



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par :

**Melle DIAF Bouchra**

Sur le thème

---

## **Effet de la taille de nanoparticules métalliques intégrées dans des cellules solaires à base de silicium**

---

Soutenu publiquement le 21 Septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHIALI Anisse	M.C.B	E.S.S.A de Tlemcen	Président
Mr HACHEMI Hichem	M.C.B	A.M.C à Tipaza	Encadrant
Mme BENSMAINE Souhila	M.C.A	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr CHABANE SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Co-encadrant

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

# Remerciements

*Avant tout, Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail dans des meilleures conditions. J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidés mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.*

*Tout d'abord, un grand merci à Mr. H. Hachemi, mon encadreur, pour son humour, sa grande générosité, ses encouragements, sa compréhension et son appui dans la recherche tout au long de mes travaux et me rendre de plus en plus autonome pour bien réaliser ce travail. Mes sincères gratitudes à Pr. N.D. Chabane sari professeur à l'université de Tlemcen, et mon co-encadrant pour la qualité de son enseignement, ses conseils et son intérêt incontestable le long de mon parcours en université.*

*Mes remerciements vont également à Mr. A. Chiali maître de conférence « B » à l'université de Tlemcen avec ma très haute considération pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes remerciements vont également à Mme. S. Bensmaine maître de conférence « A » à l'université de Tlemcen, qui a bien acceptée d'examiner mon travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon travail et qui m'ont aidée lors de la préparation de ce mémoire. Mes parents, pour leurs soutiens constants et leurs encouragements.*

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents,  
A ma chère sœur Amina,  
A mon cher frère amine.  
A mes cher(e)s belle-sœur Somia et beau-frère Mohamed,  
A mes chères amies Badiaa, Wahiba et Somia.*

# Table des Matières

Liste des Figures	A
Liste des tableaux	B
Introduction Générale	1
<b>Chapitre I : Introduction aux concepts de la conversion photovoltaïque</b>	
<b>Introduction</b>	
<b>I. Le photovoltaïque – évolution technologique et perspectives</b>	<b>4</b>
<b>II. Rappels sur le rayonnement solaire</b>	<b>5</b>
<b>III. Conversion photovoltaïque</b>	<b>6</b>
1. La cellule en silicium	7
2. Considération thermodynamique	7
<b>IV. Technologies pour la réduction des pertes optiques</b>	<b>8</b>
1. La texturation	9
2. Les couches antireflets	9
<b>V. Les différentes matrices diélectriques</b>	<b>10</b>
<b>VI. Etude de l'oxyde de Zinc et son intérêt</b>	<b>11</b>
<b>VII. Propriétés de l'oxyde de zinc</b>	<b>11</b>
1. Propriétés cristallographiques du ZnO	11
2. Structure électronique de bande du ZnO	13
3. Propriétés électriques du ZnO	14
4. Propriétés optiques du ZnO	15
5. Les principaux avantages de ZnO	16
<b>VIII. Différentes méthodes de dépôt du diélectrique</b>	<b>16</b>
1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	17
1. Évaporation sous vide	18
2. Ablation laser	18
3. Pulvérisation cathodique	19
2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	20
1. Sol-Gel	21
3. Dépôt assisté par plasma (PECVD)	22
<b>Conclusion</b>	<b>22</b>
<b>Chapitre II : Les nanoparticules métalliques et leurs propriétés optoélectroniques</b>	
<b>Introduction</b>	<b>23</b>
<b>I. Les nanotechnologies</b>	<b>23</b>

1. Définition des nanocristaux	24
2. Procédés d'élaboration des nanomatériaux	25
<b>II. Propriétés électriques des nanoparticules métalliques</b>	<b>26</b>
1. Confinement électronique d'une sphère métallique	27
2. Confinement diélectrique : résonance plasmon de surface	28
3. Modélisation des propriétés optiques des nanoparticules	29
<b>III. Les matériaux nobles</b>	<b>30</b>
1. Susceptibilité dans les métaux nobles	30
2. L'or	32
<b>IV. Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule</b>	<b>34</b>
<b>V. Les nanocristaux et les concepts photovoltaïques</b>	<b>35</b>
<b>VI. Apport des nanomatériaux dans l'amélioration du rendement</b>	<b>35</b>
1. Conversion spectrale	36
2. Décalage spectral	37
3. Photoluminescence	38
<b>VII. Effet de la taille des nanoparticules métalliques</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre III : L'effet de la taille des nanoparticules métalliques confinées dans des cellules solaires</b>	
<b>Introduction</b>	<b>42</b>
<b>I- Les plasmons</b>	<b>42</b>
<b>II- Propriétés de la résonance plasmon de surface</b>	<b>43</b>
1- Matrice	44
2- Effet de forme	45
<b>III- Elaboration des couches minces (ZnO)</b>	<b>46</b>
1- Méthode de dépôt de ZnO (Sol-gel)	47
2- Les procédures expérimentales	48
<b>IV- Dépôt des nanoparticules d'or par PVD</b>	<b>49</b>
1. Techniques de dépôt	49
2. Les différents paramètres influant sur le dépôt d'or	51
<b>Conclusion</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion générale &amp; perspectives</b>	<b>54</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>56</b>

# Liste des figures

## Chapitre I

**Figure I.1:** *Projections des rendements en fonction du coût de production par unité de surface pour la première (I), deuxième (II) et troisième génération de technologie photovoltaïque (III) à base de silicium cristallin, couches minces et concepts avancés utilisant les couches mince respectivement.*

**Figure I.2 :** *Rayonnement solaire à travers le monde.*

**Figure I.3 :** *Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer.*

**Figure I.4 :** *Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium.*

*1- Pertes des photons de grandes longueurs d'onde. 2- Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons.*

**Figure I.5 :** *Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée.*

**Figure I.6:** *L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis.*

**Figure I.7 :** *Représentation des structures de ZnO. (a) cubique rocksalt, (b) cubique Zinc blende et (c) hexagonal wurtzite.*

**Figure I.8 :** *Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.*

**Figure I.9:** *Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence.)*

**Figure I-10 :** *Dispersion des indices de réfraction  $n_0$  (a),  $n_e$  (b).*

**Figure I.11 :** *Diagramme des étapes de fabrication de couches minces.*

**Figure I.12 :** *Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces.*

**Figure I.13:** *Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.*

**Figure I.14 :** *Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.*

**Figure.I.15 :** *Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.*

**Figure I.16 :** *le procédé Sol-Gel.*

**Figure I.17 :** *Dispositif expérimental de dépôt par spin coating.*

## Chapitre II

**Figure II.1:** Représentation de l'échelle nanométrique.

**Figure II.2:** Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques.

**Figure II.3 :** Approche ascendante et approche descendante.

**FigureII-4:** Parties réelles  $\varepsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon''(\omega)$  de la fonction diélectrique expérimentale de l'or.

**Figure II.5 :** propriétés de l'or.

**Figure II.6 :** Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon  $a$ , de constante diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  dans un diélectrique de constante  $\varepsilon_m$  avec une onde électromagnétique dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

**Figure II.7 :** Sections efficaces de nanoparticule d'argent (a) et d'or (b) de diamètre  $D = 10$  nm dans l'eau, calculées à partir des constantes diélectriques des métaux massifs et de l'équation III-84-b.

**Figure II-8 :** Illustration de la modulation spectrale par « up conversion ».

**Figure II.9 :** Illustration de la modulation spectrale par « Down conversion ».

**Figure II-10 :** Schéma simplifié du changement des niveaux d'énergie avec la taille : passage des niveaux d'énergie discrets d'un atome au continuum d'état formant une bande d'un solide en passant par l'état intermédiaire des nanoparticules métalliques.

**FigureII.11 :** Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasi-statique.

## Chapitre III

**Figure III.1 : (a) :** Fraction diffusée dans le substrat pour chacune des géométries.

**(b) :** Section de diffusion normalisée pour différentes formes de particules.

**FigureIII.2:** Une vue schématique du procédé sol-gel pour le développement de couches à base de ZnO.

**Figure III.3 :** Schéma du processus physique de pulvérisation cathodique.

**Figure III.4 :** Schéma de la pulvérisation cathodique.

# Liste des tableaux

## Chapitre I

**Tableau I.1:** *Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.*

**Tableau I.2 :** *Quelques propriétés optiques de ZnO.*

## Chapitre II

**Tableau II. 1 :** *Propriétés physiques de l'or métal.*

**Tableau II-2 :** *Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié.*

## Chapitre III

**Tableau III.1 :** *Les paramètres de substrat du verre utilisé dans l'expérience.*

**Tableau III.2 :** *Les différentes valeurs d'épaisseur en variant la pression.*

**Tableau III.3 :** *Les différentes valeurs d'épaisseur en variant la haute tension.*

**Tableau III.4 :** *Les différentes valeurs d'épaisseur en variant le temps.*

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La demande mondiale de consommation d'énergie augmentant chaque jour, il est essentiel d'assurer la continuité de l'approvisionnement énergétique pour éviter toute interruption massive de l'approvisionnement. Actuellement, la majorité des approvisionnements en énergie proviennent des sources d'énergie fossiles. L'énergie habituellement dérivée des combustibles fossiles est très dépendante de l'approvisionnement en pétrole et en charbon, qui ne sont pas renouvelables. Heureusement, la terre reçoit une lumière solaire abondante tout au long de l'année, il est donc intelligent de récolter cette ressource alternative pour la conversion et la consommation d'énergie. L'un des moyens directs d'exploiter l'énergie solaire est la cellule solaire. Le photovoltaïque (PV) ou l'électricité solaire est l'une des options énergétiques durables les plus prometteuses de l'avenir, avec des émissions de gaz à effet de serre pratiquement nulles. C'est l'un des secteurs de l'industrie de la production d'électricité qui connaît la croissance la plus rapide. L'efficacité augmente grâce à une meilleure compréhension des facteurs limitant la conversion et aux innovations apportées par la technologie de fabrication et la recherche sur les matériaux. Le développement récent des technologies de cellules solaires a donné beaucoup d'espoir dans le domaine des énergies renouvelables.

La majorité des modules PV actuels (environ 80 à 85 %) sont basés sur la technologie du silicium. Ils bénéficient d'une base technologique bien établie en silicium, d'une abondance de matériaux et de la capacité de produire à grande échelle. Le silicium (Si) a dominé la recherche dans ce domaine en raison de sa prédominance dans le secteur de la microélectronique ainsi que d'une meilleure compréhension de la technologie. Depuis sa création, la recherche sur le photovoltaïque s'est efforcée de surmonter les coûts élevés associés aux cellules solaires en silicium. L'efficacité des cellules solaires à simple jonction est limitée par les différents mécanismes de perte des cellules solaires, et a été limitée à un maximum de 31%, ce qui est la limite bien connue de Shockley Queisser [1]. Avec le développement de la technologie et des méthodes de fabrication, d'immenses progrès ont été réalisés dans la réduction des pertes intrinsèques au sein d'une cellule ; cependant, la fabrication de cellules approchant ces limites reste un véritable défi, principalement en raison des deux principales pertes - les pertes de transmission de la sous-bande interdite et les pertes de thermisation qui, ensemble, peuvent représenter 50 % des pertes totales.

Les cellules photovoltaïques au silicium présentent une faible absorption de la lumière en raison d'un faible coefficient d'absorption dû à sa bande interdite indirecte. Pour les plaquettes

plus fines et le silicium en couche mince, le problème est encore plus grave car elles ne sont pas assez épaisses pour absorber les plus grandes longueurs d'onde du spectre solaire. Dans un effort pour augmenter l'absorption de la lumière des cellules solaires à base de plaquettes, de nombreuses méthodes ont été proposées et développées, telles que diverses formes de texturation de surface [2], [3]. Cependant, ces méthodes ont des limites lorsqu'elles sont appliquées à des plaquettes ou des films minces. Ainsi, de nouvelles méthodes sont encore nécessaires pour améliorer l'absorption de la lumière des plaquettes minces et des cellules solaires à couches minces. Les différentes approches visant à améliorer les performances des cellules solaires conventionnelles sont d'abord abordées. La stratégie générale consiste à améliorer les performances en surmontant diverses pertes intrinsèques ou extrinsèques du dispositif. Dans le premier cas, il peut s'agir de pertes par réflexion non désirées, d'absorption parasitaire dans les différentes couches/films du dispositif, ou de pertes par recombinaison aux limites des grains, aux contacts ou dans la partie massive du volume de l'absorbeur. Dans le second cas, il s'agit de mécanismes visant à réduire les pertes par thermisation des porteurs excités par des photons à haute énergie, ou à permettre l'absorption de parties du spectre solaire qui sont en dessous de la bande interdite du semi-conducteur absorbant.

Un des mécanismes permettant d'améliorer les performances des cellules solaires consiste à leur appliquer un revêtement, une couche ou un film antireflet (ARC). Les pertes par réflexion sont liées à la différence d'indice de réfraction entre le milieu source, généralement l'air, et le milieu dans lequel les photons pénètrent. Les revêtements antireflets sont utilisés sur les surfaces optiques principalement pour empêcher la perte de lumière et pour réduire la lumière diffusée produite par les réflexions multiples entre les différentes surfaces d'un système optique. Le ZnO est attractif en tant que matériau diélectrique pour l'ARC pour les principales raisons suivantes : sa bonne transparence, son indice de réfraction approprié ( $n=2$ ), et la capacité de former un revêtement texturé par croissance anisotrope [4].

Un autre mécanisme qui permet améliorer les performances d'une cellule est l'intégration des nanoparticules métalliques, en raison de la présence des plasmons dans ces nanoparticules métalliques. Les plasmons de surface localisés sont des oscillations collectives des électrons de conduction dans les particules métalliques. Lorsque des ondes lumineuses frappent les particules métalliques, les électrons libres du métal commencent à se déplacer collectivement en fonction du champ électromagnétique de la lumière. Cela crée des charges de polarisation à la surface de la particule, qui agissent comme une force de restauration qui provoque une résonance à une fréquence particulière, c'est-à-dire l'effet de résonance des plasmons de surface (SPR) [5], [6]. En raison de l'effet de résonance, les nanoparticules

plasmoniques résonnantes sont capables de diffuser la lumière de manière élastique avec une grande efficacité [7]. L'amélioration observée dépend non seulement de l'efficacité de diffusion des particules mais aussi de l'indice de réfraction du substrat ; dans le cas présent, du silicium cristallin. Sous l'éclairage, la lumière incidente excite des modes plasmons de surface sur les nanoparticules métalliques, qui couplent la lumière au substrat de silicium, emprisonnant la majeure partie de la lumière à l'intérieur jusqu'à ce qu'elle soit absorbée ou couplée à l'extérieur par une autre nanoparticule métallique. De plus, comme la longueur d'onde de résonance dépend de la taille, de la forme et de la composition du matériau des particules ainsi que de l'environnement local, il devrait être possible d'adapter une gamme de nanoparticules pour obtenir une SPR à large bande. Bien que de nombreuses particules métalliques aient des effets SPR, l'argent et l'or sont les plus recherchés car ils ont montré le plus grand potentiel dans ce domaine, en partie grâce à leur grande stabilité environnementale.

Ce mémoire consiste à déposer des nanoparticules métalliques d'or sur une matrice diélectrique de ZnO. Le but de ce travail est d'étudier la taille de ces nanoparticules d'or intégrées dans une cellule solaire à base de silicium.

Notre mémoire comprend trois chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons des notions fondamentales sur le rayonnement solaire, la conversion photovoltaïque et l'évolution technologique dans le domaine photovoltaïques, ainsi quelques technologies pour la réduction des pertes optiques, en concentrant également sur les matrices diélectriques, puis nous terminons le chapitre avec les propriétés de ZnO qui est le matériau diélectrique utilisé dans ce travail, puis les différentes méthodes de dépôts.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons d'abord la définition des nanocristaux, les procédés d'élaboration des nanomatériaux et les métaux nobles, plus précisément l'or, et leur luminescence du massif à la nanoparticule. Nous présentons après les propriétés des nanoparticules métalliques et leur apport dans l'amélioration du rendement des cellules, puis finir par l'effet de la taille de ces nanoparticules métalliques.

Dans le troisième chapitre. Dans une première étape, nous présentons les plasmons et les propriétés de résonance plasmon de surface. Dans une seconde étape nous discutons les résultats de notre expérience qui est basé sur le dépôt d'une couche antireflets de ZnO par la technique sol-gel et ensuite déposer les nanoparticules métalliques d'or par pulvérisation cathodique.

Finalement, nous clôturons ce mémoire avec une conclusion générale et des perspectives sur le travail présenté.

# **Chapitre I**

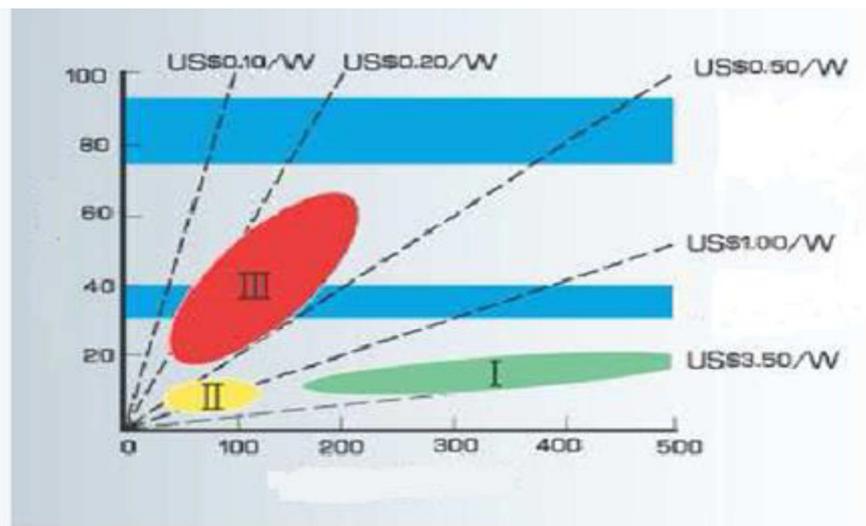
## **Introduction aux concepts avancés pour la conversion photovoltaïque**

## Introduction :

Actuellement, les sources d'énergie et l'augmentation néfaste de l'effet de serre sont des sujets d'actualité. Cela a incité les scientifiques à recourir à de nouvelles sources d'énergie renouvelables, non polluantes et inépuisables. Parmi ces énergies, on trouve l'énergie photovoltaïque (PV) qui consiste à convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique par le biais des cellules solaires. Les cellules solaires se sont développées rapidement dans les années 1950 grâce aux programmes spatiaux et ils ont été utilisés sur les satellites. La crise énergétique des années 1970 a fortement stimulé la recherche et le développement dans le domaine du photovoltaïque. Dans ce chapitre, nous présentons la technologie photovoltaïque et ses concepts avancés.

### I. Le photovoltaïque – évolution technologique et perspectives :

Il a plusieurs technologies dans les systèmes photovoltaïques. La 1<sup>ère</sup> génération est basée sur l'utilisation de silicium massif dans son état cristallin et polycristallin avec un rendement de 25.6%. La seconde technologie est le début des cellules solaires en couches minces à base de différents matériaux (verre, polymère et céramique). On trouve comme matériaux le tellure de cadmium (CDTE), le CIGS qui est un alliage de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium et le silicium amorphe. L'intérêt de ces cellules solaires en couche mince est dû au faible coût (5 à 15%). Même si le rendement est légèrement inférieur par rapport aux cellules à base de silicium [8].



**Figure I.1 :** Projections des rendements en fonction du coût de production par unité de surface pour la première (I), deuxième (II) et troisième génération de technologie photovoltaïque (III) à base de silicium cristallin, couches minces et concepts avancés utilisant les couches mince respectivement[9].

A long terme, les approches dites de 3<sup>ème</sup> génération sont prévues pour associer les faibles coûts de production par unité de surface de la technologie de couche mince tout en dépassant les limites conventionnelles d'efficacité.

Les coûts de production en  $W/m^2$  pourraient diminuer une nouvelle fois d'un facteur de 2 à 3 par rapport à la seconde génération comme montre la figure I-1.

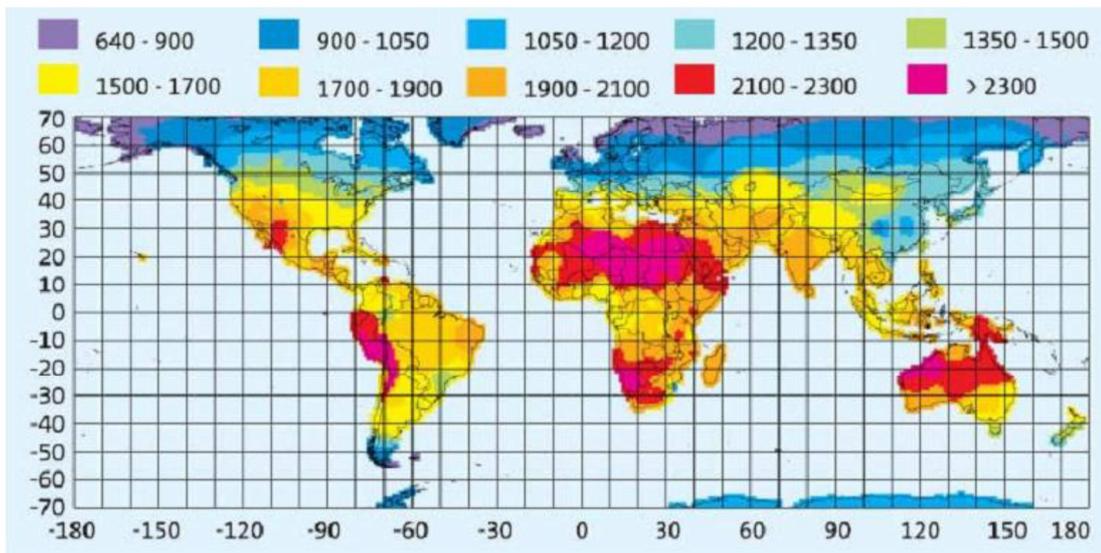
Un rendement de 25% obtenu avec une technologie de couche mince réduirait considérablement le prix. De plus dans une optique d'intégration à grand échelle, les matériaux utilisés devront être abondante et non toxiques [9].

