

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 octobre 2011 (27.10.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/131586 A2

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/0352 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/056028

(22) Date de dépôt international :
15 avril 2011 (15.04.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1053134 23 avril 2010 (23.04.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS [—/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75794 Paris cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COLLIN, Stéphane [FR/FR]; 32 rue Boussingault, F-75013 Paris (FR). PELOUARD, Jean-Luc [FR/FR]; 17 rue Planchat, F-75020 Paris (FR). PARDO, Fabrice [FR/FR]; 13 voie Charcot, F-94400 Vitry-sur-Seine (FR). LALANNE, Philippe [FR/FR]; 18 résidence Ardenay, F-91120

Palaiseau (FR). SAUVAN, Christophe [FR/FR]; 71 rue Henri Barbusse, F-92190 Meudon (FR). HAGHIRI-GOSNET, Anne-Marie [FR/FR]; 27ter rue des Clos Saint-Marcel, F-92330 Sceaux (FR).

(74) Mandataires : BROCHARD, Pascale et al.; Osha Liang, 32 Avenue de l'Opéra, F-75002 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ABSORBENT NANOSCALE STRUCTURE OF THE ASYMMETRIC MIM TYPE AND METHOD OF PRODUCING SUCH A STRUCTURE

(54) Titre : STRUCTURE NANOMETRIQUE ABSORBANTE DE TYPE MIM ASYMETRIQUE ET METHODE DE REALISATION D'UNE TELLE STRUCTURE

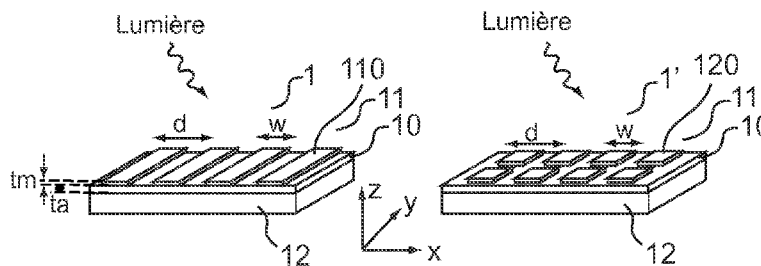


FIG.1A

FIG.1B

Lumière = Light

(57) Abstract : According to one aspect, the invention relates to an absorbent nanoscale structure (1, 1') of the asymmetric MIM type intended for receiving a broadband incident lightwave, the absorption of which in a given spectral band it is desired to optimize, comprising a dielectric layer (10) which absorbs in said spectral band, which layer is of subwavelength thickness and is placed between a metal grating (11) of subwavelength period and a metal reflector (12). The elements (110, 120) forming the metal grating have at least one dimension (w) suitable for forming, between the metal grating and the metal reflector, beneath the elements of the grating, a plasmon resonator forming a longitudinal Fabry-Perot cavity resonant at a first wavelength of the desired absorption spectral band, and the absorbent layer has, between the metal grating and the metal reflector, at least a first thickness (ta) suitable for forming at least a first vertical Fabry-Perot cavity resonant at a second wavelength of the desired absorption spectral band.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2011/131586 A2

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

Selon un aspect, l'invention concerne une structure nanométrique absorbante (1, 1') de type MIM asymétrique destinée à recevoir une onde lumineuse incidente large bande dont on cherche à optimiser l'absorption dans une bande spectrale donnée, comprenant une couche diélectrique absorbante (10) dans ladite bande spectrale, d'épaisseur sub-longueur d'onde, agencée entre un réseau métallique (11) de période sub-longueur d'onde et un réflecteur métallique (12). Les éléments (110, 120) formant le réseau métallique présentent au moins une dimension (w) adaptée pour former, entre le réseau métallique et le réflecteur métallique, sous les éléments du réseau, un résonateur plasmonique formant une cavité longitudinale de type Fabry-Pérot résonante à une première longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée et la couche absorbante présente entre le réseau métallique et le réflecteur métallique au moins une première épaisseur (t_a) adaptée pour former au moins une première cavité verticale de type Fabry-Pérot, résonante à une seconde longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée.

Structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique et méthode de réalisation d'une telle structure

ETAT DE L'ART

5 **Domaine technique de l'invention**

La présente invention concerne une structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique présentant une absorption lumineuse large bande, notamment dans le visible, et une méthode de réalisation d'une telle structure. Elle s'applique plus particulièrement aux cellules solaires ultra fines.

10

Etat de l'art

Il est constant de chercher à diminuer l'épaisseur de la couche active (absorbante) des cellules solaires, ou photovoltaïques, notamment pour diminuer le temps de transit (temps mis par les électrons pour arriver jusqu'aux électrodes, généralement supérieur à la picoseconde) et donc la recombinaison des charges photo induites. On cherche également à réduire l'épaisseur de la couche active pour réduire les coûts liés au matériau, à la fois le coût du matériau lui-même et le coût de fabrication engendré par le traitement d'une plus ou moins grande quantité de matériau. Par ailleurs, la limitation de la quantité de matériau permet de projeter l'utilisation de matériaux rares à plus grande échéance. Lorsqu'on cherche à diminuer l'épaisseur de la couche active, une des difficultés rencontrées est de réaliser une structure dans laquelle la lumière puisse être confinée à l'intérieur de la couche active suffisamment longtemps (typiquement on cherche à ce que le photon parcoure un chemin optique supérieur à plusieurs fois l'épaisseur du matériau absorbant) pour permettre une efficacité de conversion maximale. Une méthode pour confiner les ondes électromagnétiques (lumière solaire) à l'intérieur de la couche active est de chercher à exciter des résonances plasmonique de surface dans des structures de dimensions sub-longueur d'onde.

L'article de Atwater et al. (« Plasmonics for improved photovoltaic devices », Nature Materials, 9, 205-213 (2010)] propose une synthèse des techniques récentes mises en œuvre pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques impliquant la « plasmonique ». La plasmonique cherche à tirer profit de l'interaction résonante obtenue dans certaines conditions

30

entre un rayonnement électromagnétique (lumineux notamment) et les électrons libres à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique (air ou verre par exemple). Cette interaction génère des ondes de densité d'électrons, se comportant comme des vagues et appelées plasmons ou plasmons de surface. L'article décrit différents types de nanostructures métalliques qui permettent la génération de plasmons de surface visant à piéger la lumière dans des couches semi-conductrices très fines, entraînant une augmentation forte de l'absorption. L'article décrit notamment l'utilisation de particules nanométriques utilisées comme des éléments diffusants pour favoriser le couplage, l'utilisation de particules nanométriques comme des nano antennes, l'utilisation d'un miroir strié à l'arrière d'une couche semi-conductrice permettant de générer des plasmons de surface à l'interface miroir - semi-conducteur.

Parmi les références citées par Atwater et al., on note par exemple l'article de Ferry et al. (« Improved red-response in thin film a-Si :H solar cells with soft-imprinted plasmonic black reflectors », Appl. Phys. Letters 95, 183503 (2009)) qui décrit une structuration des matériaux pour les applications de type cellules solaires. Une couche métallique structurée au dos de la couche absorbante permet d'accroître l'absorption des plus grandes longueurs d'onde. Dans cet article cependant, l'absorption large bande est obtenue au moyen d'une couche active relativement épaisse (500 nm). Dans Linquist et al. (« Plasmonic nanocavity arrays for enhanced efficiency in organic photovoltaic cells », Appl. Phys. Letters 93, 123308 (2008)), un réseau de nanocavités est formé entre une anode métallique structurée et une cathode (non structurée). Cette structure plasmonique permet le confinement de l'énergie électromagnétique et l'accroissement de l'absorption à des longueurs d'onde supérieures à 700 nm, due à l'existence de plasmons de surface entre l'anode structurée et la cathode.

Dans Le Perchec et al. (« Plasmon-based photosensors comprising a very thin semiconducting region », Appl. Phys. Letters 94, 181104 (2009)), un système de détection infrarouge présentant une couche active très fine est décrit. Comme dans les applications cellules solaires, le mécanisme de confinement de la lumière dans la couche semi-conductrice repose sur la génération de résonances plasmoniques dans une cavité horizontale formée par une structure de type MSM (métal – semi-conducteur – métal) dans laquelle la couche semi-conductrice est prise en sandwich entre un miroir métallique inférieur et un réseau métallique supérieur de dimension sublongueur d'onde. Il est montré qu'une telle résonance plasmonique peut-être modélisée par un résonateur longitudinal de type Fabry-Pérot qui vérifie la relation $k_{\text{eff}}L = \pi$ où k est le vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de l'onde incidente),

n_{eff} est l'indice effectif du mode plasmonique guidé dans la structure multicouches MSM, L est la largeur d'un élément du réseau.

Les résonances plasmoniques mises en évidence dans les articles précités sont générées à des longueurs d'onde supérieures à 650 - 700 nm. Ceci s'explique par la nature même du plasmon de surface à l'interface métal – diélectrique qui ne peut exister aux courtes longueurs d'onde (voir par exemple A.V. Zayats et al., 'Nano-optics of surface plasmon polaritons', Physics reports 408, 131-314, 2005).

Il y a donc un besoin pour la réalisation de structures ultra fines présentant une absorption large bande accrue dans la bande visible 500 – 800 nm.

L'invention présente une structure nanométrique absorbante de type MIM (metal – insulator – métal) asymétrique dont la géométrie particulière permet notamment de générer une absorption accrue à des longueurs d'onde réparties sur l'ensemble du spectre visible.

RESUME DE L'INVENTION

Selon un premier aspect, l'invention concerne une structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique destinée à recevoir une onde lumineuse incidente large bande dont on cherche à optimiser l'absorption dans une bande spectrale donnée de la gamme visible proche infrarouge, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche diélectrique absorbante dans ladite bande spectrale, d'épaisseur sub-longueur d'onde, agencée entre un réseau métallique formé d'éléments métalliques agencés de façon périodique avec une période sub-longueur d'onde et un réflecteur métallique, et en ce que :

- les éléments formant le réseau métallique présentent au moins une dimension (w) adaptée pour former, entre le réseau métallique et le réflecteur métallique, sous les éléments du réseau, un résonateur plasmonique formant une cavité longitudinale de type Fabry-Pérot résonante à une première longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée,

- la couche absorbante présente entre le réseau métallique et le réflecteur métallique au moins une première épaisseur adaptée pour former au moins une première cavité verticale de type Fabry-Pérot, résonante à une seconde longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée.

