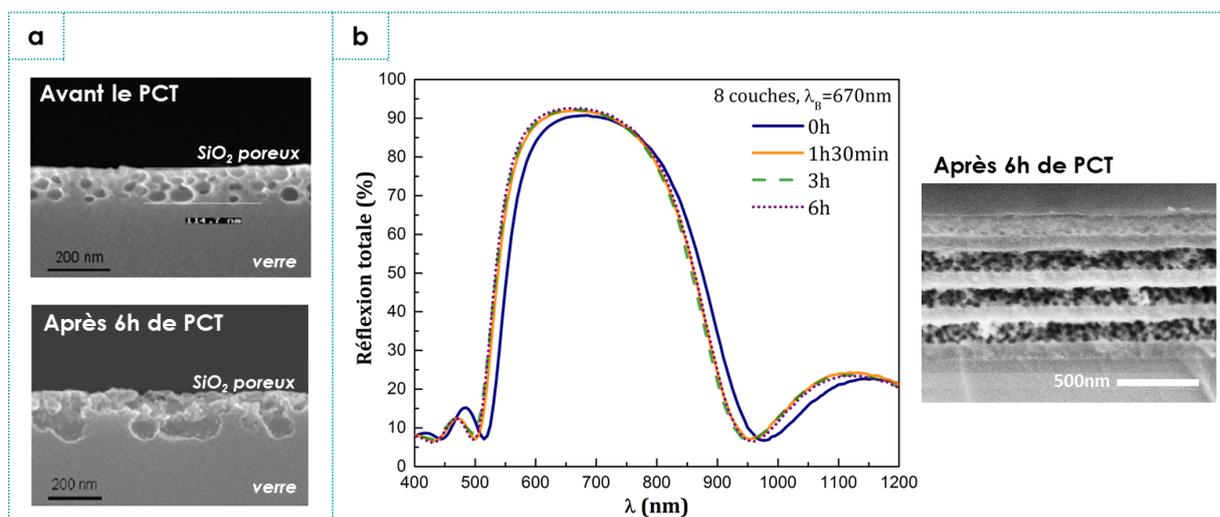


Figure 4.15. « Pressure Cooker Test » (PCT) ou test de la cocotte-minute. a. Test de PCT sur une couche poreuse (50%) déposée sur du verre. Image MEB d'une coupe de l'échantillon avant et après 6h de PCT. b. Réflexion totale d'un empilement de Bragg de 8 couches après différents temps d'exposition au test PCT (avant, après 1h30, 3h et 6h). Image MEB d'une coupe de l'échantillon après 6h de test PCT.

4.3.3. Stabilité des propriétés optique après immersion dans un solvant

Certaines équipes ont développé des miroirs de Bragg par voie liquide pour des applications dans la détection de gaz et de solvants. L'exposition à une pression de vapeur saturante d'un gaz

ou l'immersion dans un solvant induit un changement de couleur caractéristique de l'indice du produit. Ces miroirs peuvent être à base de nanoparticules [Colodrero, 2008] ou à base d'un sol polymérique et d'un agent porogène [Guldin, 2010].

Pour des applications passives comme pour le piégeage optique par exemple, il est souhaitable que le miroir de Bragg n'adsorbe aucun gaz ni solvant qui pourrait modifier ses propriétés optiques. Pour tester cette stabilité, deux miroirs de Bragg de 13 couches sont immergés dans l'éthanol et dans l'acétone pendant 60 secondes. Ces miroirs présentent une haute réflectivité et un réseau de fissures dense permettant au solvant de pénétrer les couches poreuses. Après 60 secondes d'immersion, les échantillons sont sortis et la réflexion totale est mesurée au spectrophotomètre en incidence normale immédiatement après. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.16. En a. est donnée la réaction après immersion dans l'acétone d'un DBR réfléchissant autour de 570nm. En b. est donnée celle après immersion dans l'éthanol d'un DBR réfléchissant autour de 430nm. Les propriétés optiques ne sont pas modifiées dans le cas de l'acétone. Le solvant s'est évaporé immédiatement après que l'échantillon ait été émergé. Dans le cas de l'éthanol, le pic de résonance est le même mais les pics secondaires dans l'IR sont décalés. On constate que la surface en microscopie optique est de couleur légèrement différente après immersion. Cela peut s'expliquer par une évaporation plus lente de l'éthanol du fait de sa plus faible température d'ébullition (79°C contre 56°C° pour l'acétone).

Dans les deux cas, soit le solvant a pénétré tout le système y compris les pores, soit il s'est limité à remplir les fissures modifiant ainsi les propriétés optiques du DBR le temps de l'immersion. Quel que soit le solvant, il n'y a pas eu de percolation mais évaporation totale du solvant quelques dizaines de secondes après qu'il ait été émergé.

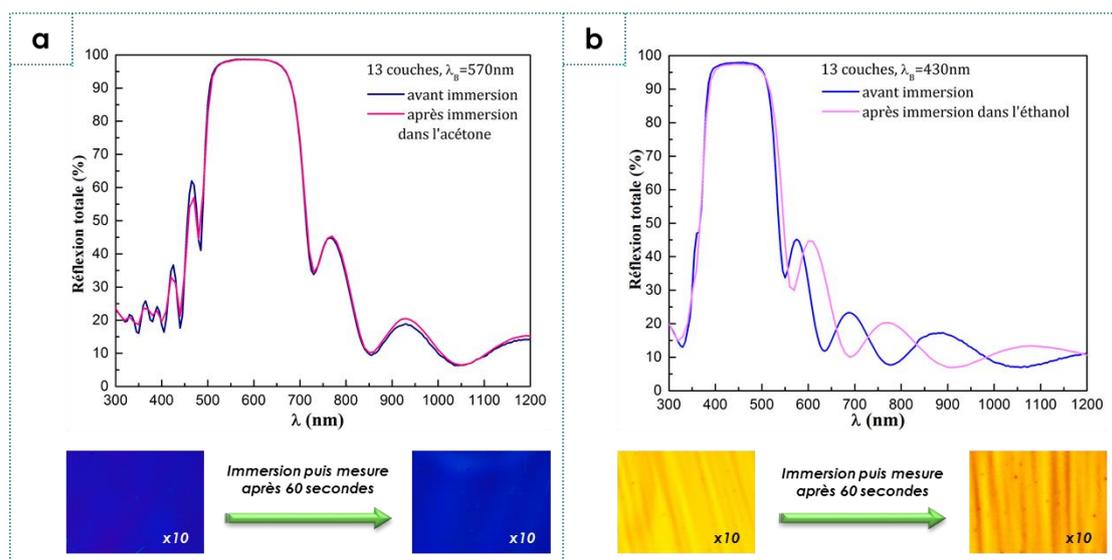


Figure 4.16. Test de stabilité aux solvants. a. Réflexion totale en fonction de la longueur d'onde pour un miroir avant et après 60 secondes d'immersion dans un solvant. Les images de microscopie optique montrent l'état de la surface avant et après renouvellement de l'expérience. Les fissures ne sont pas visibles sur ce cliché car les images sont prises en champ clair.

- Les DBRs à base de silice macroporeuse et de TiO_2 denses présentent des pics de réflexion spéculaire élevés ($>90\%$) avec seulement 7 couches dans l'IR, le visible ou l'UV que l'empilement soit fissuré ou non. Jusqu'à une certaine limite, le réseau de fissures ne perturbe pas les propriétés optiques et il n'apparaît pas de bifurcation de fissure dans le DBR. Ce n'est qu'à partir de 17 couches pour une réflexion autour de 500nm ou de 13 couches pour une réflexion dans l'IR, que certaines couches pèlent. De plus, travailler avec des empilements comportant autant de couches signifie une complexification du procédé d'élaboration pour un gain en réflexion de quelques pourcents uniquement.
- Le « Pressure Crack Test » ou PCT (6 heures à 120°C , 100% d'humidité relative et pression de 2 bars) a permis de vérifier la stabilité des propriétés optiques des miroirs de Bragg.

4.4. Comparaison avec un miroir métallique

Les miroirs de Bragg permettent de réfléchir la lumière et de doubler ainsi le trajet optique dans une couche absorbante par exemple tout comme peuvent le faire des miroirs métalliques. Nous comparons ici les propriétés de réflexion totale à incidence normale de nos DBRs à des réflecteurs métalliques couramment utilisés dans le photovoltaïque :

- l'argent qui est peu utilisé à l'échelle industrielle pour des raisons de coût mais dans les domaines de niche pour les cellules en tandem [Hoffman, 2014]
- l'aluminium, réflecteur couramment utilisé dans les cellules de Silicium.
- le molybdène utilisé pour les cellules de CIGS [Lincot, 2008]

La Figure 4.17 donne les réflexions totales en fonction de la longueur d'onde pour les trois réflecteurs métalliques. L'argent réfléchit le visible au-delà de 95%, l'aluminium à 90% et le molybdène a une réflexion variant de 55 à 85%. La lumière qui n'est pas réfléchi par ces métaux est absorbée. En comparaison, les miroirs de 7 et 9 couches ont une réflexion maximale similaire à l'argent mais seulement sur un domaine large d'environ 200nm. L'autre partie de la lumière non réfléchi est transmise.

Pour des applications où le chemin de la lumière doit être doublé sur un domaine de longueur d'onde précis, le DBR apparaît comme un bon compromis. Il n'implique pas de perte par absorption et est semi-transparent. Cette propriété est particulièrement intéressante dans des domaines où le système doit être translucide. Le miroir métallique peut au contraire être compétitif dans certains cas où tout le spectre doit être réfléchi ou pour des questions de coûts. Ils permettent également d'assurer le rôle de contact électrique dans une cellule solaire tandis

qu'avec un DBR, une couche d'oxyde transparent comme du ZnO dopé à l'aluminium devra être déposée sur le miroir.

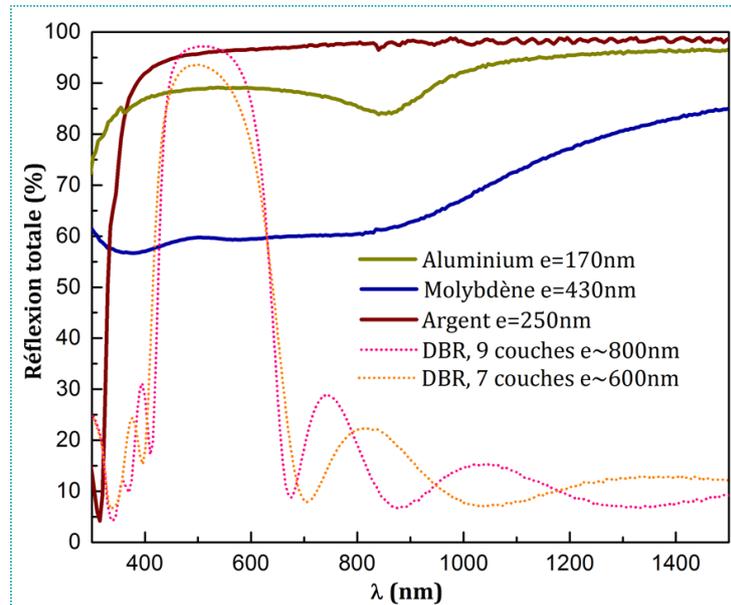


Figure 4.17. Comparaison de la réflexion totale en fonction de la longueur d'onde de miroirs de Bragg de 7 et 9 couches avec des réflecteurs métalliques couramment utilisés dans le domaine du photovoltaïque (argent, aluminium, molybdène).

4.5. Comparaison avec la littérature

Il existe de nombreux matériaux et méthodes pour réaliser des miroirs de Bragg par voie sol-gel. Nous avons comparé les propriétés optiques et la simplicité du procédé de DBRs présents dans la littérature. La comparaison n'est pas exhaustive mais regroupe les principales équipes de recherche ayant travaillé sur des miroirs de Bragg élaborés par voie sol-gel (nanoparticules ou polymérique).

La Figure 4.18 donne la réflexion maximale en fonction de la longueur d'onde de résonance λ_B . Chaque symbole représente une équipe de recherche. A chaque type de symbole est indiqué le nombre de couches du miroir pour lequel il y a ce maximum de réflectivité. Les astérisques indiquent le caractère modulable du procédé développé par l'équipe (#) ou sa complexité (α). Les réflexions maximales de nos miroirs de Bragg de 9 et 11 couches sont intégrées à la figure.

Parmi les procédés modulables en longueur d'onde, nos miroirs sont compétitifs. L'équipe de Miguez [Sanchez-Sobrado, 2010], réalise des miroirs modulables en longueur d'onde par dépôt par voie centrifuge de nanoparticules de silice et de TiO_2 . Leur DBRs sont particulièrement intéressants pour des applications dans la détection ou les cellules solaires à colorant où l'électrolyte peut pénétrer le système. Faustini et al. ont récemment élaboré des miroirs modulables en longueur d'onde avec une réflectivité élevée mais légèrement plus faible que celle de nos DBRs. Il est constitué de TiO_2 dense et de silice mésoporeuse déposé par dip-coating

[Faustini, 2014]. Une étude complète des paramètres de dépôt leur a permis de réaliser un miroir à gradient de réflexion sur un seul substrat.

Il existe d'autres équipes réalisant des miroirs ayant des propriétés optiques plus efficaces que les DBRs que nous avons fabriqués. C'est le cas de Rabaste et al. dont les miroirs, à base de silice et TiO_2 denses, ont été utilisés pour réaliser des microcavités [Rabaste, 2002]. Ils ont pu avoir une réflectivité très élevée avec 24 couches sans fissure grâce à l'utilisation d'un procédé de recuit très rapide, le RTA (« *Rapid Thermal Annealing* »). Bien que leur système soit efficace, le procédé d'élaboration reste fastidieux.

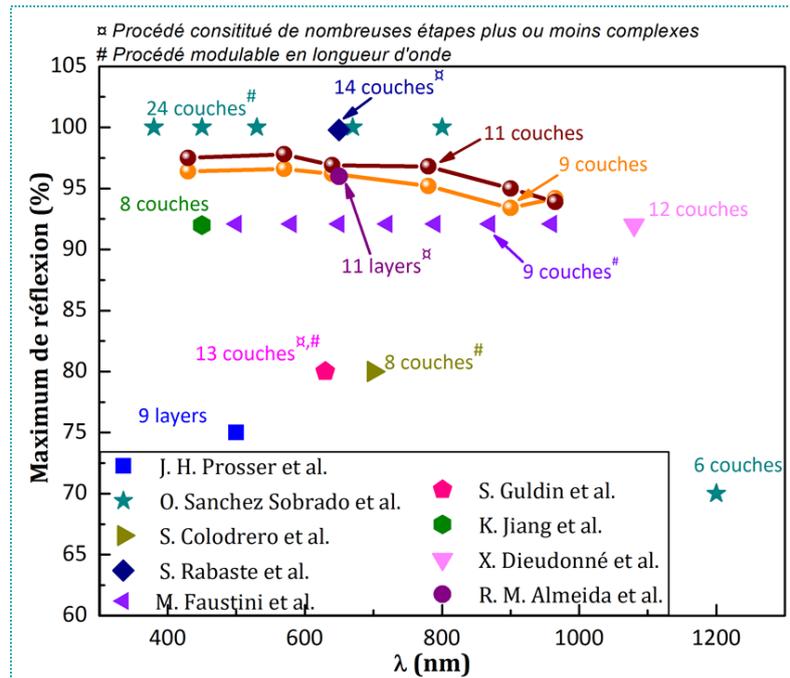


Figure 4.18. Comparaison des réflexions maximales de nos miroirs de Bragg avec une sélection non exhaustive mais récente de la littérature. Il est indiqué aussi dans la figure le nombre de couche des miroirs et si la méthode d'élaboration des DBRs permet de faire des miroirs modulables en longueur d'onde et/ou si elle est complexe (constituée de nombreuses étapes intermédiaires).

Conclusion du chapitre 4.

- Dans ce chapitre, nous avons développé la méthode d'élaboration par voie sol-gel de miroirs de Bragg constitués de matériaux à fort contraste d'indice ($\Delta n=0,84$) : le TiO_2 dense pour la couche d'indice élevé ($n=2,10$ dans le visible) et la silice macroporeuse (à 50%) pour le matériau d'indice faible ($n=1,24$ dans le visible). Les couches macroporeuses sont élaborées à partir d'un sol de silice et d'un latex de PMMA sacrificiel dont la taille des nanoparticules ($\varnothing=60\text{nm}$) permet d'avoir un matériau dont l'indice est stable c'est-à-dire ne posant pas de problème de condensation capillaire dans des conditions normales de pression et de température.
- Les miroirs obtenus de 5 à 17 couches sont d'un bel aspect macroscopique et présentent également à l'échelle microscopique des épaisseurs homogènes et sans fissure.
- Les caractérisations optiques indiquent que le fort contraste d'indice permet d'avoir plus de 90% de réflexion totale avec 7 couches et jusqu'à 98,5% avec 13 couches sans fissure. Nous montrons aussi que le contrôle de notre procédé nous permet d'élaborer des miroirs de Bragg modulables en longueur d'onde de l'UV jusqu'aux proches IR en gardant une belle qualité des empilements et une réflexion spéculaire élevée.
- Les miroirs ont également été testés dans leur durabilité en étant exposé à des conditions extrêmes. Après le « Pressure Crack Test », les miroirs ont des propriétés réfléchissantes quasiment intactes et une fonction protectrice du TiO_2 a été mise en évidence.
- Ces miroirs, réalisés selon un procédé simple représentent une bonne alternative aux réflecteurs métalliques non transparents et parfois moins réfléchissants.
- Dans le cadre du projet de thèse, nous avons intégré ces miroirs dans un système photoactif. Dans le prochain chapitre est développée l'étude expérimentale d'un miroir de Bragg aux propriétés optiques optimales intégré entre une couche de verre et de silicium amorphe. Après avoir mesuré l'impact du réflecteur sur l'absorption, nous étudions son impact sur la production d'électron dans un système photoactif complet soit une cellule solaire de Silicium amorphe en couche mince.

Chapitre 5. Intégration d'un miroir de Bragg dans un système photoactif

Le chapitre 4 développe le procédé d'élaboration par voie liquide de miroirs de Bragg constitués d'un empilement de couches denses de TiO_2 et de silice macroporeuse. Les DBRs obtenus sont très réfléchissants avec un faible nombre de couches grâce à un fort contraste d'indices. Nous avons montré également qu'ils ont des propriétés optiques stables et qu'il est possible de contrôler leur résonance des UV jusqu'aux proches infrarouges grâce à une modulation des épaisseurs.

Ces miroirs peuvent donc être intégrés à différents systèmes dont l'efficacité dépend en partie de la gestion de la lumière. Leur propriété réfléchissante dans l'infrarouge est intéressante pour des applications dans les vitrages bas émissifs (isolation d'un bâtiment) ou pour le contrôle solaire (réflexion des IR pour le confort visuel). Ils peuvent également être employés dans des systèmes photoactifs où la lumière doit être d'avantage extraite (diodes électroluminescentes) ou piégée (cellules solaires). Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à cette dernière caractéristique pour montrer l'impact de nos miroirs dans des systèmes photoactifs en couches minces.

Dans ce chapitre, nous étudions l'intégration d'un miroir entre un substrat et un absorbeur en couche mince grâce à l'exemple d'une couche de silicium amorphe (a-Si:H) déposée du verre. Ce semi-conducteur a été sélectionné devant d'autres absorbeurs plus efficaces car la technique d'élaboration est connue et maîtrisée dans nos laboratoires. Après avoir étudié l'augmentation de l'absorption dans le silicium amorphe grâce à nos DBRs, nous montrons leur impact dans un système complet : une cellule solaire en couche mince de silicium amorphe. Ce système, bien que non optimal, sert de preuve de concept à la valeur ajoutée que représente nos matériaux fabriqués par voie liquide, pour l'augmentation de l'efficacité d'un produit.

5.1. Augmenter l'absorption dans une couche de Silicium amorphe

Nous avons vu dans la stratégie adoptée pour le projet de thèse (chapitre 1) que l'absorption d'une couche mince de silicium amorphe peut être augmentée en partie grâce à l'intégration d'un

miroir permettant de réfléchir les photons entre 550 nm et 750 nm. Dans cette partie, une attention particulière est donnée à la compréhension des propriétés optiques de ce type de système. Cette étude théorique (effectuée suivant la méthode RCWA, voir annexe A.1) permet d'identifier les caractéristiques du miroir de Bragg optimal.

L'élaboration de l'empilement est développée dans un deuxième temps puis les propriétés d'absorption sont caractérisées et comparées à la simulation.

5.1.1. Exalter la cavité Fabry Pérot dans une couche mince de Silicium amorphe

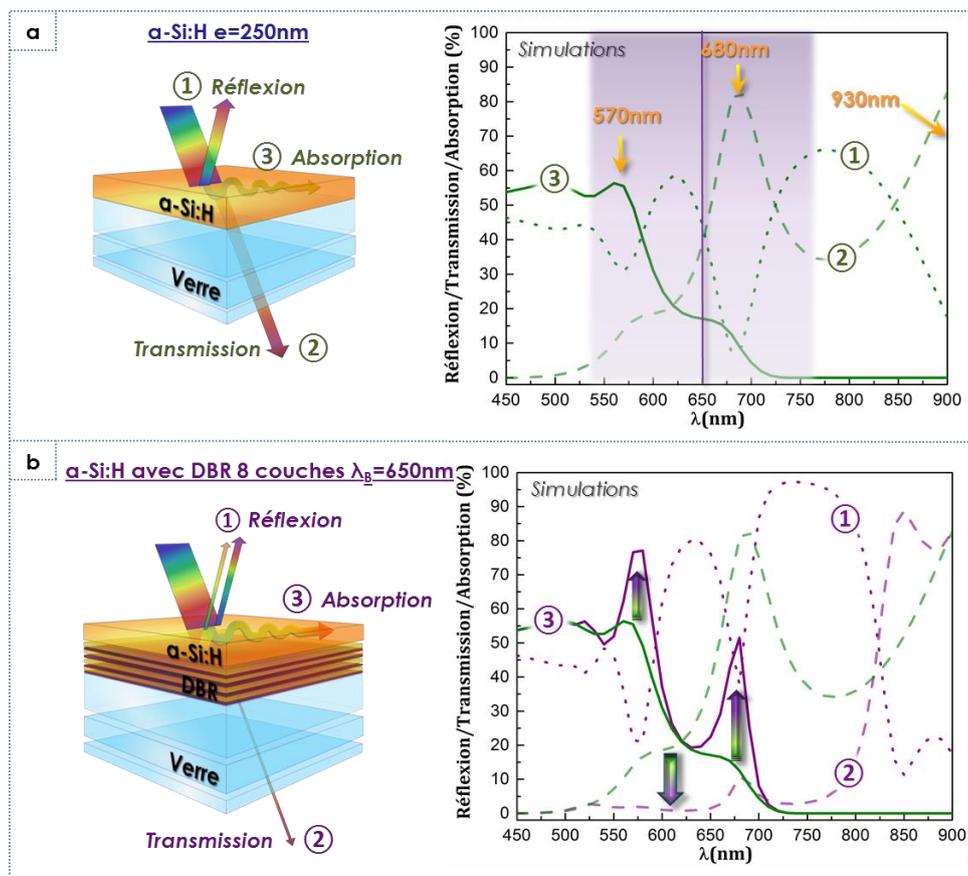


Figure 5.1. a. A gauche, représentation schématique d'un système constitué d'une couche mince de silicium amorphe (épaisseur d'environ 250nm) sur du verre et des phénomènes optiques entrant en jeux dans ce système. A droite, absorption, transmission et réflexion simulées en fonction de la longueur d'onde dans ce système. Le rectangle coloré balaye la zone où un miroir de Bragg optimal doit réfléchir afin d'augmenter le trajet optique de photons pouvant être absorbés. En orange sont indiquées les longueurs d'ondes correspondant à des minima locaux de réflexion (maxima locaux de transmission) b. A gauche, schéma représentatif du même système auquel il a été ajouté un miroir de 8 couches réfléchissant autour de 650nm et situé entre le substrat et l'absorber. A droite, simulations de l'absorption et de la transmission pour un système sans DBR et un avec le miroir. Ces simulations ont été obtenues en partant d'un miroir dont l'indice des couches correspondent à du TiO_2 dense et de silice macroporeuse (50%). Dans les deux graphes représentant les propriétés optiques, (1)=réflexion, (2)=transmission et (3)=absorption.

La Figure 5.1.a présente un schéma du système étudié ainsi que la simulation de ses propriétés optiques pour une couche mince d'environ 250 nm de silicium amorphe: la réflexion en

①, la transmission en ② et l'absorption en ③. Nous remarquons que le semi-conducteur ne transmet pas de lumière pour les $\lambda < 550\text{nm}$ environ. En effet, la lumière est alors soit absorbée, soit réfléchi. Au contraire, entre 550 et 750nm, une partie de la lumière est transmise avec un maximum vers 680-700nm. Dans ce domaine, la réflexion est variable avec un maximum local aux alentours de 620nm mais l'absorption chute progressivement pour devenir nulle à partir de 725-750nm.

Plus précisément, les simulations montrent des oscillations de la transmission et de la réflexion approximativement en opposition de phase. Ce comportement est caractéristique d'une cavité Fabry-Pérot (FP) définie au chapitre 1, partie 1.1.1. En effet, en fonction de l'indice de la couche de silicium n , de son épaisseur e , de la longueur d'onde considérée λ et de l'angle d'incidence du photon correspondant θ , les réflexions et transmissions aux différents dioptres (air/a-Si:H et a-Si:H/DBR sur la Figure 5.2) peuvent conduire à des interférences constructives (voir chapitre 1, équation 1-6 à 1-7 et équation 5-1 ci-dessous) à différents ordres m .

$$m = \frac{2ne \cos \theta}{\lambda} \quad \text{avec } m \in \mathbb{N} \quad \text{équation 5-1}$$

A partir de cette dernière équation, nous pouvons déterminer les longueurs d'onde de résonance de la cavité FP dans le visible pour notre système fait de 250nm de silicium dont l'indice vaut 4,4 (à 570nm), 4 autour de 680nm et 3,6 autour de 920nm. A incidence normale ($\theta=0$), un entier m est obtenu pour les longueurs d'onde 550nm ($m=4$), 667nm ($m=3$) et 900nm ($m=2$). Elles sont très proches des maxima locaux de transmission (minima de réflexion) observés sur la Figure 5.1.a. Les rayons à ces longueurs d'onde sont donc en interférences constructives et une partie d'entre eux sont transmis dans la couche alors que dans l'équivalent du matériau à l'état massif, ils auraient été réfléchis. L'augmentation de la transmission de ces photons dans la couche induit une légère augmentation de l'absorption bien que les photons aient une énergie très proche de la bande photonique interdite (surélévation de l'absorption visible sur la courbe ③ de la Figure 5.1.a).

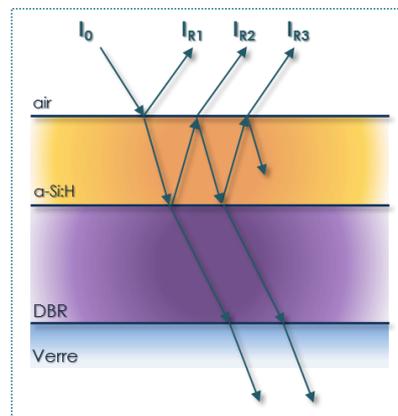


Figure 5.2. Représentation schématique de la cavité Fabry-Pérot constituée par le Silicium entre l'air et le miroir de Bragg. La lumière incidente I_0 est réfléchi et transmise à chaque dioptre selon les coefficients indiqués sur le schéma. La valeur de ces coefficients est fixée par la loi de Snell-Descartes.

Des simulations sont effectuées avec un miroir de Bragg intégré entre le substrat et le silicium (schéma de la structure dans la Figure 5.1.b). Ce DBR est un empilement de 8 couches de matériaux dont les indices rentrés pour la simulation correspondent à ceux obtenus expérimentalement avec la silice macroporeuse (50%) et du TiO₂ dense. Les épaisseurs indiquées au programme sont celles pour un miroir tel que $\lambda_B=650\text{nm}$ (d'après l'équation 2-4). Le contraste d'indice de réfraction des matériaux et le nombre de couches permettent d'avoir un maximum de réflexion de 96% et un FWHM de 300nm. Les simulations de la transmission (①), réflexion (②) et de l'absorption (③) en fonction de la longueur d'onde sont comparées, dans la Figure 5.1.b, avec un système de référence (silicium amorphe sur verre).

L'intégration du miroir permet une augmentation de l'absorption mais celle-ci n'est pas homogène. En effet, cette augmentation est localisée autour de 575 et 680 nm soit aux niveau des longueurs d'onde de résonance de la cavité FP composée de la couche de silicium, de l'air et d'un miroir presque parfait (à ces longueurs d'onde) sur la face du bas. Les pics de transmission à ces longueurs d'ondes sont remplacés par des pics d'absorption car le miroir réfléchit ces photons qui peuvent donc être absorbés. Le DBR exalte l'effet de la cavité FP en augmentant le coefficient de réflexion au dioptre silicium-DBR. Ainsi, le miroir permet de gérer la lumière en rallongeant le trajet optique dans le semi-conducteur pour en améliorer l'absorption. Au contraire, nous n'observons pas d'augmentation d'absorption pour un photon à 600nm. Les rayons à cette longueur d'onde sont en interférences destructives en transmission. Ils sont réfléchis à l'interface air-silicium et ne pénètrent pas dans l'absorbeur.

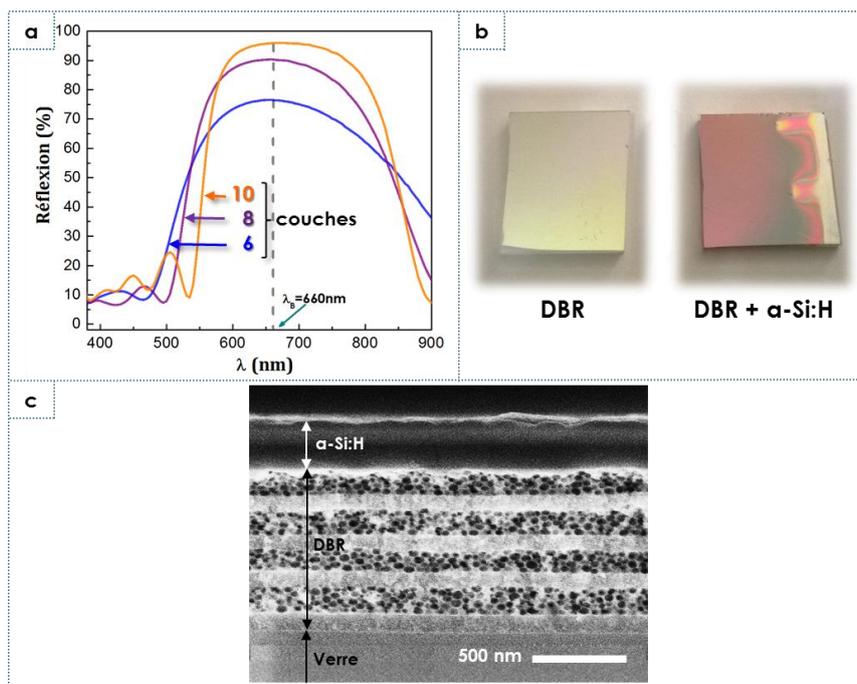
5.1.2. Fabrication d'un DBR optimisé et dépôt d'une couche de Silicium par PECVD

L'étude théorique est suivie d'une étude expérimentale. Des échantillons constitués d'une couche de silicium amorphe et d'un miroir de Bragg de 2 à 10 couches réfléchissant autour de 650 nm sont fabriqués afin d'étudier l'influence de la réflexion du DBR sur l'absorption dans l'absorbeur.

Les miroirs de Bragg consistent en un empilement de couches de silice macroporeuse (50%) et de TiO₂ dense sur un substrat de verre. Ils sont préparés selon le procédé développé dans le chapitre précédent. Afin d'avoir un DBR dont la longueur d'onde de résonance de réflexion est de 650nm, les taux de solides dans les sols ont été ajustés pour avoir des couches épaisses de 100nm pour la silice et de 77nm pour le TiO₂. Les propriétés optiques des miroirs sont mesurées à incidence normale au spectrophotomètre avant le dépôt de silicium. La Figure 5.3.a. représente la réflexion obtenue pour 6, 8 et 10 couches en fonction de la longueur d'onde. La résonance de la réflexion des miroirs est croissante avec le nombre de couches et elle est située comme attendu à 650 nm +/- 20 nm. Les maximas de réflexion sont de 75% pour 6 couches, 90% pour 8 et 95 % pour 10 couches et leur FWHM sont respectivement de 400, 300 et 325 nm.

Le silicium amorphe est ensuite déposé par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (ou « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » soit PECVD). L'échantillon est installé dans une enceinte sous vide ($P < 10^{-5}$ Torr) chauffée à 250°C et dans laquelle circule du silane. L'ionisation du gaz est permise par un plasma déclenché par radio-fréquence (13,56MHz). L'épaisseur déposée est contrôlée par le temps de dépôt. 250 nm (précision de dépôt de 20nm) de silicium amorphe sont déposés sur des substrats de verre et des miroirs de Bragg de 2, 4, 6, 8 et 10 couches. Nous avons fait le choix de cette épaisseur car elle est voisine de celle retrouvée dans les cellules solaires de a-Si:H.

Les échantillons obtenus sont brun-oranges mais partiellement transparents après dépôt du silicium. Une photo d'un échantillon avec un DBR de 8 couches avant dépôt (gauche) et après (droite) est présentée dans la Figure 5.3.b. L'analyse par MEB d'une coupe de cet échantillon permet de vérifier la qualité du dépôt et que l'épaisseur de silicium est bien d'environ 250 nm (précision de la mesure de 10% - Figure 5.3.c). Elle nous permet également de constater une faible rugosité de la couche déposée, de quelques dizaines de nanomètres de pics à vallées.



5.1.3. Caractérisation optique et confrontation avec les prévisions théoriques

Les absorptions de l'échantillon de référence (a-Si:H sur verre) et de ceux composés de DBR avec la couche photoactive, sont calculées à partir des mesures de réflexion et de transmission effectuées au spectrophotomètre. Les mesures de réflexion sont faites à 8° par rapport à

l'incidence normale et celles de transmission à 0° . Comme nous travaillons en couches minces planes, l'erreur de mesure due à cet écart d'angle est négligeable. L'absorption est calculée en soustrayant pour chaque longueur d'onde, la réflexion et la transmission à la lumière incidente (équation 5-2).

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad \text{équation 5-2}$$

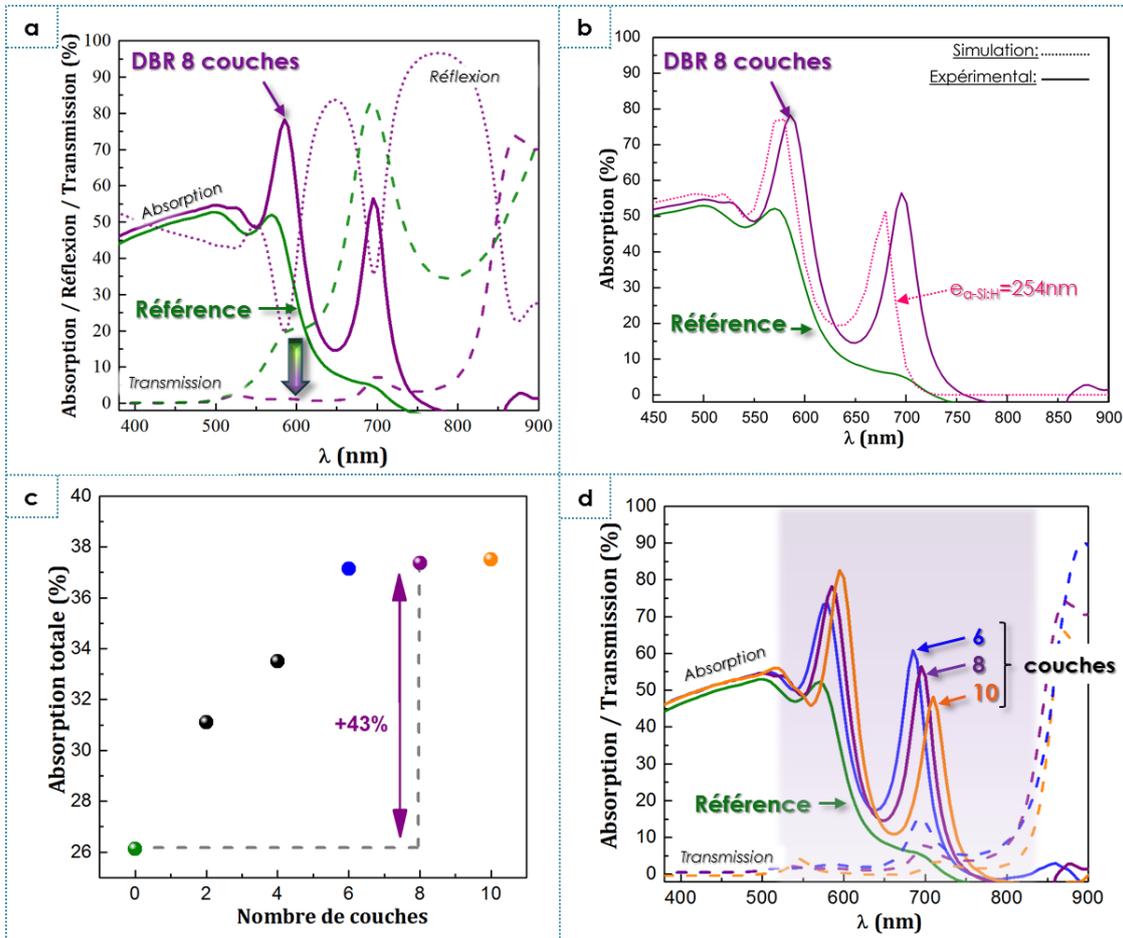


Figure 5.4. a. En violet, absorption, transmission et réflexion expérimentale pour un échantillon de DBR 8 couches avec α -Si:H ($e \approx 250$ nm). En vert, absorption et transmission pour un échantillon de référence (α -Si:H sur verre). b. Comparaison de l'absorption expérimentale en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon DBR 8 couches + α -Si:H avec l'absorption simulée pour deux épaisseurs de silicium amorphe : 250 nm (marron) et 254 nm (rose). c. Evolution de l'absorption totale (intégrée entre 450 et 800 nm) dans α -Si:H (par rapport au spectre AM1.5) en fonction du nombre de couches du DBR. Un échantillon de DBR 8 couches + α -Si:H induit une augmentation de 43% de l'absorption par rapport à celle dans un échantillon de référence. d. Absorption en fonction de la longueur d'onde dans le silicium amorphe ($e \approx 250$ nm) pour un échantillon de référence et pour trois autres avec un miroir de Bragg de 6, 8 et 10 couches. La zone violacée correspond au domaine où la réflexion du miroir de Bragg dépasse 50%. En pointillés sont tracées les transmissions pour ces 3 échantillons.

La Figure 5.4.a montre l'absorption et la transmission en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon de référence (silicium sur verre) ainsi que l'absorption, la transmission et la réflexion pour un échantillon constitué d'un DBR de 8 couches déposé sur du verre et recouvert d'environ 250 nm de α -Si:H. Les allures des courbes expérimentales sont cohérentes avec celles obtenues par simulation et présentées dans le paragraphe 5.1.1, page 108. L'absorption expérimentale augmente grâce au miroir de Bragg en particulier dans le domaine de réflexion de celui-ci. Cette

augmentation est localisée autour de deux pics à 585 nm et 695 nm qui correspondent aux pics de résonances de la cavité Fabry Péro. En l'absence d'un miroir, un maximum de transmission est visible en particulier à 695 nm. En présence du DBR de 8 couches, cette transmission chute, les photons sont réfléchis dans la couche et leur absorption augmente ce qui est aux comparables aux simulations.

Par ailleurs, seulement une légère augmentation est observée autour de 640 nm où la réflexion à l'interface air-silicium est maximale. Les interférences destructives dans ce domaine de longueur d'onde ne permettent pas à la majorité des rayons de pénétrer dans le silicium. Une faible partie rentre dans la couche et est réfléchi par le miroir de Bragg ce qui permet d'améliorer légèrement l'absorption. Ces mesures nous permettent de vérifier expérimentalement l'exaltation de la cavité FP par le miroir de Bragg.

Une comparaison plus fine de la mesure expérimentale avec l'absorption simulée est présentée dans la Figure 5.4.b,. Pour une épaisseur de silicium de 254 nm, l'absorption simulée est en très forte corrélation avec les mesures expérimentales. Les pics de résonance de la cavité FP sont néanmoins légèrement supérieurs de 2% environ par rapport aux calculs. Cette différence peut s'expliquer par des angles de mesures décalés entre la réflexion et la transmission ainsi que par une faible différence dans l'épaisseur de silicium amorphe (inhomogénéité du dépôt dans la chambre).

