



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique Énergies Renouvelables

Par :

Mr HACHEMI Hichem

Sur le thème

**DETERMINATION DE LA LIMITE THEORIQUE DES
CONVERTISSEURS DE PHOTONS « DOWN CONVERTERS »
INTEGRES DANS DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE SILICIUM
DE TROISIEME GENERATION**

Soutenue publiquement le 31 janvier 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHABANE SARI Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr ZERGA Abdellatif	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr REDOUANE Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr LASRI Boumédiène	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr BOUDGHENE STAMBOULI Amine	Professeur	Université d'Oran	Examineur
Mr MERAD Abdelkrim Elhassaine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Unité de Recherche des Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou BekrBelKaid Tlemcen
Faculté des Sciences

Département de Physique
Ecole Doctorale « Energies Renouvelables »
Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Physique
Option : Energies Renouvelables



Thème

**DETERMINATION DE LA LIMITE THEORIQUE DES
CONVERTISSEURS DE PHOTONS « DOWN CONVERTERS »
INTEGRES DANS DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE SILICIUM
DE TROISIEME GENERATION**

Présenté par : Mr. HACHEMI Hichem

Directeur de Thèse : Pr. ZERGA Abdellatif Université de Tlemcen (UABT)

Année Universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu « ALLAH » le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail s'est déroulé à l'Unité de Recherche de Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen, je remercie le Prof Boumedian Benyoucef de m'avoir accueilli.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur Abdelatif ZERGA, Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir encadré tout le long de ces années et aussi pour la confiance totale, la patience ainsi que son temps et son aide précieuse qui a bien voulu m'accorder. Il a su me faire profiter de son abondante expérience, tant théorique que pratique.

Mes remerciements sont adressés également à Monsieur, Nasredine CHABANE SARI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse. Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur Amine BOUDGENE STAMBOULI Professeur à l'université d'Oran et

Monsieur Bomédiene LASRI professeur à l'université de Saida pour m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux sont adressés, à Monsieur Bachir REDOUANE professeur à l'université de tlemcen et à Monsieur Abdelkrim MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres de l'équipe de la 3^{ème} génération photovoltaïque, de m'avoir soutenue et encourager tout le long de ma formation.

J'exprime ma reconnaissance a ma petite famille qui mon soutenu afin d'arriver à ce stade là.

Tous mes respects aux enseignants et responsables de l'équipes de l'Unité de Recherche de Matériaux et énergies renouvelables pour leurs encouragements.

Enfin, à toutes personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse, de prés ou de loin, je vous dis de tout mon cœur



Dédicace

Je dédie cette thèse :

*A la mémoire de mon défunt père,
que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

A ma très chère maman,

A mes chères sœurs,

A mes chers frères.

DETERMINATION DE LA LIMITE THEORIQUE DES CONVERTISSEURS DE PHOTONS « DOWN CONVERTERS » INTEGRES DANS DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE SILICIUM DE 3^{ème} GENERATION

Résumé :

L'utilisation contrôlée des résonances de plasmons de surface dans les nanostructures métalliques a suscité un intérêt considérable dans plusieurs domaines, notamment les dispositifs photovoltaïques. La diffusion des nanoparticules métalliques est un phénomène bien connu et a longtemps été débattu. L'étendue relative de l'absorption et de la dispersion dépend de la taille des nanoparticules. Le dépôt de nanoparticules métalliques à la surface de la cellule photovoltaïque permet d'augmenter l'absorption de la lumière incidente et de réduire les pertes optiques. Les techniques de dépôt de nanoparticules de métal les plus couramment utilisées sont les suivantes : Bottom-up et Top-Down.

Dans cette thèse, nous étudions l'effet de la taille des nanoparticules d'argent et d'or (np-Ag, np-Au) intégrées dans une couche antireflet (d'oxyde de silicium ou du nitrure de silicium). L'effet plasmonique convertit les rayons ultraviolets dispersés (absorbés par les np-Ag) en rayonnement visible. L'utilisation du logiciel DDSCAT a permis de calculer la dispersion et l'absorption des ondes électromagnétiques par des cibles à l'échelle nanométrique avec des géométries arbitraires, en utilisant l'approximation discrète dipolaire (DDA). Ce dernier est utilisé pour modéliser ces particules disposées sur un réseau cubique, sous la forme d'ensembles interactifs de dipôles. La variance de la taille des np-Ag nous a permis de déterminer la taille optimale qui absorbe les rayons ultraviolets maximaux. Les résultats de la simulation montrent que la taille optimale des np-Ag confinées dans la matrice SiN est de 110 nm. Or, la variation de la taille des np-Au confinées dans la matrice SiO₂ ou SiN, nous a amené à conclure que le comportement des np-Au ne change pas si l'indice de réfraction de la matrice est inférieure ou égal à 2. La taille des np-Au incorporées dans la matrice SiO₂ ou SiN est de 20 nm. Finalement, on peut conclure que les nanoparticules métalliques peuvent augmenter l'absorption des rayons dissipés en surface avec un gain de 1,1%.

Mots clés : Cellule solaire, Silicium cristallin, Nanoparticule, convertisseurs vers le bas, Plasmon.

**DETERMINATION OF THE THEORETICAL LIMIT OF
"DOWN CONVERTERS" PHOTON CONVERTERS INTEGRATED IN
3rd GENERATION OF SOLAR CELLS BASED ON SILICON**

Abstract:

The controlled use of surface plasmon resonances in metallic nanostructures has attracted considerable interest in several areas, including photovoltaic devices. The diffusion of metal nanoparticles is a well-known phenomenon and has long been debated. The relative extent of absorption and dispersion depends on the size of the nanoparticles. The deposition of metal nanoparticles on the surface of the photovoltaic cell makes it possible to increase the absorption of the incident light and to reduce the optical losses. The most commonly used metal nanoparticle deposition techniques are : Bottom-up and Top-Down.

In this thesis, we study the effect of the size of silver and gold nanoparticles (np-Ag, np-Au) integrated in an antireflection layers (silicon dioxide and silicon nitride). The plasmonic effect converts scattered ultraviolet rays (absorbed by np-Ag) into visible radiation. The use of the DDSCAT software has made it possible to calculate the dispersion and absorption of electromagnetic waves by nanoscale targets with arbitrary geometries using the dipole discrete approximation (DDA). It's used to model these particles arranged on a cubic lattice, as interactive sets of dipoles. The variance in np-Ag size allowed us to determine the optimal size that absorbs maximum UV radiations. The simulation results show that the optimal size of np-Ag is 110 nm. However, the variation in the size of the np-Au confined in the SiO₂ or SiN matrix, brought us to conclude that the behavior of the np-Au does not change if the refractive index of the matrix is less or equal than 2. The size of the np-Au incorporated into the SiO₂ or SiN matrix is 20 nm. Finally, it can be concluded that the metal nanoparticles (np-Ag) can increase the absorption of surfacedissipated rays with a gain of 1.1%.

Keywords : Solar cell, Crystal silicon, Nanoparticle, Down-converters , Plasmon.

Table des Matières

Liste des Figures	A
Liste des tableaux	B
Introduction Générale	1
Chapitre I : Introduction aux concepts avancés pour la conversion photovoltaïque	
Introduction	3
I Le photovoltaïque – évolution technologique et perspectives	3
II Conversion photovoltaïque	4
II- 1 Considération thermodynamique	4
III Technologie des cellules solaires	6
III-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	6
III-2 Dépôt assisté par plasma (PECVD)	6
IV Les nanocristaux et les concepts photovoltaïques	8
IV-1 Définition des nanocristaux	9
IV-2 Procédés d'élaboration des nanomatériaux	11
IV-3 Applications des nano-objets	15
V Apport des nanomatériaux dans l'amélioration du rendement	16
V-1 Conversion spectrale	17
V-2 Décalage spectral	19
V-3 Photoluminescence	20
Conclusion	21
Chapitre II : Les nanoparticules incorporées dans une matrice diélectrique	
Introduction	22
I Les matrices diélectriques	22
II Intérêt du nitrure de silicium	23
II-1 Le nitrure de silicium Si_3N_4 et sa variante hydrogénée $\text{SiN}_x\text{:H}$	23
II-2 Structure de bandes du $\text{SiN}_x\text{:H}$	25
II-3 Gap optique du $\text{SiN}_x\text{:H}$	26
III Les matériaux nobles	27
III-1 Susceptibilité dans les métaux nobles	28
III-2 L'or	30
III-3 L'argent	31
III-4 Propriétés physiques et chimiques de l'argent	31
III-5 Diagramme de phase Silicium – Argent et Or - Silicium	32
IV Effet de la taille des nanoparticules métalliques	33
IV-1 Diffusion d'une onde électromagnétique par une nanoparticule métallique	35
V Effet plasmonique	36
V-1 Les plasmons de surface localisés	38
V-2 Influence de divers paramètres	39
V-3 Résonance de plasmon de surface dans les nanoparticules sphériques	42
V-4 Coefficient d'absorption	43
V-5 Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule	44
Conclusion	46
Chapitre III : Propriétés optiques & électriques des nanoparticules métalliques	
Introduction	47
I Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques	47
I-1 Polarisation de la matière	51
I-2 Equation de Maxwell	54
I-3 Extinction, diffusion et absorption	57

I-4	Théorie de Mie	58
II	Fonction diélectrique : métaux nobles	63
II-1	Déviations de la forme sphérique des nanoparticules	64
II-2	Propriété optique linéaire des nanoparticules métalliques	65
II-3	Influence de la distance inter-particule	66
II-4	Théorie des milieux effectifs	68
III	Propriétés électriques des nanoparticules métalliques	70
III-1	Confinement électronique d'une sphère métallique	73
III-2	Confinement diélectrique : résonance plasmon de surface	74
III-3	Modélisation des propriétés optiques des nanoparticules	77
III-4	Propriétés de la résonance plasmon : une matrice	78
III-5	Propriétés de la résonance plasmon de surface : effet de forme	79
IV	Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique	80
IV-1	Evolution de la distribution électronique	82
	Conclusion	83

**Chapitre VI : Limite théorique des convertisseurs de photons « Down-conversion »
intégrés dans des cellules photovoltaïques à base de silicium**

	Introduction	84
I	Les plasmons	84
II	Logiciel de simulation DDSCAT	86
II-1	L'approximation du dipôle discret (DDA)	87
III	Etude de l'oxyde de silicium et nitrure de silicium	89
III-1	Propriétés de l'oxyde de silicium	89
III-2	Propriétés du nitrure de silicium	93
IV	Les nanoparticules métalliques intégrées dans des cellules photovoltaïques	96
V	Simulation des np-Ag et np-Au avec DDSCAT	99
V-1	Simulation des np-Ag et np-Au dans le SiO ₂	100
V-2	Simulation des np-Ag et np-Au dans le SiN	101
VI	Résultats & discussions	103
VI-1	Les np-Au intégrées dans les couches antireflets	103
VI-2	Les np-Ag intégrées dans les couches antireflets	109
VI-3	Les np-Ag et np-Au non confinées dans les couches antireflets	113
	Conclusion	117
	Conclusion Générale & perspectives	118
	Références bibliographiques	121
	Annexe	131

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).	3
Figure I.2	Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer.	4
Figure I.3	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.	5
Figure I.4	(a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote	8
Figure I.5	Représentation de l'échelle nanométrique	10
Figure I.6	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	10
Figure I.7	Approches "bottom-up" et "top-down" (Nanoscience & Nanotechnologies : Opportunities and uncertainties, Royal Society (2004)	12
Figure I.8	Approche ascendante et approche descendante	12
Figure I.9	(a) Relaxation énergétique de porteurs après une impulsion laser très courte et intense à $t = 0$; (b) Représentation schématique du diagramme de bande d'une cellule à porteurs chauds idéale	17
Figure I.10	Illustration de la modulation spectrale par « up conversion »	18
Figure I.11	Illustration de la modulation spectrale par « Down conversion »	18

Chapitre II

Figure II.1	Structure cristalline des configurations α et β du Si_3N_4	24
Figure II.2	Indice de réfraction $n(\lambda)$ et coefficient d'extinction $k(\lambda)$ du nitrure de silicium amorphe stœchiométrique Si_3N_4	24
Figure II.3	Densité d'états dans le gap du nitrure de silicium $\text{SiN}_{1.33}\text{:H}$ déposé par (a) CVD thermique et (b) dépôt plasma	25
Figure II.4	(a) Evolution expérimentale et simulée du gap optique du nitrure de silicium et (b) diagramme de bandes correspondant en fonction de la stœchiométrie.	26
Figure II.5	Schéma illustrant l'évolution des bandes d'énergie de conduction et de valence des métaux nobles de l'atome vers l'état massif. E_∞ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes d'après Portales. Pour l'or, $n=6$ et $E_F=5,51$ eV et pour l'argent, $n=5$ et $E_F=5,48$ eV (valeur de E_F à température ambiante)	28
Figure II.6	Parties réelles $\epsilon'(\omega)$ et imaginaires $\epsilon''(\omega)$ des fonctions diélectriques expérimentales de l'or (a) et de l'argent (b) d'après Palik	29
Figure II.7	Diagramme de phase Argent - Silicium	32
Figure II.8	Diagramme de phase Or - Silicium	32
Figure II.9	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.	34
Figure II.10	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	35
Figure II.11	Processus d'absorption et de diffusion par une nanoparticule de forme arbitraire d'une onde incidente.	36

Figure II.12	a) Schéma illustrant la propagation des plasmons de surface à l'interface entre un diélectrique et une couche mince métallique. b) Profil dans la direction x du module, E_z , de la composante normale du champ électrique.	38
Figure II.13	Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule.	39
Figure II.14	(a) Spectres théoriques d'extinction pour des particules d'argent allant d'une forme cubique à sphérique. (b) Spectres expérimentaux de diffusion de particules d'argent en fonction de leur forme,	40
Figure II.15	Spectres d'extinction théoriques de sphères d'argent de 20 nm de diamètre en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant.	41
Figure II.16	Effet de la proximité d'un substrat sur les résonances plasmon d'une particule d'argent sphérique	41
Figure II.17	(a) Schéma représentant la structure complexe des bandes d et sp de l'or. (b) Schéma représentant les bandes des métaux nobles de manière simplifiée. Les flèches rouges représentent les transitions possibles entre les deux bandes	45
Figure II.18	Spectre de luminescence de l'or massif à 10K et à 300k en réponse à une excitation à 480nm.	46

Chapitre III

Figure III.1	Diffusion d'une onde incidente \vec{E}_i par une sphère de rayon a	59
Figure III.2	Effet de la forme de particules sur un spectre d'absorption des nanotiges d'or	65
Figure III.3	Modélisation simplifiées de l'influence de l'interaction électromagnétique entre deux particules soumises à un champ E_0 sur leur résonance de plasmon de surface	67
Figure III.4	Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett	69
Figure III.5	Schéma représentatif du milieu par la théorie de Bruggeman	70
Figure III.6	Représentation schématique de la transition de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles.	71
Figure III.7	Allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin pour l'argent (a) et l'or (b)	72
Figure III.8	Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon a, de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ dans un diélectrique de constante ϵ_m avec une onde électromagnétique dans le cadre de l'approximation quasi-statique	75
Figure III.9	Sections efficaces de nanoparticule d'argent (a) et d'or (b) de diamètre $D = 10$ nm dans l'eau, calculées à partir des constantes diélectrique des métaux massifs et de l'équation III-84-b.	76
Figure III.10	Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de diamètre $D = 10$ nm calculée pour différentes matrices : vide $\epsilon_m = 1$. (courbe noire), eau : $\epsilon_m = 1,77$ (courbe rouge), silice : $\epsilon_m = 2,13$ (courbe bleue) et verre : $\epsilon_m = 2.25$ (courbe verte).	77
Figure III.11	Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique de pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ dans une nanoparticule métallique. L'énergie absorbée est tout d'abord redistribuée entre les électrons (e), puis transférée vers le réseau cristallin de la particule (r) et ensuite vers la matrice (m) englobant les nanoparticules, avec des temps caractéristiques τ_{e-e} , τ_{e-r} et τ_{r-m}	80
Figure III.12	Distribution de Fermi-Dirac à la température initiale T_0 . des électrons de conduction d'un métal.	81

Chapitre IV

Figure IV.1	a) Illustration de la disposition spatiale des dipôles simulant une sphère et (b) représentation de l'erreur relative sur le calcul des sections efficaces par rapport à la théorie rigoureuse de Mie en fonction du nombre de dipôles	89
Figure IV.2	Motif de base de la silice	90

Figure IV.3	Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe	91
Figure IV.4	Diagramme de bandes du système Si-SiO ₂	93
Figure IV.5	Coordination des tétraèdres dans le nitrure de silicium	94
Figure IV.6	Evolution de (a) l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et (b) du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ en fonction du rapport des gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$.	95
Figure IV.7	a) Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde. (b) la profondeur d'absorption de silicium.	97
Figure IV.8	Les pertes par réflectivité sur une surface de silicium polie et recouverte par une simple couche antireflet	98
Figure IV.9	a) Géométrie de la structure de la cellule solaire à base de silicium simulée avec des np-Au incorporées dans la matrice SiO ₂ b) Vue schématique de la géométrie simulée. Les régions occupées par les différents éléments du système sont signalées par Air, Ag, Au, SiO ₂ , T et R	101
Figure IV.10	a) Géométrie de la structure de la cellule solaire à base de silicium simulée avec des np-Ag incorporées dans la matrice SiN, b) Vue schématique de la géométrie simulée. Les régions occupées par les différents éléments du système sont signalées par Air, Ag, Au, SiN, T et R.	102
Figure IV.11	Absorbance des np-Au incorporées dans le SiO ₂ (Au/SiO ₂) a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm.	104
Figure IV.12	Absorbance des np-Au incorporées dans le SiN (Au/SiN). a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm.	107
Figure IV.13	Les photons non absorbés par les np-Au incorporées dans différentes matrices et transmis directement vers la cellule solaire. Les np-Au intégrées dans le SiO ₂ avec la taille varie de 10 à 50 nm b) Les np-Au intégrées dans le SiN avec la taille varie de 10 à 50 nm. c) Les np-Au intégrées dans le SiO ₂ avec la taille qui varie de 100 à 150 nm, d) Les np-Au intégrées dans le SiN avec la taille qui varie de 100 à 150 nm.	108
Figure IV.14	Absorbance des np-Ag incorporées dans le SiO ₂ (Ag/SiO ₂) a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm.	109
Figure IV.15	Absorbance des np-Ag incorporées dans le SiN (Ag/SiN) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 110 ; 130 ; 150 nm.	110
Figure IV.16	Les photons non absorbés par les np-Au incorporées dans différentes matrices et transmis directement vers la cellule solaire a) Les np-Ag intégrés dans le SiO ₂ avec la taille varie de 100 à 150 nm b) Les np-Ag intégrés dans le SiN avec la taille varie de 100 à 150 nm.	112
Figure IV.17	La conversion des np-Ag a) la taille est de 110 nm b) la taille est de 150 nm	113
Figure IV.18	Absorption d'une cellule solaire à base de silicium avec des nanoparticules non confinées dans les CAR a) np-Au en surface, la taille varie de 10 à 100 , b) np-Au, la taille varie de 100 à 150 nm c) np-Ag en surface la taille varie de 10 à 110 nm, d) np-Ag, la taille varie de 110 à 150	114
Figure IV.19	Visualisation avec ParaView de la réalisation dipolaire d'une sphère et l'effet plasmonique de np-Ag	115
Figure IV.20	Rendements quantiques interne et externe en fonction de la longueur d'onde.	117

Annexe

Figure A.1	Image de fichier ddscat.par de la simulation DDSCAT, exemple np-Au dans SiN ($m_{\text{milieu}} = 2$) avec différentes taille ($a_{\text{eff}} = 10 \text{ nm}$)	131
-------------------	--	------------

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1	Position de l'or et l'argent dans le tableau périodique	30
Tableau II.2	Propriétés physiques de l'or métal	30
Tableau II.3	Propriétés physiques de l'argent métal	31
Tableau II.4	Les plus importants minéraux d'argent	31
Tableau II.5	Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux.	42

Chapitre III

Tableau III.1	Caractéristiques générales de l'argent et l'or : structures électroniques : pas réticulaire et densité d'électrons de conduction	70
Tableau III.2	Caractérisation électronique de l'or et l'argent) : rapport entre la masse effective et la masse réelle l'électron, énergie de Fermi, vecteur d'onde de Fermi et température de Fermi.	72
Tableau III.3	Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle moifié de Drude-Sommerfeld	78

Chapitre IV

Tableau IV.1	Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux.	106
Tableau IV.2	Calcul du nombres du photons collectés des deux cellules solaires (avant et après conversion en fonction de la longueur d'onde)	116
Tableau IV.3	Caractéristiques électriques des deux cellules solaires (avant et après conversion)	116

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début des années 90, les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un essor considérable. Elles sont présentes dans de nombreux domaines comme la biologie, la micro- et l'optoélectronique, la chimie ou encore l'optique. 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, ainsi que les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif. Le préfixe nano se réfère au minimum à l'une de leurs dimensions, comprise entre 1 et 100 nm. Elles se caractérisent souvent par des propriétés électriques, chimiques, optiques et magnétiques différentes du matériau massif.

Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en photovoltaïque et en microélectronique. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans divers domaines de la science et de la technologie en raison de leurs propriétés spécifiques et de leur large champ d'applications.

Le nitrure de silicium (SiN) est un matériau largement développé dans le domaine de la microélectronique. Il a été employé pour diverses applications comme isolant pour des transistors à couches minces ou comme couche de passivation. Sa bande interdite importante ainsi que son fort indice de réfraction lui confèrent des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Ainsi, de nombreux travaux ont déjà porté sur la mise au point de guides d'ondes et de composants optiques à base de nitrure de silicium [1]. Par ailleurs, le dépôt de nitrure de silicium hydrogéné (SiN_xH) par PECVD à basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour diminuer les pertes optiques (comme couche antireflet) et pour améliorer la passivation des cellules solaires [2]. Une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettrait donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule.

Le présent travail porte sur l'étude d'agrégats d'or (Au) et d'argent (Ag) supportés sur le nitrure de silicium. Notre but est d'étudier l'effet de la taille des nanoparticules métalliques intégrées dans une couche antireflet sur la face avant des cellules solaires de silicium cristallin.

Ce mémoire de thèse comprend quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous présentons des notions fondamentales concernant le rayonnement solaire et les concepts avancés de 3^{ème} génération à base de nanomatériaux. Nous rappelons quelques généralités sur les nano objets, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les divers domaines. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés des matériaux utilisés dans ce travail, à savoir, le nitrure de silicium, l'or et l'argent.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les propriétés physico-chimiques des nanoparticules et leurs effets sur le rendement des cellules photovoltaïques, ainsi que les matrices diélectriques et l'intérêt du nitrure de silicium (SiN). Nous présentons aussi le phénomène de l'absorption et la diffusion des nanoparticules métalliques qui est un phénomène important. Ce dernier a attiré l'attention des chercheurs depuis toujours dû à la luminescence des nanoparticules métalliques. Les matériaux nobles ont un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque.

Le troisième chapitre est dédié aux nanoparticules métalliques (l'or (Au) et l'argent (Ag)). Nous étudions les propriétés électriques et optiques des métaux nobles. Nous nous intéresserons, plus particulièrement, à l'étude des phénomènes d'interaction entre la lumière et les nanoparticules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Nous présentons la théorie de Mie qui explique leurs propriétés et leurs effets sur les dispositifs optoélectroniques qui sera notre objectif dans cette thèse. Les phénomènes d'interaction entre la lumière et les nanoparticules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente seront détaillés dans cette partie.

Les résultats et leurs discussions sont exposés dans le chapitre IV. Nous allons présenter dans ce chapitre le logiciel de simulation DDSCAT avec une étude des matrices utilisées dans notre simulation. Dans une première étape, nous présentons les plasmons ainsi que les propriétés de la matrice étudiée (SiN, SiO₂). Dans une seconde étape, nous étudierons l'effet de la taille des nanoparticules métalliques (np-Ag et np-Au) dans les couches antireflets. Les résultats de ce travail seront présentés à la fin de ce chapitre avec une conclusion qui présente la taille optimale.

Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale sur l'ensemble du travail réalisé. Les perspectives de ce travail ouvrent un débat intense afin de comprendre le rôle des nanoparticules dans l'avenir.

Chapitre I

Introduction aux concepts avancés pour la conversion photovoltaïque

Introduction

La production des énergies reste toujours un des soucis de l'homme. L'énergie photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables très prometteuse pour avoir un monde propre et non pollué. La conversion photovoltaïque consiste à convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette transformation est effectuée par les cellules solaires. La première cellule à homojonction en silicium a été fabriquée en 1954 au Laboratoire BELL avec un rendement voisin de 6%. En 1960, ce rendement a été porté à une valeur supérieure à 10% pour les cellules solaires à base de silicium monocristallin [3]. Dans ce chapitre, on présente la technologie photovoltaïque et ses concepts avancés.

I Le photovoltaïque – évolution technologique et perspectives

Les technologies photovoltaïques de la 1^{ère} génération sont basées sur l'utilisation du silicium massif. Ces technologies sont en expansion et conforteront très probablement leurs positions dans les prochaines années comme en témoigne l'évolution des capacités de production mondiale. La seconde génération de technologie pour le photovoltaïque est quant à elle basée sur les couches minces. Son attractivité a augmenté récemment grâce à son potentiel de réduction du coût de la matière première. Les coûts de production par unité de surface sont moindres étant donné que les substrats utilisés (verre, polymères, céramique) sont meilleurs marchés que le silicium mono ou multi cristallin. Même si les rendements de conversion énergétique obtenus sont plus faibles (5 à 15 %), de manière globale le coût de production par watt estimé est de 2 à 3 fois inférieur à celui de la 1^{ère} génération dans le cadre d'une production de masse [4].

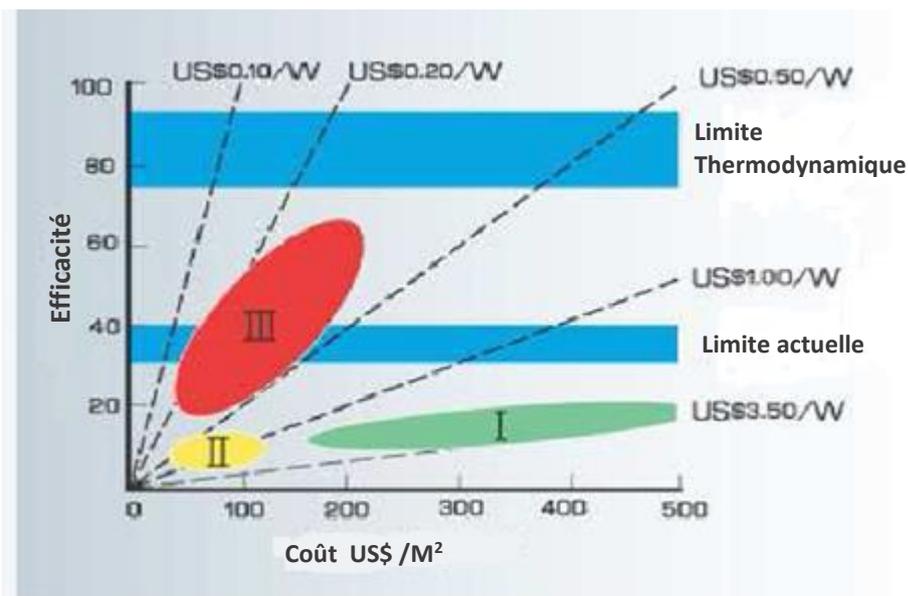


Figure I-1 : Projections des rendements en fonction du coût de production par unité de surface pour la première (I), deuxième (II) et troisième génération de technologie photovoltaïque (III à base de silicium cristallin, couches minces et concepts avancés utilisant les couches minces respectivement) [5]

A long terme, les approches dites de 3^{ème} 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/m² 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 [3].

II Conversion photovoltaïque

Pour améliorer le rendement d'une cellule photovoltaïque, une démarche classique consiste à estimer le rendement maximal par l'intermédiaire de modèles thermodynamiques. Cela permet de comprendre l'origine des pertes observées lors de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

II.1 Considération thermodynamique

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 I-2. La puissance de ce rayonnement est de 1360W/m² hors atmosphère et de 1000W/m² 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 [4].

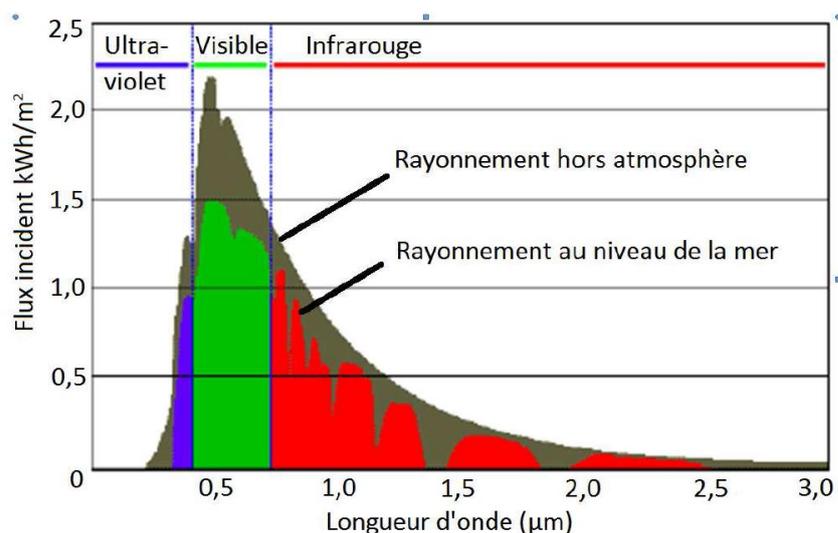


Figure I-2 : Rayonnement solaire incident hors atmosphère et au niveau de la mer [4]

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% [4]. 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 [6] 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% [4]. 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-3.

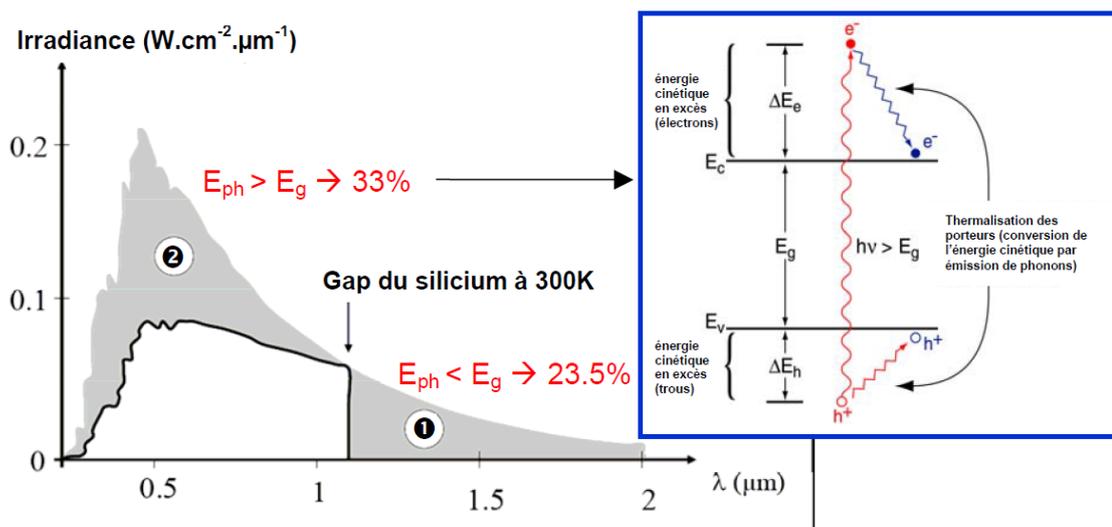


Figure I-3: Principales pertes intrinsèques pour une cellule photovoltaïque en silicium.

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

2- Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons [7].

III Technologie des cellules solaires

De nombreuses techniques de dépôt sont employées pour développer les couches minces. Les plus utilisées sont celles en phase vapeur qu'on peut classer dans deux grandes familles : les méthodes physiques dites PVD (Physical Vapor Deposition) à savoir la vaporisation thermique et la pulvérisation et les méthodes chimiques dites CVD (Chemical Vapor Deposition) [1]. Chaque matériau de revêtement a une technique de dépôt appropriée. L'application d'un matériau est directement liée à ses propriétés, elles-mêmes fortement dépendantes de la méthode d'élaboration, notamment dans le cas des couches minces.

III.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur met en jeu l'interaction de molécules gazeuses (les précurseurs) dans une enceinte contrôlée (pression, atmosphère, température...). Des espèces réactives sont alors créées et les processus d'adsorption et de désorption à la surface d'un échantillon conduisent à la formation d'un dépôt solide. Les précurseurs gazeux nécessaires à la réaction peuvent être dilués dans des gaz vecteurs neutres, de manière à accélérer la diffusion des espèces chimiques et/ou faciliter le transfert d'énergie. La technique d'activation la plus couramment exploitée est l'énergie thermique, utilisée dans différents procédés comme l'APCVD (Atmospheric Pressure CVD), la RTCVD (Rapid Thermal CVD) ou la LPCVD (Low Pressure CVD). Pour les applications photovoltaïques mettant en jeu le silicium multicristallin, le budget thermique doit être le plus faible possible, à la fois pour des considérations de coût et de détérioration des propriétés électroniques du silicium. De plus, le nitrure de silicium (SiN) doit pouvoir fournir de l'hydrogène au volume du substrat. Afin de limiter l'apport thermique, d'autres techniques, appelées CVD assistées, sont développées à partir de sources d'énergie différentes [1].

III.2 Dépôt assisté par plasma (PECVD)

Inventée en 1965 par Sterling et Swann [8] et initialement utilisée dans le domaine de la microélectronique, la technique PECVD fut ensuite appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir du milieu des années 1970 pour la réalisation de cellules en silicium amorphe. C'est en 1981 que Hezel et Schörner [9] transférèrent la fabrication du nitrure de silicium par voie PECVD de la microélectronique à l'industrie des cellules en silicium cristallin. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées au sein de laboratoires universitaires et industriels pour optimiser cette technique de dépôt [10].

Un plasma est un milieu gazeux ionisé, caractérisé par des densités d'espèces neutres (n_0), d'ions (n_i) et d'électrons (n_e). C'est un milieu conducteur globalement neutre ($n_e = n_i$). L'interaction électromagnétique entre les divers constituants contribue à la conservation de

l'équilibre global du système. Tous les constituants du mélange possèdent une énergie cinétique élevée et le plasma n'est pas en général à l'équilibre thermodynamique. Pour créer un plasma, il faut apporter au mélange gazeux une énergie suffisante pour qu'elle génère des collisions entre les espèces en présence, entraînant l'extraction d'électrons et la création d'ions. Pour que le plasma subsiste dans le temps, il faut de plus que cette énergie soit supérieure aux différentes pertes engendrées, entre autres par les recombinaisons d'ions sur les parois du réacteur. La solution la plus répandue est l'application au mélange gazeux d'un champ électromagnétique, variable ou non. Le couplage entre la puissance électrique et le plasma se fait, en général, de manière capacitive ou inductive, avec une certaine fréquence qui conditionne les mécanismes d'interaction s'y produisant [2].

Tout gaz neutre contient une très faible proportion d'électrons et d'ions. Pour renforcer cette présence, il est courant d'amorcer un plasma avec une décharge haute tension, qui génère localement un excès d'ions et d'électrons. Ces particules chargées vont être accélérées sous l'influence du champ électrique, et rentrent en collision avec les neutres, qu'elles vont à leur tour ioniser. Ceci produit un effet d'avalanche, compensé éventuellement par les différentes recombinaisons des charges, qui conduisent à la formation d'un plasma à l'état stationnaire. Les collisions élastiques entre espèces entraînent une répartition de l'énergie dans le gaz. Dans le cas de collisions inélastiques, une partie de l'énergie cinétique est consommée dans la production de nouvelles espèces. Les interactions entre les différentes espèces chimiques se produisant dans un plasma sont diverses et peuvent être classées en deux grandes catégories [2] :

- ✓ Les collisions entre les électrons du plasma et les gaz présents.
- ✓ Les réactions entre les espèces produites et d'autres molécules.

Dans le domaine photovoltaïque, les réacteurs PECVD sont largement utilisés pour déposer la couche antireflet en nitrure de silicium. Le processus d'un tel dépôt peut être dissocié en deux étapes:

- ✓ Production dans le plasma et son voisinage d'espèces réactives nécessaires au dépôt.
- ✓ Mécanismes de surface entraînant le dépôt proprement dit.

Les gaz précurseurs majoritairement utilisés sont le silane (SiH_4) et l'ammoniac (NH_3), éventuellement dilués dans un gaz neutre (Ar , He , N_2 ...) de manière à stabiliser et augmenter la densité de plasma. L'azote (N_2) peut remplacer l'ammoniac, même s'il est plus difficile à

dissocier : l'énergie de liaison N-N vaut 9.8 eV alors que N-H est 4.7 eV [11]. Nous ne considérerons que le cas d'un plasma silane/ammoniac (non dilué) [12,13].

Il existe fondamentalement deux types de réacteurs PECVD (Figure I-4). Dans la première configuration, l'échantillon est directement en contact avec le plasma : c'est le réacteur de type direct – le plus répandu dans l'industrie. Dans le deuxième type de réacteur, l'excitation des espèces gazeuses par le plasma se produit en amont de la chambre de dépôt : c'est le réacteur de type remote ou en post-décharge.

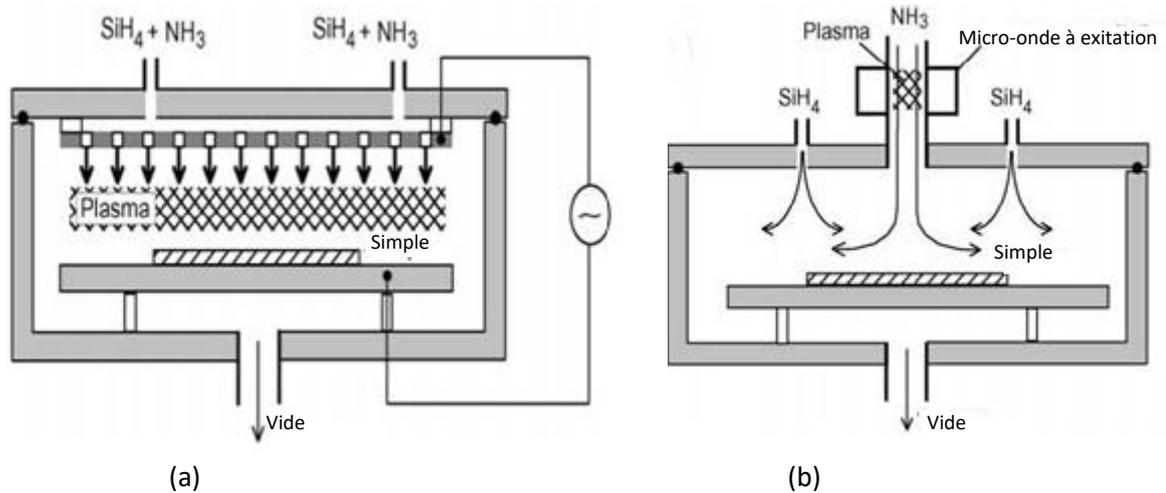


Figure I.4 : (a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote [10].

IV Les nanocristaux et les concepts photovoltaïques

A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Le développement des sciences nous a amenés à un point de convergence où les technologies de pointe sont à l'étape de la manipulation de la matière dans ses plus petits éléments constituants. Dès 1959, le physicien américain Richard Feynman a lancé le défi à la communauté scientifique d'aller au cœur de la matière pour la transformer, molécule par molécule. Mais à cette époque, une telle vision ne pouvait être concrétisée avant l'arrivée de certaines percées scientifiques comme celle qui fut apportée en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer : le microscope à effet tunnel. Grâce à cet outil, on pouvait enfin « voir » la matière à l'échelle atomique. Les activités de recherche vers la fin des années 80 se répartissaient entre différents champs d'intérêts non reliés. En 1991, S.Iijima découvre les nanotubes de carbone, un élément incontournable des nanotechnologies. Mais jusqu'en 1996 les nanosciences sont reléguées au titre de « science-fiction », car les applications ne sont pas encore publiquement reconnues. En 1996, aux Etats-Unis, des groupes d'experts commencent à se réunir régulièrement pour discuter les plans et

programmes dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies. L'un de ces groupes continue officieusement ses activités jusqu'en 1998, où l'on crée l'Interagency Working Group on Nanotechnology (IWGN) qui deviendra plus tard ; en 2000, le National Nanotechnology Initiative (NNI), ce qui marque le début de l'ère des nanosciences. Le caractère particulier des nanotechnologies qui en fait le domaine le plus prometteur des nouvelles technologies est le fait qu'à l'échelle à laquelle on opère, les lois de la physique conventionnelles ne s'appliquent plus de la même manière. Les propriétés physiques, chimiques, biologiques à l'échelle nanométrique ne peuvent être directement déduites de celles qui sont connues à ce jour, aux échelles habituelles. Si on arrive à manipuler la matière à échelle nanométrique, c'est-à-dire à l'échelle des plus petits éléments la constituant, on sera en mesure de modéliser la matière selon nos besoins. Les conséquences prévisibles sont alors presque infinies. On parle dans ce cas de la 3^{ème} révolution technologique, après la révolution industrielle et celle de la microélectronique.

IV.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. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques [4].

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.

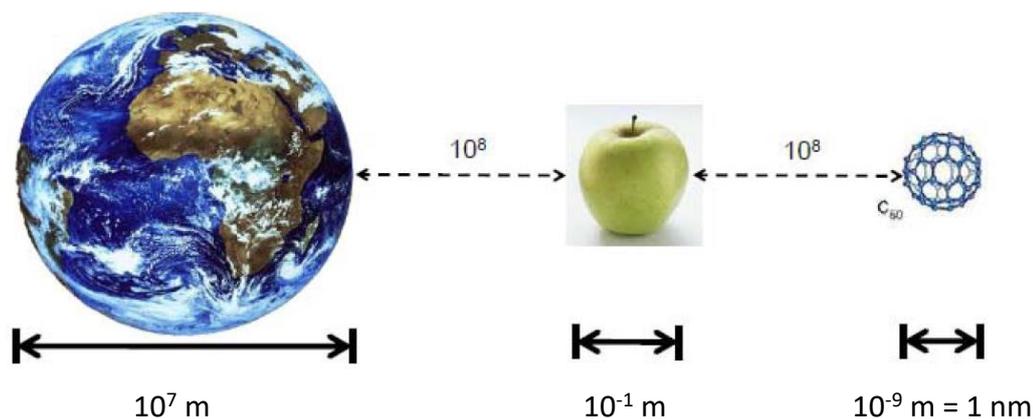


Figure I. 5 : Représentation de l'échelle nanométrique.

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 (Figure I.6). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

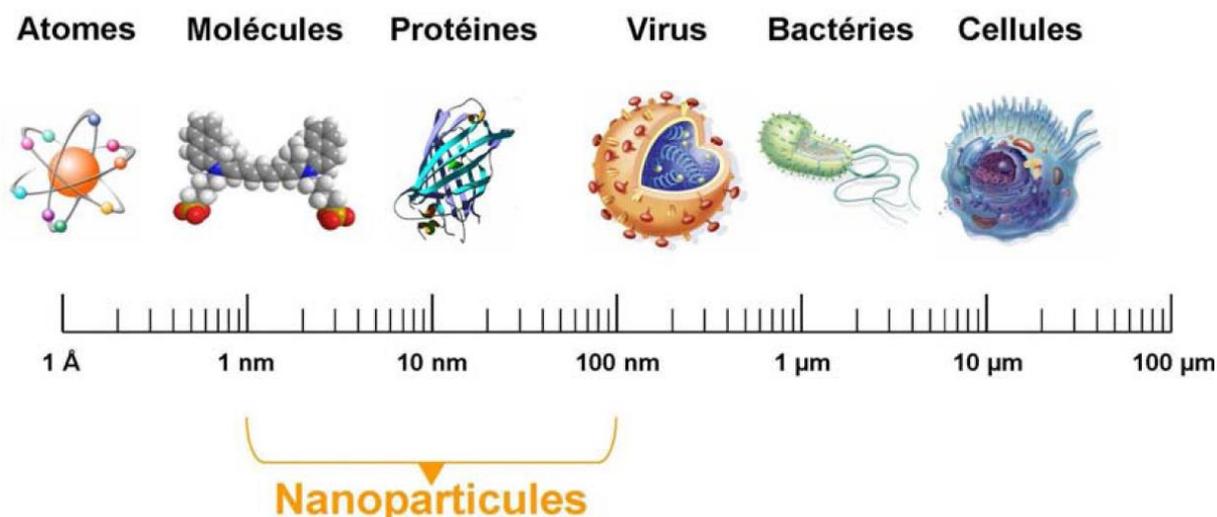


Figure I.6: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques [14]. On cite parmi ces nanoparticules :

- ✓ Les liposomes [15] sont des vésicules constituées d'une ou plusieurs doubles couches concentriques de phospholipides et de molécules de cholestérol encapsulant un réservoir aqueux. La taille des liposomes varie entre 30 nm et plusieurs micromètres.

- ✓ Les agrégats sont des objets résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. En physique les agrégats sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.
- ✓ Les nanoparticules polymériques, qui ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980 [16]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-coglycolide), respectivement abrégés.
- ✓ Les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or [17,18] ou d'argent (qui font l'objet de notre travail), les nanoparticules magnétiques [19], les nanoparticules en silice [20] et les nano cristaux semi-conducteurs [21,22].

IV.2 Procédés d'élaboration des nanomatériaux

De nombreuses techniques permettent de fabriquer des nanomatériaux. A cette fin, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et les grains pour des matériaux massifs. Deux grands types d'approches sont différenciés : l'approche « bottom up » et l'approche « top down ». Dans ces approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. On trouve dans ces transformations des principes chimiques et/ou physiques : réaction chimique, transformation de phase, phénomènes de diffusions, sollicitation mécanique, force d'adhésion et phénomène d'encombrement stérique (auto-organisation) et le couplage de plusieurs phénomènes comme les transformations chimiques et l'auto arrangement (matériaux hybrides organique-inorganique). Il existe également des techniques de contrôle direct de l'état nanométrique, c'est-à-dire une fabrication contrôlée de nano-objets par assemblage à l'échelle atomique grâce à des techniques utilisant les microscopes à force atomique ainsi que la fabrication de nano-objets ou de séries de nano-plots utilisant les techniques de la microélectronique : électrolithographie puis dépôt de matière par jet moléculaire.

Les deux approches tendent à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. L'approche « bottom up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [23,24] (Figure I.8). Il paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules,

forme), l'approche « top down » (c'est-à-dire de haut en bas consiste à minimiser par les moyens de réduction de taille de dispositifs existants) permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat.

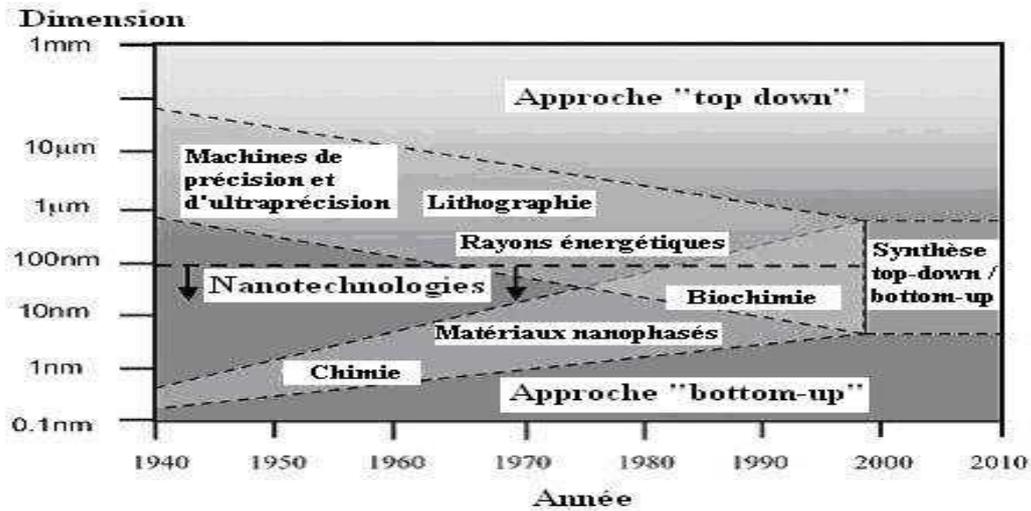


Figure I-7 : Approches “bottom-up” et “top-down” (Nanoscience & Nanotechnologies : Opportunities and uncertainties, Royal Society (2004) – www.nanotec.org.uk)

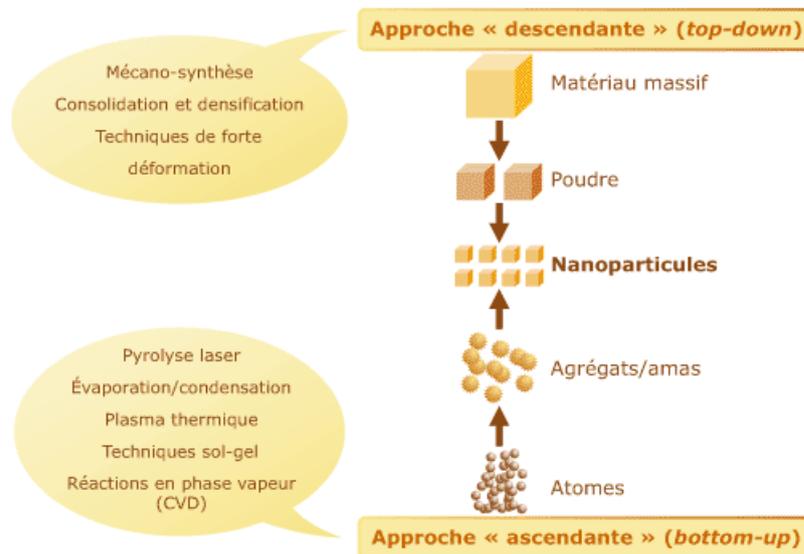


Figure I. 8 : Approche ascendante et approche descendante.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- ✓ Élaboration par voie physique.
- ✓ Élaboration par voie chimique.

a) La voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

a.1) Méthode laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mélangés à l'aide d'un dispositif mélangeur (blenderlike), dans lequel il y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner 2 à 3 g/mn de nanoparticules [25].

a.2) Ablation laser

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsional (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe, poly cristallin ou épitaxie selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux ont été largement étudiés et discutés de manière détaillée dans la littérature [17,18]. Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions.

a.3) Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [26].

a.4) Pyrolyse laser

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire. Son principe repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR (CO_2) et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempage en sortie de flamme.

Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur une grande variété de poudre a été synthétisée (Si, TiO_2). Les applications potentielles de ces nano-poudres sont très diverses citons par exemple la catalyse [27].

b) La voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

b.1) Sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des couches minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [28].

b.2) Systèmes micellaires

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un tensioactif (exemple AOT). On caractérise ces systèmes ternaires par le paramètre $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ qui est le rapport entre la concentration en eau et en tensioactif. Au laboratoire, le système ternaire eau/AOT/isooctane est le plus utilisé Un tel système est capable de solubiliser de grandes quantités d'eau (jusqu'à quelques % en volume).

Les micelles inverses sont des microréacteurs dont on peut contrôler la taille en modifiant le rapport w . Grâce à la faculté des micelles d'échanger leur cœur aqueux, on peut les utiliser pour effectuer des réactions chimiques. Leur cœur aqueux de taille réduite, une dizaine de nanomètres maximum, permet de contrôler la croissance des cristaux, et ainsi de synthétiser des nanoparticules calibrées de taille nanométrique. Des nanoparticules

métalliques peuvent être préparées par la réduction des sels métalliques dans les micelles qui favorisent la nucléation et limitent la croissance des particules métalliques telles que Pt, Pd, Ag, Au, Co [29,30].

b.3) Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de couches minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si [31], GeO₂ [27], Ga₂O₃ [32] et de bâtonnets de ZnO [33].

IV.3 Applications des nano-objets

La structuration des matériaux à l'échelle nano métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur dont le succès permettra de réaliser le saut technologique tant attendu dans les différents domaines. La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : elle offre, en effet, une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage dans différentes domaines industriel par exemple:

- ✓ L'automobile : peintures extérieures anti-rayures et anti-salissures, additifs pour diesel Permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables...
- ✓ L'aéronautique et l'espace : matériaux renforcés et plus légers...
- ✓ L'électronique et les communications : processeurs miniaturisés, écrans plats...
- ✓ Les matériaux et la chimie : verres et ciments autonettoyants, textiles antibactériens.
- ✓ La pharmacie, le biomédical et les biotechnologies : médicaments délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants...
- ✓ L'énergie : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre...

Dans l'industrie, les nanoparticules ouvrent grande les portes vers l'amélioration des composantes électroniques, plus précisément les cellules photovoltaïques qui font l'objet de notre travail.

V 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 [4].

Les travaux sur les cellules à porteurs chauds [34] constituent l'essentiel des recherches sur la collecte des porteurs avec thermalisation. Le processus de thermalisation des porteurs se produit dans des intervalles de temps extrêmement étroits. La figure I-9a illustre la rapidité du processus de relaxation par thermalisation après une excitation laser ultra-rapide. L'ordre de grandeur du temps de relaxation est la picoseconde. L'objectif est de collecter les porteurs chauds issus de l'absorption des photons avant qu'il ne soit thermalisés. Cela implique de ralentir la thermalisation des porteurs chauds dans le matériau absorbant et de collecter ceux-ci à haute énergies par l'intermédiaire de contacts à énergie sélective figure I-9b. Des différences de potentiel plus importantes pourraient être atteintes aux bornes de ces cellules.

Par ailleurs, la saturation de la relaxation phononique a été observée sous très forte illumination [35]. Cette saturation engendre une réduction significative de vitesse de thermalisation. Une amplification de ce phénomène a été observée dans des nanostructures de type puits quantiques [36]. Pour observer ce phénomène sous rayonnement solaire, il est nécessaire de bloquer certains modes de relaxation phononique. Les modélisations montrent la possibilité de réduire la vitesse de thermalisation des porteurs chauds grâce à la modification des lois de dispersion associées aux phonons dans de super-réseaux de boîtes quantiques. Ces travaux sont essentiellement à l'étape de conceptualisation [37].

Plus récemment, Tisdale et al [38] ont observé un transfert de charge ultra-rapide ($<50\text{fs} = 50 \cdot 10^{-15}\text{s}$) entre des nanocristaux Pb-Se et une surface de TiO_2 , ce qui représente une avancée majeure vers la réalisation d'une cellule à porteurs chauds.

En résumé, les cellules à porteurs chauds pourraient permettre d'atteindre de très hauts rendements (65% rendement théorique), et cela sans concentration de la lumière et avec des matériaux technologiques accessibles [37]. On note que les expériences et les modélisations sont difficiles et d'énormes efforts de recherche sont encore nécessaires pour démontrer la faisabilité d'une cellule à porteurs chauds.

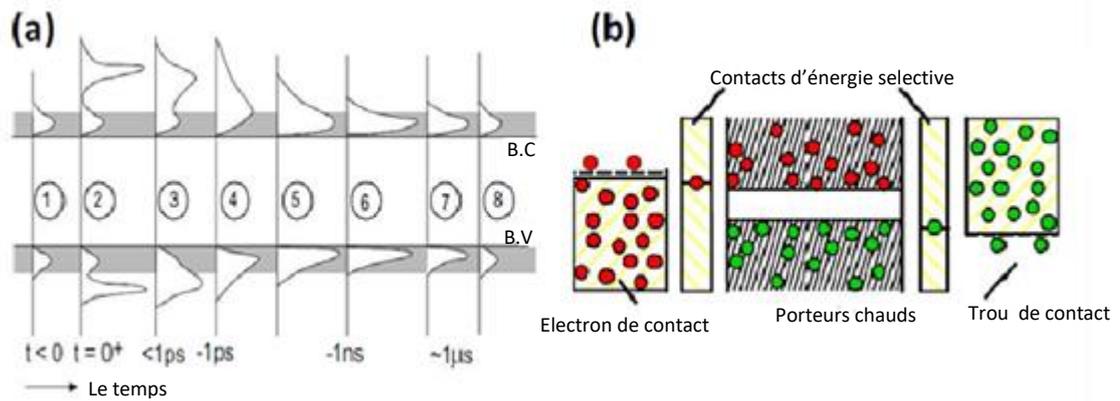


Figure I. 9 : (a) *Relaxation énergétique de porteurs après une impulsion laser très courte et intense à $t = 0$ [39] ; (b) Représentation schématique du diagramme de bande d'une cellule à porteurs chauds idéale [40]*

V.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 photovoltaïque. Trupke et al [41] 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 ».

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 I-10). 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% [42].

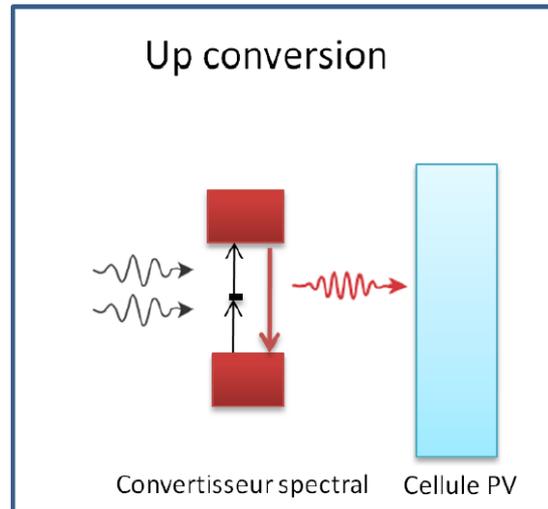


Figure I-10: Illustration de la modulation spectrale par « up conversion »

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'énergie 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% [43]. Avec ces deux phénomènes on peut atteindre un rendement idéal à 85% théorique.

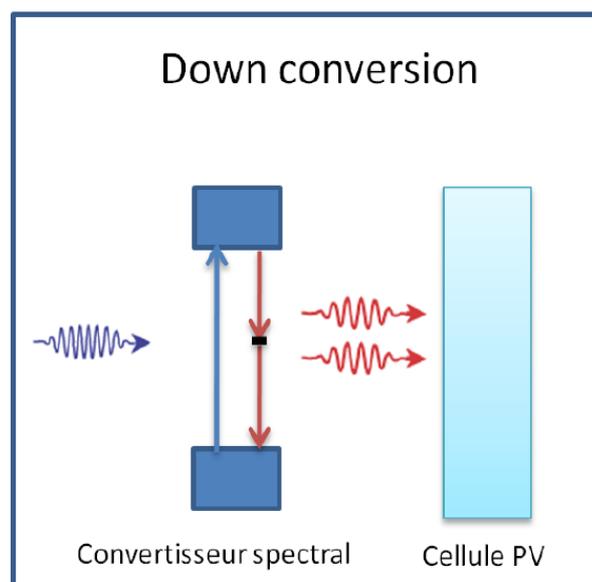


Figure I-11: Illustration de la modulation spectrale par « Down conversion »

V.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 [3].

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 [43-45], 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.

Plusieurs matériaux luminescents sont à l'étude pour jouer le rôle de convertisseur [46], notamment des molécules organiques et plus récemment les nanoparticules. Scvrek et al [47] 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 3^{ème} 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.

V.3 Photoluminescence

La photoluminescence (PL) peut être définie comme la radiation photonique produite par un semi-conducteur à la suite d'excitation lumineuse. On peut aussi la définir comme une puissante technique ou technique optique non destructive qui permet de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement monochromatique et on détecte la lumière émise par cette dernière suite à des recombinaisons radiatives qui correspondent aux différentes énergies des défauts et des impuretés pouvant exister dans la bande interdite.

La photoluminescence nous fournit les informations suivantes :

- ✓ La valeur d'énergie de gap « E_g » donc la composante des alliages.
- ✓ Les défauts superficiels radiatifs (donneurs, accepteurs)

Dans un spectre PL, la position de la raie (en eV ou nm) nous renseigne sur le type de la transition radiative. Quant à l'intensité, elle dépend de la concentration des centres radiatifs. La PL à très basse température permet d'obtenir des raies très fines. La recombinaison radiative est en concurrence avec la recombinaison non radiative qui limite l'intensité de la PL. On utilise généralement un laser comme source d'excitation, vu que l'intensité émise par les solides est de très faible intensité. En général, la luminescence retrouvée dans la plus part des nc-Si se caractérise par :

- ✓ Un spectre d'émission très large (200~300 meV)
- ✓ Des temps de déclin de la luminescence très longs (μ s à 300K, ~ms à très basse température) avec un caractère multi-exponentiel.
- ✓ L'existence de signatures de phonons transversal optiques et transversal acoustiques dans le spectre de photoluminescence résonante des ns-Si passivés à l'hydrogène.
- ✓ Un décalage énergétique entre l'absorption et l'émission (stokes shift) pouvant aller jusqu'à ~1eV !
- ✓ Une perte d'intensité et une position énergétique de la photoluminescence située dans la gamme rouge – proche infrarouge après recuit sous oxygène.

Donc, un modèle acceptable devrait être capable d'expliquer toutes ces caractéristiques de façon convaincante. La plupart des modèles formulés peuvent être classés dans 6 groupes principaux (Confinement quantique, Silicium amorphe hydrogéné, Hydrures à la surface (Si-Hx), Siloxanes, Défauts dans le SiO₂, Etats d'interface) [48]. On va présenter brièvement le Confinement quantique et l'Etat d'interface qui nous intéresse. Pour les autres, ils sont

écartés rapidement vu qu'ils ne peuvent pas expliquer le caractère de la Photoluminescence dans tous les matériaux.

Pour expliquer les phénomènes de luminescence, il faut donc également prendre en compte les défauts du matériau. Ceux-ci introduisent en effet des états d'énergie dans la bande interdite, et peuvent donc intervenir dans les processus de recombinaisons radiatives. Néanmoins, nous pouvons les identifier puisque leur position énergétique est fixe par rapport au niveau du vide. Certains auteurs attribuent les phénomènes de photoluminescence (PL) du SiN exclusivement à ces états-pièges.

Lors de l'exploitation des résultats de photoluminescence, les défauts de la matrice de SiN devront donc être pris en compte. Mais les conclusions seront avant tout confrontées au modèle structural du SiN pour lequel le confinement quantique joue un rôle central. La matrice serait composée d'agrégats de silicium (Si-Si_4) et de Si_3N_4 (Si-N_4) de différentes tailles et certainement non libres de contraintes, entourés d'une matrice intermédiaire SiN_y .

Cela entraînerait des fluctuations spatiales du gap à l'échelle nanométrique. Lorsque la concentration en azote augmente, les nanostructures de silicium deviennent alors assez petites pour qu'il y ait confinement quantique.

Ainsi, le fait de contrôler la taille des nanocristaux offre la perspective de maîtriser leur gap et donc leurs propriétés optiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions fondamentales concernant le rayonnement solaire, les concepts avancés de la 3^{ème} génération à base de nanomatériaux. Les nanomatériaux ont représenté un grand intérêt dans la recherche scientifique. L'élaboration de ces objets nous a permis de les utiliser dans plusieurs domaines mentionnés dans ce chapitre.

Dans le prochain chapitre, on explique les matrices diélectriques et l'intérêt du nitrure de silicium ainsi que les matériaux nobles et leurs intérêts dans le domaine photovoltaïque.

Chapitre II

Les nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice diélectrique

Introduction

Ce siècle s'ouvre avec la promesse que les nanotechnologies vont révolutionner notre société, en bien pour certains, en mal pour d'autres. Pour le chercheur, c'est avant tout un nouveau terrain d'expérimentation où l'on peut explorer de nouvelles idées et confirmer d'anciens concepts. Cette révolution a été rendue possible grâce aux techniques d'élaboration et de contrôle qui se sont sans cesse affinées ; mais les idées sous jacentes étaient déjà présentes depuis de très nombreuses années. On s'accorde généralement à dire que la pierre fondatrice des nanotechnologies est le discours de Richard Feynman le 29 janvier 1959 au meeting annuel de l'American Physical Society intitulé « There's plenty of room at the bottom » (Il y a beaucoup de place en bas). Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ses propriétés singulières, les nanoparticules ont suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Dans ce chapitre, on présente les propriétés des nanoparticules et leurs effets sur le rendement des cellules photovoltaïques.

I Matrices diélectriques

Les pertes optiques affectent drastiquement la puissance délivrée par la cellule photovoltaïque en diminuant le courant de court-circuit. Plusieurs matériaux sont utilisés comme couche antireflet notamment le nitrure de silicium (SiN) pour son indice de réfraction qui peut être ajusté en faisant varier les conditions de dépôt ($1.91 < n(605 \text{ nm}) < 2.98$) [2].

Pour augmenter le nombre de photons transmis à la cellule photovoltaïque, il faut choisir un indice de réfraction et une épaisseur adéquate, de manière à exploiter les phénomènes d'interférences destructives et obtenir l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cependant, il faut tenir compte de l'absorption de la couche antireflet, car le coefficient d'extinction k augmente avec son indice de réfraction n .

Comme le SiN est largement utilisé en tant que couche antireflet des cellules solaires en silicium, une première approche consisterait à rendre ce matériau actif dans les processus de photogénération et de collecte des porteurs. Un tel objectif pourrait être atteint en exploitant le concept de « down-conversion » par lequel des photons de grandes énergies sont convertis par l'intermédiaire de couches nanostructurées en plusieurs photons de basses énergies. Ce mécanisme permettra donc d'augmenter le photocourant généré par la cellule. Une cellule photovoltaïque pourrait ainsi produire un courant plus important si un tel processus fonctionnait au sein de la couche antireflet. En effet, les photons « bleus » (de grandes énergies) sont absorbés soit par la couche antireflet, soit au niveau de l'émetteur

fortement recombinant. A l'inverse, les photons rouges (de faibles énergies) pénètrent plus en profondeur dans la cellule. La conversion de photons bleus en photons rouges permet donc de générer des porteurs collectés plus efficacement par la structure. Une telle perspective est particulièrement intéressante puisqu'il suffit alors d'adapter simplement les conditions de dépôt du nitrure de silicium pour obtenir un gain de rendement.

II Intérêt du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium est un matériau largement développé dans le domaine de la microélectronique, où il a été employé pour diverses applications comme isolant pour des transistors à films minces ou comme couche de passivation. Sa bande interdite importante ainsi que son fort indice de réfraction lui confèrent des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Ainsi, de nombreux travaux ont déjà porté sur la mise au point de guides d'ondes et de composants optiques à base de nitrure de silicium. Par ailleurs, le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné par PECVD basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour diminuer les pertes optiques (comme couche antireflet) et la passivation des cellules solaires [49]. Il est important de connaître profondément la structure et la composition chimique du nitrure de silicium hydrogéné de manière à comprendre et exploiter au mieux les propriétés optoélectroniques et passivantes de ce matériau. Nous citerons principalement en se basant sur les résultats issus de nombreuses études, les caractéristiques physico-chimiques et optiques du SiN. Pour cela, il convient d'abord d'introduire le nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 ainsi que les principaux résultats issus de nombreuses études concernant sa variante hydrogénée non stœchiométrique $\text{SiN}_x\text{:H}$.

II.1 Le nitrure de silicium Si_3N_4 et sa variante hydrogénée $\text{SiN}_x\text{:H}$

Le nitrure de silicium Si_3N_4 est un matériau covalent qui a des propriétés intéressantes, comme une large bande interdite, une température de fusion importante (1900°C), et une grande résistance mécanique. Sous sa forme cristalline, il est ainsi utilisé dans la fabrication d'outils de découpe ou de turbines. Il est également largement développé sous sa forme amorphe dans le domaine de la microélectronique, où il est employé pour diverses applications (couche de protection, de passivation, isolant pour des transistors à couches minces...). Son grand gap ainsi que son indice de réfraction ($n \sim 2$) lui confèrent des propriétés intéressantes pour l'optique intégrée. Les technologies traditionnellement employées utilisent des procédés à hautes températures de manière à développer des couches les plus denses et pures possibles. Cependant, le dépôt de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) par PECVD à basse température a trouvé plus récemment de nombreuses applications, notamment pour la passivation des défauts électriquement actifs des cellules

photovoltaïques, ou l'hydrogène confiné dans ces couches joue un rôle important [2]. Au niveau structural, il existe trois configurations cristallographiques du Si_3N_4 cristallin (phases α , β , γ) [50]. Les plus communes (α et β) figure II.1 qui ont deux structures privilégiées thermodynamiquement du Si_3N_4 sont basées sur la même structure unitaire qui consiste en des liaisons tétraédriques pour le silicium (Si- N_4) et des liaisons planes pour l'azote (N- Si_3) [50]. La phase amorphe a- Si_3N_4 est une configuration métastable de ces structures cristallines. A grande échelle, elle est donc très désordonnée mais il est possible de déterminer un ordre local à l'échelle atomique. En particulier, le silicium peut être considéré comme exclusivement composé de tétraèdres Si- N_4 désordonnés. Les indices optiques obtenus par H.R. Philipp [51] de nitrure de silicium déposé par CVD pyrolytique à haute température (1000°C) a une stœchiométrie très proche du Si_3N_4 , qui est décrite par la Figure II-2. Le gap optique E_g correspondant, défini comme la limite inférieure de l'absorption dans la couche, est de 4.6 eV.

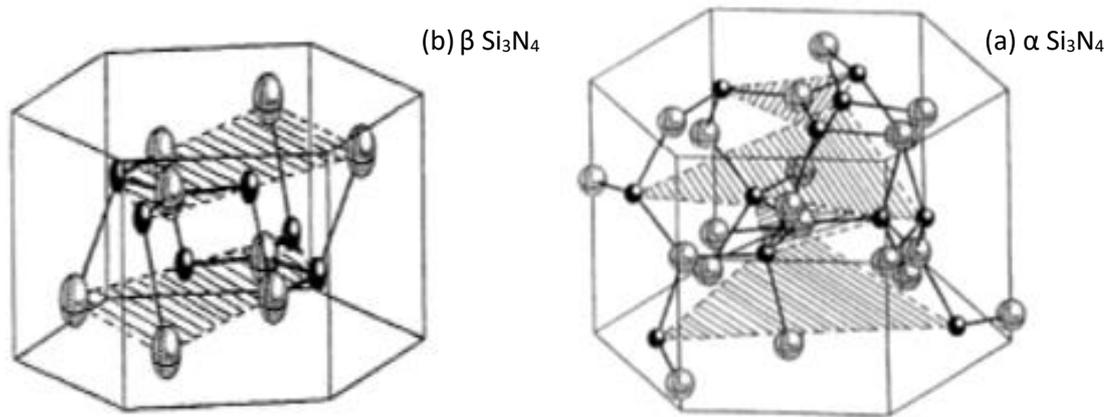


Figure II.1: Structure cristalline des configurations β et α du Si_3N_4 [52].

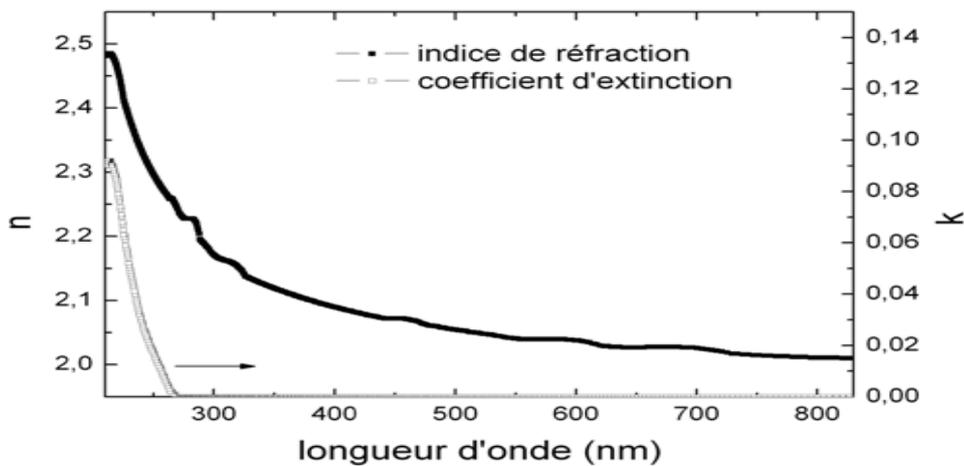


Figure II-2 : Indice de réfraction $n(\lambda)$ et coefficient d'extinction $k(\lambda)$ du nitrure de silicium amorphe stœchiométrique Si_3N_4 [51].

II.2 Structure de bandes du SiN_x:H

Les propriétés optoélectroniques du SiN dépendent en grande partie des défauts du matériau, c'est-à-dire des liaisons $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-H}$ et $=\text{N-H}$ ainsi que des liaisons pendantes amphotériques $\equiv\text{Si}^\circ$ et $=\text{N}^\circ$. Robertson et Powell [53] ont proposé un modèle, largement repris, décrivant la densité d'états au niveau du gap du SiN_x:H stoechiométrique ($x = 1.33$, figure II-3).

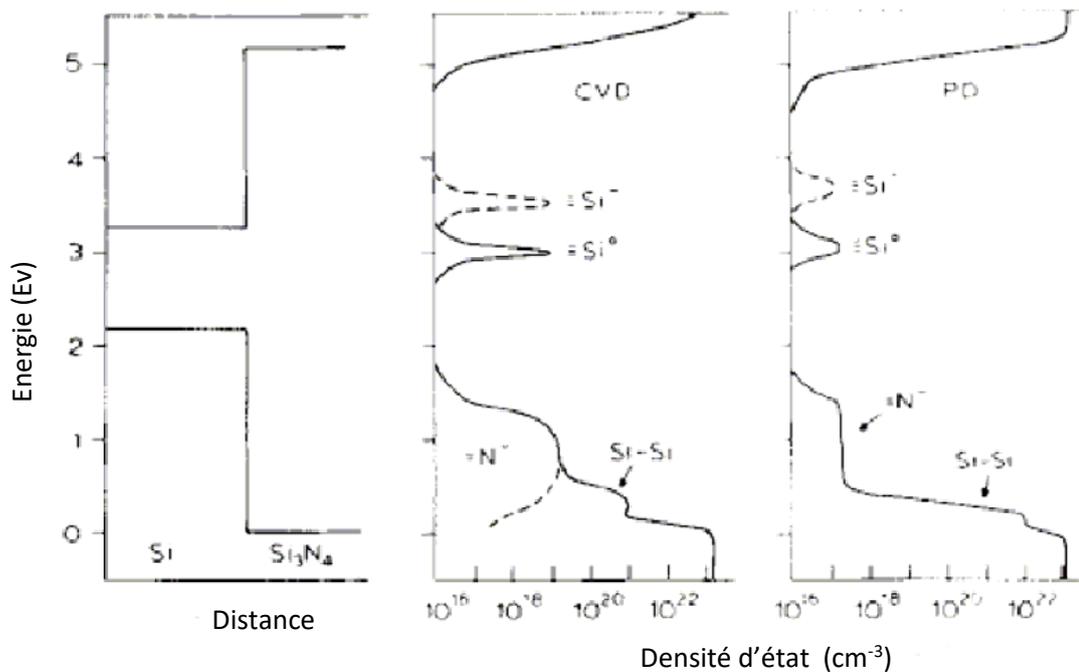


Figure II-3 : Densité d'états dans le gap du nitrure de silicium SiN_{1.33}:H déposé par (a) CVD thermique et (b) dépôt plasma [53].

Les centres $=\text{N-H}$ ne produisent pas d'états dans la bande interdite du Si₃N₄ mais les liaisons pendantes $=\text{N}^\circ$ en créent au-dessus du maximum de la bande de valence (BV), se chargeant négativement $=\text{N}^-$. Pour les liaisons $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, l'état liant σ se situe à ~ 0.1 eV au-dessus de la BV et l'état anti-liant σ^* est dans la bande de conduction (BC). Ainsi, Les centres $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ et $=\text{N}^-$ conduisent à la formation de queues de bandes au niveau de la BV, d'une largeur d'environ 1.5 eV. Les liaisons pendantes $\text{N}_3\equiv\text{Si}^\circ$ produisent une densité d'états importante au milieu de la bande interdite. Ce type de défaut est communément appelé centre K et constitue le piège dominant dans le SiN [54]. Il se trouve en général dans sa configuration la plus stable, c'est-à-dire chargé positivement K^+ [55]. Enfin, les états liant σ et anti-liant σ^* des centres $\equiv\text{Si-H}$ se situent juste en dehors de la bande interdite et l'hydrogène a ainsi un pouvoir passivant, comme dans le cas du silicium amorphe a-Si:H. C'est un taux d'hydrogène plus important qui explique en grande partie les différences constatées pour les densités d'états du SiN déposé par plasma (Figure II-3.b).

Le nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x\text{:H}$ n'a pas une stoechiométrie fixe et les techniques et conditions de dépôt utilisées peuvent conduire à une grande diversité de compositions chimiques. Les valeurs de $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$ varient, théoriquement et expérimentalement, de $x = 0$ à $x = 2$ ([56 - 59]). Cela mène à des propriétés optoélectroniques très hétérogènes. Il existe principalement deux modèles pour décrire l'ordre local dans le nitrure silicium non stoechiométrique. Le modèle SSM (Stoichiometric Statistical Model) considère qu'il existe une séparation de phase au niveau microscopique [58]. Le matériau est ainsi constitué d'agrégats de silicium amorphe a-Si (Si-Si_4) et de nitrure stoechiométrique a- Si_3N_4 (Si-N_4). La validité de ce modèle semble controversée, indiquant que la prévalence dépend de la méthode et des paramètres de dépôt.

II.3 Gap optique du $\text{SiN}_x\text{:H}$

Le gap optique E_g (ou gap de Tauc [60]) est une mesure globale des phénomènes d'absorption au sein de la couche du SiN . Il intègre donc au niveau macroscopique les contributions des différentes régions de la matrice et permet de caractériser les liaisons à l'origine de l'absorption. Il est en général compris entre 1.5 eV lorsque la couche ne contient pas d'azote (a-Si) et des valeurs supérieures à 4.5 eV lorsque la stoechiométrie ($x = [\text{N}]/[\text{Si}] = 1.33$) est atteinte. La bande interdite du $\text{SiN}_x\text{:H}$ stoechiométrique est souvent considérée, pour la CVD thermique, égale à 5.3 eV [10] [61] ou à 4.6 eV [62]. La Figure II-4. rassemble différents résultats d'expériences et de simulation selon la stoechiométrie $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$.

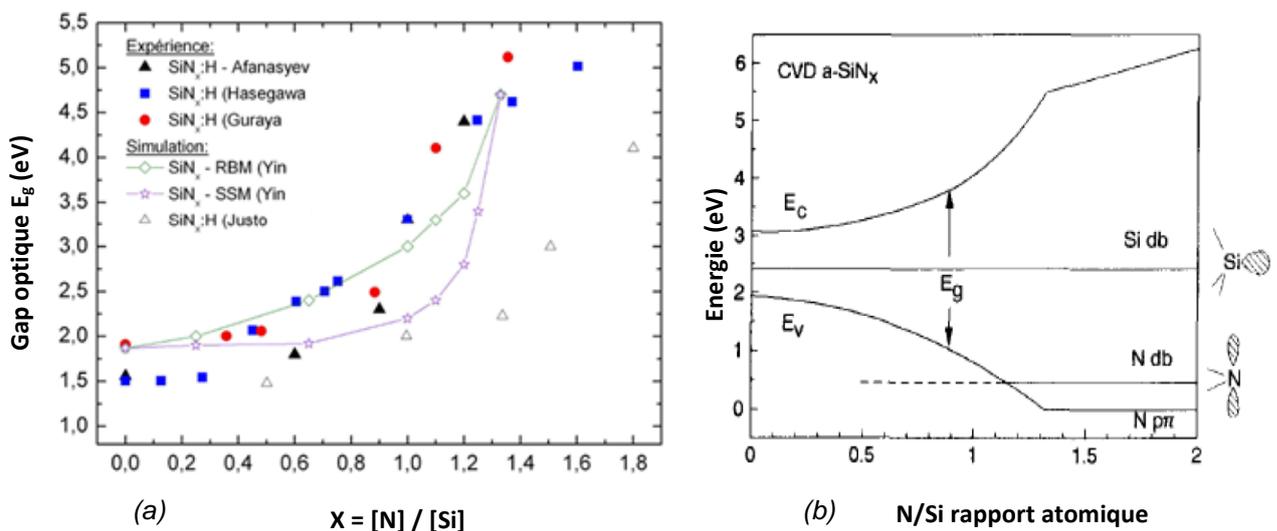


Figure II-4 : (a) Evolution expérimentale et simulée du gap optique du nitrure de silicium et (b) diagramme de bandes correspondant [54] en fonction de la stoechiométrie.

Nous pouvons préciser ici que la cinétique de dépôt est contrôlée par les radicaux de silane et de disilane lorsque le flux de SiH_4 est important, conduisant à des couches riches en silicium [12,13]. Lorsque la proportion de ce gaz est diminuée, les réactions en surface sont gouvernées par les radicaux aminosilanes et il en résulte une augmentation de la concentration d'azote. Ainsi, lorsque x augmente, E_g est d'abord contrôlé par les liaisons Si-Si et Si-H, puis par les liaisons Si-N et N-H [61].

Dans notre étude, on a choisi le nitrure de silicium (Si_3N_4) qui est généralement utilisé comme couche antireflet dans les cellules solaires [63]. Pour cela, nous allons étudier l'absorbance, l'absorption et l'effet plasmonique des nanoparticules d'argent (np-Ag) implanté dans une matrice de nitrure de silicium stœchiométrique (Si_3N_4) à base de silicium.

III Les matériaux nobles

Dans les matériaux semi-conducteurs et isolants, une bande interdite (« gap ») sépare la dernière bande occupée (bande de valence) et de la première non occupée (bande de conduction). Ce gap est très fort pour les isolants (de l'ordre de 10 eV) et plus faible pour les semi-conducteurs (quelques eV). Les métaux ont des propriétés optiques particulières, du fait de leur bande de conduction partiellement remplie. Ces propriétés sont différentes dans les métaux massifs et dans les nanoparticules métalliques. Historiquement, les métaux nobles ont été définis comme des métaux résistants à la corrosion ou à l'oxydation. Cependant, une définition physique plus précise ne retient que ces métaux qui ont une bande de valence complètement remplie. Il s'agit de l'or, l'argent et le cuivre. Ces métaux ont une configuration électronique externe en $d^{10} s^1$. La Figure II-5 représente l'évolution des niveaux d'énergie en bandes d'énergie en fonction de l'augmentation de la taille du métal. Les parties colorées représentent les niveaux remplis par les électrons. Pour des métaux nobles suffisamment grands, la bande s et p se superposent pour créer une bande hybride sp.

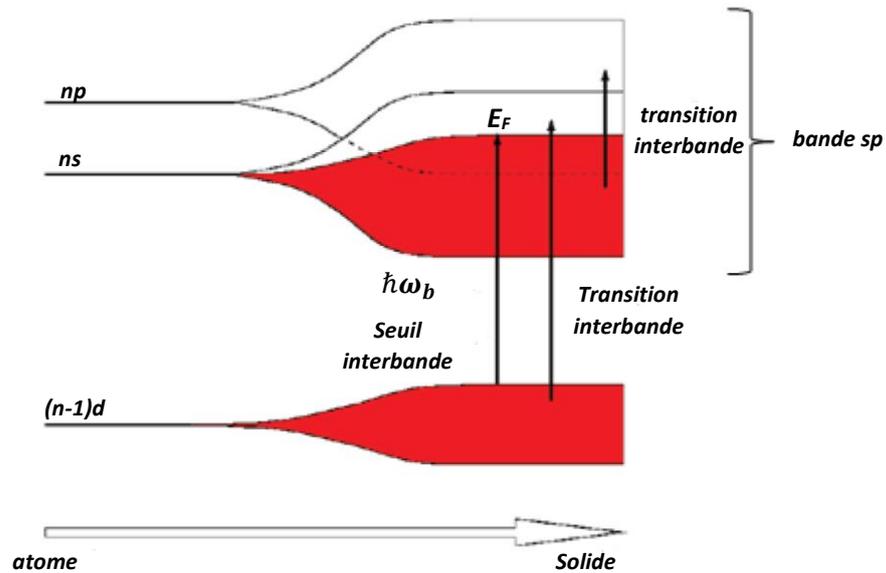


Figure II-5 : Schéma illustrant l'évolution des bandes d'énergie de conduction et de valence des métaux nobles de l'atome vers l'état massif. $\hbar\omega_b$ désigne l'énergie du seuil des transitions interbandes d'après Portales[65]. Pour l'or, $n=6$ et $E_F=5,51$ eV et pour l'argent, $n=5$ et $E_F=5,48$ eV (valeur de E_F à température ambiante) [65]

Dans le cas des métaux nobles, la bande de valence correspond à la bande d et la bande de conduction correspond à la bande hybride sp. Les spectres d'absorption interbande des métaux sont déterminés par leurs structures de bandes complexes. Leur bande sp peut être modélisée par les états d'électrons libres avec une dispersion donnée par l'expression de son énergie E en fonction du vecteur d'onde k :

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e} \quad (\text{II-1})$$

Du fait de leur rareté sur terre, les métaux nobles appartiennent aussi à la famille des métaux précieux, ce qui leur confère un prix brut élevé. On trouve dans cette famille l'or, le platine, l'iridium, l'osmium, l'argent, le palladium, le rhodium et le ruthénium. Les propriétés de ces matériaux sont connues et étudiées depuis longtemps. Cependant, la mise en avant de propriétés nouvelles et inattendues exhibées par des nanoparticules de ces métaux suscite un intérêt récent toujours croissant.

III.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.

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 :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + X_s(\omega) + X_d(\omega) \quad (\text{II-2})$$

Les parties réelles $\varepsilon'(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon''(\omega)$ des fonctions diélectriques expérimentales $\varepsilon(\omega)$ dans les cas de l'or et de l'argent sont représentées sur la figure II-6.

Les propriétés optiques dans les métaux sous forme de nanoparticules sont très différentes de celle des métaux massifs du fait du confinement diélectrique. Dans le cas d'un système fini, comme une nanoparticule métallique dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de quelques nanomètres, les effets de taille ont une forte influence sur les propriétés optiques du matériau. Non seulement les niveaux énergétiques de la bande de conduction se discrétisent, mais il y a aussi des collisions entre les électrons et la surface de la nanoparticule. Ces deux processus ont un fort impact sur la susceptibilité électronique et ainsi sur la fonction diélectrique.

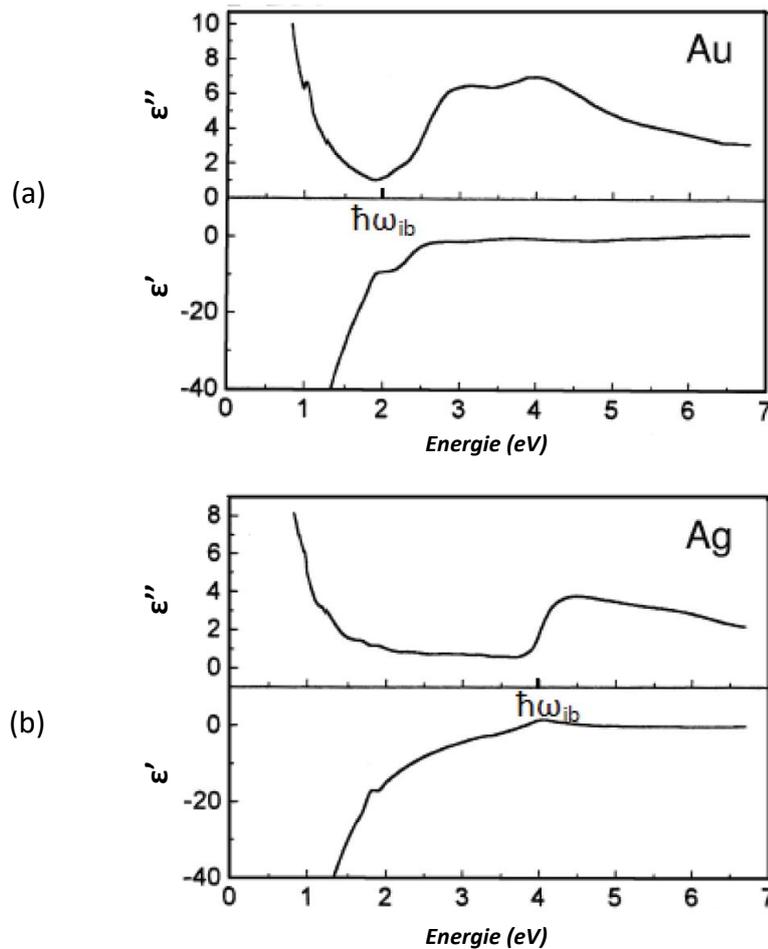


Figure II-6 : Parties réelles $\varepsilon'(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon''(\omega)$ des fonctions diélectriques expérimentales de l'or (a) et de l'argent (b) [66]

III.2 L'or

Bien que l'or soit étudié depuis plusieurs siècles, une croissance exponentielle de publications est observée ces dernières décennies, plus spécifiquement dans le domaine des nanosciences au sujet des nanoparticules ou des monocouches d'or [67,68]. L'intérêt de ces nano-objets réside dans l'accordabilité des propriétés magnétiques, électroniques et optiques en fonction de leur taille et/ou de leur environnement [67,69,70], leur potentiel dans des domaines tels que la nanotechnologie, la biologie ou la catalyse en font un matériau clef du XXI^{ème} siècle. L'or est le troisième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique, le symbole Au vient du latin Aurum – or. A l'état brut, on trouve l'or sous forme de poudre ou de grains plus ou moins gros, les pépites. On le trouve aussi, plus rarement, sous forme de minerai. Les minéraux d'or ne sont pratiquement que des tellurures : calavérite ou krennérine. A l'état massif l'or est un solide jaune, son éclat est hautement métallique. Il est très ductile (diamètre minimum de fil 10^{-5} cm), très malléable (épaisseur minimum de feuille 10^{-5} mm) et il a un grand pouvoir réflecteur.

Les propriétés de l'or les plus exploitées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et sa capacité comme conducteur thermique et électrique.

Tableau II. 1 : Position de l'or et l'argent dans le tableau périodique.

Groupe	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)
		Ag [Kr] $4d^{10}5s^1$	
	Pt [Xe] $4f^{14}5d^96s^1$	Au [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	Hg [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$

Quelques propriétés physiques de l'or sont présentées dans le tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Propriétés physiques de l'or métal.

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,97
Configuration électronique	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Structure	CFC
Paramètre de maille (nm)	0.408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm ⁻³)	19,32
Température de fusion (K)	1337
Température d'ébullition (K)	3081
Enthalpie de sublimation (kJ mol ⁻¹)	343 ² 11
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	758

III.3 L'argent

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair".

III.4 Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est un métal noble mais plus réactif que l'or. Assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, et cette propriété est utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le tableau II-3:

Tableau. II. 3: Propriétés physiques de l'argent métal.

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ¹
Structure	CFC
Rayon métallique (nm)	0.153
Densité (g cm ⁻³)	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	758

On rencontre l'argent aussi bien à l'état natif (sous forme de métal) que dans des composés. On cite les minéraux les plus importants dans le tableau II-4.

Tableau II. 4: Les plus importants minéraux d'argent.

Minéral	Symbole
l'argentite	Ag ₂ S
la bromargyrite ou la bromite	AgBr
la chlorargyrite ou l'argent corné	AgCl
la dyscrasite	Ag ₃ Sb
la fischessérite	Ag ₃ AuSe ₂
la hessite	Ag ₂ Te
la proustite	Ag ₃ AsS ₃
la pyrargyrite ou l'antimonite d'argent	Ag ₃ SbS ₃
la stéphanite	Ag ₅ SbS ₄
la stromeyérite	AgCuS

La configuration électronique de l'argent ($Z = 47$) est $[\text{Xe}] 4d^{10}5s^1$. Il est placé dans le groupe 11 (IB) après le cuivre et entre le palladium (groupe 10) et le cadmium (groupe 12) dans le tableau périodique de Mendeliev.

III.5 Diagramme de phase Silicium – Argent et Or- Silicium

Le diagramme de phase de Si-Ag (Figure II. 7) montre, selon la température et la proportion des constituants, le mélange de Si et Ag. Le deuxième diagramme de phase de Si-Or (Figure II. 8) montre que, selon la température et la proportion des constituants, le mélange de Si et Or.

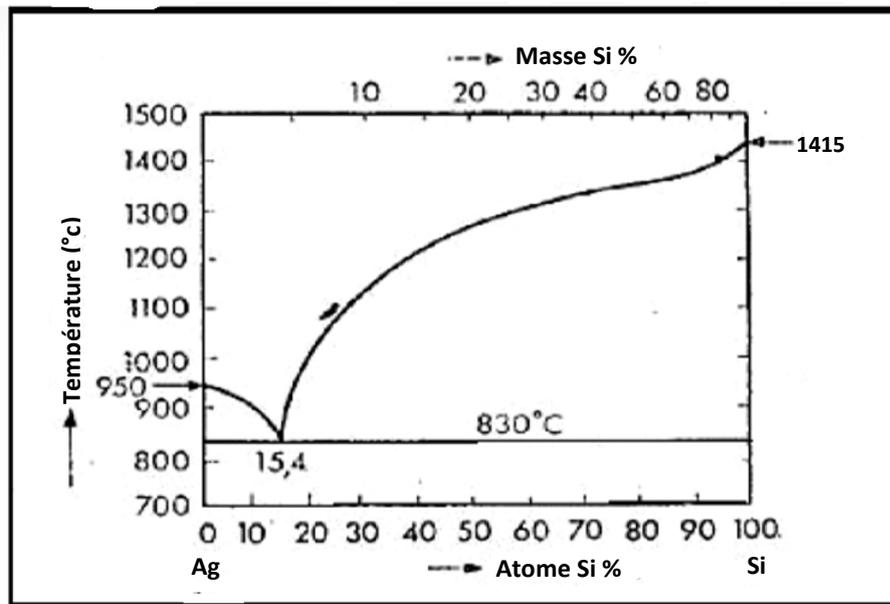


Figure II-7 : Diagramme de phase Argent - Silicium

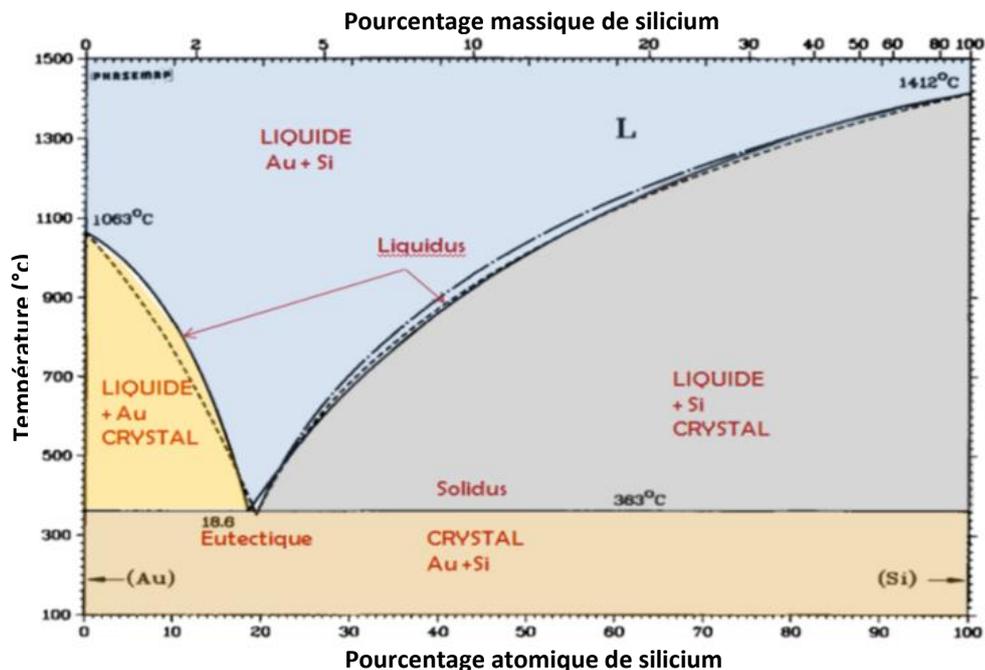


Figure II-8 : Diagramme de phase Or – Silicium

Les agrégats de l'argent et de l'or attirent l'attention d'un nombre croissant de chercheurs en raison de leurs propriétés uniques différentes de celles des métaux à l'état massif.

Les travaux de Maxwell- Garnett et de Mie ont permis d'interpréter la coloration des verres par leurs inclusions de métaux nobles [71,72]. Notamment, les propriétés optiques de petites particules de métaux nobles font apparaître une bande d'absorption dans le domaine UV- visible. Dans le présent travail nous portons notre intérêt à l'étude des nanoparticules à base d'argent dans le nitrure de silicium.

L'argent est un métal de transition qui ne présente pas des propriétés catalytiques et magnétiques très particulières, mais il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Par ailleurs, parmi les ions de métaux de transitions [73], seul Ag^+ peut être échangé facilement dans les zéolithes, à partir de solutions aqueuses. L'échange cationique stoechiométrique, impossible à réaliser avec la plupart des cations, est fréquemment observé pour Ag^+ . En outre, le processus réversible d'oxydation-réduction de l'argent dans les zéolithes constitue un excellent modèle pour l'étude du mécanisme de formation des clusters de métaux nobles dans les cages et canaux d'un réseau zéolithique [74].

IV Effet de la taille des nanoparticules métalliques

L'intérêt pour les nanoparticules métalliques a considérablement augmenté récemment en raison de la possibilité de synthèse de matériaux originaux avec des propriétés nouvelles. Ces propriétés font appel le plus souvent au nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume. Ce rapport dépend de la taille. Il y a toutefois deux effets de taille différents : les effets de taille intrinsèques et les effets de taille extrinsèques.

Les effets de taille intrinsèques (sinon intrinsèques de la taille) concernent les changements spécifiques dans les propriétés de volume et de surface des matériaux. Expérimentalement, ils dépendent des propriétés électroniques et structurales, à savoir le potentiel d'ionisation, l'énergie de liaison, la réactivité chimique, la structure cristallographique ou la température de fusion. Plus la taille de la particule devient grande et plus l'espacement entre les niveaux d'énergie diminue de sorte qu'ils finissent par fusionner et construire une bande quasi-continue caractéristique du solide massif. Cette situation est représentée sur la figure II-9. Les spectres dus à la discrétisation (quantification) des niveaux d'énergie des électrons correspondent au régime connu sous le nom d'effet quantique de taille. Les fonctions optiques sont dépendantes de cette taille. Toutefois, pour les tailles

suffisamment grandes, la théorie de l'électrodynamique classique peut être appliquée en utilisant les constantes optiques du solide massif.

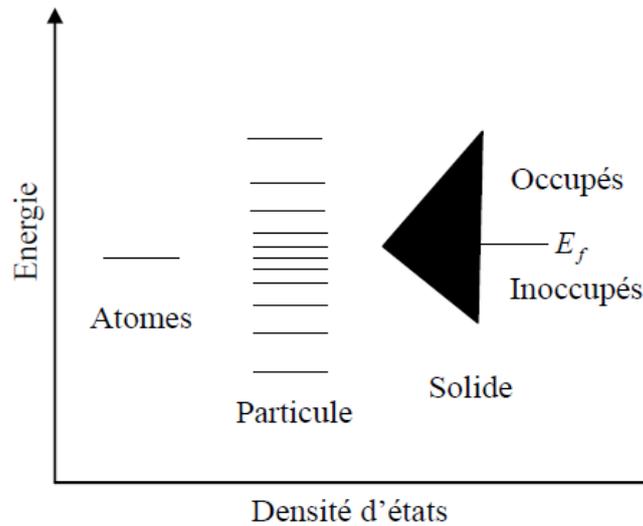


Figure II-9 : Schéma simplifié du changement des niveaux d'énergie avec la taille : passage des niveaux d'énergie discrets d'un atome au continuum d'état formant une bande d'un solide en passant par l'état intermédiaire des nanoparticules métalliques.