Selon une variante, ladite au moins première épaisseur de la couche absorbante est inférieure à la longueur d'absorption du matériau diélectrique dont elle est formée sur la bande spectrale d'absorption recherchée.

Selon une variante, ladite au moins première épaisseur de la couche absorbante est comprise entre sensiblement une fois et deux fois l'épaisseur de peau du métal formant le réseau métallique.

5 Selon une variante, la couche absorbante présente une première épaisseur sous les éléments du réseau et une deuxième épaisseur sous les espaces entre les éléments du réseau, adaptées pour former une première et une deuxième cavités verticales de type Fabry-Pérot résonantes à deux longueurs d'onde distinctes de la bande spectrale d'absorption recherchée.

Selon une variante, les première et seconde épaisseurs sont sensiblement identiques.

10 Selon une variante, la largeur des éléments du réseau métallique est adaptée pour obtenir un mode plasmonique d'ordre $m = 3$.

Selon une variante, la structure comprend en outre une couche diélectrique non absorbante dans la bande spectrale d'absorption recherchée, agencée entre ladite couche absorbante et le réseau métallique et/ou encapsulant le réseau métallique, permettant d'ajuster l'épaisseur entre le réseau métallique et le réflecteur métallique.

15 Selon une variante, la période du réseau métallique est inférieure à la moitié de la longueur d'onde minimale de la bande spectrale d'absorption recherchée.

Selon une variante, le réseau métallique est à une dimension, de période comprise entre 150 et 250 nm, formé de bandes de largeur comprise entre 80 et 120 nm, d'épaisseur comprise entre 10 et 30 nm.

20 Selon une variante, le réseau métallique est à deux dimensions, de période selon l'une ou l'autre des dimensions comprise entre 150 et 250 nm, formé de plots carrés ou rectangulaires de côtés compris entre 80 et 120 nm, d'épaisseur comprise entre 10 et 30 nm.

25 Selon un second aspect, l'invention concerne une cellule solaire comprenant une structure nanométrique selon le premier aspect, déposée sur un substrat et dans laquelle la bande spectrale d'absorption recherchée est dans le visible – proche infrarouge.

Selon une variante, la cellule solaire comprend en outre une couche conductrice transparente disposée entre le réflecteur métallique et la couche absorbante.

30 Selon une variante, la cellule solaire comprend en outre une couche conductrice transparente disposée entre la couche absorbante et le réseau métallique ou sur le réseau métallique et la couche absorbante.

Selon une variante, la couche conductrice transparente est en ZnO, ITO ou SnO.

Selon une variante, le réflecteur métallique est multicouche, comprenant une couche inférieure pour l'adhésion avec le substrat et une couche supérieure en métal noble, par exemple en Or, Argent ou Aluminium.

5 Selon une variante, le réseau métallique est en métal noble, par exemple en Or, Argent ou Aluminium.

Selon une variante, la couche absorbante comprend un matériau semi-conducteur de type III-V, par exemple l'Arséniure de Gallium ou le Phosphure d'Indium.

Selon une variante, la couche absorbante comprend un matériau parmi le Silicium amorphe, le CIGS, le Tellure de Cadmium.

10 Selon une variante, la couche absorbante comprend un matériau organique.

Selon une variante, la cellule solaire comprend une structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique comprenant :

- un réflecteur métallique en argent;
- une couche absorbante en GaAs d'épaisseur inférieure à 50 nm ;

15 - un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, la largeur desdits plots ou bandes étant comprise entre 80 et 120 nm, le facteur de remplissage linéaire étant compris entre 0,5 et 0,7.

Selon une variante, la cellule solaire comprend une structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique comprenant :

20 - un réflecteur métallique en argent ;
- une couche absorbante en GaSb d'épaisseur inférieure à 50 nm ;
- un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, de période comprise entre 270 nm et 330 nm et de facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 ;

25 - une couche en matériau transparent conducteur agencé sur le réseau métallique.

Selon une variante, la cellule solaire comprend une structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique comprenant :

30 - un réflecteur métallique en argent ;
- une couche absorbante en CIGS d'épaisseur inférieure à 50 nm ;
- un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, de période comprise entre 500 et 550 nm et de facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 ;

- une couche en matériau transparent conducteur agencé sur le réseau métallique.

Par exemple, la couche en matériau transparent conducteur est en ZnO :Al, d'épaisseur inférieure à 50 nm. La déposante a mis en évidence un élargissement de l'absorption dans le spectre visible proche infrarouge lié à des résonances dans la couche de matériau transparent conducteur déposé sur le réseau métallique.

5 Selon un troisième aspect, l'invention concerne une méthode de fabrication d'une cellule solaire selon le deuxième aspect comprenant :

- le dépôt sur le substrat d'une ou plusieurs couches de métal pour former le réflecteur métallique,

- le dépôt de la couche absorbante sur ledit réflecteur métallique,

10 - le dépôt d'une couche de résine et la structuration de la couche de résine pour former les éléments du réseau,

- le dépôt du métal formant le réseau métallique et la dissolution de la résine.

Selon une variante, la résine est structurée par nano impression.

15 BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description, illustrée par les figures suivantes :

Figures 1A et 1B, schémas représentant des exemples de réalisation d'une structure MIM asymétrique absorbante selon l'invention respectivement à une ou deux dimensions;

20 Figure 2, courbe théorique de l'absorption calculée dans une structure du type de la figure 1A, comparée avec le spectre solaire ;

Figure 3, schéma illustrant les différents types de résonateurs mis en œuvre dans l'exemple de la structure de la figure 2 ;

25 Figures 4, schéma illustrant la dépendance de l'indice effectif du mode en fonction de la longueur d'onde pour différents types de structure plasmonique ;

Figure 5, schéma illustrant la dépendance de l'énergie de résonances excitées dans la structure en fonction de la largeur de l'élément d'un réseau ;

Figure 6, schéma illustrant la dépendance de la phase à la réflexion d'une onde plane dans un diélectrique sur un réflecteur métallique en fonction de la longueur d'onde pour différents types de diélectrique ;

Figures 7A, 7B, des schémas illustrant la dépendance de l'énergie de résonances excitées dans la structure en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante ;

Figures 8A, 8B, des courbes expérimentales représentant l'absorption en fonction de l'angle d'incidence dans une structure MIM asymétrique à une dimension ;

Figures 9A, 9B, des courbes expérimentales représentant l'absorption en fonction de l'angle d'incidence dans une structure MIM asymétrique à deux dimensions, respectivement en polarisation TM et TE ;

Figures 10A et 10B, courbe illustrant l'absorption dans une structure MIM asymétrique à 2 dimensions selon l'invention, respectivement en fonction du taux de remplissage, à période constante, et en fonction de la période, à taux de remplissage constant;

Figure 11, une courbe montrant la longueur d'absorption dans le GaAs ;

Figures 12A à 12D, schémas d'exemple de réalisation de cellules solaires utilisant une structure nanométrique de type MIM asymétrique selon l'invention ;

Figure 13, des courbes montrant l'absorption mesurée dans une structure MIM asymétrique comprenant une couche absorbante en GaAs pour différentes valeurs du taux de remplissage;

Figure 14, une courbe représentant l'absorption calculée dans une structure MIM asymétrique comprenant une couche absorbante en GaSb ;

Figure 15, une courbe représentant l'absorption calculée dans une structure MIM asymétrique comprenant une couche absorbante en CIGS.

Les figures 1A et 1B représentent deux exemples 1 et 1', respectivement à une dimension et à deux dimensions, de structures nanométriques de type MIM asymétriques selon l'invention, destinées à recevoir une lumière incidente dont on cherche à rendre l'absorption maximale dans une bande spectrale donnée. On appelle structure de type MIM asymétrique (MIM étant l'abréviation de Métal/Isolant/Métal) une structure multicouche comprenant au moins une couche en matériau diélectrique entre un réseau métallique et un réflecteur métallique, le réseau métallique étant de dimensions sub-longueur d'onde et le réflecteur présentant une épaisseur supérieure à l'épaisseur de peau du métal (définie comme la distance caractéristique de l'atténuation d'une onde incidente dans le métal), de telle sorte à pouvoir être considéré comme semi infini dans un modèle de propagation des ondes aux longueurs d'onde considérées. Cette combinaison d'une couche diélectrique entre un réseau métallique et un réflecteur semi infini rend la structure asymétrique. Par matériau diélectrique, on inclue ici les matériaux isolants et semi-conducteurs, y compris les semi-conducteurs dopés.

Il est connu d'avoir dans ce type de structure une propagation de modes dits 'plasmoniques' ou plasmons de surface, solutions des équations de Maxwell aux interfaces métal/diélectrique. L'excitation des différents modes plasmoniques sous l'effet d'une onde lumineuse incidente pourra avoir lieu si les conditions de résonance et de couplage sont réunies, ces conditions dépendant de la géométrie de la structure, et particulièrement de celles du réseau métallique (voir par exemple J. A. Schuller et al., "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation", Nature Materials 9, 193-204, 2010).

Chacune des structures selon l'invention comprend une couche en matériau diélectrique d'indice de réfraction n_a , d'épaisseur t_a , agencée entre un réseau métallique 11 et un réflecteur métallique 12. Dans l'exemple de la structure à une dimension de la figure 1A, le réseau est formé de bandes 110 de largeur w , d'épaisseur t_m , agencées selon une période d . Dans l'exemple de la figure 1B, le réseau est formé de plots carrés 120 de côté w . La période selon l'une et l'autre des dimensions est par exemple similaire, notée d . Les dimensions de la période, de la largeur des bandes (ou des plots), de l'épaisseur de la couche diélectrique et du réseau sont sub-longueur d'onde, c'est-à-dire inférieurs à la longueur d'onde minimale de la bande spectrale d'absorption recherchée. La période d est avantageusement inférieure à la moitié de la longueur d'onde minimale afin de limiter toute perte d'énergie par diffraction sur le réseau quel que soit l'angle d'incidence. La couche 10 est par ailleurs absorbante dans la bande spectrale d'absorption recherchée.