## II. Rappels sur le rayonnement solaire

Le soleil produit de l'énergie en abondance, beaucoup plus que nous pouvons consommer. Même avec notre grand besoin d'énergie, le soleil fournit 10 000 fois la consommation de l'humanité entière. Avec une espérance de vie de plusieurs milliards d'années, il est aussi la source d'énergie la plus durable. Pour couvrir la totalité des besoins mondiaux en électricité avec le solaire photovoltaïque, une surface de 145 000  $km^2$  serait suffisante dans les conditions européennes d'ensoleillement. Cette surface correspond seulement à 1,5% de la superficie de l'Europe. Parmi les avantages que représente l'énergie solaire :

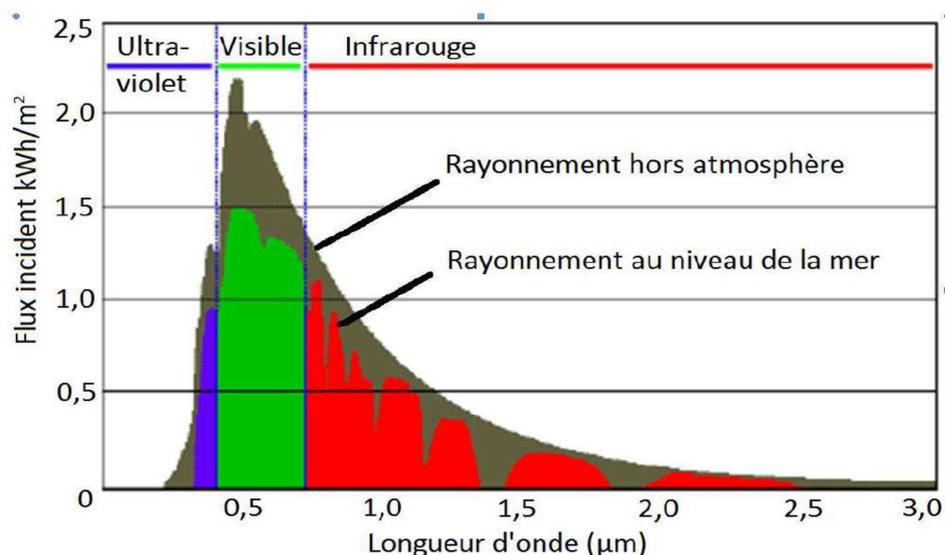
- ✓ La densité de puissance maximale de rayonnement total à la surface de la terre est bien plus élevée que les autres énergies comparables ( $1\ 000\ W/m^2$ ).
- ✓ Le rayonnement solaire est accessible à tous.
- ✓ Les zones ensoleillées sur la planète correspondent en majeure partie aux régions du peuplement humain.
- ✓ L'évolution du rayonnement solaire au cours du temps est facile à prévoir.
- ✓ L'exploitation de l'énergie solaire n'entraîne strictement aucun risque pour l'environnement (marée noire, incident de réacteurs...).
- ✓ L'utilisation de l'énergie solaire peut permettre de soulager les tensions internationales. Elle contribue ainsi à l'échelle mondiale à éviter les conflits militaires autour des énergies fossiles.

La Figure I.2 montre la quantité de rayonnement solaire dans le monde en  $KWh/m^2.an$ . On remarque que la zone où se trouve l'Algérie est la zone la plus ensoleillée, avec un ensoleillement qui dépasse le  $2100\ KWh/m^2.an$  (au Sahara d'Algérie)[10].



**Figure I.2 :** Rayonnement solaire à travers le monde[10]

Le rayonnement solaire incident est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (200 nm) à l'infrarouge (2500 nm). Le flux maximal de photons incidents se situe dans le visible à 600 nm comme le montre la figure □.3. La puissance de ce rayonnement est de  $1360\text{W/m}^2$  hors atmosphère et de  $1000\text{W/m}^2$  au niveau de la mer (soleil au zénith et ciel dégagé). Cette différence est engendrée par l'absorption d'une particule du rayonnement solaire au niveau de l'atmosphère [9].



**Figure I.3 :** Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer[9]

### III. Conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique utilisable de type continu[11].

## 1. La cellule en silicium

Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement *dopée n* et *dopée p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement.

Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une jonction dite *p-n* a été formée.

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_g$  (1,11 eV pour le Silicium) communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule[11].

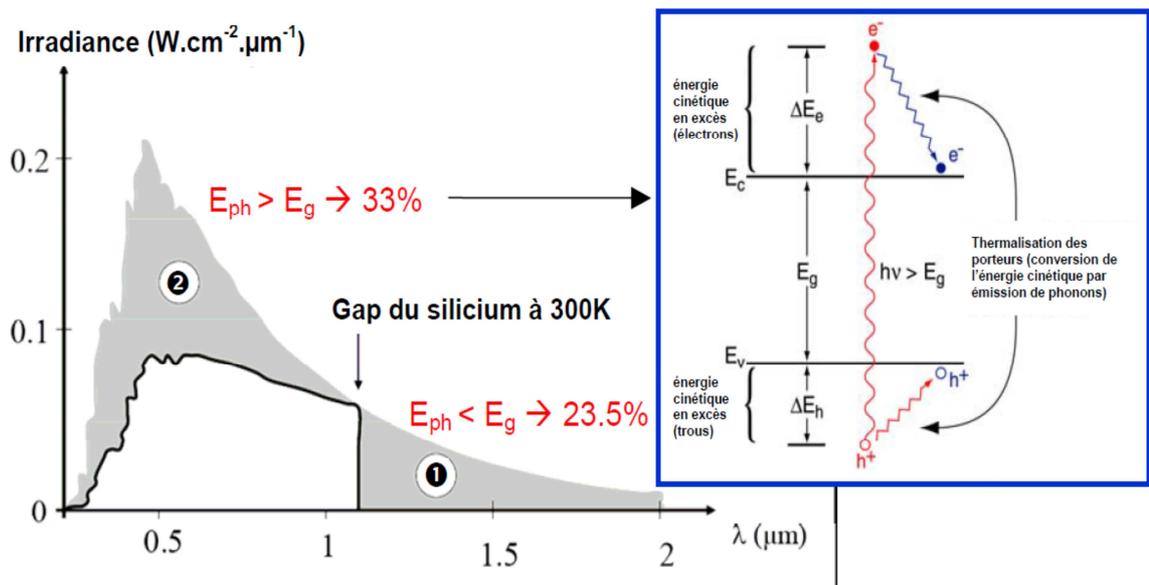
## 2. Considération thermodynamique

D'après la thermodynamique, le rendement de Carnot associé à la conversion de l'énergie solaire, en utilisant le soleil comme source chaude (6000 K) et la cellule solaire comme source froide (300 K), est idéalement 85%[9]. Cependant les concepts et les matériaux actuels aboutissent à des valeurs de rendements effectifs très éloignés de la limite thermodynamique. Une cellule conventionnelle est réalisée par une simple jonction PN. W. Shockley et H.J. Queisser [1] ont été les premiers à développer un modèle prenant notamment en compte la simple jonction d'une cellule photovoltaïque. Leurs hypothèses sont les suivantes :

- ❖ Le soleil est un corps noir à la température de 6000 K.
- ❖ La cellule solaire est un corps noir à la température de 300 K.
- ❖ La cellule solaire absorbe tous les photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap.
- ❖ Chaque photon absorbé crée une paire électron-trou immédiatement dissociée.
- ❖ Les porteurs de charges sont immédiatement thermalisés (phonon).
- ❖ Les combinaisons se font uniquement de manière radiative.
- ❖ Les porteurs de charges non recombinaisonnés sont collectés.

D'après ce modèle, le nombre d'électrons générés par la cellule solaire circulant dans un circuit électrique externe est égal au nombre de photons d'énergie supérieure à l'énergie de

gap moins le nombre de photons émis par recombinaison radiative. Cette approche permet de déterminer le rendement maximal d'un système à simple jonction qui est de 31% pour un gap de 1,3eV. Pour le silicium, qui possède une énergie de gap de 1,12eV, le rendement maximal est de 29%[9]. D'après ce modèle, on constate que la réduction drastique (de 85% à 31%) du rendement maximal est due aux pertes dans la cellule conventionnelle qui sont la transparence de la cellule aux photons possédant une énergie inférieure à l'énergie du gap et les pertes par thermalisation de l'énergie de photons excédant l'énergie de gap. Ces pertes sont présentées dans la figure I-4.



**Figure I.4 :** Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium.

1- Pertes des photons de grandes longueurs d'onde.

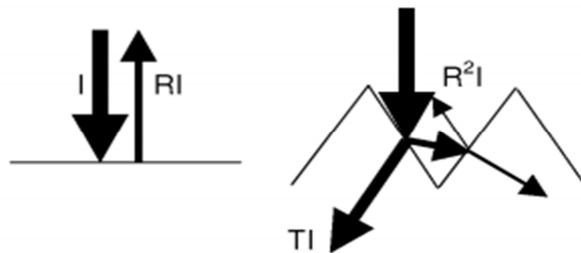
2- Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons[12].

#### IV. Technologies pour la réduction des pertes optiques

Les pertes optiques correspondent aux photons réfléchis sur la face avant et à ceux transmis à travers la cellule sans être absorbés, alors qu'ils auraient pu générer des paires électron/trou. Elles affectent ainsi fortement le courant de court-circuit  $I_{cc}$ . La réflectivité de la face avant peut être réduite grâce à la texturisation et à l'utilisation d'une couche antireflet (ARC). Enfin, le chemin optique dans la cellule peut être allongé par la combinaison de la texturisation et de l'utilisation d'un réflecteur sur la face arrière, augmentant ainsi la probabilité d'absorption des photons[12].

## 1. Texturisation

Toute rugosité de la surface réduit la réflectivité en favorisant les chances pour la lumière de se réfléchir sur le matériau. L'opération de texturisation vise à développer en surface un relief micrométrique (typiquement 5-10 pm), permettant des réflexions multiples (Figure I.5). La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique. La probabilité d'absorption des photons en est donc améliorée. Enfin, la texturisation de la face arrière entraîne un piégeage plus important de la lumière au sein de la cellule[12].



**Figure I.5 :** Schéma comparatif des phénomènes de réflexion sur surfaces plane et texturée[12].

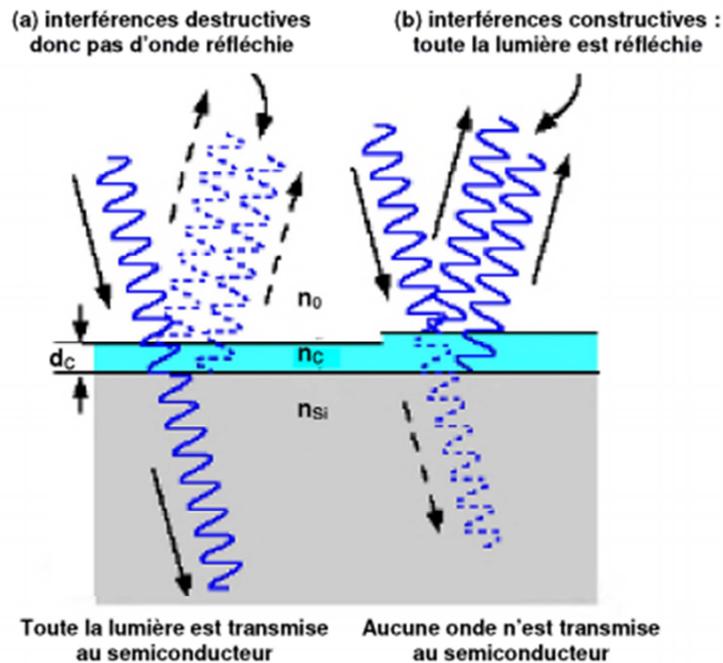
**I :** est l'intensité lumineuse incidente

**R :** est le coefficient de réflexion

**T :** coefficient de transmission.

## 2. Couche antireflet (ARC)

Afin de diminuer d'avantage la réflectivité, l'utilisation d'une couche antireflet (ARC) s'est imposée. Il s'agit ici d'exploiter les phénomènes d'interférences par division d'amplitude résultants de l'introduction d'une couche mince de matériau diélectrique entre le milieu extérieur (d'indice  $n_0$ ) et le substrat (silicium d'indice  $n_{Si}$ ). Comme illustre par la Figure I.6, le choix de l'indice de réfraction  $n_c$  et de l'épaisseur  $d_c$  de la couche mince peut conduire aux cas limites des interférences destructives ou constructives à la réflexion[12].



**Figure I.6:** L'introduction d'une couche mince entraîne la division d'amplitude de l'onde incidente, conduisant à des phénomènes d'interférences entre les rayons réfléchis[13]

## V. Les différentes matrices diélectriques

Une cellule solaire convertit les photons absorbés en charges électriques[14]. Dans l'idéal, une cellule solaire devrait absorber tous les photons utiles. Cependant, plus de 30 % de la lumière incidente est réfléchiée par la surface des cellules solaires en silicium monocristallin[15], Les revêtements antireflets (ARC) sont donc largement utilisés pour améliorer les rendements de conversion des cellules solaires en silicium[14].

Les revêtements antireflets sont utilisés sur les surfaces optiques principalement pour empêcher la perte de lumière et pour réduire la lumière diffusée produite par les réflexions multiples entre les différentes surfaces d'un système optique[16].

Les matrices diélectriques en  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sont de plus en plus populaires pour les applications photovoltaïques. Non seulement ces films servent de revêtements antireflets durables et imperméables à l'humidité[15], mais ils offrent également une passivation efficace grâce aux espèces d'hydrogène présentes dans le film  $\text{SiN}_x\text{H}$  [17].

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) présente des caractéristiques appropriées pour réaliser une couche antireflet et a donc été largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque. Cependant, le nitrure de silicium hydrogène ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) s'est avéré comme meilleur candidat au vu de ses propriétés passivantes en surface et en volume et de la reproductibilité de son dépôt. Ses propriétés optiques sont ajustables en fonction des conditions de dépôt : son indice de réfraction peut varier entre 1.8 et 3.5 [18], [19] et son coefficient d'absorption reste faible, même s'il demeure plus élevé que celui du dioxyde de titane[12].

## VI. Etude de l'oxyde de Zinc et son intérêt

L'oxyde de zinc (ZnO) qui est un oxyde conducteur transparent a une bande interdite directe (3,37 eV), une énergie de liaison d'exciton élevée (60 MeV) à température ambiante, et un cristal de "wurtzite" structure[20]. Il est largement utilisé dans de nombreux domaines variés en raison de son faible coût, de sa stabilité chimique/thermique et de sa non-toxicité[21].

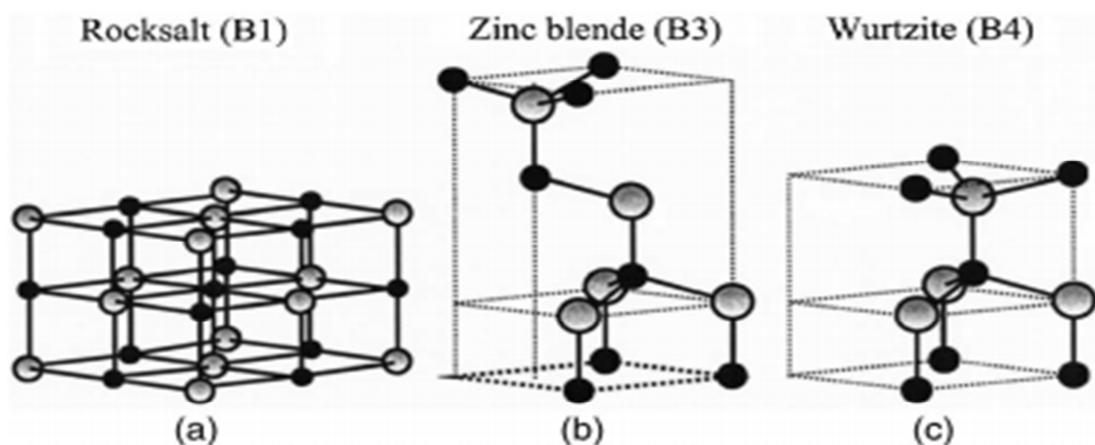
Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs se sont de plus en plus intéressés à l'oxyde de zinc (ZnO) en raison de ses multiples applications, telles que les diodes laser[22], les contacts conducteurs transparents[23] et les cellules solaires[24].

Le ZnO est attractif en tant que matériau diélectrique pour l'ARC pour les principales raisons suivantes : sa bonne transparence, son indice de réfraction approprié ( $n=2$ ), et la capacité de former un revêtement texturé par croissance anisotrope[4].

## VII. Propriétés de l'oxyde de zinc

### 1. Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10- 15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable[25], [26].



**Figure I.7 :** Représentation des structures de ZnO. (a) cubique rocksalt, (b) cubique Zinc blende et (c) hexagonal wurtzite[27].

Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de  $\text{Zn}^{2+}$  et l'autre de  $\text{O}^{2-}$  décalés d'un vecteur  $u = 0,379 c$ . Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par

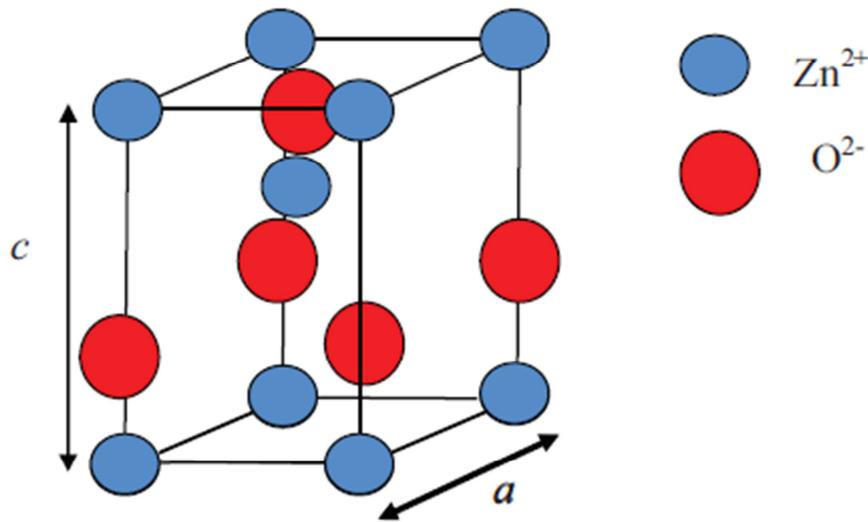
$$a = 0,32498 \text{ nm et } c = 0,52066 \text{ nm}[27].$$

La structure Würtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0 ; 0 ; 0) ; (2/3 ; 1/3 ; 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0 ; 0 ; 3/8) ; (2/3 ; 1/3 ; 7/8)$$

Dans lequel les ions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène[28].



**Figure I.8 :** Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO [25].

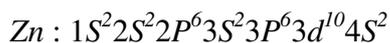
Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques cristallographiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal[29], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide[30].

**Tableau I.1:** *Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [31].*

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		a = 3.2499 Å c = 5.2060 Å
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d = 1.96 Å Pour les trois autres d = 1.98 Å
Rayon ionique pour une relation tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1.31 Å O neutre = 0.66 Å  Zn <sup>2+</sup> = 0.06 Å O <sup>2-</sup> = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une relation tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> = 0.74 Å O <sup>2-</sup> = 1.24 Å

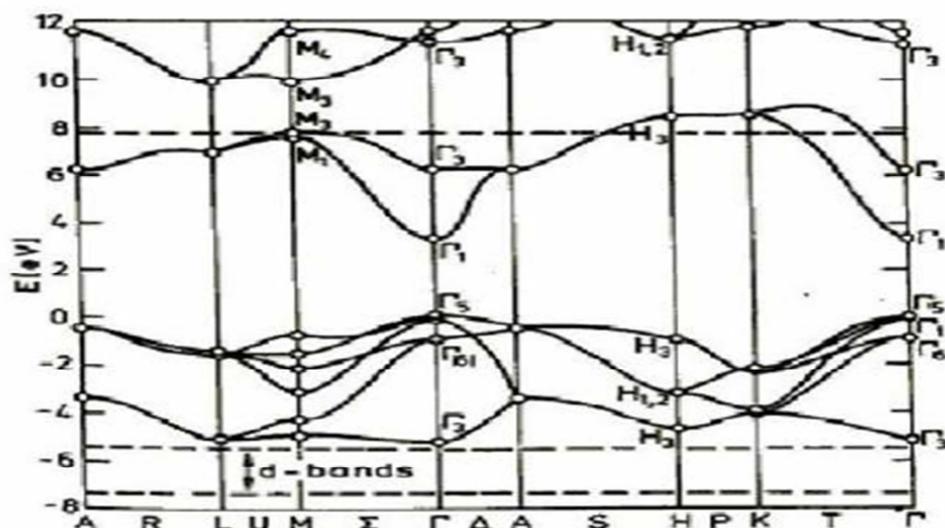
## 2. Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont[26] :



Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.9 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV[32].



**Figure I.9:** Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)[28].

### 3. Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante[33], [34]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage[35], on peut faire passer le *gap* de 3,30 à 3,39 eV[36]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes[25].