Sur la figure II-10 est donnée une présentation schématique d'une oscillation d'un plasmon de surface propagative (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 va s'exercer sur les électrons, en particulier les électrons libres de la bande de conduction, les noyaux ioniques étant beaucoup plus lourds. Les charges positives dans les nanoparticules sont donc supposées immobiles et les électrons de conduction se meuvent librement sous l'influence du champ incident dans un milieu contenant notamment les électrons liés. Puisque la carcasse ionique est supposée fixe, le débordement du nuage électronique dans le diélectrique neutre conduit à une densité de charge négative alors que le côté opposé, en l'absence du nuage électronique, induit une densité de charge positive.

L'oscillation collective des électrons de conduction est également appelée « plasmon de surface localisé » pour la différencier des plasmons de surface propagatifs. En effet, les plasmons peuvent être excités également dans le volume et en surface d'un métal massif ou d'un film mince. On distingue quatre familles de plasmons, en fonction de la dimension du confinement spatial des électrons de conduction dans le métal :

- ✓ Les plasmons de volume dans les matériaux massifs (pas de confinement spatial).
- ✓ Les plasmons de surface à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique (confinement 2D).
- ✓ Les plasmons guidés le long d'un film métallique de section nanométrique (confinement 1D)
- ✓ Les plasmons de surface localisés dans les nanoparticules métalliques (confinement 0D).

Ces plasmons jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des matériaux. Une onde électromagnétique de fréquence inférieure à la fréquence plasma est réfléchiée, car le champ incident est écrané par les électrons du métal. Une onde de fréquence supérieure à la fréquence plasma est transmise, car les électrons ne répondent pas rapidement pour pouvoir écranter l'onde.

Dans les nanoparticules, la densité de charge varie partout dans le volume [75]. En fonction de la taille et donc des effets retardés, les résonances multipolaires peuvent aussi être excitées. La principale différence entre les plasmons multipolaires et les plasmons dipolaires réside dans la distribution de charge. Leur fréquence de résonance est aussi différente. Dans tous les cas, la surface joue un rôle très important pour les caractéristiques de la résonance de plasmon de surface.

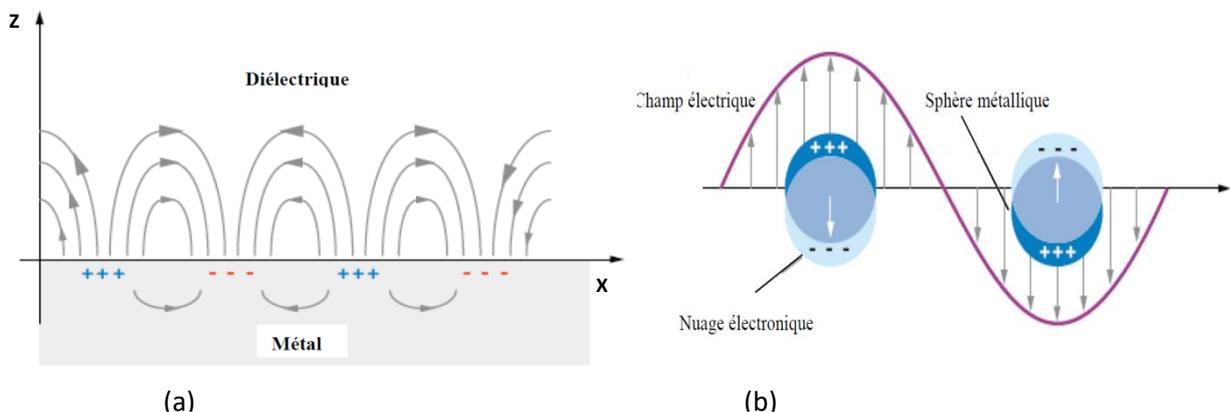


Figure II-10 : Schéma de principe de l'excitation (a) d'un plasmon de surface propagatif dans un film mince et (b) d'un plasmon de surface localisé dans une nanoparticule métallique, dans l'approximation quasi-statique.

IV.1 Diffusion d'une onde électromagnétique par une nanoparticule métallique

Lorsqu'une particule est illuminée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (figure II-11). Le premier est la diffusion et le deuxième est l'absorption. Ce dernier provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique

incidente sera convertie sous une autre forme (sous forme d'énergie thermique principalement) par les différentes charges en mouvement.

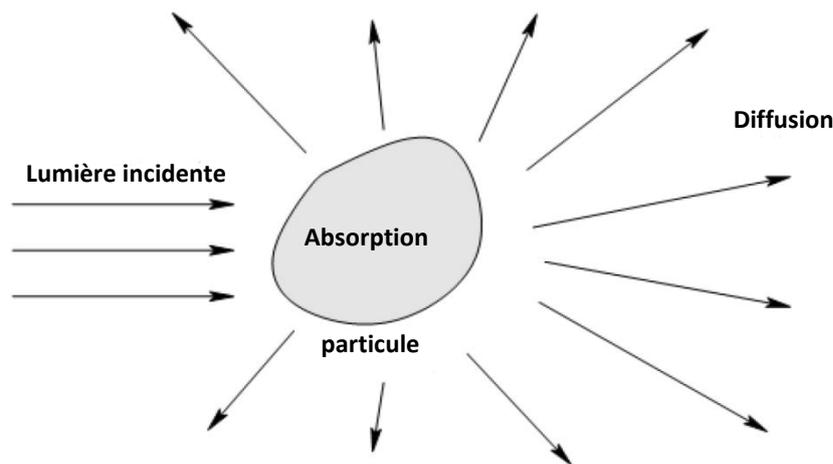


Figure II-11 : *Processus d'absorption et de diffusion par une nanoparticule de forme arbitraire d'une onde incidente.*

La forme, la composition chimique et la taille de la particule vont donc jouer un rôle très important. Quand une particule est illuminée par une lumière incidente, la distribution angulaire de la lumière diffusée, ainsi que l'absorption, dépendent de la nature de la particule même. Le nombre de possibilités à étudier est donc pratiquement infini et la résolution des équations de Maxwell n'est possible que pour certains cas particuliers. L'étude de l'interaction lumière-particule est classiquement séparée en trois régimes en fonction de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente : macroscopique, mésoscopique et microscopique ou nanoscopique. L'optique des systèmes nanoscopiques s'intéresse aux interactions de la lumière avec des objets dont la taille est trop petite que la longueur d'onde du champ incident [76].

V L'effet plasmonique

Les structures métalliques sont particulièrement intéressantes lorsque leurs dimensions sont plus petites que la longueur d'onde du rayonnement. À ces échelles, elles peuvent en effet convertir efficacement une onde incidente propagatrice en un champ intense piégé dans un volume très réduit. En optique, de telles possibilités sont à la base des microscopies en champ proche qui reconstruisent une image optique avec une résolution sub-longueur d'onde, des techniques basées sur la diffusion Raman, et du développement des nano-antennes par exemple. On sait aujourd'hui structurer de manière précise les métaux à des échelles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. C'est tout un domaine de l'optique qui devient

alors expérimentalement accessible ; ce domaine, appelé la plasmonique, nécessite un effort théorique considérable pour comprendre et interpréter la dynamique du champ électromagnétique au niveau des nanostructures.

Un des objectifs de la nanophotonique consiste à confiner les photons et façonner les champs optiques à des échelles sub-longueur d'onde pour réaliser de nouveaux composants optiques et optoélectroniques. Pour atteindre cet objectif, trois stratégies sont possibles et souvent complémentaires : les guides d'ondes de dimensions nanométriques, les cristaux photoniques, et enfin l'interaction dite plasmonique entre la lumière et un gaz d'électrons à la surface d'un matériau conducteur. La plasmonique connaît depuis environ cinq ans, un intérêt scientifique croissant stimulant la curiosité de nombreux laboratoires à travers le monde.

Le phénomène plasmonique des nanoparticules du métal a été étudié dans de nombreuses applications telles que l'imagerie optoélectronique, photovoltaïque, le dispositif émettant de la lumière et de la détection [51], en raison de son comportement unique dans certaines gammes de longueur d'onde ou résonance plasmonique. En effet, les pertes les plus importantes au niveau des cellules solaires sont dues à la faible absorption des photons de courtes longueurs d'ondes qui sont dissipées sous forme de chaleur. Ces pertes représentent 28% des pertes totales.

Dans le milieu diélectrique au-dessus du métal, typiquement de l'air ou du verre, la longueur d'affaiblissement du champ, δ_d , est de l'ordre de la moitié de la longueur d'onde de la lumière incidente, tandis que la longueur d'affaiblissement dans le métal, δ_m , est déterminée par l'épaisseur de peau. En modifiant la structure de la surface d'un métal, il est possible de contrôler les propriétés des plasmons de surface, en particulier leurs interactions avec la lumière, ce qui permet de développer de nouveaux types de dispositifs photoniques. Les applications potentielles sont nombreuses, elles comprennent notamment l'optique sub-longueur d'onde, le stockage de données, la spectroscopie non-linéaire, la biophotonique, etc.... Dans le chapitre suivant, nous allons détailler ce phénomène en montrant les modèles élaborés par les chercheurs [77].

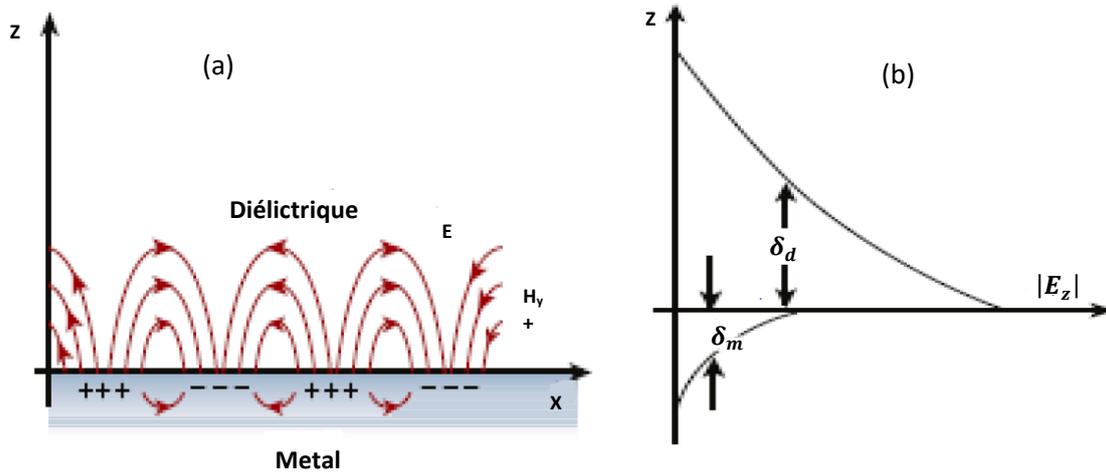


Figure II-12 : *a) Schéma illustrant la propagation des plasmons de surface à l'interface entre un diélectrique et une couche mince métallique. b) Profil dans la direction x du module, $|E_z|$, de la composante normale du champ électrique.*

V.1 Les plasmons de surface localisés

Les plasmons de surface localisés (SP) sont des oscillations collectives des électrons de conduction dans des particules métalliques. Le mouvement des électrons de conduction lors d'une excitation avec une lumière incidente conduit à une accumulation de charges de polarisation sur la surface des particules. Les métaux supportent des plasmons de surface qui font l'oscillation collective des électrons libres excités, cette oscillation est caractérisée par une fréquence de résonance. Ces électrons peuvent être localisés, pour les nanoparticules de métal ou de multiplication comme dans le cas de surfaces métalliques planes. Les résonances de métaux nobles sont pour la plupart dans la région visible ou infrarouge du spectre électromagnétique. Mie [71] fut le premier à expliquer ce phénomène. Les propriétés des nanoparticules métalliques ont été étudiées en détail par Henglein et Kreibitz [78-82]. L'effet des variations de la taille des nanoparticules sur l'absorption de plasmon en relation avec la théorie de Mie est d'un intérêt majeur [80-82]. Les nanoparticules d'argent (np-Ag) ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie en raison de leur petite taille et de leurs nouvelles propriétés [83]. Leurs tailles d'échelle nanométrique les rendent adaptées à de nombreuses nouvelles applications avec des propriétés différentes concernant les matériaux en volume [84,85]. Une récente étude montre que l'amélioration de l'efficacité de cellules solaires utilisant la matrice SiO_2 et TiO_2 encapsulent les nanoparticules d'or [86,87]. Dans cette étude, on a choisi le nitrure de silicium (SiN) qui est généralement utilisé comme couche antireflet dans les cellules solaires [88]. Pour cela, nous allons étudier l'absorbance et l'effet plasmonique des nanoparticules d'argent (np-Ag) implantés dans une matrice de nitrure de silicium (SiN) à base de silicium.

V.2 Influence de divers paramètres

Comme la structure électronique du métal constituant la particule est primordiale dans l'apparition des résonances plasmon, les propriétés résonantes apparaîtront dans des domaines spectraux différents selon la nature du métal. Certains matériaux sont apparus comme particulièrement intéressants du fait de l'apparition de résonances dans le spectre visible (Figure II-13). Ainsi les particules d'or et d'argent [89], qui ont été utilisées dès l'Antiquité pour leurs propriétés chromiques particulières, font l'objet encore aujourd'hui d'une utilisation intensive dans le domaine de la plasmonique [90].

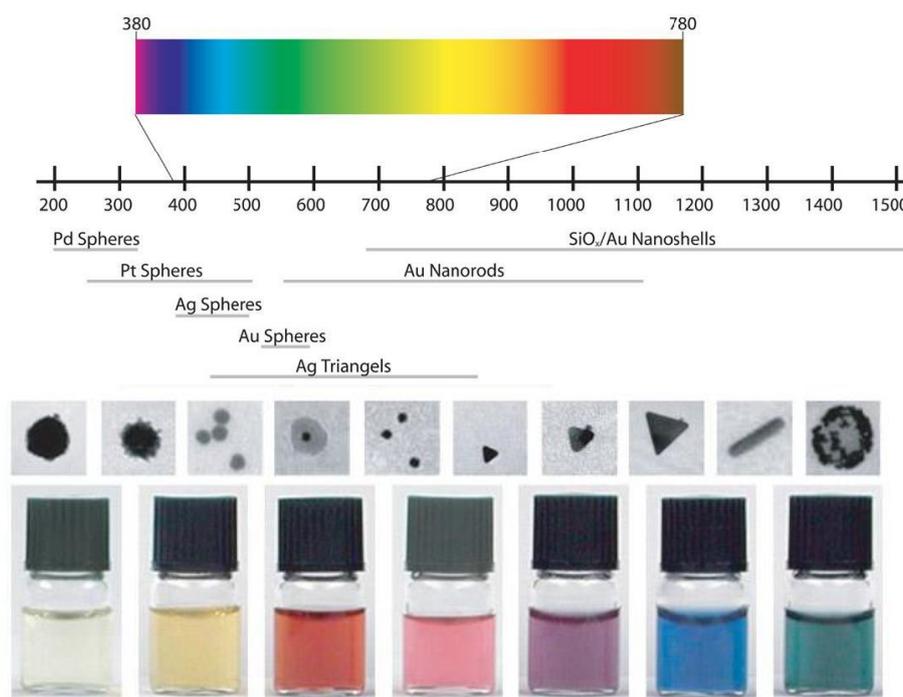


Figure II-13 : Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule, [91].

En plus de la nature des nanoparticules, leur géométrie (taille et forme) affecte de façon très marquée leurs modes de résonance [92], [93]. Ainsi les modes d'oscillation des charges libres de la particule sont très dépendants de la morphologie de la particule considérée et des variations parfois même minimes dans la géométrie de la particule entraînent des variations dans la nature des modes excités ainsi que dans leur position spectrale. La géométrie des particules joue donc un rôle prépondérant dans bon nombre d'applications puisqu'elle permet d'ajuster la position des résonances plasmon (Figure II.14).

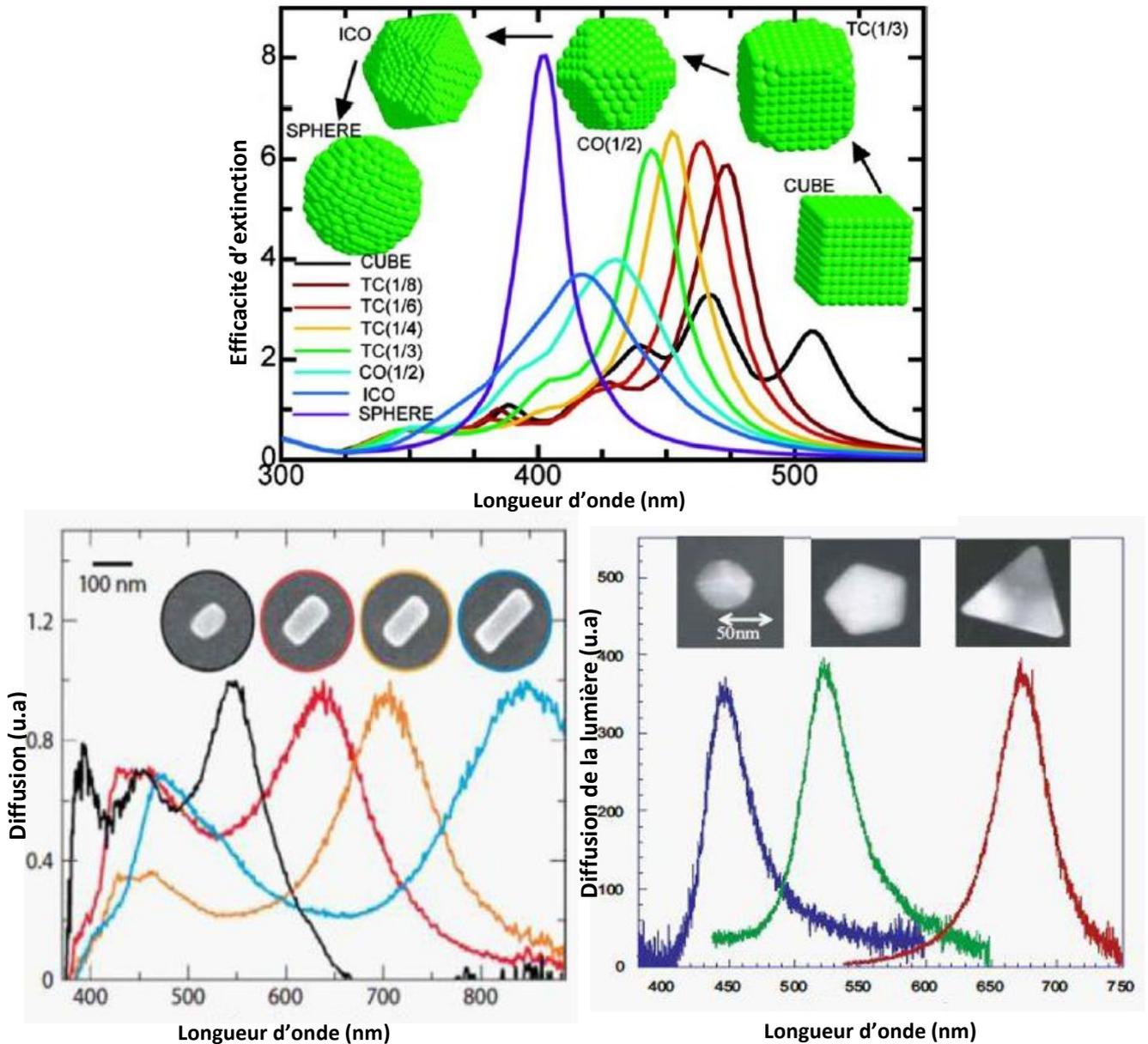


Figure II-14. (a) Spectres théoriques d'extinction pour des particules d'argent allant d'une forme cubique à sphérique[93]. (b) Spectres expérimentaux de diffusion de particules d'argent en fonction de leur forme, [94].

Les propriétés optiques de l'environnement proche des particules métalliques jouent également un rôle important dans leur comportement résonant puisque les interactions à l'origine de ces résonances ont principalement lieu au voisinage de l'interface entre la particule et le milieu extérieur. Plus particulièrement, un changement croissant de l'indice de réfraction induit un décalage dans le rouge de la position des bandes de résonances plasmon d'une particule [95], [96], comme illustré dans la Figure II-15 pour des sphères d'argent.

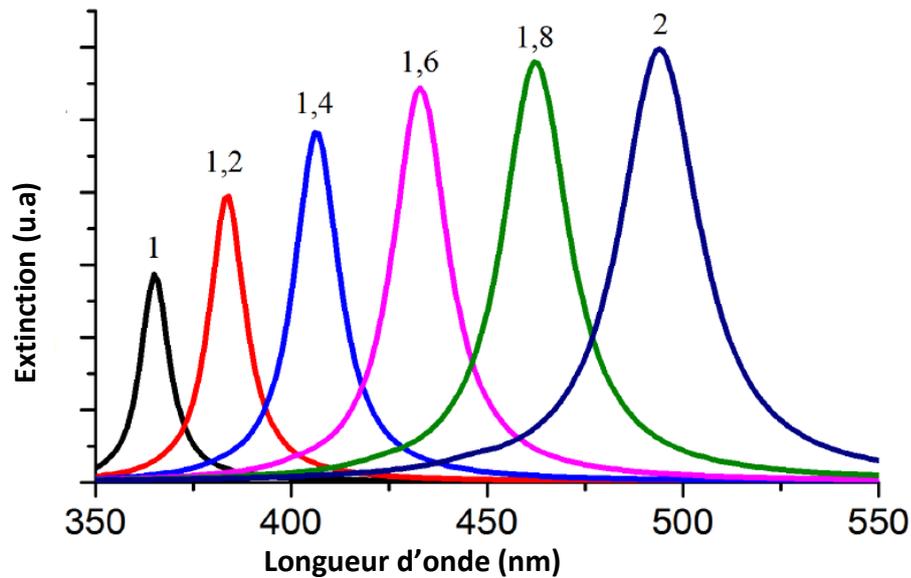


Figure II-15 : Spectres d'extinction théoriques de sphères d'argent de 20 nm de diamètre en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant [97].

Un dernier effet pouvant influencer les résonances plasmon d'une particule est la présence d'un substrat à proximité de cette particule. Cet effet est d'autant plus important à considérer qu'un bon nombre de techniques de lithographie permettant d'inscrire des nanoparticules métalliques aboutissent à des structures déposées sur des substrats de type verre. Ainsi une particule prise dans l'espace libre verra ses résonances globalement décalées vers le rouge en présence d'un substrat (comme montré dans la Figure II-16), et présentera une anisotropie de sa réponse en fonction de la polarisation de l'onde incidente, pour une incidence non normale à la surface du substrat [98–100]. Cet effet peut être interprété comme l'interaction de la particule avec son propre champ diffusé, qui peut être vu comme le champ produit par une particule image située dans le substrat.

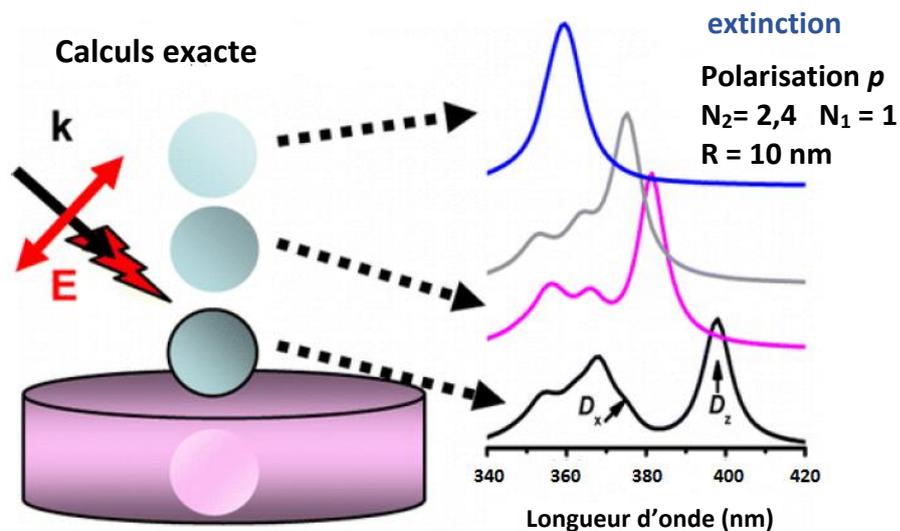


Figure II-16 : Effet de la proximité d'un substrat sur les résonances plasmon d'une particule d'argent sphérique, [100].

V.3 Résonance de plasmon de surface dans les nanoparticules sphériques

On applique un champ électromagnétique E à un ensemble de nanoparticules métalliques sphériques de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans une matrice diélectrique transparente de fonction compatibles avec l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire suffisamment petites par rapport aux longueurs d'onde utilisées ; le champ est alors uniforme dans tout le volume de particule. Soumis à un champ électrique extérieur E , une sphère de rayon R est polarisée et le dipôle induit résultant est [101]:

$$P = 3q\varepsilon_0\varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_1 \quad (\text{II-3})$$

Cette expression de la polarisation montre que celle-ci est très intense lorsque $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)|$ est minimum. Cette condition nous permet d'obtenir une expression de la pulsation de résonance ω_{ps} appelée résonance de plasmon de surface.

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon'_d(\omega_{ps}) + 2\varepsilon_m}} \quad (\text{II-4})$$

Le tableau II.5 donne quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux. Ces valeurs ont été calculées à l'aide de l'expression de ω_{ps} donnée dans l'équation (II-4) [102].

Tableau II-5 : Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux.

Matrice (indice de réfraction)	Argent (Ag)		L'or (Au)	
	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)
Vide (1,00)	3.13	396	2.33	533
H ₂ O (1,33)	3.22	385	2.36	525
SiO ₂ (1.45)	3.15	394	2.33	532
SiN (2.03)	2,50	495	2.38	520
TiO ₂ (2.70)	2.07	599	1.78	696

Afin de caractériser un échantillon dopé par nanoparticules métalliques, il est nécessaire de calculer son coefficient d'extinction. Pour cela nous utiliseront le calcul d'un indice effectif. Le modèle de Maxwell-Garnett nous permet de connaître l'indice effectif d'un tel système. Considérons les sphères métalliques (de fonction diélectrique ε) dans un milieu diélectrique (de fonction diélectrique ε_m). Ce système est assimilé à un milieu composite

homogène (de fonction diélectrique ε_{eff}) ayant les mêmes propriétés optiques. L'indice effectif est donné par la formule de Maxwell-Garnett [103, 104]:

$$\frac{\varepsilon_{eff}(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}(\omega) + 2\varepsilon_m} = q \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{II-5})$$

Dans nos travaux, nous allons étudier des échantillons contenant des faibles teneurs en particules métalliques (de l'ordre de la partie par million), nous pouvons donc considérer que la fraction volumique du métal q est très faible dans le milieu composite ($q \ll 1$) et nous pouvons écrire la fonction diélectrique effective au moyen d'une approximation au premier ordre en q :

$$\varepsilon_{eff}(\omega) \approx \varepsilon_m + 3q \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{II-6})$$

Cette expression de la fonction diélectrique du milieu composite nous servira pour calculer le coefficient d'absorption du système matrice-métal.

V.4 Coefficient d'absorption

Nous allons à présent calculer le coefficient d'extinction du matériau composite. Pour cela, nous allons introduire son indice de réfraction n_{eff} . Il possède une partie réelle n'_{eff} correspondant au ralentissement de la lumière dans le milieu et une partie complexe n''_{eff} traduisant l'extinction de l'onde électromagnétique au cours de sa propagation [102] :

$$n = n'_{eff} + i n''_{eff} = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{II-7})$$

Lorsque qu'une onde électromagnétique E , de vecteur d'onde k et de pulsation ω pénètre dans le métal selon l'axe z , l'amplitude du champ électrique décroît exponentiellement en $\exp(\omega n'' z / c)$. L'intensité d'une onde est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique, donc, pour une profondeur de pénétration z , l'intensité de l'onde électromagnétique est proportionnelle à $\exp(-2\omega n'' z / c)$. le métal a donc pour coefficient d'extinction [102]:

$$\alpha_{ext} = \frac{2\omega n''(\omega)}{c} \quad (\text{II-8})$$

En mettant l'équation au carré et en prenant la partie imaginaire, nous pouvons en déduire l'expression de la partie imaginaire de l'indice du milieu composite :

$$n''_{eff}(\omega) = \frac{Im(\varepsilon_{eff}(\omega))}{2 n'_{eff}} \quad (\text{II-9})$$

Le coefficient d'extinction peut s'écrire :

$$\alpha_{ext} = \frac{\omega}{n'_{eff}} Im(\varepsilon_{eff}(\omega)) \quad (\text{II-10})$$

L'extinction (équation II-10) comprend les termes d'absorption et de diffusion. Dans le cas des particules petites par rapport à la longueur d'onde, la diffusion est négligeable, nous pouvons donc assimiler le coefficient d'absorption au coefficient d'extinction[102] :

$$\alpha_{ext} = \alpha_{abs} = \frac{\omega}{n'_{eff}} \text{Im} (\varepsilon_{eff} (\omega)) \quad (\text{II-11})$$

Pour un faible dopage en nanoparticules, nous allons considérer

$$n'_{eff} \approx n_{eff} \approx n_m = \sqrt{\varepsilon_m'} \quad (\text{II-12})$$

C'est-à-dire que l'indice effectif de l'ensemble matrice-particules est approximativement équivalent à l'indice de la matrice et en remplaçant l'expression de la fonction diélectrique effective (Équation II-6) par l'approximation, nous avons pour une faible proportion de métal

$$\alpha_{abs} = \frac{9q\omega n_m^3 \varepsilon'' (\omega)}{(\varepsilon'(\omega) + 2\varepsilon_m')^2 + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (\text{II-13})$$

Cette formule démontre que ce coefficient a la même condition de résonance que la polarisation P (Équation II-3). Nous aurons un maximum d'absorption de ce milieu à la résonance de plasmon de surface, qui correspondra à l'énergie de résonance de l'oscillation des électrons. Cette formule montre bien que l'absorption va dépendre de la nature du métal ainsi que de son milieu environnant [102].

V.5 Luminescence des métaux nobles, du massif à la nanoparticule

Du fait 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. A l'aide de la présentation de la structure de bande des métaux nobles faite précédemment, nous allons chercher à comprendre comment fonctionnent les mécanismes de luminescence, d'abord dans un massif puis dans le cas d'une nanoparticule.

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 photons ayant des moments très faibles, l'électron ne change pas de manière significative son vecteur d'onde k . Ceci explique que nous ayons une flèche verticale sur le diagramme E-k des bandes d'énergie des solides (Figure II-17).

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. La plus faible énergie de transition dans le cas de l'or est indiquée sur la Figure (II-17) et vaut environ 2 eV [102].

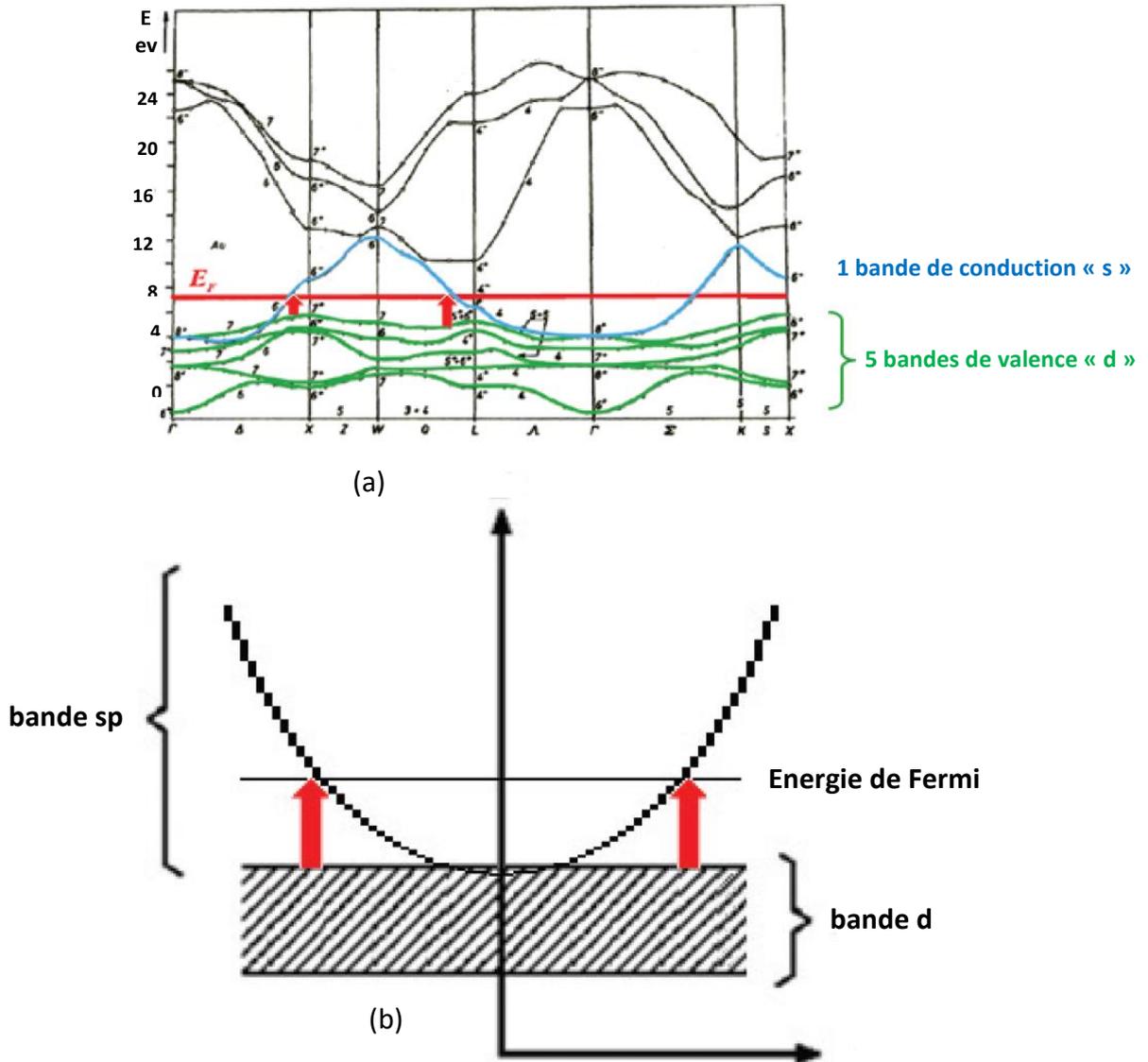


Figure II-17 : (a) Schéma représentant la structure complexe des bandes d et sp de l'or [105]. (b) Schéma représentant les bandes des métaux nobles de manière simplifiée. Les flèches rouges représentent les transitions possibles entre les deux bandes

La Figure II-18 montre un exemple de la luminescence de l'or massif à deux températures différentes, 10K et 300K, pour une excitation à 488nm. Les émissions se produisent respectivement à 500 nm (environ 2,5 eV) et à 525 nm (environ 2,4 eV). Nous pouvons remarquer qu'à 10K, le pic s'affine et se déplace vers les hautes énergies. Dans cet exemple, le rendement quantique est estimé à 10^{-10} [106], le rendement quantique étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Les études de la luminescence des métaux nobles massifs n'ont jamais montré de luminescence de forte intensité.

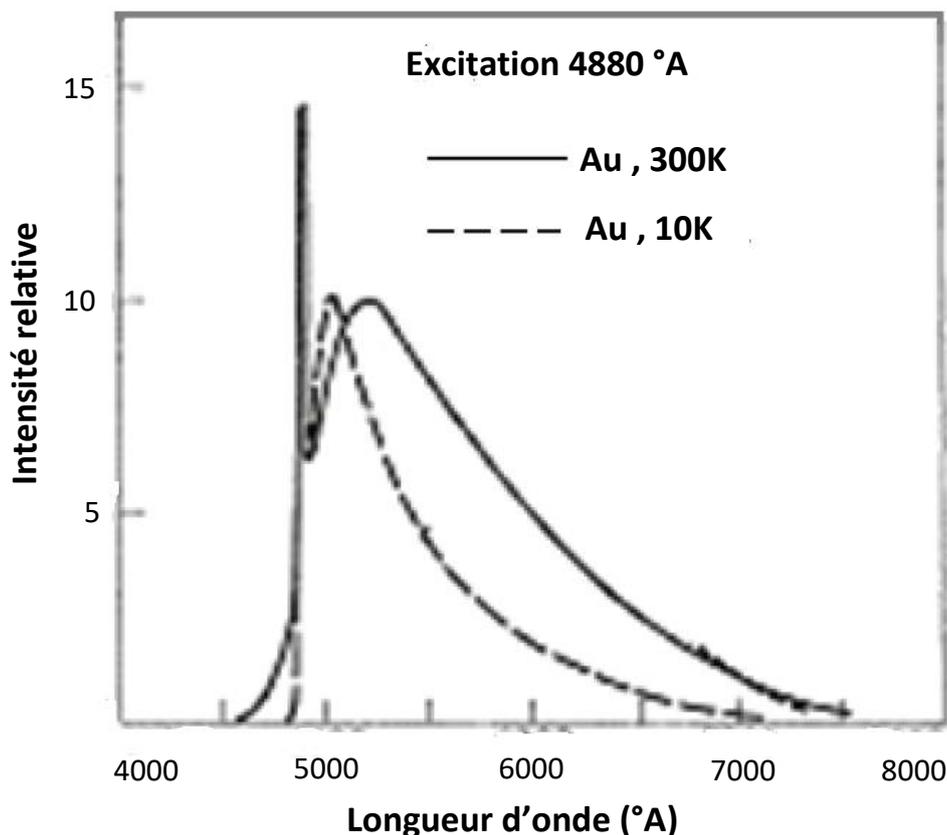


Figure II-18 : Spectre de luminescence de l'or massif à 10K et à 300k en réponse à une excitation à 480 nm. [106]

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matrices diélectriques et l'intérêt du nitrure de silicium « SiN ». Les matériaux nobles ont un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque où on a remarqué l'effet de la taille et les propriétés optiques de ces nanoparticules. L'effet plasmonique est un phénomène dû à l'intégration des nanoparticules métalliques dans des structures optoélectronique (cellules solaires).

L'absorption et la diffusion des nanoparticules métalliques est un phénomène qui a attiré l'attention des chercheurs depuis toujours. La luminescence de ces nanoparticules nous permet d'exploiter leurs propriétés optoélectroniques.

Dans le prochain chapitre, nous présentons les propriétés optiques linéaire et non-linéaire des nanoparticules métalliques avec les théories qui expliquent leurs propriétés et leurs effet sur les dispositifs optoélectronique qui sera l'objectif de ce travail.

Chapitre III

Propriétés optiques & électriques des nanoparticules métalliques

Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies sont des développements révolutionnaires récents de la science et de la technologie qui évoluent à un rythme très rapide. Elles sont apparues comme nécessaires en raison du besoin de fabriquer des matériaux avec des propriétés nouvelles et améliorées susceptibles d'affecter pratiquement tous les secteurs scientifiques : physique, chimie, biologie, santé et autres champs interdisciplinaires de l'ingénierie, à l'interface entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée. Dans la terminologie actuelle, les particules ayant des tailles dans la gamme de 5-100 nm sont usuellement considérées comme étant des nanoparticules ou agrégats. Les nanoparticules constituent donc un ensemble d'atomes de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes. De nombreuses méthodes ont été développées et utilisées pour étudier les propriétés optiques et électriques des nanoparticules métalliques.

Dans ce chapitre, on étudiera les propriétés électriques et optiques des métaux nobles. Nous nous intéresserons, plus particulièrement, à l'étude des phénomènes d'interaction entre la lumière et les nanoparticules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente.

I Propriétés optique linéaires des nanoparticules métalliques

Les solutions aqueuses de nanoparticules de métaux nobles, à savoir, le cuivre, l'argent et l'or, prennent des caractéristiques optiques différentes sous irradiation lumineuse. Ce phénomène a suscité l'attention des chercheurs depuis longtemps.

Ces couleurs intéressantes observées dans des solutions d'or ont mené à une étude détaillée de leurs propriétés optiques, dans un effort de corréler leur comportement dans différentes conditions micro environnementales. La recherche systématique physique sur des nanoparticules d'or a cependant débuté avec Michael Faraday : c'est la première synthèse chimique contrôlée de nanoparticules [107]. Un échantillon d'or colloïdal préparé par Michael Faraday est toujours exposé à l'Institut Royal à Londres. Cet échantillon possède une couleur rouge rubis typique. Il a étudié les propriétés optiques des couches minces obtenues à partir des solutions colloïdales sèches. Il a notamment observé des changements de couleur réversibles (de bleuâtre pourpre au vert) des films en exerçant une compression mécanique. Le terme « colloïde » (du français colle) a été inventé sous peu par la suite par Graham, en 1861. Bien que les contributions les plus connues de Faraday aient été dans l'électromagnétisme, il a, par ces travaux, posé le problème des propriétés optiques de petites particules de taille nanométrique. Cette référence est ainsi un exposé détaillé des expériences réalisées sur des films minces de métal, sous forme d'aérosols, d'hydrosols et de gels principalement constitués d'or ou d'argent, de platine, de cuivre, d'étain, de fer, de zinc, de

palladium, d'aluminium, de rhodium, d'iridium, de mercure ou d'arsenic. Le but de Faraday, en explorant les propriétés optiques de ces solutions colloïdales, fut d'explorer l'interaction entre la lumière et la matière. Pour expliquer ses résultats, Faraday suppose que la solution colloïdale est formée de petites particules dont la taille est petite comparée à la longueur d'onde de la lumière incidente. Cette idée lui est apparue car les échantillons préparés contenaient des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde et parce que les phénomènes connus semblaient tous indiquer que seule une variation de taille de ces particules provoquait le changement de leur couleur. En début des travaux de Faraday, la morphologie des particules joue un grand rôle dans la couleur observée. C'est finalement en 1908 que Gustav Mie réussit correctement à rendre compte de la couleur rouge des nanoparticules d'or en solution [71] en résolvant les équations de Maxwell. Il faut toutefois rappeler que Lord Rayleigh avait résolu auparavant le problème pour une sphère excessivement plus petite que la longueur d'onde de la lumière. Mie a ainsi proposé une solution au problème pour une sphère de taille quelconque [108].

L'or massif a une couleur jaune familière associée au spectre visible de réflexion de la lumière. Lorsqu'on divise l'or massif en petites particules nanométriques, le rapport du rayon à la longueur d'onde augmente considérablement. Quand ces particules deviennent plus petites que la longueur d'onde, l'approximation de Rayleigh est utilisée. C'est l'approximation quasi statique sans aucun effet retardé. Le modèle mathématique dans ce cas devient simple. Cependant, Mie a démontré que l'excitation collective des électrons de conduction, appelée Plasmon est présente même lorsque le rayon n'est plus négligeable comparé à la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, les effets retardés doivent être inclus pour obtenir un résultat correct. Quand les particules d'or sont assez petites, leur couleur devient rouge rubis, en raison de leur absorption forte de la lumière verte à environ 520 nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de résonance de l'excitation de plasmon dans une telle particule, appelée encore résonance de plasmon de surface RPS (Surface Plasmon Resonance SPR). En fait beaucoup d'autres métaux exhibent cette résonance spectrale assez bien localisée. En général, la fréquence de résonance ne se situe pas dans la gamme visible du spectre mais plutôt dans le domaine ultraviolet proche, dans un domaine où les transitions entre bandes de valence et bandes de conduction sont aussi présentes.

Cette bande d'extinction trouve son origine physique dans l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction induite par un champ électromagnétique incident. Dans un film métallique mince, le champ électromagnétique incident excite une onde de surface pouvant se propager le long de l'interface entre le film métallique conducteur et le milieu

adjacent diélectrique [109]. Cette onde de surface s'atténue exponentiellement dans le volume du métal sur une profondeur de l'ordre du nanomètre. Quand les dimensions du matériau métallique conducteur sont réduites à des tailles nanométriques, l'excitation ne peut se propager et on considère le plasmon de surface comme localisé. Les effets de frontières extérieures (surface, interfaces et donc milieux adjacents) deviennent très importants. Pour cette raison, les propriétés optiques de petites nanoparticules métalliques sont fortement affectées par les propriétés de surface des nanoparticules. Pour beaucoup de métaux comme Pb, In, Hg, Sn, et Cd, la fréquence de plasmon se situe dans la partie UV du spectre et leurs nanoparticules correspondantes ne manifestent pas les effets de couleurs prononcés comme pour l'or ou l'argent. Ces nanoparticules s'oxydent aussi rapidement rendant les expériences de plasmon de surface en milieu ambiant difficile. Il faut le plus souvent dans ce cas aller vers des conditions d'environnement sous vide. Par contre, les métaux nobles sont des candidats très particuliers combinant plusieurs propriétés. D'abord, ils sont des métaux précieux depuis les origines historiques en raison de leur très grande stabilité en regard de l'oxydation. Comme à l'état massif, ils forment également des nanoparticules très stables chimiquement à l'air libre. En second lieu, les transitions inter-bandes de type nd vers ns-np se situent dans la partie visible du spectre. Troisièmement, à la fréquence de résonance de plasmon de surface, la partie imaginaire de la constante diélectrique métallique, associée à celle des nanoparticules métalliques en l'absence d'effets quantiques, est relativement petite permettant ainsi des exaltations importantes du champ proche. L'excitation des résonances de plasmon de surface est donc très intéressante. Les expériences sont donc généralement effectuées pour des nanoparticules de cuivre, d'argent ou d'or ou une combinaison de ces métaux. La fréquence de la résonance de plasmon de surface dépend alors fortement de la taille, la forme, des interactions inter-particulaires, des propriétés diélectriques et de l'environnement local des nanoparticules [110]. La fréquence de plasma pour un système d'électrons de condition est déterminée par quatre facteurs : la densité et la masse effective des électrons, la forme et la taille de la distribution de charge. Dans le vide, la fréquence de résonance est directement liée à cette fréquence de plasma tenant compte de la forme sphérique des particules. Toutefois, les études portant sur les propriétés optiques d'un système de nanoparticules métalliques nécessitent aussi de prendre en considération les paramètres suivants : la présence d'un substrat ou d'une couche stabilisante formée de ligands chimiques et les interactions électromagnétiques entre les particules. Aux fractions volumiques suffisamment faibles, inférieures à quelques pourcents, elles sont généralement assez faibles pour influencer les propriétés optiques des particules. Ce n'est plus le cas aux fractions volumiques plus importantes [111].

Au cours des trois dernières décennies, les propriétés optiques des petites nanoparticules métalliques ont fait l'objet d'un grand nombre d'études en fonction de leur taille en combinaison avec des simulations. Les méthodes de préparation ont été aussi très largement étudiées. Ces propriétés sont, en particulier, critiques pour le développement technologique des matériaux et des dispositifs dans le domaine nanométrique, avec un grand intérêt pour l'électronique et les systèmes optiques intégrés [112]. Le confinement et la quantification des états d'énergie des électrons de conduction dans un petit volume modifient, considérablement, les propriétés optiques et électroniques des matériaux nanostructurés [113]. Quand les dimensions des nanoparticules deviennent plus petites que la longueur d'onde de la lumière excitatrice, l'excitation locale de résonances de palsmons de surface conduit à des champs électromagnétiques exaltés dans ces régions, propriétés largement employées dans une large gamme d'application tel que le transport optique d'énergie [114]. Par ailleurs, le champ électromagnétique présent entre deux particules métalliques couplées est très largement exalté lors d'une excitation à la résonance de ce système, pour des conditions expérimentales optimales, ce qui confère à ce système un intérêt particulier pour des dispositifs intégrés [115].

Les propriétés intrinsèques des nanoparticules métalliques, principalement régies par leur taille, forme, composition, morphologie ou environnement peuvent être modifiées par une action sur n'importe lequel de ces paramètres afin d'obtenir les propriétés désirées. Ainsi, en laissant ces particules coalescer de manière contrôlée, leur couleur peut varier du rose au bleu en passant par le violet [116]. Les nanoparticules en coalesçant, voient, en effet, leurs propriétés changer en raison des interactions électromagnétiques induites par la proximité. Cette évolution de leur spectre d'absorption durant l'agrégation vers la couleur bleue est provoquée par l'augmentation de l'absorption dans le domaine des grandes longueurs d'onde du spectre visible. La taille des agrégats de nanoparticules fait d'eux des candidats idéaux pour la nanotechnologie des surfaces et la fabrication des nanostructures fonctionnelles [117]. De plus, des effets optiques non linéaires sont observés dans ces nanoparticules d'or et leurs agrégats (assemblées). Ils peuvent trouver des applications en optoélectronique par exemple.