Dans une application préférée de l'invention, notamment pour l'application aux cellules solaires, la structure est conçue pour recevoir la lumière solaire, et on cherche à rendre l'absorption de la structure optimale entre environ 500 et 800 nm. La couche est choisie dans un matériau absorbant dans cette bande spectrale. Avantageusement, comme cela sera
5 expliqué plus en détails par la suite, on choisira un matériau à fort indice (typiquement supérieur à 3), ce qui permettra de diminuer l'épaisseur de la couche. Par exemple, le matériau diélectrique est un matériau semi-conducteur de type III – V (présentant un élément dans la colonne III et un élément dans la colonne V du tableau périodique des éléments), avec un gap dans le proche infrarouge, par exemple l'Arséniure de Gallium (GaAs) ou le
10 Phosphure d'Indium (InP). Bien que présentant un plus faible indice (typiquement entre 1,5 et 2), les polymères organiques, par exemple basés sur des dérivés des fullerènes, sont également des matériaux prometteurs. D'autres matériaux comme le Tellure de Cadmium, le Silicium amorphe, le Silicium microcristallin ou le Silicium polycristallin sont également envisagés.

15 Le réseau métallique et le réflecteur métalliques sont par exemple réalisés en Argent, en Or, ou en Aluminium, métaux nobles qui n'absorbent pas trop dans le visible. Selon une variante préférée, le réseau métallique pourra être en Or et le réflecteur métallique, à l'abri de l'air, en Argent, l'Argent étant altérable au contact de l'atmosphère (sulfuration).

La déposante a montré que pour l'application cellule solaire, avec une bande
20 d'absorption recherchée dans le visible entre 500 et 800 nm, avantageusement, la largeur des bandes (ou des plots) du réseau métallique sera choisie inférieure à 150 nm, avantageusement entre environ 80 et 120 nm, et la période inférieure à 250 nm, avantageusement entre environ 150 et 250 nm. L'épaisseur de la couche absorbante sera choisie inférieure à 100 nm, et l'épaisseur du réseau métallique inférieure à 30 nm, avantageusement comprise entre environ
25 15 et 25 nm. Le réflecteur métallique a une épaisseur supérieure à l'épaisseur de peau du métal, typiquement une épaisseur supérieure à 50 nm dans le cas d'utilisation de l'or ou de l'argent. Plus de détails sur l'optimisation des dimensions et le choix des matériaux de la structure seront donnés dans la suite

La figure 2 présente les résultats de simulations numériques d'une structure
30 plasmonique MIM asymétrique à une dimension selon l'invention (représentée en encart sur la figure 2), du type de celle représenté sur la figure 1A.

Dans cet exemple, la couche absorbante est en Arséniure de Gallium (GaAs) dont la partie réelle de l'indice est d'environ 3,5 (voir E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of

Solids Academic, Orlando, 1985). Son épaisseur est de 25 nm. La couche est agencée entre un réseau métallique en Argent dont la période est de 200 nm, et la largeur des bandes 100 nm. L'épaisseur du réseau est de 15 nm. Le réflecteur métallique est en Argent.

Le modèle utilisé pour ces simulations est basé sur la méthode modale exacte (voir par exemple S. Collin et al., 'Efficient light absorption in metal-semiconductor-metal nanostructures, Appl. Phys. Letters 85, 194, 2004), avec une onde polarisée TM (champ magnétique parallèle aux bandes du réseau).

La déposante a mis en évidence une absorption remarquable dans trois bandes spectrales centrées respectivement sur 560 nm (résonance notée E), 675 nm (résonance notée D), 760 nm (résonance notée C). La courbe 21 montre l'absorption calculée dans le GaAs tandis que la courbe 22 montre l'absorption calculée dans la structure totale. Ces deux courbes sont comparées au spectre solaire normalisé 20 (AM1.5G, ici tracé en nombre de photons/m²/s/nm⁻¹). Le GaAs est intéressant notamment en ce qu'il présente à température ambiante un gap de 1,42eV bien adapté pour l'application photovoltaïque solaire (voir par exemple T. Markwart et L. Castaner, Practical handbook of Photovoltaics, Elsevier, 2003), le rendement record obtenu expérimentalement pour une simple jonction étant de 26,1% (rendement théorique maximal 32%). On observe que le maximum d'absorption coïncide avec le maximum d'émission du spectre solaire. La faible différence (inférieure à 13%) entre les courbes 21 et 22 dans tout le domaine visible met en évidence une très faible absorption par le réseau métallique dans tout le domaine visible, montrant un excellent confinement de la lumière dans la couche active de GaAs (et de faibles pertes ohmiques dans le réseau métallique). En moyenne, 70% des photons incidents sont absorbés dans la gamme spectrale 500 – 800 nm, et 55% des photons dont l'énergie est supérieure au gap (matérialisé par la ligne en pointillés 23) sont absorbés dans la cellule. On en déduit un rendement théorique de conversion de l'énergie solaire de 17% (rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique), pour une cellule dont le rendement quantique externe indépendant de la polarisation est donné par la courbe 21 de la figure 2 (en supposant que la couche de GaAs est composée d'une jonction p-n parfaite, les recombinaisons non-radiatives étant négligées et le rendement quantique interne supposé égal à 1). Le calcul du rendement théorique est décrit par exemple dans G.Araujo et al., 'Limiting efficiencies of GaAs Solar cells', IEEE Transactions on Electron Devices 37, 1402-1405, 1990 ou W.Shockley et al., 'detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells', Journal of Applied Physics 32, 510-519, 1961.

La déposante a montré que cette absorption remarquable dans une structure ultrafine (dans cet exemple inférieure à 50 nm) peut s'expliquer par une combinaison de résonances dont les principes physiques sont différents, et qui peuvent donc être ajustées en jouant sur des paramètres de la structure indépendants. Il est possible de ce fait, en adaptant les différents paramètres de la structure, d'optimiser la position des longueurs d'onde autour desquels sont centrés les pics d'absorption, afin d'obtenir la réponse de la structure pour l'application recherchée.

La structure multi résonante selon l'invention permet ainsi de résoudre un paradoxe qui est qu'en général, si on augmente le temps de parcours du photon dans la structure (c'est-à-dire le chemin optique), on diminue la largeur spectrale de la résonance.

La figure 3 montre à nouveau les spectres d'absorption dans le GaAs (courbe 31) et totale (courbe 32) à incidence normale, et l'absorption totale (courbe 33 en pointillée) pour un angle d'incidence à 30°. Les spectres sont ici tracés en énergie (l'énergie de la résonance est proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde de résonance). La nature des différentes résonances, labellisés A-E est schématisée sur la partie droite de la figure 3 (schémas 301 à 305, correspondant respectivement aux résonances E, D, C, B et A). Les cartes du champ électromagnétique sont représentées par les schémas 306 à 315. Le module au carré du champ magnétique H (courbes 306 à 310) met en évidence les modes des cavités résonantes. Par exemple, le schéma 310 montre une résonance du premier ordre, tandis que les schémas 309 et 308 montrent respectivement une résonance d'ordre 2 et d'ordre 3. On constate que l'ordre $m = 3$ est intéressant dans cet exemple de réalisation car il permet d'obtenir une résonance à 760 nm, donc dans la bande d'absorption recherchée. Les schémas 306, 307 mettent en évidence l'ordre fondamental pour les résonances E et D respectivement. Le module au carré du champ électrique E (courbes 311 à 315) met quant à lui en évidence la localisation de l'absorption dans les cavités.

La déposante a montré que chaque résonance peut être modélisée par un résonateur Fabry-Pérot. La condition de résonance de ce résonateur s'écrit de façon générale $1 - r_1 r_2 e^{2ikh} = 0$ où $k = 2\pi(n_{eff} + ik_{eff})/\lambda$ est le vecteur d'onde, λ la longueur d'onde, $(n_{eff} + ik_{eff})$ l'indice effectif complexe du mode, et r_1 et r_2 sont les coefficients de réflexion aux extrémités du résonateur. En notant ϕ_1 et ϕ_2 les phases induites par ces deux réflexions, la condition de résonance s'écrit $4\pi h n_{eff} / \lambda + \phi_1 + \phi_2 = 2\pi p$ où p est un nombre entier ($p = \pm 0$,

$\pm 1, \pm 2, \dots$). Pour une longueur d'onde donnée, la taille h du résonateur est donc donnée par l'équation générale :

$$h = \lambda \frac{2\pi p - (\phi_1 + \phi_2)}{4\pi n_{eff}} \quad (1)$$

Dans le cas d'un résonateur de Fabry-Pérot classique, symétrique, $\phi_1 = \phi_2 = 0$ dans le cas d'un diélectrique entouré d'air, ou $\phi_1 = \phi_2 = \pm\pi$ dans le cas d'une réflexion sur un métal de forte permittivité, par exemple l'Argent, l'Aluminium ou l'Or dans l'infrarouge. La condition de résonance s'écrit alors simplement :

$$h = \frac{\lambda p}{2n_{eff}} \quad (2)$$

La déposante a montré que les résonances notées A, B et C peuvent être décrites par une résonance de mode plasmonique sous les doigts (ou bandes) métalliques, dans le plan de la cellule solaire. La structure MIM joue alors le rôle d'un résonateur Fabry-Pérot pour une onde plasmonique se propageant selon l'axe x (parallèle au plan des miroirs) et se réfléchissant aux extrémités des éléments du réseau. La déposante a ainsi mis en évidence une cavité résonante 'horizontale' ou 'longitudinale', c'est-à-dire parallèle au plan du réseau, dont la longueur est donnée par la largeur w de l'élément du réseau métallique et l'indice par l'indice effectif n_{eff} du mode se propageant. Le changement de phase peut être négligé en première approximation aux extrémités du résonateur, et les longueurs d'onde des trois premières résonances suivent approximativement l'équation :

$$\lambda = \frac{2n_{eff} w}{p} \quad (3)$$

avec $p = 1, 2, 3$ pour A, B, C respectivement.

