
Accroissement de l'absorption lumineuse au sein de cellules solaires à couches minces de silicium par addition de nanoparticules métalliques

* *Research Center Juelich, Institute of Energy Research (Photovoltaics), D-52425 Juelich, Germany, e.moulin@fz-juelich.de*

** *Institute of Experimental Physics, Saarland University, P.O. Box 151150, D-66041 Saarbruecken, Germany*

*** *Malibu GmbH & Co. KG, Boettcherstrasse 7, D-33609 Bielefeld, Germany*

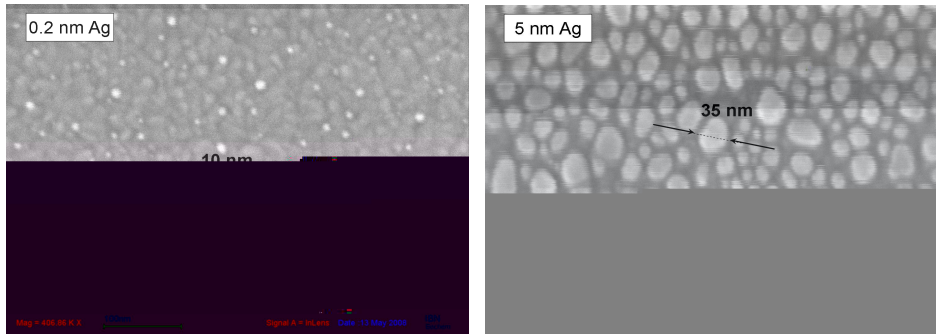
**** *IUT THIONVILLE –YUTZ, Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université Paul Verlaine - Metz, Espace Cormontaigne, 57 970 YUTZ francois-xavier.royer@univ-metz.fr*

RÉSUMÉ. Afin de parvenir à des rendements élevés, les cellules solaires à couches minces de silicium doivent présenter une forte absorption de la lumière. Développer de nouvelles structures ou dispositifs optiques afin d'améliorer le piégeage de la lumière au sein des cellules solaires est un véritable défi. Lorsqu'une onde lumineuse interagit avec une nanoparticule métallique de dimension suffisamment petite ($\varnothing < 50$ nm), une augmentation importante du champ électromagnétique est observée dans le voisinage de la nanoparticule. Ce travail est motivé par l'exploitation de ce renforcement du champ électromagnétique. Dans cette approche, l'objectif est de confiner la lumière dans la couche active des cellules solaires afin d'accroître l'absorption lumineuse. Nous montrons que les nanoparticules métalliques de petite dimension intégrées dans des cellules solaires ultrafines en silicium amorphe induisent une augmentation du photocourant dans les domaines spectraux du rouge et de l'infrarouge.

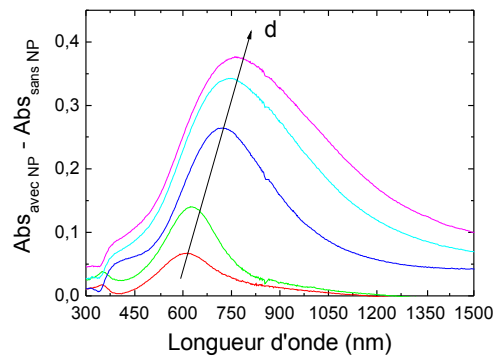
MOTS-CLÉS : *nanoparticules métalliques, cellules solaires à couches minces, plasmon localisé de surface*

Les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules (NP) métalliques sont une conséquence de l'apparition d'un phénomène de résonance dans leurs spectres d'absorption et de diffusion. Ce phénomène est connu sous le nom de résonance de « plasmons localisés de surface » (LSP : Localized Surface Plasmons). La résonance LSP est due à l'oscillation collective des électrons libres dans le métal. Elle est caractérisée par une forte augmentation du champ électromagnétique à l'intérieur et dans le voisinage de la NP métallique (Kreibig et al., 1995; Maier 2007). L'existence d'un champ électromagnétique intense associé à la résonance LSP est démontrée par l'augmentation des signaux enregistrés en spectroscopie Raman de surface (SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy) (Kneipp et al., 1997) et par des mesures de microscopie optique en champ proche (Wiederrecht 2004). Plusieurs auteurs ont signalé des accroissements du rendement photovoltaïque de cellules organiques photosensibles en utilisant des NP métalliques de diamètre inférieur à 50 nm (Westphalen et al., 2000; Wen et al., 2000). Dans ces études, l'augmentation du courant photovoltaïque est expliquée en termes (i) d'amélioration de l'absorption lumineuse dans la couche active de la cellule due à l'accroissement du champ électromagnétique au voisinage des NP à la résonance LSP ou encore (ii) d'un processus de photoémission d'électrons, des NP vers leur voisinage, par suite de l'accroissement du champ électromagnétique à l'intérieur des NP à la résonance LSP. Une contribution positive des plasmons de surface au courant photovoltaïque dans des jonctions Schottky de type semi-conducteur/métal a également été observée en utilisant la méthode de réflexion totale atténuée (Daboo et al., 1991). Dans ce cas, le renforcement du courant photovoltaïque est également expliqué en termes de photoexcitation d'électrons, de la surface métallique vers le semi-conducteur, à la résonance de plasmons de surface.