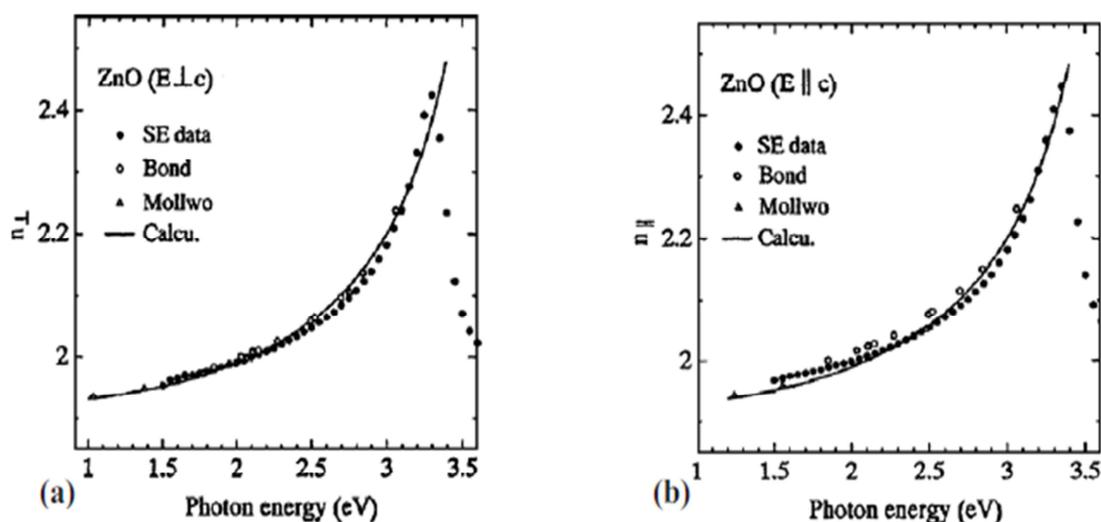
### 4. Propriétés optiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large *gap*, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (*transparent conductive oxide*) lorsqu'il est dopé[25].

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe *c*) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté  $n_o$  ; et elle se propagera suivant la

seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté  $n_e$ [25].

La Figure I-10 montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde[27].



**Figure I-10** : Dispersion des indices de réfraction  $n_o$  (a),  $n_e$  (b) [27].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Chen et al. A montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [37], et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [38].

D'autre part N. Pawar et al [32] ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g = 3.3\text{eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda=385\text{nm}$  ( $E_g = 3.3\text{eV}$ )[26].

L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [39]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variante entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [40]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption [36] et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [35], [41]. Le Tableau I.2 indique quelques propriétés optiques de ZnO.

**Tableau I.2** : Quelques propriétés optiques de ZnO [26]

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 MeV
Transmittance	> 90%

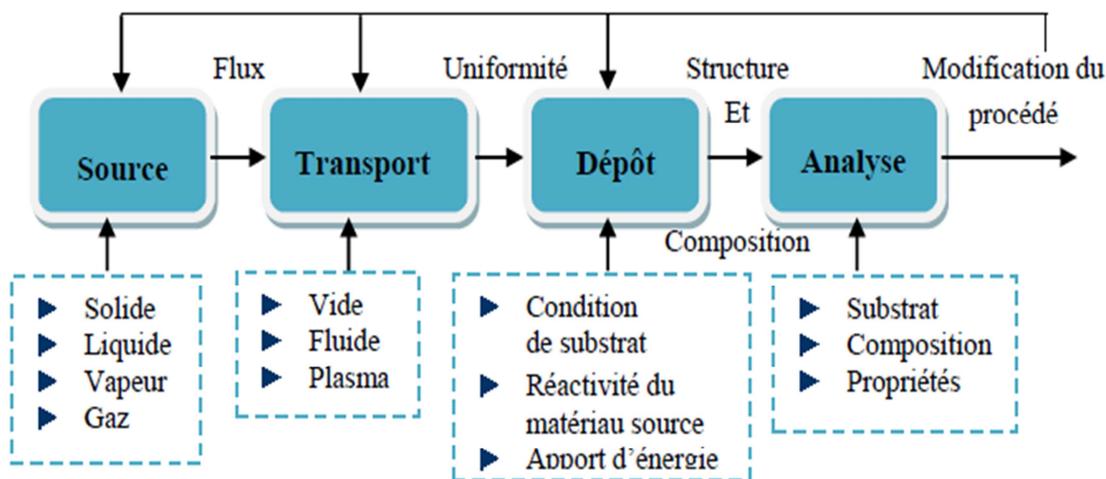
## 5. Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants [26]:

- ✓ Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . Parmi le plus haut de tous les semi-conducteurs).
- ✓ Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés à 0.5 pour la GaAs).
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 MeV (émission légère stimulée jusqu'à 550K).
- ✓ La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.

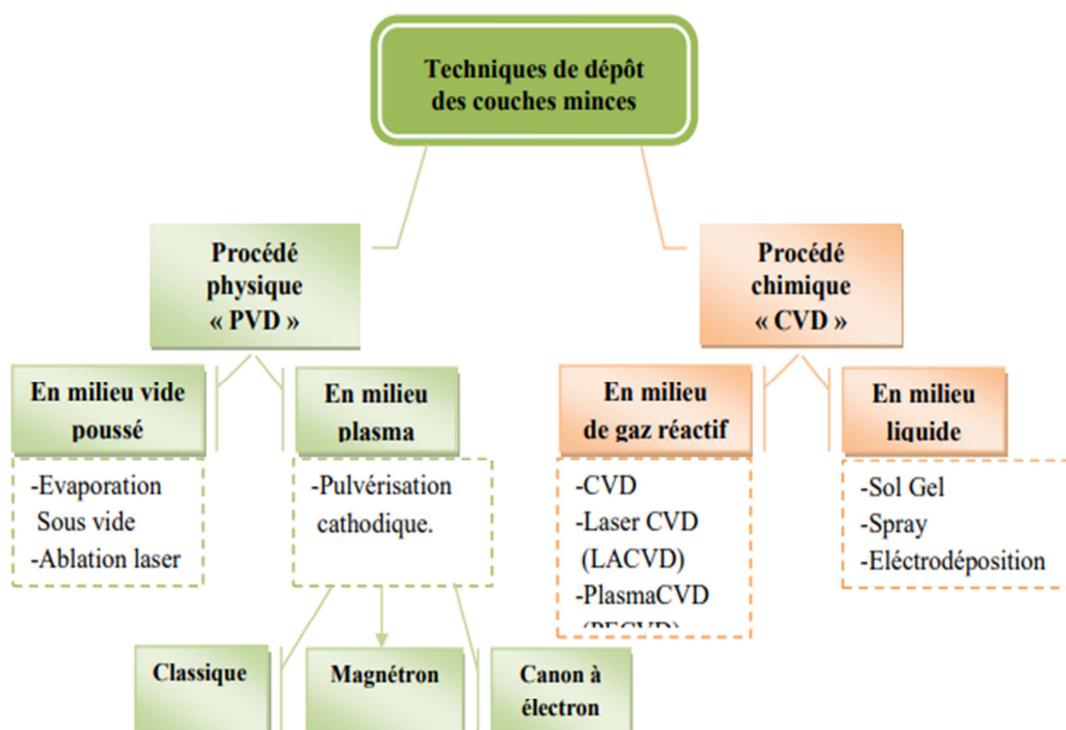
## VIII. Différentes méthodes de dépôt des matrices diélectriques

Les couches antireflets sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les étapes suivantes :



**Figure I.11** : Diagramme des étapes de fabrication de couches minces [42]

Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.



**Figure I.12** : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces[42].

## 1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

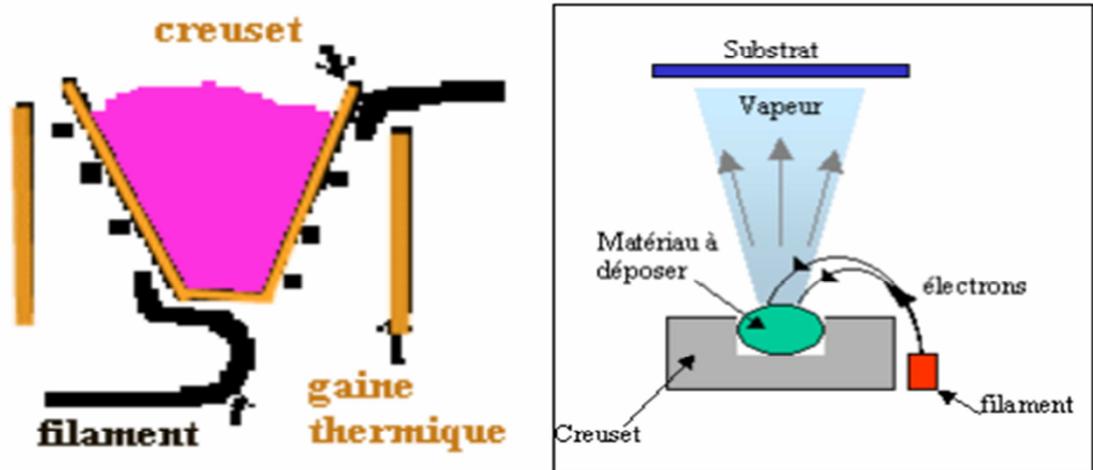
Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes (classique, magnétron, canon à électron).

### 1.1. En milieu vide poussé

Les méthodes d'évaporation sont considérées comme le dépôt commun des matériaux sous forme des couches minces. Le mécanisme général de ces méthodes est obtenu en faisant passer la phase du matériau de la phase solide à la phase vapeur et en la convertissant à nouveau en phase solide sur le substrat spécifique. Elle se déroule sous vide ou dans des conditions atmosphériques contrôlées[43].

### 1.1.1. Évaporation sous vide (*Vacuum thermal evaporation*)

La technique d'évaporation sous vide est la technique la plus simple utilisée pour préparer des films minces amorphes. La technique de l'évaporation thermique dépend fortement de deux paramètres : le matériau vaporisé thermiquement et l'application d'une différence de potentiel sur le substrat sous un niveau de vide moyen ou supérieur allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  mbar[43]. Le diagramme schématique de l'évaporation sous vide est présenté dans la figure I.13



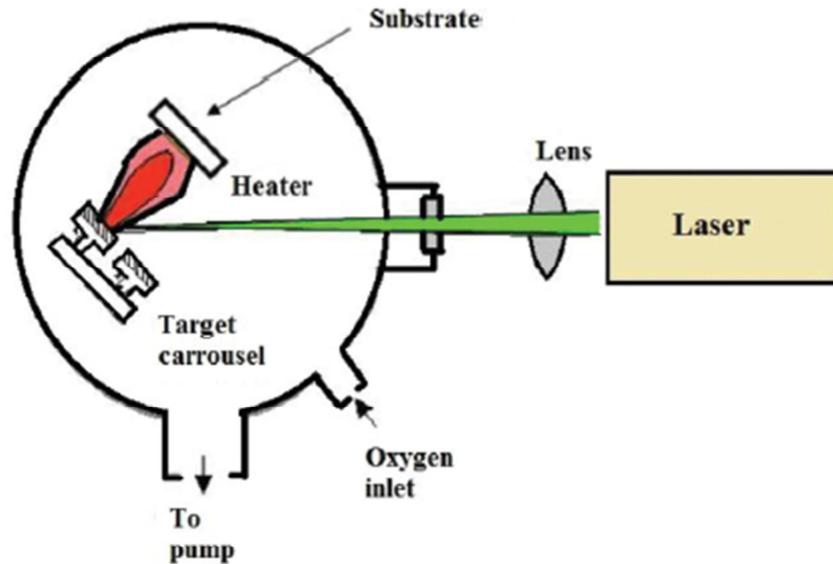
**Figure I.13:** Schéma conventionnel d'une évaporation thermique[26].

L'évaporation reste, toute fois, une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. La littérature montre que ce procédé est aussi bien adapté à l'élaboration des couches ZnO. En effet différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide[26].

### 1.1.2. Ablation laser (*pulsed-laser deposition pld*)

Le dépôt par ablation laser (PLD) est une autre technique de dépôt physique pour déposer les systèmes de revêtement en couche mince[44]. Au cours du processus de dépôt de

couches minces, le faisceau laser est utilisé pour ablater le matériau afin de déposer les couches minces dans une chambre à vide[43], comme le montre Figure I.14.



**Figure I.14 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser[43]

Différents types de sources laser sont utilisés pour l'ablation de la cible. Les sources les plus courantes sont le laser Nd-YAG, le KrF (248 nm) et le XeCl (308 nm). Lorsque le faisceau laser frappe le matériau cible, il produit la plume qui pourrait se déposer sur les différents substrats. La plume ainsi créée peut contenir des atomes neutrons et terrestres ainsi que des espèces ionisées. Dans le cas des couches minces d'oxydes métalliques, l'oxygène est utilisé pour déposer les oxydes de métaux[45].

La qualité de la couche mince obtenue par la PLD dépend de divers paramètres tels que la longueur d'onde du laser, l'énergie, la pression ambiante du gaz, la durée de l'impulsion et la distance entre la cible et le substrat[46]. Le processus d'ablation pendant le dépôt peut être contrôlé et surveillé en utilisant la fluorescence induite par laser[47], la spectroscopie isotopique moléculaire d'ablation laser[48], et la spectroscopie d'émission optique.

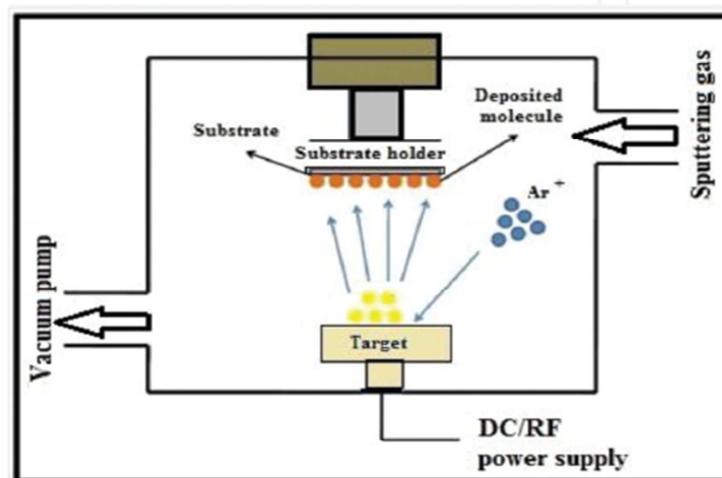
La morphologie des couches minces déposées est également affectée par la température du substrat. Le dépôt des couches minces par PLD suit trois modes : Frank--van der Merwe, Stranski--Krastanov, et Volmer--Weber[49], [50]. La PLD présente certains avantages par rapport à d'autres systèmes de dépôt physique en raison de son temps de dépôt rapide et de sa compatibilité avec l'oxygène et d'autres gaz inertes[43].

## 1.2. En milieu plasma

### 1.2.1. Pulvérisation cathodique (*Sputtering*)

La technique de pulvérisation est principalement utilisée pour déposer des films de métal et d'oxyde en contrôlant la structure cristalline et la rugosité de la surface[51], [52]. La forme simple du système de pulvérisation consiste en une chambre sous vide contenant une anode et une cathode métalliques [52] afin d'obtenir une décharge lumineuse dans le gaz résiduel de la chambre. De plus, une tension appliquée de l'ordre de plusieurs KeV avec une pression supérieure à 0,01 mbar est suffisante pour le dépôt du film. Le processus de pulvérisation dépend du bombardement des ions libérés par la décharge vers les molécules de la cathode, ce qui entraîne la libération des molécules de la cathode avec une énergie cinétique plus élevée.

Le poids atomique des ions de bombardement devrait être proche de celui du matériau de cible afin de maximiser le transfert de quantité de mouvement. Ces molécules se déplacent en ligne droite et frappent l'anode ou le substrat pour former un film mince et dense[52]. Le schéma du système de pulvérisation est illustré à la figure.I.15[43]



**Figure.I.15 :** Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique [43]

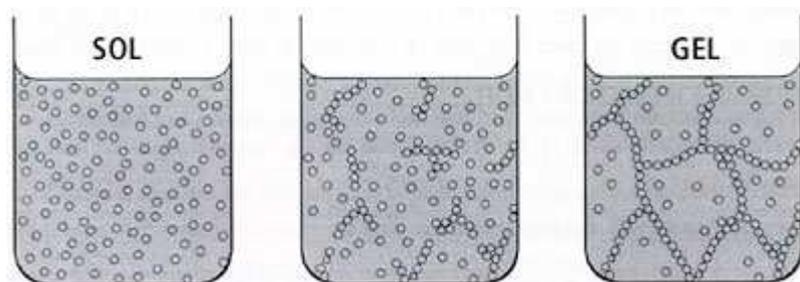
Le procédé de pulvérisation présente plusieurs avantages. Les matériaux à haut point de fusion peuvent être facilement formés par pulvérisation cathodique. Les films déposés ont une composition similaire à celle des matériaux de départ. La technique de pulvérisation peut être utilisée pour les applications sous ultraviolet. Les sources de pulvérisation sont compatibles avec les gaz réactifs tels que l'oxygène. Au contraire, il est impossible d'obtenir des revêtements épais et il est difficile de déposer uniformément sur des formes complexes[43].

## 2. Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Bien que la production de couches minces par des méthodes physiques comme décrit précédemment donne une bonne qualité et des propriétés fonctionnelles, elle est très coûteuse et nécessite peut-être une grande quantité de matériau de la cible. Comme il est nécessaire de produire des films minces de bonne qualité à faible coût économique, les techniques de dépôt chimique sont largement utilisées dans le monde entier. Ces techniques sont peu coûteuses et permettent de produire des films de bonne qualité. La plupart d'entre eux ne nécessitent pas d'équipement coûteux. Le dépôt chimique dépend fortement de la chimie des solutions, de la valeur du pH, de la viscosité, etc. Le dépôt chimique le plus courant a été obtenu par la voie du sol gel, du bain chimique, de l'électrodéposition, du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et de la technique de pyrolyse par pulvérisation[43].

### 2.1. Sol-gel :

La technique sol-gel est largement utilisée pour la synthèse des matériaux à base d'oxyde[53]. Le procédé sol-gel est l'une des célèbres méthodes chimiques humides. Il fonctionne à basse température et permet d'obtenir une meilleure homogénéité pour les matériaux multi-composants. Le mot "sol" signifie la formation d'une suspension colloïdale et le mot "gel" signifie la conversion de "sol" en gels visqueux ou en matériaux solides[43].

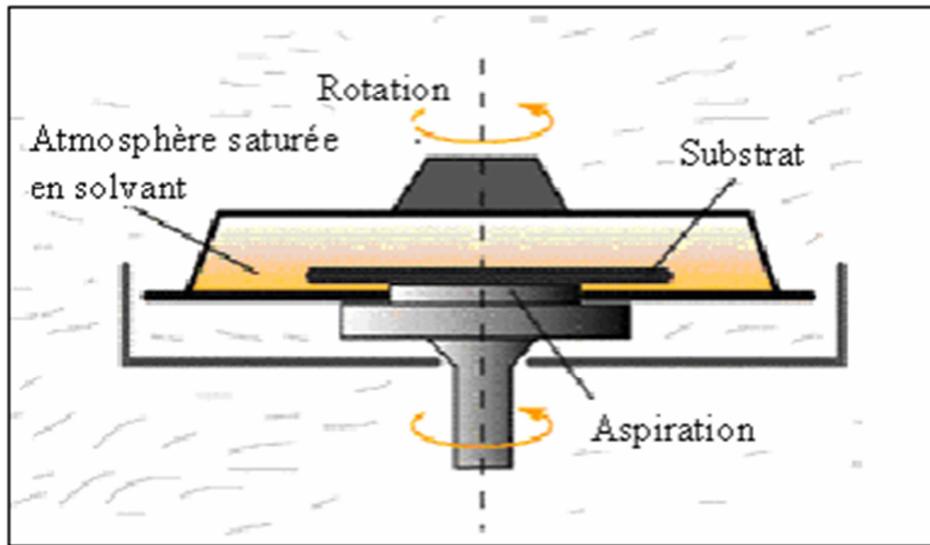


**Figure I.16 :** le procédé Sol-Gel[54].

Le dépôt proprement dit peut-être réalisé de deux manières différentes :

- ❖ Le " spin-coating " ou centrifugation (figure I.17) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de
- ❖ la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt [26], [55].
- ❖ Le " dip-coating " ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt[26], [55].

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



**Figure I.17 :** *Dispositif expérimental de dépôt par spin coating* [26]

### 3. Dépôt assisté par plasma (PECVD)

Le PECVD est généralement réalisé en introduisant un précurseur de gaz ou un mélange de gaz dans une chambre sous vide qui contient un substrat. Le précurseur de gaz ou le mélange de gaz est généralement dirigé vers le bas à travers une plaque de distribution située à proximité d'un substrat sur lequel un film doit être déposé. Le précurseur de gaz ou le mélange de gaz dans la chambre est excité pour former un plasma en appliquant de l'énergie au mélange de gaz. Une méthode d'application de l'énergie couramment utilisée est l'introduction d'une puissance de radiofréquence (RF) dans la chambre à partir d'une ou plusieurs sources RF couplées à la chambre. Le gaz ou le mélange de gaz excité réagit pour former une couche de matériau sur une surface du substrat qui est positionnée sur un support de substrat à température contrôlée. Les produits volatils produits pendant la réaction sont pompés de la chambre par un système de ventilation[56].

### Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté le principe de la conversion photovoltaïque et son évolution technologique, ainsi que les différentes technologies des cellules solaires, comme nous avons étalé quelques technologies pour la réduction des pertes optiques comme la texturation et les couches antireflets. Les propriétés importantes de l'oxyde de zinc ont été aussi citées avec les différentes techniques de dépôts.

Dans le chapitre prochain, on va étudier une solution pour l'amélioration du rendement en réduisant les pertes optiques par le biais des nanoparticules.

## **Chapitre II :**

**Les nanoparticules métalliques**

**&**

**Leurs propriétés optoélectroniques**

## Introduction

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales.

Dans ce chapitre nous allons définir les nanomatériaux et citer leurs propriétés électriques, Ainsi que l'effet de ces nanoparticules et leur taille dans l'amélioration et l'augmentation du rendement des cellules solaires.

### I. Les nanotechnologies

Les nanotechnologies sont considérées comme une découverte du vingtième siècle, mais un bref aperçu du domaine révèle que les artisans de Mésopotamie utilisaient des matériaux finement divisés de ce type dès le neuvième siècle, pour obtenir un effet scintillant à la surface des vases en céramique[57].