Les modes plasmoniques ont la particularité de se propager avec un indice effectif supérieur à celui du milieu diélectrique (voir par exemple A.V.Zayats et al., 'Nano-optics of surface plasmon polaritons', Physics reports 408, 131-314, 2005). Cet effet est renforcé par le couplage entre plusieurs plasmons de surface, comme dans le cas d'un guide MIM (ici Ag-GaAs-Ag). Cet effet est illustré sur la figure 4, où la déposante a modélisé la valeur de la partie réelle de l'indice effectif en fonction de la longueur d'onde. La méthode de calcul est par exemple décrite dans S.Collin et al., 'Waveguiding in nanoscale metallic apertures', Opt. Express 15, 4310-4320, 2007. La courbe 401 est obtenue en modélisant une structure multicouche semi infinie, avec trois interfaces (interface Air/Argent, interface Argent/GaAs, interface GaAs/Argent), avec une épaisseur de 25 nm pour le GaAs et 15 nm pour l'Argent.

La courbe 402 est obtenue avec une structure présentant deux interfaces (interface Argent/GaAs, interface GaAs/Argent). La courbe 403 est obtenue avec une structure ne présentant qu'une interface GaAs/Argent. La courbe 404 représente l'indice effectif d'un mode obtenu dans une structure présentant deux interfaces Air/GaAs et GaAs/Argent. La courbe 401 fait apparaître que dans le visible, l'indice effectif atteint des valeurs de l'ordre de 10, et il reste à un niveau très élevé (autour de 6, soit le double de l'indice du GaAs) dans la gamme proche infrarouge (1 – 2 μm). Aux plus courtes longueurs d'onde, l'indice effectif s'effondre et le mode plasmonique disparaît. La forte différence atteinte par la partie réelle de l'indice effectif entre les courbes 401, 402 d'une part et 403, 404 d'autre part vient de l'existence dans le premier cas du couplage de deux modes plasmoniques aux interfaces Argent/GaAs et GaAs/Argent. Dans le cas de la courbe 401, l'indice effectif est encore légèrement supérieur si l'on choisit une épaisseur de métal fine car on réalise un 3^{ème} couplage avec le mode plasmonique Air/Argent.

Ainsi la déposante a montré qu'avec une largeur de la bande du réseau métallique $w = 100$ nm, on obtenait les trois pics de résonance A, B, C respectivement à 1590 nm, 945 nm et 760 nm, correspondant aux modes $m = 1$, $m = 2$, $m = 3$. L'optimisation des paramètres de la structure pour obtenir une résonance correspondant au mode $m = 3$ est particulièrement avantageuse puisqu'il permet avec une faible valeur de la largeur w d'un élément du réseau métallique (environ 100 nm), une résonance à une longueur d'onde du spectre visible.

La Figure 5 illustre l'influence de la largeur w des éléments du réseau métallique sur l'énergie de la résonance (proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde). Les courbes 501 à 505 représentent l'énergie en fonction de la largeur w pour les 5 premiers modes plasmoniques ($m = 1$ à 5), dans une structure plasmoniques MIM asymétrique du type de la figure 1A (conditions de calcul identiques à celles de la figure 2). Pour un mode donné, en élargissant la cavité (w croissant), on décale vers les faibles énergies et donc les plus grandes longueurs d'onde.

La déposante a mis en évidence pour les résonances D et E un mécanisme différent de celui montré dans le cas des résonances A, B et C.

En considérant l'équation (2), il apparaît qu'avec un indice de l'ordre de 3,5 (indice du GaAs), le plus petit résonateur à 700 nm a une taille de 100 nm et l'ordre suivant résonne à $\lambda = 350$ nm. Il n'est donc pas possible de parvenir à une résonance multiple dans un résonateur de taille inférieure à 100 nm. La déposante a montré que dans une structure MIM asymétrique, avec une couche absorbante d'indice donné et en choisissant l'épaisseur de la

couche de façon adéquate, il est possible d'obtenir une ou même plusieurs résonances dans le visible. Il apparaît en effet que le coefficient de réflexion sur une interface entre un semi-conducteur de fort indice (autour de 3 ou plus) et un métal tel que l'Argent, l'Aluminium ou l'Or par exemple s'écarte de ses valeurs usuelles pour des longueurs d'onde de 600 nm. Cela est mis en évidence sur la figure 6, qui représente en fonction de la longueur d'onde la phase à la réflexion d'une onde plane se propageant dans du GaAs sur un miroir d'Argent supposé infini calculée en utilisant les coefficients de Fresnel (courbe 602). La fonction donnant la phase à la réflexion peut être approximée par la fonction $(-1 + 2n_{\text{GaAs}}/k_{\text{Ag}})$ où n_{GaAs} est la partie réelle de l'indice de l'Arséniure de Gallium et k_{Ag} est la partie imaginaire de l'indice de l'Argent (courbe 601). Pour comparaison, les courbes 604 et 603 représentent respectivement la phase à la réflexion d'une onde plane se propageant dans le vide sur un miroir d'Argent et la fonction $(-1 + 2/k_{\text{Ag}})$ qui approxime la fonction calculée de la phase à la réflexion. La courbe 602 montre qu'aux grandes longueurs d'onde, la phase est proche de π (cas du métal parfait). Par contre, autour de 600 nm, la phase passe par $\pi/2$. En négligeant le changement de phase de l'onde se réfléchissant sur le réseau métallique (soit réflexion sur l'air entre les éléments du réseau, soit réflexion sur la couche très fine de métal sous les éléments du réseau), l'équation (1) devient alors, à l'ordre 0 :

$$h = \frac{\lambda}{8n_a} \quad (4)$$

Où n_a est l'indice du matériau absorbant (par exemple le GaAs).

Pour un indice $n_a = 4$, il existe donc une cavité Fabry-Pérot 'verticale' (c'est-à-dire perpendiculaire au plan du réseau) entre le réseau métallique et le réflecteur métallique qui résonne à une longueur d'onde de 640 nm pour une épaisseur de la couche d'absorption $t_a = 20$ nm. Cette résonance existe à l'ordre fondamental du Fabry-Pérot (ordre $p = 0$ dans l'équation (1)), contrairement à la cavité longitudinale mise en évidence pour les résonances plasmoniques A, B et C.

On peut montrer par ailleurs que la courbe 601 présente peu de variations en fonction du métal utilisé et du matériau absorbant.

Comme cela apparaît sur la figure 6, lorsque la longueur d'onde s'éloigne de 600 nm, la phase s'éloignera sensiblement de $\pi/2$, modifiant en conséquence la relation entre la longueur d'onde de résonance et l'épaisseur de la couche en diélectrique donnée par l'équation (1).

La déposante a montré que dans une structure plasmonique MIM asymétrique du type de la figure 1A, on pouvait mettre en évidence deux résonances de ce type (pics d'absorption

D et E sur la figure 3). Cet effet provient d'une première cavité Fabry-Pérot 'verticale' (perpendiculaire au plan du réseau) sous les éléments du réseau (pic d'absorption E) et d'une deuxième cavité Fabry-Pérot verticale sous les espaces entre les éléments du réseau (pic d'absorption D), formant ainsi à l'ordre 0 une cavité 'dédoublée'. La différence entre les deux longueurs d'onde de résonance peut s'expliquer à épaisseur identique de la couche d'absorption par les conditions aux limites différentes sur l'extrémité supérieure de la cavité. En ajustant l'épaisseur de la couche d'absorption, il est donc possible de générer deux pics d'absorption dans le visible, à des longueurs d'onde inférieures à la résonance de la cavité plasmonique. Selon une variante, on peut même faire varier l'épaisseur de la couche d'absorption de façon inhomogène, par exemple en choisissant sous les éléments du réseau une épaisseur de couche différente de celle sous les espaces entre les éléments du réseau, de telle sorte à affiner la position des pics d'absorption.

L'évolution de la résonance verticale en fonction de l'épaisseur t_a de la couche absorbante est illustrée sur la figure 7A pour une couche en GaAs (mêmes conditions que celles de la figure 2). Les courbes 701 et 702 représentent la réponse en énergie de la cavité Fabry-Pérot verticale 'dédoublée' à l'ordre 0. Les courbes 703 à 705 représentent les réponses en énergie respectivement pour les ordres 1 à 3 de la cavité Fabry-Pérot verticale.

La courbe 7B représente aussi les courbes calculées de l'énergie en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante, mais pour des valeurs plus faibles de l'épaisseur. Sont représentées les courbes 701 et 702 de l'énergie pour la cavité Fabry-Pérot verticale à l'ordre 0 et également les courbes 706 à 708 de l'énergie de la cavité plasmonique longitudinale aux ordres $m = 1$ à 3 respectivement. On observe que pour les très faibles épaisseurs, l'indice effectif entrant en jeu dans les résonances plasmoniques (résonances A, B, C) diminue lorsque l'épaisseur de la couche absorbante augmente, ceci étant lié à une diminution du couplage entre les plasmons des deux interfaces Ag/GaAs. Il s'ensuit un léger décalage spectral de ces résonances, qui se mélangent aux résonances de Fabry-Pérot verticales pour les plus faibles énergies, près du gap (autour de 1,4 – 1,6 eV). La figure 7B met en évidence que dans une structure plasmonique MIM asymétrique, en choisissant pour un matériau de la couche d'absorption donné son épaisseur, on peut générer dans la bande spectrale voulue des résonances multiples. En particulier, dans cet exemple, pour une épaisseur de couche de GaAs d'environ 25 nm, on obtient les 5 résonances A, B, C, D, E, dont les 3 résonances C, D, E dans la bande spectrale 500 – 800 nm.

Par ailleurs, la déposante a montré que la largeur des éléments du réseau influait peu sur la résonance à l'ordre fondamental de la cavité Fabry-Pérot verticale. Ceci apparaît notamment sur la figure 5, où les courbes 506, 507 représentent respectivement l'énergie de la cavité Fabry-Pérot verticale 'dédoublée' en fonction de l'épaisseur w . Ceci est remarquable en ce qu'il sera possible d'influencer sur les longueurs d'onde des résonances plasmoniques en jouant sur le paramètre w sans influencer les longueurs d'onde des résonances 'verticales'. Au contraire, les résonances verticales seront particulièrement sensibles à l'épaisseur de la couche d'absorption, tandis que les résonances plasmoniques le seront moins.