Plusieurs techniques ont été développées pour contrôler l'assemblage des nanoparticules en agrégats [118]. En principe, les dimensions des nanoparticules, la distance entre elles et la stœchiométrie des différents constituants des nanostructures peuvent être individuellement contrôlées pour produire les solides macroscopiques organisés en films minces et denses de nanoparticules. La synthèse de tels assemblages à partir de petites nanoparticules ainsi que le contrôle de leurs caractéristiques physiques constituent cependant un grand défi. Lorsque les distances entre les nanoparticules métalliques sont petites devant leur taille et la longueur

d'onde incidente, les interactions entre elles deviennent très importantes et la théorie de Mie développée pour une nanoparticule isolée ou un ensemble de nanoparticules non interagissantes ne permet plus d'expliquer correctement le spectre d'absorption optique mesuré. Des théories dites des milieux effectifs, développées initialement par Maxwell Garnett en 1904, ont été appliquées avec succès à ce problème et ont permis d'expliquer le comportement optique des assemblées de nanoparticules métalliques, toutefois pour des fractions volumiques faibles [119]. Les agrégats enrobés dans des matrices diélectriques ont ainsi des propriétés optiques correctement appréhendées par cette méthode [120]. Ces propriétés, en particulier l'exaltation des champs électriques locaux, permettent aussi des applications telle que la détection simple de molécules en utilisant la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) [121] ou la synthèse de matériaux composites exhibant une réponse optique non linéaire significative [122]. En plus du transfert d'énergie résonnant entre les nanoparticules métalliques interagissantes, un transport d'énergie électromagnétique au-dessous de la lumière de diffraction semble aussi possible [123]. L'assemblage des nanoparticules dans des structures denses. Les interactions particule-particule en fraction volumique élevée constituent par contre un challenge difficile [124]. Actuellement, beaucoup de travaux sont ainsi mis en œuvre afin d'exploiter les propriétés uniques de tels matériaux, notamment pour des applications dans la circuiterie optoélectronique et photovoltaïque [125].

I.1 Polarisation de la matière

En optique, la polarisation joue un rôle fondamental, car elle constitue la réponse d'un milieu à un champ électromagnétique exciteur. Nous savons que les ondes électromagnétiques sont composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique de polarisations transverses. En se plaçant à l'échelle atomique, un champ électrique extérieur déforme le nuage électronique. Les barycentres des charges de signes opposés sont déplacés, un moment dipolaire est donc induit par le champ extérieur. Le déplacement des deux barycentres est proportionnel aux puissances multiples du champ électrique exciteur [76].

La polarisation macroscopique est la moyenne vectorielle de tous les moments dipolaires contenus dans un volume V :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{P}_i \quad (\text{III.1})$$

La polarisation macroscopique résulte donc d'une moyenne spatiale des moments dipolaires. Lorsqu'on utilise des ondes optiques pour l'étude des matériaux, on induit donc une polarisation dans ces derniers. En d'autres termes, la lumière va transmettre son énergie sous forme de photons (ou quanta d'énergie) aux atomes constitutifs et donc elle modifie leurs propriétés électroniques.

En présence d'un champ électrique statique, les charges liées ont uniquement un mouvement transitoire et s'éloignent légèrement de leur position d'équilibre. Sur l'action d'un champ électrique provenant d'une onde lumineuse harmonique de fréquence ω , les charges vont alors se comporter comme des dipôles oscillants [76].

Pour des champs électriques de très faibles intensités, on peut supposer que la polarisation induite $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ dépend de façon linéaire du champ électrique appliqué $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Dans le cas général, la polarisation $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, réponse du milieu au champ excitateur $\vec{E}(\vec{r}, t)$, n'est ni instantanée, ni locale. La polarisation $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ dépend non seulement de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ mais aussi des valeurs prises par le champ \vec{E} en des points de différentes coordonnées spatiales \vec{r}' voisines et des instants différents t' tel que $t' < t$ pour des raisons de causalité. La réponse étant linéaire, cela signifie que $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$ est une combinaison linéaire des $\{\vec{E}(\vec{r}', t')\}$ pour toutes les valeurs de \vec{r}' et t' :

$$\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \overleftrightarrow{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (\text{III.2})$$

Ou en termes de composantes cartésiennes, en utilisant la conversion d'Einstein :

$$P_i^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' R_{ij}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') E_j(\vec{r}', t') \quad (\text{III.3})$$

Ou $\overleftrightarrow{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t')$ est, par définition, la fonction réponse du milieu. C'est un tenseur symétrique de rang 2. On l'appelle aussi tenseur diélectrique de la réponse linéaire.

L'équation (III.2) est l'expression la plus générale possible avec la seule hypothèse de linéarité et d'homogénéité. Nous pouvons aussi effectuer l'hypothèse d'invariance par translation dans le temps et dans l'espace. Le principe d'invariance temporelle signifie que la réponse d'un matériau à un champ électrique est la même à un instant donné t ou après un intervalle de temps T (à un instant $t + T$). Le principe d'invariance spatiale signifie que la réponse du matériau à un champ électrique est la même en un point donné \vec{r} ou a une distance L' de ce point. En d'autres termes ces deux principes signifient que, quelque soient T et L' , si le champ $\vec{E}(\vec{r}', t')$ induit une polarisation $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, alors le champ $\vec{E}(\vec{r} - \vec{L}', t - T)$ induit une polarisation $\overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}', t - T)$, c'est-à-dire, la même polarisation mais décalée dans le temps et l'espace [76] :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}', t - T) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \overleftrightarrow{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') : \vec{E}(\vec{r} - \vec{L}', t - T) \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \overleftrightarrow{R}^{(1)}(\vec{r}' + \vec{L}', \vec{r}, t' + T, t) : \vec{E}(\vec{r}', t') \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

Mais on peut aussi calculer la valeur de $\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}, t - T)$, en remplaçant t par $t - T$ et \vec{r} par $\vec{r} - \vec{L}$ dans l'équation (III.2) :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r} - \vec{L}, t - T) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r} - \vec{L}, t - T, t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (\text{III.5})$$

Les équations (III.4) et (III.5) étant vérifiées quelque soient les fonctions $\vec{E}(\vec{r}', t')$, on déduit immédiatement la relation $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}' + \vec{L}, \vec{r}, t' + T, t) = \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r} - \vec{L}, t - T, t')$ ou encore par simple changement de variable $\vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') = \vec{R}^{(1)}(\vec{r}' + \vec{L}, \vec{r} + \vec{L}, t + T, t' + T)$. Enfin, en choisissant $T = -t'$ et $\vec{L} = -\vec{r}$, on a :

$$\vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \vec{r}, t, t') = \vec{R}^{(1)}(\vec{r}' - \vec{r}, t - t') \quad (\text{III.6})$$

La fonction réponse ne dépend donc que de l'intervalle de temps et de l'espace entre l'excitation (\vec{r}', t') et la mesure (\vec{r}, t) . La polarisation s'exprime alors comme un produit de convolution entre la fonction réponse et le champ électrique :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \vec{R}^{(1)}(\vec{r}' - \vec{r}, t - t') : \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (\text{III.7})$$

On termine en invoquant le principe de causalité : celui-ci implique que la polarisation en un instant t ne dépend que du champ électrique à des instants précédents. La fonction réponse est donc strictement nulle quand son argument $(t - t')$ est négatif. En posant $\tau = t - t'$, l'équation (III.7) devient donc :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \vec{R}^{(1)}(\vec{r}' - \vec{r}, \tau) : \vec{E}(\vec{r}', t - \tau) \\ &= \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \vec{R}^{(1)}(\vec{r}', \tau) : \vec{E}(\vec{r} - \vec{r}', t - \tau) \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

La convolution dans le temps tient compte du fait que la réponse d'un milieu à un champ électrique exciteur n'est, généralement, pas instantanée et subsistera un certain intervalle de temps après cette excitation. Du fait que le temps est unidirectionnel, la causalité existe dans les processus physiques. Une excitation peut avoir des effets sur les propriétés d'un milieu après son application mais jamais avant. Par conséquent, la borne supérieure dans l'intégrale (III.8) par rapport au temps est τ et non pas l'infini. Par contre, la convolution dans l'espace prend en compte la non localité spatiale de la réponse du milieu. L'application de l'excitation en un certain point \vec{r}' . Par exemple, les propriétés des semi-conducteurs en un point donné peuvent être affectées par l'application d'une excitation optique ou électrique en un autre point via la diffusion des porteurs de charges. Du fait que l'espace n'est pas unidirectionnel, il n'existe pas de causalité spatiale. L'intégrale par rapport à la position, dans le produit de convolution (III.8), s'effectue donc sur tout l'espace. La non-instantanéité temporelle de la réponse optique d'un milieu entraîne la dispersion en fréquence

de ses propriétés optiques. Par contre, la non-localité spatiale entraîne une dispersion en vecteur d'onde de ses propriétés [76].

L'expression de la polarisation (équation III.8) faisant intervenir un produit de convolution, il est naturel de passer dans l'espace de Fourier (ω, \vec{k}) . Cette démarche constitue une alternative à la description spatio-temporelle (\vec{r}, t) et qui est généralement, la plus utilisée et la mieux adaptée.

Le champ électrique s'écrit alors sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t] \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Avec : } E(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dr' \int_{-\infty}^{+\infty} dt \vec{E}(\vec{r}', t) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r}' - \omega t)] \quad (\text{III.10})$$

Signalons que le vecteur $\vec{E}(\vec{r}', t)$ est une quantité, mais le vecteur $E(\vec{k}, \omega)$, fonction du vecteur d'onde complexe \vec{k} et la fréquence angulaire ω , est une quantité complexe.

De la même manière que le champ $\vec{E}(\vec{r}, t)$ s'exprime en fonction de $E(\vec{k}, \omega)$, la polarisation peut s'écrire aussi en fonction de sa transformée de Fourier de la manière suivante :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{P}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (\text{III.11})$$

L'expression de $\vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega)$ en fonction de la transformée de Fourier du champ et de la susceptibilité linéaire :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\vec{k}, \omega) : \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.12})$$

En terme de composantes cartésiennes et en utilisant la notion d'Einstein, la polarisation s'écrit sous la forme suivante :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi_y^{(1)}(\vec{k}, \omega) E_j(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III.13})$$

Généralement, la non localité spatiale est négligée et on admet que la polarisation en un point ne dépend que du champ en ce point. Ainsi, la réponse non linéaire n'a pas de valeur appréciable que dans l'entourage immédiat de \vec{r} ($\vec{r}' = \vec{r}$). Si l'on tient compte de cette approximation, la polarisation linéaire donnée par l'équation (III.12), s'écrit :

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\vec{r}, \omega) : \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (\text{III.14})$$

I.2 Equation de Maxwell

Le champ électromagnétique dans l'espace est décrit par les vecteurs champs électriques et champs magnétiques. Pour tenir compte de l'interaction avec la matière, il convient d'introduire un second couple de vecteur (déplacement électrique et induction magnétique respectivement). Ces quatre vecteurs sont reliés par les équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{III.15-a})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.15-b})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \quad (\text{III.15-c})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.15-d})$$

Où la densité de courant électrique $\vec{J}(\vec{r}, t)$ et la densité de charges électriques libres $\rho(\vec{r}, t)$ jouent le rôle de source du champ électromagnétique. Les densités de charges et de courant sont reliées par l'équation de continuité [76]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.16})$$

Qui traduit la conservation de la charge électrique totale. Aux équations de Maxwell s'ajoutent les relations constitutives qui caractérisent les propriétés électromagnétiques de la matière par l'intermédiaire de la permittivité diélectrique $\varepsilon(\vec{r}, t)$ et la perméabilité magnétique $\mu(\vec{r}, t)$:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.17})$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu(\vec{r}, t) \vec{H}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{M}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.18})$$

Où $\vec{P}(\vec{r}, t)$ est le vecteur polarisation, $\vec{M}(\vec{r}, t)$ le vecteur aimantation, ε_0 et μ_0 sont la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide respectivement.

Les équations (III.17) et (III.18) sont écrites dans la cadre de l'approximation dipolaire électrique. Ce qui signifie que le développement mathématique de la polarisation en termes multipolaires (dipolaire électrique, magnétique, quadripolaire électrique,) se limitera uniquement aux moments dipolaires induits par le champ électrique exciteur dans le système étudié [76].

Le plus souvent, et c'est notre cas, on s'intéresse aux matériaux non magnétiques ($\vec{M}(\vec{r}, t) = \vec{0}$ et $\mu = \mu_0$). De plus, dans le domaine des fréquences optiques, la magnétisation est bien souvent faible devant la polarisation et sera donc négligée. Par conséquent, on a dans notre cas :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (\text{III.19})$$

Les propriétés optiques du milieu seront donc complètement déterminées par la relation entre $\vec{P}(\vec{r}, t)$ et $\vec{E}(\vec{r}, t)$, par conséquent, les équations de Maxwell se réduisent à :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{III.20-a})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{III.20-b})$$

$$\vec{\nabla} \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.20-c})$$

$$\vec{\nabla} B(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.20-d})$$

En prenant le rotationnel de l'équation (III.20-a) et remplaçant ($\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t)$) Par sa valeur donnée par l'équation (III.20-b), on obtient :

$$-\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}, t)) = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{III.21})$$

Et en remplaçant $\vec{D}(\vec{r}, t)$ par sa valeur donnée dans l'équation (III.17), l'équation (III.21) devient :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}, t)) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{III.22})$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide. L'équation (III.22) décrit l'évolution spatio-temporelle du champ électrique d'une onde optique. C'est une équation inhomogène (avec second membre), où son membre de droite peut être interprété comme un terme source pour l'onde optique. La variation temporelle de la polarisation dans un milieu entraîne l'évolution du champ optique. Cette équation d'onde peut prendre différentes formes selon les caractéristiques du milieu et du champ optique incident [76].

En optique linéaire des milieux homogènes, le terme $\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}, t))$ est nul, car dans ce cas l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \vec{D}(\vec{r}, t) = 0$ implique que $\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}, t) = 0$. C'est le cas aussi si le champ électrique est une onde plane infinie et transverse. Sous ces conditions, l'équation (III.22) s'écrit alors :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{III.23})$$

Cette expression est l'équation des ondes linéaire la plus générale, écrite dans le domaine spatio-temporel. Pour une réponse locale dans l'espace, en utilisant les transformées de Fourier temporelles du champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et de la polarisation linéaire $\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)$, facilement déductibles des équations (III.9) et (III.11) respectivement, on obtient son équivalent dans le domaine de Fourier [76] :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{\omega^2}{c^2} [\vec{E}(\vec{r}, \omega) + \frac{\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t)}{\epsilon_0}] = \vec{0} \quad (\text{III.24})$$

Qui nous ramène à l'équation appelée « équation vectorielle de Helmholtz » :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{III.25})$$

Où k le module du vecteur d'onde donné par la relation de dispersion :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\vec{r}, \omega) \quad (\text{III.26})$$

On obtient évidemment une équation similaire pour le champ magnétique $\vec{H}(\vec{r}, t)$:

$$\nabla^2 \vec{H}(\vec{r}') + k^2 \vec{H}(\vec{r}') = 0 \quad (\text{III.27})$$

À partir d'une fonction scalaire $\psi(\vec{r})$ qui satisfait l'équation de Helmholtz scalaire :

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}') + k^2 \psi(\vec{r}') = 0 \quad (\text{III.28})$$

I.3 Extinction, diffusion et absorption

Plusieurs quantités sont nécessaires pour décrire l'interaction d'une particule de taille et de forme quelconques avec une onde incidente. Pour des champs incidents ayant une dépendance temporelle harmonique, les champs $\{\vec{E}(\vec{r}), \vec{H}(\vec{r})\}$ solutions des équations de Maxwell correspondent à la superposition des champs incidents $\{\vec{E}_i(\vec{r}), \vec{H}_i(\vec{r})\}$ et sont diffusés par la particule $\{\vec{E}_d(\vec{r}), \vec{H}_d(\vec{r})\}$ [76]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_i(\vec{r}) + \vec{E}_d(\vec{r}) \quad (\text{III.29})$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}_i(\vec{r}) + \vec{H}_d(\vec{r}) \quad (\text{III.30})$$

Si nous construisons une sphère de rayon R très grand et centrée sur la particule, l'énergie qui traverse la sphère par unité de temps s'exprime par :

$$W_a = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}) dt \quad (\text{III.31})$$

Où $\vec{S}(\vec{r})$ est la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$\vec{S}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \mathcal{R}[\vec{E}(\vec{r}) \times \vec{H}(\vec{r})] \quad (\text{III.32})$$

Le théorème de la divergence nous permet d'exprimer W_a comme une intégrale sur la surface s délimitant le volume V de la sphère :

$$W_a = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{S}(\vec{r}) \vec{n} d\Omega_n = \frac{R^2}{2} \mathcal{R}[\vec{E}(\vec{r}) \times \vec{H}(\vec{r})] \vec{n} d\Omega_n \quad (\text{III.33})$$

Où \vec{n} est un vecteur unité normal à l'élément d'aire $r^2 d\Omega_n$ ($d\Omega_n$) : élément d'angle solide dans la direction \vec{n}). Le vecteur de Poynting s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes :

$$\vec{S}(\vec{r}) = \vec{S}_i(\vec{r}) + \vec{S}_d(\vec{r}) + \vec{S}_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{III.34})$$

Où :

$$\vec{S}_i(\vec{r}) = \frac{1}{2} \mathcal{R}[\vec{E}_i(\vec{r}) \times \vec{H}_i(\vec{r})] \quad (\text{III.35})$$

$$\vec{S}_d(\vec{r}) = \frac{1}{2} \mathcal{R}[\vec{E}_d(\vec{r}) \times \vec{H}_d(\vec{r})] \quad (\text{III.36})$$

$$\vec{S}_{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \mathcal{R}[\vec{E}_i(\vec{r}) \times \vec{H}_d(\vec{r}) + \vec{E}_d(\vec{r}) \times \vec{H}_i(\vec{r})] \quad (\text{III.37})$$

Dans ces relations, $\vec{S}_i(\vec{r})$ est le vecteur de Poynting associé à l'onde incidente, $\vec{S}_d(\vec{r})$ est le vecteur de Poynting des champs diffusés par la particule et le vecteur de Poynting

$\vec{S}_{ext}(\vec{r})$ est dû à l'interaction entre les champs incidents et diffusés [126]. La conservation d'énergie (III.34) permet d'écrire W_a sous la forme d'une somme [76] :

$$W_a = W_i - W_d + W_{ext} \quad (\text{III.38})$$

Avec :

$$W_i = -\frac{R^2}{2} \mathcal{R} \int_S \vec{S}_i(\vec{r}) \vec{n} d\Omega_n \quad (\text{III.39})$$

$$W_d = \frac{R^2}{2} \mathcal{R} \int_S \vec{S}_d(\vec{r}) \vec{n} d\Omega_n \quad (\text{III.40})$$

$$W_{ext} = -\frac{R^2}{2} \mathcal{R} \int_S \vec{S}_{ext}(\vec{r}) \vec{n} d\Omega_n \quad (\text{III.41})$$

Si le milieu entourant la particule n'est pas absorbant, $\vec{S}_i(\vec{r})$ est indépendant de la position ($\vec{S}_i(\vec{r}) = \vec{S}$) et l'intégrale (III-35) s'annule ($W_i = 0$) W_{ext} correspond alors à la somme de l'énergie absorbée W_a et de l'énergie diffusée W_d par unité de temps. L'extinction correspond donc à l'effet combiné de la diffusion et de l'absorption [76] :

$$W_{ext} := W_a + W_d \quad (\text{III.42})$$

Remarquons que si la particule n'est pas absorbante ($W_a = 0$), l'extinction correspond alors à la diffusion :

$$W_{ext} = W_d \quad (\text{III.43})$$

Les sections efficaces de diffusion C_d , d'absorption C_a et d'extinction C_{ext} sont définies comme étant les énergies absorbées W_a , diffusée W_d et d'extinction W_{ext} par unité de temps rapportées à l'intensité de l'onde incidente I_0 , respectivement. Les sections efficaces ont donc pour dimension celle d'une aire et ont pour expression [76] :

$$C_d = \frac{W_d}{I_0} \quad (\text{III.44})$$

$$C_a = \frac{W_a}{I_0} \quad (\text{III.45})$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} \quad (\text{III.46})$$

Il est clair que :

$$C_{ext} = C_a + C_d \quad (\text{III.47})$$

I.4 Théorie de Mie

La solution générale du problème de la diffusion d'une sphère unique d'un matériau arbitraire dans le cadre de l'électrodynamique a été résolue pour la première fois par Mie en 1908 [71]. Il a résolu l'équation de Helmholtz (III.28) en coordonnées sphériques et en utilisant des conditions de frontière appropriées et des développements multipolaires pour les champs électriques et magnétiques. Il a ainsi réussi à obtenir une solution analytique exacte au problème de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques. La

théorie décrit l'extinction (absorption et diffusion) d'une particule sphérique de taille arbitraire. En réalité, il n'y a que 11 géométries pour lesquelles les équations de Maxwell et les conditions aux limites sont séparables et peuvent être résolues analytiquement. Les solutions exactes sont possibles pour un cylindre infini, un ellipsoïde, deux sphères, une sphère et un plan, un parallélépipède, une coquille sphérique, [127]. Cependant, la plupart des préparations colloïdales standards contiennent des particules qui sont approximativement sphériques et la plupart des méthodes optiques de caractérisation sudent un grand nombre de ces particules qui n'interagissent pas entre elles. Ceci justifie le fait qu'elles peuvent être raisonnablement bien modélisées par la méthode de Mie. Un traitement détaillé de cette théorie est donnée par Bohren et Huffmann [126]. Ce traitement est très long, nous ne produirons que les étapes essentielles de ce calcul. Nous considérons la diffusion d'une onde plane incidente $(\vec{E}(\vec{H}))(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{H}_0)(e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega)})$ par une particule sphérique, homogène, isotrope et non magnétique ($\mu_r = 1$), de rayon a et de constante diélectrique ε complexe et dépendante de la fréquence, insérée dans un milieu isotrope et non absorbant de constante diélectrique ε_m réelle et indépendante de la fréquence.

Etudions dans un premier temps, les modes propres d'une sphère diélectrique. La sphère est placée à l'origine d'un système de coordonnées sphériques, $\varepsilon(\vec{r}, \omega)$ représente la constante diélectrique du système considéré [76] :

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \begin{cases} \varepsilon(\omega) & \text{si } r \leq a \\ \varepsilon_m & \text{si } r > a \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

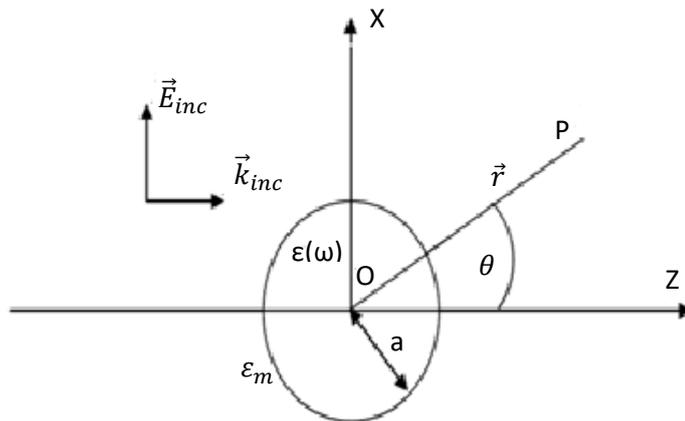


Figure III.1 : Diffusion d'une onde incidente \vec{E}_i par une sphère de rayon a

La solution de l'équation d'onde scalaire (III.28) exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, φ) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{III.49})$$

est bien connue :

$$\psi_l(\vec{r}) = \psi_{onm}(\vec{r}) = P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) [\cos(m\Phi) \delta_{\sigma,e} + \sin(m\Phi) \delta_{\sigma,o}] \quad (\text{III.50})$$

Où l'indice σ renseigne la partie paire e et impaire o de la solution en fonction de ϕ . Les conditions aux limites obligent les champs à être non divergents à l'origine et à l'infini ce qui impose que les $Z_n(kr)$ soient des fonctions de Bessel sphérique $J_n(kr)$ si $r < a$ et des fonctions de Hankel $h_n(kr)$ si $r > a$, les fonctions sont les polynômes de Legendre associés. Les nombres principaux (n) et azimuthal (m) prennent les valeurs suivantes :

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty ; \quad (\text{III.51-a})$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \infty \quad (\text{III.51-b})$$

Le problème de diffusion de Mie diffère de celui des modes propres par la présence d'une onde incidente de fréquence ω / c et d'amplitude E_0 . Afin d'exprimer l'onde incidente et les conditions aux limites dans le même système de coordonnées, il est nécessaire de connaître le développement d'une onde plane en fonction des vecteurs propres. Si l'onde incidente est polarisée dans la direction X et se déplace dans la direction Z , la symétrie simplifie les dernières équations. Il ne reste que la contribution $m = 1$, ce qui donne un développement contenant des fonctions de Bessel sphériques de 1^{ère} espèce pour la partie radiale et des fonctions de Legendre de 1^{ère} espèce pour la partie angulaire (θ) [76] :

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\overrightarrow{M_{onl}^{(1)}}(\vec{r}) - i \overrightarrow{N_{enl}^{(1)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.52})$$

Il en est de même pour le champ magnétique incident :

$$\vec{H}_l = \frac{k}{\omega \mu_0} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\overrightarrow{M_{onl}^{(1)}}(\vec{r}) - i \overrightarrow{N_{enl}^{(1)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.53})$$

Le champ total est formé de la somme des champs incidents et des champs diffusés par la sphère. La solution peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions propres puisqu'elles forment un système complet de fonctions orthogonales. Les propriétés, notamment le comportement singulier ou non à l'origine, des fonctions utilisées nécessitent d'exprimer la solution sous deux formes. Une qui représentera les champs à l'intérieur de la sphère, et l'autre qui décrira les champs à l'extérieur. Ces solutions devront donc respecter les conditions de raccord à l'interface de la sphère. Ces calculs ne présentent pas de difficulté particulière et amènent aux expressions des champs à l'intérieur de la sphère [76] :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} (-i c_n \overrightarrow{N_{enl}^{(1)}}(\vec{r}) + d_n \overrightarrow{M_{onl}^{(1)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.54})$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = -\frac{k}{\omega \mu_0} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i d_n \overrightarrow{N_{enl}^{(1)}}(\vec{r}) + c_n \overrightarrow{M_{onl}^{(1)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.55})$$

Pour les champs diffusés par la sphère, nous trouvons :

$$\vec{E}_d(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \overrightarrow{N_{pln}^{(3)}}(\vec{r}) - b_n \overrightarrow{M_{impln}^{(3)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.56})$$

$$\vec{H}_d(\vec{r}) = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\overrightarrow{ib_n N_{impln}^{(3)}}(\vec{r}) + a_n \overrightarrow{M_{pln}^{(3)}}(\vec{r})) \quad (\text{III.57})$$

Où nous avons posé : $E_n = i^n E_0 \left(\frac{2n+1}{n(n+1)} \right)$

Les indices supérieurs sur les harmoniques sphériques vectorielles (1) et (2) sont utilisés pour indiquer la nature des fonctions en question. Ainsi, l'indice (1) correspond aux fonctions de Bessel et l'indice (3) correspond aux fonctions de Hankel. Les termes a_n et b_n dans les équations (III.56) et (III.57) déterminent les coefficients de diffusion. Ils s'expriment comme suit [76] :

$$a_n = \frac{m_r \psi_n(m_r \chi) \psi_n'(\chi) - \psi_n(\chi) \psi_n'(m_r \chi)}{m_r \psi_n(m_r \chi) \xi_n'(\chi) - \xi_n(\chi) \psi_n'(m_r \chi)} \quad (\text{III.58a})$$

$$b_n = \frac{\psi_n(m_r \chi) \psi_n'(\chi) - m_r \psi_n(\chi) \psi_n'(m_r \chi)}{\psi_n(m_r \chi) \xi_n'(\chi) - m_r \xi_n(\chi) \psi_n'(m_r \chi)} \quad (\text{III.58b})$$

Où λ est la longueur d'onde incidente, le paramètre de taille x est donné par :

$$x = \frac{2\pi a n_m}{\lambda} \quad (\text{III.59})$$

Et les fonctions $\psi_n(\chi) = \chi J_n(\chi)$ et $\xi_n(\chi) = \chi h_n^{(1)}(\chi)$ sont dites fonctions cylindriques de Ricatti-Bessel et $m_r = \frac{n_p}{n_m}$ est l'indice de réfraction relatif complexe, où n_p est l'indice de réfraction complexe de la particule et n_m celui de la matrice. L'indice prime indique une différentiation par rapport aux arguments dans les parenthèses. Dans ces expressions, n est l'indice de sommation des ondes partielles : $n=1$ correspond à l'oscillation dipolaire, tandis que $n=2$ est associé à l'oscillation quadripolaire, et ainsi de suite [76].

Dans le cas de la sphère, les expressions des différents champs conduisent aux expressions suivantes des sections efficaces :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [R_e(a_n + b_n)] \quad (\text{III.60})$$

$$C_d = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{III.61})$$

$$C_a = \sigma_{ext} - \sigma_{ext} \quad (\text{III.62})$$

Il est aussi souvent commode de donner les facteurs (coefficient) d'extinction, d'absorption et de diffusion (grandeurs sans dimension) selon les relations suivantes :

$$Q_d = \frac{C_d}{\pi R_{eff}^2} \quad (\text{III.63-a})$$

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R_{eff}^2} \quad (\text{III.63-b})$$

$$Q_a = \frac{C_a}{\pi R_{eff}^2} \quad (\text{III.63-c})$$

Où R_{eff} est le rayon effectif de la nanoparticule. Dans le cas de la sphère, R_{eff} est le rayon de sphère. Pour un cylindre ou un sphéroïde, il est souvent calculé en utilisant le principe d'égal volume ou bien d'égale surface.

Dans le cas quasi-statique, nous pouvons considérer que le rayon de la sphère est très petit devant la longueur d'onde $x \ll 1$, mais également très petit devant cette même longueur d'onde à l'intérieur de la particule sphérique $|k_m a| \ll 1$. C'est l'approximation dite de Rayleigh. Sous ces conditions, les coefficients a_n et b_n peuvent être développés en puissance de $(k_m a)$ où $k_m = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$

Dans l'approximation $a \ll \lambda$, le terme de diffusion est donc faible ($(a / \lambda)^3 \ll 1$). L'extinction optique pour de petites particules est donc due essentiellement à leur absorption. Lorsque le rayon de la particule augmente, la diffusion devient plus importante et, finalement, domine l'extinction pour les grands rayons. L'approximation quasi-statique, valable pour $a / \lambda \ll 5$, n'est alors plus applicable.

La polarisation α d'une sphère est proportionnelle à son volume et elle est liée à la constante diélectrique grâce à une relation de type Clausius- Mossotti [128] :

$$\alpha = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.64})$$

Où $V_p = (4\pi / 3) a^3$ est le volume de la particule. En remplaçant l'expression (III.46) de la polarisabilité dans les relations (III.43) et (III.44), nous arrivons aux théorèmes optiques pour les particules de dimensions petites devant la longueur d'onde :

$$C_d = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (\text{III.65})$$

$$C_{\text{ext}} = k \text{Im}|\alpha| \quad (\text{III.66})$$

$$C_a = C_{\text{ext}} - C_d \quad (\text{III.67})$$

Bien que ces théorèmes découlent de la théorie de Mie relative à une sphère, ils sont considérés comme des théorèmes valables pour n'importe quelle forme de nanoparticule, à condition que leurs dimensions soient petites par rapport à la longueur d'onde incidente [126].

Toutes ces équations et théorèmes sont la base de notre simulateur numérique DDSCAT qui utilise l'approximation dipolaire discrete (DDA). On présentera ce simulateur dans le prochain chapitre.

II Fonction diélectrique : Métaux nobles

Certains métaux sont appelés métaux à l'électron libres car la plupart de leurs propriétés électroniques et optiques sont dues uniquement aux électrons de conduction. Les exemples de métaux alcalins sont le magnésium et l'aluminium et dans une certaine mesure les métaux nobles. La réponse optique linéaire de ces métaux à l'excitation par une onde

électromagnétique est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Drude [28] et finalement déterminée par la fonction diélectrique. Ainsi pour des métaux à l'électron libre, elle est gouvernée principalement par les transitions dans la bande de conduction (des niveaux occupés aux niveaux vides) dites transitions intrabandes. Tandis que pour les autres métaux, en plus de la contribution intrabande, une contribution substantielle des transitions interbandes (de la bande de valence à la bande de conduction) est à prendre en compte aussi les métaux nobles constitue des métaux monovalents spéciaux, qui montrent les deux types de transition. L'origine probable de ces effets peut être établie en considérant la structure électronique des nanoparticules de métaux nobles. Les atomes des métaux nobles, à savoir, le cuivre, l'argent ou l'or, ont les couches $3d$, $4d$ et $5d$ complètement remplies et un seul électron dans les couches $4s$, $5s$ et $6s$ respectivement. Les transitions intra- bandes se produisent dans la large bande de condition (dérivée principalement des orbitaux atomiques hybrides $6s^1p$ pour l'or par exemple) qui débute à fréquence nulle. La polarisabilité élevée des bandes du cœur $5d^{10}$ (équivalente une constante diélectrique égale approximativement à 10) provoque un deuxième effet : l'amplitude de la RPS est dominée par les transitions inter-bandes et sa position est modifiée fortement par les ions polarisables Au^+ . En fait, l'influence des électrons, qui subissent des transitions inter-bandes, donne une contribution complexe additive.

Pour déterminer la dépendance en taille de la fonction diélectrique des particules métalliques, il faut dans un premier temps décomposer la fonction diélectrique en deux contributions : une contribution inter-bande (IB), expliquant la réponse des électrons $5d$, et une contribution pour les électrons libres (Drude, D) :

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{1IB}(\omega) + \varepsilon_{1D}(\omega) \quad (\text{III.68-a})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2IB} + \varepsilon_{2D} \quad (\text{III.68-b})$$

et

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad (\text{III.69-a})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega_0}{\omega (\omega^2 + \omega_0^2)} \quad (\text{III.69-b})$$

Où ω_p est appelée pulsation du plasmon de volume. C'est la fréquence de l'oscillation plasma des électrons libres exprimée en termes de densité d'électrons libres (N), de la charge d'électron e et de la masse effective (m_{eff}) :

$$\omega_p^2 = \frac{\pi N e^2}{m_{eff}} \quad (\text{III.70})$$

Ce qui correspond à une énergie de 8.89 eV pour l'or. Le terme $\hbar\omega$, habituellement de l'ordre de quelques centaines d'électron volt, représente la fréquence des collisions non élastiques ou taux de collision (défauts, impuretés, couplage électron-phonon) des électrons libres dans le métal. Son inverse est dit temps de relaxation. Ce temps reflète la durée de vie de l'excitation collective et il est inversement proportionnel à la largeur de la bande de résonance.

Pour introduire les effets de taille finie, on suppose à mesure que la taille de la particule diminue, le taux de diffusion à la surface (ω) dépasse considérablement celui du volume (ω_0). Le taux de diffusion de surface est exprimé en termes de vitesse de Fermi (V_F) et du rayon de la particule a [129] :

$$\omega_s = \frac{\beta v_F}{a} \quad (\text{III.71})$$

Cette expression peut être interprétée comme la limitation du libre parcours moyen des électrons libres par les dimensions des particules. Le facteur β est de l'ordre de l'unité, en supposant la diffusion isotrope. Ainsi, tous ces processus de collision (électron-électron, électron-phono, électron-surface, ...) vont limiter la durée de vie du plasmon en contribuant à la dissipation de son énergie, ce qui se traduit par élargissement et un amortissement de la bande de résonance de plasmon avec la diminution de la taille des nanoparticules.

II.1 Déviation de la forme sphérique des nanoparticules

L'oscillation de plasmon de surface dans les nanoparticules métalliques est affectée si les formes des nanoparticules deviennent de la sphéricité [130]. En plus des 11 géométries pour lesquelles l'équation de Helmholtz peut être résolue analytiquement, les propriétés radiatives, dépendantes de la forme, des nanoparticules métalliques peuvent être traitées par les modifications de Gans apportées à la théorie de Mie [109]. Cette théorie est basée sur les théories optiques où les sections efficaces sont déterminées à partir de la polarisabilité de la nanoparticule sphéroïdale. Cette polarisabilité est obtenue dans l'approximation quasi-statique si l'objet présente une symétrie suffisante.

Cette théorie prévoit un décalage de la résonance de plasmon de surface quand la forme des particules dévie de la géométrie sphérique. Dans ce cas, les polarisabilités dipolaires longitudinale et transversale ne produisent plus des résonances équivalentes. Par conséquent, deux résonances de plasmon apparaissent : une résonance de plasmon transversale et une résonance de plasmon longitudinale élargie et décalée vers le rouge. Pour des nanotiges d'or [109], la résonance de plasmon se divise en deux bandes correspondant à l'oscillation des électrons libres tout au long et perpendiculairement au grand axe des tiges. Le mode transversal a une résonance à environ 520 nm qui coïncide avec celle des particules

sphériques alors que la résonance du mode longitudinal est décalée vers le rouge et fortement dépendante du rapport de forme (défini comme rapport de la longueur à la largeur) des nanotiges. Un spectre d'absorption des nanotiges colloïdaux d'or montre clairement la présence de deux maxima d'absorption comme indiqué sur la figure (III.2).

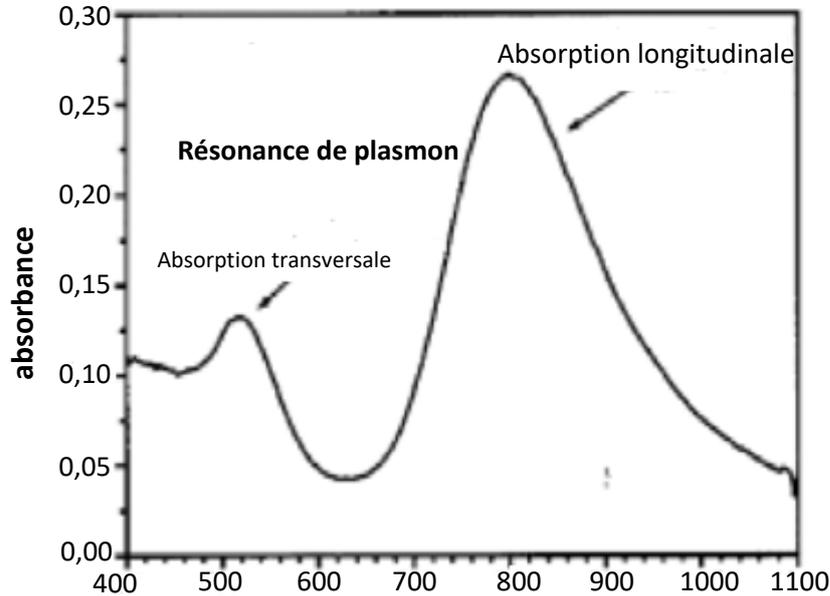


Figure III.2 : Effet de la forme de particules sur un spectre d'absorption des nanotiges d'or [109]

II.2 Propriétés optiques linéaires des nanoparticules métalliques

Dans ce qui a précédé, nous nous sommes intéressés à la réponse optique d'une nanoparticule métallique au sein d'une matrice diélectrique et à l'effet qui résulte de ce confinement, à savoir la résonance de plasmon de surface. Cependant, les échantillons que nous étudions sont constitués de nanoparticules avec des fractions volumiques (dans notre cas, on parlera beaucoup plus de densité) variables. C'est à la réponse optique d'une telle assemblée que nous allons nous intéresser dans cette section [76].

Les nanoparticules métalliques organisées sur des supports présentent des propriétés optiques tout à fait différentes des nanoparticules isolées :

- ✓ La réponse optique est fortement dépendante de la polarisation de la lumière incidente.
- ✓ Dans une assemblée de nanoparticules de forte compacité, le champ électrique ressenti par chaque particule est la somme du champ électrique incident et de tous les champs induits par les nanoparticules voisines.
- ✓ Une nanoparticule présentant un dipôle à proximité d'un substrat, va induire dans celui-ci un dipôle image. Le champ local a alors deux contributions : la première est

dû au dipôle et la seconde à son image. Ces forces images sont également responsables des modifications de la résonance de plasmon de surface.

- ✓ La périodicité de l'arrangement des nanoparticules impose, par sa symétrie, des conditions sur la réponse optique du système.

De nombreux travaux théoriques ont également été développés pour étudier les propriétés optiques des assemblées de nanoparticules [131]. Certes, la théorie de Mie offre une description quantitative de la variation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques sphériques ou cylindriques de longueur infinie avec la taille ou l'environnement. Cependant, ce modèle reste à compléter. Il ne permet de traiter qu'une seule particule isolée ou un ensemble de particules indépendantes du point de vue électromagnétique. Par conséquent, l'exaltation du champ électrique créé autour de la nanoparticule à la résonance de plasmon de surface n'est pas ressentie par les particules voisines.

Nous allons, dans la suite, présenter les deux approches théoriques utilisées pour modéliser la réponse optique linéaire d'une assemblée de nanoparticules métalliques. Une approche couramment employée pour ce type de nanomatériau est basée sur le concept de milieu effectif. Cette théorie est particulièrement bien adaptée à la morphologie des échantillons les moins concentrés, et elle représente l'avantage d'être aisée à mettre en œuvre. En revanche, cette théorie suppose les nanoparticules électro-magnétiquement indépendantes les unes des autres. Pour tenir compte des interactions décrites, une seconde approche est proposée. Elle est aisée sur le modèle du dipôle discret ou des dipôles couplés.

II.3 Influence de la distance inter-particule

Pour de grandes distances inter-particule, les nanoparticules peuvent être considérées d'un point de vue électromagnétique comme indépendantes les unes des autres. En revanche, pour de faibles distances inter-particules les nanoparticules deviennent suffisamment proches pour que les interactions électromagnétiques entre elles prennent de l'importance ; ces interactions sont d'autant plus fortes que ces distances sont plus petites. D'un point de vue classique, la conséquence de ces interactions peut être comprise de la façon suivante. Considérons deux nanoparticules sphériques séparées d'une distance d et appliquons un champ électrique E_0 dans la direction de l'axe formé par les deux nanoparticules. Lorsque la distance d est suffisamment grande, les deux nanoparticules sont indépendantes et le champ électrique appliqué induit une polarisation de surface identique à celle qui serait apparue dans le cas d'une nanoparticule isolée. Le plasmon de surface correspond à l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre du cœur ionique et peut-être modélisé de façon imagée par un ressort de constante de raideur k dont les extrémités sont fixées aux barycentres des charges positives (point noir sur la figure) et négatives (point orange sur la figure) [76].

En revanche, lorsque d diminue, le nuage électronique de la particule du bas commence à être attiré par le cœur ionique positif de la nanoparticule du haut et se déforme donc légèrement, d'où sa forme ellipsoïdale. Cette nouvelle interaction peut être modélisée par un second ressort de constante de raideur k_2' reliant le cœur ionique de la nanoparticule du haut au nuage électronique de celle du bas. La conséquence de ce nouveau couplage est un déplacement du barycentre des charges négatives et un plus faible couplage moyen entre le nuage électronique et le cœur ionique de la nanoparticule du bas ($k_1' < k_1$), cette diminution du couplage étant d'autant plus importante que d est petite ($k_1'' < k_1'$). Or la pulsation d'oscillation d'une masse attachée à un ressort est une fonction croissante de la raideur de ce ressort. Par conséquent, lorsque d diminue (i.e pour une interaction électromagnétique croissante entre les deux nanoparticules), la pulsation du plasmon de surface diminue, ou de façon équivalente la RPS se déplace vers le rouge. En d'autres termes, le champ électromagnétique d'une particule réduit la force de rappel associée au moment dipolaire induit par l'illumination de l'autre particule, ce qui provoque un décalage de la fréquence RPS vers le rouge, une diminution de son intensité et une augmentation de la largeur de sa bande. Il apparaît donc que, selon la distance inter-particule, les interactions électromagnétiques entre les nanoparticules influent plus ou moins sur la réponse optique linéaire du matériau [76].

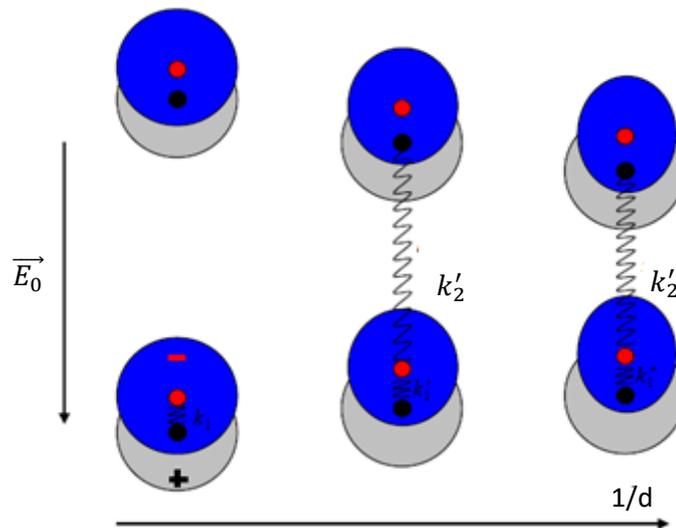


Figure III.3 : Modélisation simplifiée de l'influence de l'interaction électromagnétique entre deux particules soumises à un champ E_0 sur leur résonance de plasmon de surface

Nous avons jusqu'à maintenant considéré uniquement des couches minces nanocomposites dans lesquels la répartition spatiale des nanoparticules est aléatoire. Cependant, de plus en plus d'études portent sur la réponse optique linéaire d'assemblées de nanoparticules (de formes diverses) dont la répartition spatiale est ordonnée [132-134]. Cet

ordre peut être à une dimension, à deux dimensions ou à trois dimensions. Le contrôle de l'organisation spatiale a en effet plusieurs avantages :

- ✓ Les techniques chimiques (l'auto-assemblage) ou physiques (lithographie électronique) utilisées pour réaliser de tels échantillons permettent de maîtriser très précisément la distance entre les particules, la forme de ces particules ainsi que leur distribution en taille. L'avantage de ces techniques est donc d'offrir une connaissance précise des différents paramètres influençant la réponse optique du milieu.
- ✓ L'arrangement périodique des nanoparticules, contrairement à une répartition aléatoire de celles-ci, peut donner lieu à des effets inhérents au contrôle de la phase du champ électrique local.
- ✓ La compréhension de la réponse optique, aussi bien linéaire que non-linéaire, de tels matériaux peut suggérer de nouvelles applications. En effet, le contrôle de l'organisation spatiale et de la forme de particules laisse entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux avec une réponse optique « mieux mesuré ».

Il semble donc intéressant d'étudier la réponse optique de telles assemblées de nanoparticules organisées.

II.4 Théorie des milieux effectifs

La caractérisation d'un milieu non homogène par ces fonctions diélectriques n'est pas si évidente, puisqu'on doit connaître l'arrangement spatial des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande qu'une longueur dite de corrélation l_e caractérisant l'inhomogénéité du milieu, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme un milieu homogène avec une permittivité complexe effective ϵ_{eff} . Dans ces conditions, tout se passe comme si l'onde se propage dans un milieu ne percevant pas les détails du désordre spatial. Ainsi, la permittivité diélectrique effective dépend seulement des propriétés des constituants, de leur fraction volumique f_v et leur taille.

Les lois les plus célèbres sont celles du milieu effectif (acronyme anglais EMT pour effective medium theory), comme sous le nom de la théorie de Maxwell-Garnett (MGT) [135,136], et celle du modèle de l'approximation des milieux effectifs (EMA pour effective medium approximation) [137], comme sous le nom de la théorie de Bruggeman.

Dans la théorie de Maxwell-Garnett, toutes les nanoparticules sont modélisées par des sphères et sont ramenées à une inclusion unique, voir figure (III-4) Cette théorie dérive des résultats de Clausius-Mossotti (équation III-64), et elle est basée sur la polarisation induite par

un champ électrique externe dans les inclusions sphériques isolées, dispersées dans le milieu hôte. La forme célèbre établie par Maxwell-Garnett a pour expression :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f_v \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.72})$$

où ε_m est la permittivité de la matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions de permittivité ε_c et ε_{eff} est la permittivité effective du milieu.

Le domaine d'application de cette théorie est clairement défini à la fois par les hypothèses de base par sa formulation, à savoir que les inclusions sont sans interactions, il s'agit simultanément de faibles volumes d'inclusion et de grandes distances interparticules. L'ensemble des inclusions est considéré comme équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisation est la somme des polarisabilités individuelles [76].

Cette modélisation fait jouer des rôles non symétriques à la matrice et aux inclusions. Pour traiter ce problème, une autre théorie a été proposée par Bruggeman . Dans le modèle de Bruggeman (ou approximation du milieu effectif EMA), les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées immerger dans un milieu effectif de permittivité du mélange ε_{eff} . Elles sont sphériques et sans interaction. Ainsi, ε_{eff} est donnée par la relation :

$$f_v \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} + (1 - f_v) \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} = 0 \quad (\text{III.73})$$

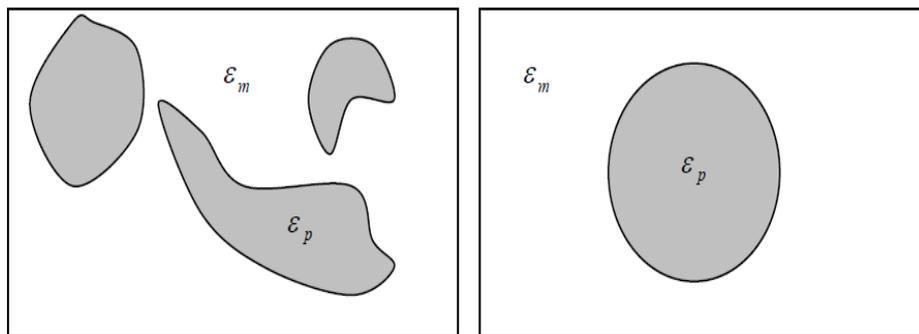


Figure III.4 : Schéma représentatif du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett

Pour les faibles concentrations volumiques, les deux théories MGT et EMA donnent des résultats identiques pour les permittivités diélectriques effectives. Cependant, le modèle EMA assure la validité aux fractions volumiques plus élevées, puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique.