Nous étudions dans un deuxième temps l'influence des propriétés de réflexion du miroir sur l'absorption dans le silicium amorphe. Pour cela, nous comparons l'absorption et la transmission expérimentale pour cinq échantillons se différenciant par le nombre de couches dans le DBRs. Comme cela a été détaillé dans le paragraphe précédent portant sur l'élaboration des systèmes photoactifs, une couche de silicium amorphe d'épaisseur identique est déposée sur cinq miroirs de Bragg réfléchissant autour de 650 nm et composés de 2, 4, 6, 8 ou 10 couches. La Figure 5.4.c représente l'évolution de l'absorption totale en fonction du nombre de couches de DBRs, soit du maximum de réflexion (intégrale de 450 à 800 nm de l'absorption et comparaison au spectre AM1.5 du soleil³¹). Dans le chapitre 4 nous avons vu que celle-ci évolue selon une loi logarithmique (voir Figure 4.13). Il en est de même pour l'absorption totale. Ainsi, avec un miroir de 6, 8 ou 10 couches, le gain d'absorption par rapport à la référence est à peu près équivalent et correspond à une augmentation de 43% (avec un DBR de 8 couches).

L'allure de l'absorption en fonction de la longueur d'onde est très similaire pour des échantillons composés de miroirs de 6, 8 ou 10 couches (Figure 5.4.d). Plus le nombre de couches augmente, plus la transmission (représentée en pointillés) est faible. Néanmoins, on observe un décalage des pics d'absorption en longueur d'onde et en intensité. Ces différences viennent probablement d'une variation de la longueur d'onde de résonance du miroir de Bragg comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (figure 4.9). Cela peut venir également d'une différence de

³¹ La définition du spectre AM1.5 du soleil est donnée dans le chapitre 1

quelques nanomètres de l'épaisseur de silicium sur les trois échantillons. En effet, bien que le dépôt de l'absorbeur soit fait simultanément sur les trois miroirs, ces derniers ne sont pas répartis à la même distance de l'entrée de la chambre. L'échantillon de 6 couches a été plus exposé à l'ionisation du silane que les autres.

5.2. Intégration d'un miroir de Bragg dans une cellule solaire de Silicium amorphe

Les miroirs de Bragg que nous avons préparés par voie liquide permettent d'augmenter l'absorption de lumière dans une couche mince de silicium amorphe. Néanmoins, une augmentation du piégeage de la lumière n'est pas suffisante pour des applications comme le photovoltaïque. En raison des pertes par recombinaisons (voir chapitre 1, partie 1.1.1), tous les photons absorbés ne contribuent pas systématiquement à produire des transferts de charges efficaces.

Nous étudions dans cette partie, l'impact d'un DBR sur l'efficacité d'une cellule solaire lorsqu'il est intégré à l'arrière, c'est-à-dire entre le substrat et la couche conductrice. L'objectif est de montrer que le piégeage optique permis par le miroir est suffisant pour augmenter la génération et la collecte d'électron. Une comparaison entre deux cellules se différenciant par la présence ou l'absence de réflecteur de Bragg, est employée comme preuve de concept sans chercher à optimiser le système.

Une cellule de silicium amorphe en couche mince est fabriquée dans un autre laboratoire, le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (ou LPICM, Ecole Polytechnique) dans le cadre d'une collaboration ponctuelle. Comme l'indique la Figure 5.5.a, l'empilement est élaboré sur un miroir de Bragg de 8 couches, dont les propriétés optiques sont identiques à celles des DBRs étudiés dans la partie précédente. En effet, l'absorbeur étant le même, la longueur d'onde centrale de réflexion optimale du miroir est de 650nm. L'empilement de 8 couches a été sélectionné devant le 10 couches car il offre un meilleur compromis entre la qualité de piégeage optique et la qualité mécanique des couches. Une première couche de 1 μm d'oxyde conducteur transparent (oxyde de zinc dopé avec de l'aluminium ou TCO) est donc déposée par pulvérisation cathodique sur un miroir de Bragg et sur du verre (pour la référence). Une jonction p-i-n de silicium amorphe de 270 nm d'épaisseur (voir chapitre 1, partie 1.1.1) est ensuite déposée par PECVD sur le TCO [Roca à Cabarrocas, 1991]. Des petits disques d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) de 300 nm d'épaisseur sont déposés et de la laque d'argent est enfin ajoutée sur le TCO et l'ITO pour assurer le contact électrique de la cellule solaire.

Une image par microscopie électronique à balayage d'une coupe de l'échantillon ainsi qu'une photo (en $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) de celui-ci illustre la qualité du dépôt à l'échelle microscopique comme macroscopique (Figure 5.5. b et c).

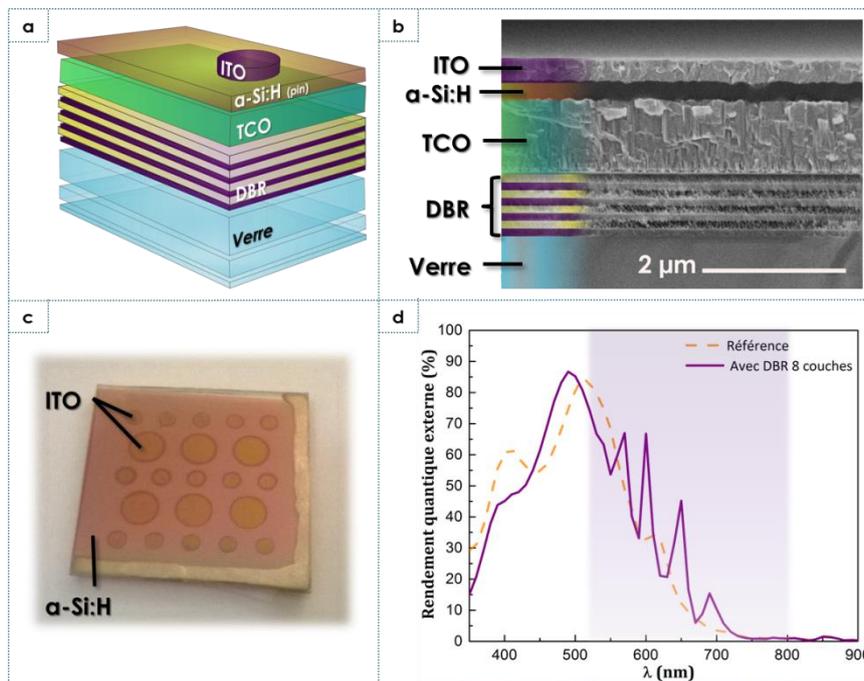


Figure 5.5. a. Représentation schématique d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince. Sur un substrat de verre est déposé un empilement de Bragg de 8 couches dont les propriétés optiques ont été optimisées suivant le matériau absorbant ($\lambda_B=650\text{nm}$). Une couche d'oxyde conducteur transparent (Oxyde de Zinc dopé aluminium ou TCO) est déposée sur le DBR. La couche photoactive de silicium amorphe est une jonction pin. Pour qu'il y ait un contact électrique, est déposée dans certaines zones une couche d'ITO (Indium, Oxyde d'Etain). b. Image MEB d'une coupe de la cellule solaire obtenue. c. Photo d'un échantillon en $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ comportant plusieurs cellules solaires : chaque zone circulaire correspond à une cellule où un contact électrique peut être fait. d. Rendement quantique externe en fonction de la longueur d'onde pour une cellule avec DBR (trait plein) et une cellule de référence sans réflecteur (pointillés).

Une première série de caractérisations courant-tension conventionnelles sont effectuées sur quelques cellules de référence (pas de réflecteur) et sur d'autres constituées d'un miroir de Bragg (voir chapitre 1, partie 1.1.2). Néanmoins, des problèmes d'adhésion du TCO au DBR n'ont pas permis de faire des mesures sur un grand nombre de cellules. La courbe de courant en fonction de la tension appliquée sous illumination AM1.5, nous permet d'extraire le courant de court-circuit (I_{sc}), la tension à circuit ouvert (V_{oc}), le fill factor (FF) et le rendement (η) de chaque cellule. Les données sont référencées dans le Tableau 5-1. Nous observons que l'intégration d'un réflecteur de Bragg permet une augmentation de 5,5% du courant de court-circuit et une amélioration du fill factor sans diminution notable de la tension de circuit-ouvert. En effet, l'ajout d'interfaces peut diminuer la tension générée dans certains systèmes [Drévilion, 2014]. Ces progressions induisent une augmentation de l'efficacité de 14%.

	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
Référence	0,92	10,84	58,91	5,89
Cellule solaire avec DBR	0,91	11,35	65,04	6,75

Tableau 5-1. Tension de circuit ouvert, Courant de court-circuit, fill factor et rendement d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince de référence et pour une cellule déposée sur un DBR de 8 couches ($\lambda_B \approx 650\text{nm}$).

Afin d'étudier plus en détail l'influence du miroir de Bragg sur les performances de la cellule solaire, le rendement quantique externe est mesuré en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon de référence et pour celui avec le miroir de Bragg.

La Figure 5.5.d montre un faible décalage de l'EQE pour le miroir vers les courtes longueurs d'onde. Cela peut s'expliquer par une légère différence dans l'épaisseur du semi-conducteur. Nous observons également une chute de l'EQE par rapport à la référence entre 300 et 450nm. Cela correspond à une diminution de la collection de charges (paires électron-trous) à la surface du système qui peut être due à des défauts d'interfaces, en particulier à la délamination des couches suite à une mauvaise adhésion au substrat ou au DBR. Néanmoins, dans la région de réflexion du DBR ($R > 50\%$ entre 525 et 825nm), les pics résonnants observés lors de la mesure de l'absorption dans une couche de silicium amorphe (partie 5.1.3 page 111), sont également visibles dans la

➡ L'intégration d'un miroir de Bragg dans un système photoactif permet de mesurer l'impact des propriétés réfléchissantes sur les propriétés optiques de la couche photoactive. Nous montrons en particulier qu'un DBR dont le domaine de réflexion a été optimisé, permet d'augmenter l'absorption dans une couche de silicium amorphe. En effet, un DBR de 8 couches tel que $\lambda_B \approx 650\text{nm}$ exalte la cavité Fabry Péroet constituée par le silicium d'indice d'environ 4 (dans le visible) et les couches environnantes d'indices faibles. L'absorption est augmentée de 43% par rapport à un système sans réflecteur entre 450 et 800nm. Nous montrons également une forte corrélation entre la simulation et l'expérience, ce qui atteste de la reproductibilité et de la maîtrise du système photoactif élaboré.

➡ Nous montrons l'intégration réussie d'un DBR dans une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince. A travers cette preuve de concept, nous montrons que les propriétés réfléchissantes du miroir permettent d'augmenter l'efficacité de la cellule de 14%.

Figure 5.5.d et témoignent d'une augmentation de la génération d'électrons dans cette zone par rapport à la référence [Sheng, 2014]. Les pics sont plus nombreux que pour l'absorption en raison des effets de résonances supplémentaires dus aux couches de TCO et d'ITO absentes dans le

système étudié dans la partie précédente. Le miroir de Bragg permet ainsi une augmentation de 25,6% d'EQE entre 550 et 650nm par rapport à un échantillon sans réflecteur.

Conclusion de la Partie II.

Dans cette partie, nous avons exposé un procédé simple et reproductible par voie sol-gel pour l'élaboration de miroirs de Bragg : il ne nécessite qu'une seule étape de recuit à haute température pour dégrader le latex porogène permettant d'obtenir des couches à fort contrastes d'indice. Les DBRs obtenus sont des empilements d'épaisseurs homogènes d'un bel aspect. Ils réfléchissent jusqu'à 97% pour 9 couches et il est possible de moduler le domaine de réflexion des UV aux IR en modifiant l'épaisseur des couches. Par ailleurs, l'utilisation de la silice macroporeuse (à 50%) permet d'avoir un matériau dont l'indice est stable c'est-à-dire ne posant pas de problème de condensation capillaire dans des conditions normales de pression et de température.

Nous avons intégré ces miroirs dans un système photoactif avec du silicium et montré expérimentalement qu'un DBR de 8 couches tel que $\lambda_B \approx 650\text{nm}$, permet de rallonger le trajet optique dans le semi-conducteur et d'augmenter ainsi l'absorption de 33% par rapport à un système sans réflecteur. Le DBR exalte l'effet de la cavité Fabry Pérot constituée par le silicium. Une étude par simulation numérique permet de définir au préalable le domaine de réflexion optimal du DBR pour une couche mince d'épaisseur donnée du silicium. Les absorptions calculées sont en corrélation avec celles obtenues expérimentalement et cela permet de mettre en évidence la maîtrise du procédé d'élaboration du système photoactif.

Nous montrons l'intégration réussie d'un DBR dans une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince. A travers cette preuve de concept, nous montrons que les propriétés réfléchissantes du miroir permettent d'augmenter l'efficacité de la cellule de 14%.

Enfin, la réalisation d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince avec notre DBR dans le cadre d'une collaboration avec le LPICM, nous permet d'établir une preuve de concept de l'intérêt d'ajouter notre structure pour augmenter l'efficacité de la cellule de 14%. Le rendement quantique externe pourrait être amélioré en optimisant l'empilement afin de limiter les problèmes d'adhésion. Ce travail devrait alors faire l'objet d'une étude plus approfondie et liée à des applications dans le photovoltaïque, ce qui n'est pas l'objet de cette thèse.

Dans des applications nécessitant de piéger d'avantage de lumière, nos miroirs de Bragg apparaissent comme une solution simple pour presque doubler le trajet optique et ce pour un domaine spécifique de longueurs d'onde. Ce type de propriété est particulièrement utile pour des

cellules en tandem, car le DBR peut être intégré comme un réflecteur intermédiaire et ne réfléchir que les photons absorbés par le matériau de la jonction supérieure [Bushnell, 2003 / O'Brien, 2010]. La sélectivité des miroirs est également intéressante pour des systèmes partiellement transparents comme les cellules solaires hybrides. Ils pourraient être employés pour augmenter leur efficacité sans les rendre opaque contrairement aux réflecteurs métalliques [Colodrero 2009].

Il est possible de piéger d'avantage de lumière en la diffractant dans l'absorbeur et en ajoutant une fonction antireflet. Nous verrons dans le prochain chapitre, l'élaboration par voie liquide de cristaux photoniques constitués de lignes et imprimés sur des miroirs de Bragg afin de combiner les deux stratégies de piégeage optique de la lumière.

Partie III.

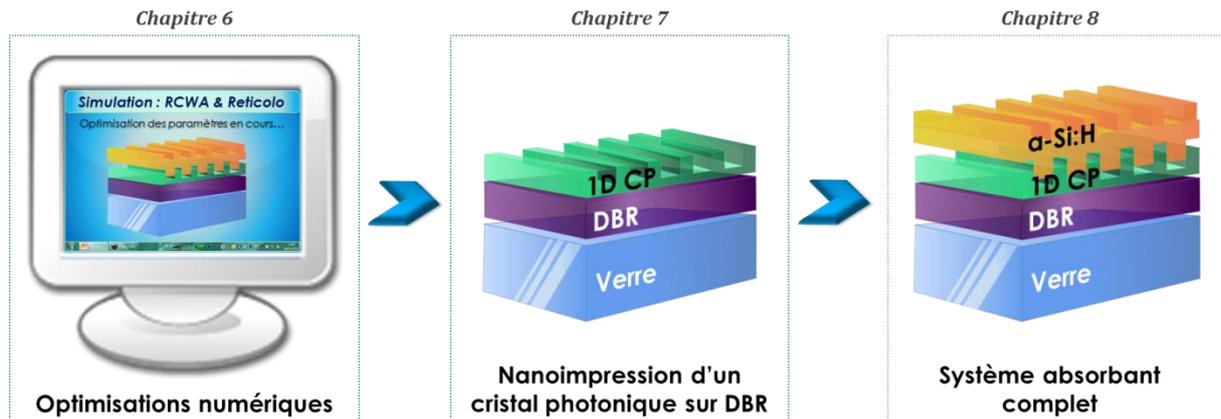
Association d'un cristal photonique optimal à un DBR dans un système photoactif

Nous avons conclu la partie I sur la stratégie d'élaboration d'une structure de piégeage optique de la lumière dans un système photoactif. Il est basé sur l'association d'un miroir de Bragg (DBR) sur lequel se trouve un cristal photonique constitué de lignes (1D CP). Cette structure est intégrée entre un substrat de verre et une couche de silicium amorphe déposée de manière conforme sur le 1D CP.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la technique d'élaboration d'un DBR par voie liquide constitué d'un empilement de couches denses de TiO_2 et de silice macroporeuse. Le miroir présente une haute réflectivité dans un domaine sélectif de longueur d'onde qu'il soit situé dans les UV, le visible ou les proches IR. Nous avons également montré l'impact de ce réflecteur sur l'absorption dans une couche mince de silicium amorphe et même sur l'efficacité d'une cellule solaire.

Dans cette troisième partie, nous montrons l'élaboration du système final en ajoutant au DBR un 1D CP. Ce cristal photonique doit avoir trois fonctions : un effet antireflet, une fonction diffractante et une de piégeage optique par couplage de certaines longueurs d'onde spécifiques aux modes guidés de la couche de silicium. Les paramètres géométriques doivent donc être optimisés pour avoir une absorption maximale dans ce système. Ce travail, présenté dans le chapitre 6, est effectué par simulation préalablement aux expériences. Afin de vérifier

expérimentalement ces calculs, nous nous attardons dans le chapitre 7, sur la méthode d'élaboration des cristaux photoniques par nanoimpression de couches sol-gel sur des DBRs. Enfin, le dernier chapitre expose l'étude des propriétés optiques du système photoactif. Chacune des structures (système de référence, avec DBR et/ou avec 1D CP) sont étudiées ainsi que l'influence des paramètres géométriques (comparaison expérimentale et avec la simulation). Les performances d'absorption dans une couche mince de silicium amorphe sont également comparées au cas où le DBR est remplacé par un réflecteur métallique comme l'aluminium.



Partie III : Table des matières

PARTIE III. ASSOCIATION D'UN CRISTALPHOTONIQUE OPTIMAL A UN DBR DANS UN SYSTEME PHOTOACTIF.... 119

CHAPITRE 6.	OPTIMISATION NUMERIQUE DES PARAMETRES GEOMETRIQUES POUR UNE ABSORPTION MAXIMALE	123
6.1.	<i>Critères et méthode d'optimisation</i>	123
6.1.1.	Critères d'optimisation	123
6.1.2.	Méthode de simulation numérique.....	126
6.2.	<i>Résultats d'optimisation</i>	127
6.3.	<i>Etude des propriétés optiques</i>	130
CHAPITRE 7.	NANOIMPRESSION DE COUCHES SOL-GEL SUR DBR	139
7.1.	<i>Etude de la nanoimpression sur DBR</i>	139
7.1.1.	Méthode développée à SVI et observations sur DBRs.....	139
7.1.1.1.	Méthode d'embossage	139
7.1.1.2.	Embossage sur DBR et observations	141
7.1.2.	Etude de la relaxation des motifs	141
7.1.2.1.	Etude par microscopie optique	142
7.1.2.2.	Etude FTIR	144
7.2.	<i>Embossage de structures aux paramètres géométriques variables</i>	150
7.2.1.	Embossage de structures à rapport d'aspect <1	150
7.2.1.1.	Aspect des structures des couches obtenues à différentes échelles	151
7.2.1.2.	Propriétés optiques	153
7.2.2.	Embossage de structures à rapport d'aspect proche ou égal à 1	154
7.2.2.1.	Aspect des structures des couches obtenues à différentes échelles	154
7.2.2.2.	Obtention d'une structure optimale sur DBR avec un moule de PDMS feuilleté.....	157
CHAPITRE 8.	FABRICATION ET CARACTERISATION D'UN SYSTEME PHOTOACTIF OPTIMAL COMPLET	159
8.1.	<i>Etude de systèmes photoactifs avec différentes structures photoniques</i>	160
8.1.1.	Elaboration des échantillons avec différentes structures photoniques	160
8.1.2.	Influence des structures photoniques sur l'absorption	163
8.2.	<i>Confrontation du miroir de Bragg avec un miroir métallique</i>	167
8.2.1.	Elaboration d'un système photoactif optimal avec un miroir métallique et un cristal photonique	167
8.2.2.	Confrontation de l'absorption : miroir de Bragg vs aluminium	167
8.3.	<i>Importance de l'optimisation des paramètres géométriques pour le piégeage optique</i>	169
8.3.1.	Influence des paramètres géométriques du cristal photonique sur l'absorption	169
8.3.1.1.	Elaboration d'échantillons avec des cristaux photoniques 1D aux paramètres géométriques différents.....	169
8.3.1.2.	Absorption en fonction des paramètres géométriques du cristal photonique	171
8.3.2.	Augmentation de l'épaisseur du semi-conducteur et diminution du piégeage optique	173
CONCLUSION DE LA PARTIE III.	179	

Chapitre 6. Optimisation numérique des paramètres géométriques pour une absorption maximale

Nous souhaitons réaliser un système photoactif avec du silicium amorphe en couche mince dont l'absorption est améliorée par l'intégration d'un miroir de Bragg (DBR) et d'un cristal photonique constitué de lignes (1D CP). L'augmentation de l'absorption d'un système donné dépend des propriétés optiques des structures de piégeage optique employées, autrement dit de leur paramètres géométriques. Par exemple, nous avons vu dans la partie précédente que nos miroirs de Bragg dont les propriétés réfléchissantes dépendent de l'indice des couches et de leur épaisseur, doivent réfléchir autour de 650nm (avec $\Delta\lambda \approx 200\text{nm}$) pour augmenter de manière optimale l'absorption dans la couche de silicium amorphe de 250nm. De même, les cristaux photoniques élaborés sur ces miroirs doivent avoir des paramètres optimaux pour offrir des effets antireflet, diffractif et de piégeage optiques maximaux.

L'optimisation par simulation numérique permet de déterminer ces paramètres optimaux limitant ainsi la quantité d'expériences à mener. La première étape d'optimisation passe par l'identification des paramètres ayant la plus grande influence sur les propriétés optiques du système, ainsi que par la fixation des contraintes et de la méthode d'optimisation. Dans ce chapitre, nous définissons ces critères d'optimisation avant d'exposer les résultats optimaux. Dans un troisième temps, en s'appuyant sur une approche d'optique géométrique et ondulatoire, nous étudierons la propagation de la lumière dans le système photoactif optimal dans le but de comprendre pourquoi elle absorbe mieux qu'avec d'autres paramètres ou structures.

Ce travail de simulation numérique a été effectué par William Clements dans le cadre d'un stage en parallèle de la thèse et co-encadré par Simon Mazoyer du département d'optique de Saint-Gobain Recherche.

6.1. Critères et méthode d'optimisation

6.1.1. Critères d'optimisation

Pour une structure donnée avec un certain nombre de paramètres géométriques à faire varier, l'optimisation n'est pas un problème simple. Il faut définir au préalable les paramètres

géométriques qui ne varient pas et ceux qui sont à faire varier, les contraintes que l'on impose sur l'espace des paramètres pour l'optimisation, et la fonction objectif que l'on cherche à maximiser/minimiser sur l'espace des paramètres.

Paramètres fixes. On prend comme paramètres fixes dans l'optimisation, les paramètres définissant le type de structure. Le premier est le nombre de couches dans le DBR qui est fixé à 5 ou 7 couches. C'est miroirs présentent expérimentalement de bonnes propriétés optiques et une bonne stabilité. Une étude complémentaire par simulation présentée dans l'annexe A.3, indique que davantage de couches au miroir ne permettent pas de gagner beaucoup plus en absorption. Cela rejoint l'étude expérimentale menée dans la partie II avec des systèmes constitués de DBRs de 6 et 8 couches et de silicium amorphe. L'ordre de l'empilement (verre, DBR, réseau et silicium conforme), la dimension du réseau ainsi que l'indice des matériaux sont trois autres paramètres fixés. En effet, le cristal photonique est considéré comme étant de la silice dense car il est d'indice plus faible que le TiO_2 et le procédé de texturation est maîtrisé avec ce matériau. On fait ainsi des optimisations pour une structure donnée ; changer de structure nécessite une autre optimisation. En effet, alors que l'optimisation est effectuée avec un réseau constitué de lignes (1D CP) si elle est faite pour un réseau de dimension supérieure, les optimisations nécessitent de prendre en compte d'autres paramètres. Par ailleurs, ceci permet de comparer théoriquement les efficacités pour des structures se différenciant par les paramètres géométriques.

On prend aussi l'épaisseur de la couche de silicium amorphe comme donnée. En effet, les simulations montrent que l'absorption augmente de façon presque monotone avec l'épaisseur de la couche, mais pas de manière linéaire ; se servir de cette épaisseur comme paramètre pour l'optimisation a alors peu d'intérêt. Les optimisations ont été effectuées indépendamment pour 3 épaisseurs différentes de silicium amorphe : 100, 200 et 300 nm. Ces épaisseurs correspondent à peu près aux épaisseurs utilisées dans les cellules solaires réelles, en étant un bon compromis entre l'absorption optique (qui augmente avec l'épaisseur) et les pertes électriques par recombinaison des électrons dans le matériau (qui augmentent avec l'épaisseur). La Figure 6.1.a donne une représentation de la structure dont on cherche à optimiser les paramètres et indique ceux qui sont fixés.

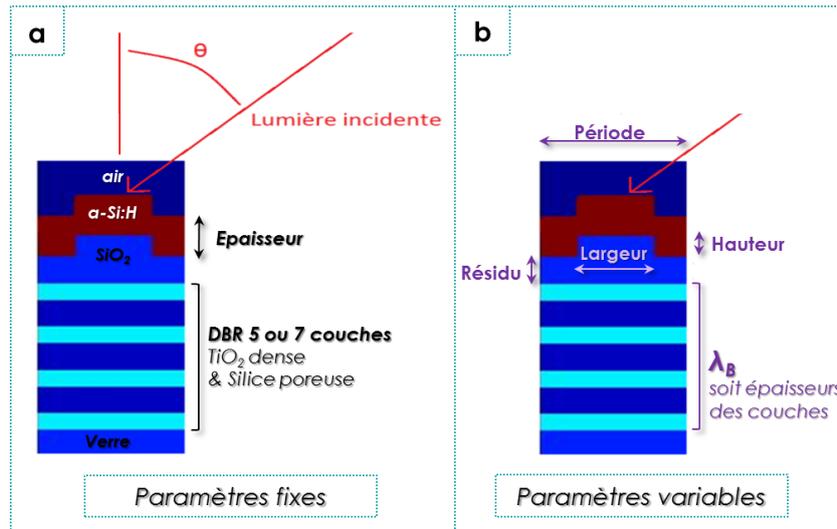


Figure 6.1. a. Schéma représentatif des paramètres fixes utilisés pour la simulation (structure, épaisseur de a-Si:H, matériaux et nombre de couches du DBR). b. Schéma représentatif de la structure et des paramètres variables.

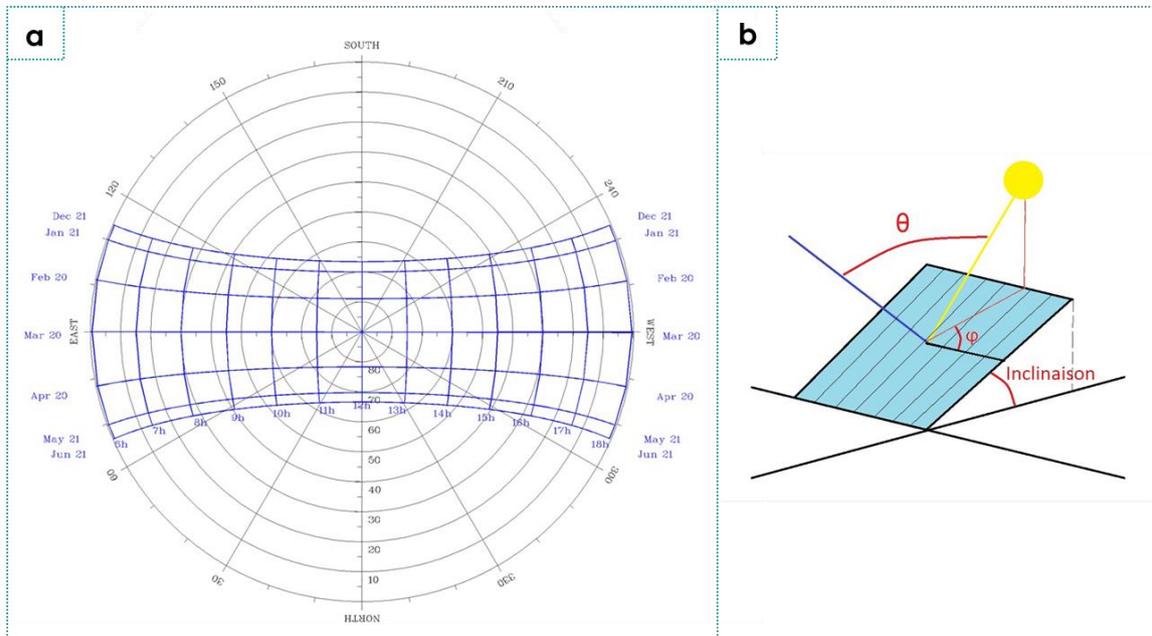
Paramètres variables. Les paramètres à faire varier, dans le cas de la structure présentée dans la figure 1, sont alors : la longueur d'onde de résonance du DBR, le résidu³², la période du réseau, la hauteur des lignes du réseau, et la largeur de celles-ci. Les paramètres variables sont indiqués dans la Figure 6.1.b.

Les contraintes. Elles sont liées aux contraintes expérimentales. Il est en effet, difficile de réaliser un réseau avec un rapport d'aspect (hauteur des lignes divisé par la largeur des lignes) supérieur à 1 par nanoimpression ; on impose donc cette contrainte pour l'optimisation. On a aussi des contraintes expérimentales sur les dimensions minimales du réseau. Ceci nous donne l'ensemble des contraintes à respecter lors de l'optimisation.

La fonction objectif à maximiser. Il s'agit de l'absorption de la lumière du soleil. Concrètement, on calcule le spectre d'absorption en faisant la moyenne de l'absorption en polarisation TE et en polarisation TM, ce qui correspond à une lumière incidente non polarisée. On normalise ensuite par le spectre du soleil donné par la norme ASTM G173-03 [ASTM International, 2003]. Cette norme correspond à un rayonnement direct traversant 1,5 atmosphères (comme pour le rayonnement global AM1,5 défini dans le chapitre 1), soit le rayonnement moyen reçu sans nuages dans les 48 États contigus des États-Unis. L'absorption des échantillons dépendant de l'angle, nous choisissons de se rapprocher de ceux que l'on retrouve dans le domaine du photovoltaïque puisque notre système photoactif se rapproche de ce type d'application. L'angle que fait le soleil avec la normale d'un panneau solaire varie au cours d'une journée et des saisons comme le montre la Figure 6.2.a retraçant le parcours du soleil dans la région de Pékin. C'est pourquoi l'absorption utilisée pour l'optimisation est la moyenne de l'absorption à incidence normale et de l'absorption avec une lumière incidente orthogonalement aux lignes du réseau avec un angle de

³² Le résidu est la couche plane de silice entre la zone texturée et le DBR.

$\theta=45^\circ$ par rapport à la normale (Figure 6.1.a). Cette moyenne permet de favoriser, lors de l'optimisation les structures qui maintiennent une forte absorption quel que soit l'angle d'incidence, ce qui est nécessaire pour un panneau solaire réel (Figure 6.2.b.). Notons alors qu'une cellule solaire fondée sur cette structure devra être mise en place avec les lignes du réseau orientées verticalement ($\varphi=0$).



6.1.2. Méthode de simulation numérique

L'optimisation est effectuée suivant la même méthode que pour les simulations des propriétés optiques d'un miroir de Bragg (voir chapitre 4), c'est à dire suivant la méthode RCWA (« Rigorous Coupled Wave Analysis ») [Moharam, 1995 / Lalanne, 1996] et le programme utilisé a été élaboré à partir d'un logiciel *Reticolo* développé sous matlab par l'équipe de J.P. Hugonin et Ph. Lalanne [Hugonin, 2005] (voir annexe A.1).

Une fois définis les paramètres, les contraintes, et la fonction objectif, l'optimisation de l'absorption d'une structure demeure un problème difficile : il existe un grand nombre de paramètres géométriques à faire varier, le calcul de l'absorption avec *Reticolo* pour une seule structure peut prendre entre 15 secondes et 5 minutes en fonction de sa géométrie. L'absorption a une allure non triviale dans l'espace des paramètres avec beaucoup de maxima locaux. Pour accélérer le processus et faciliter l'identification des paramètres optimaux, un algorithme d'optimisation avec la méthode des recuits simulés [Kirkpatrick, 1983 / Cerny, 1982] a été développé pour trouver le maximum de l'absorption dans l'espace des paramètres (plus de détails sont disponibles dans l'annexe A.1, page 189). Cette méthode donne assez rapidement la position approximative du maximum global de l'absorption.

6.2. Résultats d'optimisation

En utilisant la méthode de simulation décrite dans le paragraphe précédent, un ensemble de combinaisons de paramètres et de leur absorption correspondante sont obtenus après une période de 1 nuit à 4 jours de calculs selon les paramètres fixés.

Il est de visualiser les résultats de simulations (logiciel Pythie, SGR) c'est-à-dire les combinaisons des paramètres dans l'espace des paramètres et leur absorption correspondante. Grâce à cette interface, nous pouvons sélectionner un ensemble de combinaisons de paramètres optimaux donnant une absorption très élevée. La Figure 6.3 montre un ensemble de combinaisons de paramètres donnant une absorption élevée fixée par le curseur (à gauche sur la figure). Pour connaître quelles sont les combinaisons, il faut prendre un point dans la colonne du résidu (à droite) et suivre la ligne menant aux autres paramètres jusqu'à la valeur de l'absorption. La sensibilité de l'absorption à la variation d'un paramètre s'observe avec l'étendue des valeurs prises par celui-ci sur une colonne donnée. Par exemple, un changement important du résidu ne conduit pas à des valeurs très différentes de l'absorption, ce qui n'est pas le cas de la période. La Figure 6.4 illustre la sensibilité de la variation d'un paramètre à l'absorption maximale. Par ailleurs, il est plus intéressant de sélectionner une absorption pour laquelle beaucoup de combinaisons existent plutôt qu'une solution plus importante mais isolée. Il y a en effet moins de risques ensuite à la réalisation du système lorsqu'on tient compte des incertitudes liées à l'expérience.

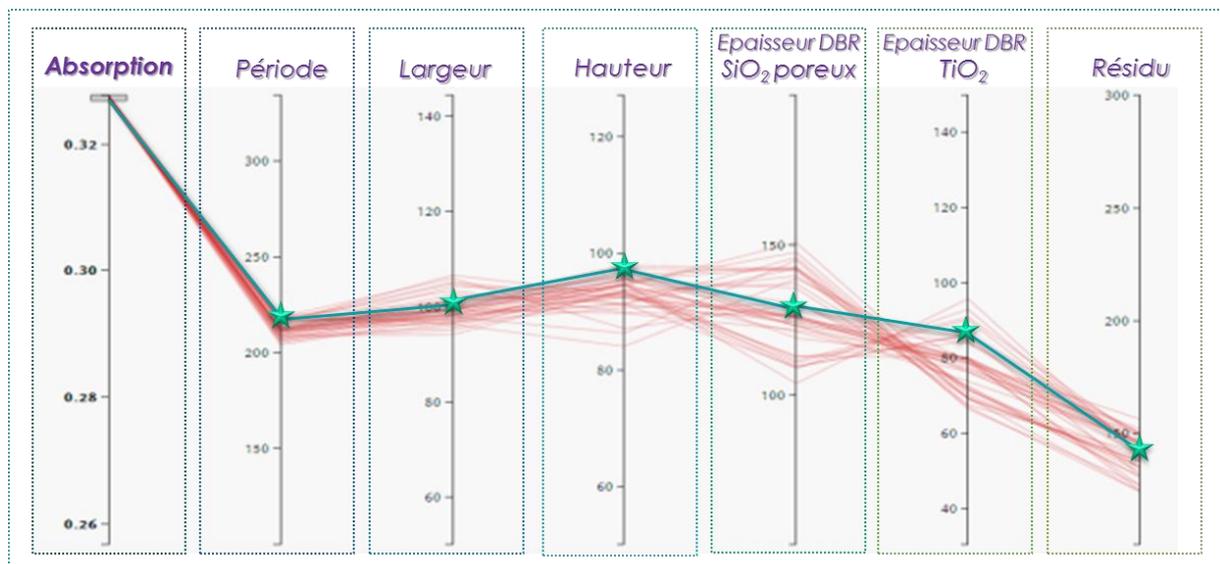


Figure 6.3. Visualisation via le logiciel Pythie, de la combinaison des paramètres (résidu, épaisseurs des couches de DBR, hauteur, largeur et période des lignes) correspondant à une absorption maximale. La combinaison mise en valeur par les étoiles et la ligne épaisse correspond à celle sélectionnée pour la réalisation expérimentale du système photoactif [Adapté de Clements, Rapport de stage, 2014].

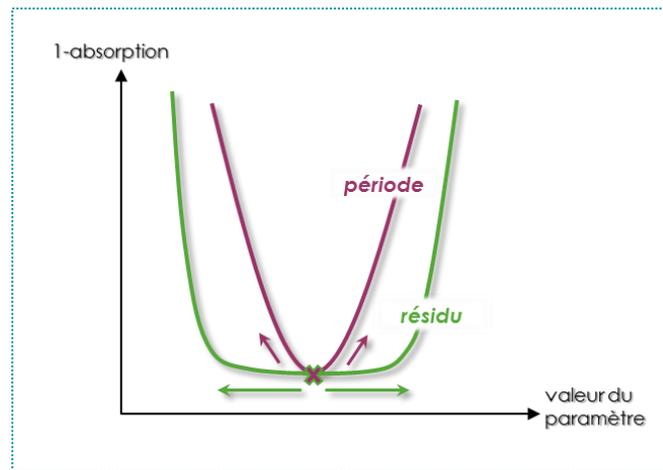


Figure 6.4. Représentation schématique de l'influence d'un paramètre sur la valeur de l'absorption. Le minimum correspond à l'opposé de l'absorption maximale. La variation pour le résidu représentée en vert est moins sensible que pour la période (en bordeaux).

Les combinaisons de paramètres visibles sur la Figure 6.3 correspondent à un ensemble de simulations menées avec comme paramètres fixes, la structure présentée dans la Figure 6.1, une épaisseur de 200nm de silicium amorphe et 7 couches de DBRs. A travers toutes les combinaisons, nous choisissons celle qui semble la plus facilement réalisable d'un point de vue expérimental (mise en valeur par un trait plus épais sur la figure). Elle correspond d'une part à un miroir de Bragg dont les épaisseurs sont telles qu'il réfléchit autour de 650nm (soit 77nm pour le TiO_2 dense et 130nm pour la silice macroporeuse à 50%). Cela est en accord avec les optimisations que nous avons faites dans le chapitre précédent. D'autre part, la combinaison des paramètres optimaux correspond à un cristal photonique de silice constitué de lignes d'une période de 225nm, de 90nm de haut et de 100nm. L'épaisseur du résidu est optimisée à 110nm. La valeur de la période est en accord avec les estimations effectuées dans la partie 3.3 du chapitre 3 (période inférieure à 400nm et rapport d'aspect inférieur à 1).

Un ensemble de simulations similaires est effectué pour des épaisseurs différentes de silicium amorphe (100, 200 et 300nm). Les résultats des paramètres optimaux obtenus sont donnés dans le Tableau 6-1. Le tableau indique à la fois la valeur moyenne de chaque paramètre pour des structures dont l'absorption correspondante est maximale, et l'écart de ces valeurs moyennes pour lequel il existe encore des structures avec des absorptions près du maximum (à 0,2% près).

On gagne beaucoup en absorption en passant de 100 à 200 nm de silicium, puis beaucoup moins en passant de 200 à 300. Cela est principalement causé par la capacité d'absorption du semi-conducteur lui-même, qui augmente avec l'épaisseur de manière non linéaire, et n'est pas dû aux structures de piégeage optique. Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs optimales sont proches quelle que soit l'épaisseur du silicium. Il est donc possible de se servir de la même structure pour faire des échantillons avec 100, 200 et 300 nm de silicium, sans avoir un impact trop important sur l'absorption. La tolérance du maximum face à un écart aux valeurs optimales pourrait néanmoins être étudiée de façon plus approfondie.

Épaisseur de silicium (nm)	100	200	300
Période (nm)	225 (± 15)	225 (± 15)	215 (± 15)
Largeur des lignes (nm)	110 (± 10)	100 (± 10)	100 (± 10)
Hauteur des lignes (nm)	100 (± 10)	90 (± 10)	90 (± 10)
Épaisseur du résidu (nm)	120 (± 10)	110 (± 10)	110 (± 10)
λ_{Bragg} (nm)	650 (± 30)	650 (± 30)	650 (± 30)
Absorption (%)	26,8% ($\pm 0,2\%$)	30,4% ($\pm 0,2\%$)	31,9% ($\pm 0,2\%$)
EQE (%)	17,9%	20,7%	21,8%

Tableau 6-1. Paramètres optimaux calculés pour différentes épaisseurs de silicium. Les valeurs entre parenthèse correspondent à l'écart des valeurs moyennes de chaque paramètre pour lequel il existe encore des structures avec des absorptions près du maximum (à 0,2% près).