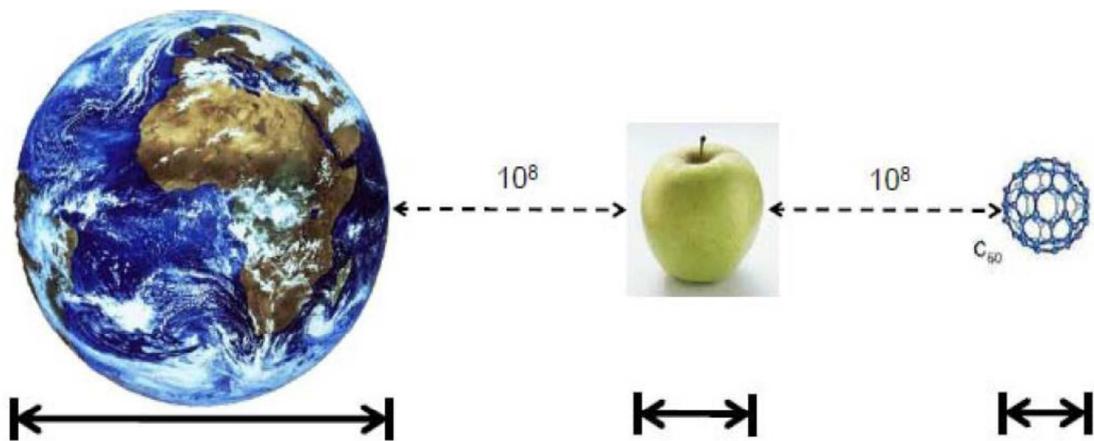
Dans les années suivantes, le développement des arts visuels (la peinture en particulier) et des méthodes d'impression et de gravure ont contribué à la technique de production de fines particules de poussière inorganiques et organiques, de taille proche de celle des nanoparticules, et de dispersions stables dans différents solvants et utilisées comme teintures ou comme encres[57].

Michael Faraday a été le premier à donner une description scientifique des propriétés optiques des particules métalliques nanométriques, dans un article qu'il a publié en 1857 [58]. Turner a également révélé que le fait de laisser de très fines pellicules d'or ou d'argent sur des surfaces vitrées chauffées à 500 °C a modifié les propriétés des métaux déposés et celles du verre, de sorte que la lumière blanche a traversé le film métallique, ce qui a entraîné une forte réduction de réflexion, tandis que la résistivité électrique a augmenté de manière significative [59]. Dix ans plus tard (1867), James Clark Maxwell a suggéré une série de concepts dans les nanotechnologies pour définir les couches mince, mono moléculaires, sans utiliser le mot "nanotechnologie"[57].

Les premières observations et mesures précises ont été faites beaucoup plus tard, par Richard Adolf Zsigmondy, qui a utilisé l'ultramicroscopie en champ sombre qui permet de visualiser des particules plus petites que la longueur d'onde de la lumière monochromatique (1914). Grâce à cette méthode, Zsigmondy a pu voir des particules de 1/1 000 000 millimètres et il a été le premier à appliquer le terme "nanoparticules" explicitement à ces particules [60].

## 1. Définition des nanocristaux

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable. Qu'est-ce que le nanomètre ? Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm[61], [62].

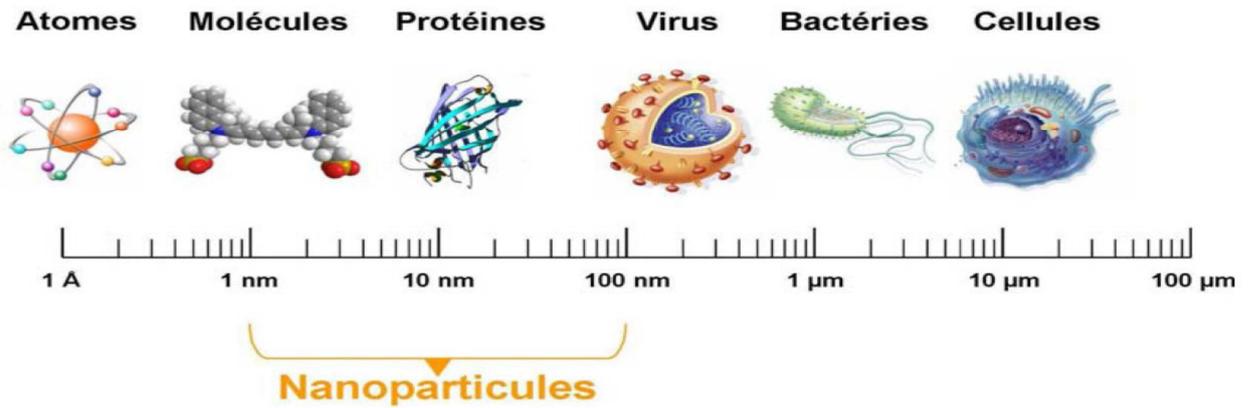


**Figure II.1:** Représentation de l'échelle nanométrique.

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique :

1. Une dimension nanométrique : nano feuillet.
2. Deux dimensions nanométriques : nanotube.
3. Trois dimensions nanométriques : nanoparticule.

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes[61], [62].

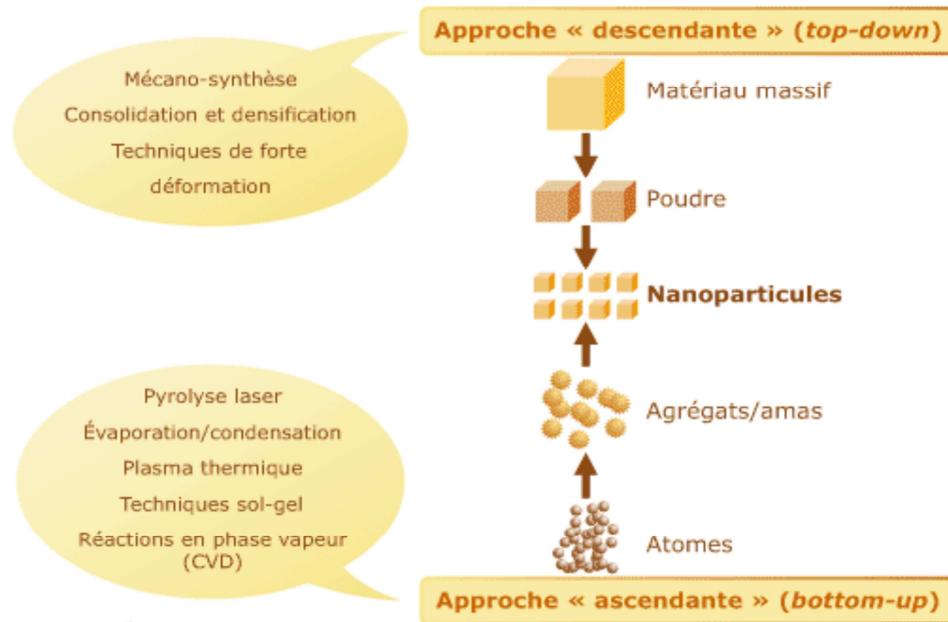


**Figure II.2:** Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales Structures chimiques et biologiques.

## 2. Procédés d'élaboration des nanomatériaux

Il existe diverses techniques pour fabriquer des nanomatériaux. Pour cela, plusieurs paramètres doivent être contrôlés : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et des grains pour les matériaux massifs. Il y a deux approches complémentaires pour fabriquer des nanomatériaux[63].

- ❖ Une voie descendante appelé "top down"[64] (du haut vers le bas) où on part du massif pour atteindre la taille nanométrique. C'est une technique basée sur la division de la matière qui devient de plus en plus petite. C'est la miniaturisation de la matière pour atteindre la taille d'une centaine de nanomètres et même plus petite jusqu'à quelques atomes. Le procédé utilisé est la mécano-synthèse[65].
- ❖ La deuxième approche est une technique qui provient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle va dans le sens inverse ascendant, elle est appelée "Bottom-up"[64] (du bas vers le haut). C'est une technique d'assemblage et de construction à partir de briques élémentaires de la matière (les atomes et les molécules) pour fabriquer des nanostructures de quelques molécules aux démentions nanométriques allant jusqu'à la centaine de nanomètres. L'assemblage des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée[65].



**Figure II.3 :** Approche ascendante et approche descendante.

L'intérêt grandissant accordé aux nanomatériaux pour leurs propriétés spécifiques a stimulé les chercheurs à développer divers procédés et techniques pour leur fabrication et pour procéder à leur caractérisation quelle que soit leur forme (couches minces, agrégats nanométriques, matrices dopées, solutions dopées...). Cet engouement a permis l'apparition d'un nombre assez impressionnant de techniques d'élaboration. Parmi les processus les plus couramment utilisés dans la fabrication des nanomatériaux, il y a les procédés par voie physique (physical vapor desposition) et les procédés par voie chimique (chemical vapor desposition) qui sont dédiées à l'approche ascendante (bottom-up) et les dépôts par voie sol-gel qui est basée sur l'approche descendante (top down)[65].

## II. Les matériaux nobles

D'une manière générale, les métaux nobles sont utilisés dans la bijouterie, le monnayage, les applications électriques, pour fabriquer des revêtements de protection et comme catalyseurs. Les utilisations exactes des métaux varient d'un élément à l'autre. La plupart du temps, ces métaux sont chers, vous pouvez donc les considérer comme "nobles" en raison de leur valeur[66].

Les métaux nobles sont un groupe de métaux qui résistent à l'oxydation et à la corrosion dans l'air humide. Les métaux nobles ne sont pas facilement attaqués par les acides. Ils sont à

l'opposé des métaux de base, qui s'oxydent et se corrodent plus facilement. D'un point de vue physique un métal noble est celui qui a rempli les bandes d électroniques. Selon cette définition, seuls l'or, l'argent et le cuivre sont des métaux nobles[66].

Le modèle de Drude est approprié pour décrire la fonction diélectrique d'un métal alcalin aux fréquences optiques, autrement dit pour rendre compte des transitions intrabandes, que ce soit sur les parties réelle ou imaginaire de la fonction diélectrique. Dans le cas des métaux nobles, on distingue clairement sur les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique la contribution supplémentaire des transitions interbandes[67].

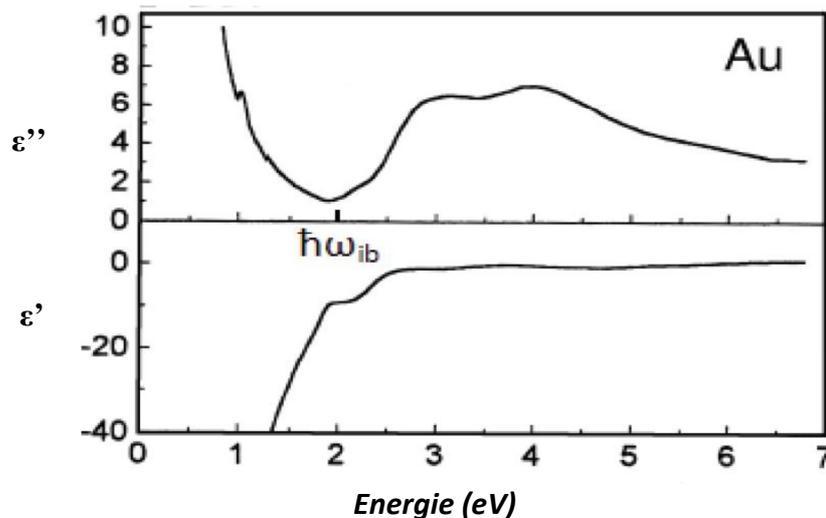
### 1. Susceptibilité dans les métaux nobles

La théorie de Drude n'est pas capable de décrire précisément les caractéristiques optiques des métaux nobles, car cette théorie est fondée uniquement sur les électrons de conduction (électrons libres) alors que les propriétés optiques des métaux nobles doivent prendre en compte les électrons de cœur. En effet, dans le cas de ces métaux, la bande de valence est assez proche de la bande de conduction. De plus, l'augmentation de la taille du solide entraîne le chevauchement des bandes s et p pour former la bande hybride sp [68].

Soient  $X_s$  et  $X_d$ , respectivement les contributions des électrons de conduction et des électrons de cœur à la susceptibilité diélectrique. Nous pouvons écrire la fonction diélectrique du métal de la manière suivante :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + X_s(\omega) + X_d(\omega) \quad (\text{II.1})$$

Les parties réelles  $\varepsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon''(\omega)$  des fonctions diélectriques expérimentales  $\varepsilon(\omega)$  dans les cas de l'or et sont représentées sur la figure II.4.

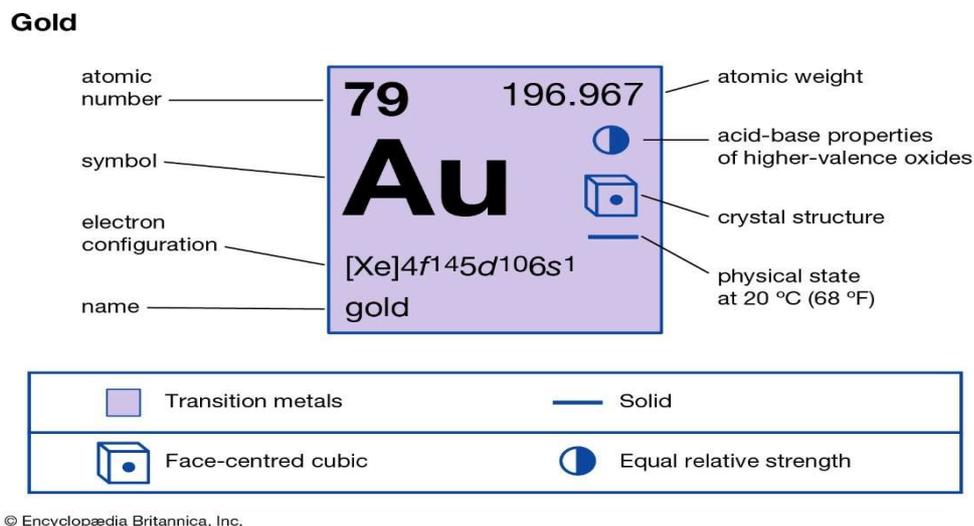


**Figure II-4 :** Parties réelles  $\varepsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon''(\omega)$  de la fonction diélectrique expérimentale de l'or [69]

Les courbes correspondent aux fonctions des parties réelles  $\varepsilon'(\omega)$  et imaginaires  $\varepsilon''(\omega)$  de la fonction diélectrique du métal seulement pour les faibles énergies. A plus haute énergie, les remontées des courbes des parties imaginaires à 1,84 eV (675nm) pour l'or représentent le début des transitions interbandes[62], [68].

## 2. L'or

L'Or (Au) est un élément chimique, un métal précieux jaune lustré dense du groupe 11, période 6, du tableau périodique. L'or possède plusieurs qualités qui lui ont donné une valeur exceptionnelle au cours des siècles. Il est attirant par sa couleur et sa brillance, durable au point d'être virtuellement indestructible, très malléable, et se trouve généralement dans la nature sous une forme relativement pure[70].



**Figure II.5** : propriétés de l'or [70]

L'or est l'un des métaux les plus denses. Il est un bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est également mou et le plus malléable et ductile des éléments. En raison de sa grande conductivité électrique et de son inertie, l'or est principalement utilisé dans l'industrie électrique et électronique pour le dépôt de surface, les circuits imprimés, et des systèmes semi-conducteurs. De fines couches d'or qui réfléchissent jusqu'à 98 % des rayons infrarouges incidents ont été utilisées sur les satellites pour contrôler la température et sur les visières des combinaisons spatiales pour assurer une protection. Utilisé de manière similaire sur les fenêtres des grands immeubles, l'or réduit les contraintes de climatisation et ajoute à la beauté [70].

L'or est l'un des éléments les plus nobles, c'est-à-dire les moins réactifs chimiquement. Il n'est pas attaqué par l'oxygène ou le soufre, bien qu'il réagisse facilement avec les halogènes ou avec les solutions contenant ou générant du chlore. Il se dissout également dans des

solutions de cyanure en présence d'air ou de peroxyde d'hydrogène. Comme le cuivre, l'or possède un seul électron s à l'extérieur d'une couche complète d, mais, malgré la similitude des structures électroniques et des énergies d'ionisation, il y a peu de ressemblances entre l'or, d'une part, et le cuivre, d'autre part [70]. Le tableau II.1 représente quelques propriétés physiques de l'or métal.

**Tableau II. 1** : Propriétés physiques de l'or métal [62] .

<b>Numéro atomique</b>	79
<b>Masse atomique</b>	196.97
<b>Configuration électronique</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
<b>Structure</b>	CFC
<b>Paramètre de maille (nm)</b>	0.408
<b>Rayon métallique (nm)</b>	0.14420
<b>Densité (g cm<sup>-3</sup>)</b>	19.32
<b>Température de fusion (K)</b>	1337
<b>Température d'ébullition (K)</b>	3081
<b>Enthalpie de sublimation (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	343211
<b>Première énergie d'ionisation (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	758

### III. Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule

En raison de leur bande de conduction partiellement remplie, les métaux ont des propriétés de luminescence particulières. Elles sont différentes dans l'or massif et dans les nanoparticules d'or [68].

Les nanoparticules (NP) de métaux nobles qui interagissent avec la lumière sont bien connues pour être le siège d'oscillations collectives d'électrons libres dans la bande de conduction. Lorsque la fréquence de l'onde incidente coïncide avec la fréquence naturelle de ces oscillations, un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface, se

produit. Pour l'or, la position spectrale de cette résonance peut être simplement ajustée du domaine visible au domaine infrarouge en modifiant la taille et la géométrie des nanoparticules. Cela donne aux particules une couleur caractéristique de leur taille, et très différente de celle de l'or massif. Cela dit, même si les nanoparticules de l'or ont perdu l'aspect brillant de l'or massif, ils possèdent toujours des propriétés de luminescence non linéaires tout à fait inattendues, ce qui les rend particulièrement intéressants [71].

Une absorption se produit lorsque l'énergie d'un photon est absorbée par un électron qui est promu vers un niveau supérieur dont la différence d'énergie avec le niveau initial de cet électron correspond à l'énergie absorbée. Suite à une absorption, une émission de photon (luminescence) peut se produire lors de la désexcitation de cet électron vers un niveau inférieur. Les transitions interbandes peuvent avoir lieu dans les métaux nobles : elles sont possibles de la bande d vers les niveaux inoccupés de la bande s, au-dessus du niveau de Fermi [68].

Les études de la luminescence des métaux nobles massifs n'ont jamais montré de luminescence de forte intensité.

La discrétisation des bandes d et sp, provenant de la petite taille des nanoparticules, est à l'origine d'émissions, impossibles dans le cas d'un massif. En effet, différents niveaux apparaissent et des transitions deviennent possibles au sein de la bande sp à partir du niveau HOMO et au-dessus du niveau LUMO. Cette discrétisation entraîne de nombreuses possibilités d'émission à de plus faibles énergies que dans le cas des métaux nobles massifs [68].

#### **IV. Propriétés électriques des nanoparticules métalliques**

Les nanoparticules ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés électroniques et donc optiques qui peuvent être réglées en fonction de la taille des particules [72], [73]. Les nanoparticules métalliques, en particulier les métaux nobles, ont été principalement étudiées en raison de leur forte absorption optique dans le visible causée par l'excitation collective du gaz d'électrons libres [72], [74]–[76]. Ce mouvement cohérent des électrons donne naissance à l'absorption du plasmon de surface et se désintègre de façon non radiative par des collisions électrons-électrons de l'ordre de quelques femtosecondes [77], [78]. La fréquence de résonance ainsi que la largeur de la bande d'absorption du plasmon dépendent de la taille des nanoparticules et de nombreuses théories ont été développées pour expliquer le comportement expérimental observé [75]. En outre, le spectre d'absorption optique des nanoparticules métalliques dépend fortement de la forme, car la résonance du

plasmon de surface se divise en un mode transversal (perpendiculaire à l'axe long de la tige) et un mode longitudinal (parallèle à l'axe long de la tige)[76].

### 1. Confinement électronique d'une sphère métallique

Le confinement quantique provoque une modification des propriétés électroniques dues à une présence accrue des effets de surface. Ces modifications interviennent lorsque le libre parcours moyen des électrons de conduction devient comparable ou inférieur à la taille de la nanoparticule, se trouvant ainsi limité par les surfaces [79]. La constante diélectrique  $\epsilon_r$ , définie comme étant la polarisabilité microscopique de la nanoparticule, se retrouve ainsi modifiée en fonction de sa taille par rapport au milieu massif. D'un point de vue classique, ce confinement peut être pris en compte phénoménologiquement dans le modèle de Drude par l'introduction d'un terme supplémentaire dans le terme de collision électronique prenant en compte les interactions électron-surface devenues non négligeables. La fréquence de collision avec les surfaces d'une sphère de rayon  $R$  est proportionnelle à  $\frac{v}{R}$  où  $v$  est la vitesse de l'électron que l'on peut assimiler à la vitesse de Fermi  $v_F$  car seuls les électrons proches du niveau de Fermi contribuent à ces collisions[62]. Le taux de collision totale dans le modèle de Drude s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (\square.2)$$

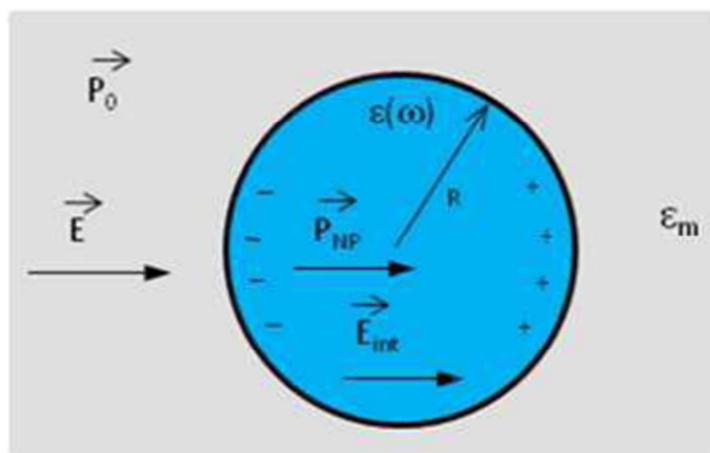
Où  $\gamma_0$  est la contribution des collisions électron-électron et électron-phonon au terme de collisions électroniques ( $\gamma_0 = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$ ) et  $g$  un facteur correctif. Ce taux de collision supplémentaire varie proportionnellement de l'inverse de dimensions caractéristiques du nano-objet considéré (le rayon pour les particules sphériques, les demi-axes d'un bâtonnet [80], la plus petite dimension dans les systèmes bidimensionnels).