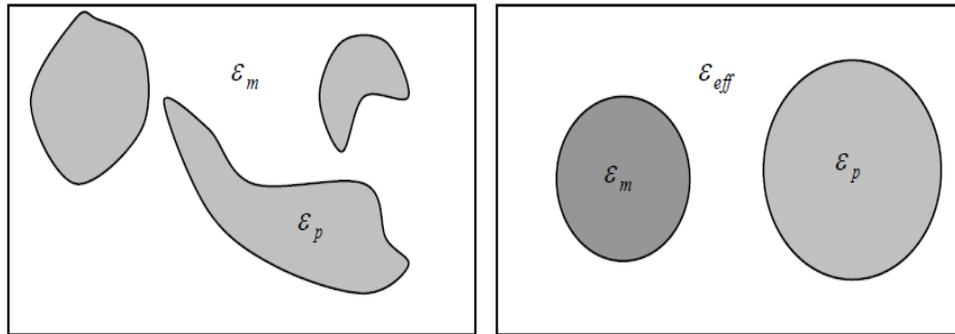


Figure III.5 : Schéma représentatif du milieu par la théorie de Bruggeman

La théorie ci-dessus, basée sur les principes de l'électrostatique, a été modifiée par d'autres auteurs, pour tenir compte de la taille des inclusions et du cas où les fractions de ces dernières sont très élevées. A cet effet, beaucoup de lois, dites lois des mélanges, ont été proposées [138]. Ces relations présentées seront la base de notre simulateur numérique (DDSCAT) qui utilise l'approximation du dipôle discret. Dans notre cas on a pris les nanoparticules d'argent sous forme de sphère.

III Propriétés électroniques des nanoparticules métalliques

Les métaux nobles tels que l'or et l'argent sont constitués d'atomes possédants des structures électroniques semblables avec leurs orbitales d remplies et un électron sur une orbitale « s ». Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin du type cubique à faces centrées (cfc), forment la bande de conduction. Les caractéristiques générales de l'or et l'argent sont rappelés dans le tableau III-1:

Tableau III. 1 : Caractéristiques générales des métaux nobles d'argent et d'or : structure électronique, pas réticulaire a et densité d'électrons de conduction

Métal	Configuration électronique	a (Å)	n_e (10^{22} cm $^{-3}$)
Ag	[Ag] $4d^{10} 5s^1$	4.08	5.86
Au	[Au] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	4.07	5.90

Ces métaux possèdent une structure de bande similaire composée de cinq bandes de valences appelées d et d'une bande s-p à moitié pleine dite de conduction. Celle-ci présente une dispersion quasi-parabolique, les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres. Leur relation de dispersion peut donc s'écrire [139] :

$$E(\vec{K}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \quad (\text{III.74})$$

Pour prendre en compte de la dispersion réelle de l'énergie dans le cristal, la masse de l'électron est remplacée par sa masse effective définie à partir de la courbure de la bande par :

$$m_{eff} = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (\text{III.75})$$

La densité d'états autour de l'énergie E dans la bande de conduction s'écrit :

$$\rho(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{V}{2m} \left(\frac{2m_{eff}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (\text{III.76})$$

L'énergie de Fermi E_f , définie comme la plus grande des énergies des états électroniques occupés aux températures nulles, s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2 m_{eff}} = \frac{\hbar^2}{2 m_{eff}} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (\text{III.77})$$

Où n_e est la densité d'électrons de conduction dans le métal. On définit de même la température de Fermi T_F , qui est la température telle que $K_B T_F = E_F$.

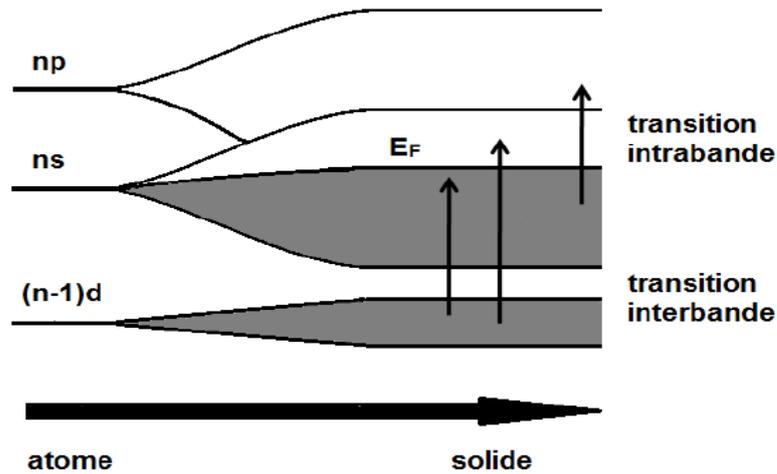


Figure III. 6 : Représentation schématique de la transition de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles.

En première approximation, on peut supposer que la surface de Fermi correspond dans le réseau réciproque à une sphère de rayon $k_F = \sqrt{2mE}/\hbar$. Cette approximation est très bonne en dehors des points L, où la surface de Fermi coïncide avec la surface de Brillouin (figure III.7).

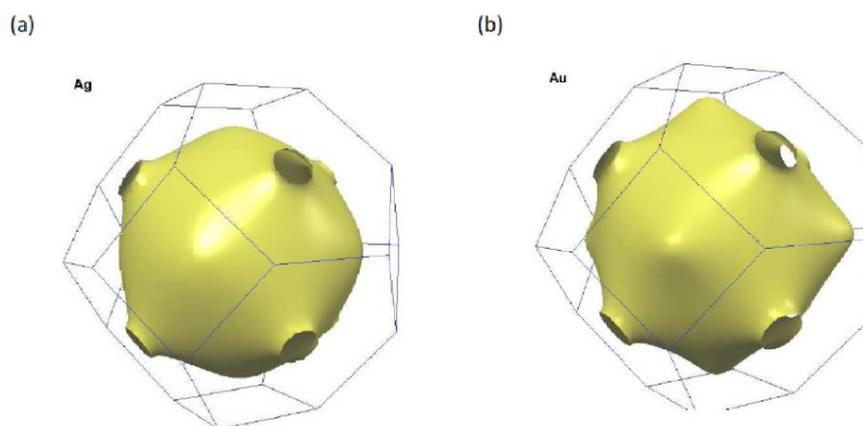


Figure III.7 : Allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin pour l'argent (a) et l'or (b)

Tableau III-2 : Caractérisation électroniques des métaux nobles (or et argent) : rapport entre la masse effective et la masse réelle l'électron, énergie de Fermi E_F , vecteur d'onde de Fermi K_F , et température de Fermi T_F .

Métal	M_{eff}/m	E_f (eV)	K_F (cm^{-1})	T_F (K)
Ag	1	5,49	1,20	63800
Au	1	5,53	1.21	64200

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie à la température T_e est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_T(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T_e} + 1} \quad (\text{III.78})$$

Où l'on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi, ceci étant valable tant que $T_e \ll T_F$.

La structure cristalline des métaux nobles ne contient qu'un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration sont donc tous du type acoustique, c'est à-dire qu'ils ont une fréquence nulle pour un vecteur d'onde q nul. Trois branches existent pour chaque vecteur d'onde : deux branches transverses, notées T_1 et T_2 et une branche longitudinale notée L . toutes les vibrations peuvent être décrites en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin, il y a donc N modes propres de vibration par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal [139].

La relation de dispersion des phonons est difficile à calculer du fait des interactions entre atomes non consécutifs et des non-linéarités dans les potentiels d'interaction liant ces atomes. Trois modèles simplifiés existent pour décrire cette relation de dispersion :

- ✓ Le modèle sinusoïdal qui ne prend en compte que les interactions linéaires entre plusieurs proches voisins, on obtient :

$$\omega(q) = \omega_M \left| \sin \left(\frac{q}{2a} \right) \right| \quad (\text{III-79})$$

Où a est le pas du réseau dans la direction de propagation \vec{q} et ω_M est la fréquence maximale.

- ✓ Le modèle de Debye est une approximation linéaire du modèle précédent pour les faibles vecteurs d'ondes :

$$\omega(q) = v_s q \quad (\text{III-80})$$

Cette relation permet d'obtenir la vitesse du son dans la direction de propagation pour la branche de dispersion considérée.

- ✓ Le modèle d'Einstein correspond à des modes optiques et suppose que tous les phonons ont la même fréquence indépendante de q . appliqué à des modes acoustiques, il donne tout de même de bons résultats et permet de retrouver la loi de Dulong-Petit. A l'équilibre thermique à la température T_L , le nombre d'occupation des phonons est donné par la fonction de Bose-Einstein.

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega(q)/k_B T_L} - 1} \quad (\text{III-81})$$

III.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 [28]. La constante diélectrique ϵ_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. Le taux de collision totale dans le modèle de Drude s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (\text{III.82})$$

Où γ_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 [140], 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 [140-143]. 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 inter-bande, le confinement quantique induit une modification de l'absorption au seuil de transitions inter-bandes ainsi qu'une faible diminution de l'énergie de ce seuil [144], 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.

III.2 Confinement diélectrique : résonance palsmon 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 [71,145]. 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 multi-pôles 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 λ , 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}_{NP} de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et du milieu environnant \vec{P}_0 de constante diélectrique positive réelle ε_m (figure III.8). 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.

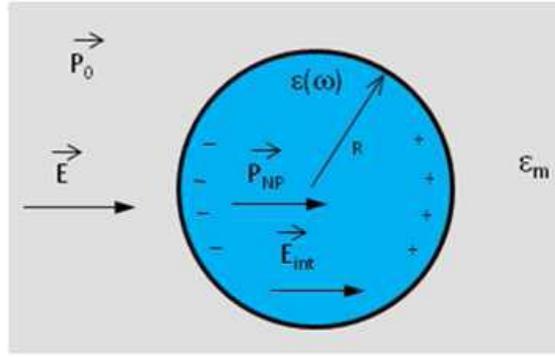


Figure III. 8 : Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon a , de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans un diélectrique de constante ε_m avec une onde électromagnétique dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

Ce calcul permet de déduire la polarisabilité α ($\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}$) de la nanoparticule métallique de volume V_{np} et de la relier aux fonctions diélectriques de la sphère ε et de la matrice ε_m via la relation de Clausius-Mossotti :

$$\alpha = V_{np} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.83})$$

Cette expression nous permet d'obtenir la section efficace d'extinction σ_{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 :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}. \quad (\text{III.84-a})$$

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 [146] :

$$\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext} \equiv 9V_{np} \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{III.84-b})$$

On remarque que la section efficace d'extinction peut présenter une résonance lorsque le dénominateur de l'équation (III-84-b) devient minimal, c'est-à-dire pour $\varepsilon_1(\Omega_{rps}) + 2\varepsilon_m = 0$. Cette condition ne peut se réaliser que si ε_1 est négatif, c'est-à-dire lorsque la contribution de type Drude domine et que $\varepsilon_2(\omega)$ est faible et peu dispersée autour de Ω_{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 Ω_{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 Ω_{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.

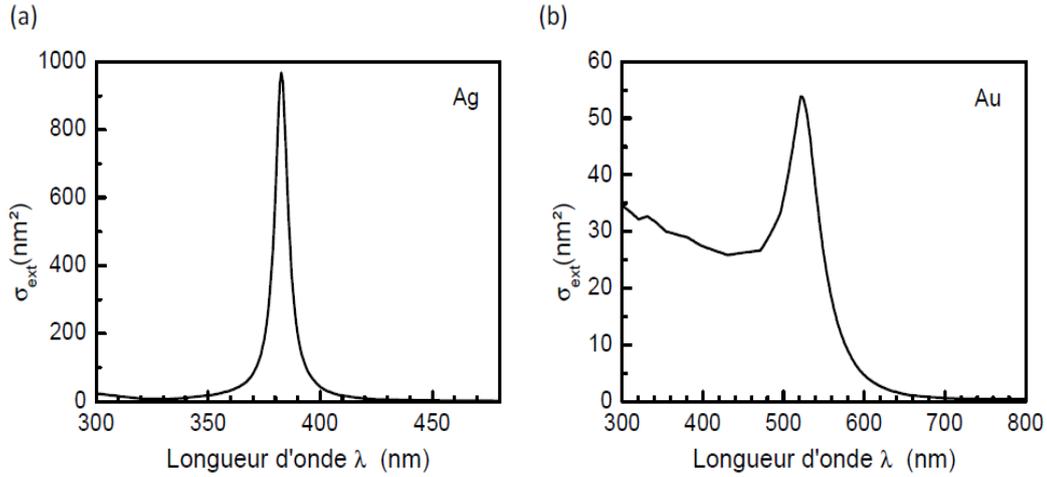


Figure III. 9 : Sections efficaces de nanoparticule d'argent (a) et d'or (b) de diamètre $D = 10$ nm dans l'eau, calculées à partir des constantes diélectriques des métaux massifs et de l'équation III-84-b

La condition de résonance $\varepsilon_1(\Omega_{rps}) + 2\varepsilon_m = 0$ montre que la position de la résonance plasmon de surface λ_{rps} dépend du métal considéré figure III-9, mais également de l'indice de la matrice n_m comme l'illustre la figure III-10 où est représentée la section efficace d'extinction σ_{ext} d'une nanoparticule d'argent de diamètre $D = 10$ nm calculée pour différents indices de matrice.

De la même manière, la section efficace de diffusion d'une nanoparticule σ_{diff} peut être calculée via la polarisabilité α ($\sigma_{diff} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \text{Im}(\alpha)$) et s'exprime :

$$\sigma_{diff} = \frac{3\omega^4 V_{np}^2 \varepsilon_m^2 (\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}{2\pi c^4 (\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.85})$$

On remarque que la section de diffusion σ_{diff} est proportionnelle au carré du volume V_{np}^2 , alors que celle d'extinction est proportionnelle au volume de la nanoparticule V_{np} . De ce fait, les nanoparticules étudiées lors de ce travail de thèse satisfaisant la condition de l'approximation quasi-statique $R \ll \lambda$, ont une section efficace de diffusion négligeable devant celle d'extinction et vérifient que $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$ car :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3 \quad (\text{III.86})$$

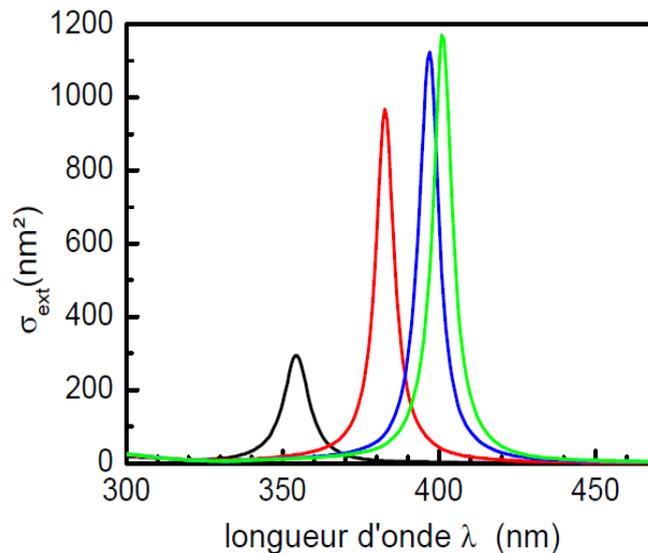


Figure III. 10 : Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de diamètre $D = 10 \text{ nm}$ calculée pour différentes matrices : vide $\epsilon_m = 1$. (courbe noire), eau : $\epsilon_m = 1,77$ (courbe rouge), silice : $\epsilon_m = 2,13$ (courbe bleue) et verre : $\epsilon_m = 2.25$ (courbe verte).

III.3 Modélisation des propriétés optiques des nanostructures

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 [147]. 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.

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 :

$$\varepsilon(\omega, r) = 1 + \chi^{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega \Gamma(r)} \quad (\text{III-87})$$

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 III.3 :

Tableau III-3 : Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié.

	$\hbar\omega_p$	$\hbar\Gamma_0$	$\hbar\omega_{ib}$	v_F	A
Argent	8.99 eV	17 meV	3.9 eV	$1.39 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$	1
Or	9.02 eV	70 meV	1.84 eV	$1.4 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$	1

III.4 Propriétés de la résonance plasmon : une matrice

Les nanoparticules simulées sont dispersées dans une matrice d'indice n (SiN). L'interaction entre l'onde électromagnétique et la matrice correspond à l'excitation de N_{np} dipôle indépendants et elle est décrite par la polarisation totale, somme de la polarisation due aux particules métalliques et de celle due à la matrice diélectrique. Dans l'approximation quasi-statique, nous obtenons :

$$\vec{P} = \vec{P}_m + \vec{P}_{np} = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E} + \frac{f_v}{V_{np}}\vec{p}_{np} \quad (\text{III.88})$$

La relation $\check{\varepsilon}\varepsilon_0\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ nous permet d'obtenir la constante diélectrique effective du milieu d'après la relation de Maxwell-Garnett [148] :

$$\frac{\check{\varepsilon} - \varepsilon_m}{\check{\varepsilon} + 2\varepsilon_m} = f_v \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.90})$$

Pour de faible fraction volumique, la relation devient :

$$\check{\varepsilon} = \varepsilon_m + 3f_v\varepsilon_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{III.100})$$

Le développement limité à l'ordre le plus bas en p , permet d'écrire les parties réelle et imaginaire de la constant diélectrique effective. On obtient :

$$\check{\varepsilon}_1(\omega) \approx \varepsilon_m \quad (\text{III.101})$$

$$\check{\varepsilon}_2(\omega) \approx 9f_v \varepsilon_m^2 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.102})$$

Sachant que $\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1}}$ on en déduit le coefficient d'absorption global du milieu :

$$\tilde{\varepsilon}_2(\omega) \approx 9f_v \varepsilon_m^{2/3} \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{III.103})$$

On observe que d'absorption globale du milieu est égale au produit de la section efficace d'extinction σ_{ext} d'un nano-objet unique déterminée dans l'approximation quasi-statique par le nombre de nanoparticules par unité de volume N_{np}/V_m :

$$\alpha(\omega) = \frac{N_{np}}{V_m} \sigma_{ext}(\omega) = \frac{f_v}{V_{np}} \sigma_{ext}(\omega) \quad (\text{III.104})$$

III.5 Propriétés de la résonance plasmon de surface : effet de forme

La réponse optique des nanoparticules est modifiée de manière significative par la forme des objets considérés. Pour des objets présentant une symétrie suffisante telles que les ellipsoïdes de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et définis selon leur demi-axe a , b et c , il existe une solution analytique de la section efficace d'extinction et de diffusion basée sur l'approximation quasi-statique. Le calcul de ces sections efficaces montre une dépendance en fonction de la direction de la polarisation i de l'onde incidente par rapport aux axes de l'ellipse via un coefficient géométrique L_i . La réponse optique peut alors présenter trois résonances plasmon de surface dans le spectre d'absorption, chacune étant associée à une direction de polarisation de la lumière. L'expression analytique de la section efficace d'extinction d'un ellipsoïde de volume $\frac{4}{3} \pi abc$ peut alors être obtenue dans le cadre de l'approximation quasi-statique [80,146] :

$$\sigma_{ext}^i \approx \sigma_{abs}^i = \frac{18 \pi V \varepsilon_m^{2/3}}{\lambda L_i^2} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\left((\varepsilon_1(\omega) + \frac{(1-L_i)}{L_i} \varepsilon_m)^2 \right) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.105})$$

Le cas de la sphère correspond à $L_i = 1/3$ et $a = b = c$. A partir de cette équation, la condition de résonance est déterminé pour :

$$\varepsilon_1(\Omega_{RPS}^i) + \frac{(1-L_i)}{L_i} \varepsilon_m = 0. \quad (\text{III-106})$$

Pour des nano-objets de formes plus complexes, pour lesquelles il n'est pas possible de trouver une solution analytique, divers approches numériques telles que l'approximation des dipôles discrets (DDA) [149] ou la décomposition en éléments finis (FEM) [150, 151] ou la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [152] peuvent permettre de calculer les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion de ces objets. La méthode DDA consiste à diviser l'objet en un grand nombre d'unités polarisables séparées et d'en sommer la réponse, alors que la méthode aux éléments finis est basée sur la résolution d'équations différentielles où l'objet a été divisé en un grand nombre d'éléments finis tout en tenant compte des conditions aux limites et la méthode des différences finies dans le domaine

temporel est basée sur la résolution des équations de Maxwell discrétisées en espace et en temps par des différences finies.

IV Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique

Le lien entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques permet d'étudier la dynamique électronique ultrarapide dans des expériences de spectroscopie sonde femto-seconde (10^{-15} s). Ces expériences reposent sur la mise hors équilibre du système par une impulsion laser de pompe et le suivi de son retour à l'équilibre par une impulsion de sonde mesurant les changements de sa réponse optique. C'est cette connexion, c'est-à-dire l'origine physique des non-linéarités optiques ultrarapides, qui permet d'accéder à la cinétique et aux différentes interactions électroniques. Nous allons tout d'abord détailler les différents mécanismes et échelles de temps impliquées dans le retour à l'équilibre d'un système métallique après excitation électronique et discuter leur suivi optique (figure III. 11).

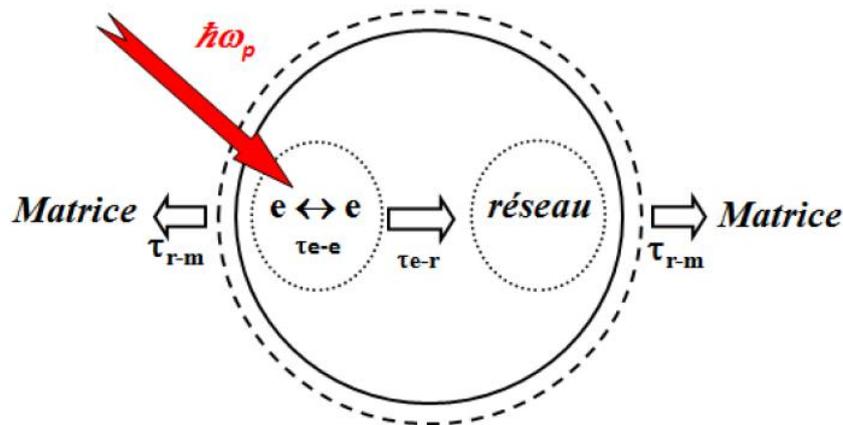


Figure III. 11: Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique de pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ dans une nanoparticule métallique. L'énergie absorbée est tout d'abord redistribuée entre les électrons (e), puis transférée vers le réseau cristallin de la particule (r) et ensuite vers la matrice (m) englobant les nanoparticules, avec des temps caractéristiques τ_{e-e} , τ_{e-r} , τ_{r-m} .

Classiquement, l'onde électromagnétique induit une oscillation de la densité de charge à la pulsation ω_p dont l'amortissement par un mécanisme de type Landau conduit à un transfert d'énergie vers les électrons : le mouvement collectif s'amortit par excitation de paires électrons-trous d'énergie $\hbar\omega_p$ avec un temps caractéristique très rapide, inférieur ou de l'ordre de 10fs . Dans la plupart des études, nous pouvons négliger cette étape cohérente et ne considérer que le résultat de la relaxation, c'est-à-dire on suppose instantanée l'absorption par les électrons quasi-libres. En considérant une excitation quasi-instantanée, l'absorption intrabande de l'impulsion pompe correspond à l'excitation d'un électron d'énergie initiale E

comprise entre $E_F - \hbar\omega_p$ et E_F et vers des états d'énergie $E + \hbar\omega$ au dessus de l'énergie de Fermi (figure III.12). La distribution électronique excitée est fortement athermale, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être décrite par une distribution de Fermi-Dirac, mais le nombre d'électrons de conduction est inchangé. Les interactions entre électrons redistribuent l'énergie conduisant à l'établissement d'une température électronique T_e , supérieure à la température initiale T_0 en un temps τ_{e-e} de l'ordre de 350 fs pour l'argent massif et de 500 fs pour l'or [153]. Pendant et après l'établissement de la température électronique, de l'énergie est transférée vers le réseau par interaction électron-phonon, conduisant à une thermalisation électron-réseau, c'est-à-dire à la thermalisation à la température T_L du métal en un temps τ_{e-r} de l'ordre de la picoseconde (figure III.12). La capacité thermique du réseau étant environ 100 fois plus grande que celle du gaz d'électrons, l'évaluation finale de température est faible.

Dans le cas des nanoparticules dispersées dans une matrice, l'énergie est finalement transférée à l'environnement par l'interaction phonon-phonon à l'interface métal-matrice, sur une échelle de temps τ_{r-m} plus longue, de l'ordre de quelques picosecondes à quelques centaines de picosecondes.

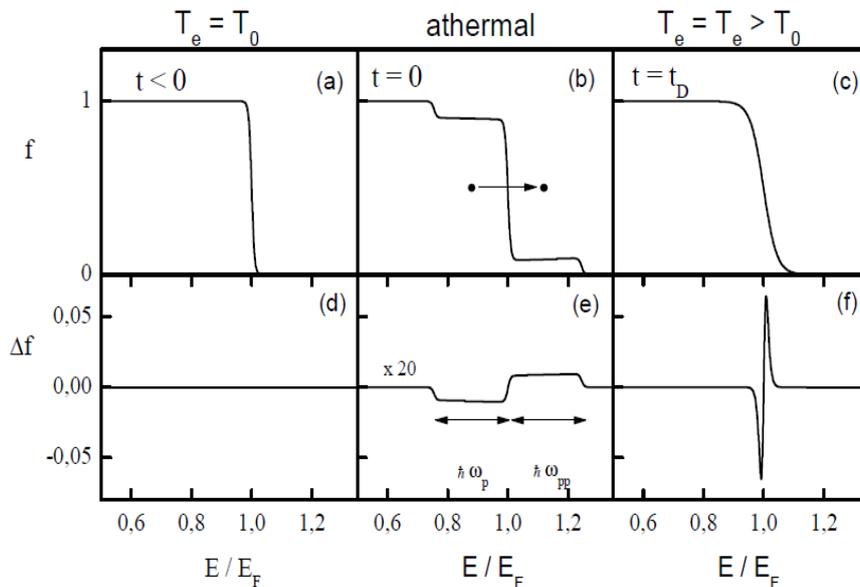


Figure III. 12 : Distribution de Fermi-Dirac à la température initiale T_0 , des électrons de conduction d'un métal (a), création d'un distribution athermale au temps $t = 0$ pour une impulsion de pompe ($\hbar\omega_p$) de durée très courte devant les temps de relaxation électronique (b) et établissement d'une température interne $T_e > T_0$. Par interactions électrons-électrons après un temps T_D , de plusieurs centaines de femtosecondes (c). Les courbes (d), (e) et (f) montrent les changements de distribution correspondants $\Delta f_e = f_e - f_e(T_0)$, aux mêmes instants. La même énergie a été injectée dans le gaz d'électrons athermal (e) et thermalisé (f).

IV.1 Evolution de la distribution électronique

Dans le métal massif, les mécanismes d'excitation, pour une durée finie de l'impulsion pompe, et la relaxation électronique par collisions électron-électron et électron-phonon peut être modélisés en utilisant le modèle du liquide de Fermi. Dans cette approche à une particule et pour une dispersion isotrope de la bande de conduction, l'évolution du nombre d'occupation pour un état d'énergie est régie par l'équation de Boltzmann [154, 155] :

$$\frac{df(E,t)}{dt} = \left(\frac{df(E,t)}{dt}\right)_{e-e} + \left(\frac{df(E,t)}{dt}\right)_{e-ph} + \frac{df^{exc}(E,t)}{dt} \quad (\text{III.107})$$

Où le dernier terme est le changement de la distribution électronique créée par l'impulsion laser de pompe à l'instant t . Lorsque les électrons sont thermalisés, un modèle plus simple décrivant la thermalisation électron-réseau (modèle à deux températures) peut être utilisé. Moyennant une modification des paramètres d'interactions (premier et deuxième termes du 1^{er} membre de l'équation (III.107), cette modélisation peut également être utilisée dans les nanoparticules métalliques, en négligeant les interactions particule-matrice.

Les propriétés optiques d'un métal, décrites par sa constante diélectrique E , sont essentiellement liées à sa structure de bandes et à la distribution électronique. Lorsque l'une d'entre elle est modifiée par voie optique (impulsion de pompe) et que l'on observe les changements induits de la réponse optique (impulsion de sonde), on parle alors de propriétés optiques non-linéaires du matériau. Pour interpréter sa dynamique, il est nécessaire de disposer d'un modèle de structure de bandes qui permet d'établir une relation entre la modification Δf de la distribution électronique induite par l'excitation du milieu et de la modification des propriétés optiques mesurée expérimentalement. Les études menées sur la dynamique du transfert d'énergie des électrons vers le réseau ont été réalisées en sondant hors résonance avec les transitions inter-bandes [139]. Dans ce cas, le modèle parabolique qui suppose une bande de conduction parabolique et néglige la dispersion des bandes d est adapté. Le signal optique mesuré reflète les modifications de la constante diélectrique inter-bande. La densité d'états de la bande de conduction parabolique étant en \sqrt{E} , le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib} \propto - \frac{\sqrt{\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (\text{III.108})$$

Cette formule permet de calculer le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique inter-bandes quelle que soit la forme de cette distribution. En particulier, la résolution numérique de l'équation de Boltzmann permet d'estimer à chaque instant la distribution électronique et, par suite, d'obtenir une simulation de l'évolution temporelle de $\Delta\varepsilon_2^{ib}$. Le changement de la partie réelle de la constante diélectrique dont la connaissance est

nécessaire pour calculer le changement de transmission de l'échantillon [153], est déduit de la partie imaginaire par la formule de Kramers-Kronig :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} P.P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.109})$$

Où *P.P.* correspond à la partie principale au sens de Cauchy. L'intégration est en fait limitée à la zone perturbée et permet d'obtenir une relation exacte entre $\Delta\varepsilon_1^{ib}$ et $\Delta\varepsilon_2^{ib}$.

La constante diélectrique des métaux nobles qui relie leurs propriétés optiques et électroniques est fondamentale et se compose de deux termes : le terme intra-bande, convenablement décrit par le modèle de Drude, et le terme inter-bande, décrit par la théorie de Lindhard [156]. Cette description peut être généralisée à des systèmes métalliques confinés de taille intermédiaire ≥ 2 nm où l'effet du confinement quantique du mouvement des électrons est faible. La réduction de taille provoque l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface. Nous pouvons alors traiter ces systèmes en introduisant un terme de collisions supplémentaire électrons /surface dans l'approche de Drude et en supposant la réponse inter-bande inchangée.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules métalliques (or et argent) en présentant la théorie de Mie qui explique leurs propriétés et leurs effets sur les dispositifs optoélectroniques qui sera l'objectif de ce travail. Nous avons présenté aussi, les phénomènes d'interaction entre la lumière et les nanoparticules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Le confinement quantique provoque une modification des propriétés électroniques dû à une présence accrue des effets de surface. On peut dire que la réponse optique des nanoparticules est modifiée de manière significative par la forme des objets considérés. Le lien entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques permet d'étudier la dynamique électronique ultrarapide dans des expériences de spectroscopie sonde femto-seconde.

Dans le prochain chapitre, on présentera une étude de l'absorption et de la diffusion de nanoparticules métalliques intégrées dans une couche antireflet déposée sur une cellule solaire à base de silicium cristallin en utilisant le logiciel DDSCAT.

Chapitre IV

Limite théorique des convertisseurs de photons « Down-conversion » intégrés dans des cellules photovoltaïques à base de silicium

Introduction

Ces dernières années, les particules de couches plasmoniques constituées de nanoparticules métalliques ont été largement étudiées comme moyen d'améliorer les cellules solaires. Les nanoparticules peuvent efficacement disperser la lumière en augmentant ainsi la longueur du trajet optique de la lumière incidente. L'utilisation contrôlée des résonances plasmoniques de surface dans les nanostructures métalliques a suscité un intérêt considérable dans plusieurs domaines d'application, dont les dispositifs photovoltaïques. Dans ce contexte, des réseaux de nanoparticules métalliques (NP) (souvent appelées «couches plasmoniques») situées à la surface frontale, dans la zone active ou à la surface arrière des cellules photovoltaïques, sont étudiés en tant que moyen d'améliorer l'absorption des rayonnements.

Dans ce chapitre, on va présenter une étude de l'absorption des nanoparticules métalliques implantées dans une couche antireflet à base de silicium en utilisant le logiciel DDSCAT. Dans une première étape, nous présentons les plasmons ainsi que les propriétés de la matrice étudiée (SiN, SiO₂). Dans une seconde étape, nous étudierons l'effet de la taille des nanoparticules métalliques (np-Ag et np-Au) dans les couches antireflets. Les résultats seront présentés en détail à la fin du chapitre.

I Les plasmons

La recherche intense dans le domaine des nanoparticules est motivée par l'étude de nouveaux matériaux afin de miniaturiser encore les dispositifs électroniques et augmenter leurs efficacités [157]. Les propriétés électromagnétiques des particules métalliques sont connues depuis longtemps, Wood [158] et Ritchie [159]. Il y'a eu un grand intérêt ces dernières années suite au développement de nouvelles techniques de dépôt de ces nanoparticules. Le phénomène plasmonique des nanoparticules de métal a été étudié dans de nombreuses applications telles que l'imagerie optoélectronique, photovoltaïque, photo détection [160], en raison de son comportement unique dans certaines gammes de longueur d'onde ou résonance plasmonique. En effet, les pertes les plus importantes au niveau des cellules solaires sont dues à la faible absorption des photons de courtes longueurs d'ondes qui sont dissipées en surface.

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. Depuis que les plasmons sont définis comme la quantification des oscillations de plasma classique, la plupart de leurs propriétés peuvent être calculées directement à partir des équations de Maxwell. Les oscillations de

plasma d'un métal peuvent être comprises dans le cadre d'une théorie classique. Ce phénomène devrait permettre la réalisation de conducteurs beaucoup plus petits que les fibres optiques (parce que le diamètre du conducteur est proportionnel à la longueur d'onde) mais véhiculant un débit d'information aussi important (donc plus élevé qu'un conducteur électrique). On appelle plasmonique la technique consistante à utiliser ce phénomène. Bien que la plasmonique soit une vaste zone d'étude, son application pour les cellules solaires a vu un récent regain d'intérêt comme en témoigne le nombre croissant de publications ces dernières années. Les métaux supportent des plasmons de surface qui font l'oscillation collective des électrons libres excités, et caractérisés par une fréquence de résonance. Ils peuvent être localisés, pour les nanoparticules de métal ou de multiplication comme dans le cas de surfaces métalliques planes. Les résonances de métaux nobles sont pour la plupart dans la région visible ou infrarouge du spectre électromagnétique, qui est la plage d'intérêt pour les applications photovoltaïques. La résonance plasmonique de surface est influencée par la taille, la forme et les propriétés diélectriques du milieu environnant. L'argent et l'or ont dominé la recherche expérimentale dans ce domaine bien que d'autres métaux soutiennent également plasmons de surface. Trois mécanismes différents sont utilisés pour des applications photovoltaïques : (a) la dispersion des particules métalliques qui agissent également comme des dipôles (effet à champ lointain), (b) la mise en valeur de champ proche et (c) la génération directe de porteurs de charge dans le substrat semi-conducteur. Les cellules solaires à couches minces sont actuellement considérées comme la voie au photovoltaïque à faible coût. Ceci est réalisé en réduisant la couche photo-active, qui est essentiellement du silicium. Ainsi l'un des facteurs les plus essentiels qui déterminent le rendement des cellules à couche mince est l'effet de piégeage de la lumière ou de la quantité de lumière diffusée dans le substrat. Les métaux montrent ce comportement en raison de la présence de porteurs de charge libres. Les semi-conducteurs fortement dopés et les oxydes métalliques peuvent également montrer des effets de plasmons mais en raison de la diminution du nombre de porteurs de charge libre, leur résonance est surtout dans l'infrarouge. Pour de petites particules dans la limite de quasi-statique, la diffusion et l'absorption des sections transversales sont données par: [157]

$$C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}(\alpha) \quad (\text{IV-1})$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 |\alpha|^2 \quad (\text{IV-2})$$

Avec α est la polarisation de la particule pour une petite particule sphérique dans le vide donnée par la relation :

$$\alpha = 3V \left[\frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2} \right] \quad (\text{IV-3})$$

où V est le volume de la particule, ε la permittivité du métal et ε_m la permittivité du milieu entourant. L'efficacité de diffusion Q_{sca} est donnée par :

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{C_{sca} + C_{abs}} \quad (IV-4)$$

Pour les fréquences proches de leur résonance, ces nanoparticules peuvent avoir une section efficace de diffusion ou d'absorption beaucoup plus grande que leur géométrie transversale. Ces équations sont utilisées dans le logiciel de simulation DDSCAT que nous allons présenter.

II Logiciel de simulation DDSCAT

Le DDSCAT (Discrete Dipole Scattering Code of Approximation Theory) est un open-source à base de Fortran-90, il est disponible gratuitement. Il est conçu pour calculer l'absorption et la diffusion par des cibles isolées, ou des cibles qui sont périodiques à une ou à deux dimensions, en utilisant des méthodes décrites par Draine & Flatau (2008). Ce dernier est un outil polyvalent, adapté à une grande variété d'applications, y compris des études de poussière interstellaire, les aérosols atmosphériques, les cellules sanguines, les micro-organismes marins, et des réseaux de nanostructures [161].

DDSCAT 7.3 résout le problème de la diffusion et de l'absorption par une cible finie, représentée par un réseau de dipôles ponctuels polarisables, interagissant avec une onde plane monochromatique incidente de l'infini. Il a la capacité de générer automatiquement des représentations de réseaux de dipôles pour diverses géométries de cibles et peut également accepter des représentations de réseaux dipolaires de cibles fournies par l'utilisateur (bien que les dipôles doivent être situés sur un réseau cubique). L'onde plane incidente peut avoir une polarisation elliptique arbitraire, et la cible peut être arbitrairement orientée par rapport au rayonnement incident. Les quantités calculées par DDSCAT 7.3 sont les suivantes [161] :

✓ Facteur d'efficacité d'absorption Q_{abs} . $Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi a_{eff}^2}$ (IV-5)

✓ Facteur d'efficacité de diffusion Q_{sca} . $Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{\pi a_{eff}^2}$ (IV-6)

✓ Facteur d'efficacité de l'extinction Q_{ext}

✓ Facteur d'efficacité de retard de phase Q_{pha} , défini comme le déphasage (en radians) d'une onde plane après sa propagation d'une distance L égal $n_t Q_{pha} \pi a_{eff}^2 L$, où n_t est la densité de nombres de cibles.

✓ La matrice 4x4 de Mueller d'intensité de diffusion « S_{ij} » décrivant les propriétés de diffusion complètes de la cible pour les directions de diffusion spécifiées par l'utilisateur.

- ✓ L'efficacité du vecteur de force de rayonnement Q_{rad} .
- ✓ L'efficacité du vecteur de couple de rayonnement Q_r .

De plus, l'utilisateur peut choisir DDSCAT 7.3 pour stocker la solution pour post-traitement.

DDSCAT 7.3 inclut la capacité de résoudre le problème de la diffusion et d'absorption par une cible infinie constituée d'un réseau périodique de 1 ou 2 dimensions de réseaux périodiques des structures finies, éclairée par une onde incidente plane. Les structures finies sont elles-mêmes représentées par des réseaux de dipôles ponctuels. Le problème de diffusion électromagnétique des réseaux périodiques est formulé par Draine & Flatau (2008), qui montrent comment le problème peut être réduit à un système fini d'équations linéaires et résolu par les mêmes méthodes que celles utilisées pour la diffusion par des cibles finies [146].

En ce qui concerne les cibles finies, l'utilisateur peut choisir d'avoir DDSCAT 7.3 pour stocker le champ de polarisation calculé pour le post-traitement. La version actuelle, DDSCAT 7.3, offre la possibilité d'utiliser les formules d'approximation discrète dipolaire (DDA) de Draine (1988), avec des polarisabilités dipolaires déterminées à partir de la relation de dispersion du réseau (Draine & Goodman 1993; Gutkowitz-Krusin & Draine 2004) [161].

II.1 L'approximation du dipôle discret (DDA)

Contrairement à la FDTD et à la FEM qui sont suffisamment flexibles pour pouvoir résoudre une large gamme de problèmes d'optique (et plus généralement de physique dans le cas de la FEM), la méthode d'approximation des dipôles discrets a été plus spécifiquement développée pour traiter le problème de diffusion de la lumière par des particules. Cette approche consiste à représenter la structure continue à simuler par un ensemble fini de dipôles en interaction mutuelle. L'idée basique de cette méthode a été introduite en 1964 par DeVoe pour l'étude des propriétés optiques d'agrégats moléculaires sans toutefois inclure les effets de retards dans les interactions dipôle-dipôle [162], [163]. Les effets de retard ont été introduits dans cette approche par Purcell et Pennypacker en 1973 pour l'étude de poussières interstellaires [164]. Draine et Flatau ont par la suite largement contribué à diverses améliorations de cette méthode et développé un code de calcul libre de droits et régulièrement mis à jour permettant de simuler un large spectre de structures [161,165,166].

Le principal avantage de la DDA est qu'il soit totalement flexible en ce qui concerne la géométrie de la cible, étant seulement limitée par la nécessité d'utiliser une séparation inter-dipôle d faible par rapport aux (équation IV-5) longueurs structurales dans la cible, et à (équation IV-6) la longueur d'onde λ . Des études numériques (Draine & Goodman, 1993; Draine & Flatau 1994; Draine 2000) indiquent que le deuxième critère est suffisamment satisfait si :

$$|m| kd < 1 \quad (\text{IV-7})$$

Où m est l'indice de réfraction complexe du matériau de la cible, et $k \equiv 2\pi / \lambda$, Où λ est la longueur d'onde sous vide. Ce critère est valable à condition que $|m - 1| < 3$ ou plus.

Lorsque $I_m(m)$ devient grand, la solution DDA tend à surestimer la section transversale d'absorption C_{abs} , et il peut être nécessaire d'utiliser inter-dipôle de séparations « d » plus petit que celui indiqué par l'équation (IV-5) afin de réduire les erreurs dans C_{abs} à des valeurs acceptables. Si des calculs précis de la fonction de phase de diffusion (par exemple, des sections radar ou lidar) sont souhaités, un critère plus conservateur est :

$$|m| kd < 0.5 \quad (IV-8)$$

Généralement, on s'assure que les sections efficaces de diffusion différentielle $dC_{sca} / d\Omega$ sont exactes à quelques pour cent de la section efficace de diffusion de différentielle moyenne $C_{sca} / 4\pi$ (voir Draine 2000). Soit V le volume réel de matière solide dans la cible. Si la cible est représentée par un réseau de N dipôles, situé sur un réseau cubique à distance réticulaire d , alors :

$$V = N d^3 \quad (IV-9)$$

Nous caractérisons la taille de la cible par le "rayon efficace"

$$a_{eff} \equiv (3V/4\pi)^{1/3} \quad (IV-10)$$

C'est le rayon d'une sphère de volume égal. Un problème de diffusion donnée est alors caractérisé par le "paramètre de taille" :

$$x \equiv ka_{eff} = \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda} \quad (IV-11)$$

Le paramètre de taille peut être lié à N et $|m| kd$:

$$x = \frac{2\pi a_{eff}}{\lambda} = \frac{62.04}{|m|} \left(\frac{N}{10^6}\right)^{1/3} \cdot |m|kd \quad (IV-12)$$

De manière équivalente, la taille cible peut être écrite :

$$a_{eff} = 9.873 \frac{\lambda}{|m|} \left(\frac{N}{10^6}\right)^{1/3} \cdot |m|kd \quad (IV-13)$$

Avec $N < 10^6$. Pour un N donné, les limitations sur $|m|kd$ s'interprète par des limitations sur le rapport entre la taille de la cible et la longueur d'onde.

Le principe de cette technique est de diviser la (ou les) particule(s) à étudier en un nombre N d'éléments polarisables. Pour chaque élément i , nous obtenons α_i et r_i , qui sont respectivement la polarisabilité et la position du centre du dipôle considéré. Ceci permet d'obtenir, pour chaque élément i , la polarisation α_i provenant de son interaction avec un champ électrique local E_{loc} . Le champ local créé dans chaque particule sera la somme des contributions du champ incident et des champs de chacune des autres particules. A partir de

cela, il est possible de calculer la polarisation totale α , de l'ensemble considéré. Enfin, la polarisation α va permettre de calculer l'absorption et la diffusion [161].

La Figure IV-1 montre par exemple la disposition des dipôles simulant une sphère et pour laquelle les erreurs de calculs sont atténuées en augmentant le nombre de dipôles.

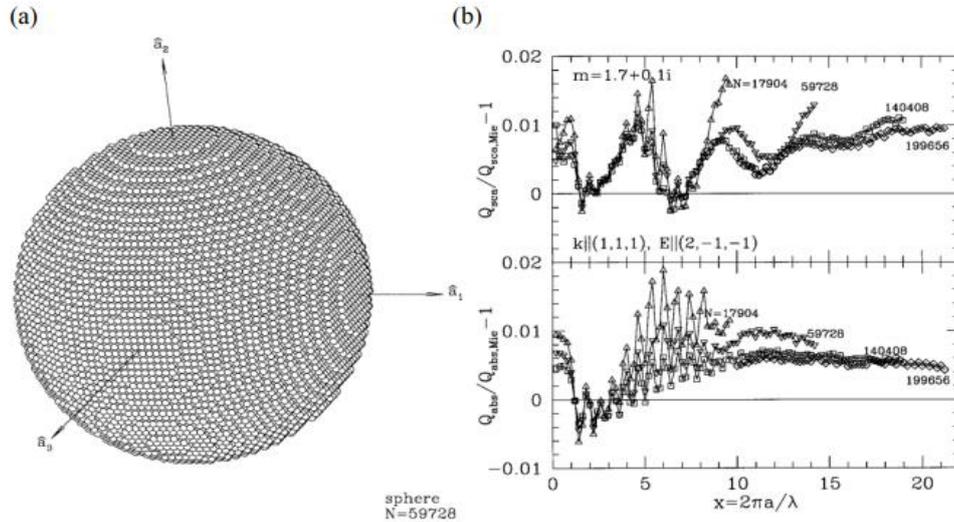


Figure IV-1 : (a) Illustration de la disposition spatiale des dipôles simulant une sphère et (b) représentation de l'erreur relative sur le calcul des sections efficaces par rapport à la théorie rigoureuse de Mie en fonction du nombre de dipôles [167].

III Etude de l'oxyde de silicium et du nitrure de silicium

Il est important de connaître la structure et la composition chimique des différents diélectriques de manière à comprendre et exploiter au mieux leurs propriétés optiques et passivantes. Dans ce sens, nous allons étudier principalement l'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium (SiN).

III.1 Propriété de l'oxyde de silicium :

Le dioxyde de silicium est le composé chimique de formule SiO_2 , c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. On la trouve sous des formes très variées comme par exemple le quartz (dans le sable, le grès, le granit, les roches magmatiques.....), la trydimite ou la cristobalite, mais elle peut aussi être synthétique. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH. Selon les méthodes de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (comme les fibres, les sols, les gels, les particules.....) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériau de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [168,169], comme agent de séparation en chromatographie ou

encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée en particulier pour des applications biologiques [170]. Les Oxydes constituent une classe importante de matériaux de revêtement, car ils sont généralement durs, résistants, chimiquement stables et avec une bonne variété de l'indice de réfraction. On trouve différents types d'oxyde, parmi ces oxydes on a le SiO_2 (oxyde de silicium), Al_2O_3 (oxyde d'aluminium), Ta_2O_5 (oxyde de Tantale), TiO_2 (oxyde de titane), Nb_2O_5 (oxyde de Niobium). Les dépôts de ces oxydes sur des substrats de silicium ont des intérêts importants comme une stabilité chimique élevée, des indices de réfraction convenables pour une utilisation comme couche antireflet, et un bon candidat pour une utilisation comme isolant. Ces couches peuvent être déposées par différentes méthodes, pulvérisation cathodique réactive [171], sol-gel [172], faisceau d'ions, par synthèse réactive et par PECVD qui nous permet un dépôt sans détériorer les propriétés optiques et structurelles du substrat et qui limite le budget thermique [173, 174].

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [175]. La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurelle de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre. Elle est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle Θ entre les liaisons O-Si-O (Θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [176].

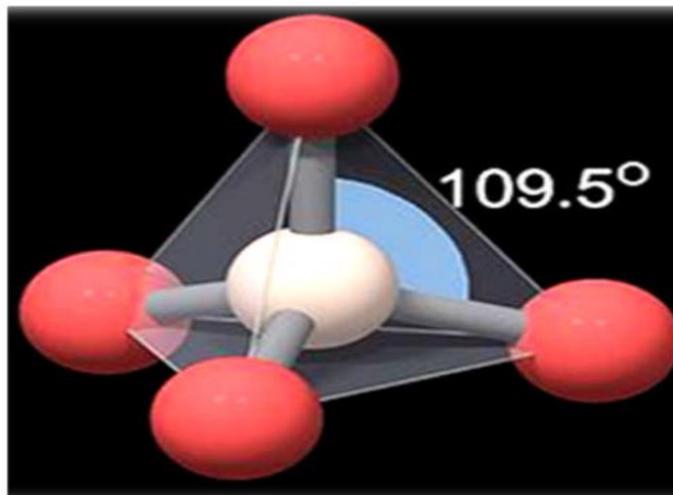


Figure IV-2 : motif de base de la silice

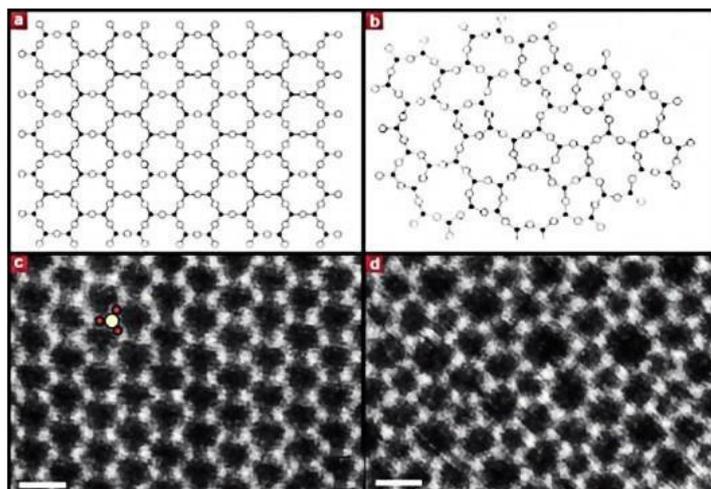


Figure IV-3: Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe [176]

III-1-1 Défaut dans le SiO₂

Ils sont liés à l'arrangement des atomes de silicium et d'oxygène entre eux : si la structure est telle que localement les distances et les angles θ entre les atomes varient, mais pas suffisamment pour qu'il y ait rupture de liaisons entre atomes, alors on parlera de micro-hétérogénéités (réseau continu mais orienté de façon aléatoire). Si non, ils peuvent apparaître des défauts ponctuels (imperfections qui perturbent la périodicité du réseau sur un ou deux sites atomiques), qui, combinés entre eux, conduisent à la formation de défauts complexes. Ces défauts sont dus à des interstitiels (substitution d'un atome du réseau par un autre) ou à des lacunes (d'oxygène ou de silicium) associés à des liaisons contractées, cassées ou pendantes.