Il a été également fait un calcul de l'EQE. Les structures optimisées étudiées n'étant pas des cellules solaires, nous ne nous sommes pas initialement intéressés à optimiser autre chose que l'absorption optique. En revanche, il est intéressant quand même de se demander quelle serait la performance d'une cellule solaire construite avec la géométrie optimisée. Pour étudier ceci, on se place dans une version simplifiée du modèle de Shockley-Queisser, et on considère que l'EQE est limitée principalement par la thermalisation des électrons (voir chapitre 1, partie 1.1.1.2) ainsi que par l'émission de type corps noir de la cellule solaire³³. Une source importante de pertes ayant lieu dans le silicium amorphe a été négligée : la recombinaison des paires électrons-trous, ainsi que les autres types de recombinaison (radiative, Auger, ...). Les valeurs calculées ici sont donc à prendre comme des valeurs idéales pour l'EQE.

On constate que l'EQE suit la même progression que l'absorption lorsque l'épaisseur de silicium amorphe augmente mais à des valeurs inférieures d'environ 10% en raison des pertes prises en compte citées ci-dessus.

- ➡ Un ensemble de combinaisons de paramètres sont obtenus pour une absorption maximale dans un système donné et ce, grâce à la simulation. Pour qu'un tel système soit réalisable expérimentalement, une combinaison de ces paramètres est choisie devant d'autres.
- ➡ Les paramètres optimaux sélectionnés sont ceux visibles dans l'encadré du Tableau 6-1. Ils correspondent à une moyenne de l'ensemble des résultats obtenus dans le tableau, c'est-à-dire aux valeurs optimales obtenues pour une couche de silicium épaisse de 200nm. Le moule maître est commandé à une entreprise fabriquant des motifs sur des wafer de silicium par interférences lasers (entreprise Cimtech).

³³ Emission du corps noir de la cellule solaire : pour être en équilibre thermodynamique avec son environnement, la cellule émet de la lumière. Ceci correspond à environ 5% de la lumière incidente

➡ La structure optimale obtenue est donc :

- un miroir de Bragg (TiO₂ dense et silice macroporeuse à 50%) réfléchissant autour de 650nm et déposé sur du verre
- un cristal photonique de silice constitué de lignes de 225nm de période, d'une hauteur de 90nm et de largeur de 100nm. La hauteur optimale du résidu est de 110nm.

6.3. Etude des propriétés optiques

Bien que des résultats d'optimisation intéressants aient été obtenus grâce à la méthode des recuits, nous souhaitons vérifier que la structure sélectionnée permet, d'après les calculs, d'avoir une meilleure absorption que d'autres systèmes optimaux plus simples. Par ailleurs, nous cherchons également à vérifier, au travers des calculs d'absorption en fonction de la longueur d'onde, à quels niveaux le DBR et le cristal photonique ayant des paramètres optimaux, permettent d'améliorer l'absorption du silicium.

En se servant de la méthode d'optimisation décrite ci-dessus, nous comparons les spectres d'absorption des structures optimisées pour différents systèmes correspondant à ce que l'on peut retrouver dans la littérature (Figure 6.5) [Li, 2013 / Rao, 2013 / Betancur, 2013 / O'Brien, 2010]. On considère uniquement des systèmes avec une couche de 100nm de silicium. Dans la figure est présentée l'absorption par rapport à AM1.5 entre 350 et 800nm pour différents systèmes :

1. Un système avec DBR sur lequel est déposé une couche de silicium amorphe puis un cristal photonique 1D : DBR + a-Si:H + 1D CP.
2. Un système avec DBR sur lequel est déposé une couche de silicium amorphe et un antireflet plan à gradient (couche de TiO₂ et de silice poreuse)
3. Un système avec DBR et cristal photonique 1D sur lequel est déposé une couche plane de silicium : DBR + 1D CP + a-Si:H plan.
4. Un système de référence : a-Si:H sur verre.
5. Un système avec DBR et cristal photonique 2D sur lequel est déposée une couche de silicium amorphe conforme.
6. Un système avec DBR et cristal photonique 1D sur lequel est déposé une couche conforme de silicium amorphe (système optimal complet) : DBR + 1D CP + a-Si:H conforme.

Pour les simulations avec un dépôt conforme, celui-ci est supposé être parfaitement conforme pour l'optimisation. Par ailleurs, nous ne considérons pas des structures où le DBR est déposé sur le silicium car sa fabrication nécessite un recuit à 450°, ce qui modifierait la structure du silicium amorphe s'il avait été déposé avant (cristallisation à partir de 300°C).

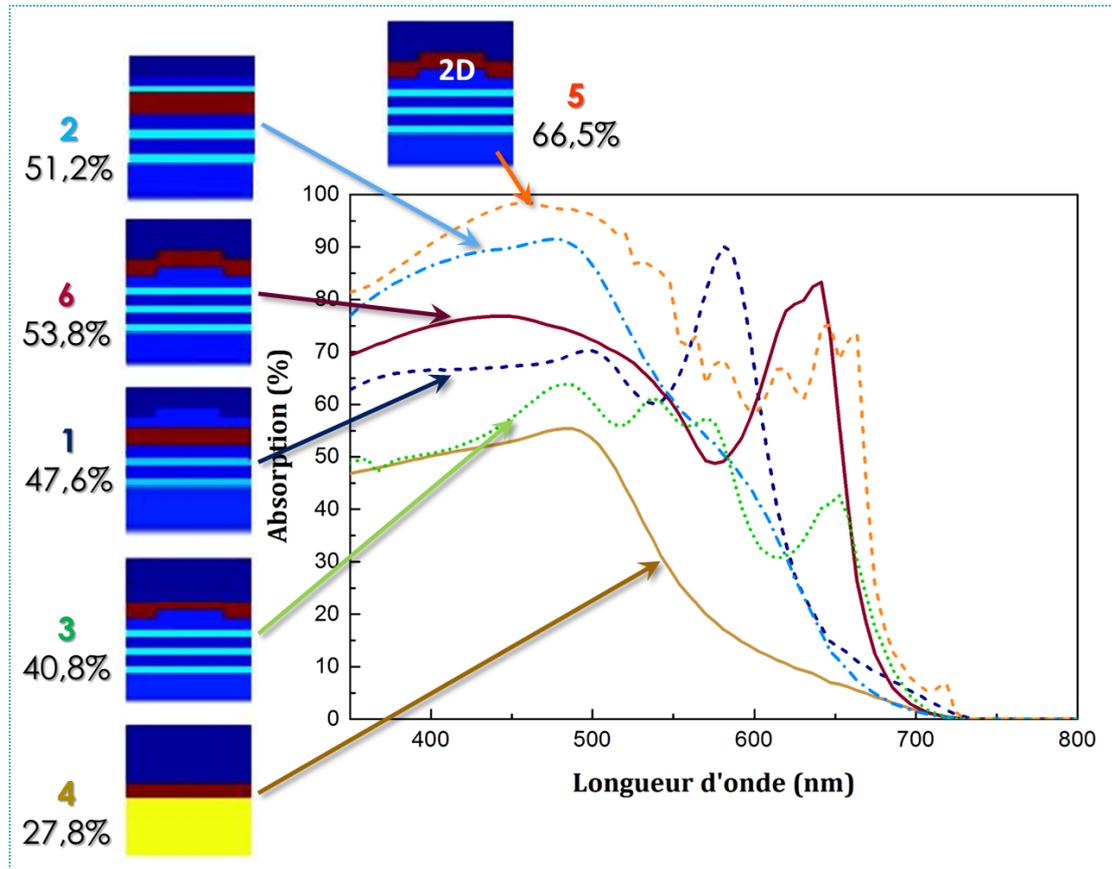


Figure 6.5. Spectres d'absorption théorique en fonction de la longueur d'onde pour différentes structures optimisées. En marron : référence, En pointillés verts : système composé d'un DBR, d'un réseau 1D et d'une couche plane de α -Si:H. En tirets bleus foncés : DBR sur verre, silicium amorphe revêtu d'un réseau 1D. En bordeaux : DBR revêtu d'un réseau 1D et d'une couche de α -Si:H conforme (système optimal complet). En points-tirets bleu ciel : DBR, α -Si:H et couches antireflets. En tirets oranges : DBR revêtu d'un réseau 2D optimisé et d'une couche de α -Si:H conforme. Les structures correspondantes sont représentées à gauche avec les absorptions calculées par rapport au spectre AM1.5.

La Figure 6.5 nous confirme que le système choisi est optimal (6 : DBR+réseau+silicium en bordeaux). En effet, avec 53,% d'absorption totale, il absorbe mieux que celui de référence (4 : 27,8%), mais également mieux celui avec un réseau 1D sans antireflet (3 : 40,8%, dépôt de silicium plan en pointillés verts), celui avec un antireflet texturé 1D (1 : 47,6%, en tirets bleus) ou que celui un antireflet plan (2 : 51,2%, en tirets-pointillés bleus ciels). Cependant, il a une absorption inférieure à celle du système avec un cristal photonique à deux dimensions (5 : plots faisant 340nm selon un axe, 240nm selon un autre axe, 100nm de haut avec un facteur de forme³⁴ de 0,38). Cela vient du fait que la structure 1D induit une meilleure absorption pour une polarisation de la lumière tandis que celle en 2D a une influence sur les deux.

³⁴ Le facteur de forme correspond au ratio de la surface prise par le plot sur une unité de surface du réseau.

Le procédé d'élaboration et la méthode d'optimisation étant identiques pour les deux systèmes, nous pouvons étudier le plus simple d'entre eux, c'est-à-dire avec le réseau à une dimension. Après vérification expérimentale du caractère optimal de ce système pour établir une preuve de concept, le travail pourrait être étendu à la réalisation d'un système avec le réseau 2D.

En étudiant de manière plus approfondie le système optimal complet, nous pouvons identifier que l'amélioration de l'absorption est due à plusieurs phénomènes optiques. Pour les identifier, nous comparons le système optimal complet à d'autres n'ayant que la structure réfléchissante ou que le 1D CP. Les résultats sont présentés dans la Figure 6.6. Ils permettent d'identifier l'effet de chacun d'entre eux sur les propriétés absorbantes. La simulation est effectuée pour une couche de 100nm de silicium amorphe.

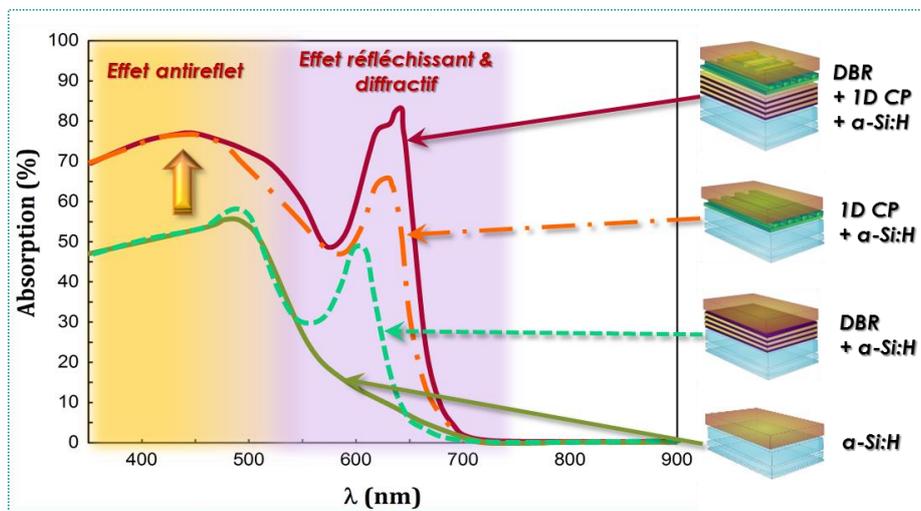


Figure 6.6. Spectres d'absorption calculés pour des systèmes photoactifs optimaux constitués d'une ou plusieurs des structures de piégeages optiques optimales. Il est donné l'absorption simulée d'un système de référence (silicium amorphe sur du verre en vert), d'un autre avec le DBR + α-Si:H (bleu foncé), d'un avec un 1D CP + α-Si:H (bleu clair). Enfin, est donnée l'absorption du système complet (DBR+1D CP + α-Si:H) en rouge. Sur le graphe est indiqué les effets optiques des structures de piégeage optique en fonction du domaine de longueur d'onde.

Effet de la structure réfléchissante. Lorsque nous comparons dans un premier temps, le système de référence (vert kaki) avec celui dans lequel est intégré un miroir de Bragg de 5 couches tel que $\lambda_B=650\text{nm}$ ($\Delta\lambda=270\text{nm}$ – tirets verts), nous constatons une augmentation dans la zone de réflexion du miroir concentrée à 620nm. Elle correspond à une longueur d'onde de la résonance Fabry Péro (FP). L'influence du DBR sur la cavité FP a été exposée dans le chapitre 5. Néanmoins, contrairement au chapitre précédent, l'allure de la courbe d'absorption n'est pas strictement identique. En effet, la couche de silicium étant plus fine (250nm d'épaisseur dans les systèmes de la partie II), les modes de résonance ne sont pas identiques à ceux vu dans la partie précédente.

La simulation de l'absorption d'un système avec un cristal photonique 1D indique deux choses par rapport à la référence : un effet antireflet à $\lambda < 550\text{nm}$ et un piégeage grâce à la diffraction dans les proches infrarouges entre 550nm et 750nm détaillés dans les paragraphes suivants. Enfin,

les structures regroupant à la fois le DBR et le 1D CP témoignent d'une absorption associant les effets des deux autres systèmes.

Effet antireflet. Avec une période bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, les lignes du réseau de silicium issues du dépôt conforme sur le réseau de silice, font office de milieu effectif avec un indice qui correspond à la moyenne de l'indice du silicium amorphe et de l'indice de l'air, pondérée par la moyenne des volumes de ces deux matériaux. Ceci est équivalent à une couche antireflet, dont l'efficacité dépend alors de la hauteur des lignes et de la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans notre structure, le réseau n'est pas aussi efficace qu'un antireflet plan, avec un angle d'incidence de 0° . Ceci s'explique par le fait que le réseau est un réseau 1D qui affecte les deux polarisations possibles de la lumière incidente différemment (voir chapitre 3, partie 3.1.1). Lorsque l'antireflet est maximal pour une polarisation, il n'est généralement pas maximal dans l'autre, à l'inverse d'un antireflet plan. Ici, l'effet est beaucoup plus fort pour la lumière TM que pour la lumière TE.

Cet effet antireflet est particulièrement visible aux courtes longueurs d'onde ($\lambda < 550\text{nm}$) car dans cette zone, la lumière réfléchie représente près de 40% de la lumière incidente à une longueur d'onde donnée (voir figure 1.24 et 5.1) et parce qu'il n'y a pas d'autres effets (les courtes longueurs d'onde sont peu diffractées).

Effet diffractif. Nous avons vu dans le chapitre 3, partie 3.1.1, qu'une période du réseau de 225 nm est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente *dans l'air* mais est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde effective de la lumière *dans le silicium*, qui a un indice optique d'environ 4 dans le visible. Ainsi, le réseau diffracte la lumière en transmission dans la couche de silicium, mais pas en réflexion dans l'air comme le montre la simulation de la distribution des champs électriques dans la Figure 6.7. Contrairement à une structure plane (DBR + a-Si:H + antireflet plan, Figure 6.7.a), la diffraction dans une structure constituée de nos DBR et 1D CP optimaux permet d'augmenter la quantité de lumière dans le silicium (Figure 6.7.b). En effet, les taches en couleurs chaudes que l'on distingue dans la couche de silicium sont dues aux interférences générées par la structure diffractante. La Figure 6.7.c montre que pour une structure similaire mais dont la période est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde dans l'air, les interférences sont visibles essentiellement dans l'air, un peu dans le DBR et beaucoup moins dans la couche de silicium.

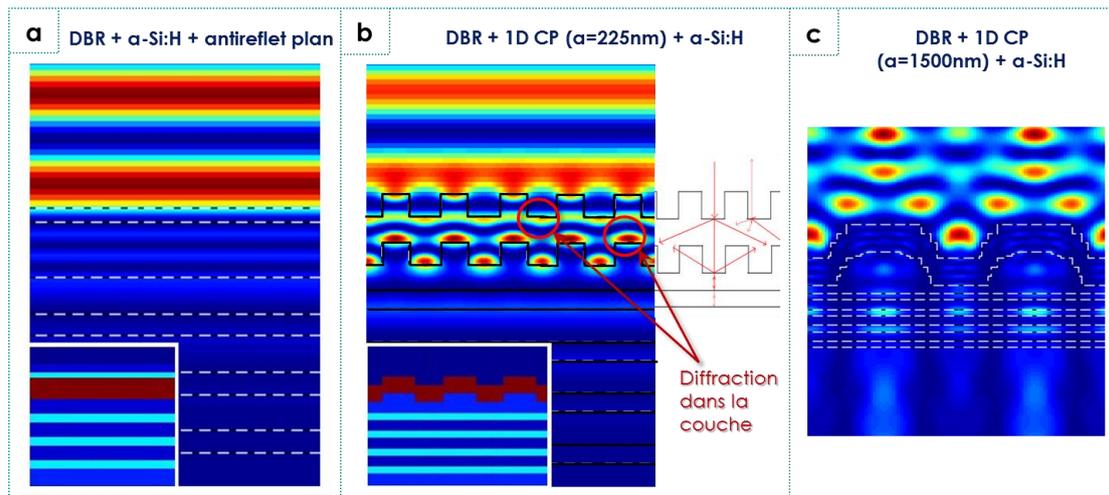


Figure 6.7. Distribution simulée des champs électriques (en couleurs chaudes) dans trois structures pour la polarisation TE de la lumière et dans la direction parallèle à la structure. a. Structure DBR + α -Si:H + antireflet plan. b. Structure sélectionnée avec paramètres optimaux : DBR + 1D CP + α -Si:H. c. Structure sélectionnée avec un 1D CP dont la période est de 1500nm.

Par ailleurs, selon une interprétation d'optique géométrique avec l'équation des réseaux (équation 3-2) présentée dans le chapitre 3, plus la longueur d'onde est élevée, plus la diffraction est à un angle élevé. L'absorption dans le rouge, que l'on cherche à améliorer (à $\lambda > 550\text{nm}$), est ainsi maximisée lorsque la lumière rouge est diffractée à ces angles élevés, car cela rallonge leur trajet optique dans l'absorbeur. En appliquant ce modèle simple à la structure optimisée, plus compliquée en réalité car deux zones successives de la structure se comportent comme des réseaux, il est possible de calculer un angle de diffraction de 0,9 radian soit 51° dans le silicium d'indice $n \approx 4$ pour $\lambda = 700\text{nm}$ en incidence normale.

Couplage à des modes guidés du silicium Une étude plus rigoureuse de l'absorption dans cette structure nécessite une interprétation d'optique ondulatoire car la diffraction et l'effet antireflet ne sont pas les seuls phénomènes conduisant à une meilleure absorption.

Pour comprendre cela nous représentons dans la Figure 6.8.a, la courbe de dispersion simulée des modes de Fabry-Pérot que l'on retrouve dans une couche plane de silicium de 200nm en fonction de l'angle dans la couche. Le premier ordre de diffraction dans une couche tel que $n \approx 4$ et texturée de lignes d'une période a , est superposé aux modes optiques (longueurs d'onde effective dans le silicium par rapport à la période en fonction de l'angle de diffraction). Les intersections entre la courbe de diffraction et les modes guidés correspondent de manière schématique à des couplages potentiels de rayons diffractés dans les modes guidés du silicium amorphe. Ce concept a été présenté dans la partie 3.1.2, figure 3.2 dans le chapitre 3 (page 64). Nous voyons bien sur cette illustration, que dans la gamme de longueurs d'ondes qui nous intéresse pour maximiser l'absorption (zone bleutée, $\lambda \in [550 ; 750\text{nm}]$), la diffraction dans cette structure, autorise le couplage de certaines de ces longueurs d'onde avec les modes guidés, et c'est ce qu'il se passe pour les angles élevés. Une structure avec une autre période non optimale ne permettra pas d'avoir autant de couplage. Cette représentation schématique n'est pas exacte d'autant que nous

considérons qu'une seule interface est texturée et pas l'autre, mais elle nous permet de comprendre les raisons du piégeage de la lumière aux proches infrarouges.

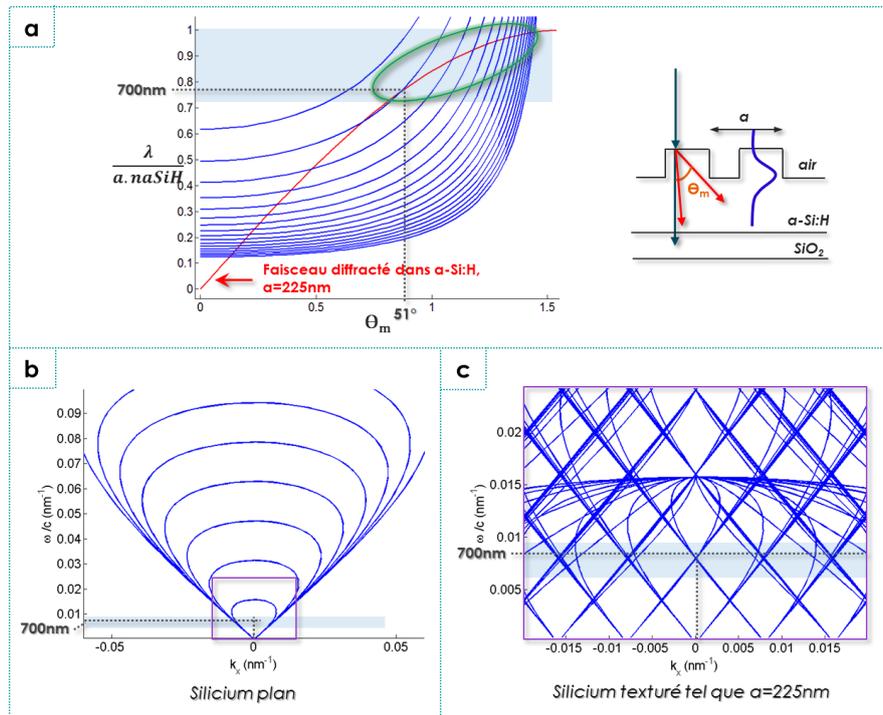


Figure 6.8. Courbes de dispersions simulées. a. Courbes de dispersion dans une cavité FP de silicium amorphe typique (en bleu sont tracés les modes guidés dans la couche mince). Courbe du premier ordre diffracté dans une couche texturée d'une période a dont l'indice est égal à celui du silicium ($n_{\alpha\text{-SiH}}$) pour une lumière incidente normale. A droite est représentée la structure simplifiée avec un rayon incident et deux rayons diffractés par le motif de période a . Un mode guidé de la couche est représenté dans ce schéma. b. Diagramme de bande dans le cône de lumière de la cavité FP formée par 200nm de silicium amorphe (indice constant de 4 fixé pour la simulation). La zone bleutée correspond à la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse avec une précision pour $\lambda=700\text{nm}$ (en gris). La lumière à incidence normale ($k_x=0$) ou à de petits angles à ces longueurs d'onde n'est pas couplée à un mode de Fabry-Pérot. Cette zone est indiquée dans les autres figures. c. Diagramme de bande dans le cône de lumière de la cavité FP formée par du silicium déposé de manière conforme sur une surface texturée de période a (comme le présente le schéma en a.). Les modes optiques dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse sont plus nombreux.

Les Figure 6.8.b et c illustrent ce phénomène de manière plus rigoureuse dans le système en considérant les deux interfaces texturées (silicium-air et silicium-cristal photonique). La première figure à gauche représente les courbes de dispersion dans le cône de lumière de la cavité de Fabry-Pérot formée par 200 nm de silicium amorphe, avec un indice constant $n=4$. La zone bleutée correspond à la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse. La lumière à incidence normale ($k_x=0$) ou à de petits angles à ces longueurs d'onde, n'est pas couplée à un mode de Fabry-Pérot. Lorsque l'on rajoute un réseau avec une période de 225nm (Figure 6.8.c), la courbe précédente se replie autour de la zone de Brillouin⁸. On a alors, en zoomant un peu (cadre violet sur la figure), une forte densité de modes dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse, auxquels la lumière incidente peut se coupler. Ainsi, par exemple, en pointant en incidence normale, un laser tel que $\lambda=700\text{nm}$ sur notre système, il peut être piégé dans la couche par couplage avec un mode guidé du silicium amorphe (intersection à 0° avec un mode guidé) alors qu'il est certain que cela ne peut être le cas dans un système plan (aucune intersection à 0°).

Grâce à la compréhension de ces phénomènes, nous pouvons également expliquer les origines du gain d'absorption pour les autres systèmes présentés dans la Figure 6.5.

En observant les systèmes un à un, nous voyons que le système DBR+1DCP+a-Si:H plan (numéro 3 sur la figure, en vert) permet de gagner de l'absorption dans le rouge par rapport au système de référence. L'absence de couche antireflet à l'interface silicium-air, ne permet pas de diminuer la réflexion aux longueurs d'onde inférieure à 450nm. Néanmoins, grâce au réseau de silice, il y a une forte diffraction des rayons dans le proche infrarouge. Grâce au DBR, l'intensité de ces pics diffractés est plus importante. Pour la structure avec un antireflet texturé (numéro 1 dans la figure en bleu), il y a un effet antireflet et une exaltation de la cavité FP. Lorsque le système est plan mais avec un système antireflet à gradient (numéro 2, en bleu ciel), la diminution de la réflexion aux longueurs d'onde inférieures à 500nm est plus importante qu'avec le système optimal complet. Néanmoins, son absorption dans le rouge est moins bonne car il n'y a pas d'effet diffractif ni d'effet de couplage. Cette donnée est importante car une cellule solaire a une meilleure efficacité pour les photons dont l'énergie est proche du bandgap, qui est à 720 nm environ pour le silicium amorphe. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les électrons dont l'énergie se situe au-dessus du bandgap du semi-conducteur se relaxent vers l'énergie du bandgap avant même de sortir du matériau [Shockley, 1961]. Dans les cellules à base de silicium amorphe, la moitié de l'énergie apportée par le soleil dans le bleu est ainsi perdue. Il est donc plus intéressant pour des applications photovoltaïques de chercher des gains d'absorption dans le rouge.

Il est important de noter que la lumière incidente à d'autres angles qu'à la verticale sera couplée un peu différemment. Bien que l'incidence normale ait été utilisée pour expliquer les phénomènes optiques, la période de 225 nm trouvée par optimisation n'est pas optimale à cet angle d'incidence, mais pour un angle d'environ 30° environ. La Figure 6.9, représentant l'absorption totale (par rapport à AM1.5) en fonction de l'angle d'incidence θ ($\varphi=0$, voir Figure 6.1), montre qu'il y a effectivement un maximum atteint entre 25 et 30°. En outre, cette structure 1D maintient une forte absorption (>30%) pour des angles d'incidence entre 0 et 40°, ce qui était un des objectifs de l'optimisation car très souhaitable pour l'application à des cellules solaires.

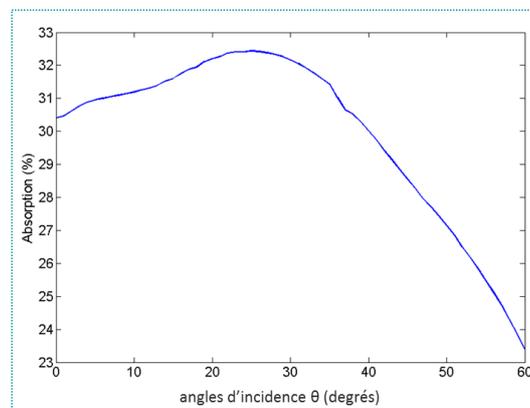


Figure 6.9. Absorption totale par rapport au spectre AM1.5, dans le système optimal (DBR + 1D CP + a-Si:H 200nm) en fonction de l'angle d'incidence θ .

Conclusion du chapitre 6.

- Nous montrons dans ce chapitre la mise en place et l'obtention de paramètres géométriques optimaux pour une absorption maximale dans une couche mince de silicium amorphe. Grâce à l'emploi d'un DBR de 5 ou 7 couches réfléchissant autour de 650nm et d'un cristal photonique avec des lignes de 225nm de période, il est possible d'avoir une absorption de 53,8% contre 27,8% pour un système de référence (silicium sur verre). Cela correspond à une augmentation de plus de 90%.
- Par rapport à d'autres systèmes, la structure optimale sélectionnée présente l'atout de la flexibilité de la méthode de fabrication par voie liquide. Sur les nombreuses structures possibles que l'on peut fabriquer, elle représente le meilleur compromis entre un procédé simple et une absorption optimale. Par ailleurs, elle est plus simple pour l'étude des phénomènes optiques et la comparaison expérience – simulation.
- Une étude d'optique géométrique et ondulatoire nous permet de comprendre les phénomènes optiques se produisant dans le système : effet antireflet, diffractif dans le proche infrarouge et le couplage de ces longueurs d'onde aux modes guidés du silicium.
- L'efficacité de la méthode d'optimisation numérique peut être vérifiée grâce à la réalisation expérimentale du système optimal. Avant d'étudier cela, nous exposons, dans le prochain chapitre, la méthode d'élaboration de cristaux photoniques sur des miroirs de Bragg.

Chapitre 7. Nanoimpression de couches sol-gel sur DBR

Nous souhaitons élaborer une structure de piégeage de la lumière composée d'un miroir de Bragg (DBR) et d'un cristal phonique 1D (1D CP) afin d'augmenter l'efficacité d'un système photonique absorbant en couche mince. La méthode d'élaboration des DBRs est détaillée dans le chapitre 5. Nous exposons dans ce chapitre le procédé de fabrication par nanoimpression de couches sol-gel d'un 1D CP constitués de lignes. Nous rappelons que ces structures sont situées entre un DBR, fabriqué au préalable, et une couche mince de silicium amorphe déposée de manière conforme. L'optimisation de leurs paramètres géométriques pour piéger le maximum de lumière dans le semi-conducteur, a été présentée dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous présentons le procédé de nanoimpression développé au laboratoire de Surface du Verre et Interfaces (SVI, Saint-Gobain Recherche) pour réaliser des couches sol-gel texturées sur du verre. Cette technique d'embossage a été adaptée aux substrats revêtus d'un DBR. Nous verrons dans un deuxième temps, les résultats de texturation obtenus après adaptation du procédé d'origine et ce, pour différents types de paramètres géométriques.

7.1. Etude de la nanoimpression sur DBR

7.1.1. Méthode développée à SVI et observations sur DBRs

7.1.1.1. Méthode d'embossage

La partie 3.2.2 du chapitre 3 présente les techniques de texturation par nanoimpression de couches. La méthode choisie par SVI consiste à faire réticuler un réseau de silice sol-gel à chaud et à l'aide d'un moule en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) [Peroz, 2007 & 2009].

La Figure 7.1.a présente les étapes principales d'embossage d'une couche de silice selon cette voie (procédé développé à SVI). Un sol de silice est préparé à partir d'un précurseur hybride, le Méthyl TriéthoxySilane (MTES, Figure 7.1.b) et d'une solution d'HCl à $\text{pH} \approx 2$ dans de l'éthanol. Le groupe méthyl, non hydrolysable, permet de retarder la réticulation du réseau et de rendre ainsi le matériau liquide suffisamment longtemps pour l'impression [Ro, 2007]. Une couche sol-gel pré-condensée est réalisée par enduction centrifuge sur du verre. Un moule de PDMS avec le

négatif du motif à imprimer, est posé sur la couche. Nous rappelons que ce type de moule est réalisé à partir d'un moule-maître en silicium issu de techniques de lithographie classiques. De plus, sa perméabilité permet au solvant résiduel de s'évaporer lors du traitement thermique et sa grande souplesse offre une bonne adaptation au substrat, rendant l'impression possible sur de grandes surfaces à des pressions modérées. Dans un premier temps, une pression est appliquée au système moule-échantillon (50N environ). Puis la température est augmentée. Lors de cette montée en température, la viscosité du sol chute conduisant au remplissage de la forme du motif du moule PDMS. Après retour à température ambiante, le moule est retiré. La couche de silice réticulée, conserve sa forme texturée comme le montrent les images de microscopie électronique à balayage (Figure 7.1.c). Les détails du procédé de synthèse sont donnés dans l'annexe B.3.2.

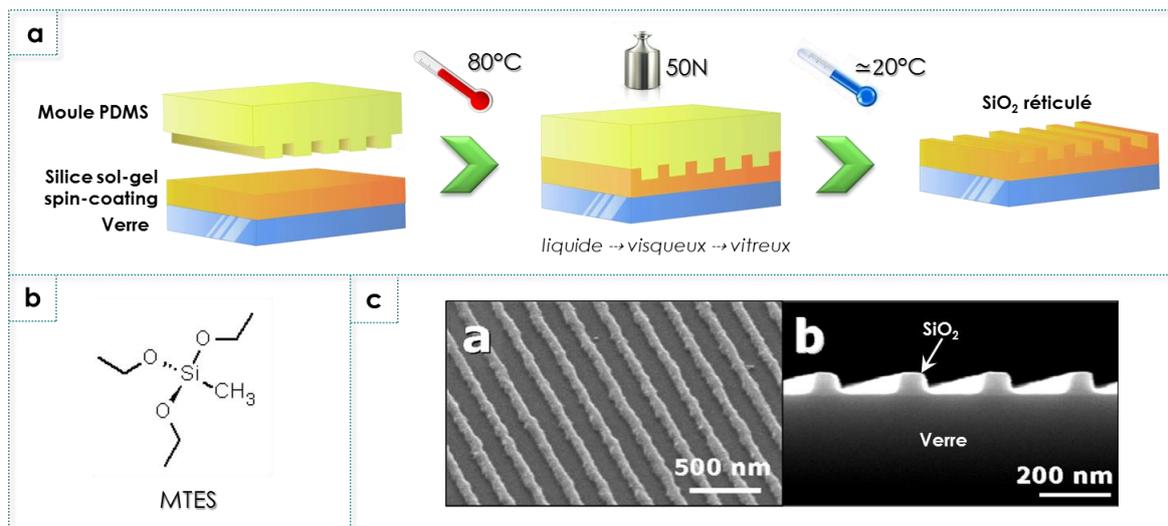


Figure 7.1.a. Représentation schématique du procédé d'embossage d'une couche sol-gel de Silice MTES employé à Saint-Gobain Recherche. b. Représentation topologique de la molécule du précurseur MTES. c. Images par microscopie électronique à balayage en vue de dessus (gauche) et en coupe (droite) d'une couche texturée selon le procédé décrit au-dessus (température et pression mécanique différentes) [Verschuuren, 2007].

D'un point de vue rhéologique, la silice est un gel solide avant embossage : la température de la couche (courbe en rose $T_{éch}$ sur la Figure 7.2) est en dessous de la température de transition vitreuse du matériau (T_g en bleu foncé). Lors de l'impression, la température de l'échantillon augmente et devient supérieure à celle de la T_g , la silice devient alors liquide. Elle est alors définie par sa viscosité et peut pénétrer les cavités du moule. Avec la montée de la température de consigne, le processus de condensation se poursuit dans la couche induisant une augmentation de la viscosité du matériau. Le développement du réseau tridimensionnel induit une augmentation de la température de transition vitreuse [Stauffer, 1992 / Lairez 1992]. Puis, à partir d'une température et d'un temps dépendants de la nature du matériau, il y a percolation. Cela signifie que la T_g redevient supérieure à la température de l'échantillon et ce, de manière irréversible. La couche de silice, devenue solide, est dite dans un état vitreux. Elle est définie par son module élastique [Letailleur, 2012]. Pour un embossage de qualité, il faut donc que l'échantillon se trouve dans l'état où se trouve le triangle 1 avant qu'il ne soit démoulé.

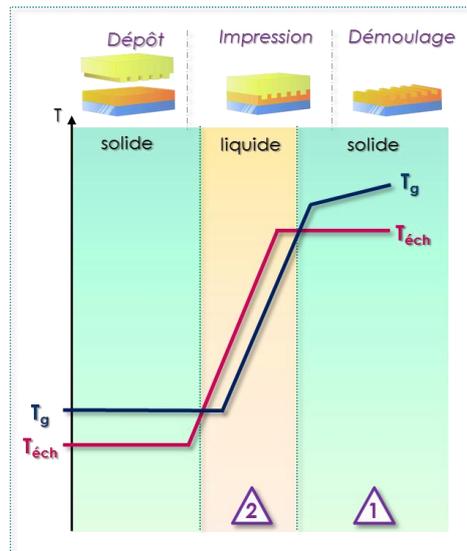


Figure 7.2. Représentation schématique de l'évolution de l'état de la couche sol-gel lors d'un traitement thermique : évolution de la température de l'échantillon (en rose) et de la température de transition vitreuse de la couche (en bleu foncé).

7.1.1.2. Embossage sur DBR et observations

Le procédé développé dans le paragraphe précédent est réalisé à l'identique sur des miroirs de Bragg. Cependant, la relaxation de la structure lors du retrait du moule est observée immédiatement ou quelques minutes après le démoulage. A l'œil nu, cela se voit très bien car le caractère diffractif du réseau disparaît progressivement (lorsque les motifs diffractent dans le visible). Les images par microscopie optiques de la Figure 7.3 d'une surface texturée sur DBR (zone plus foncée) illustrent la disparition des motifs.

Cette relaxation signifie que le seuil de percolation n'est pas atteint. La couche est encore liquide (situation correspondant à l'encadré n°2 dans la Figure 7.2) [Teisseire, 2011 / Leveder, 2008]. Cela laisse supposer un retard à la vitrification irréversible³⁵.

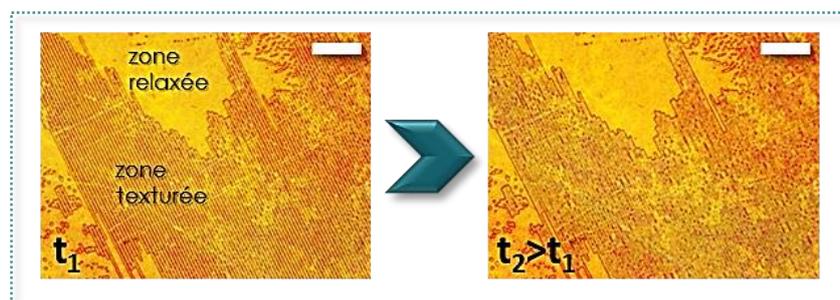


Figure 7.3. Image par microscopie d'une surface partiellement texturée d'une couche de silice sur un DBR de 5 couches immédiatement après retrait du moule (à gauche en t_1). Après quelques minutes (à droite, t_2), on observe une disparition des lignes. La barre d'échelle correspond à $10\mu\text{m}$ pour les deux images.

7.1.2. Etude de la relaxation des motifs

³⁵ Il y a vitrification irréversible lors du passage du seuil de percolation de la couche sol-gel

Comme nous l'avons constaté dans le paragraphe précédent, la relaxation des motifs provient très certainement d'un retard potentiel de la percolation des couches sur DBRs par rapport à celle sur un substrat nu. Elle peut venir également d'une impossibilité de passer le seuil de vitrification irréversible à cette température et dans un temps raisonnablement court. Nous cherchons à comprendre ce changement dans l'évolution de rhéologie d'une couche mince de silice hybride d'abord d'un point de vue global par microscopie optique mais aussi l'évolution locale des liaisons formées par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'objectif est de faire le lien entre les deux.

7.1.2.1. Etude par microscopie optique

Nous étudions le temps de vitrification d'une couche de silice fraîchement déposée sur différents échantillons :

- un substrat de verre
- un miroir de Bragg de 4 couches c'est-à-dire finissant par une couche poreuse de silice
- un miroir de Bragg de 5 couches finissant donc par une couche de TiO₂.

Afin que les résultats soient comparables, le sol de silice est le même avec un temps de mûrissement identique. Après dépôt par spin-coating, les échantillons sont déposés sur une plaque chauffante à 70°C sous un microscope optique avec un grossissement par 10. A des temps donnés, une rayure est effectuée à la surface avec une punaise, afin de ne rayer que les couches et non le substrat. La morphologie de la rayure renseigne ainsi des modifications rhéologiques de la couche et par là même de l'avancée de la réticulation [Letailleur, 2012]. Les images par microscopie optique de la Figure 7.4 montrent l'état de ces rayures pour les différents échantillons.

Sur la référence (Figure 7.4.a), nous observons après 3 minutes de traitement thermique à 80°C, que les flancs de la rayure sont parallèles et lisse. Cela témoigne de l'état liquide du matériau. L'image effectuée après 9 minutes de traitement montre une nouvelle rayure dont les bords sont constitués de bourrelets et d'instabilités. Le matériau est toujours dans un état liquide mais la viscosité a augmenté. La rayure ne cicatrise plus ce qui signifie qu'une première transition liquide-visqueux a eu lieu. La deuxième transition, celle du passage de fluide visqueux à un solide, se produit entre 9 et 13 minutes. En effet, l'image après 13 minutes de traitement montre une rayure sans bourrelet avec des bords en « dents de scie » et des amas de couche délaminiée. A ce moment-là, la couche de silice sur le substrat de verre est suffisamment réticulée pour passer le point de vitrification irréversible.

Les mêmes opérations sont effectuées sur les DBRs de 4 et 5 couches (Figure 7.4.b et c). Nous constatons qu'après un quart d'heure à 80°C, la couche de silice est toujours liquide alors qu'elle est solide sur l'échantillon de référence. La vitrification est manifestement plus longue sur DBR que sur substrat de verre nu.