Les NP présentées dans cette étude sont obtenues par évaporation thermique de films minces d'argent suivie d'un traitement thermique sous vide d'une durée de 2 h à une température de 180 °C. La figure 1 présente des images SEM (Scanning Electron Microscopy) de NP d'argent déposées sur un substrat de type verre/ZnO pour des épaisseurs de film d'argent variées de 0.2 nm à 5 nm. Pour des épaisseurs de film augmentées de 0.2 nm à 2 nm, le diamètre latéral moyen des NP formées demeure constant, égal à 10 nm environ. Cependant, la distance inter-particulaire décroît. En accroissant l'épaisseur des films d'argent, le diamètre moyen des NP obtenues après traitement thermique augmente. Des particules de diamètre moyen 35 nm environ sont observées dans le cas d'un film d'argent d'épaisseur 5 nm.



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



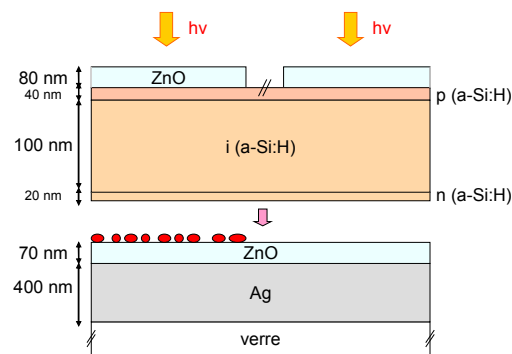
Gain en absorption du système verre/ZnO/NP/a-Si:H par rapport au système verre/ZnO/a-Si:H. L'épaisseur d du film d'argent est variée entre 0.5, 1, 2, 3 et 4 nm dans le but d'obtenir des NP de différentes tailles. Le système est soumis à un traitement thermique à 180 °C avant de déposer la couche d'a-Si:H.

Le comportement optique de NP métalliques est fortement influencé par leur environnement. La position de la résonance LSP est intimement liée à l'indice de réfraction du milieu dans lequel les NP sont incorporées (Kreibig et al., 1995; Maier S.A., 2007). Le système verre/ZnO/NP a été recouvert d'une couche de silicium amorphe (a-Si:H) d'épaisseur 10 nm. La figure 2 montre le gain en absorption obtenu en

présence de NP d'argent, i.e. $Abs_{avec\ nanoparticules} - Abs_{sans\ nanoparticules}$. Pour les échantillons contenant les NP, une résonance apparaît dans le spectre d'absorption, caractéristique de la résonance LSP des NP incorporées dans l'a-Si:H. Un décalage vers le rouge du maximum, une augmentation de l'absorption et un élargissement du pic sont obtenus lorsque l'on augmente l'épaisseur des films d'argent déposés, i.e. pour des tailles de NP croissantes et une distance inter-particulaire décroissante (Sönnichsen et al., 2000).

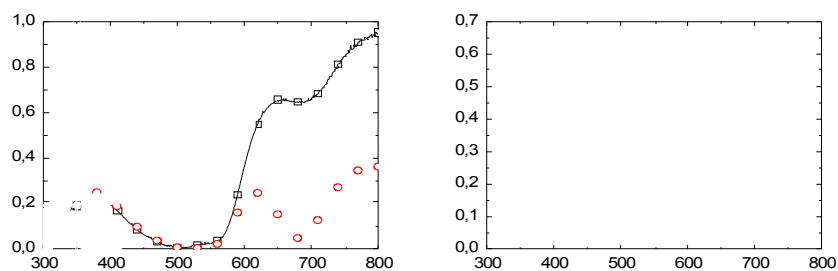
4.1 Nanoparticules d'argent à l'interface ZnO-n de cellules en configuration n-i-p

Nous avons montré dans la section précédente que des échantillons basés sur du ZnO et de l'a-Si:H contenant des nanoparticules d'argent présentent une résonance de l'absorption lumineuse dans le domaine du rouge ou de l'infrarouge, suivant la taille des nanoparticules. Dans le but d'étudier l'effet local des NP et d'utiliser l'accroissement de l'absorption lumineuse, nous avons préparé des cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H contenant des NP d'argent positionnées à l'interface ZnO-n (Fig. 3). Les cellules ont été déposées sur un substrat de type verre/Ag/ZnO. La couche intrinsèque i et les couches dopées (p et n) ont une épaisseur de 100 nm et 20 nm, respectivement. Une couche de ZnO d'épaisseur 80 nm et une grille en argent (non représentée) sont utilisées comme contact avant pour collecter le courant. Les NP d'argent possèdent un diamètre latéral moyen de 20 nm environ.