Les figures 8A et 8B illustrent par des courbes expérimentales la dépendance angulaire d'une structure MIM asymétrique à une dimension selon l'invention (du type de la figure 1A).

Ces courbes ont été obtenues avec une couche de SiO_2 (dioxyde de Silicium) d'épaisseur 20 nm, déposée sur un substrat en verre revêtu d'une couche d'or. Le réseau métallique est en or, fabriqué par technologie dite de nano impression, décrite par exemple dans S. H. Ahn et L. J. Guo, 'High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates' (Advanced Materials 20, 2044-2049, 2008). Les paramètres géométriques du réseau (période de 400 nm, largeur des éléments $w = 200$ nm, et épaisseur 20 nm) ont été optimisés pour présenter deux modes résonant entre 600 et 1800 nm. Bien que le dioxyde de Silicium ne soit pas absorbant dans le visible, et donc pas adapté à l'application cellules solaires, ces courbes expérimentales permettent de mettre en évidence les conditions géométriques permettant une résonance d'un mode plasmonique avec une absorption quasi parfaite, dans une large bande angulaire. Des mesures en réflexion ont été réalisées entre 3° et 60° , en polarisation TM (champ magnétique selon l'axe y). L'excitation du mode fondamental ($m = 1$) de la structure MIM montre une absorption quasi parfaite à $\lambda = 1280$ nm ($> 98\%$) quel que soit l'angle d'incidence. Cette insensibilité à l'angle d'incidence est liée à la symétrie du mode par rapport à un plan de symétrie de la structure (également vrai pour $m = 3$). La nanostructure de type MIM joue le rôle d'un résonateur Fabry-Pérot pour l'onde plasmonique se propageant selon l'axe x , et réfléchi aux extrémités des éléments du réseau. Ici, l'indice effectif élevé du mode plasmonique est dû au couplage très fort entre le réseau métallique très fin et le réflecteur métallique semi infini. La déposante a montré que la longueur d'onde de résonance est principalement déterminée par la largeur w des éléments (voir Figure 5) et, dans une moindre mesure, par l'épaisseur de la couche diélectrique qui influe sur le couplage et donc sur l'indice effectif du mode. Il est à noter qu'ici, l'épaisseur de couche n'est pas adaptée pour obtenir une résonance d'une cavité de type Fabry-Pérot verticale entre le

réflecteur métallique et le réseau métallique. Le couplage peut également être modifié en jouant sur le taux de remplissage du réseau, comme cela sera mis en évidence sur la figure 10A.

Les figures 9A et 9B illustrent la dépendance angulaire d'une structure MIM asymétrique à deux dimensions (du type de la figure 1B), respectivement en polarisation TM et TE. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles des figures 8A et 8B. La structure comprend des plots carrés arrangés selon une structure périodique à deux dimensions, avec une période selon chacune des dimensions de 400 nm et une largeur de plots de 250 nm (épaisseur 20 nm). Il est remarquable de noter qu'on obtient ici 90% d'absorption dans des nanocavités ultra petites (volume de l'ordre de $\lambda^3/1000$), à la fois pour les modes TE et TM. Cela démontre la faisabilité d'une structure plasmonique MIM asymétrique à deux dimensions, qui présentera un avantage évident à l'application aux cellules solaires, puisqu'il n'y aura pas de filtrage en polarisation, et donc un meilleur rendement. Il est à noter que les résonateurs Fabry-Pérot verticaux mis en évidence dans la structure multi résonante selon l'invention sont également insensibles à la polarisation.

Les figures 10A et 10B présentent des simulations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans une structure à deux dimensions du type de la figure 1B, dans laquelle la couche absorbante est en GaAs et présente une épaisseur de 25 nm, l'épaisseur du réseau métallique est de 20 nm, la période par défaut est de 180 nm, et le taux de remplissage (rapport de la largeur du plot par la période, mesuré selon une dimension) est de 0,6. La figure 10A montre les résultats obtenus à période égale, en faisant varier le taux de remplissage (f). La figure 10B montre les résultats obtenus à taux de remplissage constant, en faisant varier la période (Λ). La méthode de calcul est la méthode RCWA décrite par exemple dans P. Lalanne et al., 'Surface plasmons of metallic surfaces perforated by nanohole arrays', Journal of optics A : Pure and Applied Optics 7, 422-426, 2005.

Ces courbes mettent en évidence, comme dans l'exemple de la structure à une dimension, une absorption large bande dans le visible avec la présence de trois pics d'absorption (correspondant aux pics C, D, E précédemment décrits). Par ailleurs, si les pics d'absorption dus à la double résonance de la cavité Fabry-Pérot 'verticale' sont assez peu variables en fonction de la géométrie des éléments du réseau métallique, on observe une variation du pic d'absorption du résonateur plasmonique, à la fois en longueur d'onde et en amplitude, lié à la dimension du résonateur (w) et à la qualité du couplage dans la cavité en fonction de sa géométrie. On observe notamment une augmentation de l'absorption due à la

résonance plasmonique avec l'augmentation du taux de remplissage vraisemblablement dû à un meilleur couplage tandis que l'absorption due à la résonance 'verticale' sous les espaces (résonance D) diminue, vraisemblablement dû à la diminution de l'espace entre les éléments.

La déposante a montré que dans cet exemple la meilleure efficacité d'une cellule solaire qui serait réalisée avec cette structure est obtenue pour un taux de remplissage $f = 0,6$ et une période $d = 180$ nm.

Ainsi, en choisissant une structure MIM asymétrique comprenant une couche en GaAs d'épaisseur inférieure à 50 nm, par exemple comprise entre 20 et 30 nm, typiquement autour de 25 nm, ladite couche en GaAs étant comprise entre un réflecteur métallique, par exemple en argent, et un réseau métallique formé d'éléments de type bandes ou plots également en argent agencés périodiquement, les figures 7A et 7B font apparaître la présence d'une ou plusieurs résonances verticales à l'ordre 0 dans la couche absorbante pour des longueurs d'onde comprises dans la bande spectrale visible proche infrarouge. En choisissant les paramètres adaptés pour le réseau métallique, typiquement une épaisseur inférieure à 30 nm, une largeur des éléments formant le réseau comprise entre 80 et 120 nm, et un facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7, on observe en outre dans la bande spectrale visible proche infrarouge une résonance plasmonique horizontale d'ordre 3 (voir figure 5). Une structure multi résonante peut ainsi être obtenue présentant particulièrement bien adaptée pour la réalisation d'une cellule solaire car présentant une large absorption dans le spectre visible proche infrarouge, absorption dont les mécanismes physiques peuvent s'expliquer à la fois par une résonance plasmonique horizontale mais aussi par une ou plusieurs résonances verticales dans la couche en GaAs.

Bien que la plupart des courbes simulées ci-dessus aient été obtenues avec le GaAs comme matériau diélectrique absorbant, il est évident que d'autres matériaux sont très prometteurs pour l'obtention d'une structure MIM asymétrique absorbante multi résonante telle qu'elle a été définie précédemment. Notamment, on pourra rechercher des matériaux, tels que le Phosphore d'Indium (InP) ou le Silicium amorphe (a-Si:H), qui permettront de concevoir des structures avec des couches de diélectrique entre 50 et 100 nm, rendant plus facile l'obtention d'une jonction pour une cellule solaire avec les moyens technologiques actuels.

Quelque soit le matériau diélectrique choisi, il sera préférable de choisir une épaisseur de la couche absorbante inférieure à la longueur d'absorption du matériau diélectrique dont elle est formée pour obtenir la résonance recherchée d'une cavité Fabry-Pérot entre le réseau

métallique et le réflecteur métallique. La longueur d'absorption du matériau est définie par la profondeur dans le matériau à laquelle l'intensité d'une onde lumineuse incidente de longueur d'onde donnée est divisée par ϵ . La figure 11 représente par exemple la longueur d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le GaAs.

5 Avantageusement, l'épaisseur de la couche absorbante est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de peau du métal formant le réseau diélectrique ou jusqu'à deux fois l'épaisseur de peau, pour favoriser le couplage des modes plasmoniques aux interfaces métal/ diélectrique, diélectrique/métal et obtenir des indices effectifs de mode élevés.

10 Selon une variante, la structure nanométrique comprend en outre une couche diélectrique non absorbante, agencée entre la couche absorbante et le réseau métallique pour ajuster l'espacement entre le réseau métallique et le réflecteur métallique et donc ajuster la longueur d'onde de résonance. La couche diélectrique peut ou non encapsuler le réseau métallique.

15 Bien que les résultats aient été présentés dans des structures à une ou deux dimensions avec des éléments formés de bandes ou de plots carrés, l'invention n'est pas limitée à ce type de motifs et d'autres motifs pourront être envisagés tant qu'une structure périodique est conservée.

 Les figures 12A à 12D montrent des exemples de réalisation de cellules solaires 100 obtenues avec une structure de type MIM asymétrique selon l'invention.

20 Les cellules solaires ultrafines MIM peuvent être fabriquées sur un substrat 101 recouvert d'une ou plusieurs couches métalliques 102 formant le réflecteur métallique, lui-même recouvert de couches formant la couche absorbante 103. Le réseau métallique 104 est disposé sur la couche absorbante. Dans l'exemple de la figure 12D, une couche 106 conductrice transparente, par exemple de type TCO (abréviation de l'expression anglo-saxonne 'transparent conducting oxyde') est disposée entre le réflecteur métallique et la

25 couche absorbante. Selon une variante, une couche conductrice transparente 105 peut également être disposée sur le réseau métallique (Figure 12B) ou entre le réseau métallique et la couche absorbante (figures 12C, 12D).

30 Le substrat 101 est quelconque, par exemple formé en verre, plaque ou feuille métallique ou plastique.

 Dans le cas d'un réflecteur métallique fait de plusieurs couches, la couche inférieure en contact avec le substrat pourra favoriser l'adhérence (par exemple en Chrome ou Titane), et la couche supérieure en contact avec l'absorbeur (cas des figures A à C) ou avec la couche de

TCO (cas de la figure D) sera choisie pour ses propriétés optiques (de préférence un métal noble type Ag, Al, Au,...) et électriques (contact inférieur pour conduire le courant, et contact Schottky ou ohmique avec l'absorbeur). Ces métaux pourront être déposés par évaporation sous vide assistée par canon à électron, par pulvérisation sous vide, ou par croissance électrolytique.