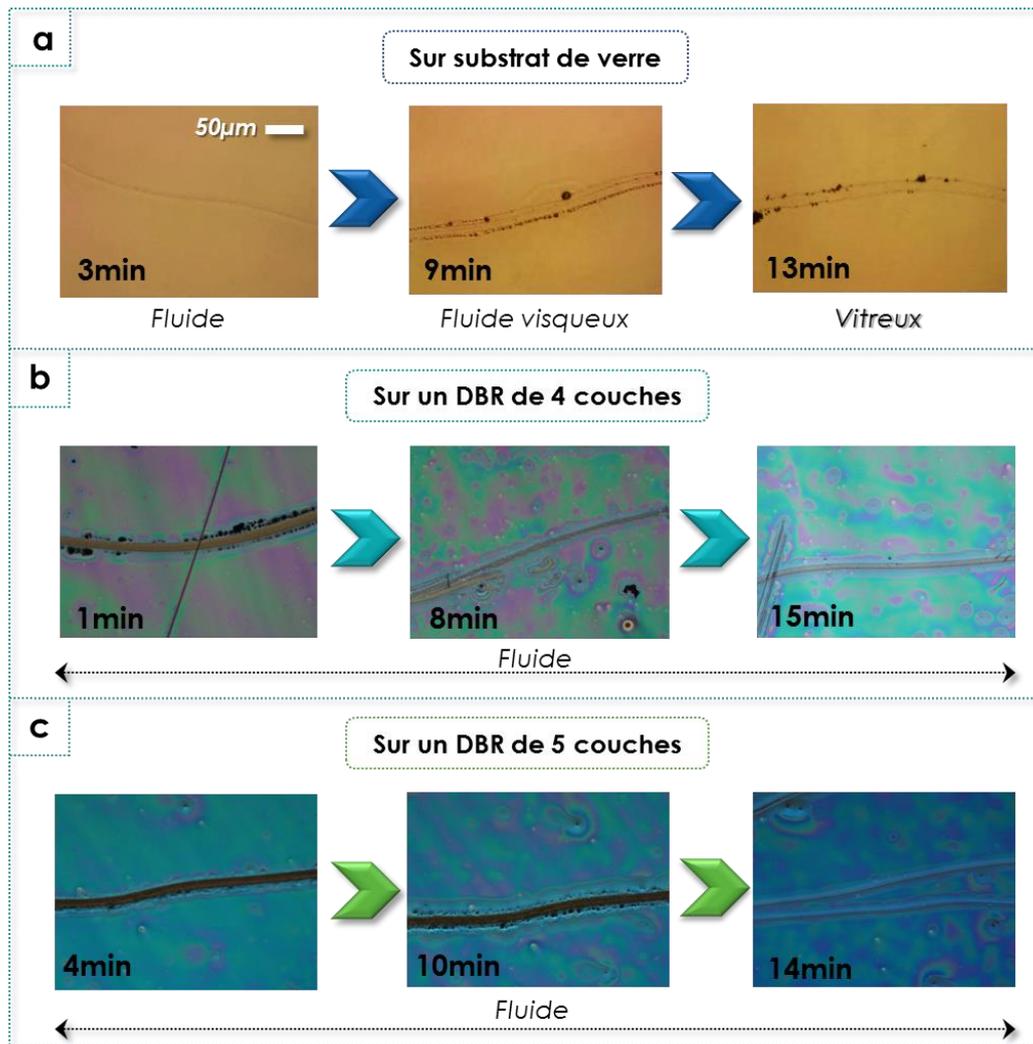
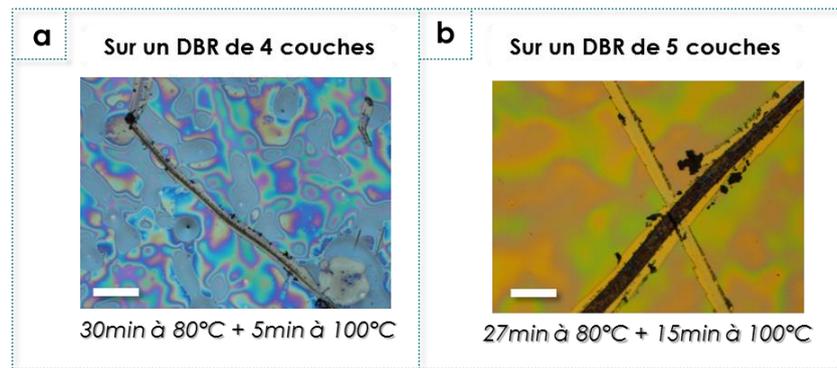


Figure 7.4. Images par microscopie optique de la surface d'une couche de silice lors de sa condensation sur une plaque chauffante portée à 70°C. La couche sol-gel est déposée sur un substrat de verre (référence, en a.), sur un DBR de 4 couches (en b.) ou de 5 couches (en c.). Les différentes images pour chaque échantillon représentent l'évolution de la condensation en fonction du temps (passage d'un liquide à un solide). Les bordures des rayures nous renseignent sur l'état rhéologique de la couche. La zone noircie au centre de la rayure de certains clichés indique que la pointe a également rayé le miroir de Bragg. Grossissement x10 et toutes les images sont à la même échelle indiquée dans la première en haut à gauche.

Cette expérience reproduite plusieurs fois, montre systématiquement qu'il y a un retard à la percolation lorsque la couche de silice est déposée sur un miroir de Bragg. Néanmoins, lorsque la température est augmentée à 100°C, la couche vitrifie après quelques minutes pour l'échantillon avec 4 couches et un peu plus pour celui avec 5 couches. Cela nous permet d'établir d'une part qu'une augmentation de la température et/ou du temps de traitement thermique suffit pour embosser sur des DBRs. D'autre part, il semble y avoir une différence de temps de percolation entre un DBR 4 couches et un de 5 couches.



7.1.2.2. Etude FTIR

La structure chimique du film et plus particulièrement l'évolution des liaisons formées lors de la condensation, peuvent être étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La méthode d'analyse appliquée aux DBRs s'appuie sur celle effectuée par A. Letailleur [Letailleur, 2012]. Il a mesuré l'absorbance entre 1400 et 800nm d'une couche mince de silice sur silicium – substrat transparent au rayonnement infrarouge – au cours de sa condensation lors d'un traitement thermique. La Figure 7.6.a montre les résultats qu'il a obtenus pour un échantillon recuit à 105°C. On peut en effet distinguer dans la figure, trois massifs caractéristiques d'une couche de silice :

- autour de 1270 cm^{-1} : il correspond à la liaison Si-CH_3 et doit rester constant lors de la condensation (utile pour la normalisation des spectres). Cette liaison est rompue si un recuit est effectué à une température supérieure à 400°C .
- Deux pics jumelés à 1040cm^{-1} et 1140cm^{-1} : ce massif est attribué à l'évolution des liaisons Si-O-Si . Le premier pic témoigne de l'évolution des liaisons Si-O-Si étendues qui augmentent au cours de la condensation du fait de la formation d'un réseau tridimensionnel de silice (vibrations symétriques, Figure 7.6.b). Le deuxième pic correspond aux liaisons Si-O-Si cages. Ces espèces cages sont des petites structures en cycle contraint (Figure 7.6.b) dans lesquelles les vibrations sont antisymétriques.
- 930cm^{-1} : ce pic correspond aux liaisons Si-OH qui diminue au cours du traitement thermique en raison des réactions de condensation.

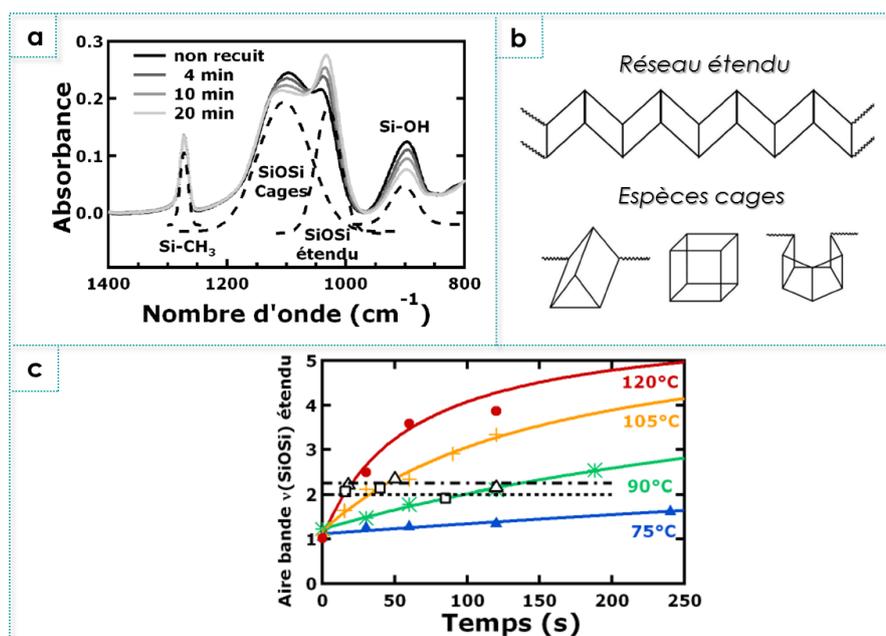


Figure 7.6.a. Spectres d'absorbance réalisés par spectroscopie FTIR pour une couche de silice sur silicium à différents temps de condensation lors d'un traitement thermique à 105°C. b. Représentation de la morphologie des structures relatives aux liaisons « Si-O-Si étendus » (en haut) ou « Si-O-Si cages » en bas. c. Evolution de l'aire du pic Si-O-Si étendu en fonction du temps de condensation pour différentes température de recuit. Les symboles ouverts et lignes horizontales indiquent les transitions fluide-visqueux (pointillés) et visqueux-vitreux (tirets-pointillés) obtenues grâce au test de rayure [Letailleur, 2012].

L'augmentation de la température de traitement thermique induit une accélération de la cinétique de formation du réseau tridimensionnel comme le montre la Figure 7.6.c représentant l'intensité de l'aire de la bande d'absorption « Si-O-Si étendu » en fonction du temps pour différentes températures de recuit. Par ailleurs, en rapportant sur la figure les transitions fluide-visqueux (droite en pointillés) et visqueux-vitreux (droite en tirets-pointillés) observées à des temps caractéristiques lors de l'analyse par microscopie optique, il a été mis en évidence un seuil de condensation au-delà duquel la couche est solide. Ce seuil est indépendant de la température et confirme le lien entre les propriétés rhéologiques d'une couche et les structures chimiques la constituant.

Ainsi, nous reproduisons l'expérience à l'identique à la différence du sol de silice MTES dont les ratio [eau]/[précurseur] ont changé. Les seuils de percolation ne pourront donc pas être comparés. Une couche mince du sol est déposée sur un substrat de silicium (référence) ainsi que sur un DBR de 7 couches réfléchissant autour de 620nm et préparé sur le même type de substrat. Les mesures ayant été faites avec le même sol, elles ne sont pas réalisées en même temps. Le sol est déposé sur l'échantillon avec DBR à une heure de mûrissement de plus que pour la référence. Cela entraînera des différences d'intensité des pics comme l'a montré Letailleur et al., mais n'est pas un obstacle à l'étude relative de l'évolution [Letailleur, 2012].

L'absorbance de ces deux échantillons déposés sur une plaque à 100°C, est mesurée entre 800 et 1400nm au cours de la condensation de la couche. Pour comparer la condensation de la couche mince de silice sur DBR avec celle sur un substrat nu, nous retirons, lors du traitement de

données, le signal d'absorbance lié au substrat revêtu du DBR ou non. La Figure 7.7 représente l'évolution de l'absorbance du SiO_2 entre 1400 et 800cm^{-1} pour l'échantillon de référence (Figure 7.7.a) et celui avec DBR (Figure 7.7.b). On retrouve une évolution très similaire entre les deux figures qui est également cohérente avec celle issue de l'expérience modèle (Figure 7.6.a). Les pics identifiés à 1270 , 895cm^{-1} et ceux jumelées à 1095 et 1037cm^{-1} peuvent donc correspondre aux vibrations des liaisons Si-CH_3 , Si-OH et « Si-O-Si cages » et « étendu » respectivement. Les nombres d'ondes des pics ne varient que de plus ou moins 5 cm^{-1} d'un échantillon à un autre et d'un spectre à un autre.

Malgré la forte similitude, nous notons une retenue dans l'augmentation de l'intensité du pic « Si-O-Si étendu » et la diminution de celle du pic « Si-O-Si cages » dans le cas de l'échantillon avec DBR et par rapport à celui sur substrat nu. Cette retenue, surtout visible entre 10 et 30 minutes, implique une différence de condensation à l'état final. En effet, la Figure 7.7.c, sur laquelle sont tracées les absorbances à l'état initial de condensation et après 40 minutes pour les deux échantillons, montre peu de différences d'allure à 0 minute mais un ratio d'intensité entre les pics « Si-O-Si étendu » et « Si-O-Si cages » très différents pour l'échantillon avec DBR et celui sans.

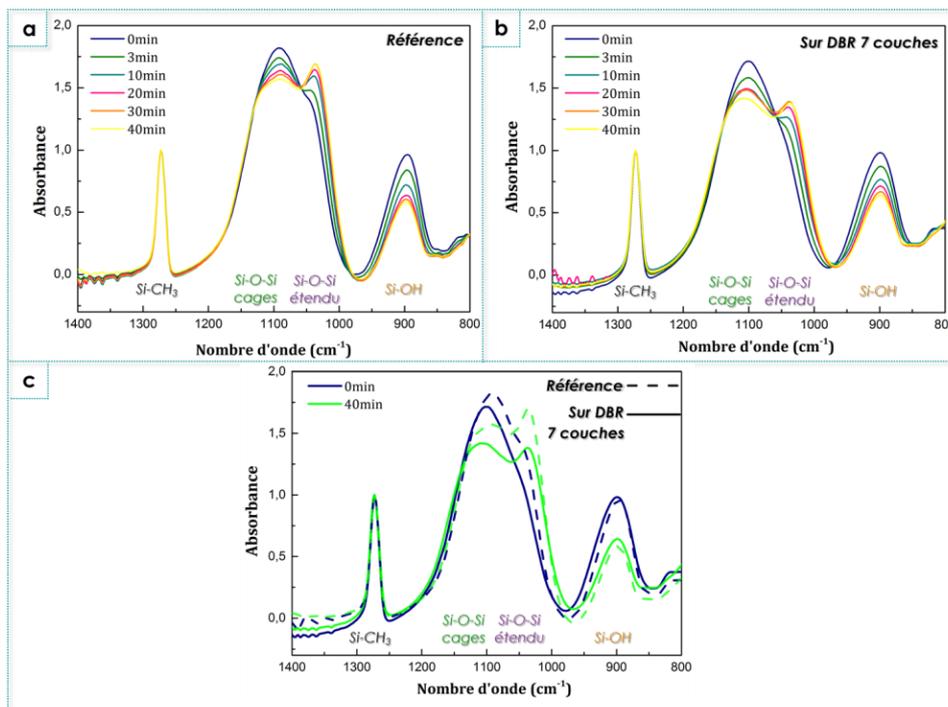


Figure 7.7. Spectres d'absorbance réalisés par spectroscopie FTIR pour une couche de silice sur silicium (a.) ou sur DBR & silicium (b.) à différents temps de condensation (de 0 à 40 minutes) lors d'un traitement thermique à 100°C . Chaque spectre est normalisé par rapport au pic de la liaison Si-CH_3 qui ne doit pas varier au cours de la condensation. c. Absorbance à 0 (bleu) et 40 minutes (vert) de condensation pour l'échantillon avec DBR (traits pleins) et celui de référence (pointillés).

Pour une étude plus fine, comme les pics ont une forme gaussienne, nous comparons l'évolution de la formation des structures étendues, cages et des liaisons Si-OH en étudiant l'évolution de l'intensité de chacun des pics d'absorbance pour les deux échantillons (voir la Figure 7.8). Nous étudions en particulier dans l'évolution des intensités des pics « Si-O-Si étendu » dans la Figure 7.8.a. Celle-ci est croissante et similaire pour les deux échantillons mais les valeurs sont différentes. Cela signifie que dans chacun d'entre eux, au cours de la condensation, il se forme des chaînes étendues mais que leur nombre, dès le début du traitement thermique, n'est pas le même. Pour établir plus clairement la différence entre la condensation sur l'échantillon de référence et sur celui du DBR, nous étudions dans la Figure 7.8.b le rapport d'intensité de ces pics en fonction du temps et pour différents types de liaisons (chaînes étendues en cercles violets, espèces cages en carrés verts et liaison Si-OH en étoiles orange). Le rapport calculé est l'intensité d'un pic d'absorbance d'une liaison à un temps donné pour la référence, avec l'intensité de celle pour l'échantillon avec DBR. Lorsque ce rapport est proche de 1, le comportement des échantillons est le même au cours de la condensation. Lorsqu'il est plus petit et diminue, cela signifie que les espèces sont plus nombreuses dans l'échantillon avec DBR et que la différence avec la référence est importante. A l'inverse, lorsqu'il est plus grand que 1, cela signifie que la présence de ces liaisons est plus importante dans l'échantillon de référence.

En regardant de plus près la courbe nous constatons qu'il y a une quantité plus importante de liaisons Si-OH dans l'échantillon avec DBR et que la différence avec la référence augmente au cours du temps. Au contraire, il y a plus d'espèces cages et encore plus de chaînes étendues (Si-O-Si étendus) dans l'échantillon de référence. Nous déduisons de ces résultats que la couche de silice suit un processus réactif plus lent que dans le cas de la référence. Cela conduit à une proportion plus importante de liaison Si-OH et plus faible de chaînes étendues. Ces écarts peuvent venir de la différence de mûrissement du sol. Néanmoins, l'évolution des proportions des liaisons au cours du temps quelles que soient leur types, est différente entre les deux échantillons car les rapports d'intensité ne tendent pas vers 1 après 40 minutes. Cela signifie que la cinétique de condensation dans les deux échantillons est différente. Notons que le point à l'état initial pour l'intensité de l'absorbance des liaisons Si-O-Si avec le DBR est très différent, cela peut provenir d'une erreur de mesure.

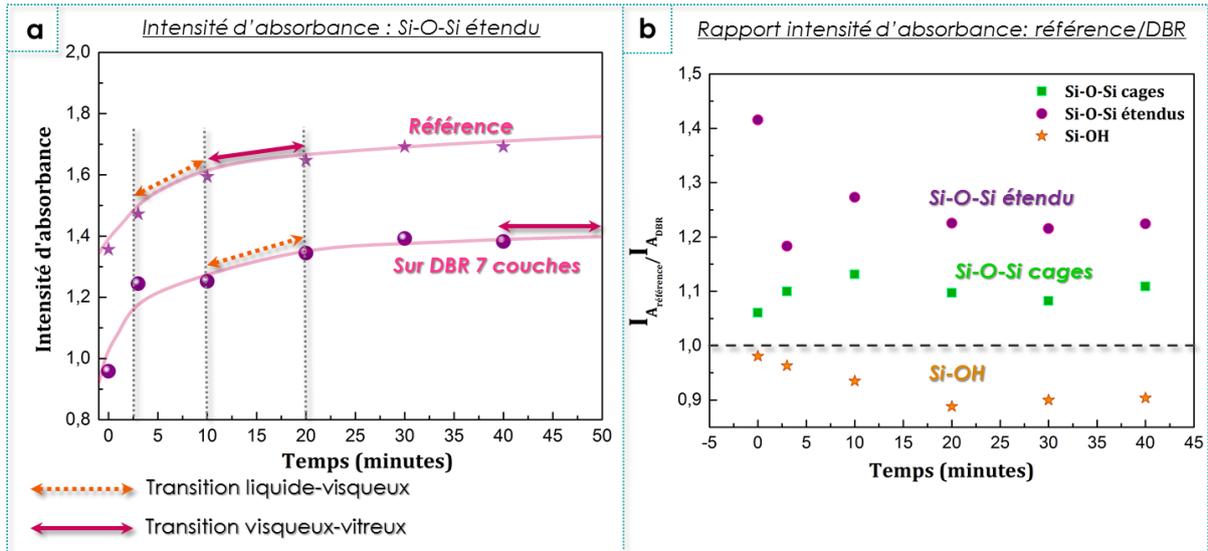


Figure 7.8. a. Evolution de l'intensité des pics en fonction du temps de condensation d'une couche de silice sur un substrat de silicium nu (échantillon de référence – étoiles) et un revêtu d'un DBR de 7 couches (sphères). Les flèches en pointillés indiquent la période au cours de laquelle a lieu la transition liquide visqueux. La flèche rose indique pour chaque échantillon, la période au cours de laquelle a lieu la transition visqueux-vitreux. Ces périodes ont été obtenues grâce à l'analyse des images de microscopie optique (Tableau 7-1). b. Evolution du rapport de l'intensité de l'absorbance d'un échantillon de référence avec un échantillon, avec DBR en fonction du temps. Ce rapport est donné pour différents types de liaisons : Si-O-Si étendu en cercles violets, Si-O-Si cages en carrés verts, Si-OH en étoiles oranges.

Afin de vérifier l'état rhéologique de la couche de silice étudiée par FTIR, nous reproduisons la même expérience que celle décrite dans la partie 7.1.2.1, page 142 sur l'échantillon de référence et celui avec le DBR de 7 couches. Les images obtenues par microscopie optique sont données dans le Tableau 7-1. L'évolution de l'état des bordures de rayures sur les images, permettent de mettre en évidence les périodes où ont eu lieu les transitions liquide-visqueux (flèche orange en pointillés) et visqueux-vitreux (flèche en rose) pour la référence et l'échantillon avec le DBR. Ces périodes sont reportées dans la Figure 7.8.a. Nous constatons que si la différence entre la référence et l'échantillon avec DBR n'est pas très importante pour la première transition (fluide-visqueux), elle l'est beaucoup plus pour la deuxième (visqueux-vitreux).

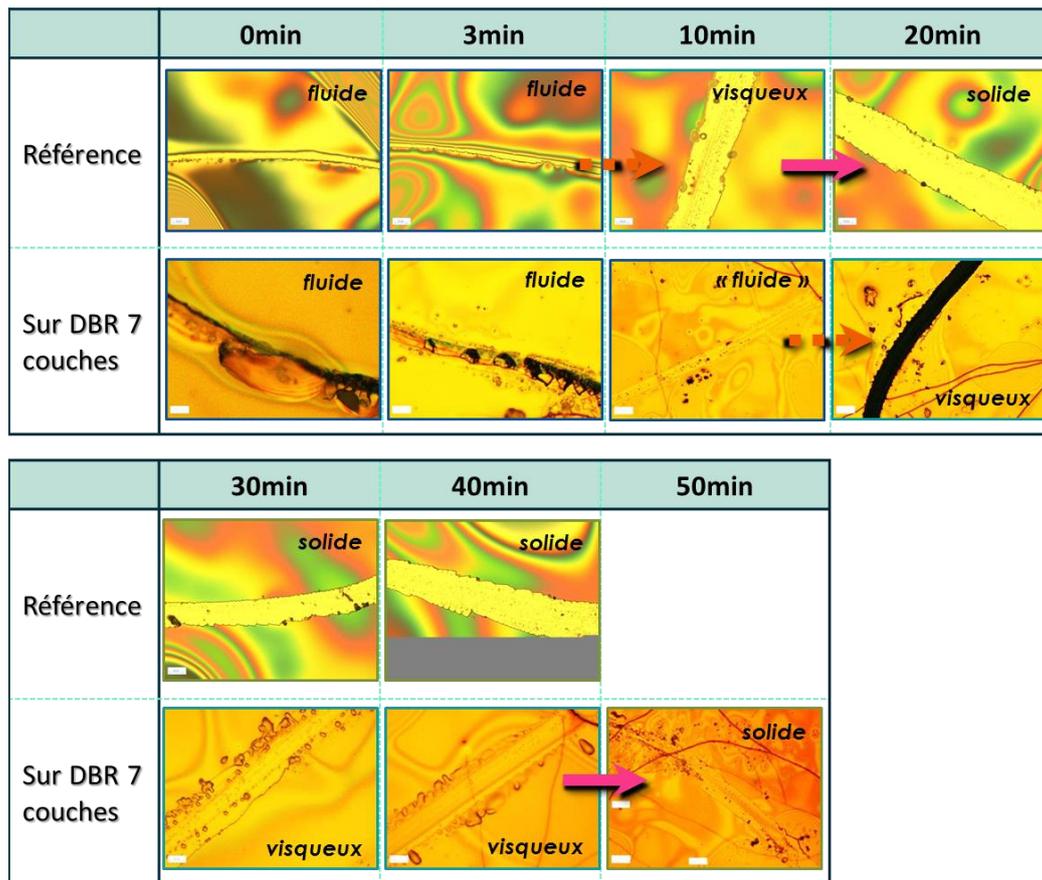


Tableau 7-1. Images par microscopie optique de la surface d'une couche de silice durant de sa condensation sur plaque à 100°C. Une rayure est effectuée à différents temps de condensation après chaque mesure FTIR (0 à 50 minutes) et sur chacun des échantillons : la référence constituée d'une couche de silice sur silicium amorphe et le DBR consistant en une couche de silice sur un DBR de 7 couches ($\lambda_B \approx 620\text{nm}$) lui-même sur silicium.

De ces analyses portant sur la rhéologie de la couche et sur sa composition chimique, nous mettons en évidence le retard à la percolation d'une couche de silice sol-gel sur un DBR par rapport à une couche identique sur un substrat nu. Il semble en particulier, que la cinétique de condensation soit plus lente dans le cas d'un échantillon avec le DBR. De plus, le temps entre les deux transitions est particulièrement important. Il est difficile d'établir d'autres conclusions en particulier sur l'origine de ce retard. Il peut être dû à la présence d'espèces ayant une influence sur la cinétique de condensation.

Le procédé d'embossage développé à SVI permet de texturer facilement des couches de silice sol-gel obtenues à partir de MTES. Un moule PDMS constitué du négatif des motifs de texturation souhaités, est étalé sur la couche fraîchement déposée. Une pression mécanique et un traitement thermique à 80°C permet, en moins de 45 minutes d'obtenir une structure durable. Néanmoins, ce procédé ne fonctionne pas systématiquement sur nos miroirs de Bragg et les motifs disparaissent après retrait du moule.

- Pour comprendre ce qu'il se passe lors de la condensation, nous étudions l'évolution de celle-ci dans une couche de silice d'une part en identifiant la rhéologie de la couche via l'étude de la morphologie d'une rayure au cours du traitement thermique. D'autre part, nous identifions les liaisons formées dans la couche par FTIR. Les résultats mettent en évidence un retard à la condensation d'une couche sur un DBR par rapport à une référence. Néanmoins, aucune certitude sur l'origine de ce retard n'a pu être faite.
- Afin de mieux comprendre les mécanismes complexes liés à la vitesse de condensation d'une couche en fonction de son environnement, des études complémentaires en température devraient être effectuées par FTIR pour calculer l'énergie d'activation de la vitrification d'une couche de silice sur DBR et d'une sur substrat nu [Letailleur, 2012]. Par ailleurs, des analyses de la surface du miroir de Bragg pourraient nous renseigner sur la présence d'éventuelles espèces pouvant avoir un effet sur la cinétique de condensation.
- L'étude de la condensation a permis d'établir un temps et une température à partir des quels il est possible d'obtenir une couche de silice solide sur un DBR. En adaptant le procédé, il est possible d'embosser des structures sur DBR. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

7.2. Embossage de structures aux paramètres géométriques variables

Nous ne pouvons pas texturer efficacement et de manière reproductible une couche de silice sur un DBR avec le procédé couramment employé à Saint-Gobain Recherche pour ce type de matériau (80°C, 30 minutes, 50N). En augmentant la température de 20°C et en doublant le temps d'embossage, soit en étant à 100°C pendant 60 minutes, nous sommes capables d'obtenir des cristaux photoniques sur des miroirs de Bragg sans qu'il y ait relaxation des motifs. Nous présentons dans les paragraphes suivants, les résultats obtenus pour différents types de structures.

7.2.1. Embossage de structures à rapport d'aspect < 1

Nous avons vu dans le chapitre 3, partie 3.2.4, que selon les caractéristiques du moule et les paramètres géométriques, il existe une valeur limite du rapport d'aspect³⁶ à partir de laquelle on constate un effondrement des motifs les uns sur les autres. Avec le PDMS standard (Sylgard 95)

³⁶ Pour rappel : le rapport d'aspect est le rapport entre la hauteur des lignes et leur largeur

utilisé à Saint-Gobain Recherche et dont le module élastique vaut environ 20MPa, ce rapport d'aspect limite est autour de 1. Ainsi, les structures dont le rapport d'aspect est plus petit que un, ne devraient pas présenter de difficultés à être réalisées [Hui, 2002].

7.2.1.1. Aspect des structures des couches obtenues à différentes échelles

Deux structures sont réalisées avec un sol de silice sur des miroirs de Bragg de 7 couches déjà calcinés (et sur un substrat de verre nu pour l'une d'entre elles). Ces structures se différencient par les paramètres géométriques théoriques des moules PDMS donnés dans le tableau 7-2. A une période grande devant la longueur d'onde de la lumière tandis que celle de B est trois fois plus petite. Les rapports d'aspect des lignes sont de 0,5 et 0,68 pour A et B respectivement.

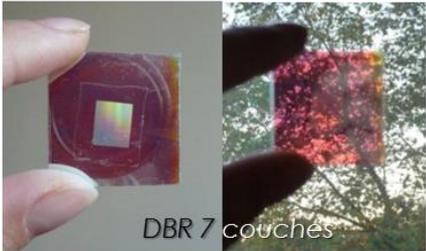
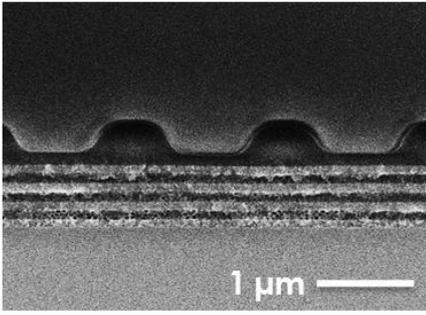
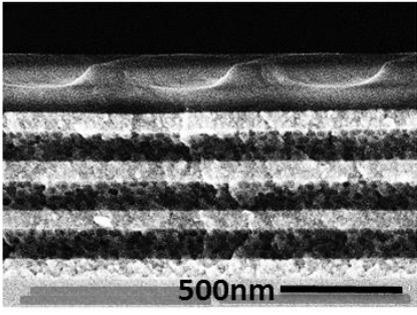
Structure A	Structure B
Période : 1500nm Hauteur : 375nm Largeur : 750nm	Période : 500nm Hauteur : 170nm Largeur : 250nm
 <p>DBR 7 couches</p>	 <p>DBR 7 couches Référence</p>
 <p>1 µm</p>	 <p>500nm</p>

Tableau 7-2. Résultats obtenus pour deux structures se différenciant par leurs paramètres géométriques énoncés dans la deuxième ligne. Ils correspondent aux valeurs théoriques des moules PDMS. Pour chaque structure sont présentées deux photos d'un échantillon (miroir de Bragg + zone texturée visible grâce à l'effet diffractif et pour la structure B, échantillon de référence) et une image d'une coupe obtenue par microscopie optique à balayage. Les miroirs utilisés ont 7 couches mais ont des propriétés optiques différentes : celui pour la structure A réfléchit autour de 500nm et celui pour C réfléchit autour de 600nm.

En reproduisant la méthode développée au laboratoire SVI mais avec une température de recuit de 100°C pendant 60 minutes, nous obtenons des structures diffractantes sur les DBRs de manière reproductible. Sur les photos de gauche de chaque colonne du tableau 7-2, nous pouvons voir une zone texturée homogène grâce à la diffraction en réflexion permise par le miroir. Par ailleurs, l'intensité et les couleurs de diffraction variant d'une structure à une autre à cause des

différences dans les paramètres géométriques, la prise de vue de chaque photo a été optimisée pour avoir une diffraction d'intensité maximale (voir la dépendance des angles de diffraction aux paramètres de la structure dans le chapitre 3).

De plus, pour la structure A, une photo prise en transmission ne dévoile pas de lumière transmise de manière diffuse puisque, même à l'œil nu, la netteté de l'image en arrière du miroir ne change pas entre la zone embossée (au centre) et la zone plane (aux bords). Cette caractéristique est intéressante pour des applications où la transparence partielle de l'empilement photonique est utile.

Les photos des échantillons avec la structure B se différencient par la présence d'un miroir de Bragg de 7 couches (à gauche) ou son absence (à droite). Les photos ont été prises de manière à avoir la zone structurée la plus visible possible. Une diffraction est observée uniquement pour l'échantillon avec le DBR. Dans le cas de référence à droite, la zone embossée se distingue à peine. Cela nous renseigne sur le rôle important du miroir de Bragg dans l'intensification du signal diffracté.

Les images des coupes des échantillons, obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), montrent, pour chaque structure, des lignes dont la forme semble homogène à l'échelle microscopique. Par ailleurs, la qualité du miroir témoigne du caractère non destructif de la technique d'embossage. Une autre caractéristique de ces échantillons est que les structures sont « arrondies » et non en angle comme le montrent souvent les schémas. Cela vient de la fabrication du moule. En effet, le silicone polymérise dans les cavités du moule maître en adoptant une courbure (et non des angles droits) dont le rayon dépend de la tension de surface du matériau divisé par son module élastique [Hui, 2002].

Bien que les échelles soient différentes, les images MEB rendent compte des différences de paramètres géométriques entre les échantillons. Des mesures des paramètres à partir des analyses par MEB, permettent de vérifier si la réplification du moule a bien fonctionné. Les mesures sont données dans le Tableau 7-3 et confirmées avec une caractérisation au microscope à force atomique (AFM). Les incertitudes sont de l'ordre de quelques nanomètres pour les mesures AFM et d'environ 10% pour les mesures au MEB.

Echantillon	Structure A			Structure B		
	Moule (théorique)	MEB	AFM	Moule (théorique)	MEB	AFM
Période	1500nm	1550nm	1600nm	500nm	556nm	620nm
Hauteur	375nm	360nm	350nm	170nm	145nm	140nm
Largeur (mi-hauteur)	750nm	755nm		250nm	270nm	390nm
Épaisseur résiduelle	-	160nm	-	-	100nm	-

Tableau 7-3. Mesures par MEB et AFM des paramètres géométriques obtenus après embossage sur une couche de silice déposée sur un miroir de Bragg de 7 couches. La colonne de gauche indique pour chaque structure les paramètres géométriques du moule utilisé pour l'embossage.

Les caractérisations par MEB et AFM donnent des paramètres géométriques proches de ceux du moules mais avec des différences de 3 à 20%. Les valeurs mesurées pour les hauteurs sont plus faibles alors que les périodes et largeurs sont plus importantes que celles des moules.

Cela ne signifie pas forcément que la réplification n'est pas bonne. Les différences les plus importantes peuvent en partie s'expliquer par le fait que chacune des méthodes de caractérisation a leurs inconvénients impliquant des incertitudes de mesures non négligeables. D'une part, les petites structures avec des matériaux diélectriques sont délicates à observer au MEB en raison d'un important phénomène de charge et de la sensibilité du matériau au faisceau d'électrons. Il est difficile d'obtenir une image nette sans abîmer l'échantillon. D'autre part, dans les petites structures, la pointe de l'AFM peut ne pas aller au fond de la structure ce qui explique la largeur à mi-hauteur plus importante que pour les mesures au MEB et les hauteurs plus faibles.

Malgré les incertitudes de mesures, certaines d'entre elles ne font pas de doute sur la valeur des paramètres géométriques réels. Par exemple, avec la structure B, la hauteur moyenne obtenue est de 140nm contre 170nm attendu. Néanmoins, comme la largeur mesurée au MEB est légèrement plus importante, la différence de hauteur peut également venir de la déformation du moule PDMS lors de l'impression.

7.2.1.2. Propriétés optiques

Nous mesurons les propriétés de réflexion totale et diffuse pour un échantillon constitué d'un miroir de 8 couches et d'une couche de silice embossée avec la structure A. La méthode de mesure est détaillée dans l'annexe B.4.2. Nous pouvons assimiler ici la lumière diffuse à de la lumière diffractée lorsqu'elle vient de la texture et non pas d'inhomogénéités sur une surface plane. Nous comparons les résultats de ces mesures dans la Figure 7.9 faites en incidence normale au lambda 900 avec celles d'un même échantillon plan. Un échantillon de référence constitué d'une couche de silice texturée ou non sur du verre est également utilisé pour mettre en évidence l'influence du miroir de Bragg dans le système.

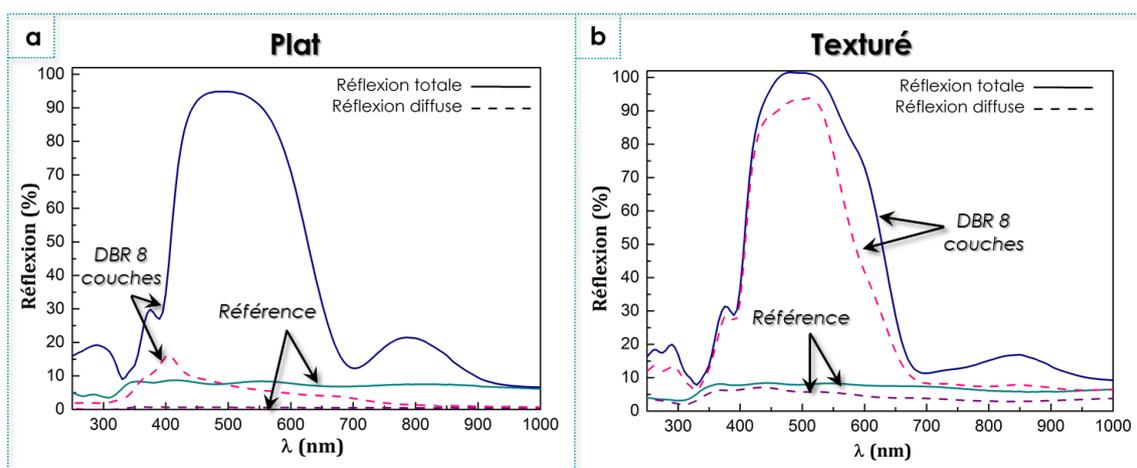


Figure 7.9. Réflexion totale et diffuse en fonction de la longueur d'onde pour deux échantillons (référence et avec DBR) étant soit plans (a.) soit texturés (b.) avec la structure A. L'échantillon de référence est une couche de silice sur du verre texturée ou non. L'autre échantillon est un DBR 8 couches sur du verre revêtu d'une couche de silice texturée ou non.

Lorsque la couche de silice est plane (Figure 7.9.a), la réflexion totale allant jusqu'à 95% est majoritairement faite de réflexion spéculaire et non diffuse. Au contraire, lorsque la couche de silice est texturée (Figure 7.9.b), la réflexion diffuse, autrement dit diffractée, devient très importante (courbe rose en pointillés). Bien que l'on constate une transformation de la réflexion spéculaire en diffuse, la mesure n'est pas exacte puisque la réflexion totale dépasse 100%. Cela est indépendant du substrat et vient de la méthode de mesure avec la sphère intégrante. En effet, celle-ci n'est pas adaptée à un échantillon diffractant car le détecteur, placé au fond de la sphère, mesure une luminosité et non pas des rayons directs. Or, avec la diffraction, il est possible qu'un rayon diffracté frappe directement le détecteur induisant une surestimation de la mesure.

Si la diffraction est due à la structure A, l'intensité diffractée est principalement due au miroir de Bragg. En effet, une structure diffractante sur un substrat de verre diffracte moins de 10% de la lumière réfléchie à une longueur d'onde donnée. Pour l'échantillon avec un DBR de 8 couches, la grande majorité de la lumière réfléchie par le miroir est diffractée. Cela confirme la diffraction intense observée sur les photos des échantillons.

7.2.2. Embossage de structures à rapport d'aspect proche ou égal à 1

7.2.2.1. Aspect des structures des couches obtenues à différentes échelles

Dans cette partie nous exposons les résultats relatifs à l'embossage de structures dont le rapport d'aspect est proche ou égal à un. Deux structures sont étudiées : l'une, notée C présente une période plus grande que la longueur d'onde la lumière ($P=1500\text{nm}$) et un rapport d'aspect égal à un (hauteur et largeur de 750nm). L'autre, notée D structure est celle dont les paramètres sont les résultats de l'optimisation effectuée pour maximiser l'absorption dans une couche de silicium. Nous rappelons donc que ce cristal photonique optimal est constitué de lignes d'une période de 225nm , hautes de 90nm et larges de 100nm .

Le Tableau 7-4 présente, comme pour le paragraphe précédent, les paramètres géométriques théoriques des moules PDMS des structures C et D, les photos d'échantillons constitués d'un DBR de 7 couches et d'une couche de silice embossée, les images par MEB (incertitudes de 10% environ) d'une coupe de chaque échantillon et enfin, les profils de la surface en 3D réalisés par AFM (incertitudes de plus ou moins 5nm).