D'un point de vue quantique, différentes approches ont été utilisées afin de modéliser les électrons de conduction dans ces systèmes confinés [80], [81]. Ces différents calculs ont également conduit à l'existence d'un terme correctif proportionnel à  $1/D$ . Cependant, l'interprétation de ce terme supplémentaire diffère de son interprétation classique et traduit le fait que des transitions optiques entre les états électroniques du système confinés sont possibles sans collision. Il est noté d'une part, que l'estimation de la valeur de  $g$  est dépendante du modèle utilisé pour traiter le comportement des électrons de conduction, des valeurs entre 0.3 et 1.5 ont été obtenues, et d'autre part, que l'environnement de la particule joue un rôle dans l'estimation de cette valeur. Cet effet provient de l'existence de pièges à la surface qui permet à certains électrons de conduction de s'occuper des niveaux d'énergie laissés vacants du milieu extérieur. Concernant la constante diélectrique interbande, le

confinement quantique induit une modification de l'absorption au seuil de transitions interbandes ainsi qu'une faible diminution de l'énergie de ce seuil [82], mais reste tout de même négligeable par rapport à la modification du taux de collisions électroniques de nanoparticules métalliques pour des tailles de diamètres supérieurs à 2 nm[62].

## 2. Confinement diélectrique : résonance plasmon de surface

L'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique avec un objet métallique sphérique dans un environnement diélectrique est décrite de façon générale par la théorie de Mie [83], [84]. Elle permet d'exprimer le champ électromagnétique correspondant à la somme du champ incident et du champ diffusé par les sphères à partir des équations de Maxwell. Celui-ci peut s'exprimer comme étant la superposition des champs de multipôles oscillants induits dans les sphères. Les nanoparticules que nous avons étudiées (simulées) dans ce travail ont des tailles inférieures à 150 nm, faibles devant la longueur d'onde  $\lambda$ , ce qui permet d'utiliser l'approximation dipolaire quasi-statique qui consiste à négliger les effets de retard et les termes dipolaires pour exprimer le champ électromagnétique diffusé de la théorie de Mie. On se ramène alors à un problème du type électrostatique, c'est-à-dire à polarisation induite par un champ électrique incident ( $\vec{E}$ ) d'une nanoparticule sphérique  $\vec{P}_{NF}$  de constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  et du milieu environnant  $\vec{P}_0$  de constante diélectrique positive réelle  $\epsilon_m$  (figure II.6). Le champ diffusé est calculé en sommant les deux champs réémis par ces polarisations et en imposant les conditions de continuité du champ électrique à l'interface de la nanoparticule[62].



**Figure II.6 :** Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon  $a$ , de constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans un diélectrique de constante  $\epsilon_m$  avec une onde électromagnétique dans le cadre de l'approximation quasi-statique[62].

Ce calcul permet de déduire la polarisabilité  $\alpha$  ( $\vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E}$ ) de la nanoparticule métallique de volume  $V_{np}$  et de la relier aux fonctions diélectriques de la sphère  $\epsilon$  et de la matrice  $\epsilon_m$  via la relation de Clausius-Mossotti :

$$\alpha = V_{np} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (\text{II.3})$$

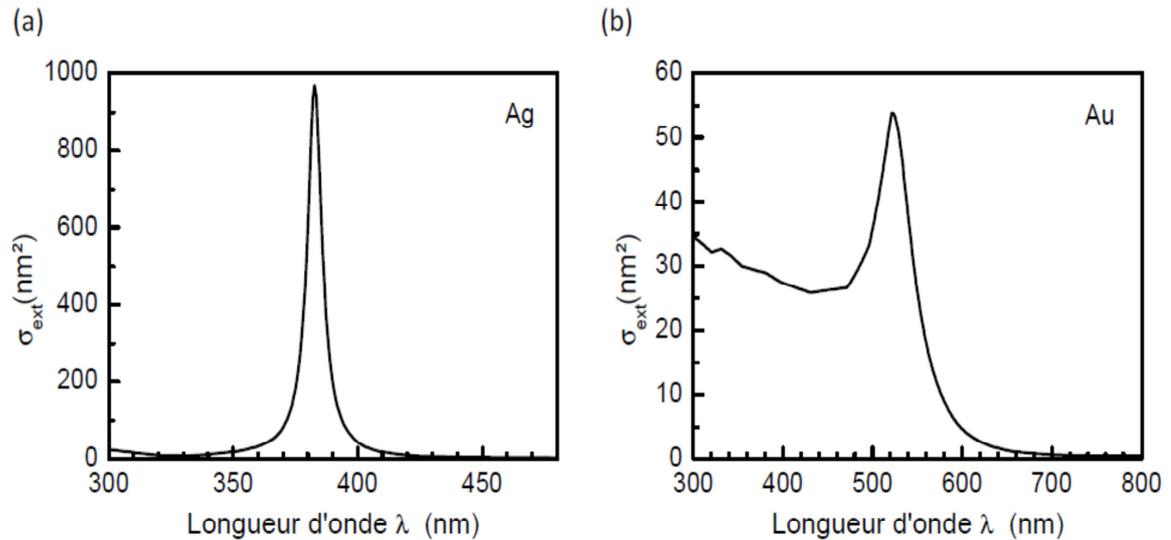
Cette expression nous permet d'obtenir la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  qui est définie comme le rapport entre la somme de la puissance absorbée  $P_{abs}$  et diffusée  $P_{diff}$  par la nanoparticule et l'intensité  $I_0$  de l'onde incidente via la relation :  $\sigma_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha)$ . On définit également les sections efficaces de diffusion et absorption de la nanoparticule et nous avons :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (\text{II.4-a})$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la section efficace de diffusion est négligeable par rapport à la section efficace ( $\sigma_{diff} \ll \sigma_{ext}$ ) et nous obtenons donc [85] :

$$\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext} \equiv 9V_{np} \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (\text{II.4-b})$$

On remarque que la section efficace d'extinction peut présenter une résonance lorsque le dénominateur de l'équation (II.4-b) devient minimal, c'est-à-dire pour  $\epsilon_1(\Omega_{rps}) + 2\epsilon_m = 0$ . Cette condition ne peut se réaliser que si  $\epsilon_1$  est négatif, c'est-à-dire lorsque la contribution de type Drude domine et que  $\epsilon_2(\omega)$  est faible et peu dispersée autour de  $\Omega_{rps}$  (ce qui est le cas des métaux nobles tels que l'argent et l'or). Le spectre d'absorption de ces nanoparticules métalliques va alors présenter un pic de forme quasi Lorentzienne centré autour de  $\Omega_{rps}$ . Ce phénomène caractéristique des nanoparticules métalliques est appelé résonance plasmon de surface (RPS). L'origine de l'apparition de cette résonance est exclusivement diélectrique et ne fait intervenir aucune quantification des niveaux électroniques. Elle résulte du couplage entre l'onde incidente et les électrons de conduction du métal qui va entraîner leur oscillation collective à la fréquence  $\Omega_{rps}$  par rapport aux ions du réseau considérés comme fixes. Cette oscillation est une conséquence directe de la présence des surfaces de l'objet dans son environnement diélectrique[62].



**Figure II.7 :** Sections efficaces de nanoparticule d'argent (a) et d'or (b) de diamètre  $D = 10$  nm dans l'eau, calculées à partir des constantes diélectriques des métaux massifs et de l'équation II.4-b. [62]

### 3. Modélisation des propriétés optiques des nanoparticules

La permittivité diélectrique des métaux joue un rôle crucial dans le phénomène de résonance dont les nanoparticules métalliques sont le siège lorsqu'elles interagissent avec la lumière, cependant elle ne permet pas à elle seule de caractériser ces résonances. Pour ce faire, il est nécessaire de résoudre le problème de diffusion de la lumière par une particule, qui peut être résumé de la façon suivante : étant donné une particule, de géométrie et de permittivité diélectrique données, illuminée par une onde électromagnétique incidente, la résolution du problème de diffusion consiste à déterminer les caractéristiques de l'onde diffusée par cette particule. Comme tout problème électromagnétique, son traitement consiste à résoudre les équations de Maxwell et les différentes méthodes pour le traitement de ce problème diffèrent principalement sur la stratégie de résolution de ces équations. Chacune des méthodes permettant la résolution du problème de diffusion possède ses propres avantages mais aussi, bien souvent, de nombreuses contraintes qui lui sont propres, ce qui explique la grande diversité des méthodes développées à ce jour[86]. Parmi les critères souvent mis en avant pour juger les différentes approches se trouvent principalement la diversité des nanostructures pouvant être traitées, la complexité (et donc le temps) de calcul, et la précision des résultats obtenus. Nous nous proposons dans cette partie d'introduire tout d'abord succinctement certaines des méthodes les plus fréquemment utilisées pour traiter les propriétés optiques de nanoparticules métalliques.[62]

Finale­ment, la permittivité diélectrique d'une nanoparticule de métal noble est calculée en tenant compte des transitions intra et interbandes, ainsi que des effets de confinement des électrons dus à la taille finie de la particule par la relation :

$$\varepsilon(\omega, r) = 1 + \chi^{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega \Gamma(r)} \quad (\text{II.5})$$

Cette méthodologie de calcul est appliquée aux particules d'or et d'argent qui seront principalement étudiées par la suite. Les constantes relatives à ces matériaux sont regroupées dans le Tableau II.2 :

**Tableau II-2 :** Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié[62].

	$\hbar\omega_p$	$\hbar\Gamma_0$	$\hbar\omega_{ib}$	$v_F$	<b>A</b>
<b>Argent</b>	8.99 eV	17 MeV	3.9 eV	$1.39 \times 10^6$ m.s <sup>-1</sup>	1
<b>Or</b>	9.02 eV	70 MeV	1.84 eV	$1.4 \times 10^6$ m.s <sup>-1</sup>	1

## V. Les nanocristaux et les concepts photovoltaïques

Les nano-photovoltaïques sont la troisième génération de PV et la dernière en date dans la recherche de panneaux solaires moins chers à produire et plus légers que leurs prédécesseurs. Actuellement, les scientifiques créent des panneaux photovoltaïques en utilisant des technologies telles que les nanotubes de carbone, les puits quantiques, les nano-fils, les nano-antennes et les points quantiques[87].

Les propriétés optiques, électriques et chimiques supérieures de nanomatériaux offrent aux cellules solaires la possibilité d'obtenir des rendements plus élevés. À l'heure actuelle, trois types de nanotechnologies en concurrence sont appliquées au développement de cellules solaires, chacune étant classée par matériau : les matériaux semi-conducteur cristallin III-V, les matériaux polymères et les nanostructures à base de carbone. Chacun a des applications potentiellement différentes et des façons différentes d'essayer de surmonter le compromis coût/efficacité[88].

## VI. Apport des nanomatériaux dans l'amélioration du rendement

Afin d'améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque, il faut contourner les limites thermodynamiques de système à simple jonction. Trois approches ont été proposées par Green : la collecte des porteurs avant thermalisation, multiplication des porteurs et augmentation du

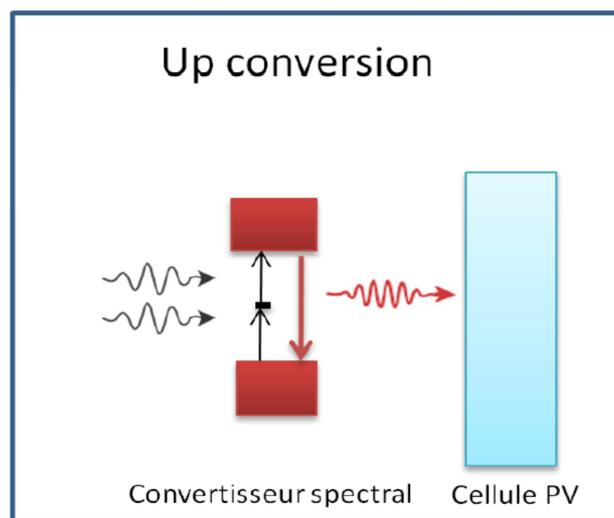
nombre de jonctions. Plusieurs de ces approches font intervenir ou peuvent tirer profit des propriétés optoélectroniques des nanomatériaux[61].

### 1. Conversion spectrale

Un des points de recherche actuellement développé est l'adaptation du spectre solaire aux cellules photovoltaïques à base de silicium. En effet, seule une partie des rayonnements émis par le soleil est utilisée dans le mécanisme photovoltaïque. Il pourrait donc être particulièrement intéressant d'exploiter une plus grande partie de ce spectre pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques. Trupke et al [89] ont modélisé la modification du spectre solaire par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons. Cette démarche est très intéressante pour utiliser l'intégralité de l'énergie solaire disponible. Deux mécanismes de conversion de photons sont suggérés : l'« up-conversion » et la « down-conversion » [61].

#### ❖ L'« up-conversion »

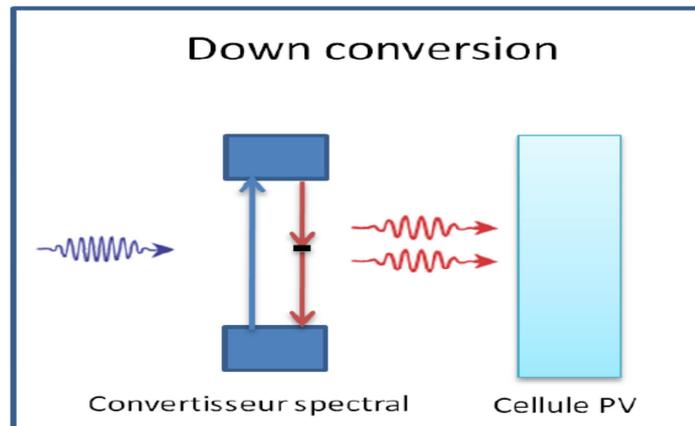
Les photons infrarouges (IR) de faible énergie ne sont pas absorbés par la cellule car l'énergie des photons est inférieure à l'énergie de gap ( $E_g$ ) d'une cellule classique. Ils ne génèrent aucune paire électron-trou. La perte en énergie incidente due aux photons IR est estimée à 18%. L'idée du concept « up-conversion » est de convertir deux photons de faible énergie ( $E_{ph} < E_g$ ) en un photon d'énergie supérieur à  $E_g$  par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons. Ce photon pourrait ensuite être absorbé par la cellule solaire pour générer une paire e-h (figure II.8). L'up-conversion permet la formation d'une paire e-h par plusieurs photons de base énergie actuellement non utilisée dans les cellules classiques. L'utilisation de ce principe permet d'atteindre un rendement théorique proche de 48% [90].



**Figure II-8 :** Illustration de la modulation spectrale par « up conversion »

- **La « down-conversion »**

Les photons énergétiques du spectre solaire ne génèrent qu'une seule paire e-h malgré leur sur plus d'énergie par rapport à  $E_g$ . L'énergie excédentaire est transmise sous forme de chaleur à la cellule. La perte d'énergie incidente liée aux UV est estimée à 28%. L'idée du concept « Down-conversion » est de convertir un photon de grande énergie ( $E_{ph} < 2 \times E_g$ ) en plusieurs photons d'énergies plus faibles mais supérieures à  $E_g$  par l'intermédiaire d'un convertisseur de photons. Ces photons seront ensuite absorbés par la cellule pour générer des paires e-h à partir d'un photon de haute énergie. L'utilisation de ce principe permet d'atteindre un rendement théorique proche de 40% [91]. Avec ces deux phénomènes on peut atteindre un rendement idéal à 85% théorique[61].



**Figure II.9 :** Illustration de la modulation spectrale par « Down conversion »

## 2. Décalage spectral

Une approche concrète qui s'inspire du mécanisme de « down-conversion » décrit ci-dessus un décalage spectral (ou « down-shifting ») du spectre incident. Le décalage spectral (DS) a été suggéré, dans les années 70, dans ce qui était appelé les concentrateurs luminescents. Il s'agit d'absorber les photons énergétiques et de les réémettre à des longueurs d'onde plus favorables avant qu'ils n'atteignent la cellule solaire photovoltaïque. Le DS est une approche passive qui implique l'utilisation d'espèces luminescentes dans une couche disposée en amont de la cellule. Cela permet de ne pas interférer directement avec la partie active de la conversion photovoltaïque. L'optimisation du convertisseur peut ainsi être réalisée de manière indépendante [61].

Cependant, conjointement à l'amélioration potentielle du rendement, l'addition d'un matériau luminescent entraîne également des mécanismes de pertes additionnels. Les principales pertes sont :

- L'absorption parasite de la matrice hôte.
- Un rendement de photoluminescence  $< 1$ .
- La réabsorption des photons par les espèces luminescentes due à un chevauchement partiel des bandes d'absorption et d'émission des espèces luminescentes.
- Les pertes liées à l'émission isotrope de la luminescence.
- Les pertes par réflexions dues à l'ajout d'interfaces.

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature [91], [92], et les gains varient selon le type de cellule considérée. En effet pour les cellules possédant une bonne réponse spectrale dans l'UV (a-Si), les gains et les pertes s'annulent. Tandis que pour les cellules avec une mauvaise réponse spectrale dans l'UV (mc-Si), les gains pourraient être plus importants que les pertes occasionnées [61].

Plusieurs matériaux luminescents sont à l'étude pour jouer le rôle de convertisseur [93], notamment des molécules organiques et plus récemment les nanoparticules. Scvrek et al [94] ont mis en évidence un processus de décalage spectral à partir de silicium poreux fritté et ensuite dispersé dans une solution siliqueuse. Cette approche n'est pas strictement de la 3ème génération puisqu'elle pourrait être implémentée sur les cellules de première ou de deuxième génération. Une meilleure utilisation du spectre solaire grâce à l'intégration des convertisseurs de photon permet idéalement d'augmenter le courant récolté avec les cellules conventionnelles [61].

### 3. Photoluminescence

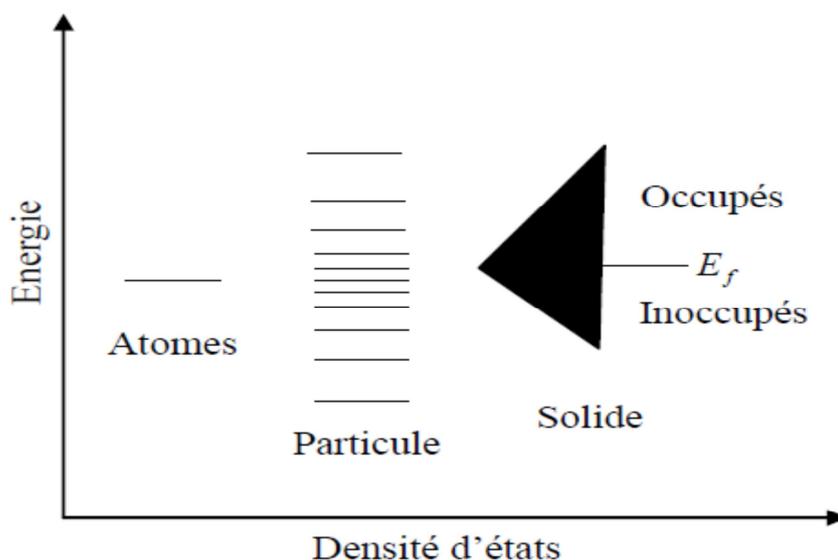
La photoluminescence (PL) est un phénomène optique par lequel les semi-conducteurs émettent de la lumière en absorbant la lumière incidente dont l'énergie est supérieure à la bande d'énergie interdite du semi-conducteur. Dans le mécanisme de la PL, les électrons excités générés par l'excitation optique retourneront à l'état fondamental, accompagnés de photons émetteurs. Les mesures PL, telles que les spectres PL en régime permanent et en temps résolu, la décroissance PL, l'efficacité quantique PL (PLQE), sont généralement utilisées pour sonder les caractéristiques radiatives fondamentales des semi-conducteurs[95]. Les mesures PL dépendantes de la puissance peuvent être utilisées pour étudier les types de recombinaison dans les semi-conducteurs tels que la recombinaison bimoléculaire radiative, la recombinaison monomoléculaire assistée par piège non radiatif et la recombinaison Auger non radiative [96]. En outre, les mesures de PL dépendantes de la température sont

couramment utilisées pour étudier la recombinaison assistée par phonon, comme la fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) [97]. Comme la recombinaison radiative peut être sensiblement altérée par la concentration de dopants dans les systèmes hôtes-invités, le taux de transfert d'énergie et la concentration de dopage peuvent également être surveillés par des mesures PL [98].