L'absorbeur 103 est par exemple formé d'un matériau semiconducteur à gap direct, ou se comportant comme un matériau semiconducteur à gap direct, comme par exemple l'Arséniure de gallium (GaAs), le Phosphure d'Indium (InP), le sélénure de cuivre et d'indium (CuInGa(Se,S)₂ ou CIGS), le Tellurure de Cadmium (CdTe), le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Il est par exemple constitué d'une couche dopée p/p+, d'une couche intrinsèque i, et d'une couche dopée n/n+, ou bien uniquement de deux couches dopées p et n, ou bien d'une couche p ou n et d'une couche intrinsèque formant un contact Schottky avec le métal (supérieur ou inférieur). La couche p (n) peut être la couche du bas (du haut) ou l'inverse. L'absorbeur peut également être constitué d'une hétérostructure (différents matériaux formant, par exemple, les différentes couches n et p). L'absorbeur peut être déposé selon des méthodes connues – voir par exemple A. Shah et al., 'Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells', Science, 285, 692-698, 1999 ou J.J. Schermer et al., 'Photon confinement in high-efficiency, thin-film III-V solar cells obtained by epitaxial lift-off', Thin Solid Films, 511, 645-653, 2006 pour le dépôt par la technique dite de 'lift-off'.

Le réseau métallique peut être fabriqué par lift-off selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

- dépôt d'une résine photosensible ou électrosensible sur l'absorbeur, puis insolation de la résine par photolithographie UV ou lithographie par interférence, ou par lithographie électronique.

- développement de la résine, dissolution des parties insolées.

- dépôt du métal formant le réseau métallique (par évaporation, par pulvérisation,...), le métal se dépose sur l'absorbeur aux endroits où la résine a été insolée,

- retrait (lift-off) par dissolution de la résine, seul le métal déposé directement sur l'absorbeur reste, formant un réseau selon le motif insolé dans la résine.

Selon une variante, la résine peut également être structurée par nano-implosion. Dans ce cas, les réseaux métalliques sont par exemple réalisés par nano-implosion douce assistée par UV. Une couche de résine PMMA de 200 nm d'épaisseur est déposée sur l'ensemble réflecteur métallique / absorbeur, puis une fine couche de Germanium de 10 nm, et enfin une

couche de résine liquide photosensible d'épaisseur 100 à 150 nm utilisée pour l'étape de nano-
impression. Cette étape de moulage, ou nano-impression, est réalisée dans une presse avec un
moule silicone sous très faible pression, et la résine est réticulée par insolation UV. Les
structures obtenues sont transférées dans la couche en Germanium et la résine PMMA par
5 gravure ionique réactive. Cet ensemble de trois couches est utilisé pour réaliser les réseaux
métalliques par lift-off : une couche d'or est déposée sur l'échantillon, puis la résine PMMA
est dissoute dans un solvant, ne laissant sur la surface que les nanostructures en or.

La couche transparente conductrice (105, Figure 12B) pourra être déposée sur la
structure par évaporation, pulvérisation, ou croissance électrolytique par exemple. Les
10 matériaux transparents conducteurs utilisés peuvent être l'ITO (oxyde d'indium-étain), le
ZnO:Al (oxyde de zinc dopé à l'aluminium), et SnO₂ (dioxyde d'étain, qui peut être dopé au
fer par exemple).

Dans une autre réalisation possible, la couche diélectrique transparente conductrice est
déposée sur l'absorbeur, et le réseau métallique est déposé sur la couche diélectrique
15 transparente conductrice (cas C et D).

La collection des charges dans la cellule est faite par le contact métallique du bas
(réflecteur métallique) et par le réseau et/ou la couche transparente conductrice.

La figure 13 illustre des premiers résultats expérimentaux obtenus avec une couche
absorbante en GaAs de 25 nm reportée sur un miroir d'or de 200 nm. Le réseau métallique est
20 en or, réalisé par lithographie électronique avec une couche d'accroche en chrome. Le réseau
métallique comprend un ensemble de plots carrés agencés périodiquement avec une période
de 200 nm environ et différentes valeurs du taux de remplissage linéaire, égal à la dimension
du plot divisé par la période. Sur la figure 13, les différentes courbes sont obtenues à partir de
mesures de réflectivité à incidence normale de la structure. La courbe 132 représente
25 l'absorption mesurée d'une couche de 25 nm de GaAs sur de l'or (sans la présence du réseau
métallique) tandis que la courbe 131 représente l'absorption du GaAs calculée dans les
mêmes conditions. Les courbes 131 et 132 se superposent presque ce qui prouve la qualité de
la couche de GaAs reportée. Sur les courbes 131, 132, on observe un seul pic caractéristique
d'une résonance verticale dans le GaAs. Cette étape intermédiaire permet notamment de
30 valider l'épaisseur de la couche absorbante. Les courbes 133, 134, 135 représentent
l'absorption de la structure complète (réflecteur – couche absorbante – réseau métallique)
pour des facteurs de remplissage variant respectivement de 0,5 à 0,7. On observe le
dédoublage du pic lié à la résonance verticale à l'apparition d'un troisième pic lié à la

résonance plasmonique horizontale qui se décale vers le rouge lorsque le facteur de remplissage augmente. On vérifie ainsi les résultats des simulations numériques préalablement montrés (voir par exemple figures 10A, 10B).

5 Outre le GaAs, la déposante a montré des résultats remarquables avec d'autres absorbeurs.

Les figures 14 et 15 représentent ainsi des résultats numériques obtenus respectivement avec le GaSb (Antimoniure de Gallium) et le CIGS.

10 Sur la figure 14, la courbe 143 représente l'absorption totale d'une structure MIM asymétrique comprenant un empilement de plusieurs couches dont une couche en GaSb de 25 nm. La couche absorbante est comprise entre un réflecteur métallique en argent et un réseau métallique en argent d'épaisseur 25 nm, formé de plots carrés agencés périodiquement avec une période de 300 nm et un facteur de remplissage de 0,56. La structure comprend par ailleurs une couche en matériau conducteur transparent de type ZnO : Al, de 50 nm d'épaisseur, déposée sur le réseau métallique. La courbe 143 met en évidence un spectre d'absorption remarquable dans le visible avec des multi résonances caractérisées par les pics A', B', C', D'. La déposante a montré l'existence d'une résonance plasmonique horizontale d'ordre 3 dans la couche absorbante à 1100 nm (pic A'). Des résonances verticales dans la couche de GaSb ont été mises en évidence à 740 nm et 900 nm (à 900 nm, la résonance est localisée entre les plots). Un autre pic remarquable est mis en évidence dans cette structure à 20 520 nm, dont la déposante a montré qu'il correspondait à une résonance verticale dans la couche de ZnO : Al. Sur la figure 14, la courbe 142 représente l'absorption calculée en fonction de la longueur d'onde uniquement dans la couche active de GaSb. La comparaison entre les courbes 142 et 143 montre l'absorption dans le réseau métallique et la couche en ZnO : Al. On peut ainsi vérifier que dans le spectre visible proche infrarouge, l'absorption de 25 la structure résulte principalement de l'absorption dans la couche de GaSb. La courbe 141 montre l'absorption dans le GaSb sans la présence du réseau métallique. Cette courbe fait apparaître une seule résonance verticale. La déposante a ainsi démontré dans une telle structure un courant de court-circuit théorique $J_{sc} = 36,7 \text{ mA/cm}^2$ pour la structure avec réseau contre $J_{sc} = 24,5 \text{ mA/cm}^2$ pour la structure sans réseau soit une augmentation de 50%. Le 30 courant de court-circuit J_{sc} égal à la densité de courant théorique calculée pour un éclairage correspondant au spectre solaire normalisé AM1.5G, est caractéristique de la performance d'une cellule solaire obtenue avec une telle structure. Ces résultats sont remarquables pour une couche aussi fine.

La déposante a ainsi montré qu'une cellule solaire ultra fine à très forte absorption dans le visible, caractérisée par des multi résonances entre 500 nm et 1000 nm pouvait être obtenue grâce à une structure multicouches du type de celle précédemment décrite comprenant une couche en GaSb et en choisissant les paramètres caractéristiques de la structure (principalement la largeur des éléments du réseau, le facteur de remplissage linéaire, l'épaisseur de la couche absorbante et celle de la couche supérieure en matériau transparent conducteur). Notamment, la couche en GaSb sera choisie avantageusement inférieure à 50 nm, comprise entre un réflecteur métallique avantageusement en argent et un réseau métallique également de préférence en argent, d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé d'éléments de type bandes ou plots agencés périodiquement avec une période avantageusement comprise entre 270 et 330 nm et un facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 de façon préférentielle. La couche en matériau transparent conducteur est avantageusement en ZnO : Al, d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm.

Sur la figure 15, la courbe 153 représente l'absorption totale d'une structure MIM asymétrique comprenant un empilement de plusieurs couches dont une couche en CIGS de 45 nm. La couche absorbante est comprise entre un réflecteur métallique en argent et un réseau métallique en argent d'épaisseur 20 nm, formé de plots carrés agencés périodiquement avec une période de 530 nm et un facteur de remplissage de 0,55. La structure comprend par ailleurs une couche en matériau conducteur transparent de type ZnO : Al de 50 nm d'épaisseur déposée sur le réseau métallique. La courbe 153 met en évidence un spectre d'absorption remarquable dans le visible avec des multi résonances caractérisées par les pics A'', B'', C'', D''. La déposante a montré l'existence d'une résonance plasmonique horizontale d'ordre 3 dans la couche absorbante à 1100 nm (pic A''). Une résonance verticale à l'ordre 0 dans la couche de GaSb a été mise en évidence à 990 nm (pic B''). Des pics d'absorption larges autour de 490 nm (D'') et 830 nm (C'') correspondant à des résonances verticales dans la couche de ZnO :Al ont par ailleurs été mis en évidence. Sur la figure 15, la courbe 152 représente l'absorption calculée dans la couche de CIGS pour une structure identique à celle de la courbe 153. A titre de comparaison, la courbe 151 représente l'absorption calculée en fonction de la longueur d'onde dans une couche absorbante en CIGS déposée sur du Molybdène sans la présence du réseau métallique. La déposante a démontré un courant de court-circuit théorique de $J_{sc} = 37,7 \text{ mA/cm}^2$ pour la structure avec réseau (réflecteur en argent – couche en CIGS – réseau métallique – ZnO :Al) contre $J_{sc} = 13,2 \text{ mA/cm}^2$ pour la structure sans réseau sur du molybdène, soit une augmentation de 180%.