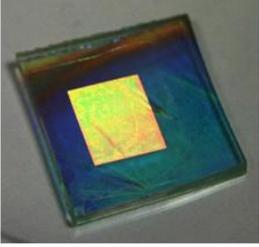
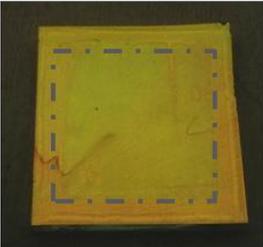
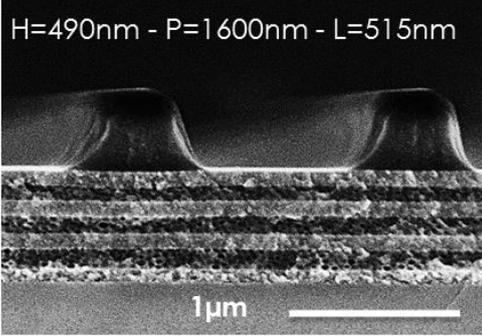
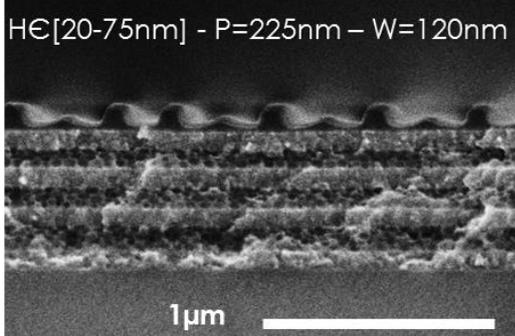
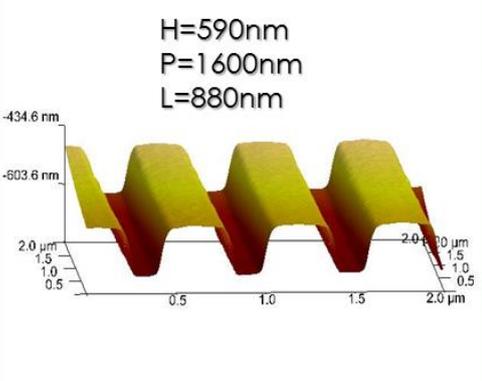
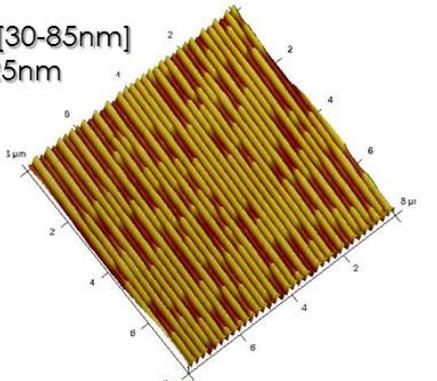
Structure C	Structure D
Période : 1500nm Hauteur : 750nm Largeur : 750nm	Période : 225nm Hauteur : 90nm Largeur : 100nm
	
H=490nm - P=1600nm - L=515nm 	H ∈ [20-75nm] - P=225nm - W=120nm 
H=590nm P=1600nm L=880nm 	H ∈ [30-85nm] P=225nm 

Tableau 7-4. Résultats obtenus pour deux structures se différenciant par leurs paramètres géométriques énoncés dans la deuxième ligne du tableau. Ils correspondent aux données théoriques des moules PDMS. Pour chaque structure sont présentées une photo d'un échantillon (miroir de Bragg + zone texturée visible grâce à l'effet diffractif pour C ou grâce au rectangle pour D) et une image d'une coupe obtenue par microscopie optique à balayage. Les miroirs utilisés ont 7 couches et réfléchissent autour de 600nm.

L'échantillon avec la structure C a, d'après la photo, une zone embossée homogène et fortement diffractante. La grande période permet d'avoir une diffraction en réflexion des longueurs d'onde du visible à des angles proches de la normale. L'intensité est très élevée grâce à la hauteur des lignes. L'image effectuée au MEB montre un réseau de lignes sans épaisseur résiduelle, sur un miroir dont l'aspect n'a pas été altéré par l'embossage. Le profil obtenu avec l'AFM est similaire. Néanmoins, l'analyse des paramètres géométriques au MEB nous donne une

hauteur de 490nm et une largeur de 515nm, ce qui est très loin des 750nm attendus. Cela est dû au manque de quantité de sol déposé sur la couche.

L'embossage de la structure D (optimale) sur un DBR n'a pas donné un réseau de lignes ayant le même aspect que celui du moule-maitre de silicium. En effet, la période étant trop petite pour observer de la diffraction à l'échelle macroscopique (photo), ce sont les analyses MEB et AFM qui nous renseignent sur l'état de la structure (Figure 7.10). Sur le cliché MEB, les lignes n'ont pas une hauteur homogène. De même, l'image obtenue par AFM illustre un réseau de lignes avec des zones plus foncées correspondant à des lignes d'une hauteur d'environ 35nm et des zones plus claires pour des lignes d'environ 85nm. Après une analyse statistique de la hauteur des lignes sur plusieurs zones de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, seulement 30% de la surface est au-dessus de 45nm contre environ 50% espéré. Malgré plusieurs tentatives sur substrats nus et sur d'autres DBR, nous obtenons systématiquement ce type de structure.

Etant donné la petite taille caractéristique du réseau et compte-tenu du rapport d'aspect égal à 0,9, nous analysons le moule PDMS pour connaître l'origine de ce motif.

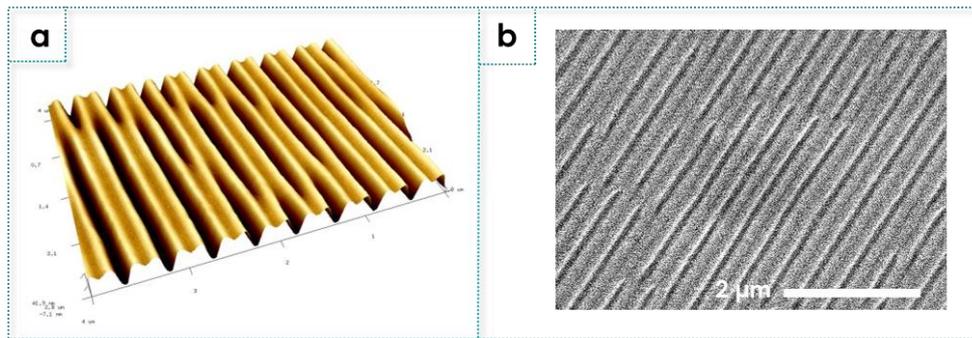


Figure 7.10. a. Image 3D de la surface d'un moule PDMS de la structure D. b. Image MEB de la surface du même moule.

D'après les analyses du moule D, on retrouve le négatif de la structure observée dans le Tableau 7-4. Le problème vient donc du moule. Les deux méthodes d'analyse nous permettent d'arriver à la conclusion qu'il y a effectivement effondrement partiel des lignes les unes sur les autres. Pourtant, le rapport d'aspect est d'environ 0,9 et d'après le modèle établi par Hui et al., il ne devrait pas y avoir d'effondrement de la structure (voir Chapitre 3, partie 3.2.4) [Hui, 2002]. Par ailleurs, nous n'observons pas ce phénomène avec la structure C dont le rapport d'aspect est plus élevé que pour la D. Une hypothèse serait qu'étant à une très faible période en comparaison avec la structure C, soit à la même échelle que les chaînes de polymères, le module élastique du PDMS en « haut » des lignes soit différent de celui dans la masse. Plus précisément, le confinement des composés réactifs dans les lignes, implique une polymérisation différente de celle se produisant dans le volume. Le module élastique serait donc plus faible et d'après le modèle de Hui et al. (équation 3.3), la limite d'effondrement latéral pourrait être dépassée pour la géométrie considérée.

7.2.2.2. Obtention d'une structure optimale sur DBR avec un moule de PDMS feuilleté

Afin de contourner le problème de lignes collées les unes aux autres, nous réalisons un moule de PDMS feuilleté dont le module élastique de la partie épousant les motifs du master, est plus élevé (200MPa au lieu des 20MPa du PDMS standard). Ce moule est dit feuilleté car il contient une couche de PDMS dur revêtu de PDMS standard pour faciliter sa manipulation. Le procédé a été développé par Schmid et al. et les détails de préparation sont donnés dans l'annexe B.3.1 [Schmid, 2000].

Nous vérifions la qualité du moule obtenu par AFM (Figure 7.11) et constatons qu'il n'y a plus d'effondrement latéral des lignes les unes sur les autres. En balayant très lentement la pointe sur la surface nous mesurons des paramètres géométriques correspondent à ceux du moule maître de silicium fabriqué par lithographie.

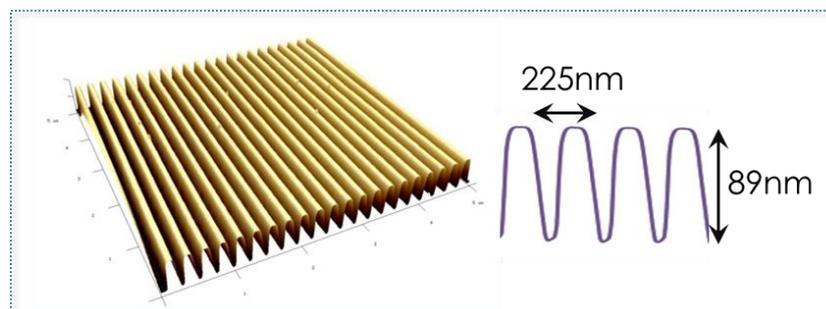


Figure 7.11. Carte AFM en 3D de la surface du moule de PDMS feuilleté. Les paramètres mesurés sont indiqués à droite.

Une couche de silice déposée sur un miroir de Bragg de 7 couches est embossée avec ce moule et selon le même procédé que précédemment. La figure 7.12.a obtenue avec l'AFM, montre l'aspect en trois dimensions de la surface de la structure à l'échelle microscopique. L'allure des lignes est équivalente à celle du moule ou du moule-maître. Nous mesurons une hauteur des lignes de 89nm, une période de 225nm et une largeur à mi-hauteur de 200nm. Cette dernière mesure, 2 fois plus grande que celle attendue, vient de la pointe avec laquelle il est difficile d'aller au fond de la structure sans avoir trop de bruits.

L'image MEB dans la Figure 7.12.b, confirme la qualité de l'embossage et de la tenue du miroir de Bragg. Il y a par ailleurs, moins de déformation du moule PDMS du fait de son module élastique élevé.

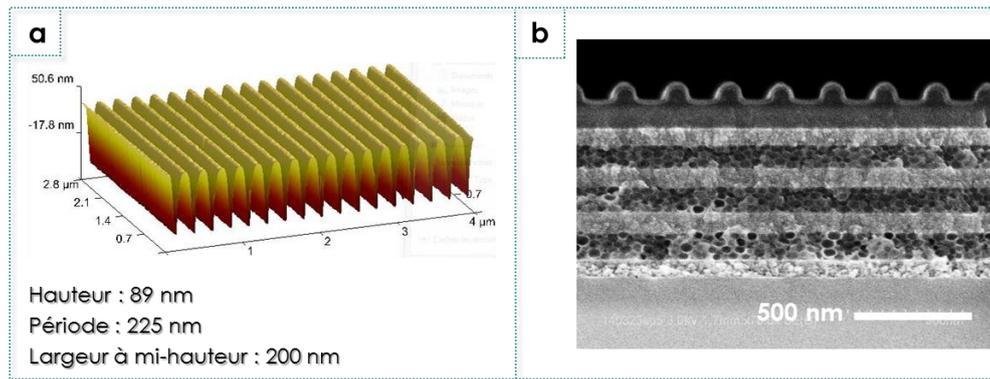


Figure 7.12. a. Carte 3D effectuée par AFM de la surface d'une couche de silice embossée avec la structure D sur un miroir de Bragg de 7 couches réfléchissant autour de 600nm. b. Image MEB d'une coupe du même échantillon.

Conclusion du chapitre 7.

- Des structures par nanoimpression de couches de silice sol-gel sont obtenues sur des miroirs de Bragg avec une mise sous pression mécanique pendant 60 minutes et un recuit de 100°C. Le procédé a été adapté à celui couramment employé pour ce type de matériau à SVI. En effet, les motifs obtenus avec le procédé classique, disparaissent lors du retrait du moule sur un échantillon avec un DBR. Nous avons mis en évidence un retard de la condensation causée par le miroir mais n'avons que des hypothèses concernant les origines de ce retard. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre l'impact du miroir sur la condensation de la silice.
- A travers les images MEB et AFM nous montrons que des cristaux photoniques, constitués de lignes et ayant des paramètres géométriques très différents, sont obtenus sur des miroirs de Bragg de 7 couches. L'embossage avec pression mécanique n'altère pas le miroir qui permet d'intensifier l'effet diffractif opéré par le 1D CP. Avec cette structure, la lumière auparavant réfléchi de manière spéculaire, devient majoritairement réfléchi de manière diffractée.
- Un cristal photonique, avec les paramètres géométriques optimaux (structure D) obtenus par simulation dans le chapitre 6 pour maximiser l'absorption dans une couche photoactive, a été fabriqué avec succès sur un miroir de Bragg en employant un moule de PDMS feuilleté. Les paramètres étant très petits et le rapport d'aspect proche de un, le module du PDMS en « haut » des lignes est probablement plus faible que dans le volume. Cela conduit à l'effondrement latéral des lignes les unes sur les autres dans le cas d'un moule de PDMS standard. Le PDMS feuilleté permet d'avoir un module plus important et assure un embossage de qualité.

Chapitre 8. Fabrication et caractérisation d'un système photoactif optimal complet

Nous avons exposé dans la partie II un procédé simple pour l'élaboration de miroirs de Bragg très réfléchissants permettant d'augmenter l'absorption d'une couche mince de silicium amorphe. Dans les deux chapitres précédents, nous montrons qu'il est possible de fabriquer par nanoimpression de couches sol-gel, des motifs nanométriques sur ces miroirs de Bragg. Nous obtenons en particulier, à l'aide d'un moule de PDMS feuilleté, des surfaces texturées de lignes dont les paramètres géométriques ont été calculés grâce à une optimisation numérique pour maximiser l'absorption d'une couche de silicium amorphe.

Dans ce chapitre, nous élaborons le système photoactif complet et optimal constitué de structures de piégeage optique préparées par voie liquide. Plus précisément, ce système est composé :

- d'un miroir de Bragg de 5 couches réfléchissant autour de 650nm et déposé sur du verre. Il correspond à un empilement de couches de TiO_2 dense et de silice macroporeuse (50%). Un DBR de 5 couches a été sélectionné devant le 7 couches car cela semble un bon compromis, entre la limitation du nombre d'étapes et l'impact sur l'absorption.
- d'un cristal photonique de silice dense à une dimension, c'est-à-dire constitué de lignes avec une période de 225nm, hautes de 90nm et larges de 100nm.
- d'une couche de 100nm de silicium amorphe déposée par PECVD de manière conforme sur le 1D CP.

Nous mesurons les propriétés d'absorption de cet empilement et nous les comparons dans un premier temps, aux systèmes n'ayant aucune structure de piégeage optique ou une des deux. Dans un deuxième temps, nous confrontons ses propriétés à un système où le DBR est remplacé par un miroir métallique. Afin de mettre en évidence l'intérêt de l'optimisation du cristal photonique, nous comparons notre système optimal à d'autres se différenciant par les paramètres géométriques du cristal photonique.

8.1. Etude de systèmes photoactifs avec différentes structures photoniques

Dans ce paragraphe nous étudions l'aspect macroscopique et microscopique des échantillons obtenus, en particulier celui avec le système optimal complet.

Nous étudions également ses propriétés d'absorption par rapport à un système de référence et d'autres n'ayant qu'une partie des structures de piégeage optique. En parallèle, nous confrontons ces résultats à la simulation afin d'étudier la corrélation avec celle-ci mais également pour appuyer la compréhension de l'influence de chacune des structures photoniques.

8.1.1. Elaboration des échantillons avec différentes structures photoniques

Un échantillon optimal complet est élaboré sur un substrat de verre. Le procédé de fabrication du miroir de Bragg est exposé dans le chapitre 4, partie 4.1 ainsi que dans l'annexe B.2. La longueur d'onde de résonance du DBR de 5 couches obtenu, est à 620nm. Or, pour augmenter l'absorption des photons dans le rouge, le DBR doit réfléchir autour de 650nm avec un large domaine de réflexion à mi-hauteur (soit plus de 50% entre 550 et 750nm). La largeur du domaine de réflexion pour le DBR expérimental est de 270nm. Il réfléchit donc à plus de 50% dans la gamme qui nous intéresse.

Le procédé d'élaboration du cristal photonique est quant à lui, détaillé dans le chapitre 7, partie 7.2 et dans l'annexe B.3. La méthode de dépôt de la couche de silicium amorphe par PECVD est donnée dans le chapitre 5, partie 5.1. La croissance de la couche de silicium n'est pas contrôlée avec ce type de méthode de dépôt.

Pour la suite de l'étude dans ce paragraphe, nous nommons cet échantillon « DBR + D + α -Si:H ». Les données relatives aux couches qui le constituent sont dans le Tableau 8-1. D'autres systèmes, se différenciant par la nature des structures qui les composent, sont élaborés simultanément (même série pour le dépôt de silicium). Les caractéristiques de chacune des structures sont les mêmes que pour celles du système complet et sont exposée dans le Tableau 8-1.

Echantillon	α -Si:H 	DBR + α -Si:H 	D + α -Si:H 	DBR + D + α -Si:H 
α -Si:H	100nm			
Réseau	Non	Non	Période : 225nm Hauteur : 90nm Largeur : 100nm	
DBR	Non	5 couches $\lambda_0=620\text{nm}$	Non	5 couches $\lambda_0=620\text{nm}$

Tableau 8-1. Détails de composition des échantillons fabriqués. La première ligne du tableau correspond à la couche la plus proche de la surface (α -Si:H) et la dernière, à l'empilement en contact avec le substrat.

Après la dernière étape de dépôt, les échantillons obtenus ont un bel aspect à l'échelle macroscopique comme en témoignent les photos du Tableau 8-2. La zone rouge-orangée à la surface, correspond à celle où il y a eu dépôt de silicium. Les variations de couleurs visibles près des bords (vert-jaune) pour certains des échantillons correspondent à des épaisseurs différentes de silicium à cause de la proximité des pinces permettant de maintenir l'échantillon dans la chambre de dépôt PECVD. On constate que pour le système optimal complet (DBR+D+a-Si:H), une zone carrée est plus sombre (dans le carré en blanc et en pointillés sur la photo). Il s'agit de la surface embossée avec la structure D. Le moule de PDMS utilisé pour l'impression a une dimension de 2x2cm². La couleur plus sombre dans cette zone est caractéristique d'une absorption de la lumière plus importante que sur les bords non texturés.

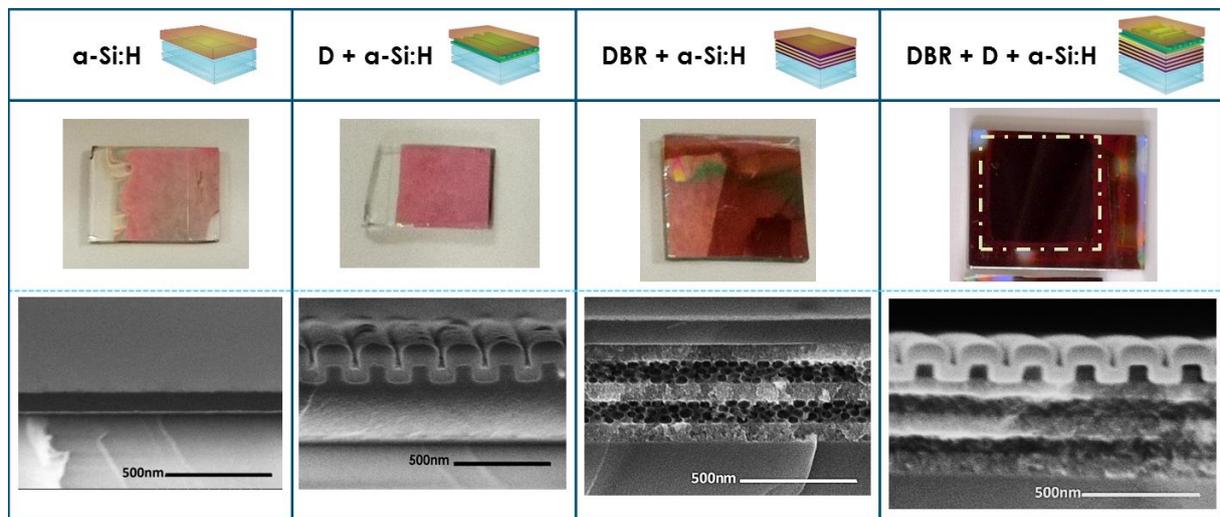


Tableau 8-2. Résultats obtenus pour les échantillons se différenciant par la nature des couches. La première ligne expose les photos des échantillons. Ils sont de tailles variables comprises entre 1x1cm² et 3x3cm². La deuxième ligne donne les images obtenues par MEB des coupes des échantillons.

Les résultats de l'analyse en coupe de chacun des échantillons par microscopie électronique à balayage sont présentés dans les deuxièmes et troisièmes lignes du Tableau 8-2. D'un point de vue général, ces images MEB montrent des structures photoniques intactes qui n'ont pas subi de modifications visibles lors du dépôt par PECVD. Pourtant, comme un traitement thermique est appliqué lors du dépôt de silicium (250°C sous pression très réduite), il se manifeste un retrait e volume dû à la condensation du matériau. A partir d'une épaisseur critique, il peut y avoir fissuration (voir chapitre 2, partie 2.2.2.). Néanmoins, grâce à la structure tridimensionnelle de la surface texturée, les contraintes dues à la condensation se relaxent par la modification possible de la structure (en hauteur et largeur de lignes - Figure 8.1). Il n'y a donc pas de fissures qui apparaissent. Par contre, une épaisseur résiduelle trop épaisse pourrait être comparée à l'épaisseur critique. Dans ce cas, des fissures pourraient être visibles au niveau des points rouges représentés sur la figure.

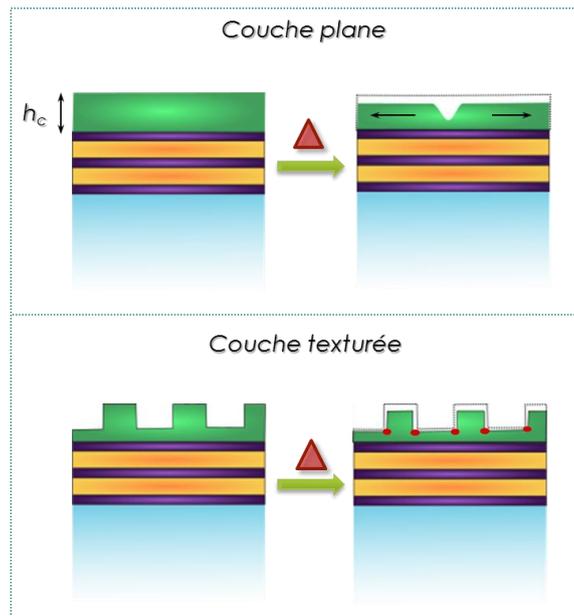


Figure 8.1. Représentation schématique du retrait d'une couche sol-gel sur DBR après un recuit (symbolisé par le triangle). Le retrait permet la relaxation dans les couches ayant emmagasiné de l'énergie lors du recuit. Malgré une épaisseur de la couche texturée avant recuit supérieure à l'épaisseur critique pour l'équivalent plan de la couche, le traitement thermique n'induit pas systématiquement des fissures.

Le cristal photonique sous le silicium amorphe a une morphologie semblable à ceux obtenus dans le chapitre précédent. Entre l'échantillon sans miroir de Bragg (D+a-Si:H) et celui avec (DBR+D+a-Si:H), les épaisseurs résiduelles ne sont pas les mêmes. Une observation microscopique en plusieurs points de l'échantillon nous révèle que l'épaisseur résiduelle de la couche peut varier d'environ 100nm.

D'après les clichés MEB, la couche de silicium déposée est homogène en épaisseur en particulier sur les échantillons plans. Sur les échantillons texturés, nous pouvons remarquer un dépôt conforme aux motifs du cristal photonique mais avec une forme un peu plus arrondie. Ces observations montrent que la largeur des lignes n'est pas de 125nm (dépôt idéalement conforme) mais d'environ 190nm. Cela implique une augmentation du facteur de remplissage³⁷ du réseau. Il est presque doublé. La hauteur des lignes est quant à elle identique à celle du réseau, soit d'environ 90nm (à 10% près d'après les mesures MEB). Le schéma de la Figure 8.2 permet de rendre compte de la différence de morphologie entre un système parfaitement conforme (utilisé pour effectuer les simulations) et le système « arrondi » que l'on constate expérimentalement. Cette forme vient du caractère déjà « arrondi » du cristal photonique (voir chapitre 7, partie 7.2.1.1) et de son accentuation lors du dépôt du silicium. Bien que la quantité de semi-conducteur déposée ne varie pas (vérifiée avec une mesure de la surface sur une période). Cela peut avoir une influence sur les propriétés optiques étudiées dans la suite du chapitre.

³⁷ Le facteur de remplissage d'un cristal photonique correspond au rapport de la largeur des lignes sur la période.

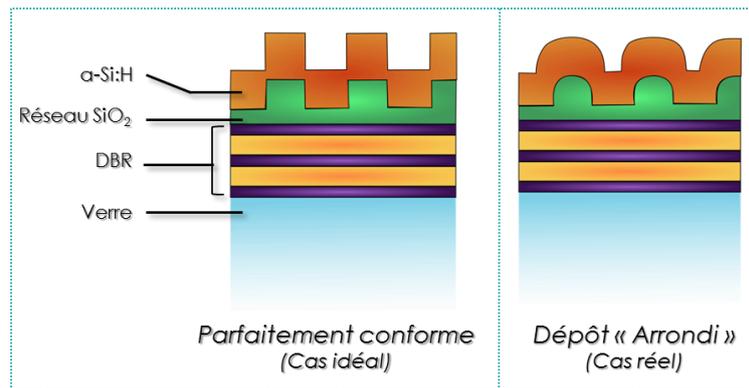


Figure 8.2. Représentation schématique de coupes d'un système optimal complet dans le cas idéal, c'est-à-dire avec un embossage droit et un dépôt de silicium parfaitement conforme (à gauche), et dans le cas réel où la morphologie du réseau et du silicium est plus « arrondi » (à droite). Les échelles ne sont pas respectées dans cette figure.

8.1.2. Influence des structures photoniques sur l'absorption

Nous obtenons l'absorption des échantillons à partir d'une mesure de la réflexion et transmission lorsqu'ils sont placés dans la sphère intégrante d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR (Lambda 950, Perkin Elmer). Les détails expérimentaux sont donnés dans l'annexe B.4.2.

Les absorptions mesurées pour les systèmes présentés dans le Tableau 8-1 sont donnés dans le graphique de gauche de la Figure 8.3.a. La zone bleutée correspond au domaine où le DBR fabriqué réfléchit à plus de 50%. Pour chaque échantillon, est indiquée l'absorption totale entre 350 et 800nm et par rapport au spectre du soleil AM1.5. Ces propriétés optiques mesurées, ainsi que les absorptions totales sont comparées à celles simulées sur la Figure 8.3.b. Ces simulations ont été présentées dans le chapitre 6 pour expliquer l'influence de chacune des structures de piégeage optique. Les données utilisées pour les réaliser sont celles que l'on a dans le Tableau 8-1. Pour une comparaison plus fine, nous avons tracé les simulations et les mesures expérimentales pour la référence et l'échantillon « DBR+D+a-Si:H » sur un même graphique (Figure 8.3.c).

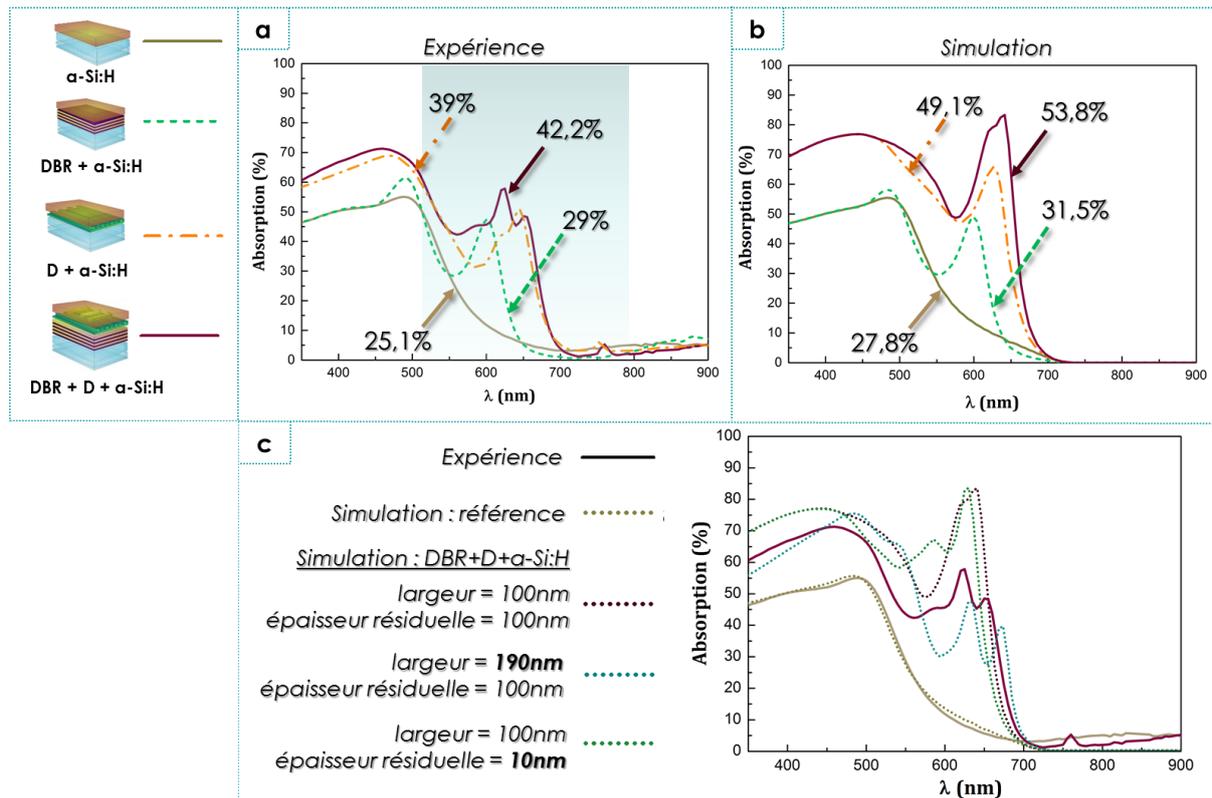


Figure 8.3. Absorption expérimentale (a.) et simulée (b.) en fonction de la longueur d'onde pour les systèmes se différenciant par la nature de leur structure. Pour chaque système est donnée son absorption totale entre 350 et 800nm par rapport au spectre AM1.5. La zone bleutée correspond au domaine où le DBR de 5 couches réfléchit à plus de 50%. La légende est indiquée à gauche avec un schéma de la structure correspondante et le nom donné à l'échantillon (voir Tableau 8-1). c. Comparaison de l'absorption simulée et expérimentale pour l'échantillon de référence (beige) et pour le système complet optimal (en bordeaux, largeur et épaisseur résiduelle de 100nm). En pointillé bleu est donnée l'absorption simulée du système optimal mais avec une largeur des lignes différente (pas de différenciation possible dans la simulation pour le 1D CP et le silicium). En pointillés verts : l'absorption simulée pour le système optimal avec une épaisseur résiduelle de 10nm.

Nous remarquons en premier lieu, sur les courbes expérimentales, que l'absorption des systèmes possédant au moins une structure de piégeage optique est supérieure à l'échantillon de référence composé d'une couche de silicium de 100nm sur du verre. En particulier, le système avec le miroir de Bragg et le cristal photonique offre la meilleure absorption avec 42,2% d'absorption par rapport au spectre solaire AM1.5 (voir l'introduction du chapitre 1). Il est important de préciser que trois échantillons aux paramètres identiques mais dans des lots différents pour le dépôt de la couche de silicium, ont une absorption totale équivalente à 2% près.

Nous constatons également que le cristal photonique permet de piéger davantage de lumière que le DBR tout seul. En comparant les résultats expérimentaux avec les simulations, nous pouvons remarquer une allure similaire pour chacun des systèmes avec toutefois des absorptions plus importantes pour les simulations.

La simulation et l'expérience sont très proches pour la référence ainsi que pour l'empilement avec le DBR seul (DBR+α-Si:H). Les allures sont également semblables à celles obtenues pour des systèmes équivalents – avec 200nm de silicium et/ou 8 couches de DBR – présentés dans le chapitre 5. Comme cela été expliqué précédemment, le miroir de Bragg exalte l'effet de la cavité

Fabry Pérot constituée du silicium amorphe entre l'air et le verre. Les rayons en interférences constructives pénètrent dans l'absorbeur et sont réfléchis à l'interface avec le DBR. Alors qu'ils étaient transmis à travers le silicium en l'absence de DBR, leur chemin est doublé grâce à ce dernier et l'absorption est ainsi augmentée. Concernant l'absorption totale, l'écart entre simulation et l'expérience est de 2,5%. Il peut s'expliquer par la présence de défauts liés à la réalité expérimentale.

L'échantillon avec le réseau de lignes correspondant à la géométrie optimale (« D+a-Si:H ») ainsi que le système complet optimal (« DBR+D+a-Si:H ») présentent plus de différences avec la simulation que les échantillons précédents. On remarque néanmoins l'augmentation de l'absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 500nm due à l'effet antireflet induit par le cristal photonique (voir chapitre 6, partie 6.3.2). Par ailleurs, entre 500 et 750nm, le gain d'absorption expérimentale est important même s'il ne l'est pas autant que celui prévu par la simulation. Cette augmentation est pour l'échantillon « D+a-Si:H », due à l'effet diffractif du réseau et au couplage de certaines longueurs d'onde aux modes guidés du silicium. Le gain supplémentaire d'absorption dans l'échantillon complet est permis par l'intégration du miroir de Bragg.

Les différences de presque 12% entre l'expérience et la simulation sont dues d'une part, à un effet antireflet moins performant dans le système réel à $\lambda < 500\text{nm}$. D'autre part, ces différences viennent particulièrement d'une moins bonne diffraction des rayons aux proches infrarouge dans la couche (Figure 8.2.c). Cela implique également de moins bons couplages aux modes guidés de la couche. Le miroir n'a pas un impact important dans cet écart car l'échantillon « DBR+a-Si:H » a montré une bonne corrélation avec la simulation. Les caractérisations effectuées par MEB et présentées dans le paragraphe précédent, mettent en évidence trois différences morphologiques apparaissant dans les systèmes expérimentaux (voir Figure 8.2.c):

- les variations de l'épaisseur résiduelle du cristal photonique
- le caractère « arrondi » de la surface du silicium
- l'élargissement des lignes du à la méthode de dépôt

D'une part, les écarts simulation-expérience peuvent venir de l'épaisseur résiduelle. Nous avons vu qu'elle n'est pas la même sur tout l'échantillon alors qu'elle est paramétrée à 100nm dans la simulation. Lorsqu'une simulation est effectuée avec une épaisseur résiduelle de 10nm (en pointillés verts sur la Figure 8.2.c), l'absorption est très proche de celle avec une épaisseur résiduelle de 100nm. Ce facteur n'est donc pas très influent sur la diminution de l'absorption expérimentale.

D'autre part, le caractère légèrement « arrondi » de la structure peut participer à l'écart entre la simulation d'un système parfaitement conforme et l'expérience. Une étude, présentée dans l'annexe A.4, permet d'analyser cette hypothèse. Pour la structure optimale dont la période est faible devant les longueurs d'onde de la lumière incidente, le caractère « arrondi », assimilé à un

aplatissement progressif de la structure, induit une diminution de l'effet antireflet. Il n'implique pas d'autres modifications aux autres longueurs d'onde. Dans notre cas, nous constatons d'après les images MEB, qu'il n'y a pas d'aplatissement de la couche de silicium. L'aspect « arrondi » de nos couches n'est donc pas la raison principale d'une plus faible absorption expérimentale.

Nous avons néanmoins remarqué qu'un dépôt de silicium sur un réseau « arrondi », implique un facteur de remplissage plus important dans le cas réel. Nous réalisons une simulation en augmentant la largeur des lignes de 100 à 190nm. La courbe en pointillés bleus que nous obtenons dans la Figure 8.3.c, se rapproche plus de l'absorption expérimentale que la simulation d'origine (en pointillé rouge foncé). Bien que la période d'une surface texturée soit le principal élément responsable de l'effet antireflet, le facteur de remplissage des lignes joue également un rôle important. Il en va de même pour l'effet diffractif et par conséquent pour le couplage aux modes guidés dans l'absorbeur. En effet, d'après la théorie, la diffraction a lieu à l'interface air-silicium mais également à celle avec le réseau de silice (voir chapitre 6, figure 6.6). Dans le cas réel, pour lequel le rapport d'aspect est moins prononcé à la première interface, la diffraction est atténuée.

➡ Des systèmes photoactifs sont obtenus expérimentalement avec soit un miroir de Bragg de 5 couches réfléchissant autour de 620nm, soit un cristal photonique constitué de lignes aux paramètres géométriques optimisés à l'aide de simulation, soit les deux dans le cas du système complet optimal. Les empilements sont d'une bonne qualité à l'échelle macroscopique et microscopique.

➡ Les absorptions de ces systèmes en fonction de la longueur d'onde sont en accord avec les prévisions théoriques. Le système complet optimal a l'absorption totale la plus élevée, soit 42,2% contre 25,1% pour l'échantillon de référence. Ce résultat met en évidence la qualité du piégeage optique grâce à l'association d'un miroir de Bragg avec un cristal photonique 1D.

Bien que l'expérience confirme la tendance indiquée par la théorie, les valeurs mesurées ne sont pas aussi élevées que celles obtenues avec la simulation (écart de 11,6% pour le système optimal complet). L'absorption expérimentale présente des effets antireflet, diffractif et de couplage aux modes guidés plus faibles qu'attendu. Le principal facteur responsable d'une diminution de l'absorption expérimentale par rapport au cas simulé est la morphologie de la couche de silicium car celle-ci n'est pas parfaitement conforme au réseau de diffraction alors que cela a été considéré pour la simulation. En particulier, cette différence semble venir de la largeur des lignes de la couche de l'absorbeur qui est en réalité plus importante que celle du cristal photonique.

8.2. Confrontation du miroir de Bragg avec un miroir métallique

La valeur ajoutée par le miroir de Bragg dans le système photoactif complet et optimal (DBR avec 1D CP optimaux et silicium amorphe) est étudiée via la comparaison avec un système où il est remplacé par un miroir métallique d'aluminium. Ce type de réflecteur est couramment utilisé dans les cellules solaires [Chopra, 2004].

8.2.1. Elaboration d'un système photoactif optimal avec un miroir métallique et un cristal photonique

Nous fabriquons un système photoactif identique à celui présenté dans l'introduction du chapitre et un autre où le DBR est remplacé par une couche d'aluminium d'environ 400nm d'épaisseur. Le réflecteur métallique, déposé par évaporation, a une épaisseur suffisamment importante pour ne pas transmettre la lumière. Soit elle est réfléchi, soit elle est absorbée. Les détails concernant les systèmes étudiés dans cette partie sont donnés dans le Tableau 8-3.

Echantillons	α -Si:H	DBR + D + α -Si:H	Al + D + α -Si:H
α -Si:H		$\approx 80\text{nm}$	
Réseau D	Non	Période: 225nm, Hauteur: 90nm, Largeur: 100nm	
Réflecteur	Non	DBR 5 couches $\lambda_B=620\text{nm}$	Aluminium $e\approx 400\text{nm}$

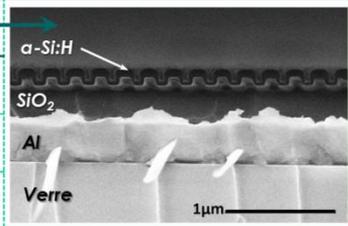


Tableau 8-3. Détails de composition des échantillons fabriqués dans un même lot de dépôt de silicium amorphe. Dans ce lot, une épaisseur de 100nm était visée mais n'a pas pu être atteinte. Les mesures de la coupe des échantillons au MEB indiquent une épaisseur d'environ 80nm. A droite est présentée l'image MEB d'un échantillon avec le miroir d'aluminium. La première ligne du tableau correspond à la couche à la surface (α -Si:H) et la dernière ligne correspond à l'empilement en contact avec le substrat (réflecteur).

Une caractérisation au microscope électronique à balayage d'une coupe des échantillons fabriqués nous révèle que la couche de silicium, initialement prévue à 100nm est en réalité de 80nm. Les échantillons, issus de la même série du dépôt par PECVD, ne sont comparés qu'entre eux. A l'échelle microscopique, l'empilement avec l'aluminium est de bonne qualité, semblable aux systèmes présentés dans le paragraphe précédent.

8.2.2. Confrontation de l'absorption : miroir de Bragg vs aluminium

Nous mesurons l'absorption des trois échantillons au spectrophotomètre UV-Visible-IR (voir annexe B.4.2). L'aluminium a une absorption d'environ 10% sur tout le spectre du visible. Des pertes sont donc possibles entre 500 et 750nm, domaine de longueurs d'onde où les photons sont difficilement absorbés par le silicium amorphe. Par conséquent, ils peuvent être absorbés par l'aluminium. Nous faisons l'hypothèse que 10% de la lumière absorbée dans l'échantillon entre 500 et 800nm correspondent à celle perdue dans l'aluminium. Nous soustrayons donc cette part

d'absorption à l'absorption totale non corrigée de notre système entre 500 et 800nm. Pour plus d'équilibre, nous soustrayons également l'absorption, due au miroir de Bragg mais celle-ci est négligeable dans ce domaine de longueur d'onde.