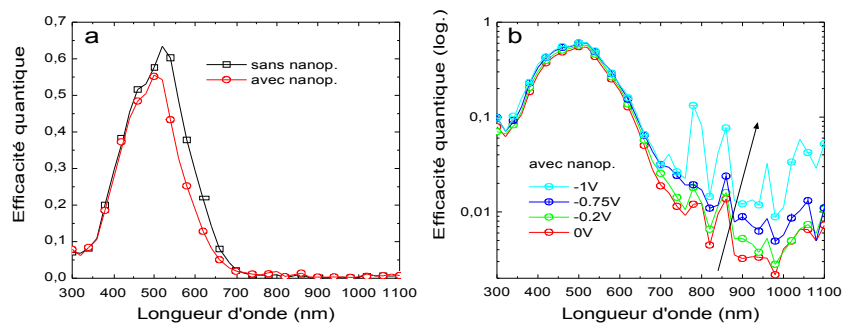


Représentation schématique de cellules solaires en configuration n-i-p basées sur de l'a-Si:H avec et sans nanoparticules d'argent positionnées à l'interface ZnO-n.

Des mesures de réflexion de cellules solaires avec et sans NP sont montrées en Fig. 4a. Pour des longueurs d'onde $\lambda < 570$ nm, les deux types de cellule présentent une réponse optique quasiment identique. Dans ce domaine spectral, la lumière est en majeure partie absorbée avant qu'elle n'atteigne les NP. Une diminution importante de la réflexion dans le domaine des grandes longueurs d'onde est mesurée pour les cellules avec NP, attribuée à l'absorption des NP à la résonance LSP. Malgré l'accroissement de l'absorption lumineuse dans le rouge, l'efficacité quantique (QE) de la cellule avec NP est réduite pour $\lambda > 525$ nm comparé à celle de la cellule sans NP (Fig. 4b). Etant donné que les QE des deux types de cellule sont identiques dans le domaine des courtes longueurs d'onde, nous pouvons déduire que les performances électriques ne sont pas altérées de manière significative en présence de NP. Dans cette configuration, les NP sont recouvertes par la couche dopée de type n qui est riche en défauts. Ainsi, il est possible que des porteurs de charge résultant de l'effet des NP soient générés dans la couche n et qu'ils recombinent directement dans les nombreux défauts y existant. Dans le but d'étudier cette éventualité, nous avons préparé des dispositifs photosensibles en configuration i-p (i.e. sans couche n) basées sur de l'a-Si:H et contenant des NP d'argent positionnées à l'interface ZnO-i.



mesurée pour les cellules contenant des NP (Fig. 6a). Les mesures de QE réalisées sous tension négative – dans le but d’améliorer l’extraction des porteurs de charge – ne montrent qu’une augmentation négligeable du photocourant pour des longueurs d’onde élevées (Fig. 6b, QE représenté dans une échelle logarithmique). Etant donné l’absence de la couche n, il se peut que le champ électrostatique créé dans la couche i ne soit pas suffisant, notamment au voisinage des NP, pour extraire les porteurs de charge générés dans l’entourage des NP. Pour une tension de -1 V également, aucun accroissement significatif de QE ne peut être observé dans le domaine des grandes longueurs d’onde. Le signal présente un niveau de bruit élevé. Il est donc difficile de conclure si les NP résultent effectivement en une amélioration du photocourant. Dans le but d’augmenter le champ électrostatique au sein de la couche i et ainsi améliorer de manière significative la collecte des porteurs de charge, nous avons réduit l’épaisseur de la couche i à 20 nm.

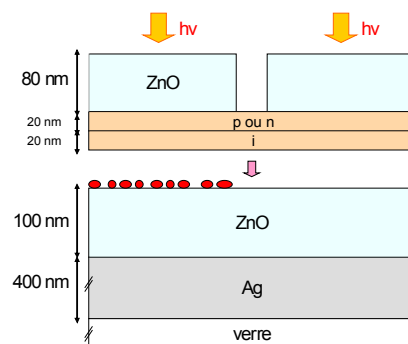


(a) Efficacité quantique à 0 V de dispositifs photosensibles en configuration *i-p* basés sur de l'*a-Si:H* avec (cercles) et sans (carrés) nanoparticules d'argent positionnées à l'interface ZnO-*i*. (b) Efficacité quantique sous tensions négatives de dispositifs photosensibles avec nanoparticules.