Là encore, la déposante a montré qu'une cellule solaire ultra fine à très forte absorption dans le visible, caractérisée par des multi résonances entre 500 nm et 1000 nm pouvait être obtenue grâce à une structure multicouches du type de celle précédemment décrite comprenant une couche en CIGS et en choisissant les paramètres caractéristiques de la structure. Notamment, la couche en CIGS sera choisie avantageusement inférieure à 50 nm, comprise entre un réflecteur métallique avantageusement en argent et un réseau métallique également de préférence en argent, d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé d'éléments de type bandes ou plots agencés périodiquement avec une période avantageusement comprise entre 500 et 550 nm et un facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 de façon préférentielle. La couche en matériau transparent conducteur est avantageusement en ZnO : Al, d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm.

Bien que décrite à travers un certain nombre d'exemples de réalisation détaillés, la structure et la méthode de réalisation de la structure selon l'invention comprend différentes variantes, modifications et perfectionnements qui apparaîtront de façon évidente à l'homme de l'art, étant entendu que ces différentes variantes, modifications et perfectionnements font partie de la portée de l'invention, telle que définie par les revendications qui suivent.

REVENDICATIONS

1. Structure nanométrique absorbante de type MIM asymétrique (1, 1') destinée à recevoir une onde lumineuse incidente large bande dont on cherche à optimiser l'absorption dans une bande spectrale donnée de la gamme visible proche infrarouge, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche diélectrique absorbante (10) dans ladite bande spectrale, d'épaisseur sub-longueur d'onde, agencée entre un réseau métallique (11) formé d'éléments métalliques (110, 120) agencés de façon périodique avec une période sub-longueur d'onde, et un réflecteur métallique (12), et en ce que :
 - les éléments (110, 120) formant le réseau métallique présentent au moins une dimension (w) adaptée pour former, entre le réseau métallique et le réflecteur métallique, sous les éléments du réseau, un résonateur plasmonique formant une cavité longitudinale de type Fabry-Pérot résonante à une première longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée,
 - la couche absorbante (10) présente entre le réseau métallique et le réflecteur métallique au moins une première épaisseur (t_a) adaptée pour former au moins une première cavité verticale de type Fabry-Pérot, résonante à une seconde longueur d'onde de la bande spectrale d'absorption recherchée.
2. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la couche absorbante présente une première épaisseur sous les éléments du réseau et une deuxième épaisseur sous les espaces entre les éléments du réseau, adaptées pour former une première et une deuxième cavités verticales de type Fabry-Pérot résonantes à deux longueurs d'onde distinctes de la bande spectrale d'absorption recherchée.
3. Structure nanométrique selon la revendication 4, dans laquelle les première et seconde épaisseurs sont sensiblement identiques.
4. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la largeur des éléments du réseau métallique est adaptée pour obtenir un mode plasmonique d'ordre $m = 3$.
5. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une couche diélectrique non absorbante dans la bande spectrale d'absorption recherchée,

- agencée entre ladite couche absorbante et le réseau métallique et/ou encapsulant le réseau métallique, permettant d'ajuster l'épaisseur entre le réseau métallique et le réflecteur métallique.
- 5 6. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la période (d) du réseau métallique est inférieure à la moitié de la longueur d'onde minimale de la bande spectrale d'absorption recherchée.
 7. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le réseau métallique est à une dimension, formé de bandes (110), ou à deux dimensions, formé de plots (120).
 - 10 8. Structure nanométrique selon la revendication 7, dans laquelle la largeur desdites bandes ou desdits plots est inférieure à 150 nm.
 9. Structure nanométrique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'épaisseur des éléments métalliques est inférieure à 30 nm.
 - 15 10. Cellule solaire (100) comprenant un substrat (101) et une structure nanométrique selon l'une des revendications 1 à 10 déposée sur ledit substrat (101), et dans laquelle la bande spectrale d'absorption recherchée est dans le visible – proche infrarouge.
 11. Cellule solaire selon la revendication 10, comprenant en outre une couche conductrice transparente (106) disposée entre le réflecteur métallique (102) et la couche absorbante (103).
 - 20 12. Cellule solaire selon l'une des revendications 10 ou 11, comprenant en outre une couche conductrice transparente (105) disposée entre la couche absorbante (103) et le réseau métallique (104) ou sur le réseau métallique et la couche absorbante.
 13. Cellule solaire selon l'une des revendications 11 ou 12 dans laquelle la couche conductrice transparente comprend du ZnO, ITO ou SnO.
 - 25 14. Cellule solaire selon l'une des revendications 10 à 13, dans laquelle le réflecteur métallique est multicouche, comprenant une couche inférieure pour l'adhésion avec le substrat et une couche supérieure en métal noble, par exemple en Or, Argent ou Aluminium.

15. Cellule solaire selon l'une des revendications 10 à 14, dans laquelle le réseau métallique est en métal noble, par exemple en Or, Argent ou Aluminium.
16. Cellule solaire selon l'une des revendications 10 à 15, dans laquelle la couche absorbante comprend un matériau parmi un semi-conducteur de type III-V, par exemple l'Arséniure de Gallium ou le Phosphure d'Indium, le Silicium amorphe, le CIGS, le Tellure de Cadmium ou un matériau organique.
17. Cellule solaire selon la revendication 10 dans laquelle la structure nanométrique absorbante comprend :
- un réflecteur métallique en argent;
 - une couche absorbante en GaAs d'épaisseur inférieure à 50 nm ;
 - un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, la largeur desdits plots ou bandes étant comprise entre 80 et 120 nm, le facteur de remplissage linéaire étant compris entre 0,5 et 0,7.
18. Cellule solaire selon la revendication 10 dans laquelle la structure nanométrique absorbante comprend :
- un réflecteur métallique en argent ;
 - une couche absorbante en GaSb d'épaisseur inférieure à 50 nm ;
 - un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, de période comprise entre 270 nm et 330 nm et de facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 ;
 - une couche en matériau transparent conducteur agencé sur le réseau métallique.
19. Cellule solaire selon la revendication 10 dans laquelle la structure nanométrique absorbante comprend :
- un réflecteur métallique en argent ;
 - une couche absorbante en CIGS d'épaisseur inférieure à 50 nm ;
 - un réseau métallique en argent d'épaisseur inférieure à 30 nm, formé de plots ou de bandes agencé(e)s périodiquement, de période comprise entre 500 et 550 nm et de facteur de remplissage linéaire compris entre 0,5 et 0,7 ;

- une couche en matériau transparent conducteur agencé sur le réseau métallique.
20. Cellule solaire selon l'une des revendications 18 ou 19, dans laquelle la couche en matériau transparent conducteur est en ZnO :Al, d'épaisseur inférieure à 50 nm.
- 5 21. Méthode de fabrication d'une cellule solaire (100) selon l'une des revendications 10 à 20 comprenant :
- le dépôt sur le substrat (101) d'une ou plusieurs couches de métal pour former le réflecteur métallique (102),
 - le dépôt de la couche absorbante (103) sur ledit réflecteur métallique,
 - 10 - le dépôt d'une couche de résine et la structuration de la couche de résine pour former les éléments du réseau,
 - le dépôt du métal formant le réseau métallique et la dissolution de la résine.
22. Méthode de fabrication selon la revendication 21, dans laquelle la résine est structurée par nano impression.