Ils sont aussi liés à la présence dans l'oxyde d'atomes étrangers qui se combinent avec le réseau de nombreuses manières, selon la valeur de leur rayon atomique, selon qu'ils sont ionisés ou non ou selon les conditions thermodynamiques de leur introduction. Un atome de silicium, par exemple, peut être remplacé par un atome de type accepteur (groupe III) ou de type donneur (groupe V), tandis qu'un atome d'oxygène peut être remplacé par un autre anion. De façon analogue aux défauts intrinsèques, on parlera de défauts ponctuels ou complexes.

III-1-2 Propriétés du dioxyde de silicium

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m².g⁻¹. La détermination de la surface spécifique est basée sur la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET). Il y a plusieurs propriétés physiques de l'oxyde de silicium. Parmi ces propriétés, on a la porosité qui est un facteur important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité est réduite plus la distribution est homogène, et plus les silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores, la silice peut

être microporeuse (diamètre < 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre > 50 nm). Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules primaires peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 μm . On obtient alors des supports présentant des formes variées. La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres justifient leur intérêt en tant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique.

La résistivité du quartz a été étudiée par Wenden H.E [177]. Le quartz comme beaucoup d'autres diélectriques ne répond pas rigoureusement à la loi d'Ohm ($U=RI$). La résistivité apparente varie avec l'intensité du champ électrique appliqué. La résistivité varie également avec la durée du passage du courant et avec la température. Elle augmente avec de la durée de passage du courant et diminue avec l'augmentation de température. Wenden s'est également penché sur le lien entre résistivité et orientation cristallographique. Les différents auteurs [178] affirment souvent que la résistivité équatoriale du quartz est des milliers de fois plus petite que la résistivité axiale. Cependant, cette affirmation est vraie uniquement pour des résistivités axiales mesurées un court instant après l'application du courant. Il s'agit en fait plus de la mesure de la mobilité des impuretés ioniques que de la mesure de la résistivité du quartz. Les faits semblent indiquer que lorsque la mesure est appliquée suffisamment longtemps après l'application du courant, la résistivité axiale augmente avec le même ordre de grandeur que la résistivité équatoriale. L'étude montre que la différence entre les deux résistivités est faible au même titre que les autres propriétés vectorielles du quartz.

Dans le même ordre d'idée, Verhoogen J a étudié la diffusion ionique et la conductivité électrique dans le quartz. Il a trouvé que la conductivité électrique axiale à 500° C varie entre 5.10^{-10} et $5.10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Il rappelle, d'après les travaux de Rochow, que la conductivité équatoriale est essentiellement électronique, alors que la conductivité axiale est ionique. Il indique également que la conductivité diminue avec le temps lorsqu'un courant est appliqué suivant l'axe [179].

Un diagramme de bandes représente les états d'énergie permis des électrons. La théorie des bandes repose sur celle des orbitales atomiques. Le premier diagramme de bandes du système Si-SiO₂ a été obtenu par Williams à partir de mesures de photo-émission [180]. Ce diagramme est représenté ci dessous (figure IV-4).

A partir de ce diagramme on constate que la largeur de la bande interdite de l'oxyde est importante (environ 8,9 eV), ce qui est à l'origine du caractère isolant du SiO₂. Les valeurs

des hauteurs de barrière vues par les porteurs sont élevées : 3,2 eV pour les électrons et 4,6 eV pour les trous. L'oxyde est donc assez bien protégé contre les injections de porteurs, en particulier de celle des trous. C'est ce que confirment les expériences de séparation de porteurs dans le SiO₂ [181].

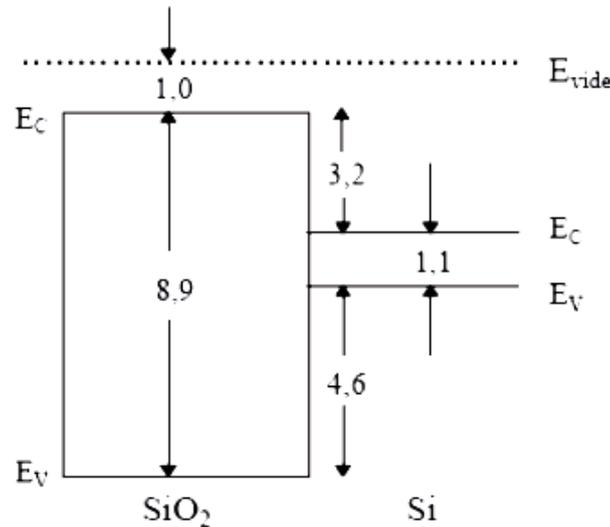


Figure IV.4: Diagramme de bandes du système Si-SiO₂[180].

III.2 Propriété de nitrure de silicium :

Le nitrure de silicium est un matériau de grande importance technologique en raison de ses propriétés électroniques et mécaniques, ce qui le rend intéressant pour plusieurs applications. En effet, compte tenu de ses propriétés mécaniques à des températures élevées il est considéré comme un matériau prototype pour l'utilisation dans les composants des moteurs et les outils de sciage ; par ailleurs, il a trouvé beaucoup d'applications dans l'industrie microélectronique à cause de ses propriétés électroniques : fonction diélectrique élevée, large bande interdite, barrière de diffusion des impuretés, résistance contre les radiations. Ceci a mené à l'utiliser dans les transistors à couches minces (TFT), les mémoires non-volatiles et les cellules solaires. Dans l'industrie photovoltaïque en particulier, le nitrure de silicium SiN, sous sa variante amorphe hydrogénée SiN_x:H, s'est imposé rapidement puisqu'il peut servir à la fois comme couche antireflet peu coûteuse et plus efficace que l'oxyde de silicium, et également d'assurer une passivation des défauts électriquement actifs (liaisons pendantes en surface). De plus, la couche SiN_x:H contient de l'hydrogène à des concentrations dépendantes de la technique et les paramètres de dépôt, mais qui sert à la passivation des défauts (cristallographiques et impuretés) en volume des substrats silicium. Ceci est d'autant plus efficace que le matériau Si est de mauvaise qualité électronique (silicium multi cristalline ou ruban). Ils sont déposés à basses températures ($T < 500^{\circ}\text{C}$) par voie gazeuse assisté par plasma (PECVD) pour des applications photovoltaïques [1].

III-2-1 Composition du nitrure de silicium amorphe

La structure atomique du nitrure de silicium amorphe stoechiométrique (Si_3N_4) est un réseau d'atomes de silicium quadruplement liés par des liaisons covalentes à des atomes d'azote, eux même triplement liés à des atomes de silicium (Figure IV.5). La distance moyenne entre deux atomes liés est comprise entre 1.71 Å et 1.78 Å, tandis que la distance entre deux premiers voisins non liés est comprise entre 2.67 Å et 2.98 Å [171].

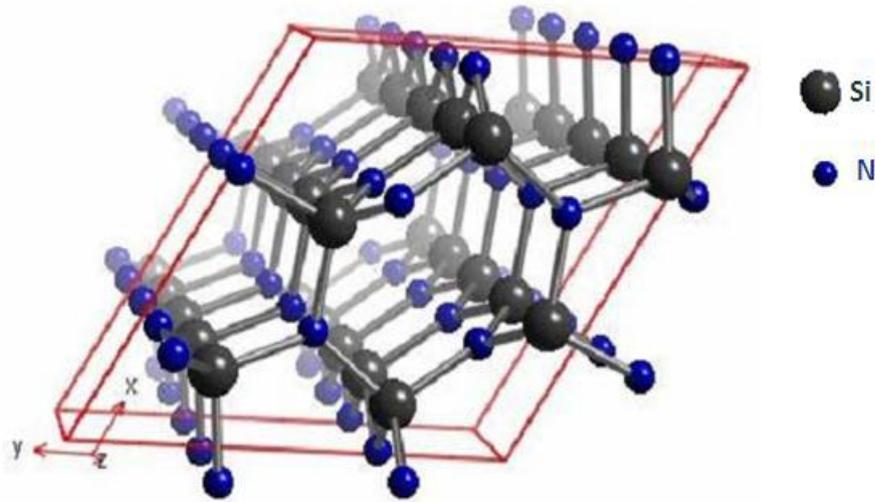


Figure IV- 5 : Coordination des tétraèdres dans le nitrure de silicium [173]

III-2-2 Les propriétés optiques de nitrure de silicium

Le développement du matériau est généralement effectué à partir d'une recette standard du nitrure de silicium. Ces dépôts sont réalisés dans des réacteurs PECVD directs ou remonte à 400°C et sont effectués généralement à partir d'un mélange de silane (SiH_4) et de l'ammoniac (NH_3) éventuellement dilués dans un gaz neutre (Ar , He , N_2). Le ratio entre ces gaz va conditionner la stoechiométrie du dépôt et permet de faire varier l'indice de réfraction du nitrure de silicium. L'indice de réfraction de SiN dépend principalement des rapports de gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$. Ainsi, pour R allant de 30 à 2, nous pouvons obtenir une large gamme d'indice de réfraction, et donc de stoechiométries : $1.91 < n(633 \text{ nm}) < 2.98$ [1]. On remarque que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k , augmentent avec le taux de silicium au sein du SiN . Ainsi, la position du pic $n(\lambda)$ converge vers la valeur du silicium amorphe (environ 450 nm). Parallèlement, l'absorption qui est représentée par le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ augmente en amplitude et s'élargit vers les basses énergies, cela est dû principalement au remplacement progressif des liaisons Si-N par des liaisons Si-Si qui sont fortement absorbantes [1]. L'incorporation d'hydrogène dans la couche de SiN permet d'avoir de faibles indices de réfraction malgré une forte présence de silicium [181]. En particulier, les couches de SiN riches en silicium présentent une forte absorption dans la gamme du spectre

solaires correspondant aux ultraviolets. Au niveau structural, ce matériau est amorphe et donc très désordonné. Il n'y a pas de structure à grande échelle, mais l'étude des configurations des premiers voisins montre que l'ordre varie en fonction de la quantité d'azote présente dans les films. Pour des quantités d'azote relativement faibles, les atomes N incorporés sont liés à trois atomes de silicium (Si). Pour de plus fortes proportions, il est souvent rapporté que les atomes de nitrure se lient à deux atomes de Si et un atome d'hydrogène (H) comme premiers voisins. La bande interdite du nitrure de silicium est importante, lui donnant une large gamme de transparence. Ainsi, des valeurs de bande interdite proches de 5 eV sont souvent observées pour des nitrures proches de la composition stoechiométrique et contenant peu d'hydrogène. L'augmentation de la proportion d'hydrogène [183], ou de silicium tend à diminuer la bande interdite jusqu'aux valeurs proches de 1.8 eV.

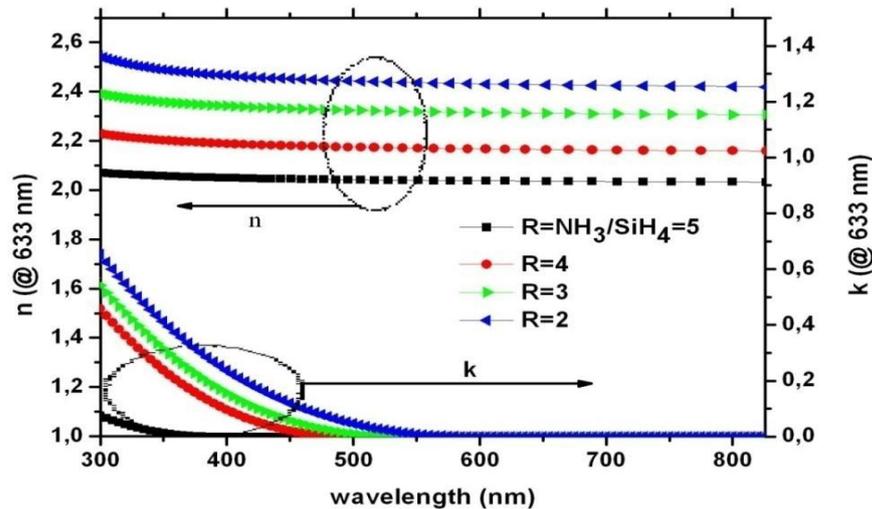


Figure IV- 6: Evolution de (a) l'indice de réfraction $n(\lambda)$ et (b) du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ en fonction du rapport des gaz précurseurs $R = \text{NH}_3/\text{SiH}_4$. [1]

Les pertes optiques affectent drastiquement la puissance délivrée par la cellule photovoltaïque en diminuant le courant de court-circuit. Le nitrure de silicium s'est imposé comme CAR notamment parce que son indice de réfraction peut être facilement ajusté en faisant varier les conditions de dépôt ($1.91 < n(605 \text{ nm}) < 2.98$).

Dans le but de transmettre le maximum de photons à la cellule photovoltaïque, il convient de choisir un indice de réfraction et une épaisseur de CAR adéquats, de manière à exploiter les phénomènes d'interférences destructives et obtenir l'annulation de la réflexion à la longueur d'onde considérée. Cependant, le coefficient d'extinction k du SiN augmente avec son indice de réfraction n . Il faut donc également tenir compte de l'absorption au sein de la couche SiN et privilégier le coefficient de transmission.

IV Les nanoparticules métalliques intégrées dans des cellules photovoltaïques

Ces dernières années, les particules de couches plasmoniques (PPL) constituées de nanoparticules métalliques ont été largement étudiées comme moyen d'améliorer les cellules solaires [184-186]. Les nanoparticules peuvent efficacement disperser la lumière [187-189] en augmentant ainsi la longueur du trajet optique de la lumière incidente. Le couplage de la lumière dans la structure de la cellule solaire peut être encore amélioré si les particules de couches plasmoniques aboutit à une densité élevée de modes optiques. Ceci permet une technologie de films minces efficace [190-193] et augmente en outre les efficacités d'absorption des cellules standards. Des efforts spécifiques ont été faits pour incorporer des nanoparticules de l'Ag comme Ag particules de couches plasmonique, car Ag possède une absorbance relativement faible dans la plage de longueurs d'onde d'intérêt [189]. Dans les méthodes les plus rentables, les nanoparticules métalliques d'argent (MNP) sont obtenues chimiquement ou par auto-agrégation de fines couches de l'Ag [194,195]. La première méthode peut être appliquée aux cellules solaires par revêtement de spin [196,197]. Il a été récemment proposé que la matrice de matériau résultant incorporant les np-Ag puissent être optimisée en tant que revêtement antireflet (CAR) [194,198-200]. Ce type de structures montre généralement un vieillissement des particules de couches plasmoniques de l'Ag [201] et donc certains auteurs ont proposé l'ajout d'une couche protectrice pour éviter la dégradation [202]. La réponse optique du système résultant de PPL et de matrice enveloppante nécessite une optimisation minutieuse afin de maximiser l'interaction de la lumière avec la cellule solaire sous-jacente. La séparation entre la couche PPL et le substrat est particulièrement importante, de même que les conséquences sur les pertes par interférence de Fano [203] entre la lumière diffusée et la lumière incidente. Les plasmons de surface localisés sont des oscillations collectives des électrons de conduction dans les particules de métal. Le mouvement des électrons de conduction lors de l'excitation avec la lumière incidente conduit à une accumulation de charge de polarisation sur la surface des particules. Les plasmons de surface de support métallique sont excités par l'oscillation collective des électrons libres, ces oscillations sont caractérisées par une fréquence de résonance. Ils peuvent être localisés, pour les nanoparticules métalliques ou la multiplication comme dans le cas des surfaces métalliques planes. Les résonances de métaux précieux sont principalement dans la région visible ou infrarouge du spectre électromagnétique.

Mie [71] fut le premier à expliquer ce phénomène. Les propriétés des nanoparticules métalliques ont été étudiées en détail par Kreibig et Henglein [78-82]. L'effet des variations de la taille des nanoparticules sur l'absorption de plasmon en relation avec la théorie de Mie est d'un intérêt majeur [80-82]. Les nanoparticules d'argent (np-Ag) ont beaucoup attiré

L'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie en raison de leur petite taille et de leurs nouvelles propriétés [83]. Leurs tailles d'échelle nanométrique rendent adapté à de nombreuses nouvelles applications avec des propriétés différentes concernant les matériaux en volume [84-85]. Une récente étude montre qu'il y a une amélioration de l'efficacité de cellules solaires en utilisant la matrice SiO_2 en confinant les nanoparticules d'or [87]. Pour des applications photovoltaïques, la taille des particules doit être optimisée pour assurer la diffusion maximale [204]. Bottom-up et Top-Down sont deux techniques qui permettent de déposer des nanoparticules au sein des matrices diélectriques. Afin de les déposer, plusieurs objectifs doivent être atteints, en particulier la taille et la forme [24]. Parmi les différentes nanoparticules utilisées, on trouve les nanoparticules d'argent, qui est un métal noble mais plus réactif que l'or. Assez flexible, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre et il a une excellente conductivité. Ainsi, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité dans différentes matrices et supports.

Cela amène à résoudre un système d'équations linéaires dont la solution donne l'ensemble des valeurs des dipôles pour un champ extérieur donné. Les quantités observables telles que l'absorption, la diffusion et l'extinction sont alors calculables à partir de ces dipôles. Dans ce contexte, des réseaux de nanoparticules métalliques (np) (souvent appelées «couches plasmoniques») situées à la surface frontale, dans la zone active ou à la surface arrière des cellules photovoltaïques, sont étudiés en tant que moyen d'améliorer l'absorption des rayonnements. Il a été démontré que les nanoparticules d'argent ou d'aluminium (np) à l'avant des cellules solaires cristallines (c-Si) augmentent la fraction de Plasmonique lumière atteignant la partie active du dispositif, augmentant ainsi l'efficacité totale [158].

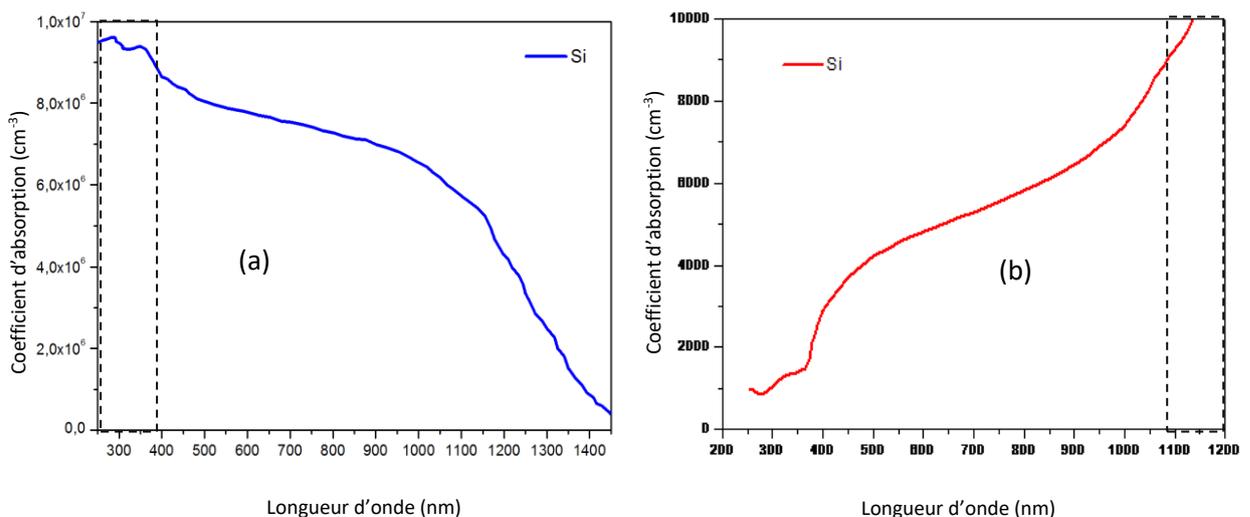


Figure IV-7: (a) Coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde.
(b) la profondeur d'absorption de silicium.

En raison de la variation du coefficient d'absorption du silicium en fonction de la longueur d'onde (Figure IV.7), l'émetteur (en surface de la cellule) collecte les photons de faible longueur d'onde alors que la base ne prend en compte que les photons de grande longueur d'onde. En effet, les pertes les plus importantes au niveau des cellules solaires sont dues à la faible absorption des photons de courtes longueurs d'ondes qui sont dissipées de 28% des pertes totales.

La figure IV-8 montre les pertes de réflectivité sur la surface de silicium poli et recouvert d'une monocouche antireflet. Cette figure (IV-8) est apparue comme une très bonne corrélation entre les résultats de la simulation et les mesures de réflectivité (sphère d'intégration). Les différences enregistrées entre la réflectivité mesurée et la réflectivité simulée pour des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm sont dues à la réflexion des photons de basse énergie sur la face arrière du substrat de silicium (interface Si / air) qui n'ont pas été capturés [205]. Considérée dans les simulations et pour les courtes longueurs d'onde, la différence est due aux instabilités de la source lumineuse. Néanmoins, les simulations de réflectivité sont assez satisfaisantes pour mener cette étude. On note que les pertes par réflexion sont importantes pour les petites et grandes longueurs d'onde (UV et IR), ceci est dû à la nature de la couche antireflet utilisée, en effet, le SiN ($n = 2,03$ et $d = 78$ nm) permet de réduire fortement la réflectivité dans le domaine visible, ainsi, une grande partie de l'UV est réfléchi et une autre partie sera absorbée à la surface de la cellule. Pour l'infrarouge, une grande partie traverse la cellule à absorber.

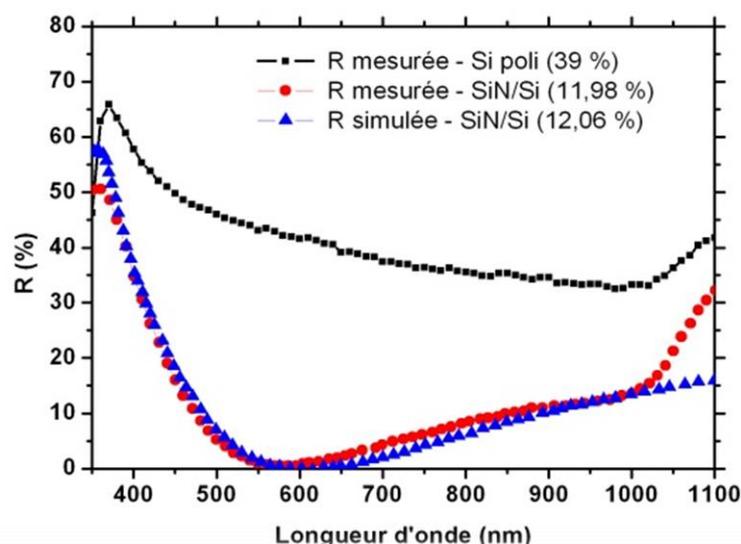


Figure IV-8 : Les pertes par réflectivité sur une surface de silicium polie et recouverte par une simple couche antireflet ($R=NH_3/SiH_4=5$, $n=2.03$).[1]

Notre but est d'évaluer le rôle de l'environnement diélectrique en comparant l'effet de couches plasmoniques supportées sur cellules solaires où intégrées dans la CAR. La couche antireflet souvent utilisée dans les cellules solaires est le nitrure de silicium (SiN). Pour cela, on a visé l'intégration des nanoparticules métallique dans cette couche antireflets.

V Simulation des np-Ag et np-Au avec DDSCAT

De nombreuses voies de recherche existent pour améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles. Parmi elles, les nanoparticules métalliques confinées dans des matrices diélectrique sont aux cœur de nombreuse concepts de la 3^{ème} génération de photovoltaïque (décalage spectral , cellules tandems, effet plasmonique, La diffusion de nanoparticules métalliques est un phénomène bien connu et a longtemps été débattue dans de nombreuses références. L'étendue relative de l'absorption et de la distribution dépend de la taille. Pour les applications photovoltaïques, la taille des particules doit être optimisée pour assurer une propagation maximale [189]. Parmi les différentes nanoparticules utilisées, on trouve des nanoparticules d'or et d'argent. Pour évaluer le rôle du diélectrique avec l'effet plasmonique, nous avons intégré des np-Ag et np-Au dans une couche antireflet à base de SiN et SiO₂ déposée sur la surface de la cellule solaire à base de silicium. Nous avons utilisé le logiciel DDSCAT pour calculer la dispersion et l'absorption des ondes électromagnétiques par des cibles à l'échelle nanométrique avec des géométries arbitraires en utilisant le DDA (approximation discrète dipolaire). Le DDA est utilisé pour modéliser ces particules disposées sur un réseau cubique, en tant qu'ensembles interactifs de dipôles [161]. Les quantités observables telles que l'absorption, la distribution et l'extinction sont ensuite calculées à partir de ces dipôles. Le principal avantage du DDA est qu'il est complètement flexible par rapport à la géométrie de la cible, cependant, il est nécessaire d'utiliser une séparation inter-dipôles faible (d) par rapport aux longueurs structurelles dans la cible et la longueur d'onde λ tel que :

$$|m|k d < 1 \quad (\text{IV-14})$$

où m est l'indice de réfraction complexe du matériau de la cible, $k \equiv 2\pi / \lambda$, λ est la longueur d'onde sous vide et d la distance inter dipolaire (distance entre nanoparticules).

Dans la simulation DDA, trois propriétés importantes sont considérées pour notre structure. Parmi lesquelles la taille et la densité des nanoparticules et la distance entre les nanoparticules. Ces simulations ont révélé qu'il y a une conception optimale pour ces paramètres où l'effet de la diffusion, de l'absorption et de plasmon entraîne une amélioration de la performance globale de la cellule solaire. En théorie de la diffusion, il existe une importante relation appelée théorème optique, qui stipule que la section efficace d'extinction est directement proportionnelle à la partie imaginaire de l'amplitude du champ lointain diffusé

dans la direction d'incidence. Pour des petites particules, l'extinction est définie comme la somme de la diffusion et de l'absorption. Pour ces petites particules dans la limite quasi-statique, les sections transversales de diffusion et d'absorption sont données dans les équations (IV- 1,2,4) [24].

Le DDA contient un fichier d'entrée « ddsat.par ». Dans ce fichier de paramètres, l'utilisateur spécifie simplement l'indice de réfraction m_{milieu} du milieu ambiant. Si la cible est sous vide $m_{\text{milieu}} = 1$. Si non, régler m_{milieu} comme indice de réfraction dans le milieu ambiant à la fréquence ω . Par exemple, H₂O a $m_{\text{milieu}} = 1,335$ près de $\omega/2\pi = 6,1014$ Hz, la fréquence correspondant à $\lambda = 500\text{nm}$ (lumière verte). La fonction diélectrique ou l'indice de réfraction du matériau cible est fourni via un fichier, avec le nom de fichier fourni via ddsat.par. Dans notre cas, on a pris l'indice de réfraction du nitrure de silicium $m_{\text{milieu}} = 2,03$ et $m_{\text{milieu}} = 1.45$ pour l'oxyde de silicium. (voir annexe 1)

V.1 Simulation des np-Ag et np-Au dans le SiO₂

Dans cette simulation, nous avons effectué plusieurs calculs pour différentes tailles de np-Ag et np-Au confinées dans une couche antireflet à base d'oxyde de silicium (SiO₂) ayant un indice de réfraction de 1,45 par rapport au cas de np-Ag déposé directement sur la surface cellulaire « air en simulation (DDA) ». Afin de voir l'effet des nanoparticules métalliques dans notre dispositif, on a simulé les nanoparticules d'argent (np-Au) dans le cas de la matrice SiO₂. Cette simulation est proche de la réalité à l'aide de DDA qui nous donne l'opportunité de voir l'effet d'absorption et de diffusion des nanoparticules métalliques. Ces simulations ont révélé qu'il y a une conception optimale pour ces paramètres où l'effet de la diffusion, de l'absorption et de plasmon entraîne une amélioration de la performance globale de la cellule solaire.

Des études de simulation dans le domaine de la plasmonique, en particulier dans la diffusion par des particules se comportant comme des dipôles, ont aidé à donner un aperçu approfondi des divers processus décrits et agissant comme des outils d'optimisation précis. Cole et Halas [206] dans leur travail déterminent un modèle pour suggérer la distribution idéale de nanoparticules de métal sphériques, à la fois des nanobilles et des nanosphères pour une récupération optimale de l'énergie solaire. Selon leur simulation, une couverture de 30% de nanoparticules peut disperser presque toutes les radiations incidentes et des particules colloïdales d'argent de 105 nm peuvent disperser $571,5\text{W} / \text{m}^2$ sur les $578 \text{W} / \text{m}^2$ disponibles [205].

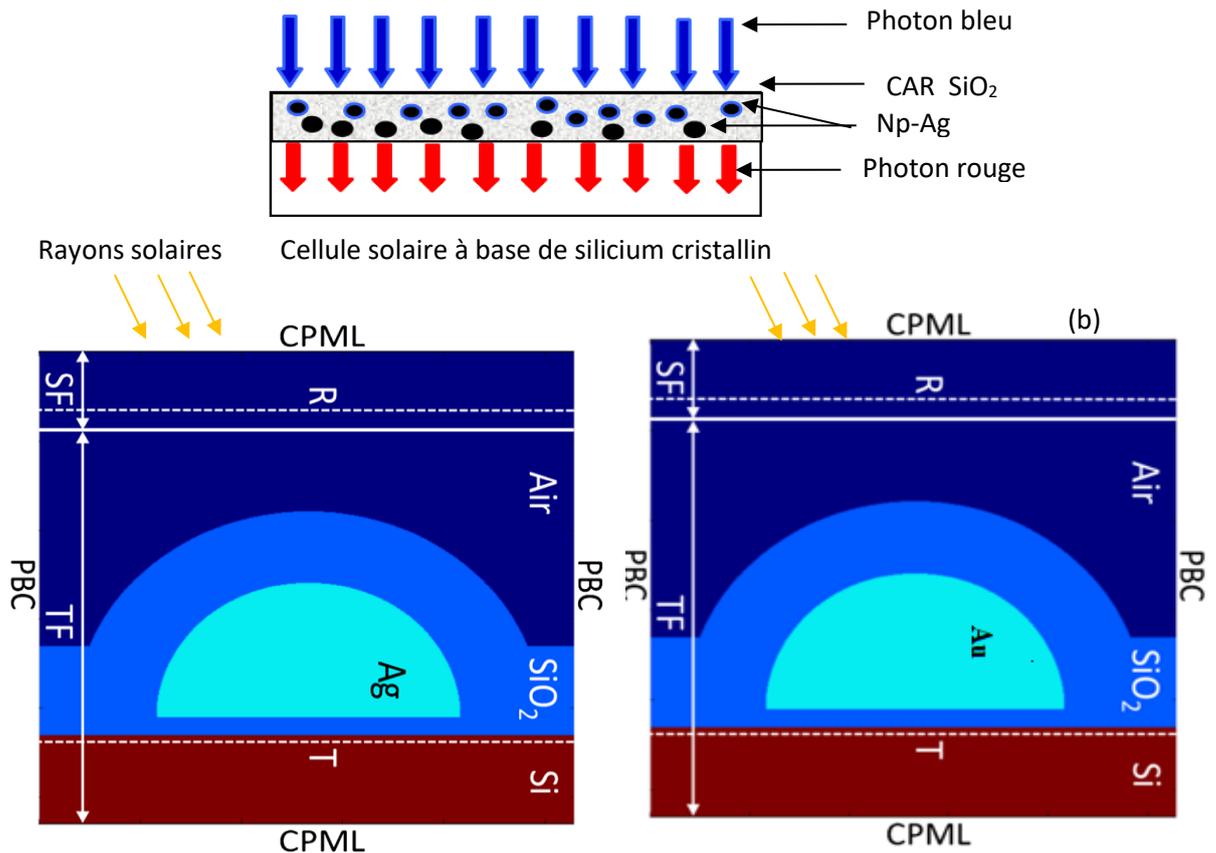


Figure IV-9 : a) Géométrie de la structure de la cellule solaire à base de silicium simulée avec des np-Ag incorporées dans la matrice SiO_2 b) Vue schématique de la géométrie simulée. Les régions occupées par les différents éléments du système sont signalées par Air, Ag, Au, SiO_2 , T et R

En utilisant la matrice SiO_2 , Antonio et al [207] ont montré que l'absorption des rayons ultraviolets est assez importante. Ils montrent que la croissance d'une couche plasmonique Ag au-dessus des cellules solaires c-Si terminées par la couche antireflet de référence SiO_2 conduit à diminuer l'efficacité des cellules et le courant généré photo d'environ 30%, un effet dû à une chute de la lumière transmise.

La figure IV-9 montre la structure de notre dispositif de la cellule solaire à base de silicium avec des nanoparticules d'argent incorporées dans l'oxyde de silicium (SiO_2), ainsi que le schéma de notre simulation pour les deux cas, np-Ag et np-Au intégrés dans le SiO_2 .

V.2 Simulation des np-Ag et np-Au dans le SiN

Dans le deuxième cas, nous avons effectué les calculs pour différentes tailles de np-Ag et np-Au déposé dans une couche antireflet à base de nitrure de silicium (SiN) ayant un indice de réfraction de 2,03 par rapport au cas de np-Ag déposé directement sur la surface cellulaire

air en simulation (DDA). De même, on a simulé les nanoparticules d'argent (np-Au) dans le cas de la matrice SiN. Les np-Ag et np-Au sont de forme sphérique.

La figure IV-10 montre la structure de notre dispositif de la cellule solaire à base de silicium avec des nanoparticules d'argent incorporées dans le nitrure de silicium (SiN). Pour les autres cas, on a gardé la même structure. C'est-à-dire, on a pris l'or au lieu de l'argent. Pour la simulation DDA, des différentes tailles des np-Ag de (1-150 nm) ont été utilisées avec une distance entre nanoparticules de 1 à 15 nm selon la relation empirique suivante :

$$\frac{a_{\text{eff}}}{d} = \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3} \quad (\text{IV-15})$$

Avec a_{eff} est le rayon efficace de la cible (la taille des nanoparticules). N est le nombre de sites du réseau occupés dans la cible.

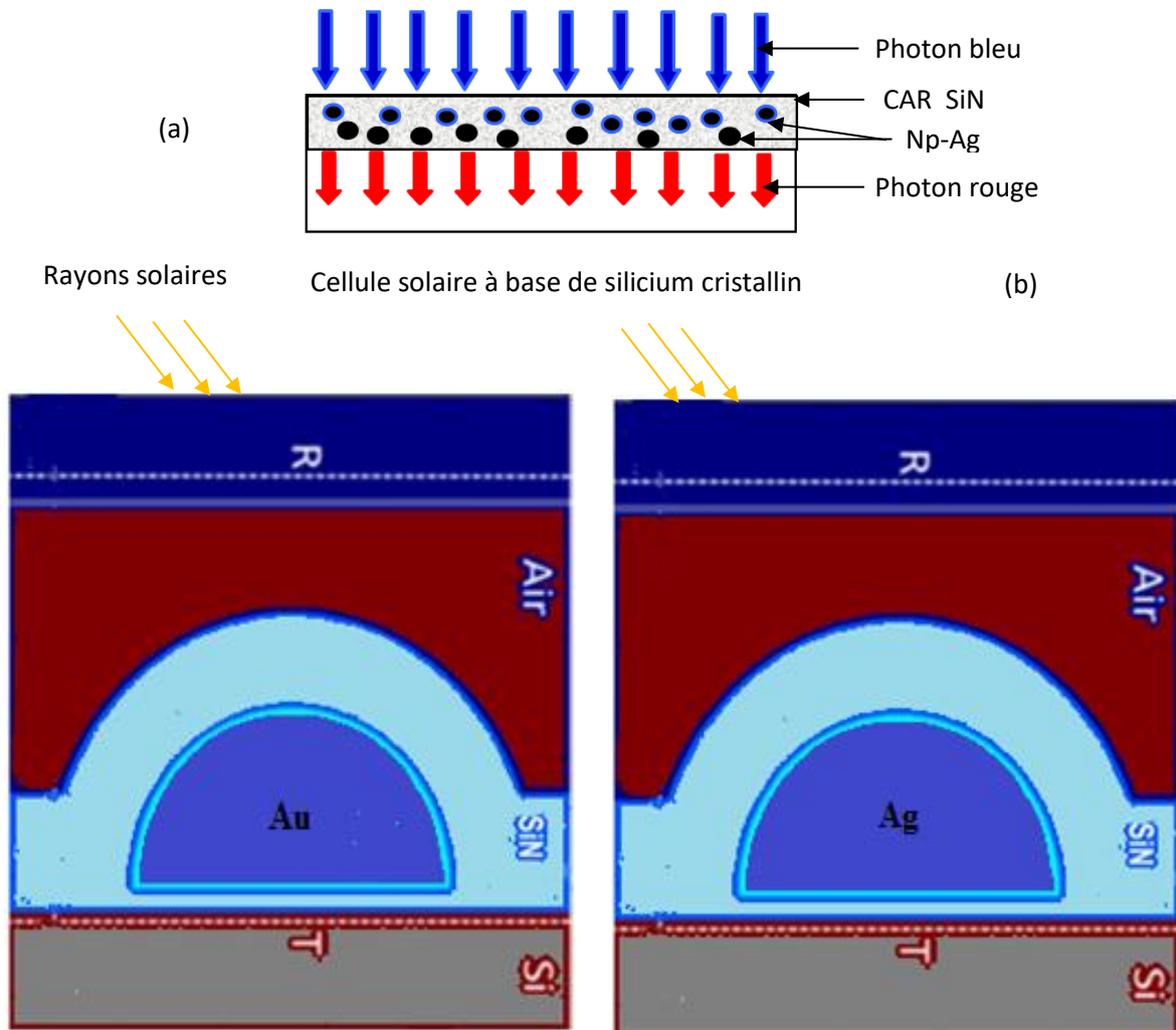


Figure IV-10 : a) Géométrie de la structure de la cellule solaire à base de silicium simulée avec des np-Ag incorporées dans la matrice SiN, b) Vue schématique de la géométrie simulée. Les régions occupées par les différents éléments du système sont signalées par Air, Ag, Au, SiN, T et R

Dans notre simulation, nous avons calculé l'absorption pour différentes tailles de np-Ag déposé dans une couche antireflet à base de nitrure de silicium réfractif (SiN) ayant un indice de réfraction de 2.03 par rapport au cas de np-Ag déposé directement sur la surface cellulaire (l'air en simulation DDA). Le np-Ag et np-Au sont de forme sphérique.

Notre but est d'évaluer le rôle de l'environnement diélectrique en comparant l'effet de couches plasmoniques intégrées dans les couches antireflets. A cette fin, les np-Ag ont été intégrées dans l'ARC SiN à 78 nm standard. Il reste encore beaucoup à faire pour expliquer les effets de la forme, du diélectrique du milieu environnant autour des particules, de l'espacement et de la distribution optimaux, sur le photocourant des cellules solaires. Des études de simulation dans le domaine de la plasmonique, en particulier dans la diffusion par des particules se comportant comme des dipôles, ont aidé à donner un aperçu approfondi des divers processus décrits dans notre travail et agissant comme des outils d'optimisation précis.

VI Résultats & discussions

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 particulière ont été modifiés pour étudier l'impact de chacun sur le piégeage de la lumière dans les cellules solaires. Pour une simulation plus réaliste, l'interaction inter-particulaire ainsi que l'interaction avec le substrat doivent être prises en compte. Les calculs de l'effet de ces paramètres ont été effectués avec le simulateur DDSCAT. Nous pouvons calculer avec ce simulateur la diffusion et l'absorption des rayons solaires par des cibles périodiques à une ou à deux dimensions.

VI.1 Les np-Au intégrées dans les couches antireflets

Dans un premier cas, on a étudié les nanoparticules d'or intégrées dans différentes couches antireflets. L'objectif est de savoir l'effet de la variation de la taille des np-Au, si on les confine dans la couche antireflet de SiO₂ ou de SiN (voir figure IV-10 et IV-11). Nous avons examiné deux cas; le premier cas quand les nanoparticules d'or sont incorporées dans la matrice SiO₂ et le second dans la matrice SiN. La couche est considérée à une épaisseur de 78 nm et un indice de réfraction $n=1,45$ pour le SiO₂ et $n = 2,03$ pour le SiN et de même épaisseur. La taille des nanoparticules a été variée avec des tailles moyennes de 1 à 10 nm avec un pas de 1 nm et de 10 nm dans les tailles 10 à 150 nm pour calculer l'absorption.

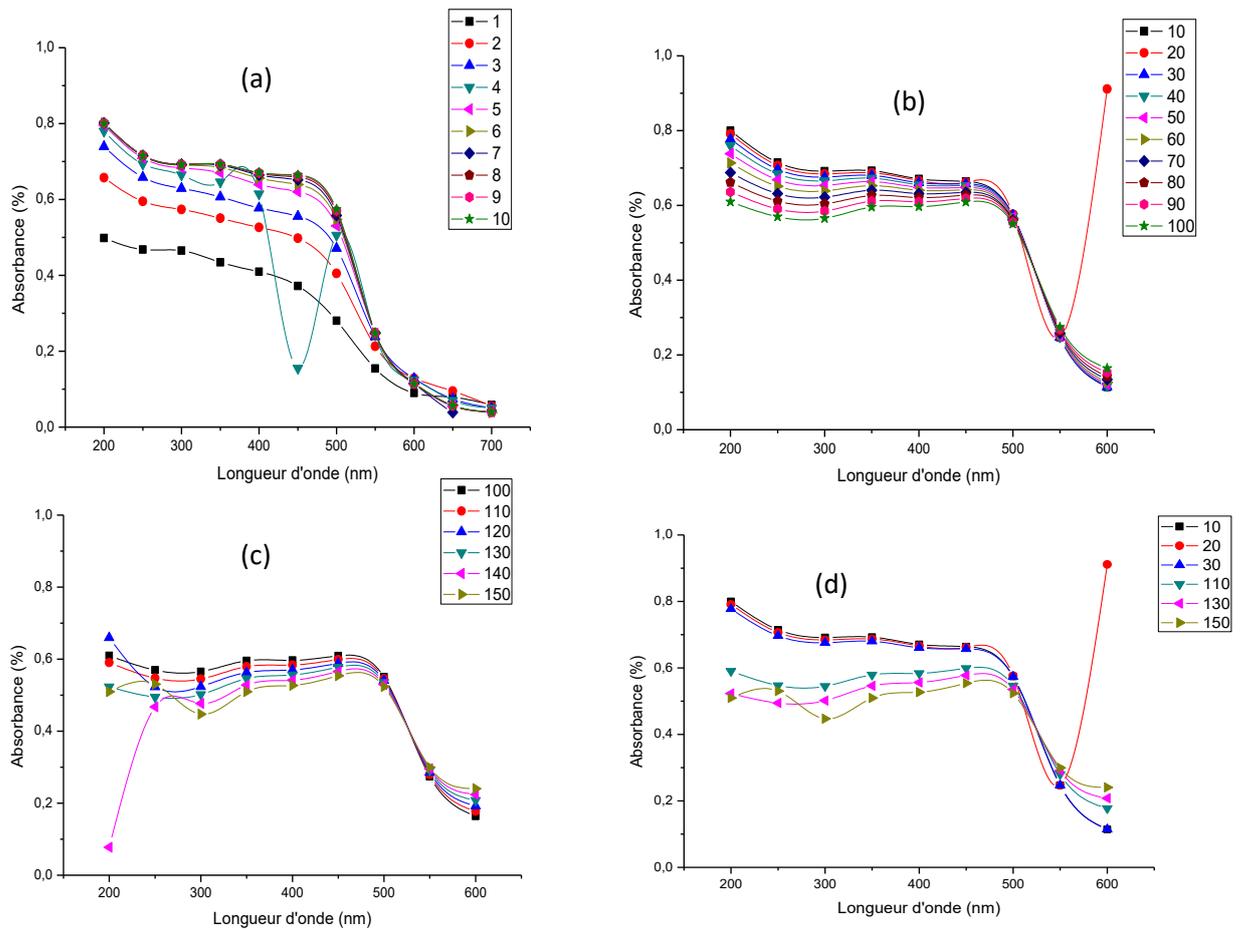


Figure IV-11 : Absorbance des np-Au incorporées dans le SiO_2 (Au/SiO_2)

a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm. d) la taille 10 ; 20 ; 30 ; 110 ; 130 ; 150 nm

La figure IV-11 montre l'absorption des np-Au incorporées dans la couche SiO_2 . La variation de la taille des np-Au montre que le taux d'absorption varie de 80% à 60% pour les tailles inférieures à 100 nm avec des longueurs d'onde entre 200 à 400 nm. D'où on peut dire que cette absorption se fait au niveau de surface et elle diminue entre 500 à 600 nm. On remarque clairement dans la figure IV-11 que l'absorption des np-Au de taille < 30 nm a un taux de 80 % à 70 % entre 200 nm et 400 nm. Par contre si la taille dépasse 100 nm le taux d'absorption diminue jusqu'à 50 %. Ce taux est le pourcentage des rayons absorbés par les nanoparticules après avoir dépassé la surface. D'où, on peut dire que les np-Au confinées dans une matrice SiO_2 peuvent récupérer 80% des rayons dissipés en surface de la cellule si la taille est inférieure à 30 nm. Cela nous amène à dire que les np-Au de petite taille (10 à 30 nm) absorbent mieux les rayons dissipés en surface.

Afin de voir l'effet de la matrice utilisée, on a confiné les np-Au dans une matrice SiN . Cette simulation nous a permis d'avoir des résultats représentés dans la figure IV-12. La variation de la taille est la même. Dans ce cas-là, on constate une bonne absorption des np-Au confinées dans SiN qui peuvent atteindre les 95% pour des taille de 150 nm. Quand les

np-Au sont de taille > 100 nm, elle absorbe mieux avec des pics pour $\lambda = 250$ nm pour la taille de 150 nm et des pics moins élevés pour les tailles de 110 nm et 130 nm (voir figure IV-12). Ces pics varient entre 65% à 85% pour des tailles qui varient de 100 à 150 nm. Pour les tailles qui varient de 10 nm à 50 nm, on remarque le même comportement que dans le cas de SiO_2 . C'est-à-dire, les np-Au de taille < 100 nm absorbent mieux les rayons dissipés en surface. Ce comportement des np-Au, pour les deux cas, nous pousse à voir les propriétés optiques de la matrice utilisé ainsi que le comportement des np-Au émergées dans ces deux couches. Pour comparer les deux cas de SiO_2 et SiN , on reporte le tableau II-5 présenté dans le chapitre II (tableau IV-1). Pour l'énergie des deux matrices, elle est de $2,33$ eV et $2,38$ eV respectivement avec des longueurs d'ondes de 532 et 520 nm. Pour la couche SiO_2 , on a de bon qualité optique mais de mauvais qualité de passivation. Le confinement des np-Au d'une taille petite (30 à 20 nm) au sein de cette couche la rend plus performante en absorbant les rayons dissipés. Or, pour le SiN malgré qu'il soit de bonne qualité optique, les np-Au présentent des caractères spécifiques de telle sorte que leur comportement ne change pas quelque soit le milieu dans le quel on les confine. On peut dire que le comportement des np-Au est presque constant. Pour cela, la communauté scientifique a focalisé ses travaux sur les nanoparticules d'or.

On remarque clairement la ressemblance entre l'eau et le SiN malgré la différence de leurs indices de réfraction. Cela nous mène à dire que le milieu diélectrique n'influe pas trop sur les np-Au. Elles se comportent de la même manière. Elles absorbent les rayons dissipés et les convertissent vers le visible (>500 nm). Pour le cas du diélectrique SiO_2 qui est non absorbant. Le confinement des np-Au au sein de ce diélectrique améliore le comportement des cellules solaires à base de silicium. Quand la taille des np-Au est > 100 nm, elle absorbe les rayons dissipés de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. Cela mène à dire que l'Or a des propriétés optiques spécifiques qui le rend un bon candidat. Enfin, on peut dire que la taille optimale pour les np-Au confinées dans un milieu diélectrique est de 20 nm.

Pour la courbe IV-12 c, nous remarquons des pics importants pour les tailles supérieures à 100 nm pour les np-Au confinés dans le SiN . Les pics sont clairs pour la taille de 130 nm et 150 nm. Cela signifie que les rayons sont absorbés et convertis par les np-Au de taille 130 nm. Ce cas est la preuve que le comportement des np-Au avec une petite taille (< 100 nm) dans un milieu diélectrique est identique. Pour ce cas là, la couche antireflet SiN est très utilisée en photovoltaïque. Plus on augmente la taille des np-Au jusqu'à 130 nm et plus leur comportement donne des pics de transmission (effet plasmonique). On constate que la taille optimale pour le SiN des np-Au est de 30 nm malgré que le comportement des np-Au de taille 130 nm révèle l'effet plasmonique qui peuvent confirmer la conversion des rayons.

Tableau IV-1 : Quelques valeurs des énergies et des longueurs d'onde de résonance de plasmon de surface pour des sphères d'or et d'argent dans différents milieux .