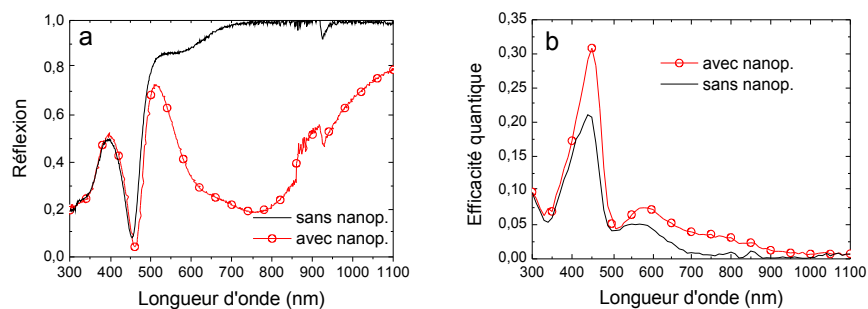
4.3 Nanoparticules d'argent à l'interface ZnO-*i* de dispositifs photosensibles d'épaisseur de couche *i* 20 nm

Dans cette étude, des dispositifs photosensibles en configuration *i-p* et *i-n* d'épaisseur de couche *i* 20 nm contenant des NP d'argent à l'interface ZnO-*i* ont été préparés (Fig. 7). Indépendamment de la configuration (*i-p* ou *i-n*), les cellules avec NP présentent une réduction importante de la réflexion à environ 750 nm comparé aux cellules sans nanoparticules (Fig. 8a, dans le cas de la configuration *i-n*), due aux LSP des NP. Dans le domaine des courtes longueurs d'onde, les valeurs de QE sont principalement déterminées par des interférences (Fig. 8b). Pour les dispositifs sans NP, aucun photocourant n'est mesuré pour $\lambda > 750$ nm. Ceci est dû (i) à la très fine

épaisseur de la couche i employée et (ii) au faible coefficient d'absorption de l'a-Si:H dans ce domaine de longueurs d'onde. Les dispositifs contenant des NP montrent un accroissement du photocourant sur l'ensemble du spectre. De plus, un photocourant est mesuré dans l'infrarouge – domaine spectral où l'a-Si:H n'absorbe quasiment pas. L'accroissement du photocourant dans un domaine spectral étendu est corrélé avec le minimum étendu de réflexion trouvé en présence de NP. L'intensité Raman – amplifiée par un facteur 6 environ en présence de NP (résultat non présenté) – ne montre aucun pic à 520 cm^{-1} caractéristique du $\mu\text{c-Si:H}$. Par conséquent, nous pouvons conclure que la présence des NP ne résulte pas en la modification (cristallisation) de l'a-Si:H en $\mu\text{c-Si:H}$.



Représentation schématique de dispositifs photosensibles ultrafins de type *i-n* ou *i-p* à base d'a-Si:H. Les nanoparticules sont positionnées à l'interface ZnO-i.



Réflexion (a) et efficacité quantique (b) de dispositifs photosensibles basés sur de l'a-Si:H en configuration *i-n* d'épaisseur de couche *i* 20 nm, avec et sans nanoparticules d'argent déposées à l'interface ZnO-i.

Etant donné que l'a-Si:H n'absorbe efficacement la lumière que pour des longueurs d'onde inférieures à 800 nm, le photocourant mesuré dans le domaine spectral de l'infrarouge ne provient certainement pas d'un accroissement de l'absorption lumineuse dans la couche i du dispositif photosensible. Un mécanisme de photoémission électronique, à la résonance LSP, d'états d'énergie localisés à l'intérieur des NP est certainement à l'origine de l'amélioration de QE observée dans l'infrarouge. Malgré l'augmentation du photocourant obtenu pour les dispositifs avec NP, le QE ne reflète pas la forte absorption lumineuse observée dans le rouge et l'infrarouge. Des pertes optiques dans les NP d'argent et/ou la recombinaison des porteurs de charge à la surface des NP en sont vraisemblablement la cause. Uniquement dans le cas où les NP sont en contact direct avec la couche i, une contribution bénéfique sur le photocourant peut être observée. Une augmentation du photocourant dans l'infrarouge a également été mesurée pour des dispositifs photosensibles ultrafins basés sur de l'a-Si:H en configuration p-i-n contenant des NP d'argent localisées dans la couche i (résultat non présenté). Néanmoins, aucune augmentation du photocourant n'est mesurée pour des dispositifs photosensibles ultrafins en configuration p-i-n lorsque les NP sont situées à l'interface ZnO-n. Dans ces conditions, il se peut que les porteurs de charge résultant de l'effet des LSP recombinent directement dans les NP ou dans la couche n.

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

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

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

Maier S.A., *"Plasmonics : Fundamentals and applications"*, Springer US (2007).

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

Wen C., Ishikawa K., Kishima M., Yamada K., *"Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO₂ thin films"*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 61, (2000) 339-351.

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

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