Nous représentons dans la Figure 8.4 l'absorption en fonction de la longueur d'onde non corrigée (absorption non soustraite) à gauche et celle après correction à droite. La zone bleutée sur les figures représente comme précédemment, le domaine où le DBR réfléchit à plus de 50%. L'absorption totale des échantillons est indiquée dans le cas d'une absorption corrigée. Elle correspond à l'intégrale entre 350 et 800nm de l'aire sous la courbe normalisée par rapport au spectre AM1.5.

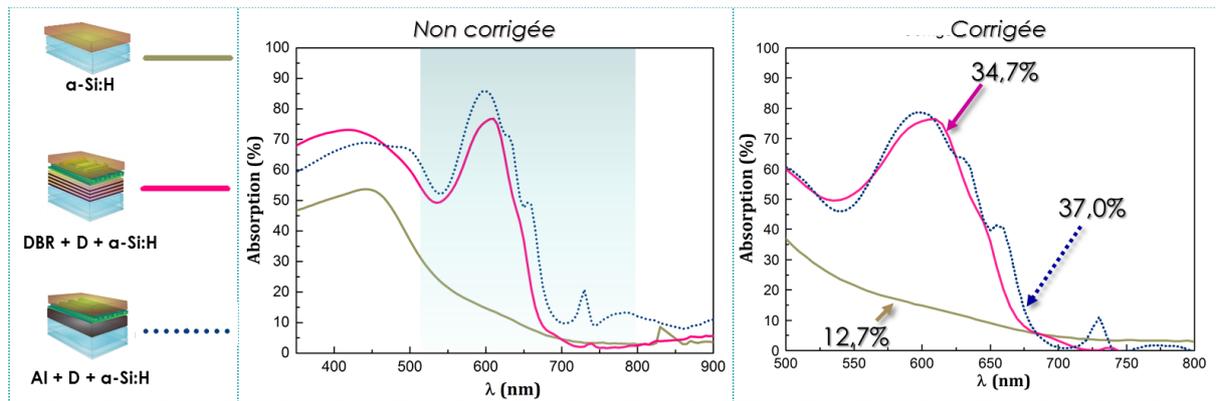


Figure 8.4. Absorption en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon de référence (α -Si:H), d'un système photoactif complet et optimal (DBR+D+ α -Si:H) et d'un autre système où le DBR est remplacé par l'aluminium (Al+D+ α -Si:H). A gauche est représentée l'absorption avant correction et à droite celle après correction, c'est-à-dire après avoir soustrait l'absorption due au DBR ou à l'aluminium. Dans ce graphique, sont également indiquées les absorptions totales entre 500 et 800nm par rapport au spectre AM1.5.

Avec une épaisseur de silicium amorphe de 80nm environ, l'absorption totale corrigée (entre 500 et 800nm) est 1,7 fois plus importante lorsque sont ajoutées des structures pour piéger la lumière. L'absorption du système avec DBR est, entre 500nm et 800nm, légèrement moins bonne que celle avec aluminium. L'intensité maximale du miroir de Bragg (85% à 620nm) n'est en effet pas aussi élevée que celle de l'aluminium (90% environ) et elle n'est surtout pas constante. Or, le miroir de Bragg, fait de matériaux diélectriques, est un réflecteur sélectif. Il ne réfléchit pas ou peu en dehors de ce domaine. Ce n'est pas le cas de l'aluminium. Bien que quelques pourcent d'absorption soient perdus, le système avec le miroir permet d'obtenir un système partiellement transparent pour une absorption équivalente.

8.3. Importance de l'optimisation des paramètres géométriques pour le piégeage optique

Dans cette partie, nous étudions l'impact des paramètres géométriques du cristal photonique sur les propriétés d'absorption. Les systèmes considérés ici sont constitués d'un miroir de Bragg de 5 couches réfléchissant autour de 620nm, d'un cristal photonique aux paramètres géométriques variables et d'une couche de silicium amorphe. L'étude se porte dans un premier temps sur l'influence des paramètres du 1D CP pour une épaisseur de silicium constante. Dans un deuxième temps, nous analysons l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de silicium sur les propriétés de piégeage de la lumière et ce, en fonction des paramètres géométriques. Cette étude permet d'évaluer le travail d'optimisation numérique et expérimental.

8.3.1. Influence des paramètres géométriques du cristal photonique sur l'absorption

8.3.1.1. Elaboration d'échantillons avec des cristaux photoniques 1D aux paramètres géométriques différents

Trois cristaux photoniques 1D se différenciant par leurs paramètres géométriques (période, hauteur et largeur des lignes) sont étudiés ici. Après enduction centrifuge d'une couche de silice dense sur un miroir de Bragg (5 couches, $\lambda_B=620\text{nm}$), celle-ci est embossée avec l'un des trois moules PDMS dont les paramètres géométriques sont donnés dans le Tableau 8-4. Une couche de 100nm de silicium amorphe est déposée par PECVD sur un substrat de verre pour la référence (notée a-Si:H) et sur les trois échantillons texturés nommés *A*, *B* et *D*. Ces échantillons font partis du même lot que celui étudié dans le paragraphe 8.1. Nous rappelons que l'échantillon *D* correspond au système complet optimal défini dans l'introduction et nommé « DBR+D+a-Si:H » dans le paragraphe 8.1. Les paramètres des échantillons *A* et *B* ont été sélectionnés car leur échelle de texturation est différente de celle de la structure optimale. *A* possède une grande période et hauteur de ligne tandis que *B* est à des dimensions entre les deux autres structures.

Echantillons	a-Si:H	A	B	D
DBR	Non	5 couches $\lambda_B=620\text{nm}$		
Réseau	Non	A	B	D
Période (nm)	-	1500	500	225
Hauteur (nm)	-	375	170	90
Largeur (nm)	-	750	250	100
Silicium amorphe (nm)	100nm			

Tableau 8-4. Détails de composition des échantillons fabriqués. La première ligne du tableau correspond à la couche la plus proche de la surface (a-Si:H) et la dernière, à l'empilement en contact avec le substrat.

Le Tableau 8-5 renseigne sur les aspects macroscopique et microscopique des trois échantillons. La première ligne du tableau montre des photos des échantillons prises en incidence normale. Leur taille varie de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ à $3 \times 3 \text{ cm}^2$. Sur chacune des photos, la zone texturée se trouve au milieu du rectangle blanc en pointillés. La deuxième ligne du tableau représente les images MEB des coupes des échantillons. La hauteur des lignes de silicium mesurée à partir de ces images, est indiquée dans le coin en haut à droite de chaque image. La dernière ligne donne une représentation en trois dimensions de la surface des échantillons par AFM (sur une échelle de $5 \mu\text{m}$ de long). La mesure de la hauteur des lignes de silicium est également effectuée selon cette technique.

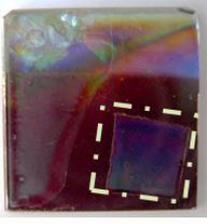
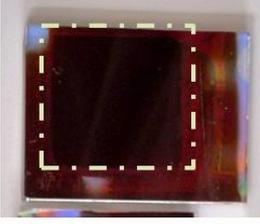
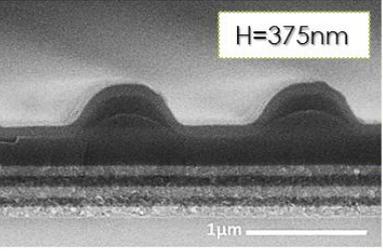
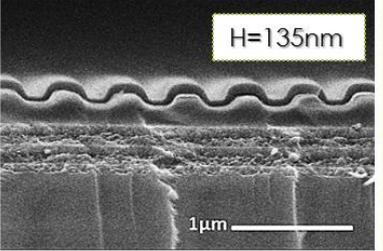
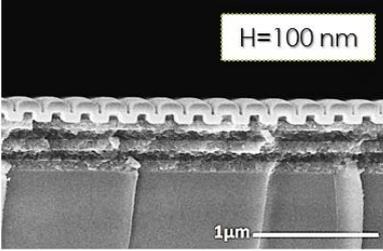
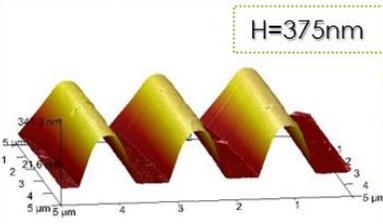
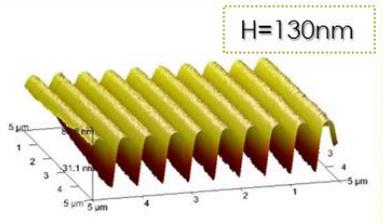
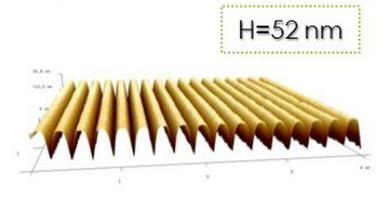
Structure A	Structure B	Structure D
		
		
		

Tableau 8-5. Représentation tabulaire des résultats obtenus pour les échantillons se différenciant par les paramètres géométriques du cristal photonique. La première ligne expose les photos des échantillons. Ils sont de tailles variables comprises entre $1 \times 1 \text{ cm}^2$ et $3 \times 3 \text{ cm}^2$. La deuxième ligne donne les images obtenues par MEB des coupes des échantillons à différentes magnifications. La dernière ligne est une représentation en trois dimensions de la surface des échantillons effectuées par AFM.

Les photos des trois échantillons nous permettent d'apprécier la qualité des échantillons en particulier dans la zone où est le 1D CP. Elles permettent également d'observer que l'échantillon *D* est plus sombre que les autres au niveau de la zone texturée.

Les images MEB rendent compte de la qualité des structures à l'échelle microscopique. Nous distinguons, sur chaque image, le miroir de Bragg de 5 couches, la silice texturée avec un motif plus ou moins petit et enfin la couche de silicium amorphe dont le dépôt est conforme au cristal photonique. Nous remarquons que les lignes ont une morphologie de plus en plus arrondie lorsque

l'échelle de la structure augmente. Pour l'échantillon *A*, la base des lignes est particulièrement évasée. Les hauteurs des lignes de silicium et de la silice mesurées au MEB, correspondent approximativement, pour *A* et *D*, aux hauteurs des moules PDMS. La hauteur des lignes pour l'échantillon *B* est plus faible de 30%. Cette différence a également été constatée pour cette structure sans silicium amorphe dans le chapitre 7. Elle provient de la déformation du moule PDMS lors de l'impression ou d'un défaut de fabrication de celui-ci.

Les mesures AFM confirment l'aspect de la surface des couches observées au MEB. La hauteur des lignes dans le cas de l'échantillon *D* est très différente en raison d'un problème de mesure (voir paragraphe 8.1).

8.3.1.2. Absorption en fonction des paramètres géométriques du cristal photonique

Les absorptions en fonction de la longueur d'onde et en incidence normale des quatre échantillons sont représentées dans la Figure 8.5. L'absorption totale de chaque système est calculée en normalisant par rapport au spectre AM1.5 et en intégrant de l'aire sous la courbe entre 350 et 800nm.

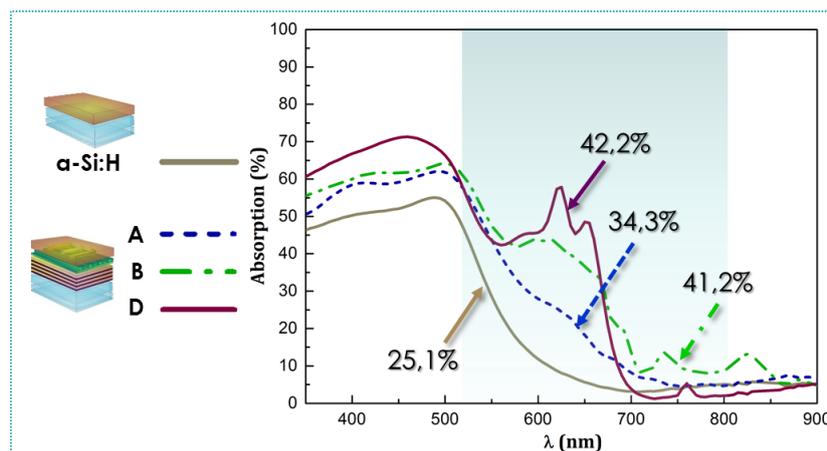


Figure 8.5. Absorption en fonction de la longueur d'onde dans 100nm de silicium amorphe pour un échantillon de référence (α -Si:H), et pour trois systèmes dont les paramètres géométriques du cristal photonique diffèrent (voir Tableau 8-4). Dans ce graphique, sont également indiquées les absorptions totales entre 350 et 800nm par rapport au spectre AM1.5.

D'un point de vue global, la Figure 8.5 montre que l'échantillon *D* a l'absorption la plus élevée bien que chacun des trois échantillons avec un DBR et un 1D CP ait une absorption supérieure au système de référence.

Le gain d'absorption dans l'échantillon *D* pour des longueurs d'onde inférieure à 500nm vient de l'effet antireflet. Entre 500 et 750nm, l'impact de l'effet du miroir sur l'absorption est le même quel que soit l'échantillon. Cependant, cette absorption est supérieure aux autres dans le système *D* et on distingue deux pics à 620nm et 650nm. Ces pics ne sont pas visibles sur les autres structures. Ils sont dus à un effet diffractif et un couplage de certaines longueurs d'onde aux modes guidés du silicium (voir chapitre 6). Cela est en accord avec le travail d'optimisation des

paramètres géométriques bien qu'il n'y ait pas d'effet optimal dû aux différences de morphologie comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent.

Pour l'échantillon A, dont la période de la couche texturée est supérieure aux longueurs d'onde du visible, le gain par rapport à l'échantillon de référence ne vient pas véritablement d'un effet antireflet. En effet, la surface texturée du silicium ne peut pas être assimilée à un véritable milieu homogène dont l'indice effectif se situe entre celui de l'air et du silicium. D'autre part, il n'y a pas vraiment d'effet diffractif dans la couche car la longueur d'onde effective dans le silicium est quatre fois plus faible environ que celle dans l'air. Elle est donc très différente de la période du réseau A. Néanmoins, la texture modifie le trajet optique de la lumière diminuant ainsi la réflexion à cette interface et en augmentant son chemin dans la couche. L'échantillon B se situe à une échelle intermédiaire avec une période de 500nm. Il peut y avoir un effet antireflet et diffractif mais plus faible que pour la structure optimale.

Pour visualiser le comportement de la lumière dans le semi-conducteur, nous effectuons une simulation permettant de représenter la distribution des champs électromagnétiques dans plusieurs directions de l'espace comme cela a été fait dans le chapitre 6 (Figure 6.7). La Figure 8.6. donne pour chaque géométrie, la distribution des champs électriques (polarisation TE de la lumière) dans le plan de l'empilement, pour une lumière incidente à 620nm (indiqué par le trait orange en pointillé sur la Figure 8.5). L'intensité lumineuse augmente du bleu vers le rouge (échelle à droite) et représente les interférences liées à la diffraction. A gauche de chaque figure de distribution, est représenté un schéma de la couche de l'échantillon à la même échelle. Les simulations ont été effectuées pour des structures aux morphologies se rapprochant de la réalité expérimentale. En effet, les propriétés optiques ne sont pas les mêmes si on considère une structure parfaitement conforme (réseau droit) ou arrondie, en particulier pour des structures dont la période est plus grande que les longueurs d'onde de la lumière incidente comme c'est le cas pour l'échantillon A (voir annexe A.4).

D'après ces simulations, la lumière est diffractée dans la couche de silicium pour les systèmes B et D mais elle est plus importante dans l'échantillon D. Dans le système A, des interférences ne sont pas visibles dans le silicium mais dans l'air et dans la couche de silice. Ces résultats sont en accord avec les mesures expérimentales.

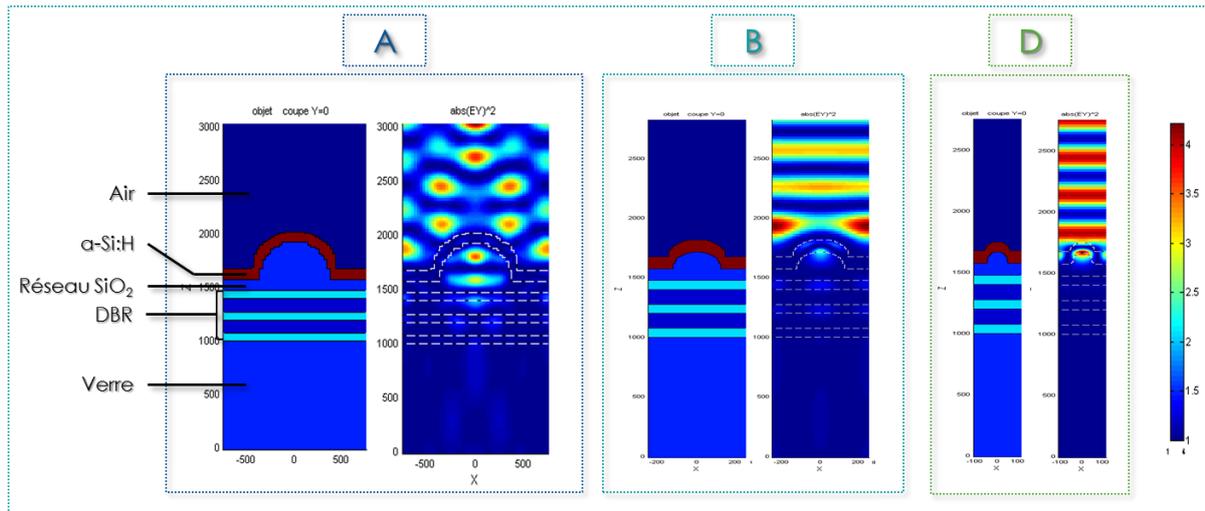


Figure 8.6. Distribution du champ électrique pour une longueur d'onde à 620 nm. Elle permet de visualiser l'intensité de la lumière diffractée dans le plan de la structure dans les échantillons A, B et D.

➡ Pour une épaisseur de 100nm de silicium, l'optimisation réalisée au préalable des expériences permet effectivement d'obtenir une structure optimale car on a tous les effets du piégeage voulu dans l'absorbeur même s'ils ne sont pas aussi importants que dans la simulation.

8.3.2. Augmentation de l'épaisseur du semi-conducteur et diminution du piégeage optique

Dans le chapitre 6, nous avons établi à l'aide de simulations, une géométrie optimale de la structure de piégeage optique pour maximiser l'absorption dans 100, 200 ou 300nm de silicium amorphe déposé de manière parfaitement conforme sur un cristal photonique. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que ces paramètres géométriques étaient effectivement optimaux devant deux autres structures aux périodes plus grandes et dans le cas où l'épaisseur de silicium amorphe est de 100nm.

Dans ce paragraphe, nous étudions les mêmes systèmes avec les structures A, B et D et des épaisseurs de silicium différentes (100, 200 et 300nm). Les coupes des échantillons obtenus sont analysées au MEB et présentées dans le Tableau 8-6.

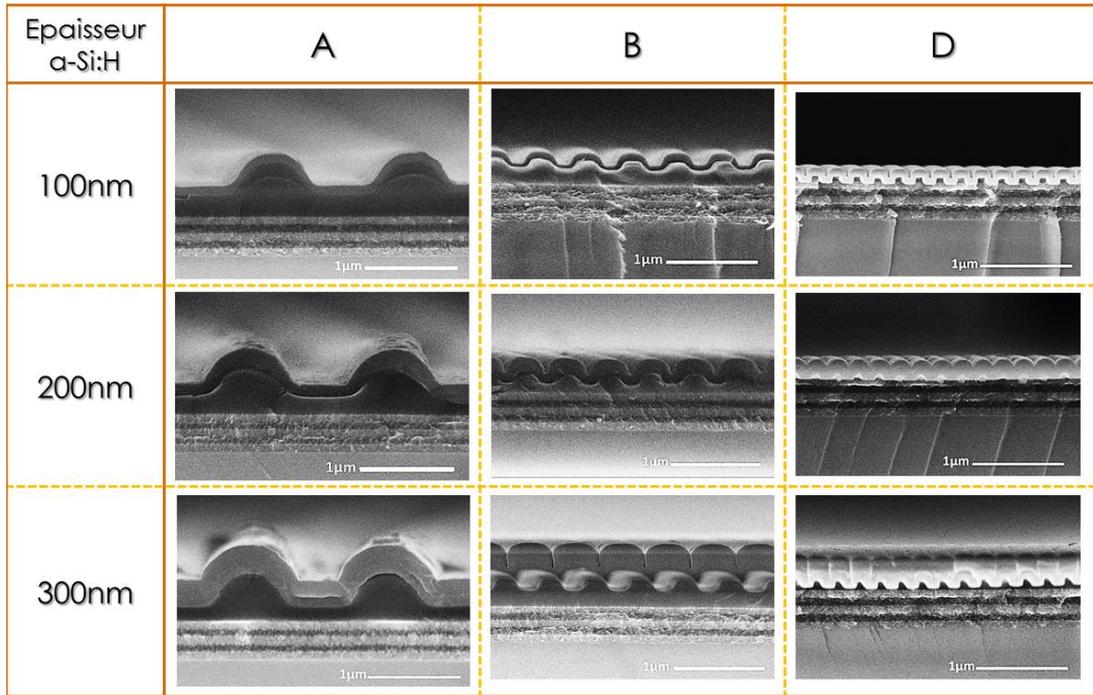


Tableau 8-6. Images obtenues par MEB des coupes des échantillons ayant des paramètres géométriques du cristal photonique et des épaisseurs de la couche de silicium amorphe différents.

D'après ces clichés, lorsque l'épaisseur de silicium augmente dans l'échantillon *D*, les lignes de la texturation disparaissent : les lignes s'élargissent au point d'avoir une structure aplatie. En effet, alors que la hauteur des lignes de silicium est d'environ 100nm pour une épaisseur de 100nm déposée, elle est presque divisée par deux lorsque l'épaisseur est de 200nm. La Figure 8.7 schématise l'évolution de la morphologie de l'empilement *D* en fonction de l'épaisseur de silicium amorphe. Cet effet est également visible à partir de 300nm d'épaisseur pour la structure intermédiaire *B* mais n'est pas observé dans le cas de *A* quel que soit l'épaisseur de silicium.

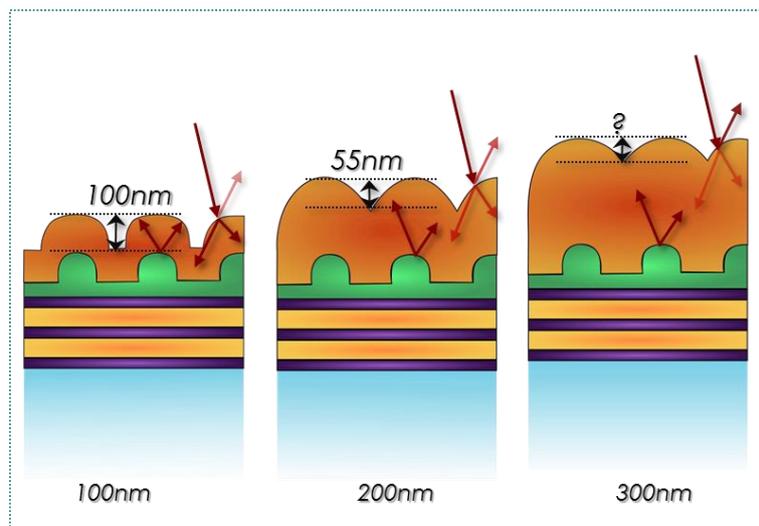


Figure 8.7. Représentation schématique de la structure optimale avec différentes épaisseurs de silicium amorphe. Les flèches rouges schématisent la propagation de la lumière dans le silicium en fonction de la morphologie de la structure. Plus la flèche est claire, plus l'effet optique est faible.

Comme nous avons vu précédemment que la modification de la morphologie de la couche de silicium a un impact sur les propriétés optiques, nous étudions l'absorption pour les systèmes *A* et *D* ayant 100, 200 ou 300nm d'épaisseur de silicium amorphe (Figure 8.8).

Pour les systèmes avec la structure *A*, nous constatons un gain progressif d'absorption entre l'échantillon avec 100nm de silicium (en bleu) et celui avec 300nm (en pointillés bleu). Cette augmentation est localisée entre 500 et 750nm. Or, il en est de même pour la référence (en beige). Lorsque nous calculons l'absorption totale, nous observons que le passage de 100 à 200nm fait gagner 6,4%. Le gain pour le système *A* entre les mêmes épaisseurs est identique. Ainsi, l'augmentation de l'absorption dans le silicium provient très certainement et de façon majoritaire, d'un effet d'augmentation de l'épaisseur d'absorbeur que d'un meilleur piégeage optique. Ceci est cohérent avec le caractère non optimal de la structure.

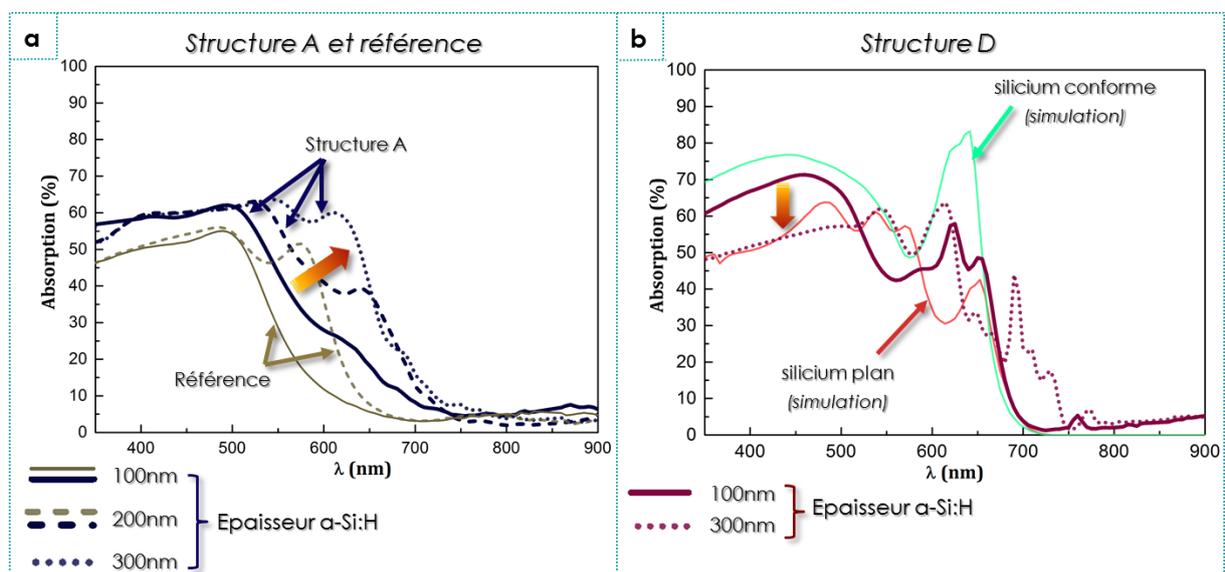


Figure 8.8.a. b. Absorption expérimentale en fonction de la longueur d'onde avec 100nm 200nm et 300nm de silicium pour les échantillons avec la structure *A* et la référence (a.) ou la structure optimale *D* (sauf à 200nm, b.). b. Ces mesures expérimentales sont comparées aux absorptions simulées pour la structure optimale avec un dépôt de silicium parfaitement conforme et pour la même structure mais avec une surface plane de la couche de l'absorbeur.

Pour le système optimal, nous comparons l'absorption expérimentale pour 100nm (en bordeaux, ligne continue) avec celle 300nm de silicium (en pointillés bordeaux). L'échantillon *D* avec 300nm de silicium amorphe a, pour les longueurs d'onde inférieures à 500nm, une absorption plus faible que lorsqu'il n'a que 100nm d'absorbeur. L'effet antireflet disparaît en raison d'un aplatissement de la structure à l'interface silicium-air. Il n'y a plus de structure pouvant être assimilée à un milieu effectif d'indice plus faible que le silicium et permettant d'agir comme un antireflet. En effet, le comportement de la courbe d'absorption se rapproche du cas simulé où le silicium est plan (simulation avec la couche de silicium de 100nm déposée sur le 1D CP est parfaitement plane en surface, en rouge). Cela vient du mode de croissance de la couche de silicium dont on ne contrôle pas les paramètres : les lignes s'élargissent et conduisent à la formation d'une interface aplatie. Cette constatation est appuyée par le schéma de la Figure 8.7,

basé sur l'analyse MEB de l'échantillon et pour lequel la surface de l'absorbeur est presque plane. Les rayons schématisés à l'interface silicium-air illustrent l'augmentation de la réflexion à ce dioptré.

Entre 500nm et 750nm, l'absorption est globalement plus importante pour l'échantillon *D* avec 300nm de silicium que pour l'échantillon plus fin. En effet, les pertes dues à une diminution de l'effet antireflet, sont compensées dans cette zone puisque l'absorption totale calculée est de 42,1% (par rapport à AM1.5) pour 300nm et de 42,2% pour 100nm d'épaisseur entre 350nm et 800nm. Cette compensation vient à la fois de la quantité plus importante d'absorbeur mais également d'un effet diffractif toujours présent à l'interface silicium-cristal photonique. Néanmoins, l'effet diffractif à l'interface silicium-air est plus faible avec une couche de silicium plus épaisse en raison de l'aplatissement de la structure.

Ainsi, une épaisseur plus importante d'absorbeur modifie la morphologie de la couche déposée de manière conforme sur le réseau et par conséquent, induit une différence absorption. Elle est meilleure pour le système avec la structure A et équivalente pour le système avec la structure D. Lorsque nous comparons les systèmes à épaisseurs d'absorbeur équivalentes pour différents paramètres géométriques, nous constatons un changement dans le classement lors du passage de 100 à 200nm de silicium. Les résultats sont présentés dans la Figure 8.9.

L'échantillon *D* avec 200nm de silicium, absorbe moins que l'échantillon *B* et presque autant que l'échantillon *A*. Entre 500 et 750nm, l'absorption est également plus faible en dehors d'un pic intense d'absorption à 580nm, caractéristique de l'effet d'exaltation de la cavité Fabry Péroต์ par le miroir de Bragg (voir chapitre 5, partie 5.1.3, page 111).

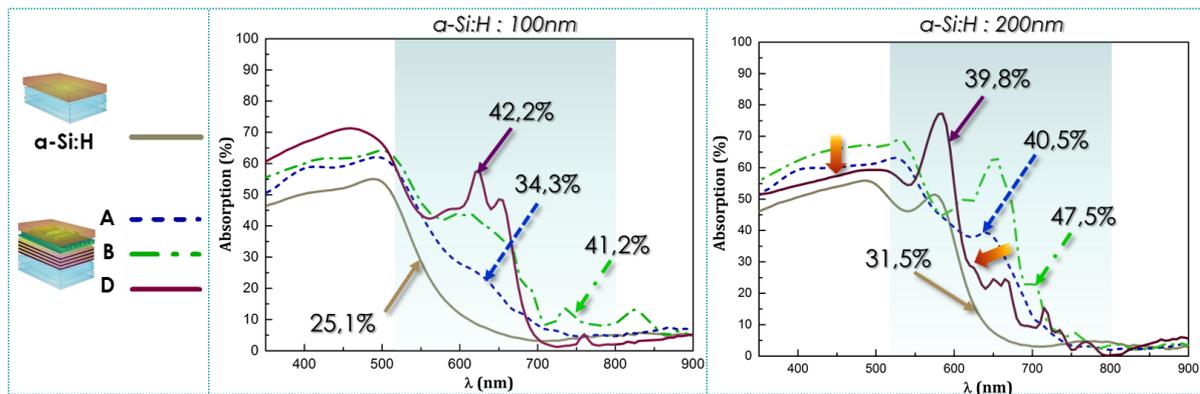


Figure 8.9. Absorptions en fonction de la longueur d'onde dans 100 nm (à gauche) et 200nm d'une couche de silicium amorphe pour un échantillon de référence (α -Si:H), et pour trois systèmes dont les paramètres géométriques du cristal photonique diffèrent. Dans ce graphique, sont également indiquées les absorptions totales entre 350 et 800nm par rapport au spectre AM1.5.

Compte-tenu des résultats précédents, l'optimisation réalisée au préalable des expériences ne joue pas son rôle pour des épaisseurs de silicium de 200 et 300nm. En effet, la structure obtenue par optimisation ne présente pas une absorption maximale pour ces épaisseurs de semi-conducteur par rapport à d'autres structures comme l'indique la Figure 8.10. Elle permet de

comparer les absorptions totales pour les trois différentes géométries (A, B et D) et pour différentes épaisseurs (100, 200 et 300nm).

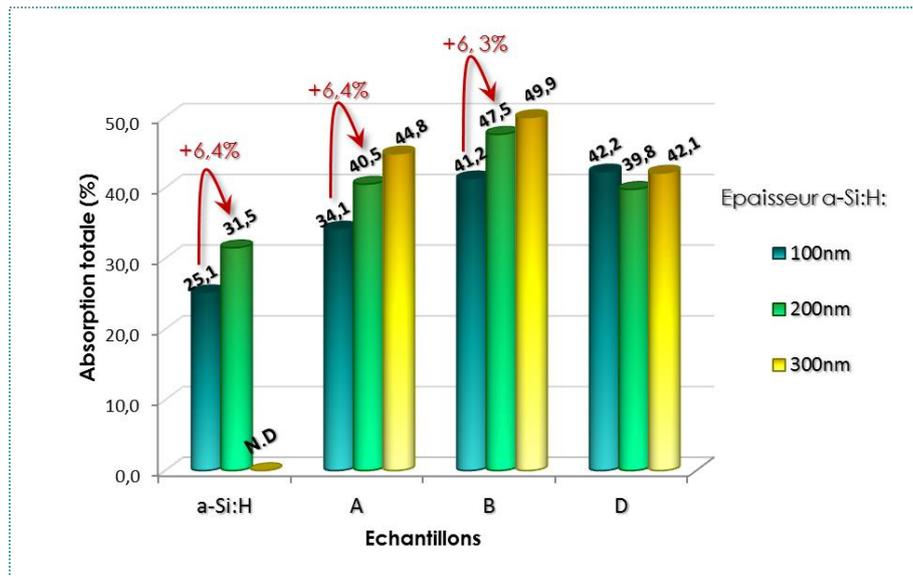


Figure 8.10. Histogramme des absorptions totales (par rapport à AM1.5 et entre 350nm et 800nm) pour l'échantillon de référence, A, B et D et également pour trois épaisseurs de silicium amorphe : 100 (bleu), 200 (vert) et 300nm (jaune). Les absorptions totales de chaque échantillon sont données en % au sommet de chaque cylindre.

Sur l'histogramme, il semble à première vue que l'absorption totale des échantillons avec la structure D est à peu près équivalente quelle que soit l'épaisseur de semi-conducteur (variation de moins de 3%). Il est probable que la perte progressive de l'effet antireflet et diffractif à l'interface silicium-air se compense avec l'augmentation de l'épaisseur de silicium. Cependant, l'échantillon B avec 200nm de silicium a une absorption supérieure à celle des trois échantillons avec la structure D. Malgré cela, les paramètres géométriques du cristal photonique optimal permettent, avec 100nm d'absorbeur, d'avoir une absorption légèrement supérieure à celle d'un échantillon avec la structure A et deux fois plus de silicium amorphe. De plus, bien que le système B offre une meilleure capacité d'absorption avec 200 et 300nm de semi-conducteur, la plus-value par rapport à 100nm d'épaisseur n'est due qu'à la quantité d'absorbeur et non pas à un meilleur piégeage de la lumière.

Conclusion du chapitre 8.

- L'absorption d'un système photoactif avec des structures de piégeage optique dont les paramètres géométriques ont été optimisés pour que l'absorption soit maximale dans du silicium en couche mince, a été caractérisée en incidence normale et comparée à d'autres systèmes.
- Le système étudié, noté D dans ce paragraphe, présente pour 100nm de silicium, une absorption totale de 42% environ. Elle est supérieure à celle des systèmes ayant des paramètres géométriques du cristal photonique différents comme avec la structure A (34,1% pour une structure avec une période de 1500nm). Il a même une absorption équivalente à ce système avec le réseau A mais avec 200nm de silicium amorphe.
- L'optimisation à l'aide de la simulation a permis de donner une géométrie pour une absorption maximale dans une couche de 100nm de silicium ou moins par rapport à d'autres géométries. Cependant, les résultats obtenus pour des couches plus épaisses ne sont pas en accord avec les prévisions théoriques. Cela est dû à une simplification du système utilisé pour la modélisation. Bien que certaines contraintes aient été prises en compte pour l'optimisation, le mode de croissance du silicium n'a pas été considéré. Or, l'augmentation d'épaisseur de l'absorbeur déposé par PECVD induit un élargissement des lignes puis un aplatissement de la texture. Pourtant, ce facteur modifie la réponse optique puisque l'effet antireflet est fortement diminué et l'effet diffractif n'est pas maximal. Il suffit donc de reproduire l'optimisation prenant en compte cette contrainte ou alors contrôler ce dernier pour obtenir une structure se rapprochant du système idéal.
- Malgré ce défaut de l'optimisation, l'absorption totale de 42% obtenue dans 100nm de silicium avec les paramètres géométriques optimaux, est légèrement supérieure ou proche de celles obtenues avec la structure B et 100nm ou 200nm de silicium (relativement aux 25% de la référence). Pour certaines applications où la performance n'est pas prioritaire devant le coût et la vitesse de fabrication, les résultats obtenus dans ce chapitre sont très positifs.

Conclusion de la partie III.

Dans cette partie, nous avons étudié l'impact d'une structure de piégeage optique dans un système photoactif en couche mince en particulier dans le cas où les paramètres ont été optimisés pour obtenir une absorption maximale dans un système donné.

Le premier chapitre de cette partie (chapitre 6), effectué dans le cadre du stage de W. Clements, est consacré à l'étude théorique et à l'optimisation par simulation de l'absorption dans une couche mince de silicium de 100, 200 ou 300nm.

La structure considérée comme optimale par les simulations, est un miroir de Bragg déposé sur du verre et sur lequel se trouve une couche de silice d'un cristal photonique. Avec un dépôt d'absorbeur parfaitement conforme sur la surface texturée, ce système permet de gagner en absorption grâce à un effet antireflet permis par le réseau (pour $\lambda < 550\text{nm}$), grâce à un effet diffractif aux interfaces air-silicium et silicium-cristal photonique et aussi grâce à la réflexion des photons habituellement transmis à travers l'absorbeur. Un système avec un cristal photonique constitué de plots (2D CP) doit théoriquement apporter une meilleure absorption que d'autres structures comme un empilement plan avec un antireflet à la place du cristal photonique. Néanmoins, pour faciliter l'optimisation des paramètres de chaque structure, le travail a été effectué dans un premier temps avec un cristal photonique à une dimension.

Après optimisation numérique et en tenant compte de la faisabilité du système, les paramètres obtenus pour une absorption maximale sont un DBR d'au moins 5 couches, réfléchissant autour de 650nm (+/- 30nm) et un 1D CP constitué de lignes d'une période 225nm, d'une hauteur de 90nm et d'une largeur de 100nm. Ces paramètres doivent permettre de diffracter (terme employé lorsqu'on adopte un point de vue d'optique géométrique) les longueurs d'ondes entre 550 et 750nm à des angles élevés pour augmenter le trajet optique dans la couche et coupler potentiellement certains rayons aux modes guidés de l'absorbeur.

Le chapitre 7 a permis d'exposer la méthode de nanoimpression de couches de silice sol-gel sur des miroirs de Bragg.

Il a été constaté un retard à la percolation par rapport à un substrat de verre nu, de la couche de silice lorsque celle-ci est déposée par enduction centrifuge sur le DBR. D'après une étude par microscopie optique et FTIR, nous avons vérifié que la cinétique de condensation est

effectivement différente. Afin d'identifier l'origine de ce retard, une étude plus approfondie pourrait être menée en dehors du cadre de la thèse.

En adaptant le procédé d'embossage et la nature des moules PDMS, nous sommes capables de fabriquer de manière reproductible, des structures sur des miroirs de Bragg ayant des facteurs d'aspect plus petits ou proches de un.

Le dernier chapitre met en application le travail d'optimisation dans le chapitre 6 et permet de mettre en commun les procédés développés dans les chapitres 4 et 7. La structure optimale et complète (DBR, 1D CP optimaux et silicium amorphe conforme) est réalisée et ses propriétés optiques sont comparées à d'autres systèmes afin de vérifier le travail d'optimisation par simulation.

Nous montrons dans un premier temps, que l'association du miroir de Bragg et du cristal photonique permet de coupler les effets de chacun et d'avoir une absorption de 42% avec 100nm de silicium contre 25% environ pour une couche d'absorbeur sur du verre. L'absorption totale d'un système où le DBR a été remplacé par de l'aluminium, est équivalente à celui avec DBR. La transparence partielle de ce dernier système permet de mettre en avant le caractère compétitif du DBR par rapport aux réflecteurs métalliques. Enfin, l'étude de l'impact de l'optimisation des paramètres géométriques du cristal photonique sur l'absorption conduit à des conclusions nuancées. Le système optimal a, en accord avec la théorie et lorsque l'épaisseur de silicium est de 100nm, une meilleure absorption que d'autres ayant une géométrie du 1D CP différente. Un dépôt plus important d'absorbeur conduit à une modification de la morphologie de la structure qui n'était pas prévue par la simulation et cela induit une moindre augmentation de l'absorption totale alors qu'elle augmente pour les autres structures.