Matrice (indice de réfraction)	Argent (Ag)		L'or (Au)	
	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)
Vide (1,00)	3.13	396	2.33	533
H ₂ O (1,33)	3.22	385	2.36	525
SiO ₂ (1.45)	3.15	394	2.33	532
SiN (2.03)	2,50	495	2.38	520
TiO ₂ (2.70)	2.07	599	1.78	696

A cause de leurs propriétés optiques, les np-Au donnent le même comportement quel que soit le milieu diélectrique où on les confine. Le tableau IV-1 confirme que les np-Au ont presque la même énergie et longueur d'onde dans les différents milieux (H₂O , SiO₂, SiN). On note que l'énergie de l'Or dans le SiN est de 2,38 eV qui est presque la même pour le SiO₂ qui est de 2,33 eV. D'où on confirme le comportement identique des np-Au dans les deux milieux diélectriques. Leur comportement change dans le cas d'une matrice de TiO₂ avec une énergie de 1,78 eV et de longueur d'onde de 696 nm. Cela signifie que la taille des np-Au devient plus petite dans ce cas là.

Afin de confirmer ces résultats, on a étudié le comportement des np-Au au sein de ces matrices. En traçant la courbe des rayons transmis et non absorbés par les np-Au (figure IV-13), on a remarqué des pics pour les cas de 110, 130 , 150 nm pour des longueurs d'onde variant de 200 à 400 nm. Nous avons pris deux cas pour les étudier. Le cas des np-Au incorporées dans une matrice de SiO₂ et le deuxième cas dans le SiN. Comme nous l'avons dit pour la figure IV-12, l'absorption des np-Au intégrées dans le SiO₂ de taille 20 nm est remarquable. Pour le deuxième cas de np-Au incorporées dans le SiN, les pics sont importants quand la taille est supérieure à 100 nm.

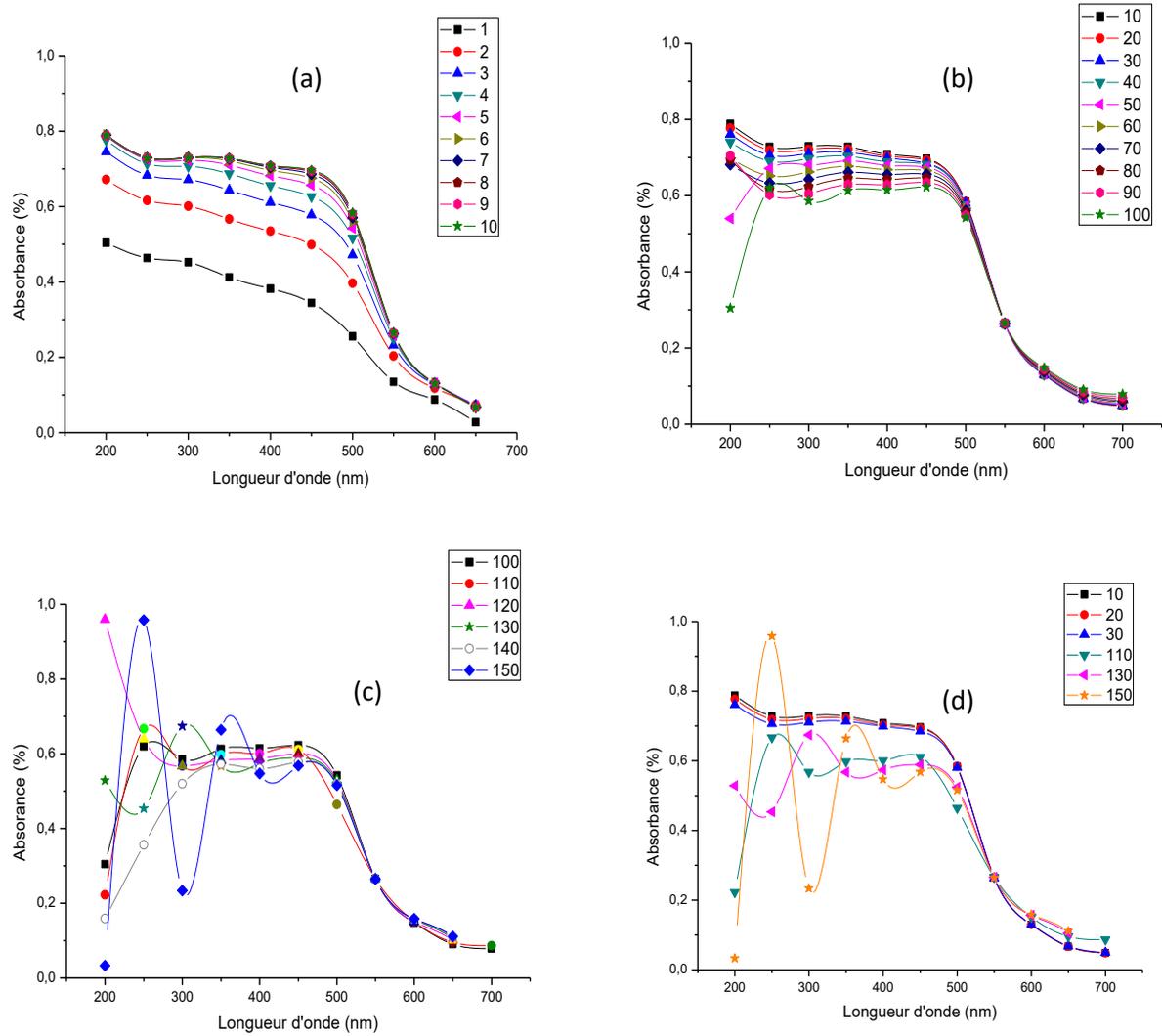


Figure IV-12 : Absorbance des np-Au incorporées dans le SiN (Au/SiN)

a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm. d) la taille 110 ; 130 ; 150 nm

Comme on le remarque dans la figure IV-13 (a et b), les np-Au de taille 10, 20, 30 nm ont une faible transmission (presque nulle) entre les longueurs d'onde 200 à 400 nm. Cela signifie que les rayons ont été absorbés par les np-Au quelque soit la matrice dans laquelle elles sont confinées. Pour le cas de la matrice SiN, si les tailles sont supérieures à 100 nm, les pics deviennent importants. Cela est dû au phénomène plasmonique des np-Au qui peuvent diffuser les rayons UV vers le visible et sont réabsorbés par la cellule solaire. Pour le cas de 150 nm, on parle dans ce cas de la cristallisation de notre substrat « la couche antireflet ». d'où, on peut dire que l'absorption des np-Au de taille de 150 nm est dus au autre phénomène de matériaux où la cristallisation de la CAR influé brusquement sur le comportement des np-Au. On peut dire, que les np-Au de taille inférieur à 100 nm peuvent absorbées mieux les rayons perdus en surface.

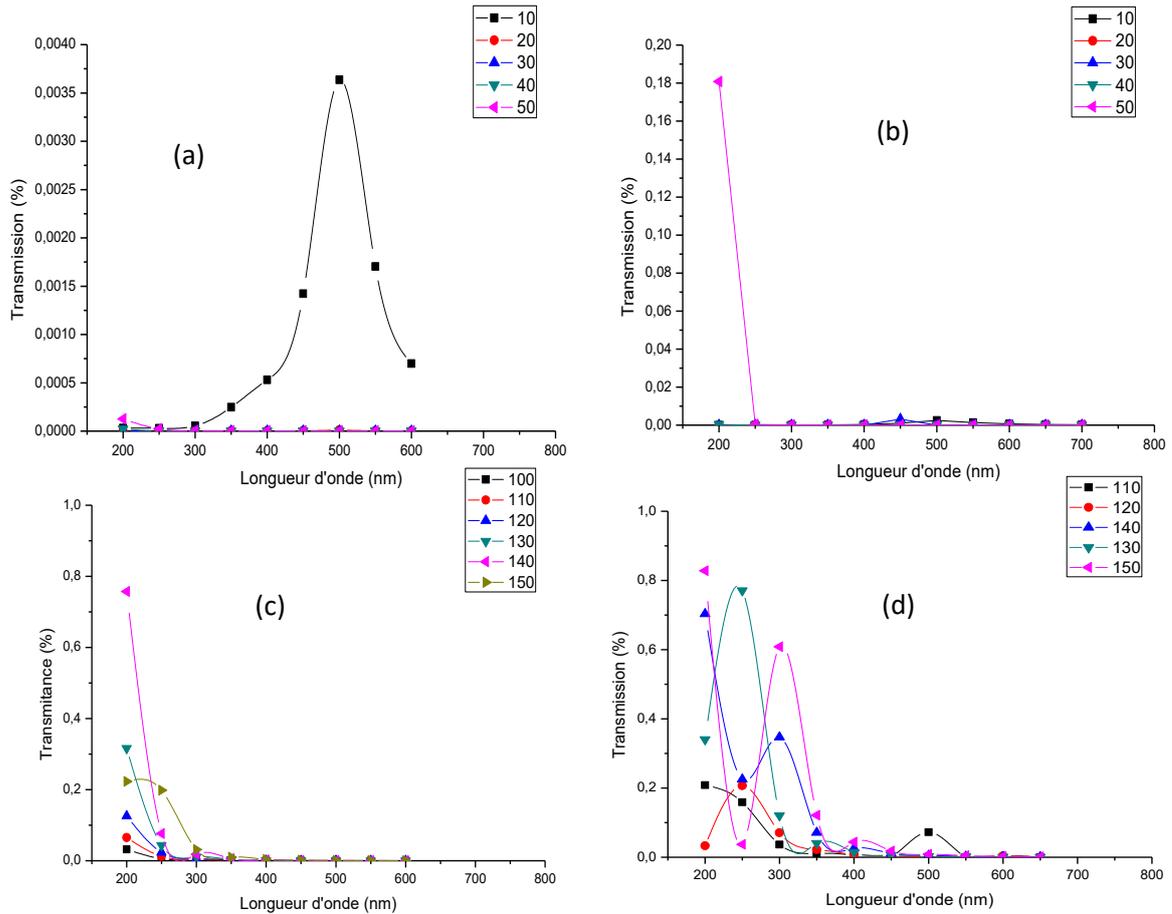


Figure IV-13 : Les photons non absorbés par les np-Au incorporées dans différentes matrices et transmis directement vers la cellule solaire.

a) Les np-Au intégrées dans le SiO₂ avec la taille de 10 à 50 nm, b) Les np-Au intégrées dans le SiN avec la taille de 10 à 50 nm, c) Les np-Au intégrées dans le SiO₂ avec la taille qui varie de 100 à 150 nm, d) Les np-Au intégrées dans le SiN avec la taille qui varie de 100 à 150 nm.

Enfin, les np-Au incorporées dans la matrice SiO₂ ou SiN donnent une bonne absorption des rayons dissipés avec des tailles de 20 nm. La matrice utilisée est d'indice de réfraction $n \leq 2$. Si l'indice de réfraction devient plus grand, le comportement des np-Au change et la taille qui absorbe devient plus petite. Les np-Au ont des caractéristiques optoélectroniques qui servent à augmenter la réponse spectrale dans les cellules solaires. Leurs propriétés les rendent de bon candidat du fait que l'effet du milieu dans leur cas est négligeable. Les chercheurs ont basé leurs recherches sur ce métal noble vu son comportement dans les différents diélectriques qui ne change pas.

VI.2 Les np-Ag intégrées dans les couches antireflets

Afin de voir l'effet des nanoparticules métalliques pour les cellules solaires, on a étudié le même cas mais avec les np-Ag. Dans ce cas, on a étudié les nanoparticules d'argent intégrés dans des diélectriques différents (voir figure IV-10 et IV-11). Nous avons examiné deux cas; le premier : les nanoparticules d'argent sont incorporées dans la matrice SiO_2 et le second dans la matrice SiN. Les couches ont une épaisseur de 78 nm et un indice de réfraction $n=1,45$ pour le SiO_2 et $n = 2,03$ pour le SiN. La taille des nanoparticules a été modifiée avec des tailles moyennes de 1 à 10 nm avec un pas de 1 nm et de 10 nm dans les tailles 10 à 150 nm pour calculer l'absorption. Les figures IV-14 et IV-15 représentent les résultats de l'impact de la variation de la taille des np-Ag dans le SiO_2 et SiN sur l'absorption de cellules solaires.

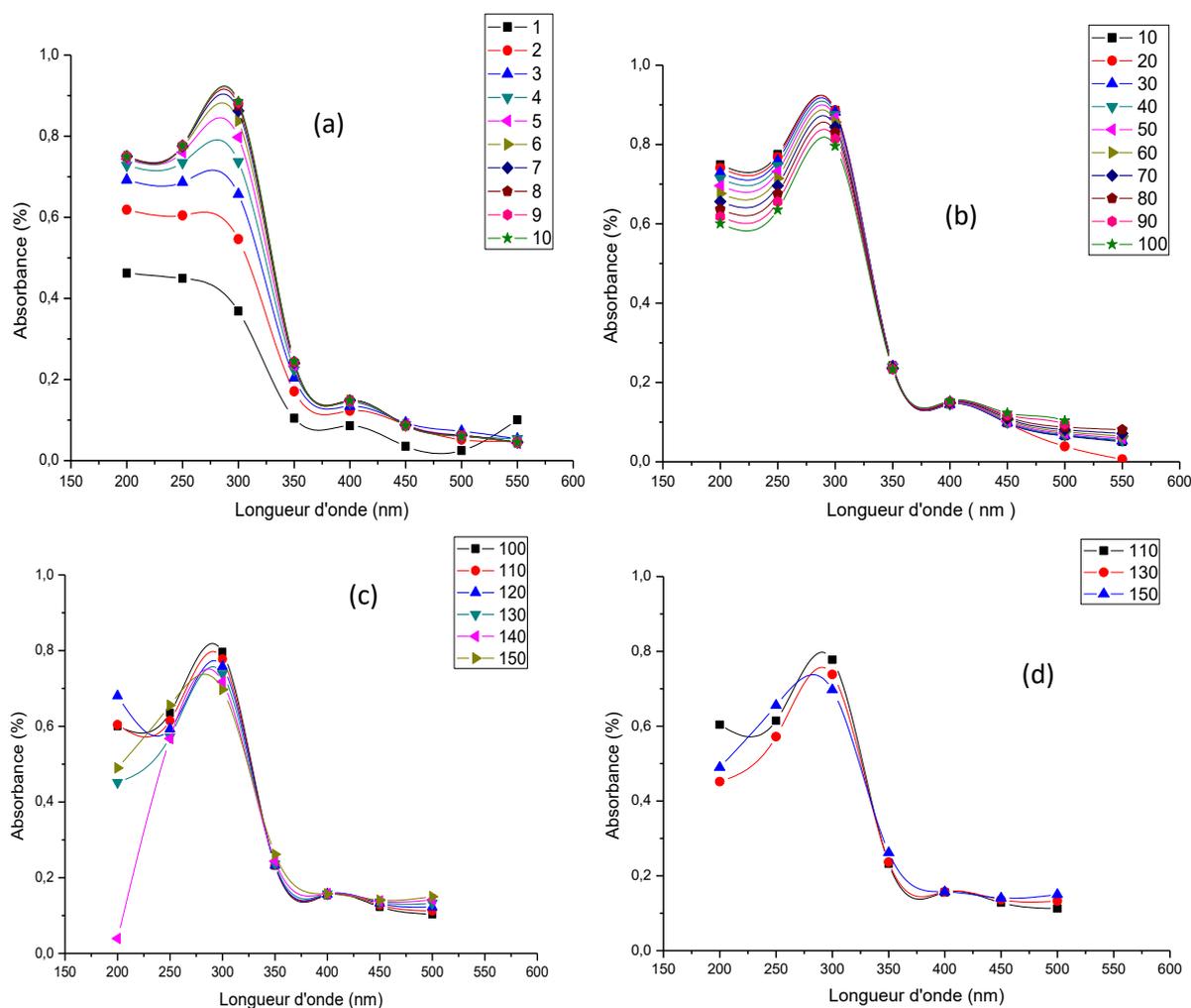


Figure IV-14 : Absorbance des np-Ag incorporées dans le SiO_2 (Ag/SiO_2)

a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 100 à 150 nm. d) la taille 110 ; 130 ; 150 nm

Dans la figure IV-14, on représente le taux d'absorption des np-Ag incorporées dans la matrice SiO_2 comme nous le remarquons, l'absorption est importante entre les longueurs

d'onde de 200 nm à 400 nm avec un taux de 80 à 85% selon la taille des np-Ag. Quand la taille des np-Ag est inférieure à 100 nm le taux d'absorption varie entre 70 % à 85 % avec une décroissance quand $\lambda > 350$ nm. Afin de confirmer ces résultats, on a augmenté la taille jusqu'à 150 nm. Comme le montre la figure IV-14 (c) le taux d'absorption augmente avec des allures importantes qui montre une bonne absorption ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$). La figure IV-14 (d) montre clairement l'augmentation pour le cas des np-Ag de taille > 100 nm. Les résultats présentés sur les figures IV-14, nous ont permis d'observer l'impact des np-Ag incorporées dans le SiN pour augmenter l'absorption des cellules solaires. Clairement, on note que lorsque les np-Ag varient entre 10 et 100 nm, il y a une augmentation relativement importante de l'absorption entre 200 et 350 nm.

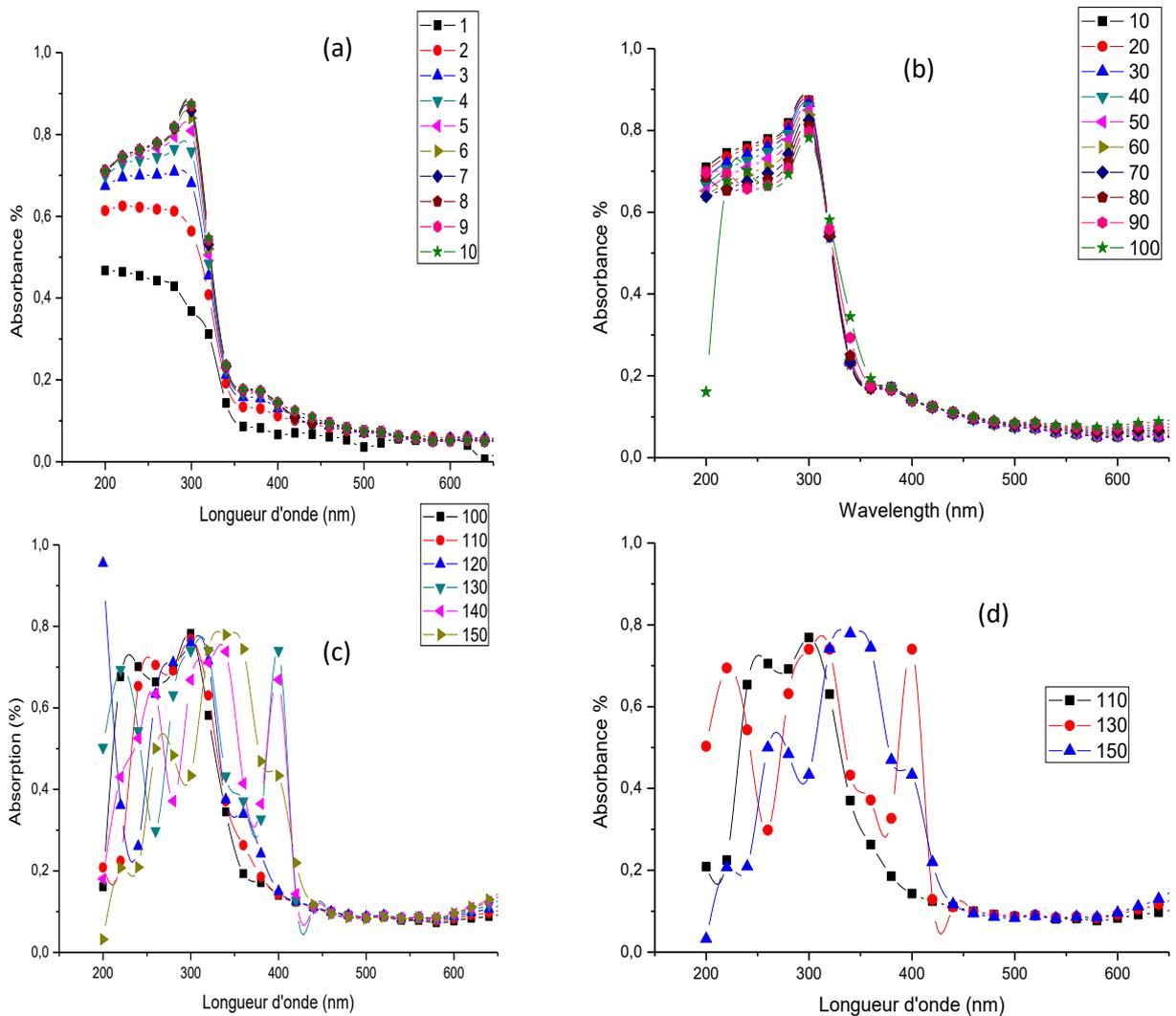


Figure IV-15: Absorbance des nps-Ag incorporées dans le SiN (Ag/SiN)

a) la taille varie de 1 à 10 nm b) la taille varie de 10 à 100 nm c) la taille varie de 110 ; 130 ; 150 nm. d) 110 ; 130 ; 150 nm.

Dans la figure IV-15 (c), on montre clairement les pics entre 200 et 400 nm. Ces pics sont dus à la conversion des rayons de courtes longueurs d'ondes (UV) en rayons visibles par

le bias des np-Ag confinées dans SiN. Nous remarquons que le taux d'absorption augmente avec des pics importants quand les np-Ag seront supérieures à 100 nm. On a pris trois cas : le premier avec les np-Ag de taille 110 nm, pour ce cas on observe un taux qui peut atteindre 80 % vers $\lambda = 300$ nm et une allure importante qui prouve le taux d'absorption. Le deuxième cas, les np-Ag sont de taille 130 nm. Pour ce cas, on a plusieurs pics entre 200, 300, et 400 nm (figure IV-15 (d)). Le dernier cas, les np-Ag sont de taille de 150 nm. Dans ce cas, l'absorption devient claire avec des pics entre 200 à 400 nm, avec un taux de 50% à 80% maximum. En comparant les deux cas (110, 150 nm), nous avons remarqué que l'absorption des np-Ag d'une taille de 110 nm est plus importante que celle de la taille de 150 nm. Afin de confirmer ce cas, on a tracé la courbe de la transmittance pour les cas étudiés. Les effets de réduction de taille sur les propriétés électroniques apparaissent dans les nanoparticules métalliques lorsque leurs tailles sont petites. Une nanoparticule métallique noyée dans un champ électrique peut donner naissance à des plasmons de surface localisés.

Dans la figure IV-16, on présente le taux de transmission directement vers la cellule, c'est-à-dire les rayons qui ne sont pas absorbés par les np-Ag. Cette figure montre des pics importants lorsque la taille des np-Ag est de 150 nm (avec $\lambda = 250, 300$ et 400 nm). Pour le cas de 110 nm, on a un pic à $\lambda = 220$ nm. pour le cas de 130 nm le pic est à $\lambda = 320$ nm. Ces résultats d'absorption et de la transmission des nanoparticules (np-Ag) nous ont permis d'estimer la taille qui peut absorber et diffuser les rayons dissipés.

Une nanoparticule métallique noyée dans un champ électrique peut donner naissance à des plasmons de surfaces localisés. La transmission de np-Ag est apparue sur la figure IV-16 où il y a des tailles supérieures à 100 nm. Les pics sont importants lorsque la taille des np-Ag est de 150 nm (avec $\lambda = 250, 300$ et 400 nm). Pour le cas de 150 nm, on parle de la cristallisation de la couche antireflet . On peut dire que l'absorption des np-Ag de taille de 150 nm est dus au d'autre phénomènes relire aux matériaux où la cristallisation de la CAR influent sur le comportement des np-Ag.

Selon plusieurs théories, les np-Au peuvent absorber mieux les IR que les UV par contre les np-Ag donnent des bons résultats pour les UV. Cela nous ramène à dire que les np-Ag sont de bons candidats pour les cellules solaires. Ces derniers peuvent diminuer les pertes dues à la forte énergie (dissipée en chaleur). Cette transformation des rayons UV vers le visible engendre une forte absorption au niveau des cellules et augmente son rendement. La question que nous nous posons maintenant est la suivante : qu'elle est la taille optimale pour avoir un maximum d'absorption au niveau des nanoparticules?

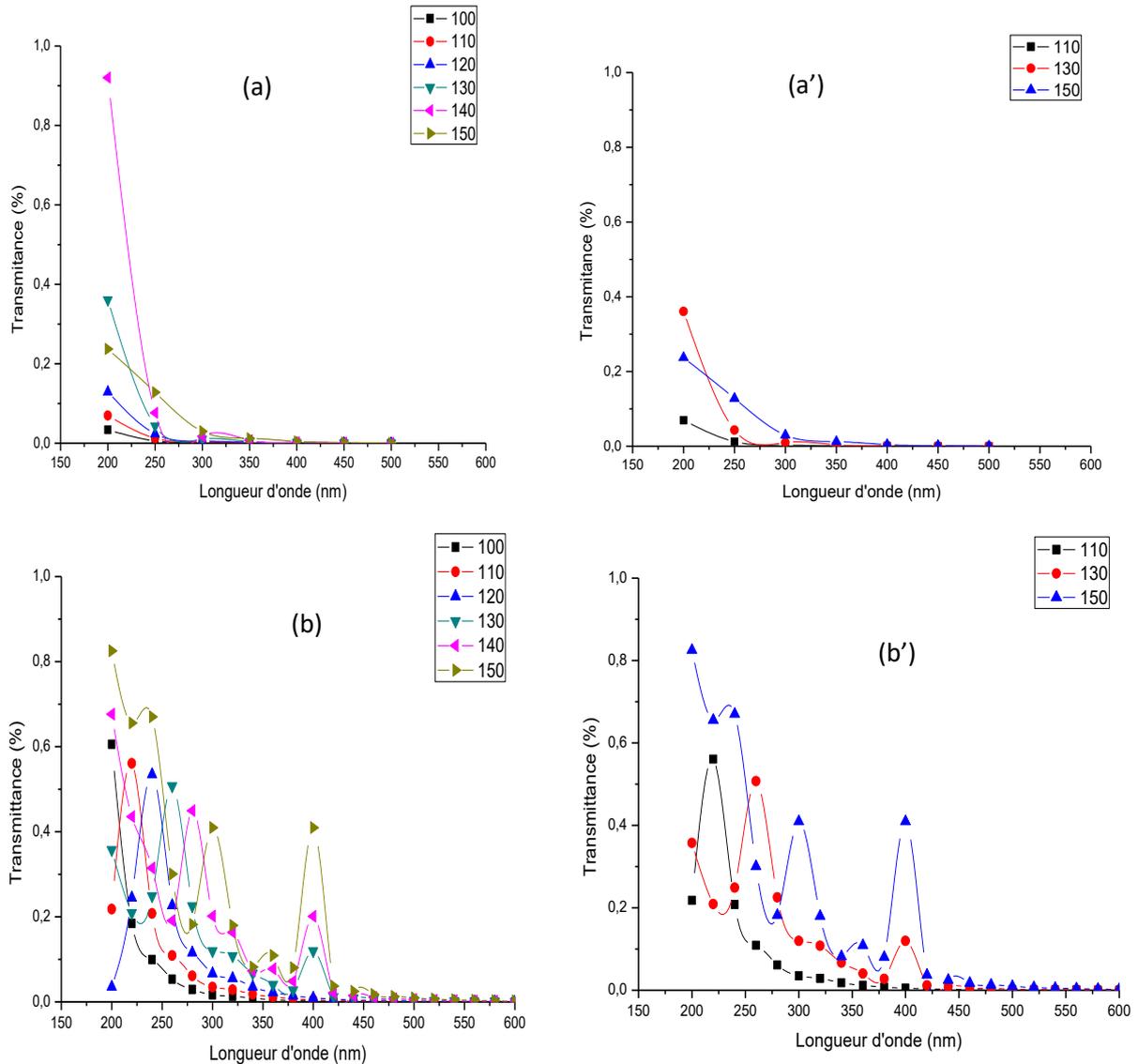


Figure IV-16 : Les photons non absorbés par les np-Ag incorporées dans différentes matrices et transmis directement vers la cellule solaire.

- a) Les np-Ag intégrées dans le SiO₂ avec la taille varie de 100 à 150 nm
 b) Les np-Ag intégrées dans le SiN avec la taille varie de 100 à 150 nm.

Après avoir étudié les cas possibles, l'effet de la matrice et le comportement des nanoparticules métalliques, on conclut que les np-Ag ont des propriétés optiques qui servent à augmenter la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium. Pour le cas des np-Ag confinées dans la matrice SiO₂, on a pu estimer la taille optimale de 20 nm. Pour le cas où les np-Ag sont intégrées dans la matrice SiN, la taille des nanoparticules devient plus importante pour qu'elle puisse absorber les rayons dissipés. Cette taille est estimée à 110 nm. Dans ce cas, le diélectrique influence sur le comportement des np-Ag. On a remarqué deux cas pour les np-Ag, le premier si la matrice qui est non absorbante, les np-Ag de petites tailles peuvent absorber les rayons dissipés. Or, si le diélectrique est un bon absorbant, les np-Ag de petites tailles absorbent mal. Par contre si on augmente la taille, l'absorption des np-Ag devient

importante. Cela signifie que la matrice influe sur les np-Ag. D'où on peut dire que la taille optimale pour les np-Ag est de 110 nm.

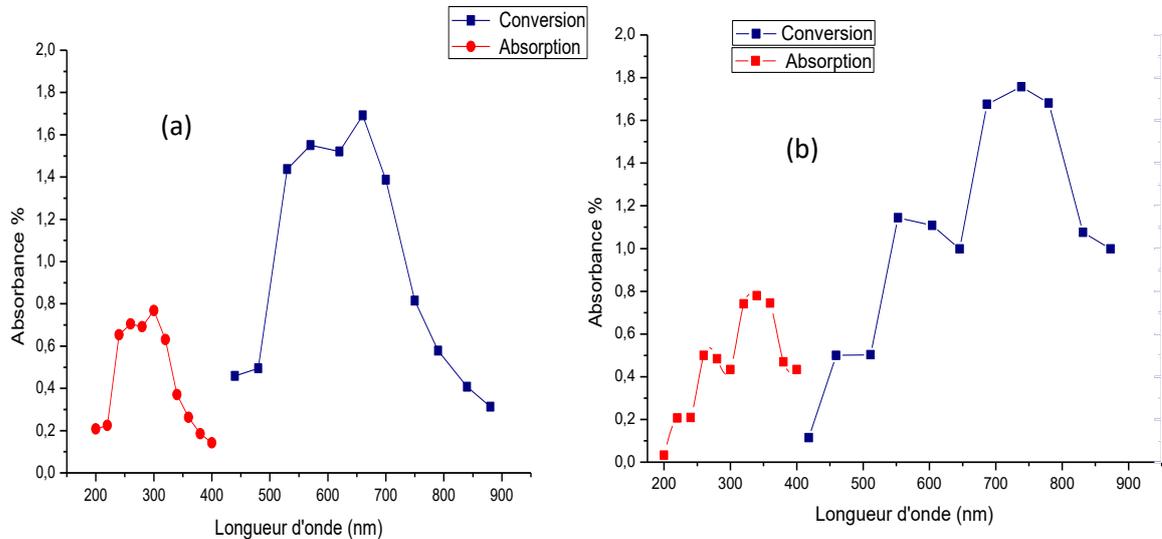


Figure IV-17 : La conversion des np-Ag
a) la taille est de 110 nm b) la taille est de 150 nm .

La transmission des np-Ag qui est apparue sur la figure IV-17 où il y a des tailles supérieures à 100 nm, montre des pics importants lorsque la taille des np-Ag est de 150 nm (avec $\lambda = 250, 300$ et 400 nm). La conversion des rayons dissipés est représentée dans la figure IV-19. On présente les deux cas importants (110, 150 nm). La conversion des rayons de longueur d'onde courte vers le visible confirme que la taille optimale pour les np-Ag confinées dans SiN est de 110 nm. Le confinement des nanoparticules métalliques peut augmenter le taux d'absorption et la diffusion des rayons dissipés, ce qui augmente l'efficacité de la cellule solaire.

VI.3 Les np-Au et np-Ag non confinées dans les couches antireflets

Afin de valider nos résultats présentés auparavant, on a étudié un cas différent. Dans ce cas là, on a voulu connaître le comportement des nanoparticules métalliques lorsqu'elles ne sont pas confinées dans un milieu diélectrique. C'est-à-dire elles sont posées en surface de la cellule. Dans notre logiciel de simulation DDSCAT, ce cas est signifiant à l'indice de l'air ($n_{\text{milieu}} = 1$). C'est-à-dire le DDA prend le cas des nanoparticules dans l'air afin de voir leurs comportements réels. La figure IV-18 montre l'absorption des nanoparticules non incorporées dans les CAR. En comparant l'effet de l'absorption de np-Ag, np-Au / SiN, SiO₂ et np-Ag, np-Au dans l'air (figures IV-18), l'absorption de la cellule devient plus petite. Cela nous ramène à conclure que les np-Ag intégrées dans une matrice SiO₂ et SiN absorbent mieux les rayons dissipés qui donnent une importante efficacité des cellules solaires. Une nanoparticule métallique noyée dans un champ électrique peut donner naissance à l'effet de plasmon de

surface localisé. La réduction de la taille des nanoparticules métalliques change leurs propriétés optoélectroniques. Ce changement donne naissance à l'effet plasmonique qui va rendre la cellule solaire plus performante.

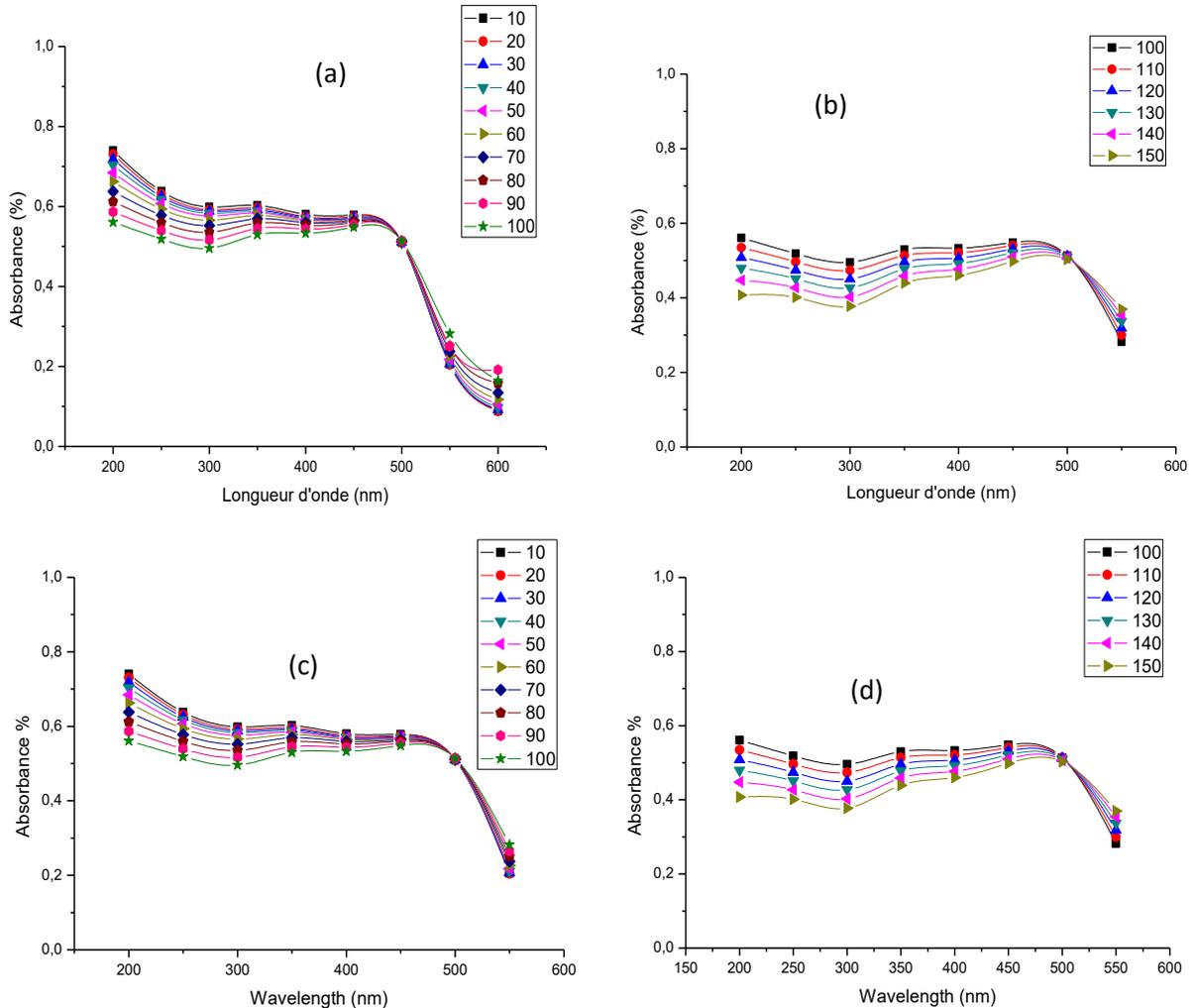


Figure IV-18 : Absorption d'une cellule solaire à base de silicium avec des nanoparticules non confinées dans les couches antireflets

a) np-Au en surface, la taille varie de 10 à 100 , b) np-Au, la taille varie de 100 à 150 nm

c) np-Ag en surface la taille varie de 10 à 110 nm, d) np-Ag, la taille varie de

110 à 150

Finalement, on peut conclure que les np-Ag et np-Au peuvent augmenter l'absorption des rayons dissipés en surface. Le milieu diélectrique, qui est un paramètre important, influence sur les np-Ag qui changent de comportement en changeant la matrice utilisée. Pour le SiO_2 la taille des np-Ag est de 20 nm par contre si on utilise le SiN, la taille devient plus importante (110 nm). Or, les np-Au ont un comportement différent. Elles ne changent pas vraiment si on change la matrice. Leurs tailles sont toujours de 20 nm, avec la condition que l'indice du milieu utilisé sera $n \leq 2$.

Dans cette étude de l'effet de la taille des nanoparticules métalliques "np-Ag, np-Au" intégrées dans une couche antireflet (SiN ou SiO₂) déposée sur la face avant des cellules solaires à base de silicium, on a pu estimer la taille optimale pour que les cellules solaires puissent absorber les rayons dissipés. Les résultats fournis par DDSCAT nous ont permis d'évaluer le taux maximum d'absorption. Les différents résultats montrent que les np-Ag de taille 110 nm confinées dans la matrice de SiN peuvent absorber les rayons ultraviolets dispersés et les convertir en visible par l'effet plasmonique. Pour les np-Au incorporés dans la matrice SiO₂ ou SiN, la taille optimale est de 20 nm. Si l'indice de réfraction devient plus grand ($n > 2$), le comportement des np-Au change, et la taille des np-Au devient plus petite.

Enfin, avec le logiciel paraview, qui est un logiciel libre de visualisation de données, on peut voir la forme des nanoparticules métalliques. La figure IV-19 nous montre le dipôle d'une sphère étudiée par le DDA. Une quantité de sphère N avec des distances d nous a permis de voir l'effet des nanoparticules avec des tailles nanométriques. Le confinement de ces nanoparticules de petite tailles augmente la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium.

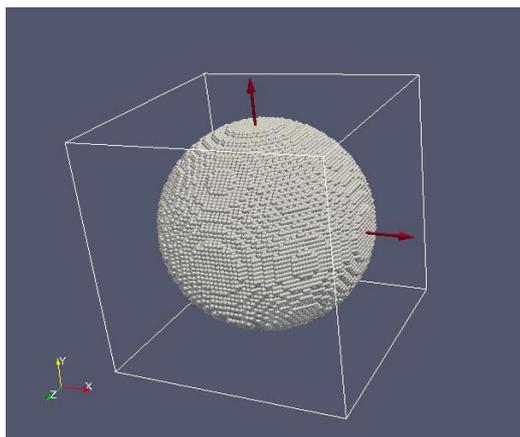


Figure IV-19 : Visualisation avec ParaView de la réalisation dipolaire d'une sphère [161].

Après avoir déterminé la taille optimale, nous avons étudié le cas de conversion d'onde ultra violet en visible. On sait que l'énergie absorbée par les nanoparticules est deux fois supérieure à l'énergie émise ($E_{\text{abs}} \geq 2 E_{\text{émis}}$). Un contrôle de tailles des nanoparticules peut servir à contrôler l'absorption, ainsi la large de bande UV qui n'est pas utilisée dans le spectre solaire, pourrait servir à créer 2 photons visibles. Ce qui pourrait augmenter le rendement des cellules photovoltaïques. Dans ce cas, on a deux cellules solaires, la première est la cellule solaire conventionnelle et la deuxième est une cellule solaire avec des np-Ag confinées à l'intérieur de la couche antireflet (SiN). Le tableau IV- 2, nous donne le nombre de photons de chaque longueur d'onde avant et après conversion. Après avoir modifié le fichier AM1.5,

on a simulé nos deux cellules solaires (avant et après conversion), on a obtenu les résultats représentés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-2 : Calcul du nombres du photons collectés des deux cellules solaires (avant et après conversion en fonction de la longueur d'onde)

Longueur d'onde (nm)	Nbre de Photons avant conversion	Nbre de Photons après conversion
310	0,633	0,001
320	1,722	0,001
330	3,335	0,001
340	4,100	0,001
350	7,252	0,001
370	12,207	0,001
390	15,723	0,001
-	-	-
630	55,447	55,447
670	51,329	51,962
710	32,073	33,845
724	23,325	26,660
752	20,479	24,425
762	10,993	10,993
780	30,489	37,741
816	22,642	34,849
-	-	-
860	34,821	50,544

Tableau IV-3 : Caractéristiques électriques des deux cellules solaires (avant et après conversion)

Cellule solaire	I_{cc} (mA)	V_{co} (mV)	η (%)
Conventionnelle	30,5	615,5	15,4
np-Ag / SiN	32,2	616,9	16,5

La simulation de la cellule avec PC1D, nous a donné la courbe suivante (figure IV-20) avec un rendement comme déjà mentionné de **15,4%**. Après les avoir confinées dans la matrice SiN, les nanoparticules vont convertir les photons de grandes énergies à ceux de petites énergies. Ce phénomène plasmonique dû aux nanoparticules nous a permis d'avoir un gain de **1,1%**. Notre cellule conventionnelle (référence) avait un rendement de **15,4%**. En confinant les np-Ag dans la matrice SiN, le rendement de notre cellule est devenu **16,5%**. On peut dire que les np-Ag de 110 nm peuvent convertir et absorber les rayons solaires avec un gain de plus de **1,1%** (théoriquement). D'où nous pouvons déduire la nouvelle limite théorique qui peut atteindre **35,7%** pour une cellule solaire à base de silicium.

Enfin, les np-Ag incorporées dans une matrice SiN peuvent augmenter l'efficacité de nos cellules solaires à base de silicium en absorbant les courtes longueurs d'onde dissipées. Ces nanoparticules peuvent augmenter le rendement des cellules solaires à base de silicium.

On peut dire que les nanoparticules métalliques nous ouvrent les portes vers l'amélioration des cellules conventionnelles à base de silicium. L'élimination de ces pertes physiques, peut améliorer la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium récupérant des UV (photons bleus) de haute énergie.

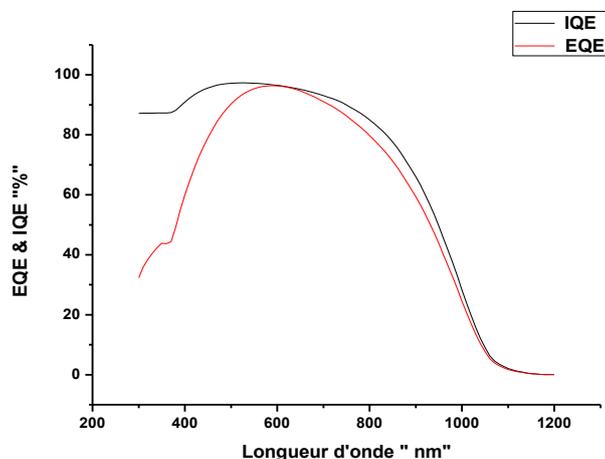


Figure IV-20 : Rendements quantiques interne et externe en fonction de la longueur d'onde.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, on a présenté le logiciel de simulation DDSCAT qui nous a permis d'avoir de bons résultats et de comprendre mieux le comportement des métaux à échelle nanométrique. Les np-Ag et np-Au peuvent absorber et diffuser la lumière vers le visible et NIR. Le contrôle de la taille de ces nanoparticules nous mène à récupérer les rayons dissipés en surface. La taille optimale pour les np-Ag confinées dans une matrice SiN est de 110 nm. Or, pour les np-Au la taille optimale est de 20 nm. Dans ce cas-là, on a les mêmes résultats si les np-Au sont confinées dans la matrice SiO₂ ou SiN. Le milieu diélectrique est un paramètre important qui joue un rôle dans le comportement des np-Ag. Si on change de matrice (SiO₂) la taille des np-Ag diminue à 20 nm. Par contre, les np-Au ne sont pas influencées si l'indice de réfraction de la matrice est inférieur à 2. L'augmentation de l'indice de réfraction ($n > 2$) influe sur le comportement des np-Au qui changent de taille et deviennent plus petites.

Ces résultats, nous ouvrent les portes vers l'amélioration des cellules solaires en augmentant la réponse spectrale. Dans notre cas, on a pu augmenter le rendement avec un gain de plus de **1,1 %** pour des np-Ag de taille de **110 nm**. L'étude du milieu (la matrice) ainsi que les propriétés des nanoparticules métalliques donnent une large vision vers un nouveau monde des composantes plus petites et très efficaces.

CONCLUSION GENERALE
&
PERSPECTIVES

I- Conclusion générale

De nombreuses voies de recherche existent pour améliorer la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles. Parmi elles, les nanoparticules métalliques confinées dans des matrices diélectriques qui sont au cœur de nombreux concepts de la 3^{ème} génération de photovoltaïque (décalage spectral, cellules tandems, effet plasmonique, ...). Grâce au développement de la nanotechnologie, la réalisation de certaines structures est maintenant possible mais leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques réelles constituent encore un défi sur le plan de la conception. Ces applications requièrent l'ajustement des propriétés optiques et électriques des couches minces par l'intermédiaire du confinement quantique maîtrisé par la taille des nanoparticules métalliques. Pour cela, un important effort de recherche est nécessaire afin de contrôler la taille, la densité des nanoparticules métalliques et la passivation de leurs interfaces. Les np-Au dans une matrice SiO₂ ou TiO₂ ont été fortement étudiées ces dernières années. Ces systèmes semblent cependant limités à cause des caractères diélectriques forts de la matrice SiO₂. Au contraire, les np-Au ou np-Ag dans une matrice SiN ont été moins étudiées. Ils méritent une attention particulière notamment dans le cadre d'applications photovoltaïques car leur intégration pourrait être accélérée du fait de l'utilisation massive du nitrure de silicium dans la technologie actuelle. On peut dire même que les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de science et de technologie, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes. Elles possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques, mais aussi elles constituent un modèle d'étude fondamentale de croissance de la matière. L'objectif de ce travail a porté sur l'étude des nanoparticules d'or et d'argent confinées dans le nitrure de silicium et l'oxyde de silicium. Notre but est d'étudier l'effet de la taille des nanoparticules métalliques intégrées dans une couche antireflet sur la face avant des cellules solaires cristallines.

Dans cette thèse, nous avons rappelé quelques généralités sur les nanomatériaux, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans divers domaines. Nous avons présenté les propriétés physico-chimiques des nanoparticules et leurs effets sur le rendement des cellules photovoltaïques, ainsi que les matrices diélectriques et l'intérêt du nitrure de silicium. Le phénomène de l'absorption et de la diffusion des nanoparticules métalliques qui est un phénomène important a été bien détaillé dans cette thèse. Ce dernier a attiré l'attention des chercheurs depuis toujours dû à la luminescence des nanoparticules métalliques. Les matériaux nobles ont un grand intérêt dans le domaine photovoltaïque. La théorie de Mie qui explique leurs propriétés et leurs effets sur les dispositifs optoélectroniques, ainsi que les

phénomènes d'interaction entre la lumière et les nanoparticules métalliques qui ont pris une grande partie.

Notre travail a été réalisé grâce au logiciel de simulation DDSCAT. Ce dernier qui est un open source, nous a permis de voir l'effet de la taille des np-Ag et np-Au intégrées dans des matrices diélectriques. Le DDA est utilisé pour modéliser ces particules disposées sur un réseau cubique, sous forme d'ensembles interactifs de dipôles. Ce dernier donne l'avantage de rapprocher les cas étudiés aux cas réels. Pour cela, on a varié la taille des np-Ag et np-Au en changeant la matrice étudiée. La variation de la taille des np-Au confinées dans la matrice étudiée, nous a ramenés à conclure que le comportement des np-Au ne change pas si l'indice de réfraction de la matrice est ≤ 2 . Les np-Au incorporées dans la matrice SiO₂ ou SiN donnent une bonne absorption des rayons dissipés avec des tailles de 20 nm. Les np-Au ont des caractéristiques optoélectroniques qui servent à augmenter la réponse spectrale dans les cellules solaires. Leurs propriétés les rendent de bons candidats vu que l'effet du milieu dans leurs cas est négligeable. L'augmentation de l'indice de réfraction influe sur le comportement des np-Au qui change de taille et deviennent plus petite.