## VII. Effet de la taille des nanoparticules métalliques

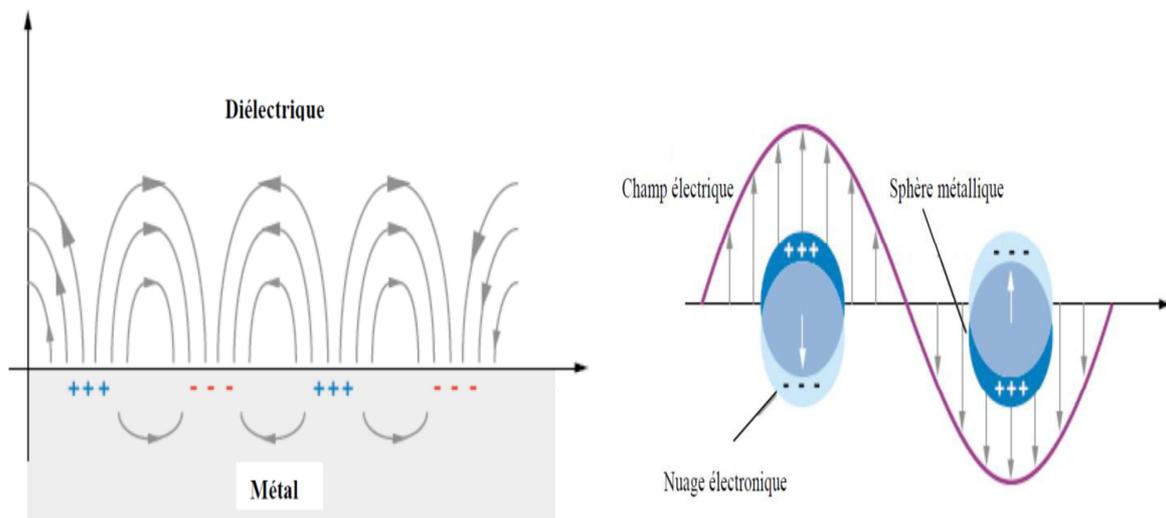
Récemment, l'intérêt pour les nanoparticules métalliques a fortement augmenté en raison de la possibilité de synthétiser de nouveaux matériaux aux propriétés inédites. Ces propriétés concernent le plus souvent le grand nombre d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume. Ce rapport dépend de la taille. Cependant, il existe deux effets de taille différents : les effets de taille intrinsèques et les effets de taille extrinsèques[62].

Les effets de taille intrinsèques font référence à des changements spécifiques dans le volume et les propriétés de surface des matériaux. Expérimentalement, ils dépendent des propriétés électroniques et structurales, c'est-à-dire du potentiel d'ionisation, de l'énergie de liaison, de la réactivité chimique, de la structure cristallographique ou de la température de fusion. Lorsque la taille des particules augmente et que l'espacement entre les niveaux d'énergie diminue, elles finissent par fusionner et forment une bande quasi-continue caractéristique du solide massif. La figure suivante représente cette situation[62].



**Figure II-10 :** Schéma simplifié du changement des niveaux d'énergie avec la taille : passage des niveaux d'énergie discrets d'un atome au continuum d'état formant une bande d'un solide en passant par l'état intermédiaire des nanoparticules métalliques[62].

La figure II-11 montre une présentation schématique d'une oscillation plasmonique de surface propagatrice (a) et localisée (b). Pour une nanoparticule métallique et sphérique encapsulée dans une matrice diélectrique transparente (électrons liés), le champ électrique d'une onde incidente induit une force qui sera exercée sur les électrons, en particulièrement les électrons libres de la bande de conduction, les noyaux ioniques étant beaucoup plus lourds. Les charges positives des nanoparticules sont donc supposées être immobiles et les électrons de conduction se déplacent librement sous l'influence du champ incident dans un milieu contenant notamment des électrons liés. Comme la carcasse ionique est supposée être fixe, le débordement du nuage d'électrons dans le diélectrique neutre entraîne une densité de charge négative, tandis que le côté opposé, en l'absence du nuage d'électrons, induit une densité de charge positive.



**Figure II.11 :** Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasi-statique[62].

L'oscillation collective des électrons de conduction est aussi appelée "plasmon de surface localisé" pour la différencier des plasmons de surface en propagation. En effet, les plasmons sont aussi excitables dans le volume et en surface d'un métal solide ou d'un film mince[62].

Ces plasmons jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des matériaux. Une onde électromagnétique dont la fréquence est inférieure à celle du plasma est réfléchiée car le champ incident est protégé par les électrons du métal. Une onde dont la fréquence est supérieure à la fréquence du plasma est transmise parce que les électrons ne réagissent pas assez vite pour pouvoir faire écran à l'onde[62].

Dans les nanoparticules, la densité de charge est variable dans tout le volume [99]. En fonction de la taille et donc des effets retardés, des résonances multipolaires peuvent également être excitées. La principale différence entre les plasmons multipolaires et dipolaires réside dans la distribution des charges. Leur fréquence de résonance est également différente. Dans tous les cas, la surface joue un rôle très important pour les caractéristiques de la résonance plasmonique de surface[62].

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, on a abordé le sujet des nanoparticules métalliques et leurs propriétés électriques, puis on a également introduit les métaux nobles et leur susceptibilité en concentrant sur l'or et leurs propriétés qui font de lui un excellent métal. Enfin, on a terminé par expliquer l'apport des nanoparticules métalliques dans l'amélioration du rendement, et également l'effet de la taille de ces nanoparticules.

Dans le prochain chapitre, on va expliquer le chemin expérimental que nous allons suivre pour réaliser une cellule solaire à base de silicium en intégrant les nanoparticules métalliques d'or afin d'améliorer le rendement.

# **Chapitre 3**

**L'effet de la taille des nanoparticules  
métalliques d'or intégrées dans des  
cellules photovoltaïques à base de  
silicium**

## Introduction

Dans un passé récent, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont été étudiées de manière très détaillée. La raison de ces investigations est que les nanoparticules métalliques comblent le fossé entre les propriétés d'un atome et celles d'un matériau massif. Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés uniques, qui dépendent essentiellement de leur taille, de leur forme, de leur composition et de leur environnement diélectrique. En particulier, les propriétés dépendantes de la taille et de la forme font des nanoparticules métalliques des éléments prometteurs pour toute une variété d'applications, ils ont été largement étudiés comme moyen d'améliorer les cellules solaires.

La résonance plasmonique de surface est l'effet de l'oscillation des électrons dans une structure stimulée par la lumière incidente. Lorsque des matériaux nobles comme l'or ou l'argent sont ajoutés dans la structure de la cellule solaire, l'effet plasmonique de ces matériaux permettra d'améliorer les performances de la cellule.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la taille des nanoparticules métalliques d'or intégrés dans des cellules à base de silicium. Nous allons d'abord présenter les plasmons et les propriétés de la résonance plasmon de surface, puis on va passer à l'élaboration des couches minces de ZnO, après on va réaliser le dépôt des nanoparticules d'or par PVD, pour terminer finalement avec les résultats et discussions.

### I. Les plasmons

Les plasmons, l'étude des résonances optiques dans les nanostructures métalliques, a été utilisée sans le savoir il y a des centaines d'années par les alchimistes et les verriers pour fabriquer des vitraux et des coupes colorées qui incorporaient diverses nanoparticules métalliques dans le verre [100]. La large gamme de couleurs présentée dans la matrice de verre est due aux particules nanométriques du verre, qui diffusent différentes longueurs d'onde de lumière. La façon dont la lumière est diffusée dépend de la taille et de la forme des particules, en raison de l'effet de résonance plasmonique du métal, une résonance qui est générée par les oscillations collectives des électrons libres en réponse aux ondes lumineuses incidentes.

Le plasmon est une quasi-particule résultant de la quantification de fréquence plasma, tout comme le photon et le phonon qui sont des quantifications de vibrations respectivement lumineuses et mécaniques. Ainsi, les plasmons sont des oscillations collectives d'un gaz d'électrons, par exemple à des fréquences optiques. Le couplage d'un plasmon et d'un photon crée une autre quasi-particule dite plasma polariton [62]. Les plasmons peuvent être générés

dans des nanoparticules dont les dimensions sont plus petites que la longueur d'onde du champ incident, produisant un champ électromagnétique proche hautement amélioré. Ils peuvent également être excités à une interface diélectrique-métal, le long de laquelle ils se propagent avec leur champ électromagnétique maximal à l'interface et confinés à une longueur d'onde près. Les grands champs électromagnétiques créés dans les structures métalliques à l'échelle nanométrique présentent un grand potentiel d'applications dans divers domaines, notamment la biophotonique et la nano-optique [101].

Ce type de plasmons excités, appelé résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), dépend fortement de la taille, de la forme et du matériau métallique spécifique à l'échelle nanométrique. Une conséquence de cette résonance est que le champ électrique local sur la surface est augmenté de plusieurs ordres de magnitude par rapport à celui du champ optique incident. Une autre forme de résonance plasmonique est générée à la surface d'un film métallique : les oscillations collectives excitées des électrons libres suivent l'impulsion de l'onde incidente qui se propage sur la surface métallique, appelée résonance plasmonique de surface (RSP). La LSPR et la SPR jouent toutes deux un rôle important dans la plasmonique, qui présente un grand intérêt pour des applications dans divers domaines, où les plasmons peuvent être utilisés pour confiner la lumière à l'échelle du nanomètre afin d'améliorer la section transversale pour l'interaction avec les nanostructures quantiques, les nanoparticules ou les molécules.

## II. Propriétés de la résonance plasmon de surface

La résonance plasmonique de surface (SPR) est un phénomène où les électrons de la couche superficielle du métal sont excités par les photons de la lumière incidente avec un certain angle d'incidence, puis se propagent parallèlement à la surface du métal [102]. Avec une longueur d'onde de source lumineuse constante et une surface métallique mince, le certain angle qui déclenche la SPR dépend de l'indice de réfraction du matériau à proximité de la surface métallique[103].

Les plasmons de surface sont observés à la surface des métaux et aussi sur des surfaces hautement conductrices perforées par des nano-trous. Dans les interactions entre ces plasmons de surface, une partie du champ peut pénétrer la surface effective de l'échantillon [104]. Cela modifie la situation de concordance du champ à la surface et conduit à une nouvelle fréquence de résonance des plasmons de surface efficaces. Les plasmons de surface excités traversent les trous dans le métal et sont émis sous forme de photons. La taille et l'espacement des trous peuvent être facilement contrôlés sur toutes les échelles de longueur pertinentes, ce qui

permet la création de plasmons de surface "conçus" avec une dispersion presque arbitraire dans la fréquence et dans l'espace, ouvrant de nouvelles perspectives dans l'optique des plasmons de surface [105].

## 1. Matrice

Surface plasmon sont connus pour être très sensibles à l'indice de réfraction du milieu diélectrique dans la profondeur de pénétration du champ évanescent. La couche diélectrique au-dessus et au-dessous des particules influence aussi fortement le couplage des modes de rayonnement. Cela a des implications importantes dans le domaine de la photovoltaïque en raison des différents types de diélectriques utilisés, tels que les couches de passivation, les revêtements antireflets, etc.

La présence d'un substrat peut provoquer un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance du plasmon des particules métalliques, et le pic peut être encore décalé vers le rouge en entourant complètement ou en encastrant la particule dans un milieu diélectrique [106], [107]. Dans ce cas, les électrons détectent la présence de limites et modifient leur oscillation collective en conséquence en dépolarisant l'interaction avec le milieu adjacent, ce qui entraîne un décalage vers le rouge de la résonance.

Les effets du substrat constituent une partie importante de l'étude de l'effet plasmonique pour l'application des cellules solaires. Pour les applications photovoltaïques, le milieu diélectrique autour des nanoparticules agit de trois façons :

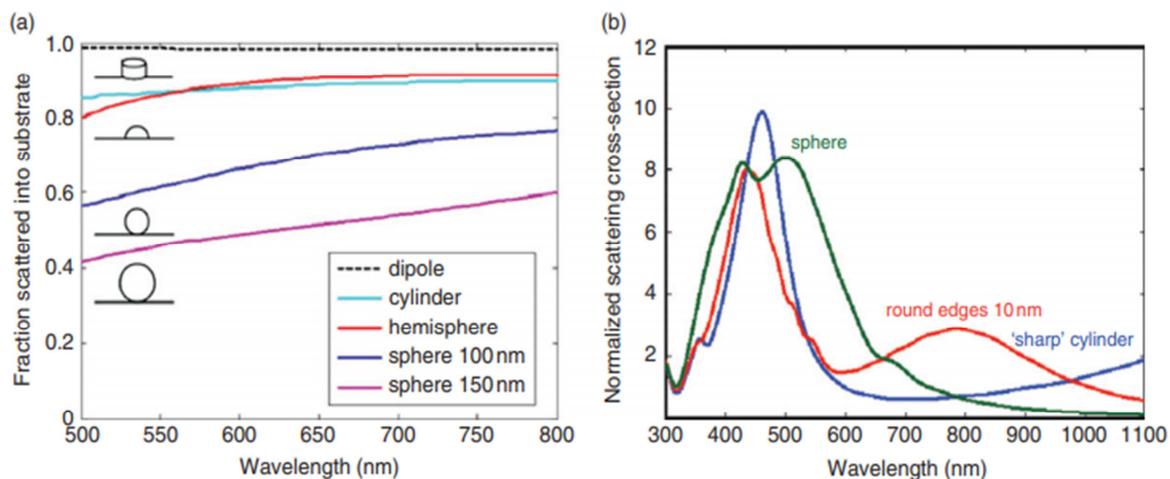
- Il permet un réglage spectral de la position de la résonance dans le spectre électromagnétique. L'effet du substrat sur les SPs a été étudié par de nombreux groupes et le décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance du plasmon avec l'augmentation de l'indice de réfraction du substrat est bien connu [108]–[110]. Le coefficient d'absorption des matériaux semi-conducteurs diminue à proximité de leur bande interdite ; par conséquent, le déplacement de la résonance et donc de la diffusion plus près de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs permet d'absorber plus de lumière par le biais du capteur de lumière. Un milieu à indice de réfraction plus élevé comme le Si a tendance à déplacer la résonance vers le rouge en raison des effets de dépolarisation.
- Elle modifie le spectre angulaire de la lumière diffusée, ce qui entraîne un profil de diffusion asymétrique avec diffusion préférentielle dans le matériau à indice de réfraction élevé. Cela est dû au fait que la diffusion est influencée par la densité élevée des modes optiques dans le semi-conducteur, comme c'est le cas avec le Si, qui est un matériau à indice de réfraction élevé. Cela garantit qu'une plus grande partie de la lumière diffusée va dans la couche active du semi-conducteur, est piégée par réflexion

interne totale. En outre, le revêtement des particules métalliques sur un substrat peut également modifier le profil de résonance et de diffusion sous l'effet de la couche diélectrique.

- La couche diélectrique est essentielle pour les cellules solaires car elle sert de couche de passivation de surface à l'avant et à l'arrière de la cellule. Cependant, il a été constaté que la section de diffusion sera également modifiée en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique [36], en raison des changements du champ électrique entraînant la résonance. Le champ électrique augmente avec l'épaisseur de la couche diélectrique.

## 2. Effet de forme

L'effet de la forme des nanoparticules de métal sur la fréquence de résonance du plasmon a été étudié par Mock et al [111]. Une modification du rapport d'aspect peut également affecter la forme des nanoparticules, qui à leur tour peuvent régler la position de la résonance. Un rapport d'aspect plus élevé (c'est-à-dire le rapport entre la longueur horizontale maximale et la longueur verticale maximale) réduit la fréquence de résonance [112]. La forme de la particule peut non seulement influencer la position de résonance, mais aussi l'efficacité du couplage. Les calculs en différences finies dans le domaine temporel de la diffusion des particules d'Or de différentes formes sous incidence normale montrent que le  $f_{\text{subs}}$  des hémisphères et des cylindres est plus important que celui des particules sphériques comme le montre la figure 1(a) [113]. Ceci est attribué à un couplage en champ proche amélioré en raison de sa proximité avec le substrat par rapport à une géométrie sphérique. Pour les particules sphériques, le couplage avec le substrat est relativement faible en raison de la surface de contact réduite, et pour la même raison, le fait de soulever la particule au-dessus de la surface de Si (c'est-à-dire d'augmenter l'épaisseur de la couche d'espacement) a un impact minimum pour les particules sphériques [114].



**Figure III.1 :** (a) : Fraction diffusée dans le substrat pour chacune des géométries [113].

(b) : Section de diffusion normalisée pour différentes formes de particules [115].

Cependant, pour les hémisphères ou les particules en forme de disque, cela serait proche de l'interface, ce qui augmenterait le couplage ainsi que les effets de dépolarisation dus à l'augmentation de la surface de contact avec le substrat. La résonance dipolaire est fortement décalée vers le rouge lorsque la forme passe d'une sphère à un cylindre en raison des effets du substrat, comme le montre la figure III.1(b) [115]. Pour la même raison, le fait de soulever les nanoparticules de cette forme au-dessus du substrat (c'est-à-dire en augmentant l'épaisseur de la couche d'espacement) peut entraîner un décalage important de la résonance vers le bleu en raison du changement de l'environnement diélectrique. La résonance dipolaire se situe à l'interface particule-substrat ; elle est donc plus sensible à l'indice du substrat et se couple efficacement aux modes sous-jacents. Cependant, le pic quadripolaire dans la région des courtes longueurs d'onde est situé à l'interface particule-air et est le moins affecté par le substrat, comme le montre la figure III.1(b) [115]. C'est la raison pour laquelle les modes d'ordre supérieur ne peuvent pas se coupler aux modes de guide d'onde [116].

### III. Elaboration des couches minces (ZnO)

Au cours des dernières années, les couches minces de ZnO ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications potentielles, par exemple dans les dispositifs piézoélectriques et optoélectroniques ou les cellules photovoltaïques. De nombreux travaux ont été consacrés à l'élaboration de couches minces de ZnO et l'étude de leurs propriétés, incluant des méthodes physiques et chimiques. Par exemple, les procédés sol-gel sont particulièrement bien adaptés pour produire des films de ZnO de manière simple, peu

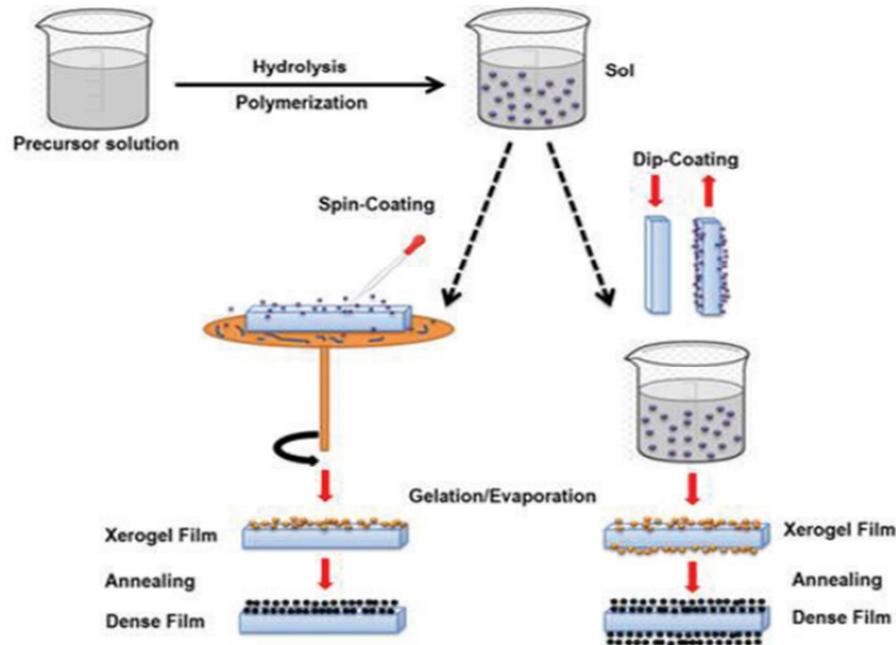
coûteuse et hautement contrôlée. Alors nous avons choisi la technique « Sol-Gel » pour effectuer notre dépôt.

### 1. Méthode de dépôt de ZnO : Sol-Gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour la première fois dans les années 1800. Plus tard, vers les années 1900, cette technologie a été mise en œuvre par la société Schott Glass (Iéna, Allemagne).

Généralement, la première étape d'un processus sol-gel est la sélection de précurseurs convenables, qui vont réagir à travers différentes étapes et finalement se convertir en particules colloïdales (sol) ou en gels polymères. Un sol stable est nécessaire pour le dépôt de couches minces, qui peuvent être déposées par des techniques « spin coating », « dip coating » ou « drop casting techniques », tandis que le sol est converti en un gel polymère afin de synthétiser des poudres. Les principaux précurseurs utilisés dans cette méthode sont les alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  et les alcoxyxilanes en raison de leur mode de réaction radical. Les alcoxydes sont des dérivés des alcools, les ROH, qui sont des acides faibles, économiques (peu coûteux) et permettent d'obtenir des oxydes hydratés de haute pureté [117], [118]. Les alcools, tels que l'éthanol et l'isopropanol, sont utilisés comme solvants pour les alcoxydes, car ils ne sont pas nocifs pour l'environnement. Dans le cas du ZnO, les acétates (acétate de zinc dihydraté ;  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_2$ ) sont couramment utilisés comme précurseur du Zinc (Zn) [119]. Le solvant utilisé pour le procédé sol-gel doit présenter une constante diélectrique suffisamment élevée pour dissoudre les sels métalliques. En général, les alcools à faible nombre d'atomes de carbone (c'est-à-dire l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'isopropanol, le 1-butanol et le 2-méthoxyéthanol) sont préférés comme solvants potentiellement utilisables [120], [121]. L'éthylène glycol a également été reporté qu'il présente une constante diélectrique de 40,61 (à 25°C) [122], [123]. Au cours du processus sol-gel, les matériaux précurseurs, c'est-à-dire la source de Zn et les éléments dopants dans les rapports stœchiométriques prédéterminés sont d'abord dissous dans un solvant approprié. Dans la deuxième étape, un agent stabilisateur est ajouté à la solution initiale. La monoéthanolamine est un stabilisateur commun, qui est utilisé pour la stabilisation de la solution de Zn dans le procédé sol-gel. Acétylacétone, diéthanolamine, hydroxyde de tétraméthylammonium, et les tétraacétates d'éthylènediamine sont également utilisés comme stabilisateurs [119], [124]. Un agent stabilisant est essentiel dans les réactions sol-gel pour éviter à la fois les précipitations prématurées et pour freiner la transformation rapide du sol en gel. Les sols stables peuvent être appliqués sur différents types de substrats en utilisant les techniques de « drop casting »,

« dip coating » et « spin coating ». La vitesse de rotation est contrôlée, ce qui affecte l'épaisseur et la morphologie du film. Une vue schématique du procédé sol-gel pour le développement de couches à base de ZnO est donnée à la figure III.2



**Figure III.2 :** Une vue schématique du procédé sol-gel pour le développement de couches à base de ZnO [125].

Quelques avantages de la technique sol-gel sont présentés ci-dessous

- ✓ Le produit sol-gel présente une meilleure homogénéité et pureté.
- ✓ Le procédé sol-gel peut être réalisé à basse température.
- ✓ Le procédé sol-gel permet de contrôler la stoechiométrie des systèmes multiphasés, la taille, la forme et les propriétés physico-chimiques des particules.
- ✓ Le procédé peut être utilisé pour la fabrication de couches minces.
- ✓ Le sol-gel peut être utilisé pour la synthèse de divers matériaux hybrides inorganiques et organiques.
- ✓ Le procédé sol-gel permet de contrôler plus facilement la microstructure pendant le sinterisation (processus de densification) [125].