Les résultats obtenus sont souvent proches de ceux attendus par la simulation et la structure optimale permet effectivement une absorption maximale pour une configuration donnée du système photoactif. Il est néanmoins nécessaire d'améliorer la méthode d'optimisation en tenant compte de la réalité expérimentale.

Les résultats de ce travail ouvrent la voie à l'étude de systèmes plus complexes et plus performants comme les cristaux photoniques à deux dimensions (constitués de plots). Une optimisation a été effectuée avec un système constitué d'un miroir de Bragg ($\lambda_B=650\text{nm}$) et d'un 2D CP dont les paramètres optimaux sont une période de 240nm selon un axe et de 340nm selon un autre, une hauteur de 100nm et un facteur de forme de 0,38. D'après les simulations, il permet une absorption totale de plus de 60% contre 53,8% avec la structure D. Ce gain est dû à l'impact du cristal sur les deux polarisations de la lumière (voir chapitre 3, partie 3.1) et non pas une comme c'est le cas avec le 1D CP. Ce travail pourrait être vérifié expérimentalement après obtention du moule maître de silicium doté de la structure optimale à deux dimensions.

Conclusion

L'objectif du projet de thèse est de *réaliser, par voie liquide, des structures permettant de modifier le trajet optique de la lumière dans un empilement en couches minces*. Pour mettre en application ces structures, nous nous sommes intéressés aux systèmes photoactifs, en particulier à des systèmes absorbants. Nous avons identifié et choisi les structures optimales pour augmenter le piégeage optique de la lumière. Cependant, le procédé d'élaboration mis en place devait être suffisamment flexible pour envisager ces structures pour d'autres applications.

De plus en plus de technologies en couches minces nécessitent des structures de gestion de la lumière pour être plus performantes. Dans le cas du piégeage de la lumière, il existe de nombreux matériaux élaborés suivant des techniques de dépôt sous vide. Les méthodes de fabrication par voie liquide permettent également d'obtenir dans des conditions douces (pression atmosphérique) des empilements en couches minces avec des propriétés physico-chimiques d'une grande richesse. Pourtant, les structures comme celles pour la gestion de la lumière, fabriquées selon cette voie, manquent généralement de stabilité au niveau de leurs propriétés ou sont fabriquées selon des processus complexes.

Pour contribuer à l'enrichissement du panel de matériaux fabriqués pour piéger la lumière dans les couches minces, nous avons mis en place un procédé employant la *technologie sol-gel* afin d'élaborer des *miroirs de Bragg* que l'on a associés à des *cristaux photoniques à une dimension* préparés par *nanoimpression thermique*. Nous avons également montré, dans le cadre du travail de thèse, l'impact de ces structures dans un système photoactif modèle.

Elaboration de miroirs de Bragg revêtus d'un réseau photonique à une dimension. Des empilements de Bragg sont fabriqués dans un premiers temps par enduction centrifuge de couches sol-gel. Des *couches de TiO_2 denses et de silice macroporeuses* d'une bonne qualité à l'échelle macroscopique comme microscopique sont obtenues après une unique étape de recuit à haute température. Elle permet de calciner le latex porogène mélangé préalablement à la silice avant dépôt. Grâce au fort contraste d'indice que présentent ces matériaux, les miroirs *réfléchissent jusqu'à 97%* avec seulement 9 couches. En plus de la *simplicité du procédé*, celui-ci est flexible puisqu'il est possible de *moduler le domaine de réflexion* des miroirs dans les UV jusque dans l'IR, en modifiant l'épaisseur des couches déposées. Les miroirs obtenus réfléchissent la lumière de manière spéculaire et la présence de fissures n'altèrent pas les propriétés optiques. Enfin, nous justifions

de la robustesse des DBRs et de la stabilité de leur propriété optique en leur faisant subir d'une part, un test en conditions extrêmes et d'autres par en les immergeant dans des solvants.

Grâce à la technique de nanoimpression thermique, nous sommes capables de *texturer une couche mince de silice sur un miroir de Bragg*. L'obtention de ce système repose sur une température et un temps d'embossage plus important que le protocole standard développé au laboratoire. Il a été en effet montré que l'empilement de Bragg cause un retard à la percolation de la couche de silice. Une étude approfondie de ce retard serait nécessaire pour en déterminer les origines.

Optimisation des paramètres de la structure de piégeage optique. Pour montrer les propriétés de gestion de la lumière du miroir de Bragg revêtu d'un cristal photonique 1D, nous avons recherché les *paramètres géométriques optimaux* permettant de maximiser l'absorption dans un système photoactif modèle (silicium amorphe). A l'aide de simulations utilisant la méthode RCWA (« Rigorous Coupled Wave Analysis ») via le programme Reticolo, une structure simple et optimale a été obtenue pour 100, 200 ou 300nm de silicium amorphe :

- Un miroir de Bragg d'au moins 5 couches réfléchissant autour de 650nm déposé sur le substrat de verre.
- Un cristal photonique de silice constitué de lignes d'une période de 225nm, d'une largeur de 100nm et d'une hauteur de 90nm. Celui-ci revêt le miroir de Bragg.
- Un dépôt conforme de silicium amorphe sur le cristal photonique.

Ce travail a été réalisé par William Clements dans le cadre d'un stage en collaboration avec le département d'optique de Saint-Gobain Recherche.

Impact de la structure optimisée sur l'absorption et comparaison. Nous avons étudié expérimentalement, les propriétés d'absorption du système photoactif optimisé puis confronté les résultats avec d'autres systèmes non optimaux ainsi qu'avec la simulation. Cela a permis de mettre en avant *l'interaction entre la simulation et les expériences au service de l'élaboration de nouveaux matériaux*.

En étudiant d'abord un miroir intégré entre une couche de silicium amorphe puis l'ensemble du système – DBR revêtu du cristal photonique – nous montrons que ces structures permettent d'augmenter l'absorption dans 100, 200 ou 300nm de silicium par rapport à une couche de semi-conducteur sur substrat nu. En particulier, la structure avec les paramètres géométriques optimaux permet d'obtenir dans 100nm d'absorbeur, une absorption supérieure aux systèmes se différenciant par leurs paramètres géométriques et avec dans certains cas, une épaisseur double de silicium. Cela est particulièrement intéressant pour des applications où le coût de fabrication est prioritaire devant les performances.

Ce gain est en effet possible car d'une part, le DBR réfléchissant autour de 650nm, limite la transmission des photons et *exalte l'absorption aux longueurs d'onde de résonance de la cavité*

Fabry Pérot formée de par le silicium dans son environnement. En réfléchissant les photons habituellement transmis entre 550nm et 750nm environ, il augmente la probabilité d'être absorbés pour ceux dont la longueur d'onde est similaire à la celle de la résonance de la cavité. D'autre part, le cristal photonique *diffracte les rayons dans les proches IR* à des angles élevés ce qui revient à *augmenter le chemin parcouru* par ces photons mal absorbés dans le semi-conducteur. Les paramètres optimaux fixés par la simulation permettent également d'augmenter la probabilité de couplage de ces rayons à des modes guidés de l'absorbeur. Des *modes photoniques sont ainsi piégés dans le silicium*. Enfin, un dépôt conforme de l'absorbeur sur le cristal permet d'avoir un deuxième effet diffractif mais apporte également une fonction d'antireflet aux courtes longueurs d'onde. Ces effets permis par le cristal photonique sont beaucoup moins importants ou n'ont pas lieu du tout dans le cas de structures ayant des paramètres géométriques différents. Ce travail de compréhension des phénomènes optiques ayant lieu dans la couche est facilité par l'utilisation de la simulation.

Cependant, bien que le système optimal ait montré des performances en cohérence avec la simulation pour 100nm d'absorbeur, les gains d'absorption pour des épaisseurs plus importantes ne sont pas à la hauteur des valeurs prévues par la théorie. Un élargissement des lignes et un aplatissement de la structure lors du dépôt du semi-conducteur modifie les capacités de piégeage optique de la structure optimale. *L'adaptation du modèle d'optimisation pour être plus en accord avec la réalité expérimentale* permettrait de trouver des paramètres véritablement optimaux.

L'impact de la structure photonique élaborée sur l'absorption du silicium amorphe ouvre la voie à l'application à des systèmes réels. Pour appuyer cet argument, un *DBR a été intégré dans une cellule solaire* de silicium amorphe en couche mince grâce à une collaboration avec le LPICM à l'Ecole Polytechnique. L'augmentation de l'efficacité de la cellule solaire grâce à l'intégration du DBR sert ainsi de preuve de concept et il peut être envisagé d'effectuer la même expérience avec un DBR revêtu d'un cristal photonique. Ce dernier peut être à une dimension mais également à deux dimensions, c'est-à-dire constitués de *plots ou de nanoparticules* de paramètres géométriques optimaux afin d'obtenir une efficacité maximale dans les deux polarisations de la lumière.

Les structures élaborées pour le piégeage de la lumière peuvent être appliquées à des systèmes photoactifs *pour l'extraction de la lumière*. En effet, il a déjà été démontré qu'un cristal photonique 2D permet de diminuer la longueur d'extraction de la lumière issue d'une couche luminescente [Revaux, 2010 / Devys, 2014]. En ajoutant un DBR entre le substrat et la couche luminescente revêtu du cristal photonique, le rendement de luminescence peut être augmenté. Enfin, un autre aspect de ce travail de thèse, est la flexibilité du procédé d'élaboration des miroirs de Bragg. En effet, il permet *d'élargir le champ d'applications des miroirs* à d'autres domaines comme celui de l'isolation thermique avec le contrôle solaire où ils peuvent être associés aux couches à l'argent pour de meilleures performances.

Annexes

Table des matières

Annexe A.	Etudes de simulations numériques.....	189
A.1.	La méthode RCWA et le logiciel Reticolo	189
A.1.1.	Principes	189
A.1.2.	Simulation des propriétés optiques d'un système photoactif constitué de structures de piégeage optique	189
A.2.	Méthode des recuits simulés	192
A.3.	Influence du nombre de couches dans le DBR sur l'absorption dans le silicium amorphe	193
A.4.	Simulation de couches texturées et réalités expérimentales	194
Annexe B.	Méthodes expérimentales	197
B.1.	Préparation d'un latex de PMMA.....	197
B.2.	Préparation de miroirs de Bragg par voie liquide	198
B.2.1.	Préparation d'un sol de silice.....	198
B.2.2.	Préparation d'un mélange de silice et de latex de PMMA.....	199
B.2.3.	Préparation d'un sol de TiO ₂	200
B.2.4.	Dépôt des miroirs de Bragg	202
B.3.	Nanoimpression par voie sol-gel de motifs ayant un rapport d'aspect proche de un	203
B.4.	Méthodes de caractérisation et d'analyse	205
B.4.1.	Ellipsométrie.....	205
B.4.2.	Spectrophotométrie UV-Visible-IR	205
B.4.3.	Analyse chimique par spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier ou FTIR.....	206
BIBLIOGRAPHIE	209

Annexe A. Etudes de simulations numériques

Les méthodes de simulation permettent d'une part de prévoir et de comprendre les phénomènes observés expérimentalement. Elles sont d'autre part des bons outils pour déterminer les paramètres optimaux permettant de maximiser les propriétés optiques d'un système.

Les programmes et simulation et calculs d'optimisation ont été faits en collaboration avec le département d'optique de Saint-Gobain Recherche (O2M, Simon Mazoyer) et par deux personnes, Arthur Le Bris (post-doc, 2012-2013) ainsi que William Clements (stage, 2014).

A.1. La méthode RCWA et le logiciel Reticolo

A.1.1. Principes

Les propriétés optiques d'une structure périodique peuvent être simulées en utilisant la méthode Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA) [Moharam, 1995 / Lalanne, 1996]. C'est l'une des deux méthodes de calcul du champ diffracté par un réseau avec la FDTD ou « Finite Difference Time Domain » qui consiste à exprimer un champ électromagnétique à partir d'un développement limité de second ordre. La méthode RCWA est un outil efficace pour les structures périodiques infinies délimitées par deux milieux d'indices de réfraction différents. Les propriétés optiques des systèmes sont obtenues grâce à un développement en série de Fourier dans les équations de Maxwell, des fonctions diélectriques des matériaux et du champ électromagnétique incident. Les champs électriques et magnétiques sont écrits sous forme d'onde plane pour facilement prendre en compte les effets de la polarisation de la lumière avec la structure de l'ordre de grandeur de la lumière. Les coefficients inconnus du champ électromagnétique résultant de la structure sont obtenus en reliant les solutions des équations de Maxwell aux conditions aux limites.

Dans le cadre de la thèse, les propriétés d'absorption, de réflexion ou de transmission d'un système photoactif composé d'une couche structurée de lignes et/ou d'un empilement de Bragg sont simulées en utilisant le logiciel de simulation optique « Reticolo » [Hugonin, 2005]. Il a été développé sous Matlab par J.P. Hugonin et Ph. Lalanne à l'Institut d'Optique et se sert de la méthode RCWA. Ce logiciel permet de définir un empilement de couches horizontales 1D ou 2D de matériaux avec des indices diélectriques différents. Il calcule, pour une longueur d'onde et un angle d'incidence donnés, la réflexion et la transmission en lumière TE ou TM pour cet empilement. L'absorption correspond ainsi à la part de la lumière incidente qui n'a été ni réfléchi, ni transmise. Il permet aussi d'obtenir la distribution du champ électrique et magnétique dans la structure.

A.1.2. Simulation des propriétés optiques d'un système photoactif constitué de structures de piégeage optique

Le programme utilisé, a été développé par A. Le Bris, post-doctorant au laboratoire de Surface du Verre et Interfaces à Saint-Gobain Recherche, à partir du logiciel *Reticolo*, permettant d'obtenir l'absorption, la réflexion et la transmission pour les polarisations TE et TM d'un système photoactif. Sa nature est proche d'une cellule solaire de silicium amorphe en couche mince associée à des structures photonique, un miroir de Bragg et un réseau de diffraction en ligne.

Une interface permet de définir les conditions d'éclairement, la nature de l'empilement et les paramètres géométriques des structures (Figure A.1).

Condition d'éclairement. Dans la partie supérieure de l'interface, on définit à gauche la plage de longueur d'onde étudiée, ainsi que le pas en longueur d'onde, le tout en micron. Il est possible aussi de définir les angles d'incidence de la lumière et le substrat de la structure. Le choix est possible entre du verre et du silicium (n et k pris dans la littérature pour le verre et des mesures par ellipsométrie pour le silicium).

Définition de la structure. On définit ensuite la structure à étudier en trois blocs différents sur la partie droite de l'interface graphique:

- Un miroir de Bragg (*DBR*): un empilement périodique de couche diélectrique de haut et bas indice à l'arrière de la structure (le plus proche du substrat)
- Un réseau de lignes (*Grating*), au-dessus du miroir
- Une couche de silicium amorphe seule ou associée à des oxydes conducteur transparents pour constituer une cellule solaire (*Cell*) au-dessus sur réseau

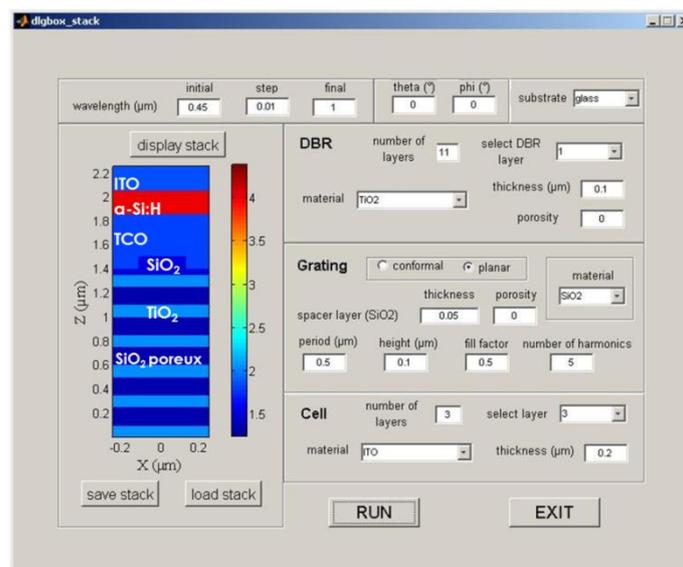


Figure A.1. Représentation de l'interface permettant de définir le système photoactif pouvant être constitué d'un miroir de Bragg, d'un réseau diffractant et/ou d'une couche absorbante. Il est possible de définir également une cellule solaire complète en ajoutant dans l'empilement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et d'oxyde de zinc dopé aluminium (TCO).

Pour le DBR pouvant avoir un nombre infini de couches, les matériaux à définir sont de la silice et du TiO_2 dont les indices correspondent à ceux déterminés expérimentalement par ellipsométrie après calcination à 450°C (selon le procédé de calcination pour la réalisation de DBRs). Il est possible de définir l'épaisseur des couches et d'ajouter de la porosité ; l'indice est recalculé selon l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman. Pour le réseau de diffraction, le matériau est soit de la silice, soit du TiO_2 d'une épaisseur résiduelle et porosité donnée. La période Λ , la hauteur h , la largeur des lignes L , et le facteur de remplissage ff sont indiqués dans la

Figure A.2.a. Il faut également choisir si, sur ce réseau, la couche supérieure est déposée de manière plane (Figure A.2.b à gauche) ou conforme (Figure A.2.b à droite). Enfin, on définit un nombre d'harmonique représentant le degré de précision dans la résolution des équations de Maxwell. Plus ce nombre est élevé, plus les calculs des propriétés optiques prennent du temps. Pour la partie « Cell », il est possible de définir une couche de silicium amorphe et son épaisseur encadrée ou non par des couches d'oxyde de zinc dopé aluminium et d'oxyde étain et d'indium.

Un schéma de la structure s'affiche dans la partie gauche de l'interface comme le montre la Figure A.2.b.

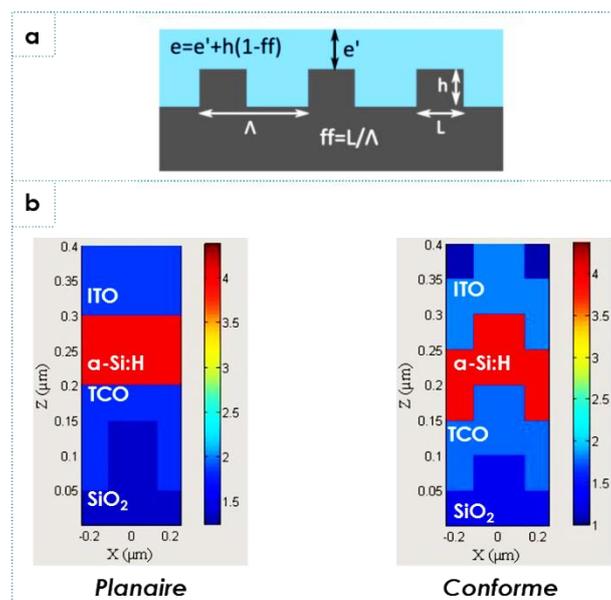


Figure A.2. a ; Représentation d'un réseau diffractant et de ses paramètres géométriques. b. Exemples de l'affichage dans l'interface de la Figure A.1 de deux structures, l'une plane (à gauche) et l'autre conforme (à droite).

Simulations de couches texturées. Une fois tous les paramètres définis, la simulation est lancée et deux nouvelles fenêtres s'affichent donnant la réflexion, transmission et absorption pour chacune des polarisations de la lumière. Un exemple de courbes simulées est donné dans la Figure A.3. Ces résultats sont obtenus à partir d'un système présenté dans la Figure A.1.

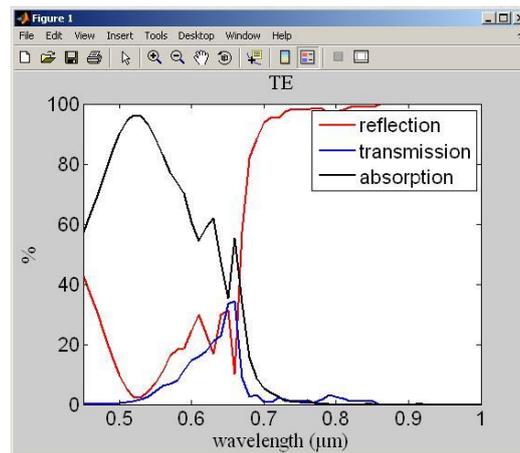


Figure A.3. Exemple de l'absorption, réflexion et transmission en fonction de la longueur d'onde pour la polarisation TE dans un système défini dans la Figure A.1.

A.2. Méthode des recuits simulés

Le travail d'optimisation avec la méthode des recuits a été effectué par William Clements dans le cadre d'un stage co-encadré avec Simon Mazoyer du département Optique Modélisation et Mathématiques de Saint-Gobain Recherche.

La méthode des recuits simulés est utilisée pour déterminer les paramètres géométriques optimaux de la structure permettant de maximiser l'absorption dans le matériau actif [Kirkpatrick, 1983 /Cerny, 1985].

Dans un premier temps, comme cela a été détaillé dans le manuscrit, l'optimisation passe par l'identification de la nature des paramètres à optimiser (période, hauteur...) et ceux qui sont fixes (indices des matériaux). Elle passe également par la définition des contraintes (ratio hauteur/largeur inférieur à 1 par exemple) et de la fonction objectif (absorption). Or, une fois que les valeurs fixes sont définies, il existe un grand nombre de paramètres géométriques à faire varier. Le calcul de l'absorption avec *Reticolo* pour une seule structure peut prendre entre 15 secondes et 5 minutes en fonction de sa géométrie. L'absorption a une allure non triviale dans l'espace des paramètres avec beaucoup de maxima locaux.

La méthode des recuits simulés permet d'obtenir assez rapidement la position approximative du maximum global de l'absorption dans l'espace des paramètres, avec une incertitude inférieure à l'incertitude expérimentale. Elle tire sa justification d'une analogie physique : un système (particule, solide, ...) plongé dans un bain dont on diminue la température converge vers l'état de plus petite énergie. Plus exactement, on peut comparer la marche aléatoire dans un espace de paramètres d'une fonction que l'on veut maximiser/minimiser, à une particule qui sauterait d'un point à un autre dans un potentiel. Cela implique un paramètre de température. La réduction de cette température au cours du temps, permet à la marche aléatoire de converger vers un maximum/minimum global de la fonction. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle est peu sensible aux minima locaux, à l'opposé de méthodes d'optimisation par calcul de dérivées. En

effet, tant que la température est suffisamment élevée, le système peut facilement « sauter » en-dehors d'un minimum local.

L'implémentation de la méthode des recuits simulés mise en place dans l'algorithme développé sous matlab suit le procédé suivant:

- 1) On part d'un point x_0 dans l'espace des paramètres, et on calcule l'absorption en ce point, que l'on note $f(x_0)$. On définit aussi un paramètre « T », que l'on appelle la température et que l'on initialise à 1, et « k », que l'on appelle le facteur de Boltzmann.
- 2) On propose un « saut » de x_0 vers un point $x_0 + \delta x$, où δx est donné par une variable aléatoire gaussienne centrée en 0 et dont la variance est proportionnelle à la température. Plus la température est élevée, plus le saut peut être grand.
- 3) On calcule $f(x_0 + \delta x)$. Si $f(x_0 + \delta x) > f(x_0)$, on se place maintenant en $x_0 + \delta x$. Sinon, on définit le saut avec une probabilité $e^{\frac{f(x_0 + \delta x) - f(x_0)}{kT}}$.
- 4) On diminue la température en posant $T = 1/\log(n)$, où n est le numéro de l'itération de l'algorithme, et on reprend les étapes 2-4 aussi longtemps qu'il faut.

Cette méthode nécessite de bien définir au préalable la constante k et la constante de proportionnalité entre la variance de la variable aléatoire donnant l'amplitude des sauts proposés et la température.

A.3. Influence du nombre de couches dans le DBR sur l'absorption dans le silicium amorphe

Lorsque le nombre de couches dans le miroir de Bragg augmente, la réflexion est plus intense. La Figure A.4.a représente les absorptions simulées des systèmes photoactifs (avec 100nm de silicium amorphe) dont les paramètres géométriques ont été optimisés mais ayant plus ou moins de paires de couches dans le DBR. L'augmentation du nombre de couches induit une intensification de l'effet du miroir, c'est-à-dire l'intensification de l'absorption aux pics de résonance de la cavité Fabry Pérot. L'absorption augmente ainsi de manière localisée.

D'après la Figure A.4.b, l'évolution de l'absorption totale est similaire à l'évolution de l'intensité de réflexion du miroir (voir chapitre 4, partie 4.3.1). Ainsi, 2 couches supplémentaires sur un DBR de 5 couches n'apporte qu'un peu plus de 1% d'absorption alors que par rapport à un système sans miroir de Bragg (mais avec réseau), il y a 9,6% d'absorption en plus. Ainsi, dans le but de gagner en absorption grâce au miroir tout en limitant le nombre d'étape de fabrication, la fabrication d'un miroir de 5 ou 7 couches à intégrer dans la structure, apparaît comme un bon compromis.

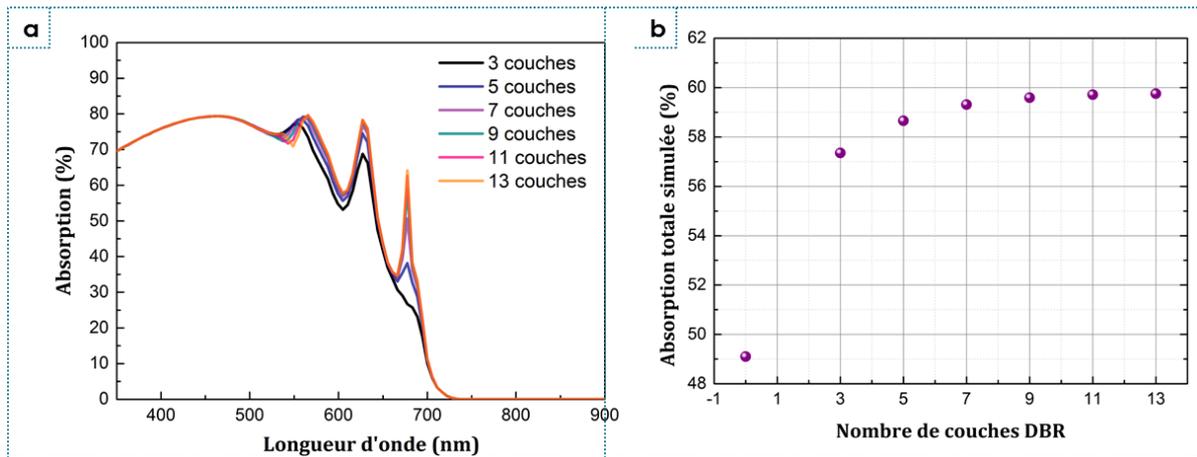


Figure A.4.a. Absorption simulée en fonction de la longueur d'onde pour le système optimal complet (DBR + 1D CP + silicium amorphe) dans lequel le nombre de couches du DBR varie. b. Evolution de l'absorption totale simulée en fonction du nombre de couches dans le DBR (par rapport à AM1.5 entre 350 et 800nm).

A.4. Simulation de couches texturées et réalités expérimentales

En réalité, le dépôt sur un réseau diffractant d'une couche de silicium amorphe par PECVD ou celui d'oxyde conducteur par pulvérisation cathodique n'est pas parfaitement conforme mais arrondi (Figure A.5). Pour simuler cette géométrie plus réaliste, il est nécessaire de décomposer le réseau horizontalement (en « escaliers »).

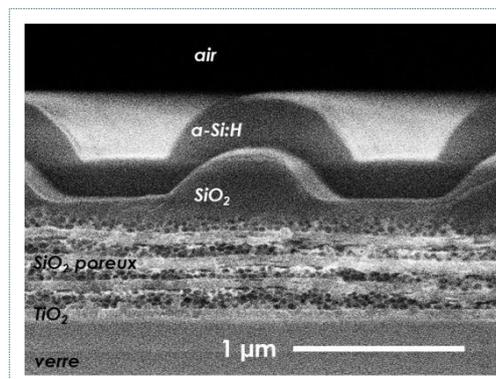


Figure A.5. Image MEB d'une coupe d'un échantillon correspondant à un miroir de Bragg (empilement de silice poreuse et TiO_2 dense) sur du verre, d'une couche texturée de silice et d'une couche d'environ 300nm de silicium amorphe. Le dépôt du silicium amorphe est conforme « arrondi ».

Les simulations effectuées par W. Clements, montrent que l'impact sur les propriétés optiques est variable selon l'ordre de grandeur des paramètres géométriques du réseau. On distingue deux cas : le cas où les différences entre les paramètres géométriques de la structure « arrondie » et de la structure « carrée » sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente, et le cas où ces grandeurs sont semblables. Pour illustrer le premier cas, prenons l'exemple d'un réseau déposé sur du verre et ayant une période 225nm et dont la hauteur des lignes est de 90nm pour 100nm de large. Une couche de silicium amorphe de 200nm est déposée conformément sur le réseau. La simulation d'absorption avec Reticolo est effectuée pour des zones texturées ayant été

découpées horizontalement en 3, 5, 9, et 13 zones (Figure A.6). Plus le découpage est important, plus la structure est « arrondie » et se rapproche de la réalité. Néanmoins, cela équivaut à un aplatissement de la structure. Les courbes d'absorption simulées pour une couche de silicium amorphe de 200nm d'épaisseur sont données dans la Figure A.6. L'allure reste très similaire entre un système parfaitement conforme et un autre très « arrondi » à la différence de l'effet antireflet entre 300 et 550nm qui diminue. Cette chute s'explique par un « aplatissement » du réseau de silicium amorphe qui augmente avec le découpage. Ainsi, le caractère « arrondi » et plus particulièrement « l'aplatissement » de la structure se rapproche de ce que l'on peut avoir dans un système réel.

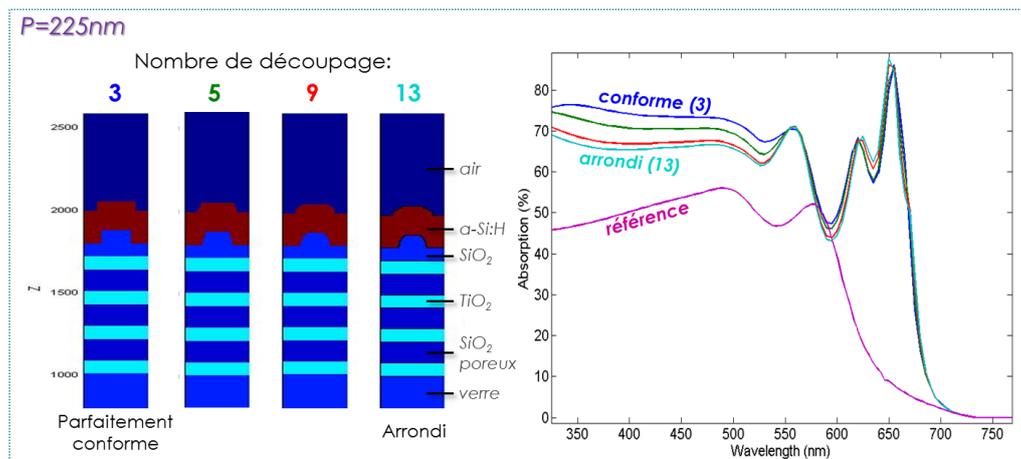


Figure A.6. A gauche, schémas représentatifs d'empilements de Bragg, de silice texturée telle que la période est de 225nm et de 200nm de silicium amorphe dont la conformité est soit parfaite (3) soit plus ou moins arrondie (5 à 13). Le caractère « arrondi » augmente avec le nombre de découpage horizontal par la simulation. A droite, simulation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour ces systèmes et une référence consistant en une couche de 200nm de silicium amorphe sur du verre [Simulations réalisées par W. Clements, 2014].

Dans le deuxième cas, quand la période du réseau est plus grande que la longueur d'onde de la lumière (par exemple 1500nm), les courbes d'absorption gardent une allure similaire mais les différences entre la structure parfaitement conforme et la structure très « arrondie » sont plus importantes que dans le premier cas et sur tout le domaine d'absorption du silicium (Figure A.7). L'écart entre les courbes est de l'ordre de 10%. Il faut donc d'avantage considérer ce caractère « arrondi » dans le cas des « grandes » périodes. Par ailleurs, une structure arrondie absorbe légèrement plus que la structure parfaitement conforme.

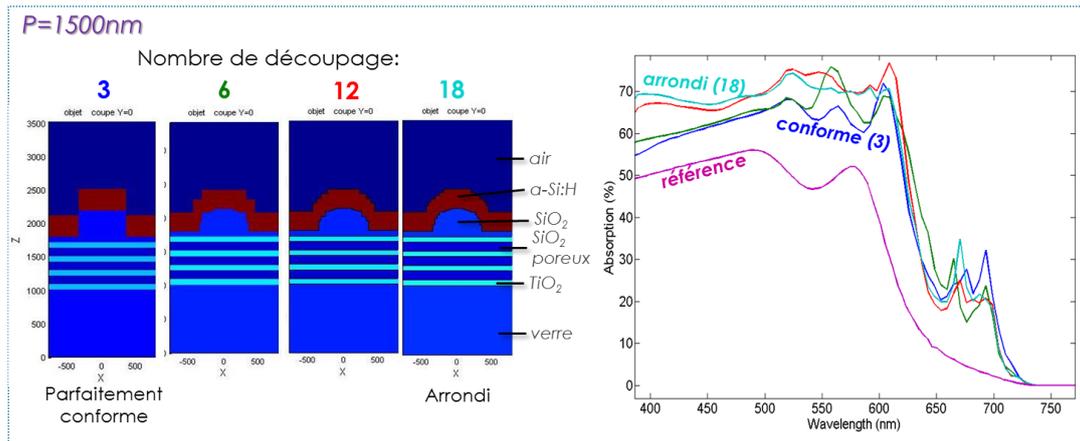


Figure A.7. A gauche, schémas représentatifs d'empilements de Bragg, de silice texturée telle que la période est de 1500nm et de 200nm de silicium amorphe dont la conformité est soit parfaite (3) soit plus ou moins arrondie (6 à 18). Le caractère « arrondi » augmente avec le nombre de découpage horizontal par la simulation. A droite, simulation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour ces systèmes et une référence consistant en une couche de 200nm de silicium amorphe sur du verre [Simulations réalisées par W. Clements].

Cette étude montre qu'en fonction de la période optimale estimée, pour une absorption maximale dans le semi-conducteur, l'expérience donnera des résultats plus ou moins divergeant de la simulation si celle-ci a été effectuée avec des structures parfaitement conforme, comme c'est souvent le cas dans la littérature [Rao, 2013 / Sheng, 2014]. Pour une grande période (1500nm), les résultats entre simulation et expérience divergent beaucoup tandis que pour une plus petite période (225nm), les différences ne sont visibles qu'au niveau de l'effet antireflet qui diminue avec « l'aplatissement » (pour $\lambda < 550\text{nm}$).

Annexe B. Méthodes expérimentales

B.1. Préparation d'un latex de PMMA

La méthode de préparation d'un latex de PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA) est issue de la thèse de F. Guillemot [Guillemot, thèse, 2010]. Dans le cadre du projet de thèse, nous nous intéressons à la fabrication d'un latex de PMMA dont les particules ont un diamètre d'environ 60nm³⁸.

L'état initial de la synthèse consiste à mélanger environ 600g d'eau déionisée à 30,86g de tensioactif anionique (Disponil FES 32 ®, solution en eau à 32% en masse). L'ensemble est mis sous agitation mécanique (250 tours/minute) et sous bullage d'azote (durant 15 minutes pour retirer l'oxygène du milieu) dans un réacteur double enveloppe thermostaté à 70°C. En parallèle, 158,6g de monomère (MéthAcrylate de Méthyle ou MMA) d'un côté et 2,400g d'amorceur APS (ou Persulfate d'ammonium) dilué dans un peu d'eau prélevée au réacteur d'un autre côté, sont préparés dans des récipients différents. Ils sont chacun dégazés pendant 15 minutes. Le monomère et l'amorceur sont introduits en une fois dans le réacteur toujours sous agitation et sous ciel d'azote. Suite à cet ajout, le mélange prend une coloration blanche, signe de la formation de particules diffusant la lumière. Une montée de la température est également visible du fait de l'exothermie de la réaction. Un récapitulatif des quantités prélevées est donné dans le Tableau B-1.

Après environ 4 heures de polymérisation, l'agitation est arrêtée et le réacteur vidangé (avec du tétrafluoroéthylène). Le latex est conservé dans un bocal en polyéthylène à température ambiante et à l'abri de la lumière. Une mesure de la taille des particules est effectuée par diffusion dynamique de la lumière. Des particules d'un diamètre de 56,8nm en moyenne sont obtenues avec un indice de polydispersité de 0,035 attestant de l'homogénéité en taille des billes de latex. Un extrait sec à 100°C pendant 120 minutes permet de mesurer une conversion de 88% et un taux de polymère d'environ 18,3% (+/-0,01%). Le Tableau B-1 donne le détail des caractéristiques du latex de PMMA.

Le tensioactif anionique est du Disponil FES 32 ® de concentration micellaire critique de 0,26g/L. Il est disponible en solution dans l'eau à 32% en masse. Sa formule est $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4SO_4^-Na^+$. Le monomère est du MMA fourni par Aldrich (99%). L'amorceur est du persulfate d'ammonium $S_2O_8^{2-}, 2NH^+3$ (APS).

³⁸ Tous les détails pour obtenir des latex de PMMA de particules dont le diamètre est compris entre 20 et 100nm, sont disponibles dans le manuscrit de la thèse de F. Guillemot.

Composés	m (g)	M (g.mol ⁻¹)	n (mol)
H ₂ O DI	595	18	3,31.10 ¹
Tensioactif	30,86	464	2,12.10 ⁻²
Monomère	158,60	100,12	1,58.10 ⁰
Amorceur	2,400	228,2	1,05.10 ⁻²

Diamètre Ø	56,8nm
PDI	0,035
Conversion	88%
Taux de matière sèche	22,38%
Taux de polymère	18,30%

Tableau B-1. Tableau d'engagement pour la préparation d'un latex de PMMA dont le diamètre des particules est de 60nm. En dessous, tableau des paramètres mesurés du latex obtenu.

B.2. Préparation de miroirs de Bragg par voie liquide

B.2.1. Préparation d'un sol de silice

Le sol de silice est préparé dans un premier temps à partir d'un précurseur de silice, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, ...). On mélange 11,2mL d'éthanol absolu (...) avec 4,62mL d'HCl à pH≈2,5 dans un ballon en bain marie à 60°C. 14,2mL de TEOS sont ajoutés ensuite. L'hydrolyse et la condensation s'effectue dans le ballon à 60°C à reflux pendant 60 minutes. Le détail des quantités est donné dans le Tableau B-2.

La solution d'eau à pH acide est faite à partir d'un mélange d'eau distillée et d'HCl. Le ratio molaire eau / précurseur de 4 et un milieu dont le pH est compris entre 1 et 3 permettent la formation d'un sol polymérique et stable dans le temps.

Après la synthèse, le sol est filtré à 0,45µm et stocké au froid (2-6°C).

Composés	M (g.mol ⁻¹)	V (mL)	densité	m (g)	n (mol)
TEOS	208,33	14,2	0,93	8,85	6,34.10 ⁻²
Ethanol	46,07	11,2	0,79	13,21	2,43.10 ⁻¹
H ₂ O pH≈2,5	18	4,32	1,00	4,32	4,32

Tableau B-2. Tableau d'engagement pour la préparation d'un sol de silice dont le taux de solide final est d'environ 17,40%.

B.2.2. Préparation d'un mélange de silice et de latex de PMMA

Afin d'éviter la destabilisation du latex lors de l'ajout du sol de silice, ce dernier est dilué dans 20mL d'HCl à pH≈2,5 puis l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif (bain à 40°C, pression réduite à 70mTorr, stopper dès l'apparition de condensation). Le volume du sol final est ajusté à 22mL avec une la même solution d'HCl pour avoir un taux de solide d'environ 17,4% (+/1%). Après filtration à 0,45µm (filtre nylon), un extrait sec est réalisé à 100°C pendant 120 minutes pour chaque sol afin d'avoir une mesure exacte de son taux de solide.

Le sol concentré à environ 3 mol.L⁻¹ n'est stable qu'une douzaine d'heure avant de gélifier de manière irréversible.