Après avoir étudié le cas des np-Au, on a pris le cas des np-Ag dans les deux matrices SiN et SiO₂. On a conclu que les np-Ag ont des propriétés optiques qui servent à augmenter de même la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium. Pour le cas des np-Ag confinées dans la matrice SiO₂, on a pu estimer la taille optimale de 20 nm. Par contre, si les np-Ag sont intégrées dans la matrice SiN, la taille des nanoparticules devient plus importante pour qu'elle puisse absorber les rayons dissipés. Cette taille est de 110 nm. Dans le cas des np-Ag, le diélectrique influe sur le comportement des np-Ag. On a remarqué deux cas pour les np-Ag, le premier, si la matrice est non absorbante, les np-Ag de petites tailles peuvent absorber les rayons dissipés en chaleur. Or, si le diélectrique est un bon absorbeur, les petites tailles des np-Ag n'absorbent pas bien. Cela signifie que la matrice influe sur les np-Ag.

Enfin, dans cette étude de l'effet de la taille des nanoparticules métalliques "np-Ag, np-Au" intégrées dans une couche anti réfléchissante (SiN ou SiO₂) déposée sur la face avant des cellules solaires à base de silicium, on a pu estimer la taille optimale pour que les cellules solaires puissent absorber les rayons dissipés. Les résultats fournis par DDSCAT nous ont permis d'évaluer le taux maximum d'absorption. Les différents résultats montrent que les np-Ag confinées dans le SiN de taille de 110 nm peuvent absorber les rayons ultraviolets dispersés et les convertir en visible par l'effet plasmonique. Cette taille optimale peut améliorer le rendement des cellules avec un gain de 1,1%. Pour les np-Au incorporées dans la matrice SiO₂ ou SiN la taille optimale est de 20 nm. Si l'indice de réfraction devient plus grand ($n \gg 2$), le comportement des np-Au change et la taille des np-Au devient plus petite.

L'étude du milieu (matrice) ainsi que les propriétés des nanoparticules donne une large vision vers un nouveau monde des composantes plus petites et très efficaces. L'élimination de ces pertes physiques, peut améliorer la réponse spectrale des cellules solaires à base de silicium récupérant des UV (photons bleus) de haute énergie.

Finalement, on peut conclure que les np-Ag et np-Au peuvent augmenter l'absorption des rayons dissipés en surface. Le milieu diélectrique, qui est un paramètre important, influe sur les np-Ag qui changent de comportement en changeant la matrice utilisée.

II- Perspectives

Nous sommes convaincus que dans le domaine de la conversion photovoltaïque, la contribution des nanoparticules au sein de la couche antireflet permet d'améliorer la réponse spectrale. Le problème qui nous occupe c'est le contrôle de la taille et la densité de ces nanoparticules métalliques. Comme perspectives nous citons :

- ❑ Le contrôle de la taille et de la densité des np-Ag afin d'augmenter la réponse spectrale des cellules solaires.
- ❑ La récupération des rayons UV et IR afin d'avoir une cellule solaire idéale qui absorbe tous les rayons dans le visible.
- ❑ Une étude plus approfondie doit être menée afin de mieux cerner les propriétés des nanoparticules incorporées dans un milieu diélectrique, et ainsi permettre un meilleur contrôle de leur taille et de leur densité.
- ❑ Une étude approfondie sur le phénomène plasmonique qui est le futur des cellules solaires ainsi que la photoluminescence.
- ❑ Etudier l'influence des nanoparticules d'autres formes (ellipsoïde, cylindrique, cubique, etc.), ainsi que la réponse d'autres métaux, tels que Al ou Cu et d'autres couches antireflets (TiO_2 , ZnO).

Finalement, on peut dire que les cellules photovoltaïques de la 3^{ème} génération représentent un essor vers un monde plein d'imagination et de surprise que l'avenir nous cache. A ce jour, le confinement des nanoparticules reste un domaine qui préoccupe les chercheurs scientifiques. Le contrôle de leur taille et de leur densité est le grand challenge qui va lancer la course vers des cellules solaires rentables « grand rendement et faible coût ». De ce fait, nous pouvons également inscrire ce modeste travail pour nos futurs travaux de recherche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

1. **N. Sahouane**, « *Elaboration, Modélisation et Caractérisation des Cellules Solaires de type 3^{ème} Génération dotées de Couches Antireflets à Indice Graduel* ». Thèse Doctorat, Université de Tlemcen (UABT), 2016.
2. **Jean-François Lelievre**, « *Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques* ». Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2007.
3. **Abdelatif. Zerga**, « *Modélisation, Simulation et Caractérisation des Cellules Solaires au silicium* » Synthèse des travaux de recherche de l'habilitation universitaire présentée à l'Université de Tlemcen, 2009.
4. **Florian. Delachat**, « *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.
5. **M.A. Green**, « *Efficiency and cost projections for first, second and third generation photovoltaic technology* » <http://www.pv.unsw.edu.au/Research/3gp.asp>, Déc.2010.
6. **W. Shocley et H.J Queisser**, « *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n junction solar cells* » Journal of Applied Physics, 1961, vol. 32, p 510.
7. **A. Ricaud**, « *Photopiles solaires* ». Lausanne, Suisse: Presse polytechniques et universitaires Romandes, 1997, p 332 .
8. **Sterling H.F and Swann R.C.G**, « *Chemical vapor deposition promoted by r.f. (radio-frequency) discharge* ». Solid-State Electronics, 1965, vol. 8, pp. 653-654.
9. **Hezel R. and Schörner R**, « *Plasma Si nitride—A promising dielectric to achieve high-quality silicon MIS/IL solar cells* ». Journal of Applied Physics, 1981, vol. 52, n° 4, pp. 3076-3079.
10. **Aberle A.G**. « *Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells* ». Solar Energy Mat. & Sol. Cells, 2001, vol. 65, pp. 239-248.
11. **Orfert M. and Richter K**, « *Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN_x-films for passivation of three-dimensional substrates* ». Surface & Coatings Technology, 1999, p 116-119.
12. **Dollet A. Couderc J. P. and Despax B**, « *Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor. Part I: bidimensional modelling* ». Plasma Sources Science and Technology, 1995, vol. 4, pp. 94-106.
13. **Caquineau H, Dupont G, Despax B. and Couderc J.P**, « *Reactor modelling for radio frequency plasma deposition of SiN_xH_y: Comparison between two reactor designs* ». Journal of Vacuum Science & Technology A, 1996, vol. 14, n° 4, pp. 2071-2082.
14. **C. Kumar**, « *Biological and Pharmaceutical Nanomaterials* ». Nanotechnologies for life science, Ed. C. Kumar. Vol 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
15. **V.P. Torchilin**, « *Multifunctional nanocarriers* ». Advanced Drug Delivery Reviews, 58 (14), 1532 (2006).
16. **P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser**, « *Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysosomotropic carriers : preparation, morphological and sorptive properties* ». Journal of Pharmacy and Pharmacology, 31(5), 331 (1979).
17. **Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan**. « *Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide-poly (ethylene glycol) monolayers.* » Anal. Chem, 79 (6), 2221 (2007).
18. **W.J. Parak, W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino**. « *Biological application of colloidal nanocrystals.* » Nanotechnology, 14 (7), 15 (2003).
19. **M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou**, « *Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂* ». Appl. Catal B-Environ, 72, 304 (2007).
20. **J.L. Yan, M.C. Estqvez, J.E. Smith, K. Wang, L. Wang, W. Tan**, « *Dye-doped nanoparticles for bioanalysis.* » Nano Today, 2 (3), 44 (2007).

21. **X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay**, « *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics* ». *Science*, 307 (5709), 538 (2005).
22. **W.B. Cai, X. Chen**. « *Peptide-Labeled Near-Infrared quantum dots for imaging tumor vasculature in living subjects.* » *Nano Letters*, 6 (4), 669 (2006).
23. Les Nanomatériaux « *Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement* » AFSSET, France (2006).
24. **G. Schmid** « *Nanoparticules: from theory to application* » Wiley-VCH (2004).
25. **P.C. Poole, F.J. Owens**, « *Introduction to Nanotechnology* » Wiley – Interscience Eds. New Jersey (2003).
26. **C. D'ORLEANS**, « *Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie.* » Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg 1, 2003.
27. **K. Okuyama, I. W. Lenggoro, N. Tagami**. « *Preparation of ZnS and Cds fine particles with different particle sizes by spray-pyrolysis method.* » *J. Mater. Sci.*, 32, 1229 (1997).
28. **C. J. Brinker and G. W. Scherrer** « *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing* » Academic press (1990).
29. **C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. Elsayed**. « *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes.* » *Chem. Rev.*, 105, 4 (2005).
30. **K.J. Klabunde** « *Nanoscale Materials in Chemistry* » Wiley – Interscience Eds., NewYork. (2001).
31. **D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, X. S. Sun, Y. H. Tang, G. W. Zhou, Z. G. Bai. Z.Zhang, S.Q. Feng**, « *Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature.* » *Sol. State Com.*, 105, 403 (1998).
32. **H. Z. Zhang, D. P. Yu, Y. Ding, Z. G. Bai, H. L. Hang, S. Q. Feng**, « *Caractérisation des nano-cristaux de semi-conducteurs d'Ag₂S* ». *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3396 (1999).
33. **P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang**, « *Crystallographic orientation-Aligned ZnO nanorods grown by a Tin catalyst* » *Nano Lett.*, 3, 1315 (2003).
34. **G.Conibeer**, « *Hot carrier solar cell absorbers* ». 23rd European Photovoltaic solar Energy conference, 2008, p. 156-162.
35. **A.J. Nozik , C.A. Parsons, D.J. Dunlavy, B.M. Keyes et R.K. Ahrenkiel**, « *Dependence of hot carrier luminescence on barrier thickness in GaAs/AlGaAs superlattices and multiple quantum wells* ». *Solid State communications*, Juillet 1990, vol 75, p. 297-301.
36. **Y.Rosenwarks, M.C. Hanna, D.H. Levi, D.M Szmyd, R.K. Ahrenkiel, et A.J. Nozik**, « *Hot carrier cooling in GaAs: Quantum wells versus bulk* ». *Physical Review B.* 1993, vol 48, p . 14675-14678.
37. **G. Conibeer, N. Ekins-Daukes, j.F. Guillemoles, D. König, E.C Cho, C.W. Jiang, S. Shrestha, et M. green**, « *Progress on Hot carrier cells* ». *Solar energy Materials and Solar Cells*, 2009, vol. 93, p. 713-719.
38. **W.A. Tisdle, K.J. Williams, B.A Timp, D.J. Norris, E.S. Aydil , et X Zhu**, « *Hot-Electron Transfer from Semiconductor Nanocrystals* ». *Science*, Juin. 2010, vol. 328, p. 1543-1547.
39. **M.A.Green**, « *Third generation photovoltaics : solar cells for 2020 and beyond* ». *Physica E: Low-dimensional systems and Nanostructures*, 2002, vol. 14, p. 65-70.
40. **G. conibeer, D.König, M.A.Green, et J.F.Guillemoles**, « *Slowing of carrier cooling in hot carrier solar cells* ». *Thin solid Film*, 2008, vol. 516, p. 6948-6953.
41. **T. trupke, P.Wurfel, et M. Green**, « *Up-and Down conversion s new means to improve solar cell efficiencie* ». 3rd World Conference onPhotovoltaic Energy Conversion IEEE, 2003, vol 1, p. 67-70.
42. **T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel**, « *Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap , light* ». *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, p. 4117.
43. **T. Trupke, M.A. Green, et P. Würfel**, « *Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons* ». *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, 1668.

44. **B. Richards**, « *Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion* ». Solar Energy Materials and Solar Cells, Mai. 2006, vol. 90, p. 1189-1207.
45. **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* ». Journal of physics D : Applied Physics, 2007, vol. 40, p. 341-352.
46. **E. Klampafitis, 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* » solar Energy materials and solar cells, Août 2009, vol. 93, p. 1182-1194.
47. **V. Svcrek, A. Slaoui, et J. muller**, « *Silicon nanocrystals as light converter for solar cells* » thin solid films, Mars 2004, vol. 451-452, p. 384-388.
48. **De La Torre Y Ramos Jorge**. « *Etudes des propriétés optoélectronique de structure et composants à base de nanostructures de Si* ». Thèse de doctorat. INSA de Lyon 2003.
49. **JEANNO Simon**. « *Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end"* ». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.
50. **Julien DUPUIS**. « *Élaboration et caractérisation de couches de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ et $\text{SiN}_x\text{:H}$ réalisées par méthode PECVD : application à la face arrière des cellules photovoltaïques en silicium* ». 2009-ISAL-0085 Année 2009
51. **PHILIPP H.R.** « *Silicon nitride (Si_3N_4) (Noncrystalline)*. In: *Handbook of optical constants of solids*». vol. 1, Ed. E.D. PALIK. New-York, USA: Academic Press, 1985, pp. 771-774.
52. **A. ZERGA**. « *Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD"* ». Thèse de Doctorat, université de Tlemcen, Année 2005.
53. **ROBERTSON J. and POWELL M.J**, « *Gap states in silicon nitride* ». Applied Physics Letters, 1983, vol. 44, n° 4, pp.415-417.
54. **ROBERTSON J., WARREN W.L. and KANICKI J.** « *Nature of Si and N dangling bonds in silicon nitride* ». Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, vol. 187, pp. 297-300.
55. **MÄCKEL H. and LÜDEMANN R**, « *Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation* ». Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, n° 5, pp. 2602-2609.
56. **YIN Z. and SMITH F.W**, « *I- Tetrahedron model for the optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon nitride alloys. II-Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogen-ated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis* ». Physical Review B, 1990, vol. 42, n° 6, pp. 3658-3665 (I) et pp. 3666-3675 (II).
57. **JUSTO J. F., DE BRITO MOTA F. and FAZZIO A**, « *First-principles investigation of $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$* ». Physical Review B, 2002, vol. 65, p. 073202.
58. **INGO G.M., ZACCHETTI N., DELLA SALA D. and COLUZZA C**, « *X-ray photoelectrons spec-troscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride ($\alpha\text{-SiN}_x$)* ». Journal of Vacuum Science and Technology, 1989, vol. 7, n° 5, pp.3048-3055.
59. **AFANASYEV-CHARKIN I.V., JACOBSON L.G. and NASTASI M**, « *Amor-phous silicon nitride films of different composition deposited at room temperature by pulsed glow dis-charge plasma immersion ion implantation and deposition* ». Journal of Vacuum Science and Technol-ogy, 2004, vol. 22, n° 6, pp. 2342-2346.
60. **ABELES F**, « *Optical properties of solids* ». Amsterdam North-Holland Publishing Company, 1972, p 1026.
61. **DUPONT G., CAQUINEAU H., DESPAX B., BERJOAN R. and DOLLET A**, « *Structural properties of N-rich $\alpha\text{-Si-N:H}$ films with low electron-trapping rate* ». Journal of Physics D: Applied Physics, 1997, vol. 30, pp. 1064-1076.
62. **GRITSENKO V.A., ZHURAVLEV K.S., MILOV A.D., WONG H., KWOK R.W.M., XU J.B**, « *Silicon dots/clusters in silicon nitride: photoluminescence and electron spin resonance* ». Thin Solid Films, 1999, vol. 353, pp. 20-24.

63. **NOZIK A.** « *Third Generation Solar Photon Conversion: High Efficiency through Multiple Exciton Generation in Quantum Dots* ». Energy & Nanotech. Workshop II: Prospects for Solar Energy in the 21st Century, Oct. 2004, Rice University, Houston, USA. Disponible sur : http://cnst.rice.edu/conference_energy.cfm.
64. **H. Portalès**, « *Etude par diffusion Raman de nanoparticules métalliques en matrice diélectrique amorphe* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1 (2001).
65. **C. Kittel**, « *Introduction à la physique de l'état solide* ». Dunod Université Paris (1972).
66. **E. D. Palik**, « *Handbook of optical constants of solids* ». Academic Press (1985/1991), vol. 1 & 2
67. **J. Homola**, « *Surface plasmon resonant sensors for detection of chemical and biological species*. » Chem. Rev., 108, 462 (2008).
68. **M. Daniel, D. Astruc**, « *Gold nanoparticles : Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology* ». Chem. Rev, 104, 293 (2004).
69. **M. Hu, J.Y. Chen, Z. Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. D. Li, M. Marquez, Y. N. Xia**, « *Gold nanostructures : engineering their plasmonic properties for biomedical applications*. » Chem. Soc. Rev., 35, 1084 (2006).
70. **C. Wang, Z. Ma, T. Wang, Z. Su**, « *Synthesis, assembly, and biofunctionalization of silica-coated gold nanorods for colorimetric biosensing*. » Adv. Func. Mater., 16, 1673 (2006).
71. **G. Mie**, « *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen* ». Ann Phys, 25 (3), 377 (1908).
72. **N. Dung**, Thèse de doctorat Université Claude Bernard-Lyon1 (2006).
73. **E. Gachard**, « *Synthèse sous rayonnement Gamme et caractérisation d'agregat d'agent dans la zéolithe Y*. » Thèse de doctorat, Université bordeaux I, 1996.
74. **A.H. Souici**, « *Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de zns et pbs induites par radiolyse*. » Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.
75. **P.K. Aravind, A.Nitzan and H.Meti**, « *The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres* ». Surf. Sci, 110: 189,1981.
76. **F.Kessi**, « *Elaboration et étude des propriétés des agrégats métalliques*. » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri –Tizi-Ouzou, 2013.
77. « *La Nanophotonique aux Etats-Unis* ». Sciences Physiques Etats-Unis Février 2007.
78. **A. Henglein**, « *Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition* ». J. Phys. Chem. 97(21) (1993) 5457-5471. doi:10.1021/j100123a004
79. **Henglein, A**, « *Small-particles research : physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*. » Chem. ReV. 1989, 89, 1861.
80. **Kreibig, U.; Vollmer, M.** « *Optical Properties of Metal Clusters*. » Springer: Berlin, 1995.
81. **P. Mulvaney**, « *Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles* ». Langmuir 12(3) (1996) 788-800. doi:10.1021/la9502711.
82. **U. Kreibig, U. Genzel**, « *Optical absorption of small metallic particles* ». Surf. Sci. 156(2) (1985) 678-700. doi:10.1016/0039-6028(85)90239-0
83. **Y.G. Sun and Y.N. Xia**, « *Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles* » Science, vol. 298, no. 5601, pp. 2176-2179, Dec. 2002.
84. **I. 1. B. Lin and C. S. Vasam**, « *Preparation and application of Nheterocycliccarbene complexes of Ag(I)* ». Coordin. Chem. Rev., Mar. 2007, vol. 251, no. 5-6, pp. 642-670.
85. **A. Podlipensky, 1. Lange and al**, « *Second-harmonic generation from ellipsoidal silver nanoparticles embedded in silica glass* ». Opt. Lett., May 2003, vol. 28, no. 9, pp. 716-718.
86. **C. Nahm, J. Kim and al.**, « *The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar cells*. » Applied Physics Letters, Dec 19 2011, vol. 99.

87. **S.W. Sheehan et al**, « *Plasmonic Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells Using Core – Shell – Shell Nanostructures.* » The Journal of Physical Chemistry C, 2012, vol. 117, pp. 927-934, 2013/01/17 2012.
88. **A.G. Aberle**, « *Overview on SiN Surface Passivation of crystalline silicon solar cells.* » Solar Energy Mat.& Sol. Cells, 2001, vol. 65, pp. 239-248.
89. **S. Eustis and M. A. El-Sayed**, « *Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes.* » Chem. Soc. Rev, vol. 35, no. 3, p. 209, 2006.
90. **J. Zhang and L. Zhang**, « *Nanostructures for surface plasmons.* » Adv. Opt. Photonics, Juin 2012, vol. 4, no. 2, pp. 157–321.
91. **K. Schröder and A. Csáki**, « *Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing.* » SPIE Newsroom, Jun. 2011.
92. **J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz**, « *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles.* » J. Chem. Phys, Apr 2002, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759.
93. **C. Noguez**, « *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment.* » J. Phys. Chem. C, Mar 2007, vol. 111, n°10, pp. 3806–3819.
94. **V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, and E. Marega**, « *Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions in Plasmonics* » Principles and Applications, Ed. InTech, 2012.
95. **J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz**, « *Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles.* » Nano Lett., Avril 2003, vol. 3, no. 4, pp. 485–491.
96. **Y. H. Lee, H. Chen, Q.-H. Xu, and J. Wang**, « *Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type.* » J. Phys. Chem. C, Avril 2011, vol. 115, no. 16, pp. 7997–8004.
97. **Saïd Bakhti**, « *Etude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscope à Force Atomique* ». Thèse de Doctorat. Université de Jean Monnet Saint-Etienne, 2014.
98. **M. Duval Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne**, « *Nanosphere Lithography: Effect of Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectrum of Silver Nanoparticles.* » J. Phys. Chem. B, Mar 2001, vol. 105, no. 12, pp. 2343–2350.
99. **M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas**, « *Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle.* » Nano Lett., Mai 2009, vol. 9, no. 5, pp. 2188–2192.
100. **J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin**, « *Optical Properties of a Particle above a Dielectric Interface: Cross Sections, Benchmark Calculations, and Analysis of the Intrinsic Substrate Effects.* » J. Phys. Chem. C, Mar. 2013, vol.117, no. 12, pp. 6383–6398.
101. **J. D. Jackson**, « *Classical Electrodynamics.* » 3^{ème} édition, Dunod, New York (2001).
102. **Eric Nardou**, « *Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman* ». Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard, Lyon 1, 2011.
103. **C.F. Bohren et D.R. Huffman**, « *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* » Wiley-VCH (2004).
104. **U. Kreibig, M. Vollmer**, « *Optical Properties of Metal Clusters.* » Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. doi:10.1007/978-3-662-09109-8.
105. **N. E. Christensen and B. O. Seraphin**, « *Relativistic band calculation and optical properties of gold.* » Phys. Rev. B. Cond Matt , 4 (1971), 3321.
106. **A. Mooradian**, « *Photoluminescence of metals.* » Phys. Rev. Lett. 22 (1969), 185-7.
107. **M. Faraday**, « *Experimental relation of gold (and other metals) to light.* » Philos.Trans. R Soc.London. Ser A, 147, 1857.

108. J.W. S Rayleigh, « *On the dynamical theory of gratings.* » Proc. R. Soc. London. Ser. A, 79 : 399, 1907.
109. R. Collin, « *Field theory of guided waves.* » 2nd edition, Wiley, New York, 1990.
110. S.Link and M.A El-Sayed, « *Spectral properties and relaxation dynamics of surface Plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods.* » J. Phys. Chem. B, 103 : 8410, 1999.
111. J. E. Millstone, S. Park, K. L Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, « *Observation of a quadrupole Plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms.* » J. Am. Chem. Soc, 127 : 5312, 2005.
112. S. A. Maier, « *Plasmonics : Fundamentals and applications.* » Springer, Berlin, 2007.
113. Special issue : *Nanostructure Materials.* Chem. Mater, 8 : 1569, 1996.
114. M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, « *Nanosphere lithography : Effect of substrate on the localized surface Plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles.* » Phys. Chem. B, 105 : 2343, 2001.
115. P.K. Aravind, A. Nitzan, and H. Metiu. « *The interaction between electromagnetic resonances and its role in spectroscopic studies of molecules adsorbed on colloidal particles or metal spheres.* » Surf. Sci, 110 : 189, 1981.
116. K. U. Von Raben, R. K. Chang, and B. L. Laube, « *Surface enhanced raman scattering of Au(CN)₂-ions adsorbed on gold colloids.* » Chem. Phys. Lett, 79 : 465, 1981.
117. S. J. Park, T. A. Taton, and C A. Mirkin, « *Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes.*» Science, 295 : 1503, 2002.
118. K. Solecka-Cermakova and B. VLckova, « *Structure characteristics of Ag colloid-adsorbate films determined from transmission electron microscopic image : fractal dimension, particle size and spacing distributions, and their relationship to formation and optical responses of the films.* » J Phys. Chem, 100 : 4954, 1996.
119. J. C. Maxwell Garnett, « *Colours in metal glasses and in metallic films.* » Philos. Trans. R. Soc, 203 : 805, 1904.
120. M. Giersig and P. Mulvaney, « *Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition.* » Langmuir, 9 : 3408, 1993.
121. N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, « *Near-field Raman scattering enhanced by a metalized tip.* » Chem. Phys. Lett, 335 : 369, 2001.
122. A. Hartschuh, J. Sanchez, X. s. Xie, and L. Novotny, « *High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes.* » Phys. Rev. Lett, 90 : 095503, 2003.
123. R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, « *Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters.* » Science, 373 : 1690, 1996.
124. N. P. Gaponik, D. V. Talapin, and A. L. Rogach, « *Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic application.* » J. Mater. Chem, 10 : 2163, 2000.
125. J. M. Nam, S. J. Park, and C. A. Mirkin. « *Biobarcode based on oligonucleotide modified nanoparticles.* » J. Am. Chem. Soc, 124 : 3820, 2002.
126. C. F. Bohren and D. R. Huffman, « *Absorption and scattering of light by small particles.* » Wiley, New York, 1998.
127. H. Metiu and P. Das, « *The electromagnetic theory of surface enhanced spectroscopy.* » Annu. Rev. Phys. Chem, 35 : 507, 1984.
128. J. D. Jackson, « *Classical Electrodynamics.* » Wiley, New York, 1975.
129. P. B. Johnson and R. W. Christy, « *Optical Constants of the noble Metals.* » Phys. Rev. B, 6 : 4370, 1972.
130. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, « *The Optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment.* » J. Phys. Chem. B, 107 : 668, 2003.

131. **V. P. Tishkovets, E. v. Petrova, and M. Mishchenko.** « *Review : Scattering of electromagnetic waves by ensembles of particles and discrete random media.* » *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 112 : 2095, 2011.
132. **M.D. Malinsky, K L. Kelly, G. C Schatz and R.P Vn Duyne,** « *Nanosphère lithography : Effect of the substrate on the localized surface Plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles.* » *Phy. Chem. B*, 105 : 2343, 2001.
133. **R.P Andres, J.D. Bielefield, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney and R.G. Osifchin,** « *Self-assembly of a tow-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters.* » *Science*, 373 : 1690, 1996.
134. **V.P. Tishkovets, E.V Petrova and M. Mishchenko,** « *Review : Scattering of electromagnetic waves by ensembles of particles and discrete random media.* » *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 112 : 2095, 2011.
135. **J. C. Maxwell Garnett,** « *Colours in metal glasses and in metallic films.* » *Philos. Trans. R. Soc*, 203 : 805, 1904.
136. **M. Y. Koledintseva, R. E. DuBro, and R. W. Schwartz,** « *Maxwell Garnett Rule for dielectric mixtures with statistically distributed orientations of inclusions.* » *Progress In Elctromagnetics Research (PIER)*, 99: 131, 2009.
137. **D.A G . Bruggeman,** « *Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von substranzen. I. Dielektrizitätskonstanten und leitfraahigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzanzen.* » *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24 : 636, 1935.
138. **M. Y. Koledintseva, R. E. DuBro, and R. W. Schwartz.** « *A Maxwell Garnett model for dielectric mixtures containing conducting particles at optical frequencies.*» *Progress In Elctromagnetics Research (PIER)*, 63 : 223, 2006.
139. **Benoit Dacosta Fernandes,** « *Etude des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie femtoseconde.* » Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux, 2015.
140. **H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, and al,** « *Quantitative Determination of the Size Dependence of Surface Plasmon Resonance Damping in Single Ag@SiO₂ Nanoparticles.* » *Nano Letters* 9 (10), 3463-3469, 2009.
141. **A. Kawabata and R. Kubo,** « *Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption.* » *Journal of the Physical Society of Japan* 21 (9), 1765-1772, 1966.
142. **F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis,** « *Optical nonlinearities of small metal particles: surfacemediated resonance and quantum size effects.* » *Journal of the Optical Society of America B* 3 (12), 1647-1655 (1986).
143. **M. Barma and V. Subrahmanyam,** « *Optical absorption in small metal particles.*» *Journal of Physics: Condensed Matter* 1 (41), 7681 (1989).
144. **U. Kreibig,** « *Anomalous Frequency and Temperature Dependence of the Optical Absorption of Small Gold Particles.* » *J. Phys. Colloques* 38 (C2), C2-97-C92-103, 1977.
145. **J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier,** « *Electronic properties of small metallic particles.*» *Physics Reports* 78 (2), 173-292 (1981).
146. **C. F. Bohren and D. R. Huffman,** « *Absorption and scattering of light by small particles.* » (*Wiley, 1983*).
147. **F. M. Kahnert,** « *Numerical methods in electromagnetic scattering theory* » *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf*, Sep. 2003, vol. 79–80, pp. 775–824.
148. **C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and P. Roussignol,** « *Numerical study of surface plasmon enhanced nonlinear.* » in *Progress in Optics*, edited by E. Wolf (Elsevier, 1991), Vol. 29, pp. 321-411.
149. **P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed,** « *Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition.* » *Applications in Biological Imaging and Biomedicine.* » *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (14), 7238-7248 (2006).

150. **A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti and F. Vallee**, « *Optical absorption and scatteringspectroscopies of single nano-objects.*» *Chemical Society Reviews* 43 (11), 3921-3956 (2014).
151. **V. Juve, M. F. Cardinal, A. Lombardi, A. Crut, P. Maioli, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, N. Del Fatti and F. Vallee**, « *Size-Dependent Surface Plasmon Resonance Broadening in Nonspherical Nanoparticles: Single Gold Nanorods.*» *Nano Letters* 13 (5), 2234-2240 (2013).
152. **M. Liu, P. Guyot-Sionnest, T.-W. Lee and S. Gray**, « *Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations.* » *Physical Review B* 76 (23), 235428 (2007).
153. **N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura**, « *Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles.* » *Chemical Physics* 251 (1-3), 215-226 (2000).
154. **N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallee**, « *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals.* » *Physical Review B* 61 (24), 16956-16966 (2000).
155. **C. K. Sun, F. Vallee, L. Acioli, E. Ippen and J. Fujimoto**, « *Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold.* » *Physical Review B* 50 (20), 15337-15348 (1994).
156. **J. Lindhard**, « *On the Properties of a Gas of Charged Particles* » (E. Munksgaard, 1954).
157. **S. Link,† Z. L. Wang,‡ and M. A. El-Sayed**, « *Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition.* » *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3529-3533.
158. **R. W. Wood**, « *A suspected case of the electrical resonance of minute metal particles light-waves. A new type of absorption.* » *Proc. Phys. Soc. London* 18, 166, 1902.
159. **R. H. Ritchie**, « *Surface plasmons in solids.* » *Surf. Sci.* 34, 1_1973_.
160. **S.A.Maier**, « *Plasmonics : Fundamentals and Applications* » Springer, 2010.
161. **B.T. Draine, P.J. Flatau**, « *Discrete-dipole approximation for scattering calculations* ». *J Opt Soc Am A* 11(4) (1994) 1491-1499.
162. **H. DeVoe**, « *Optical Properties of Molecular Aggregates. I. Classical Model of Electronic Absorption and Refraction,* » *J. Chem. Phys.*, Jul. 2004, vol. 41, no. 2, pp. 393-400.
163. **H. DeVoe**, « *Optical Properties of Molecular Aggregates. II. Classical Theory of the Refraction, Absorption, and Optical Activity of Solutions and Crystals,* » *J. Chem. Phys.*, , May 2004, vol. 43, no. 9, pp. 3199-3208.
164. **E. M. Purcell and C. R. Pennypacker**, « *Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains,* » *Astrophys. J.*, Dec. 1973, vol. 186, p. 705.
165. **J. J. Goodman, P. J. Flatau, and B. T. Draine**, « *Application of fast-Fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation,* » *Opt. Lett.*, Août 1991, vol. 16, no. 15, pp. 1198-1200.
166. **B. T. Draine and P. J. Flatau**, « *Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests,* » *J. Opt. Soc. Am.*, Nov 2008, vol. 25, no. 11, pp. 2693-2703.
167. **M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis**, « *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications.* » Academic Press, 1999.
168. **B.J.S. Johnson et A. Stein**, « *Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters.* » *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 801-808.
169. **M.T. Hoffmann, S.M.C. Neiva, M.R. Martins et D.W. Franco**, « *In Chemically Modified Surfaces.* » Elsevier, Amsterdam, (1992), 257.
170. **K.M.R. Kallury, W.E. Lee et M. Thomson**, « *Functionalized sepiolite for metal ions adsorption* » *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2459-2467.
171. **REBIB** « *Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive* » Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.
172. **Andrew Soutar, Bart Fokkink, ZengXianting, Tan Su Nee, Linda Wu**, « *Sol-gel Anti-reflective Coatings* » SIM Tech Technical Report, 2001.

173. **Jae-Keun Kim, Sang-Hun Jeong, Bong-Soo Kim and Seok-Ho Shim**, «*Characterization and preparation of SiO₂ and SiOF films using an RF PECVD technique from TEOS/O₂ and TEOS/O₂/CF₄ precursors*» J. Phys. D: Appl. Phys.37(2004) 2425–2431.
174. **Hubert Caquineau, Moncef Chayani**, «*Propriétés physico-chimiques d'oxyde de silicium PECVD* » Matériaux 2002.
175. **B. Blland, G.Barbottin, et A.Vapaille**, «*Defects in silica films,their nature.their properties tire de instabilities in silicon devices.* » Elsevier editions (1986), vol. 1, P.104- 149.
176. **JR.L.Mozzi,B.E.Wrren**, «*The structure of vitreous silica.* » J.Appl. Cryst.,vol.2, P.164, (1969).
177. **Wenden H.E**, «*Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity.* » American Mineralogist, vol. 42, p . 859- 888, (1957).
178. **M.Caroline and all**, «*Infrared spectroscopic study of sol-gel derived mixed metal oxides.* » Journal of Non-Crystalline Solids, 279 (2001) 119±125.
179. **Verhoogen J. Ionic**, «*diffusion and electrical conductivity in quartz*» American Mineralogist, vol. 37, p . 637- 655, 1952.
180. **R. Williams**. «*Photoemission of electrons from silicon intro silicon dioxide.* » Phys.Rev. A, Vol.56 (9), p.140, (1965).
181. **Z.A.Weinberg, W.C.Jonson , M.A. Lampert**, «*Détermination of the sign of the carrier Transported a cross SiO₂ films on Si* », Appl. phys. Lett.Vol.25(1), P.42.43, 1974.
182. **Z.Yin, F.W. Smith**, «*Tetrahedron model for optical dielectrique function of hydrogenated amorphous silicon nitride alloys* ». Physical Review B, 1990, Vol 42, N6. PP 3658-3665
183. **Simon Jeannot**, «*Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end"*» Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
184. **A. Polman and H. A. Atwater**, «*Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics* » Nature Mater. 11, 174–177, 2012.
185. **H. A. Atwater and A. Polman**, «*Plasmonics for improved photovoltaic devices.* » Nature Mater. 9, 205–213, 2010.
186. **A. Polman**, «*Plasmonics applied.* » Science 322, 868, 2008.
187. **W. L. Barnes, A. Dereux, and T. Ebbesen**, «*Surface plasmon subwavelength optics.* » Nature 424, 824–830 , 2003.
188. **E. Ozbay**, «*Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions.* » Science 311, 189–193, 2006.
189. **K. R. Catchpole and A. Polman**, «*Plasmonic solar cells.* » Opt. Express 16, 21793–21800, 2008.
190. **V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. T. Li, E. Ver-hagen, R. J. Walters, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman**, «*Light trapping in ultrathin plasmonic solar cells.* » Opt. Express 18, A237–A245, 2010.
191. **R. A. Pala, J. White, E. Barnard, J. Liu, and M. L. Brongersma**, «*Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements.* » Adv. Mater. 21, 3504–3509, 2009.
192. **K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, and H. A. Atwater**, «*Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers.* » Nat. Commun. 2, 517, 2011.
193. **J. Grandidier, D. M. Callahan, J. N. Munday, and H. A. Atwater**, «*Light absorption enhancement in thin-film solar cells using whispering gallery modes in dielectric nanospheres.* » Adv. Mater. 23, 1272–1276, 2011.
194. **C. Yang, G. Zhang, H. M. Li, and W. J. Yoo**, «*Localized surface plasmon resonances caused by Ag nanoparticles on SiN for solar cell applications.* » J. Korean Phys. Soc. 56, 1488–1491, 2010.
195. **J. P. Conolly, C. David, P. Rodriguez, A. Griol, P. Welti, L. Bellires, J. Ayucar, J. Hurtado, R. Lopez, G. Sanchez, and F. J. G. de Abajo**, «*Analysis of plasmonic nanoparticle fabrication techniques for efficient integration in photovoltaic devices.* » in Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition/5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, 6–10 September, 2010.

196. **Y. K. Hong, H. Kim, G. Lee, W. Kim, J. Park, J. Cheon, and J. Koo**, « *Controlled two dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method.* » Appl. Phys. Lett. 80, 844, 2002.
197. **O. M. Nayfeh, D. A. Antoniadis, K. Mantey, and M. H. Nayfeh**, « *Uniform delivery of silicon nanoparticles on device quality substrates using spin coating from isopropyl alcohol colloids.* » Appl. Phys. Lett. 94, 043112, 2009.
198. **J. N. Munday and H. A. Atwater**, « *Large integrated absorption enhancement in plasmonic solar cells by combining metallic gratings and antireflection coatings.* » Nano Lett. 11, 2195–2201, 2011.
199. **K. C. Krogman, T. Druffel, and M. K. Sunkara**, « *Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles.* » Nanotechnology 16, S338–S343, 2005.
200. **Z. Starowicz and M. Lipinski**, « *Antireflection TiO_x coating with metal nanoparticles for silicon solar cells.* » in Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, 24–28 September 2012.
201. **M. D. McMahon, R. Lopez, H. M. Meyer III, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, Jr**, « *Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air.* » Appl. Phys. B 80, 915–921, 2005.
202. **H. K. Singh, M. Mathew, A. Kottantharayil, and C. S. Solanki**, « *Plasmonic effect of silver nanoparticles sandwiched in silicon nitride and oxide structures for solar cell application.* » in Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, 24–28 September 2012.
203. **V. Giannini, Y. Ferencscato, H. Amrania, C. C. Phillips, and S. A. Maier**, « *Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: A parameter-free modeling approach.* » Nano Lett. 11(7), 2835–2840, 2011.
204. **Sahouane N, Zerga A, Oussama Z**, « *Effect of the Back Surface Reflector and Passivated Rear Contacts With PERT Solar Cells.*» J Sol Energy Eng 2015; 137:50801. doi:10.1115/1.4030780.
205. **S. Pillai, M.A. Green**, « *Plasmonics for photovoltaic applications.* » Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1481–1486.
206. **J.R. Cole, N.J. Halas**, « *Optimized plasmonic nanoparticle distributions for solar spectrum harvesting.* » Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 153120-1–153120-3.
207. **Antonino Cal`aLesina et al**, « *Modeling and Characterization of Antireflection Coatings with Embedded Silver Nanoparticles for Silicon Solar Cells.* » May 2015, Plasmonics DOI 10.1007/s11468-015-9957-7.

ANNEXE

```
'===== Parameter file for v7.3 ====='
'**** Preliminaries ****'
'NOTORQ' = CMDTRQ*6 (DOTORQ, NOTORQ) -- either do or skip torque calculations
'PBCGS2' = CMDSQL*6 (PBCGS2, PBCGST, GPBICG, QMRCCG, PETRKP) -- CCG method
'GPFAFT' = CMDFFT*6 (GPFAFT, FFTMKL) -- FFT method
'GKDLDR' = CALPHA*6 (GKDLDR, LATDDR, FLTRCD) -- DDA method
'NOTBIN' = CBINFLAG (NOTBIN, ORIBIN, ALLBIN) -- binary output?
'**** Initial Memory Allocation ****'
100 100 100 = dimensioning allowance for target generation
'**** Target Geometry and Composition ****'
'RCTGL_PBC' = CSHAPE*9 shape directive
20 1 1 1 1 = shpar1 - shpar5 (see README.txt)
1 = NCOMP = number of dielectric materials
'./diel/Au_evap' = refractive index 1
'**** Error Tolerance ****'
1.00e-5 = TOL = MAX ALLOWED (NORM OF |G>=AC|E>-ACA|X>)/(NORM OF AC|E>)
'**** Maximum number of iterations ****'
100 = MXITER
'**** Integration limiter for PBC calculations ****'
1.00e-2 = GAMMA (1e-2 is normal, 3e-3 for greater accuracy)
'**** Angular resolution for calculation of <cos>, etc. ****'
1. = ETASCA (number of angles is proportional to [(3+x)/ETASCA]^2 )
'**** Vacuum Wavelengths (micron) ****'
0.500 0.500 1 'LIN' = wavelengths (1st,last,howmany,how=LIN,INV,LOG,TAB)
'**** Refractive index of ambient medium ****'
2.0000 = NAMBIENT
'**** Effective Radii (micron) **** '
0.010 0.010 1 'LIN' = a_eff (1st,last,howmany,how=LIN,INV,LOG,TAB)
'**** Define Incident Polarizations ****'
(0,0) (1.,0.) (0.,0.) = Polarization state e01 (k along x axis)
2 = IORTH (=1 to do only pol. state e01; =2 to also do orth. pol. state)
'**** Specify which output files to write ****'
1 = IWRKSC (=0 to suppress, =1 to write ".sca" file for each target orient.
'**** Prescribe Target Rotations ****'
0. 0. 1 = BETAMI, BETAMX, NBETA (beta=rotation around a1)
40. 40. 1 = THETMI, THETMX, NTHETA (theta=angle between a1 and k)
0. 0. 1 = PHIMIN, PHIMAX, NPHI (phi=rotation angle of a1 around k)
'**** Specify first IWAV, IRAD, IORI (normally 0 0 0) ****'
0 0 0 = first IWAV, first IRAD, first IORI (0 0 0 to begin fresh)
'**** Specify Scattered Directions ****'
'TFRAME' = CMDFRM (LFRAME, TFRAME for Lab Frame or Target Frame)
1 = NORDERS = number of diffraction orders for transmission
0. 0.
```

Figure A-1 : Image de fichier *ddscat.par* de la simulation *DDSCAT*, exemple *np-Au* dans *SiN* ($m_{milieu} = 2$) avec différentes taille ($a_{eff} = 10$ nm)

Dans la figure A.1, on représente le fichier *ddscat.par* dans le quel on a tous les paramètres essentiels pour simulation. Dans ce dernier on a la forme de la cible, le type de la cible (*np-Au* dans ce cas), l'indice de réfraction du milieu (le nitrure de silicium dans ce cas « 2 »), la longueur d'onde émise, ainsi les angles d'incidence et la taille de la cible (a_{eff}). Dans ce fichier on peut modifier les paramètres essentiels et on obtient des résultats dans un autre fichier. Les informations reçues après simulation seront mises dans des fichiers qui nous donnent Q_{abs} , Q_{sca} , Q_{ext} , Q_{rad} et Q_r . les résultats seront dans le fichier *ddsct.out* où les calculs seront représenté. Puis tout ces paramètres et résultats seront mis dans « *mtable; qtable; qtable2* ».

PUBLICATIONS DE L'AUTEUR

1. « Impact of the size of silver nanoparticle integrated in an ARC based on silicon.»

Hichem Hachemi, Abdellatif Zerga, Noureddine Sahouane, Batoul Benabadji

JOURNAL OF MATERIALS AND ENGINEERING STRUCTURES 5 (2018) 153–161

E-ISSN: 2170-127X,

Résumé : L'utilisation contrôlée des résonances de plasmons de surface dans les nanostructures métalliques a suscité un intérêt considérable dans plusieurs domaines, notamment les dispositifs photovoltaïques. La diffusion des nanoparticules métalliques est un phénomène bien connu et a été longtemps débattu. L'étendue relative de l'absorption et de la dispersion dépend de la taille des nanoparticules. Le dépôt de nanoparticules métalliques à la surface de la cellule photovoltaïque permet d'augmenter l'absorption de la lumière incidente et de réduire les pertes optiques. Les techniques de dépôt de nanoparticules de métal les plus couramment utilisées sont les suivantes: Bottom-up et Top-Down.

Dans cette thèse, nous étudions l'effet de la taille des nanoparticules d'argent et d'or (np-Ag, np-Au) intégrées dans une couche antireflet (dioxyde de silicium et du nitrure de silicium). L'effet plasmonique convertit les rayons ultraviolets dispersés (absorbés par np-Ag) en rayonnement visible. L'utilisation du logiciel DDSCAT a permis de calculer la dispersion et l'absorption des ondes électromagnétiques par des cibles à l'échelle nanométrique avec des géométries arbitraires utilisant l'approximation discrète dipolaire (DDA). Le DDA est utilisé pour modéliser ces particules disposées sur un réseau cubique, sous forme d'ensembles interactifs de dipôles. La variance de la taille de np-Ag nous a permis de déterminer la taille optimale qui absorbe le rayonnement ultraviolet maximal. Les résultats de la simulation montrent que la taille optimale de np-Ag est de **110 nm**. Or, la variation de la taille des np-Au confinées dans la matrice SiO₂ ou SiN, nous a amené à conclure que le comportement des np-Au ne change pas si l'indice de réfraction de la matrice est inférieur ou égal à 2. La taille des np-Au incorporées dans la matrice SiO₂ ou SiN est de **20 nm**. Finalement, on peut conclure que les nanoparticules métalliques peuvent augmenter l'absorption des rayons dissipés en surface avec un gain de **1,1%**.

Mots clés: Cellule solaire, Silicium cristallin, Nanoparticule, convertisseurs vers le bas, Plasmon.

Abstract : The controlled use of surface plasmon resonances in metallic nanostructures has attracted considerable interest in several areas, including photovoltaic devices. The diffusion of metal nanoparticles is a well-known phenomenon and has long been debated. The relative extent of absorption and dispersion depends on the size of the nanoparticles. The deposition of metal nanoparticles on the surface of the photovoltaic cell makes it possible to increase the absorption of the incident light and to reduce the optical losses. The most commonly used metal nanoparticle deposition techniques are: Bottom-up and Top-Down.

In this thesis, we study the effect of the size of silver and gold nanoparticles (np-Ag, np-Au) integrated in an antireflection layers (silicon dioxide and silicon nitride). The plasmonic effect converts scattered ultraviolet rays (absorbed by np-Ag) into visible radiation. The use of the DDSCAT software has made it possible to calculate the dispersion and absorption of electromagnetic waves by nanoscale targets with arbitrary geometries using the dipole discrete approximation (DDA). The DDA is used to model these particles arranged on a cubic lattice, as interactive sets of dipoles. The variance in np-Ag size allowed us to determine the optimal size that absorbs maximum UV radiation. The simulation results show that the optimal size of np-Ag is **110 nm**. However, the variation in the size of the np-Au confined in the SiO₂ or SiN matrix, brought us to conclude that the behavior of the np-Au does not change if the refractive index of the matrix is less than or equal to 2. The size of the np-Au incorporated into the SiO₂ or SiN matrix is **20 nm**. Finally, it can be concluded that the metal nanoparticule (np-Ag) can increase the absorption of surface-dissipated with a gain of **1.1%**.

Keywords: Solar cell, Crystal silicon, Nanoparticle, Down-converters , Plasmon

المخلص: لقد اجتذب الاستخدام المحكم لأصداء البلازمون السطحية في الهياكل النانوية المعدنية اهتمامًا كبيرًا في العديد من المجالات ، بما في ذلك الأجهزة الكهروضوئية. إن انتشار الجسيمات النانوية المعدنية ظاهرة معروفة وتم مناقشتها منذ فترة طويلة. يعتمد الامتداد النسبي للامتصاص والتشتت على حجم الجسيمات النانوية. إن ترسب الجسيمات النانوية المعدنية على سطح الخلية الكهروضوئية يجعل من الممكن زيادة امتصاص الضوء الساقط وتقليل الخسائر البصرية. إن تقنيات ترسيب جسيمات متناهية الصغر المعدنية الأكثر شيوعًا هي : من أسفل إلى الأعلى ومن الأعلى إلى الأسفل. في هذه الأطروحة، ندرس تأثير حجم الجسيمات النانوية الفضية و الذهبية (np-Au, np-Ag) المتكامل في طبقات مضادة للانعكاس (أوكسيد السيليكون و نيتريد السيليكون). إن تأثير البلازمونات يحول الأشعة فوق البنفسجية المنتشرة (المتصة بواسطة كريات نانومترية للفضة) إلى إشعاع مرئي. إن استخدام برنامج DDSCAT جعل من الممكن حساب تشتت الموجات الكهرومغناطيسية و امتصاصها بأهداف نانوية باستخدام هندسية عشوائية و باستخدام التقريب المنفصل ثنائي القطب (DDA). يتم استخدام DDA لنمذجة هذه الجسيمات المرتبة على شبكية مكعبة، كمجموعات تفاعلية من ثنائيات القطب. يسمح لنا التباين في حجم الجسيمات النانومترية الفضية من تحديد الحجم الأمثل الذي يمكنها من امتصاص الحد الأقصى من الأشعة فوق البنفسجية. تظهر نتائج المحاكاة أن الحجم الأمثل لهذه الجسيمات النانومترية الفضية هو **110 نانومتر**. ومع ذلك، فإن التباين في حجم الجسيمات النانو ذهبية np-Au المدججة في مصفوفة SiO₂ أو SiN قادنا إلى إستنتاج أن سلوكها لا يتغير إذا كان معامل الانكسار للمصفوفة هو أصغر أو يساوي 2. إن حجم الجسيمات النانو ذهبية المدججة في المصفوفة SiO₂ أو SiN هو **20 نانومتر**. وأخيرًا، يمكننا الاستنتاج بأن الجسيمات النانوية المعدنية يمكن أن تزيد من امتصاص الأشعة السطحية المتفرقة بزيادة النسبة ب **1.1%**.

الكلمات المفتاحية : الخلايا الشمسية، بلورات السيليكون، جسيمات متناهية الصغر، محولات نحو الاسفل، البلازمونات.

Détermination de la limite théorique des convertisseurs de photons « Down Converters » intégrés dans des cellules solaires à base de silicium de 3^{ème} génération.

« Hichem HACHEMI »