## 2. Les procédures expérimentales

Le sol a été préparé en utilisant de « zinc acetate dihydra »  $[Zn-(OOC-CH_3)_2 \cdot 2H_2O]$ , et de l'éthylène glycol ( $C_2H_6O_2$ ) dans une proportion de 5g : 3 ml. Ils ont été prélevés dans une fiole conique équipée d'un dispositif à reflux pour être chauffés à  $150^\circ C$  pendant environ 30 minutes. On a obtenu un sol transparent de type gelée qui a été porté à température ambiante.

Le « 2-propanol » (20 m) a ensuite été ajouté au sol ci-dessus sous agitation constante pendant 30 min supplémentaires. À ce stade, 1 ml de « diéthylamine » (DEA) a été ajouté sous agitation constante pendant 30 minutes supplémentaires et un sol transparent a été obtenu. Les substrats utilisés étaient des lames de verre nettoyées et dégraissées. Le substrat était placé sur le porte-substrat de la centrifugeuse (spin coating). Le précurseur sol a été ajouté goutte à goutte sur le substrat à une vitesse de rotation d'environ 1000 tr/min. L'intervalle de temps requis a été maintenu de  $t = 60s$ . Le processus de revêtement a été répété 10 fois pour déposer des films de différentes épaisseurs afin d'obtenir l'épaisseur voulue.

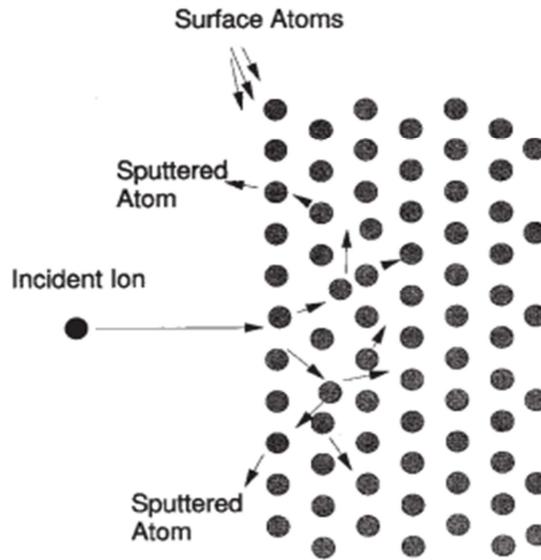
#### **IV. Dépôt des nanoparticules d'or**

Les technologies de dépôt de couches minces sous vide se divisent en deux catégories de base : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les techniques de PVD comprennent la pulvérisation physique, qui est la technique de dépôt utilisée dans ce mémoire

##### **1. Techniques de dépôt (pulvérisation cathodique)**

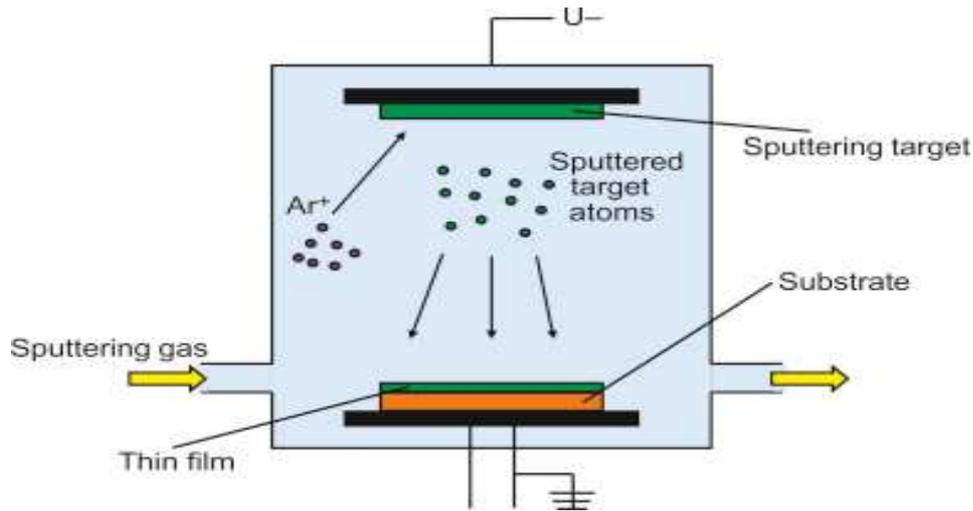
Le dépôt par pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour le dépôt de couches minces qui peut être appliquée à pratiquement n'importe quel matériau. La pulvérisation cathodique est largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs pour déposer des couches minces de divers matériaux dans le traitement des circuits intégrés. De minces couches antireflets sur le verre pour des applications optiques sont également déposées par pulvérisation cathodique. La pulvérisation se produit chaque fois qu'une particule frappe une surface avec suffisamment d'énergie pour déloger un atome de la surface. Le débit de pulvérisation est le rapport du nombre de particules émises par particule incidente. La pulvérisation peut se produire pour pratiquement toutes les espèces incidentes, notamment les atomes, les ions, les électrons, les photons et les neutrons ainsi que les molécules et les ions moléculaires. Dans presque tous les cas pratiques, la pulvérisation utilise presque toujours un bombardement d'ions, soit avec des ions de gaz inertes tels que  $Ar^+$  et  $Kr^+$ , soit avec de petits ions moléculaires tels que  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ , etc. Le débit de bombardement d'une surface avec un ion ou un atome de même énergie sera pratiquement identique ; la pulvérisation physique repose sur le transfert de la quantité de mouvement physique et de l'énergie cinétique de la particule incidente aux atomes de la surface, et ceci est indépendant de la charge de la particule. Le processus de pulvérisation est illustré de manière générique dans la figure III.3. La particule incidente frappe les atomes de surface ou proches de la surface du solide avec une énergie suffisante pour briser les liaisons et déloger les atomes. Si,

au cours de ce processus, un ou plusieurs atomes sont retirés du solide, ils sont considérés comme des atomes pulvérisés [126].



**Figure III.3 :** Schéma du processus physique de pulvérisation cathodique [126].

La figure III.4 présente le schéma de la pulvérisation cathodique, L'électrode supérieure est la cathode, qui sert de cible pour la pulvérisation par impact ionique. Lors du dépôt par pulvérisation, la surface de la cathode (la cible) est la source du matériau qui forme le film. Le matériau est ensuite transporté à travers l'environnement gazeux à basse pression, avant de se condenser sur un substrat pour former un film. Ces procédés peuvent être utilisés pour déposer des couches minces de matériaux élémentaires et de matériaux composés, ainsi que certains matériaux polymères. Le dépôt par pulvérisation cathodique reste la technique de dépôt préférée pour les applications de couches minces où la pureté, la densité et la stœchiométrie sont essentielles à la fonctionnalité du film, en particulier pour les métaux.



**Figure III.4 :** Schéma de la pulvérisation cathodique [123].

## 2. Les différents paramètres influant sur le dépôt d'or

Dans cette technique, la cible d'or est bombardée avec du plasma d'argon, et les substrats sont placés devant la cible à une distance appropriée. En appliquant une tension de sur les porte-substrats, les ions positifs du gaz plasma commencent à frapper la cible et font éjecter les atomes d'or qui se déposent finalement sur les substrats. L'épaisseur, la morphologie et le rapport Ca/P des revêtements d'Or déposés sont les propriétés les plus prometteuses qui peuvent être contrôlées en optimisant les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique, telles que la pression à l'intérieur de la chambre, le temps de dépôt et le courant de la cible, etc.

Afin de déposer des couches minces d'or d'une épaisseur bien définies (18-20 (nm) dans notre cas), on a d'abord réalisé plus de 20 dépôts pour obtenir les valeurs optimales de chaque paramètre influant sur le dépôt. L'étude expérimentale a été dévisée par 3 étapes : la variation de pression, de haute tension et de temps. On a calculé les épaisseurs à l'aide de la relation suivante la relation suivante (L'épaisseur = la masse déposée / la masse volumique  $\times$  la surface de lamelle de verre) :

$$e = \frac{m_d}{\rho} \times S$$

La masse volumique d'or : 19,32 (g/cm<sup>3</sup>).

Le tableau suivant présente les paramètres de substrat du verre utilisé dans notre expérience.

**Tableau III.1 :** *Les paramètres de substrat du verre utilisé dans l'expérience*

<b>Largeur (cm)</b>	6
<b>Longueur (cm)</b>	2.4
<b>Surface (cm<sup>2</sup>)</b>	14.4

### ➤ La variation de pression

A la recherche de la pression optimal, on a fixé le temps ( $t=150s$ ) et la haute tension ( $HT=6V$ ), en variant la pression. Le tableau III.2 représente les différentes valeurs d'épaisseur calculées avec la relation précédente, en variant la pression.

**Tableau III.2 :** *Les différentes valeurs d'épaisseur en variant la pression.*

Pression (torr)	$8.10^{-2}$	$7.10^{-2}$	$5.10^{-2}$	$3.5.10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$9.10^{-2}$
Masse déposé $m_d$ (g)	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Épaisseur $e$ (nm)	7.19	3.59	3.59	3.59	3.59	3.59

Au cours de l'expérience, on a observé dans le dépôt avec une pression  $P=8.10^{-2}$  une couleur de dépôt plus sombre par rapport à les autres dépôts, et d'après les valeurs de l'épaisseur obtenue dans le tableau III.2, on remarque que la pression optimale est de  $8.10^{-2}$ .

### ➤ La variation de tension

Un autre fois pour trouver la tension optimale, on a fixé le temps ( $t=180s$ ) et la pression ( $P=8.10^{-2}$  (torr)), en variant la haute tension. Le tableau III.3 représente les différentes valeurs d'épaisseur en variant la haute tension.

**Tableau III.3 :** *Les différentes valeurs d'épaisseur en variant la haute tension.*

Haute Tension (V)	5	6	7
Masse déposé $m_d$ (g)	0.0001	0.0002	0.0006
Épaisseur $e$ (nm)	3.59	7.19	21.6

D'après le tableau, on voit que l'épaisseur augmente d'une façon rapide en augmentant la haute tension (de 7.19 à 21.6) alors que dans notre travail on a besoin d'une couche d'or avec une épaisseur d'environ 18 et 20 nm. Donc la valeur optimale de la haute tension est 6(V).

### ➤ La variation de temps

Et finalement pour trouver la valeur optimale du temps, on a fixé la pression ( $P=8.10^{-2}$  (torr)) et la haute tension (HT=6), en variant le temps. Le tableau III.4 représente les différentes valeurs d'épaisseur en variant le temps.

**Tableau III.4 :** Les différentes valeurs d'épaisseur en variant le temps.

Temps (s)	150	180	210	270
Masse déposée $m_d$ (g)	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005
Epaisseur (nm)	7.19	10.8	14.4	18.0

On remarque que le temps de dépôt est proportionnel à l'épaisseur des couches d'or obtenues. D'après ces derniers résultats, on a trouvé que la valeur optimale du temps est de 270s.

Alors pour obtenir une couche d'or déposée par la pulvérisation cathodique avec une épaisseur d'environ 18 et 20 nm, on va travailler avec les valeurs suivantes :  $t = 270$ (s), HT = 6(V) et  $P = 8.10^{-2}$ . (Torr)

Enfin, les cellules solaires de troisième génération sont souvent appelées le « futur » des cellules solaires, car elles promettent des cellules solaires à faible coût et à haut rendement. Ceci nécessite le contournement de la limite de Shockley-Queisser des dispositifs à bande unique. Dans ce cas, la taille des particules, la forme, l'environnement diélectrique et le matériau particulaire ont été modifiés pour étudier l'impact de chacun sur le piégeage de la lumière dans les cellules solaires.

## Conclusion

Dans ce dernier chapitre, on a présenté les propriétés de la résonance plasmon de surface et l'effet de forme et d'environnement des nanoparticules métalliques, on a également cité et expliqué les techniques de dépôts utilisées pour déposer le ZnO et L'or, et les procédures expérimentales suivies pour réaliser ces dépôts. La taille optimale pour les np-Au confinées dans une matrice ZnO est de 20 nm. Le milieu diélectrique est un paramètre important qui joue un rôle dans le comportement des nanoparticules. Ces résultats, nous ouvrent les portes vers l'amélioration des cellules solaires en augmentant la réponse spectrale.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Il existe un besoin important de développer des technologies PV de génération III avec une efficacité révolutionnaire et un faible coût. Toutefois, il existe des possibilités d'appliquer de nouvelles technologies telles que la nanotechnologie aux technologies solaires conventionnelles dans les catégories de la 1<sup>ère</sup> génération et de la 2<sup>ème</sup> génération. En résumé, les nanotechnologies font l'objet d'une recherche et d'un développement intensifs en vue de leur application à la conversion de l'énergie solaire. Ces mises en œuvre se traduisent par plusieurs stratégies. Des approches variées pour améliorer les performances des cellules solaires conventionnelles sont appliquées (up-conversion, down-conversion, décalage spectral). La stratégie générale consiste ici à améliorer les performances en surmontant diverses pertes intrinsèques ou extrinsèques du capteur. Divers revêtements nanostructurés sont également appliqués pour améliorer la collecte de la lumière par le module PV grâce à un effet antireflet. Un autre mécanisme proposé pour obtenir des PV améliorés qui repose également sur l'utilisation de nanostructures est la plasmonique. Un plasmon est une oscillation collective d'électrons dans un matériau métallique, qui est connue pour entraîner des résonances variables dans les spectres optiques, en particulier lorsque la taille d'une nanoparticule métallique est modifiée.

Globalement, le SPR à la surface des nanoparticules métalliques est une technique prometteuse pour améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de silicium. Comme le métal/Si représente une interface de vélocité de recombinaison de surface élevée, il sera probablement difficile de fabriquer une cellule solaire à haut rendement ayant une bonne passivation de surface avec du métal directement sur la surface de Si. Pour régler ce problème, il faut d'abord déposer une couche antireflet ou une matrice diélectrique avant de déposer les nanoparticules métalliques sur la surface de la couche diélectrique. L'objectif de ce travail est porté sur l'étude des nanoparticules d'or confinées dans l'oxide de zinc. Notre but est d'étudier l'effet de la taille de nanoparticules métalliques intégrées dans une couche antireflet sur la face avant des cellules solaires cristallines.

Dans ce mémoire, nous avons présentés quelques généralités sur la conversion photovoltaïque ainsi que les technologies réduisant les pertes optiques. Nous avons rappelés l'intérêt de l'oxide de zinc (matrices diélectriques), ainsi que les propriétés des nanoparticules et leurs effets sur le rendement des cellules photovoltaïques. L'effet des plasmons dans la surface des nanoparticules métalliques et les propriétés de la résonance plasmonique de surface ont été bien détaillés dans ce mémoire en raison de leurs nombreux avantages dans le développement du domaine photovoltaïque.

Notre travail a consisté à l'étude expérimentale de l'effet de la taille des nanoparticules d'or intégrés dans une cellule solaire à base de silicium. L'expérience s'est faite en déposant une couche mince de l'oxyde de zinc comme une couche antireflet par la méthode sol-gel, puis on a réalisé le dépôt de nanoparticules métallique d'or par le dépôt physique en phase vapeur (PVD) sur du verre. La taille optimale estimée des np-Au est d'environ 20 nm.

Finalement, l'étude des propriétés optoélectroniques des nanoparticules métalliques nous ouvre les portes vers l'amélioration des cellules solaires à base de silicium. Notre challenge est de contrôler la taille et la forme de ces nanoparticules. Notre étude est une initiation à la réalisation de dépôt des nanoparticules sur des différents substrats (verre, silicium, ...). Nous sommes convaincus que l'intégration des nanoparticules métalliques au sein des couches antireflets permet d'améliorer le rendement des cellules solaires en contrôlant la taille des nanoparticules. Comme perspectives on peut citer :

- Le contrôle de la taille et la densité des nanoparticules métalliques.
- La récupération des rayons UV et IR pour absorber tous les rayons perdus.
- L'étude du phénomène plasmonique et la photoluminescence qui est le futur des cellules solaires.
- Une étude plus approfondie doit être menée afin de mieux cerner les propriétés des nanoparticules incorporées dans les couches antireflets.

# **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* 32, 510 (1961) », p. 11, 2016.
- [2] « M.J. McCann, K.R. Catchpole, K.J. Weber, A.W. Blakers, A review of thin-film crystalline silicon for solar cell applications. Part 1: Native substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 135–171. » .
- [3] M. A. Green, « Limiting Efficiency of Bulk and Thin-Film Silicon Solar Cells in the Presence of Surface Recombination », p. 4, 1999.
- [4] Y.-J. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. McKenzie, et J. W. P. Hsu, « ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 5, p. 1501-1505, mai 2008, doi: 10.1021/nl080659j.
- [5] W. L. Barnes, A. Dereux, et T. W. Ebbesen, « Surface plasmon subwavelength optics », vol. 424, p. 7, 2003.
- [6] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, et M. A. Green, « Surface plasmon enhanced silicon solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 9, p. 093105, mai 2007, doi: 10.1063/1.2734885.
- [7] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, et S. Schultz, « Dramatic localized electromagnetic enhancement in plasmon resonant nanowires », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 341, n° 1-2, p. 1-6, juin 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00171-3.
- [8] D. Lincot, « La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, UVED université virtuelle, Environnement et développement durable », p. 17.
- [9] D. Florian, « «Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïques ». Thèse de Doctorat. InESS Université de Stasbourg, 2010. », p. 192.
- [10] M. C. S. Nasredine et U. de Saida, « Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type IIIème Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Graduel », p. 137, avr. 2016.
- [11] A. Fatima, « Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon », p. 153, mars 2007.
- [12] « Lelievre, J F. Formation of SiN<sub>x</sub>:H by PECVD: optimization of the optical, bulk passivation and structural properties for photovoltaic applications; Elaboration de SiN<sub>x</sub>:H par PECVD: optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. France: N. p., 2007. Web. » .
- [13] S. R. Wenham *et al.*, « Commencement of world's first Bachelor of Engineering in Photovoltaics and Solar Energy », in *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2000 (Cat. No.00CH37036)*, Anchorage, AK, USA, 2000, p. 1744-1747, doi: 10.1109/PVSC.2000.916242.
- [14] A. Luque et S. Hegedus, Éd., *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Hoboken, NJ: Wiley, 2003.
- [15] P. Doshi, G. E. Jellison, et A. Rohatgi, « Characterization and optimization of absorbing plasma-enhanced chemical vapor deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics », *Appl. Opt.*, vol. 36, n° 30, p. 7826, oct. 1997, doi: 10.1364/AO.36.007826.
- [16] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, et M. Acree, « Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation », *Appl. Opt.*, vol. 41, n° 16, p. 3075, juin 2002, doi: 10.1364/AO.41.003075.
- [17] P. P. Michiels, L. A. Verhoef, J. C. Stroom, W. C. Sinke, C. M. M. Denisse, et M. Hendriks, « "Hydrogen passivation of polycrystalline silicon solar cells by plasma deposition of silicon nitride," IEEE Conference on Photovoltaic Specialists, Kissimmee, FL, USA, 1990, pp. 638-643 vol.1, doi: 10.1109/PVSC.1990.111698. », p. 6.