Avant de mélanger le sol et le latex, ce dernier est mélangé à un diluant (solution d'HCl à pH≈2,5) après que chaque solution ait été filtrée à 1µm pour le premier et à 0,45µm pour le deuxième. Les quantités correspondent à celles calculées pour obtenir l'épaisseur de couches et la porosité désirée. Ces deux paramètres sont définis par le taux de solide C du mélange (équation 8-1) et la fraction volumique poreuse (équation 8-2). Pour une porosité fixe de 50% ($P=0,50$), une courbe de calibration a été effectuée pour connaître le taux de solide du mélange C à avoir selon l'épaisseur souhaitée, pour des paramètres de dépôt et une cinétique de recuit donnée. En tenant compte de ce taux, de celui du sol de silice préparé ($C_{sol}=17,40\%$ environ) et des paramètres des différents matériaux soit de la densité du PMMA ($d_{PMMA}=1,18$), celle de la silice dense ($d_{SiO_2}=2,20$) et du taux de polymère ($T_p=18,30\%$), il est possible de calculer les masses de sol, de latex et de diluant à peser (équation 8-3, équation 8-4 et équation 8-5).

$$C = \frac{m_{SiO_2} + m_{PMMA}}{m_{tot}} \quad \text{équation 8-1}$$

$$P = \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \quad \text{équation 8-2}$$

$$m_{sol} = \frac{C/C_{sol}}{1 + \frac{P}{1-P} \frac{d_{PMMA}}{d_{SiO_2}}} m_{tot} \quad \text{équation 8-3}$$

$$m_{latex} = \frac{P}{1-P} \frac{d_{PMMA}}{d_{SiO_2}} \frac{C_{sol}}{T_p} m_{sol} \quad \text{équation 8-4}$$

$$m_{dil} = m_{tot} - m_{sol} - m_{latex} \quad \text{équation 8-5}$$

Où m_{SiO_2} , m_{PMMA} et m_{tot} sont les masses de silice, de polymère et totales (sol+latex+diluant) respectivement. P , V_{PMMA} et V_{SiO_2} , sont la fraction volumique poreuse, le volume de polymère et le volume de silice respectivement. Enfin, m_{latex} , m_{dil} et m_{sol} sont les masses de latex, de diluant et du sol de silice respectivement.

Le tableau ci-dessous donne un exemple des masses à prélever pour préparer des couches de 130 et 160nm à 50% de porosité.

Paramètres du sol		130nm	160nm
densité : $d=2,20$ (silice dense) taux de solide C_{sol} : 17,40%	C (%)	6%	7,40%
	Porosité (%)	50%	50%
Paramètres du latex de PMMA	m_{sol} (g)	3,00g	3,50g
densité : $d=1,18$ (PMMA) Taux de polymère : 18,30%	m_{latex} (g)	1,53g	1,78g
	m_{dil} (g)	8,84g	7,36g
	m_{total} (g)	13,37g	12,64g

Tableau B-3. Paramètres d'un sol de silice et d'un latex de PMMA et pesées à effectuer pour la réalisation d'une couche poreuse de 130nm ou 160nm d'épaisseur (m_{diluante} correspond à une solution d'HCl à $\text{pH}\approx 2,5$).

Le mélange sol+ latex de PMMA + diluant est déposé par spin-coating à 2500 tour/minute pendant 60 secondes. La couche est ensuite condensée à 100°C pendant 60 minutes puis est portée en 30 minutes à 450°C pendant 60 minutes pour la dégradation du latex.

Les propriétés optiques des couches (indice de réfraction n et k), l'épaisseur et la porosité sont caractérisées par ellipsométrie. La mesure d'épaisseur est contrôlée par profilométrie et microscopie électronique à balayage.

B.2.3. Préparation d'un sol de TiO_2

Le sol de TiO_2 est préparé à partir d'un protocole mis au point par M. Bedu lors de sa thèse [Bedu, 2009]. Le protocole développé permet d'obtenir un sol polymérique stable dans le temps et donnant des couches de TiO_2 anatase denses ayant peu de défauts. Pour cela, les ratios molaires [agent complexant] / [alcoxyde] et [eau] / [alcoxyde] sont respectivement de 9 et 9,32.

La première étape de la synthèse débute par le mélange dans un ballon de 13,24mL d'alcoxyde, l'isobutoxyde de titane (Sigma Aldrich) avec 7,36mL n-butanol (Sigma Aldrich >99%). Après 10 minutes d'homogénéisation, 20,41mL d'acide acétique concentré (Carlo Erba >99,9%) sont ajoutés goutte à goutte sous agitation. Afin d'assurer une bonne complexation de l'alcoxyde, la solution est portée au bain marie sous agitation et à reflux à 50°C pendant 30 minutes puis dans un bain d'eau glacé sous agitation pendant 60 minutes. En parallèle, 6,66mL d'eau déionisée sont mélangés à 28,15mL d'éthanol absolu. Cette solution est ajoutée goutte à goutte au premier mélange encore glacé qui prends une coloration blanche. Le ballon est alors rapidement porté à 50°C au bain marie à reflux et sous agitation pendant 60 minutes pour le processus d'hydrolyse condensation. A la fin de la synthèse, une solution de nouveau translucide ou très légèrement trouble est obtenue. Les agrégats sont enlevés du sol par filtration à 0,45 μm (filtre nylon avec un

préfiltre 1 μ m). Pour garder un sol stable utilisable pendant 1 mois maximum, celui-ci doit être stocké à froid (2-6°C) et dans le noir. Le détail des quantités est donné dans le Tableau B-4.

Un extrait sec est réalisé à 450°C pendant 180 minutes pour avoir le taux de solide exact dans le sol. Il mesuré en grammes par litre de sol et sa valeur est d'environ 37-44 g/L selon les conditions de synthèse.

Composés	M (g.mol ⁻¹)	V (mL)	Densité	m (g)	n (mol)
Isobutoxyde de titane	340,32	13,24	1,02	13,50	3,97.10 ⁻²
n-butanol	74,12	7,36	0,80	5,89	7,95.10 ⁻²
Acide acétique	60,05	20,41	1,05	21,43	3,57.10 ⁻¹
H ₂ O DI	18	6,66	1,00	6,66	3,70.10 ⁻¹
Ethanol	46,07	28,15	0,79	22,24	4,83.10 ⁻¹

Tableau B-4. Tableau d'engagement pour la préparation d'un sol de TiO₂ dont le taux de solide final est compris entre 37 et 40 g/L.

De même que pour le sol de silice mélangé au latex, le sol de TiO₂ est dilué dans de l'éthanol en fonction de l'épaisseur de couche souhaitée. Ce taux de solide est connu grâce à une courbe de calibration effectuée avec des paramètres de dépôt et une cinétique de recuit identique au mélange silice-latex et correspondant à ceux mis en place pour la fabrication des miroirs. Pour des couches de 77nm ou de 95nm, les dilutions sont données dans le Tableau B-5. Pour la couche la plus épaisse, il est nécessaire de faire le dépôt en deux fois car le taux de solide dans le sol n'est pas assez important. On fait donc deux dépôts de 47,5nm.

Paramètre du sol de TiO ₂	77nm		95nm soit 2 dépôts de 47,5nm
	taux de solide C _{sol} : 44 g/L	C (%)	41,70 g/L
	m _{sol} (mL)	12,32mL	15,36mL
	m _{Ethanol} (mL)	0,68mL	10,64mL
	m _{total} (mL)	13,00mL	26,00mL

Tableau B-5. Paramètres d'un sol de TiO₂ et pesées à effectuer pour la réalisation d'une couche dense de 77nm ou 95nm d'épaisseur.

Le sol de TiO₂ est déposé par spin-coating à 2500 tour/minute pendant 60 secondes. La couche est ensuite condensée selon la même cinétique de recuit que pour les couches poreuse.

Les propriétés optiques des couches (indice de réfraction n et k), l'épaisseur et la porosité sont caractérisées par ellipsométrie. La mesure d'épaisseur est contrôlée par profilométrie et microscopie électronique à balayage.

B.2.4. Dépôt des miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg sont déposés par spin-coating sur substrat de verre ou silicium. Afin d'éviter la formation de comètes liées à des poussières, les substrats sont nettoyés au RBS (Pierce Biotechnology, solution à 20% en volume dans de l'eau déionisée) et rincés à l'eau déionisée puis séchés au pistolet d'azote. L'hydrophilie de la surface du substrat est augmentée grâce à un traitement UV-O3 successivement à la première étape de lavage. Les substrats sont déposés sur une plaque à 50°C dans une enceinte exposée pendant 15 minutes aux UV sous flux de dioxygène. Sous les rayonnements UV, le gaz se transforme en ozone et radicaux d'oxygène qui conduit à la dégradation d'une part, des polluants organiques de surface et d'autre part à la rupture des ponts Si-O-Si en surface également. Ces derniers deviennent des groupes Si-OH plus hydrophiles.

Après ce traitement, les sols sont déposés par spin-coating à 2500 tours/minute pendant 60 secondes. Après chaque dépôt de couches, l'échantillon est mis une minute sur plaque chauffante à 100°C puis laissé une minute à refroidir avant un nouveau dépôt. Cela permet d'assurer une condensation suffisante des couches pour limiter l'interpénétration des sols déposés par la suite. Le sol déposé en premier est celui donnant la couche d'indice ayant le plus fort contraste avec le substrat. Les matériaux sont déposés ensuite alternativement le dernier sol correspond à celui ayant l'indice le plus élevé avec le milieu présent au-dessus du miroir. Par exemple, pour un DBR sur verre et dans l'air, la première et dernière couche déposée est du TiO₂. Pour un DBR sur Silicium avec une couche de TCO (ZnO dopé Al) dessus, la première est dernière couche est de la silice poreuse.

En fin de dépôt, les échantillons sont portés dans un four à 100°C pendant 60 minutes pour assurer l'évaporation des dernière molécules de solvant et une parfaite condensation des couches. Enfin, avec une rampe de 30 minute, les échantillons sont calcinés pendant 60 minutes à 450°C afin de dégrader le latex et de libérer la porosité. Pour éviter tout choc thermique, les échantillons sont évacués du four après que la température soit redescendue en dessous de 200°C. Les couches de TiO₂ sont sous forme anatase et la silice macroporeuse en phase amorphe. Ils sont stockés sans condition particulière.

Selon les taux de solide dans le sol de TiO₂ ou du mélange silice-latex, les miroirs auront de propriétés différentes (équation 2-4). Un miroir avec des couches de TiO₂ et de silice macroporeuse à 50% ayant une épaisseur de 77nm et 130nm respectivement, permettent d'obtenir un miroir réfléchissant autour de 650nm. Si ces épaisseurs sont de 95nm et de 160nm, cela donne un miroir tel que $\lambda_B \approx 800\text{nm}$ (voir Tableau B-3 et Tableau B-5).

Les caractéristiques d'indice de réfraction (n , k), d'épaisseur et de porosité des couches minces sont obtenues par ellipsométrie sur des échantillons constitués d'une couche d'un matériau sur silicium. Le résultat d'épaisseur est contrôlé par profilométrie.

L'aspect du miroir est contrôlé au microscope optique pour la surface. Une analyse de la tranche au microscope électronique à balayage permet de contrôler l'aspect du miroir mais également l'épaisseur des couches. La tranche d'un miroir est effectuée en faisant propager une

fissure dans le substrat. Pour le verre, il est nécessaire de tracer une fissure à l'arrière et sur la tranche avec une pointe diamant avant d'appliquer avec force la pointe d'un fer à souder (350°C environ) sur la surface à côté de la fissure. Les propriétés optiques du DBR sont caractérisées à incidence normale au spectrophotomètre UV-Visible-IR Lambda 900 (Sphère intégrante, Perkin Elmer) entre 250 et 1500nm. Ses propriétés en angle sont caractérisées au Lambda 950 dans le même domaine de longueur d'onde.

B.3. Nanoimpression par voie sol-gel de motifs ayant un rapport d'aspect proche de un

La nanoimpression par voie sol-gel est une méthode très utilisée au laboratoire de Surface du verre et Interfaces (Saint-Gobain Recherche) pour texturer des couches à l'échelle micro- ou nanométrique. L'embossage se fait sur des couches sol-gel fraîchement déposées par voie centrifuge. Un moule PDMS ayant le négatif de la structure à réaliser est déposé sur la couche. Grâce à une mise sous pression mécanique du système couplée à un traitement thermique, la texturation se forme par remplissage des cavités du moule puis condensation du sol. La couche rigide reste texturée après retrait du moule [Peroz, 2007 & 2009].

Pour la réalisation de lignes dont le rapport d'aspect est plus grand que un, les lignes du moule de PDMS peuvent s'effondrer sur elles-mêmes en raison de son faible module élastique [Hui, 2002]. Pour des rapports faiblement inférieurs à un mais avec de petites période, en particulier pour la structure optimale pour maximiser l'absorption dans le silicium, nous observons le même phénomène. La période est de 225nm et le rapport d'aspect de 0,9 (hauteur de 90nm et largeur de 100nm). L'alternative est d'employer un moule de PDMS plus rigide. Nous détaillons donc ici le procédé de fabrication d'un moule de PDMS feuilleté (ou dur) ainsi que la méthode d'embossage de ces structures optimales.

B.3.1. Fabrication d'un moule PDMS feuilleté

Le PDMS dur ($\approx 200\text{MPa}$) est un moule feuilleté constitué d'une partie de PDMS ayant plusieurs points de réticulation [Schmid, 2000] et une partie de PDMS standard ($\approx 20\text{MPa}$) comme le montre la Figure B.1.

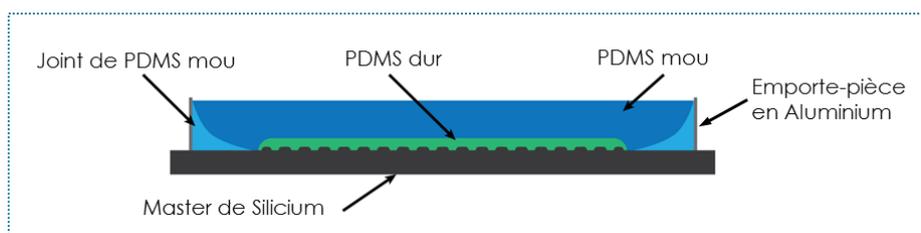


Figure B.1. Schéma représentatif d'un moule de PDMS dur lors de sa fabrication à partir du master en silicium.

Une solution de PDMS mou est préparée dans un premier temps en mélangeant 90mL d'un élastomère de silicone (Sylgard 184 © fourni par Dow Corning) à 10mL d'agent réticulant (...).

En parallèle est préparée une solution de PDMS dur. 34mL d'un copolymère de vinylméthylsiloxane – diméthylsiloxane – triméthylsiloxane (VDT 731 fournit par ABCR) est mélangé à 50mL de catalyseur platine (SIP 6831, ABCR). 200mL de 1,3,5,7-Tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (SIT 7900, ABCR) sont également ajoutés au mélange. Après environ 10 minutes, un copolymère de diméthylsiloxane (HMS 301, ABCR) est ajouté.

Après dégazage des deux solutions dans un dessiccateur pour retirer les bulles d'air, un joint de PDMS mou est coulé le long des coins intérieurs de l'emporte-pièce positionné sur le master. Ce joint est ensuite réticulé dans une étuve pendant 15 minutes. Une fine couche de PDMS dur est coulée sur la zone texturée du master puis l'ensemble est dégazé sous vide pendant 60 à 90 minutes. Suite à cette étape, le PDMS dur est mis à réticuler pendant 15 minutes à 60°C. A la sortie de l'étuve, le DPMS est coulé sur le PDMS dur. Celui-ci doit être suffisamment liquide pour que se crée une interface avec le PDMS mou mais doit être suffisamment visqueux pour que ce dernier ne diffuse pas dans le PDMS dur. Après 20 minutes de repos pour que les éventuelles bulles remontent, le système est mis à réticuler à 60°C pendant 120 minutes puis à 110°C pendant 10 minutes. Dans la mesure où le PDMS présente un retrait plus important que le PDMS mou il est primordial de condenser longtemps à 60°C avant de passer à 110°C pour éviter la flexion du tampon.

Après retour à température ambiante, l'emporte-pièce est retiré et le moule de PDMS feuilleté délicatement décollé du master. La qualité de la réplique est contrôlée au microscope à force atomique directement sur le master ou sur un échantillon témoin embossé avec ce nouveau moule.

B.3.2. Préparation d'un sol de silice MTES pour embossage

Un sol de silice à partir d'un précurseur hybride de silice est préparé préalablement à l'embossage. 5mL d'éthanol et 3mL d'HCl à $\text{pH} \approx 2,1$ sont mis sous agitation dans un ballon. Pour avoir un ratio [eau] / [précurseur] de 6,5, 5mL de méthoxytriméthylsilane (MTES, Sigma Aldrich) sont ajoutés à la solution et l'ensemble est porté à 60°C en bain marie à reflux pendant 30 minutes. Après retour à température ambiante sous agitation et avant dépôt, le sol est filtré à 0,20 μL (filtre nylon).

Composés	M (g.mol ⁻¹)	V (mL)	densité	m (g)	n (mol)
MTES	146,3	5	0,756	3,78	2,58.10 ⁻²
Ethanol	46,07	5	0,79	3,95	8,57.10 ⁻¹
H ₂ O pH \approx 2,0	18	3	1,00	3	1,67.10 ⁻¹

Tableau B-6. Tableau d'engagement pour la préparation d'un sol de SiO₂ préparé à partir de MTES.

B.3.3. Nanoimpression de couches par voie sol-gel

Les substrats (verre, silicium ou verre+DBR) sont traités préalablement par UV-O₃ puis le sol de silice MTES est déposé par voie centrifuge à 2500 tour/minute pendant 60 secondes. Le moule nettoyé de la poussière à l'aide d'un ruban adhésif, est directement appliqué sur la couche.

L'impression par pression mécanique et traitement thermique peut se faire selon deux voies conduisant à un résultat identique. La première implique un dispositif de test mécanique Zwick. L'échantillon est entre deux plaques chauffantes puis est mis sous contrainte (environ 50N). Une fois que la pression mécanique est exercée, les plaques sont chauffées à 100°C dont la valeur atteinte en moins de deux minutes. On laisse imprimer pendant 60 minutes et le moule n'est retiré qu'après refroidissement jusqu'à 40°C.

La deuxième technique consiste à mettre l'échantillon avec le moule dans une poche sous vide et thermocollée. La pression mécanique est induite par la mise sous vide. La poche est ensuite mise dans une étuve à 100°C pendant 60 minutes. Cette voie permet d'embosser plusieurs échantillons en même temps ce qui n'est pas le cas de la première.

La surface de la texturation est caractérisée par microscopie à force atomique et par visualisation de la tranche de l'échantillon avec un microscopie électronique à balayage. La méthode pour réaliser une tranche de l'échantillon est la même que celle détaillée dans le paragraphe B.2.4, page 202. Les propriétés optiques en incidence normale sont caractérisées au spectrophotomètre UV-Visible-IR Lambda900. La réflexion diffuse est obtenue en retirant une fenêtre de la sphère intégrante.

B.4. Méthodes de caractérisation et d'analyse

B.4.1. Ellipsométrie

Cette méthode permet de caractériser l'épaisseur, la fraction volumique de spores et l'indice des couches de silice et de TiO₂. Les analyses sont effectuées dans le (1.5 eV à 4.7 eV) sous une incidence de 70° (ellipsomètre à modulation de phase MM16, Horiba Jobin Yvon).

Les données sont traitées à l'aide du logiciel DeltaPsi2, fourni avec l'ellipsomètre. L'indice des couches, leur épaisseur et la porosité est obtenues en corrélant les données expérimentale avec des modèles et des données de références de matériaux présents dans le logiciel. Les couches de TiO₂ sont analysées en utilisant le modèle « New Amorphous ». Les couches de silice poreuse sont caractérisées dans le cadre d'un modèle de milieu effectif de Bruggeman pour la porosité et du modèle « Cauchy Transparent » pour l'indice et l'épaisseur.

B.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible-IR

Le spectrophotomètre Lambda 900 (Perkin Elmer) permet de caractériser en incidence normale la transmission, l'absorption et la réflexion totale d'un échantillon plan d'une part mais également sa réflexion diffuse de manière directe et spéculaire de manière indirecte. Le lambda

950 est une version très similaire mais permettant de faire des mesures en angles obliques, en lumière polarisée mais pour des échantillons non diffractants.

Ces deux appareils sont constitués principalement d'une source émettant un faisceau de lumière dont la longueur d'onde peut être balayée entre 250 nm et 2500 nm, traversant une sphère intégrante à laquelle on peut fixer un échantillon en entrée (pour les mesures en transmission à 0° , Figure B.2.a) ou en sortie (pour les mesures en réflexion à 8° , Figure B.2.b). Les mesures d'absorption peuvent être obtenues à partir de celles de réflexion et de transmission mais celles-ci n'étant pas faites au même angle, une mesure presque directe de l'absorption est plus précise. Pour ce faire, il est possible d'ajouter un porte-échantillon dans la sphère (Figure B.2.c) et l'absorption s'obtient en soustrayant la réflexion mesurée à la ligne de base.

Un détecteur mesure la luminosité de la lumière diffusée dans la sphère par le matériau qui la recouvre (Sulfate de Baryum). Il ne doit pas recevoir de rayons directs réfléchis par l'échantillon ou par la sphère ce qui peut arriver si l'échantillon diffracte. Dans ce dernier cas, et en particulier avec un réseau de ligne, il est nécessaire d'orienter l'échantillon avec que les lignes soient à 45° . Cela permet d'éviter que la lumière ne sorte par les trous dans la sphère à l'horizontale, ou que le détecteur ne soit ébloui par de la lumière diffractée trop à la verticale. Pour chaque mesure, une ligne de base est d'abord faite sans échantillon (sphère intégrante fermée avec un spectralon constitué du même matériau que la sphère), puis la mesure est faite avec l'échantillon. Le lambda 900/950 permet en outre de faire des mesures en lumière polarisée et non polarisée.

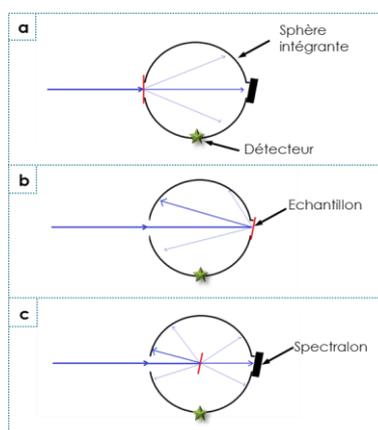


Figure B.2. Schémas du principe de fonctionnement de la sphère intégrante d'un spectrophotomètre UV-Visible-IR pour des mesures en transmission (a.), en réflexion (b.) et d'absorption (c.).

B.4.3. Analyse chimique par spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier ou FTIR

L'évolution de la condensation dans une couche mince de silice est analysée par FTIR selon une expérience montée par A. Letailleur [Letailleur, thèse, 2012]. Les mesures ont été faites sur des substrats de silicium fins ($250\mu\text{m}$), non dopés et polis sur les deux faces pour éviter toute diffusion du faisceau IR. Ce matériau a été sélectionné pour sa transparence dans les IR. Les

échantillons sont des substrats simples ou des substrats avec un DBR et sur lesquels une couche de silice est déposée puis caractérisée.

Avant la mesure, la chambre est purgée pendant une minute par un flux d'azote sec pour retirer les contributions de l'eau et du CO₂ atmosphériques. Les spectres des couches minces ont été enregistrés en transmission, et les résultats présentés correspondent à l'absorbance par rapport au signal d'un substrat nu ou d'un substrat+DBR. L'acquisition a été effectuée sur un minimum de 32 spectres entre 650 et 4000 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹.

Les spectres sont présentés après correction de la ligne de base et normalisation par rapport au pic de Si-CH₃ à 1270 cm⁻¹.

Bibliographie

Almeida R. M., Rodrigues A., *Journal of non-crystalline solids* **2003**, *326*, 405

Aryal D. P., Tsakmakidis K. L., Hess O., "Photonic Crystals: From Fundamentals to Functional Photonic Opals", chapter 8 in "Tutorials in Complex Photonic Media", Edited by Noginov M. A., Dewar G., McCall M. W., Zheludev N. I., *SPIE Digital Library* **2009**

Association Négawatt, « Manifeste Négawatt , réussir la transition énergétique », *Coédition Actes Sud/Colibris/Association NégaWatt* **2012**

ASTM Standard G173-03, 2012, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37_ Tilted Surface", *ASTM International*, West Conshohocken, PA **2003**

Back F., Bockmeyer M., Rudigier-Voigt E., Löbmann P., *Thin Solid Films* **2014**, *562*(1), 274

Bedu M., « Développement de guides d'ondes planaires de TiO₂ optiquement actifs pour biopuces à ondes évanescente », thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan **2009**

Bedu M., Sagarzazu G., Gacoin T., Audebert P., Weisbuch C., Martinelli L., *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 4450

Belleville P., *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 97

Bermel P., Luo C., Zeng L., Kimerling L. C., Joannopoulos J. D., *Optics Express* **2007** *15*, 16986

Benagli S., Borrello D., Vallat-Sauvain E., Meier J., Kroll U., Hoetzel J., Bailat J., Steinhauser J., Marmelo M., Monteduro G. and Castens L., *Proc of 24th EUPVSEC*, **2009**, 2293

Betancur R., Romero-Gomez P., Martinez-Otero M., Elias X., Maymoi M. and Martorell J., *Nature Photonics* **2013**, *7*, 995

Bragg, W.L., *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1913**, *17*, 43

Bruggeman D. A. G., *Annalen der Physik* **1935**, *416*(7), 636

- Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing", *AP Academic Press, Inc*, San Diego **1990**
- Bushnell D. B., Ekins-Daukes N. J., Barnham K. W. J., Connolly J. P., Roberts J. S., Hill G., Airey R., Mazzer M., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2003**, *75*, 299
- Catchpole K. R., Mokkaapati S., Beck F., Wang E.-C., McKinley A., Basch A., Lee J., *MRS Bulletin* **2011**, *36*, 4617
- Cerny V., *Journal of Optimization Theory and Applications* **1985**, *45*(1), 41
- Chhajed S., Schubert M. F., Kim J. K., Schubert E. F., *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 251108
- Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V., *Progress Photovoltaics: Research and Applications* **2004** *12*, 69
- Chou S. Y., Krauss P. R., and Renstrom P. J., *Applied Physics Letters*, **1995**, *67*(21), 3114
- Chung I., Lee B., He J., Chang R. P. H., Kanatzidis M. G., *Nature* **2012** *485*, 486
- Colodrero S., Ocana M. et Míguez H., *Langmuir* **2008**, *24*, 4430
- Colodrero S., Mihi A., Haeggman L., Ocana M., Boschloo G., Hagfeldt A., Miguez F, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 764
- Curtin D., Biswas R., Dalal V., *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 231102
- Deng X., Schiff E. A., "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Edited by A. Luque and S. Hegedus, *John Wiley & Sons, Ltd* ISBN **2003**
- Devys, L., Dantelle, G., Revaux, A., Kubytskyi, V., Paget, D., Benisty, H. and Gacoin, T., *Advanced Optical* **2014**, *2*(1), 87
- X. Dieudonné, K. Vallé et P. Belleville, *Optics Express* **2011**, *19*, 16356
- Dimroth F., Grave M., Beutel P., Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T. N. D., Oliva E., Siefert G., Schachtner M., Wekkeli A., Bett A. W., Krause R., Piccin M., Blanc N., Drazek C., Guiot E., Ghyselen B., Salvetat T., Tauzin A., Signamarcheix T., Dobrich A., Hannappel T. and Schwarzburg K. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2014** *22*, 277
- Drévilion B., cours de l'Ecole Polytechnique, « Physique des semi-conducteurs », **2014**
- Dubey R.S., Sarojini P.L., *Journal of Electromagnetic Waves and Applications* **2012**, *IFirst Publication*, 1

- El Daif O., Drouard E., Gomard E., Kaminski A., Fave A., Lemiti M., Ahn S., Kim S., Roca i Cabarrocas P., Jeon H., Seassal C., *Optics express* **2010**, *18*(S3), 293
- Escarré J., Söderström K., Battaglia C., Haug F-J., Ballif C., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011***95*(3), 881
- Faustini M., Ceratti D. R., Louis B., Boudot M., Albouy P-A., Boissière C., and Grosso G., *ACS Applied Materials Interfaces* **2014**, *6*, 17102
- Faou J-Y., “Mechanics of functional thin films : instabilities and adhesion, Mechanics of materials”, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI **2013**
- Ferry V. E., Verschuuren M. A., Van Lare M. C., Schropp R. E. I., Atwater H. A. and Polman A., *Nano Letters* **2011**, *11*, 4239
- Fthenakis V., Alsema E., *Prog. Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2006**, *14*, 275
- Fuertes M. C., López-Alcaraz F. J., Marchi M. C., Troiani H.E., Luca V., Míguez H.,* and de Avila Arturo Soler-Illia G. J., *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1247
- M. Gale, B. Curtis, H. Kiess, and R. H. Morf, *Proceedings. SPIE* **1990**, *60*, 1272
- González Lazo M. A., Teuscher R., Leterrier Y., Månson J-A. E., Calderone C., Hessler-Wyser A., Couty P., Ziegler Y., Fischer D., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *103*, 147
- Greensaturdays www.greensaturdays.com/fr, *site internet* **2014**
- Griffith. A. A., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1920** *221*, 163
- Guillemot F., thèse “Couches poreuses de silice structurées par des latex: structure, propriétés mécaniques et applications optiques”, Ecole Polytechnique, **2010**
- Guillemot F., Brunet-Bruneau A., Bourgeat-Lami E., Gacoin T., Barthel E., Boilot J.-P., *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2822
- Guldin S., Kolle M., Stefik M., Langford R., Eder D., Wiesner U., Steiner U., *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3664
- Hezel R., Schörner R., *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 3076
- Hidalgo N., Calvo M. E., Colodrero S., Míguez H., *Sensors Journal, IEEE* **2010**, *10*, 1206
- Hoffmann A., Paetzold U. W., Zhang C., Merdzhanova T., Lambertz A., Ulbrich C., Bittkau K., Rau U., *Optics Express* **2014**, *22*(S5), A127

Hugonin J. P., Lalanne P., *Reticolo software for grating analysis*, Institut d'Optique, Palaiseau, France **2005**

Hui C. Y. , Jagota A., Lin Y. Y., and Kramer E. J., *Langmuir* **2002** *18*(4), 1394

Huignard A., Rohaut N., Besson S., *Patent n° 20100101649*, Saint-Gobain Glass, France **2010**

Hutchinson J. W., Suo Z., *Advanced Applied. Mechanics* **1992**, *29*, 63

Site internet pour les données d'indices de réfraction, www.ioffe.ru, *Ioffe institute* **2012**

K. Jiang, A. Zakutayev, J. Stowers, M. D. Anderson, J. Tate, D. H. McIntyre, D. C. Johnson, D. A. Keszler, *Solid State Sciences* **2009**, *11*, 1692

J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Photonic crystals: molding the flow of light*, Princeton university press, **2011**

John S., *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2486

Kelly, H. "Introduction to photovoltaic technology" In: T. B. Johansson, H. Kelly, A. K. N. Reddy, and R. H. Williams (eds.), "Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity", *chap. 6. Washington D.C.: Island Press. 1993*

Kelly M. T., Chun J.K.M. and Bocarsly A. B., , *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1693

Kim J. K., Sameer Chhajed S., Martin F. Schubert M. F., E. Fred Schubert E. F., Arthur J. Fischer A. J., Crawford M. H., Cho J., Kim H., and Sone C., *Advanced. Materials* **2008**, *20*, 801

Kim H-S., Lee C-R., Im J-H., Lee K-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S-J., Humphry-Baker R., Yum J-H., Moser J. E., Grätzel M., Park N-G., *Scientific reports* **2012**, *2*, 591

Kirkpatrick S., Gelatt Jr. C. D., Vecchi M. P., *Science* **1983**, *220*(4598), 671

Kojima A., Teshima K., Shirai Y., and Miyasaka T., *Journal of the American Chemical Society* **2009** *131* (17), 6050

Kuan C. Y., Chou J. M., Leu I. C., and Hon M. H., *Journal of American Ceramic Society* **2008**, *91*(10), 3160

Labouret A., Viloz M., « Energie Solaire Photovoltaïque », *Dunod*, **2005**

Lairez D., Emery J. R., Durand D., and Pethrick R. A., *Macromolecules* **1992** *25*(26), 7208

Lalanne P. and Morris G. M., *Journal of Optical Society of America A* **1996**, *13*, 779

- Landis, S., "NanoImprint Lithography, in Nano-Lithography" (ed S. Landis), *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, NJ USA. . **2013**
- Langhammer C., Schwind M., Kasemo B., Zorić I., *Nanoletters* **2008** 8(5) 1461
- Le Bris A., Brudieu B., Gacoin T., Teisseire J., Sorin F., *Proceedings SPIE, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices II*, 86200H **2013**, 8620
- Letailleur A. A., Ribot F., Boissière C., Teisseire J., Barthel E., Desmazières B., Chemin N., and Sanchez C., "Sol–Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing", *Chemistry of Materials* **2011** 23(22), 5082-5089
- Leveder T., Landis S., and Davoust L., *Applied Physics Letters* **2008**, 92, 013107
- Li M., Tan H., Chen L., Wang J., and Chou S. Y., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2003**, 21(6), 2742
- Li X. H., Li P. C., Hu D. Z., Schaadt D. M. Yu E. T., *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, 044310
- Lincot D., "La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire", *Recherche et Innovation, DÉCOUVERTE*, **2007**, 344-348, 45
- Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18(4), 259
- Lotsch B. V. and Ozin G. A., *Advanced Materials* **2008**, 20, 4079
- Macleod H. A., "Thin Film Optical Filters", 2nd Ed, McGraw-Hill **1989**
- Mallick S. B., Sergeant N. P., Agrawal M., Lee J.-Y., Peumans P., *MRS Bulletin* **2011**, 36, 453
- Martin-Palma R. J., Torres-Costa V. and Pantano C. G., *Journal of Physics. D: Applied Physics* **2009**, 42, 55109
- Marzolin, C., Smith, S. P., Prentiss, M. and Whitesides, G. M., *Advanced Materials* **1998**, 10, 571
- Masuko, K.; Shigematsu, M.; Hashiguchi, T.; Fujishima, D.; Kai, M.; Yoshimura, N.; Yamaguchi, T.; Ichihashi, Y.; Mishima, T.; Matsubara, N.; Yamanishi, T.; Takahama, T.; Taguchi, M.; Maruyama, E.; Okamoto, S., *IEEE Journal of Photovoltaics* **2014**, 4(6), 1433
- McIntosh, K. R., Powell, N. E., Norris, A. W., Cotsell, J. N. and Ketola, B. M., *Progress Photovoltaics: Research and Applications* **2011**, 19, 294
- Meyerhofer D., *Journal of Applied Physics* **1978**, 49, 3993

- Mihi A., Beck F. J., Lasanta T., Rath A. K., Konstantatos G., *Advanced Materials* **2014**, *26*(3), 443
- Moharam M. G., Grann E. B., Pommet D. A. and Gaylord T. K., *Journal Optical Society of America A* **1995**, *12*, 1068
- NREL, *National Center for Photovoltaics*, Best Research-Cell Efficiencies Chart **2014**
- O'Brien P., Chutinan A., Leong K., Kherani N., Ozin G., and Zukotynski S., *Optics Express* **2010**, *18*, 4478
- Pedrotti F. L., Pedrotti L. S., "Introduction to optics", 2nd Edition, *Prentice-Hall Inc*, New Jersey, **1993**
- Peroz C., Heitz C., Barthel E., Sondergard E., and Goletto V., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2007**, *25*(4), 27
- Peroz C., Chauveau V., Barthel E., and Sondergard E., *Advanced Materials* **2009**, *21*, 555
- Photovoltaïque.info, www.photovoltaïque.info, *site internet* **2011**
- Planck M., *Verhandlung Deutsche Physikalische Gesellschaft* **1900**, *2*, 237
- Plawsky J. L., Kim J. K., and Schubert E. F., *Materials today* **2009**, *12*(6), 36
- Solar Radiation Monitoring Laboratory, Image du Polar sun chart path program, *Université d'Oregon* : solardat.uoregon.edu/PolarSunChartProgram.html **2008**
- Poxson D. J., Schubert M. F., Mont F. W., Schubert E. F., Kim J. K., *Optics Letters* **2009**, *34*(6), 728
- Prosser J. H., Brugarolas T., Lee S., Nolte A. J., Lee D., *Nano letters* **2012**, *12*, 5287
- Rabaste S., Bellessa J., Brioude A., Bovier C., Plenet J., Brenier R., Marty O., Mugnier J., Dumas J., *Thin Solid Films* **2002**, 416
- Rao J., Varlamox S., *Energy Procedia* **2013**, *33*, 129
- Raut H. K., Ganesh V. A., Nair A. S., Ramakrishna S., *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3779
- Rayleigh L., *Proceedings of the Royal Society of London* **1886**, *41*, 275
- Revaux A., Dantelle G., Decanin D.², Guillemot F., Haghiri-Gosnet A-M., Weisbuch C., Boilot J-P., Gacoin T. and Benisty H. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 365701

Reynolds A., López-Tejeira F., Cassagne D., García-Vidal F. J., Jouanin C. and Sánchez-Dehesa J., *Physical Review Letters B* **1999**, *60*, 11422

Ro H. W., Jones R. L., Peng H., Hines D. R., Lee H.-J., Lin E. K., Karim A., Yoon D. Y., Gidley D. W., Soles C. L., *Advanced Materials* **2007**, *19*(19), 2919

Roca i Cabarrocas P., Chévrier J., Huc J., Lloret A., Parey J. and Schmitt J., *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1991**, *9*, 2331

Rosen N., “Off the Grid: Inside the Movement for More Space, Less Government, and True Independence in Modern America” *Penguin Books* **2010**

Sanchez C., Belleville P., Popall M. and Nicole L., Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chemical Society Review* **2011**, *40*, 696

Sánchez-Sobrado O., “Optical Absorption and Emission of Nanomaterials Integrated in One Dimensional Photonic Crystals”, PhD, Department of Physics of Condensed Matter, University of Seville **2011**

Sánchez-Sobrado O., Calvo M. E., Míguez H., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 8240.

Sánchez-Sobrado O., Calvo M. E., Núñez N., Ocana M., Lozano G., Míguez H., *Nanoscale* **2010**, *1*, 936

Scherer A., Walther M., Schiavone L. M., Van der Gaag B. P., and Beebe E. D., *Journal of Vacuum Science and Technology. A* **1992**, *10*, 3305

Schift H. and Kristensen A., “Nanoimprint Lithography” in *Springer Handbook of Nanotechnology* **2007**, 239-2786.

Solar Photovoltaic, SBC Energy Institute, *Schlumberger*, présentation **2013**

Schmid H. and Michel B., *Macromolecules.*, **2000**, *33*(8), 3042

Schubert M. F., Xi J.-Q., Kim J. K., and Schubert E. F., *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 141115

L.E. Scriven, C.V. Sternling. “Marangoni effects”. *Nature* **1960**, *187*, 186

X. Sheng, L. Z. Broderick, L. C. Kimerling, *Optics Communications* **2014**, *314*, 41

Shockley W., Queisser H.J., *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510

Smirnov J., Calvo M. E., Míguez H., *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*(22), 2805

Stauffer D.; Aharony A., "Introduction to percolation theory", London [u.a.] : Taylor & Francis **1998**

Stöber W., Fink A., and Bohn E., *Journal of Colloid Interface Science* **1968**, 26(1), 62

Stuart H. R., Hall D. G., *Journal of Optical Society of America A* **1997** 14(11), 3001

Teisseire J., and Revaux A. and Foresti M. and Barthel E., *Applied Physics Letters* **2011**, 98, 013106

Terrazzoni-Daudrix V., « Cellules solaires en couches minces de silicium amorphe : effets du substrat réflecteur texturé et de la couche intrinsèque sur le courant photo-généré », thèse, Université de Neuchâtel **2004**

Tiedje T., Yablonovitch E., Cody G., and Brooks B., *IEEE Transactions on Electron Devices* **1984**, 31, 711

Tollefson J., *Nature* **2014**, 507, 154

Trompoukis, C., Abdo, I., Cariou, R., Cosme, I., Chen, W., Deparis, O., Dmitriev, A., Drouard, E., Foldyna, M., Caurel, E. G., Gordon, I., Heidari, B., Herman, A., Lalouat, L., Lee, K.-D., Liu, J., Lodewijks, K., Mandorlo, F., Massiot, I., Mayer, A., Mijkovic, V., Muller, J., Orobtschouk, R., Poulain, G., Prod'Homme, P., Cabarrocas, P. R. i., Seassal, C., Poortmans, J., Mertens, R., Daif, O. E. and Depauw, V., *Physical Status Solidi A* **2014**, 1

Van de Hulst H. C., « Light scattering by small particles », *Dover Publications*, Inc, New York **1981**

Verschuuren M. and Sprang H. V., *MRS Proceedings* **2007**, 1002(1), 03

Wang C., Yu S., Chen W., Sun C., *Scientific Reports* **2013**, 3, 1025

Weiss D. N., Meyers S. T., and Keszler D. A., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2010**, 28(4), 823

Wikipédia: soleil, Fabry Perot cavity, réflectivité

Yablonovitch E., *IEEE Transaction on electron devices* **1982**, 29(2)

Yablonovitch E., *Physical Review Letters* **1987**, 58, 2059

Yeh P., "Optical waves in layered media", Ed. *Wiley*, New York **1988**

Yeh P., Yariv A., Hong C-S., *Journal Opt. Society of America* **1977**, 67, 423

Yoon J. D., Chanda D., Ryu J-H., and Rogers J. A., *Nano Letters* **2010**, *10*(8), 3041

Yu Z., Raman A, and Fan S., *Proceedings of National Academy of Science*, **2010**, *107*(41), 17491–17496

L. Zeng, P. Bermel, Y. Yi, B. Alamariu, K. Broderick, J. Liu, C. Hong, X. Duan, J. Joannopoulos, L. Kimerling, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 221105

Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, Yang Yang, *Science* **2014**, *345*(6196), 542-546