- [18] F. Duerinckx et J. Szlufcik, « Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 72, n° 1-4, p. 231-246, avr. 2002, doi: 10.1016/S0927-0248(01)00170-2.
- [19] « Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride Jellison Jr. G.E., Modine F.A., Doshi P., Rohatgi A. (1998) *Thin Solid Films*, 313-314, pp. 193-197. » .
- [20] R. C. Pawar, J. S. Shaikh, A. A. Babar, P. M. Dhere, et P. S. Patil, « Aqueous chemical growth of ZnO disks, rods, spindles and flowers: pH dependency and photoelectrochemical properties », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 5, p. 1119-1127, mai 2011, doi: 10.1016/j.solener.2011.03.008.
- [21] Y. H. Ko et J. S. Yu, « Structural and Antireflective Properties of ZnO Nanorods Synthesized Using the Sputtered ZnO Seed Layer for Solar Cell Applications », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 12, p. 8095-8101, déc. 2010, doi: 10.1166/jnn.2010.3020.
- [22] Z. Z. Ye *et al.*, « ZnO light-emitting diodes fabricated on Si substrates with homobuffer layers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 11, p. 113503, sept. 2007, doi: 10.1063/1.2783262.
- [23] E. M. Wong et P. C. Searson, « ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 20, p. 2939-2941, mai 1999, doi: 10.1063/1.123972.
- [24] L. Bahadur, M. Hamdani, J. F. Koenig, et P. Chartier, « Studies on semiconducting thin films prepared by the spray pyrolysis technique for photoelectrochemical solar cell applications: Preparation and properties of ZnO », *Sol. Energy Mater.*, vol. 14, n° 2, p. 107-120, oct. 1986, doi: 10.1016/0165-1633(86)90069-9.
- [25] T. Brouri, « Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. (NNT : 2011PEST1068). (tel-00648173) », p. 155.
- [26] « A.HAFDALLAH - 2007 - Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique - Memoire - UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE » .
- [27] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, p. 041301, août 2005, doi: 10.1063/1.1992666.
- [28] « Khaled Zhour - 2014 -Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel - Memoire -Université Med Khider Biskra » .
- [29] R. V. Krumm, « Nouveau traite de chimie minerale. Volume 5, zinc, cadmium, mercure (Baud, P.; Brusset, J. Jousot-Dubien; Lamure, J.; eds.) », *J. Chem. Educ.*, vol. 39, n° 12, p. 655, déc. 1962, doi: 10.1021/ed039p655.2.
- [30] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, et C. G. Van de Walle, « First-principles study of native point defects in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 22, p. 15019-15027, juin 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.15019.
- [31] « Arab Louiza - 2012 -Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes - Thèse de doctorat - UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE » .
- [32] B. N. Pawar, S. R. Jadkar, et M. G. Takwale, « Deposition and characterization of transparent and conductive sprayed ZnO:B thin films », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, n° 10, p. 1779-1782, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jpcs.2005.08.086.
- [33] R. T. Girard *et al.*, « Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy », *Surf. Sci.*, vol. 373, n° 2-3, p. 409-417, mars 1997, doi: 10.1016/S0039-6028(96)01181-8.
- [34] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, et M. Nakatake, « Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO ( 101<sup>-</sup> 0 ) », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 12, p. 125417, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.125417.

- [35] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, et Ch.-H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 19, p. 3518-3520, mai 2002, doi: 10.1063/1.1479211.
- [36] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, et T. Z. Fahidy, « On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 19, p. L71-L72, oct. 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/19/002.
- [37] S. J. Chen *et al.*, « High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn », *J. Cryst. Growth*, vol. 240, n° 3-4, p. 467-472, mai 2002, doi: 10.1016/S0022-0248(02)00925-9.
- [38] D. Dijkkamp *et al.*, « Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 8, p. 619-621, août 1987, doi: 10.1063/1.98366.
- [39] « Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures », *Cryst Res Technol*, p. 10, 2000.
- [40] E. M. Bachari, G. Baud, S. B. Amor, et M. Jacquet, « Structural and optical properties of sputtered ZnO films », *Thin Solid Films*, p. 8, 1999.
- [41] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », p. 141.
- [42] B. Khoulood, S. Riad, et N. Hassene, « Elaboration des Couches Minces du ZnO Déposé par la Méthode Spray Pyrolysis à partir de Trois Sources : Application Capteur de Température. », p. 6, 2014.
- [43] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, et A. H. Hammad, « Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating », in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, N. N. Nikitenkov, Éd. InTech, 2017.
- [44] M. Lorenz et M. S. Ramachandra Rao, « 25 years of pulsed laser deposition », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 3, p. 030301, janv. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/3/030301.
- [45] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, et C. M. R. R. work(s):, « Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition », *Sci. New Ser.*, vol. 273, n° 5277, p. 898-903, 1996, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.jstor.org/stable/2891510>.
- [46] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, et S. J. Henley, « Pulsed laser ablation and deposition of thin films », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, n° 1, p. 23, 2004, doi: 10.1039/b207644f.
- [47] L. Lynds, B. R. Weinberger, D. M. Potrepka, G. G. Peterson, et M. P. Lindsay, « High temperature superconducting thin films: The physics of pulsed laser ablation », *Phys. C Supercond.*, vol. 159, n° 1-2, p. 61-69, juin 1989, doi: 10.1016/0921-4534(89)90104-4.
- [48] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, V. Zorba, et J. Yoo, « Laser Ablation in Analytical Chemistry », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 13, p. 6162-6177, juill. 2013, doi: 10.1021/ac4005327.
- [49] H. Karl et B. Stritzker, « Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations Modulated by Laser-Pulse Deposited YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, p. 6, 1992.
- [50] M. Lippmaa *et al.*, « Step-flow growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films with a dielectric constant exceeding 104 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 23, p. 3543-3545, juin 1999, doi: 10.1063/1.124155.
- [51] A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipé, et A. Palmero, « Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, p. 59-153, mars 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.
- [52] H. Angusmaled, « Recent developments in deposition techniques for optical thin films and coatings », in *Optical Thin Films and Coatings*, Elsevier, 2013, p. 3-25.

- [53] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, et S. Doeuff, « The chemistry of the sol-gel process », *Solid State Ion.*, vol. 32-33, p. 633-638, févr. 1989, doi: 10.1016/0167-2738(89)90338-X.
- [54] « Surface Technology ». [http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/sol\\_gel.htm](http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/sol_gel.htm) (consulté le avr. 03, 2020).
- [55] L. E. Scriven, « Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating », *MRS Proc.*, vol. 121, p. 717, 1988, doi: 10.1557/PROC-121-717.
- [56] « Soo Young Choi, Fremont, CA (US); John M. White, Hayward, CA (US); Qunhua Wang, San Jose, CA (US); Beom Soo Park, San Jose, CA (US) - 2010 - METHOD OF CONTROLLING THE FILM PROPERTIES OF PECVD-DEPOSITED THIN - United States Patent » . .
- [57] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos, et M. Lungu, « Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties », in *Nanoparticles' Promises and Risks*, M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, et C. Biris, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 3-8.
- [58] M. Faraday, « LIX. *Experimental relations of gold (and other metals) to light.—The bakerian lecture* », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, n° 96, p. 512-539, janv. 1857, doi: 10.1080/14786445708642424.
- [59] Thomas T urner, J. H. Poynting, « Transparent silver and other metallic films, M.Sc., University of Birmingham. », p. 11, 1908.
- [60] « Richard A. Zsigmondy », p. 13.
- [61] D. Florian, « «Elaboration et caractérisation de nanoparticules de silicium dans du nitrure de silicium en vue d'applications photovoltaïques». Thèse de Doctorat. InESS Université de Starsbourg, 2010. », p. 192.
- [62] « «Impact of the size of silver nanoparticle integrated in an ARC based on silicon.» Hichem Hachemi, Abdellatif Zerga, Nouredine Sahouane, Batoul Benabadji JOURNAL OF MATERIALS AND ENGINEERING STRUCTURES 5 (2018) 153–161 E-ISSN: 2170-127X »,.. .
- [63] « assef - 2006 -Les Nanomateriaux - Effets sur la sante de l'homme et sur l'environnement - Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail ». .
- [64] R. A. Kinchla et J. M. Wolfe, « The order of visual processing: “Top-down,” “bottom-up,” or “middle-out” », *Percept. Psychophys.*, vol. 25, n° 3, p. 225-231, mai 1979, doi: 10.3758/BF03202991.
- [65] B. Abdelghani, « 2013, Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO, UNIVERSITE CONSTANTINE 1 FACULTE DES SCIENCES-EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE », p. 64.
- [66] B. S. Ph. D., P. and M. B. A., F. Facebook, et T. Twitter, « Meet the Noble Metals », *ThoughtCo.* <https://www.thoughtco.com/introduction-to-noble-metals-608444> (consulté le août 09, 2020).
- [67] P. Billaud, « Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2006. Français. ⟨tel-00213213⟩ », p. 243.
- [68] É. Nardou, « Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. ⟨NNT : 2011LYO10207⟩. ⟨tel-00740971⟩ », p. 141.
- [69] « Handbook of Optical Constants of Solids - Google Books ». [https://books.google.dz/books?hl=en&lr=&id=nxoxqxyoHfbIC&oi=fnd&pg=PR13&dq=E.+D.+Palik,+%C2%ABHandbook+of+optical+constants+of+solids+%C2%BB.+Academic+Press+\(1985/1991\),+vol.+1+%26+2&ots=EF4\\_NHs5fh&sig=U-10jwjnmUfEB3pBNAQ4Hfs5vOg&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.dz/books?hl=en&lr=&id=nxoxqxyoHfbIC&oi=fnd&pg=PR13&dq=E.+D.+Palik,+%C2%ABHandbook+of+optical+constants+of+solids+%C2%BB.+Academic+Press+(1985/1991),+vol.+1+%26+2&ots=EF4_NHs5fh&sig=U-10jwjnmUfEB3pBNAQ4Hfs5vOg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (consulté le août 19, 2020).

- [70] « Gold - Properties, occurrences, and uses | Britannica ». <https://www.britannica.com/science/gold-chemical-element/Properties-occurrences-and-uses> (consulté le août 18, 2020).
- [71] « Absorption résonante plasmon à l'origine de la luminescence de nanoparticules d'or ». [http://iramis.cea.fr/spec/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast.php?t=fait\\_marquant&id\\_ast=2683](http://iramis.cea.fr/spec/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=fait_marquant&id_ast=2683) (consulté le août 20, 2020).
- [72] A. Henglein, « Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles », *Chem. Rev.*, vol. 89, n° 8, p. 1861-1873, déc. 1989, doi: 10.1021/cr00098a010.
- [73] A. P. Alivisatos, « Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 31, p. 13226-13239, janv. 1996, doi: 10.1021/jp9535506.
- [74] G. Seifert, « G. Schmid (ed.). Clusters and colloids. From Theory to Applications. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994, 546 p., 232 figs., 37 tabs., hard cover, ISBN 3-527-29043-5 », *Cryst. Res. Technol.*, vol. 29, n° 7, p. 956-956, 1994, doi: 10.1002/crat.2170290707.
- [75] U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [76] G. C. Papavassiliou, « Optical properties of small inorganic and organic metal particles », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 12, n° 3-4, p. 185-271, janv. 1979, doi: 10.1016/0079-6786(79)90001-3.
- [77] A. Pinchuk, U. Kreibig, et A. Hilger, « Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and interband transitions », *Surf. Sci.*, vol. 557, n° 1-3, p. 269-280, mai 2004, doi: 10.1016/j.susc.2004.03.056.
- [78] S. Link et M. A. El-Sayed, « Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 21, p. 4212-4217, mai 1999, doi: 10.1021/jp984796o.
- [79] C. J. Brinker, C. J. Brinker, et G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Gulf Professional Publishing, 1990.
- [80] H. Baida *et al.*, « Quantitative Determination of the Size Dependence of Surface Plasmon Resonance Damping in Single Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 10, p. 3463-3469, oct. 2009, doi: 10.1021/nl901672b.
- [81] M. Barma et V. Subrahmanyam, « Optical absorption in small metal particles », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, n° 41, p. 7681-7688, oct. 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/41/020.
- [82] U. Kreibig, « ANOMALOUS FREQUENCY AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE OPTICAL ABSORPTION OF SMALL GOLD PARTICLES », *J. Phys. Colloq.*, vol. 38, n° C2, p. C2-97-C2-103, juill. 1977, doi: 10.1051/jphyscol:1977220.
- [83] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Ann. Phys.*, vol. 330, n° 3, p. 377-445, 1908, doi: 10.1002/andp.19083300302.
- [84] « J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier, «Electronic properties of small metallic particles.» *Physics Reports* 78 (2), 173-292 (1981). » .
- [85] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [86] F. M. Kahnert, « Numerical methods in electromagnetic scattering theory », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 79-80, p. 775-824, juin 2003, doi: 10.1016/S0022-4073(02)00321-7.
- [87] « Nano: the next big thing in solar | Cleanenergyauthority.com ». <https://www.cleanenergyauthority.com/solar-energy-news/nano-solar-panels> (consulté le août 08, 2020).

- [88] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, et H. M. Upadhyaya, « Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 8, p. 1580-1608, août 2011, doi: 10.1016/j.solener.2010.12.002.
- [89] « T. Trupke, P. Würfel and M. A. Green, “Up-and down-conversion as new means to improve solar cell efficiencies,” 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of, Osaka, 2003, pp. 67-70 Vol.1. » <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1305221/metrics#metrics> (consulté le mai 10, 2020).
- [90] T. Trupke, M. A. Green, et P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 7, p. 4117-4122, oct. 2002, doi: 10.1063/1.1505677.
- [91] T. Trupke, M. A. Green, et P. Würfel, « Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 3, p. 1668-1674, août 2002, doi: 10.1063/1.1492021.
- [92] V. Badescu, A. D. Vos, A. M. Badescu, et A. Szymanska, « Improved model for solar cells with down-conversion and down-shifting of high-energy photons », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 2, p. 341-352, janv. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/2/009.
- [93] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, et B. S. Richards, « Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 8, p. 1182-1194, août 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.020.
- [94] V. Švrček, A. Slaoui, et J.-C. Muller, « Silicon nanocrystals as light converter for solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 384-388, mars 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.133.
- [95] F. Wang, X.-K. Liu, et F. Gao, « Fundamentals of Solar Cells and Light-Emitting Diodes », in *Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes*, Elsevier, 2019, p. 1-35.
- [96] Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, et Y. Kanemitsu, « Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  for Solar Cell Applications », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 33, p. 11610-11613, août 2014, doi: 10.1021/ja506624n.
- [97] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, et C. Adachi, « Thermally Activated Delayed Fluorescence from  $\text{Sn}^{4+}$ -Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 47, p. 4802-4806, déc. 2009, doi: 10.1002/adma.200900983.
- [98] X.-K. Liu *et al.*, « Nearly 100% Triplet Harvesting in Conventional Fluorescent Dopant-Based Organic Light-Emitting Devices Through Energy Transfer from Exciplex », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 12, p. 2025-2030, mars 2015, doi: 10.1002/adma.201500013.
- [99] P. K. Aravind, A. Nitzan, et H. Metiu, « (1981). The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres. *Surface Science*, 110(1), 189–204. », p. 16.
- [100] « Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. et al. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull* 40, 270–277 (2007). <https://doi.org/10.1007/BF03215599> ». .
- [101] L. Pang, L. M. Freeman, H. M. Chen, Q. Gu, et Y. Fainman, « Plasmonics in Imaging, Biodetection, and Nanolasers », in *Handbook of Surface Science*, vol. 4, Elsevier, 2014, p. 399-428.
- [102] Y. Zeng *et al.*, « Recent advances in surface plasmon resonance imaging: detection speed, sensitivity, and portability », *Nanophotonics*, vol. 6, n° 5, p. 1017-1030, juin 2017, doi: 10.1515/nanoph-2017-0022.

- [103] X. Zhu et T. Gao, « Spectrometry », in *Nano-Inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*, Elsevier, 2019, p. 237-264.
- [104] J. B. Pendry, « Mimicking Surface Plasmons with Structured Surfaces », *Science*, vol. 305, n° 5685, p. 847-848, août 2004, doi: 10.1126/science.1098999.
- [105] R. Kohli, « Developments in Imaging and Analysis Techniques for Micro- and Nanosize Particles and Surface Features », in *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Elsevier, 2012, p. 215-306.
- [106] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, et G. C. Schatz, « The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 3, p. 668-677, janv. 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [107] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, et K. Miyano, « Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 22, p. 4625-4627, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1630351.
- [108] P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, et T. L. Ferrell, « Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films », *Phys. Rev. B*, vol. 35, n° 8, p. 3753-3759, mars 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.3753.
- [109] M. Duval Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, et R. P. Van Duyne, « Nanosphere Lithography: Effect of Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectrum of Silver Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 12, p. 2343-2350, mars 2001, doi: 10.1021/jp002906x.
- [110] F. J. Beck, A. Polman, et K. R. Catchpole, « Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 11, p. 114310, juin 2009, doi: 10.1063/1.3140609.
- [111] J. J. Mock, D. R. Smith, et S. Schultz, « Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 4, p. 485-491, avr. 2003, doi: 10.1021/nl0340475.
- [112] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, et K. Miyano, « Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 22, p. 4625-4627, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1630351.
- [113] K. R. Catchpole et A. Polman, « Design principles for particle plasmon enhanced solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 19, p. 191113, nov. 2008, doi: 10.1063/1.3021072.
- [114] C. Hägglund, M. Zäch, G. Petersson, et B. Kasemo, « Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nanodisk plasmons », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 5, p. 053110, févr. 2008, doi: 10.1063/1.2840676.
- [115] P. Spinelli, C. van Lare, E. Verhagen, et A. Polman, « Controlling Fano lineshapes in plasmon-mediated light coupling into a substrate », *Opt. Express*, vol. 19, n° S3, p. A303, mai 2011, doi: 10.1364/OE.19.00A303.
- [116] S. Pillai et M. A. Green, « Plasmonics for Photovoltaics », in *Comprehensive Renewable Energy*, Elsevier, 2012, p. 641-656.
- [117] A. Ullah, C. W. Ahn, A. Hussain, et I. W. Kim, « The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.78</sub>K<sub>0.22</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics synthesized by the sol-gel technique », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, n° 6, p. 1367-1371, nov. 2010, doi: 10.1016/j.cap.2010.05.004.
- [118] A. Kumar, Gaurav, A. K. Malik, D. K. Tewary, et B. Singh, « A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications », *Anal. Chim. Acta*, vol. 610, n° 1, p. 1-14, mars 2008, doi: 10.1016/j.aca.2008.01.028.

- [119] D. Guo, Y. Ju, C. Fu, Z. Huang, et L. Zhang, «(0 0 2)-oriented growth and morphologies of ZnO thin films prepared by sol-gel method », *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 34, n° 3, p. 555-563, sept. 2016, doi: 10.1515/msp-2016-0076.
- [120] M. Popa *et al.*, « Highly c-axis oriented ZnO thin film using 1-propanol as solvent in sol-gel synthesis », *Mater. Lett.*, vol. 92, p. 267-270, févr. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.10.099.
- [121] S. Das, K. Bhattacharjee, S. Maitra, et G. C. Das, « Effect of oxygen partial pressure on the photoluminescence properties of sol-gel synthesized nano-structured ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 550, p. 65-70, janv. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.045.
- [122] M. Zahn, Y. Ohki, D. B. Fenneman, R. J. Gripshover, et V. H. Gehman, « Dielectric properties of water and water/ethylene glycol mixtures for use in pulsed power system design », *Proc. IEEE*, vol. 74, n° 9, p. 1182-1221, 1986, doi: 10.1109/PROC.1986.13611.
- [123] G. V. Naik et N. Bhat, « Poly-ols Based Sol-Gel Synthesis of Zinc Oxide Thin Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 2, p. H85, 2011, doi: 10.1149/1.3515894.
- [124] P. Hosseini Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifard, et M. R. Golobostanfard, « Sol-gel derived ZnO thin films: Effect of amino-additives », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, p. 732-743, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.118.
- [125] A. Mahmood et A. Naeem, « Sol-Gel-Derived Doped ZnO Thin Films: Processing, Properties, and Applications », in *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, U. Chandra, Éd. InTech, 2017.
- [126] S. Rossnagel, « Rossnagel, S. (2001). Sputtering and Sputter Deposition. In Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (pp. 319-348). Elsevier. », p. 319-348, 2001.
- [127] G. Faraji, H. S. Kim, et H. T. Kashi, « Introduction », in *Severe Plastic Deformation*, Elsevier, 2018, p. 1-17.

**Résumé** : Le développement de la nanotechnologie a conduit à l'utilisation des plasmons de surface des nanoparticules métalliques pour augmenter l'efficacité des cellules solaires. L'utilisation de ces nanoparticules sur la surface frontale des cellules solaires en silicium répond aux critères permettant d'obtenir des cellules solaires à haut rendement. Dans notre mémoire, on a déposé une couche antireflet de ZnO sur du verre par la méthode sol-gel. On deuxième étape, on a réalisé le dépôt de nanoparticules métallique d'or par le dépôt physique en phase vapeur (PVD). L'étude des propriétés optoélectroniques des nanoparticules métalliques nous ouvre le chemin vers l'amélioration des cellules solaires à base de silicium. La taille optimale estimée des np-Au incorporés dans les couches antireflets est d'environ 20 nm. Notre étude est une initiation à la réalisation de dépôt des nanoparticules sur des différents substrats.

**Mot clé** : Nanoparticules métalliques, Silicium, Cellule solaire, Photoluminescence

**Abstract**: The development of nanotechnology has led to the use of surface plasmons of metallic nanoparticles to increase the efficiency of solar cells. The use of metal nanoparticles on the front surface of silicon solar cells meets the criteria for highly efficient solar cells. In this paper, we deposited an anti-reflective layer of ZnO on glass by the sol-gel method. In the second step, we carried out the deposition of metallic gold nanoparticles by physical vapor deposition (PVD). The study of the optoelectronic properties of metallic nanoparticles opens the way for us to the improvement of silicon-based solar cells. The estimated optimum size of np-Au embedded into anti-reflective layers is approximately 20 nm. Our study is an introduction to the deposition of nanoparticles on different substrates.

**Keywords**: Metal Nanoparticules, Silicon, Solar cell, Photoluminescence

## **ملخص:**

أدى تطوير تقنية النانو إلى استخدام البلازمونات السطحية للجسيمات النانوية المعدنية لزيادة كفاءة الخلايا الشمسية الموجودة. يفي استخدام الجسيمات النانوية المعدنية على السطح الأمامي لخلايا السيليكون الشمسية بمعايير الخلايا الشمسية عالية الكفاءة. في هذا البحث قمنا بإيداع طبقة مضادة للانعكاس من أكسيد الزنك على الزجاج بطريقة sol-gel. في الخطوة الثانية، أجرينا ترسيب جزيئات الذهب المعدنية عن طريق ترسيب البخار الفيزيائي (PVD). إن دراسة الخصائص الكهروضوئية للجسيمات النانوية المعدنية تمهد الطريق لتحسين الخلايا الشمسية القائمة على السيليكون. إن الحجم الأمثل لـ np-Au المدمج في الطبقات المضادة للانعكاس يقدر بحوالي 20 نانومتر. دراستنا هي مقدمة لترسيب الجسيمات النانوية على ركائز مختلفة.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية المعدنية، سيليكون، خلايا شمسية، التلألؤ الضوئي.