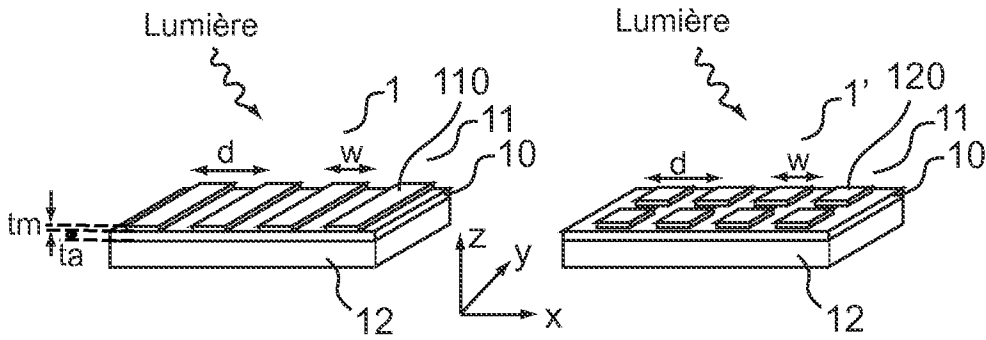


FIG.1A

FIG.1B

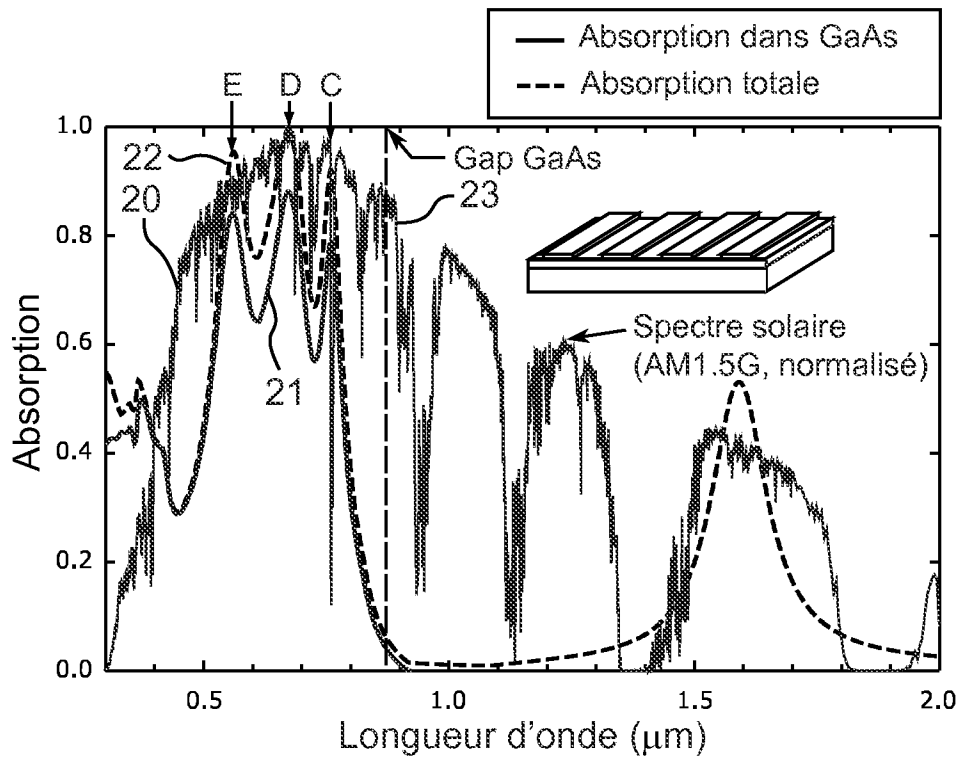


FIG.2

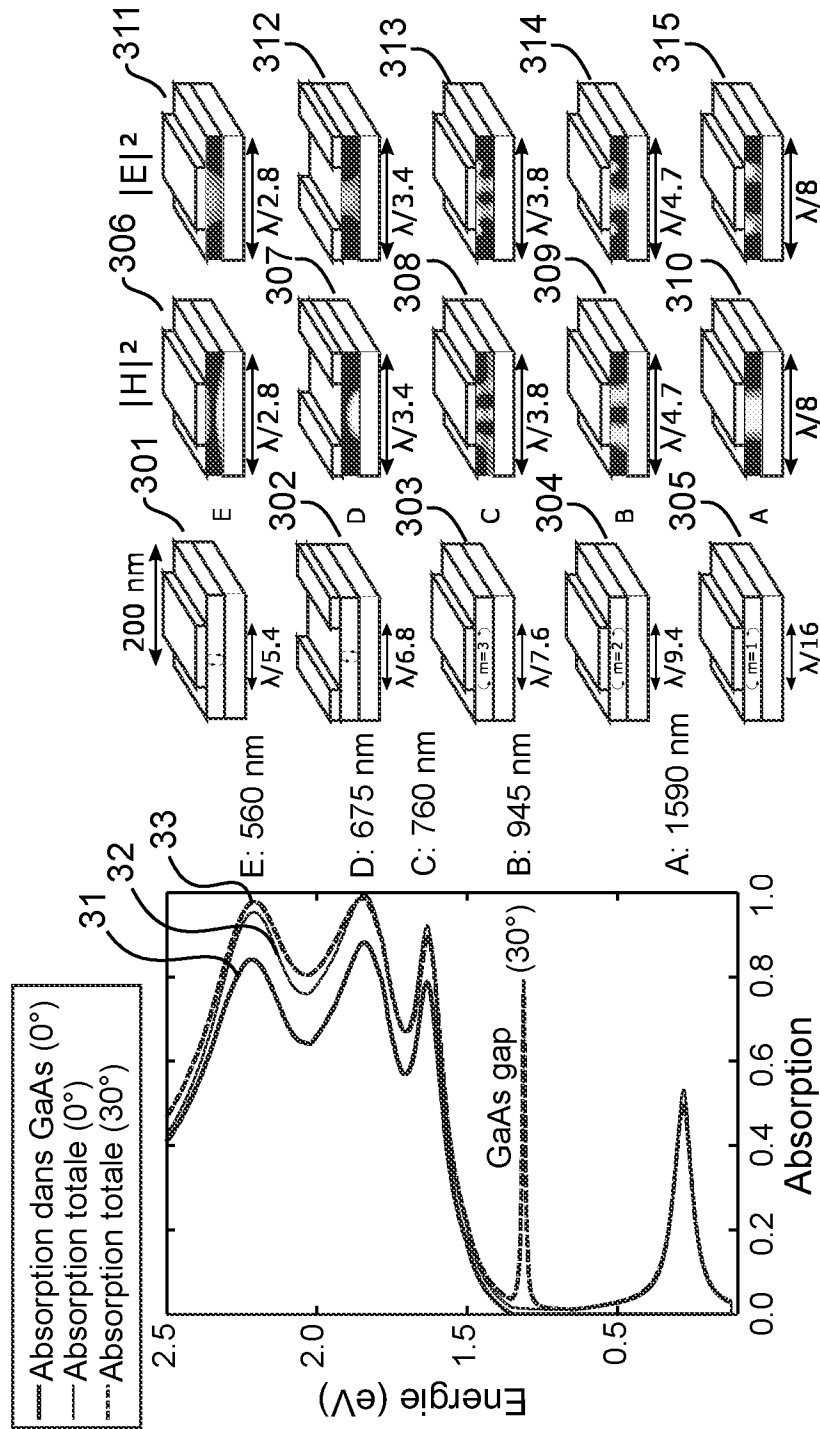


FIG.3

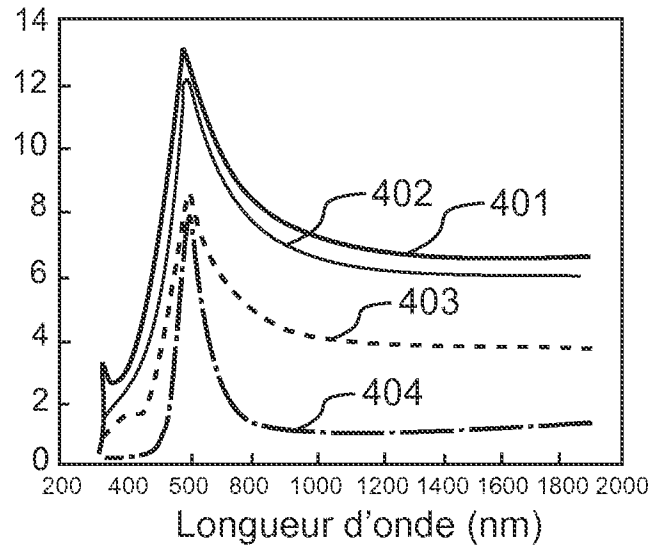


FIG.4

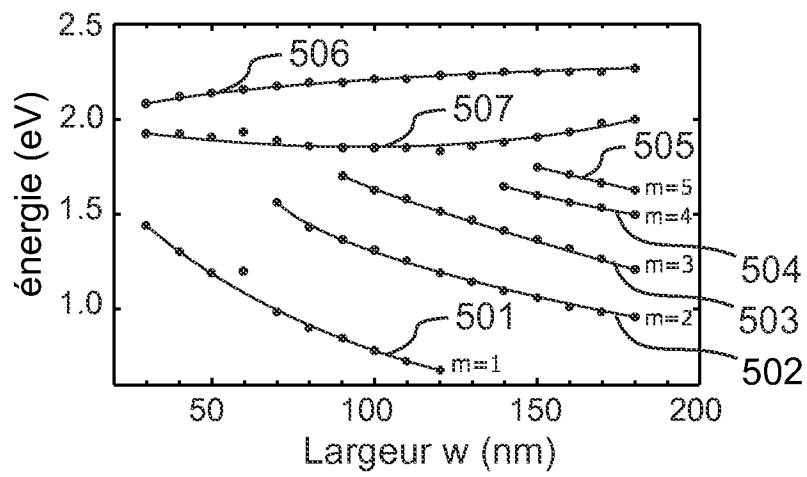


FIG.5

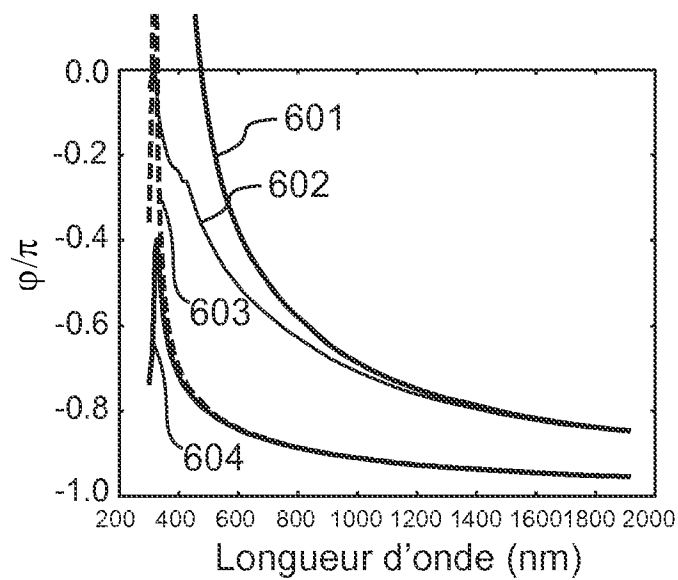


FIG.6

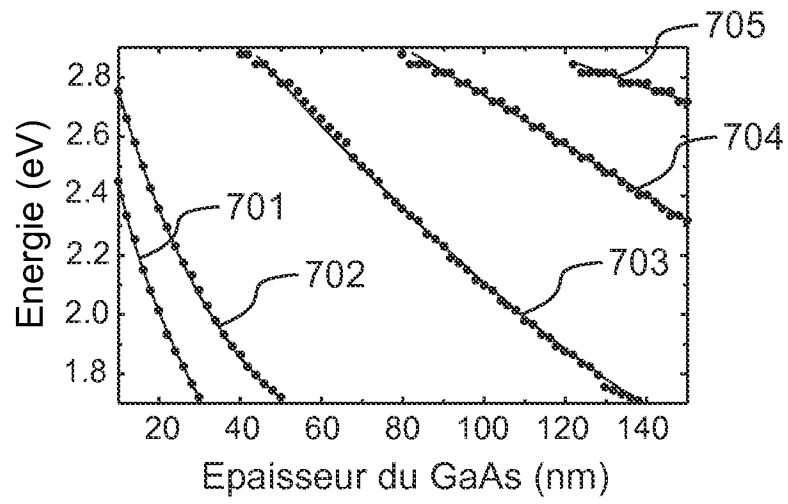


FIG.7A

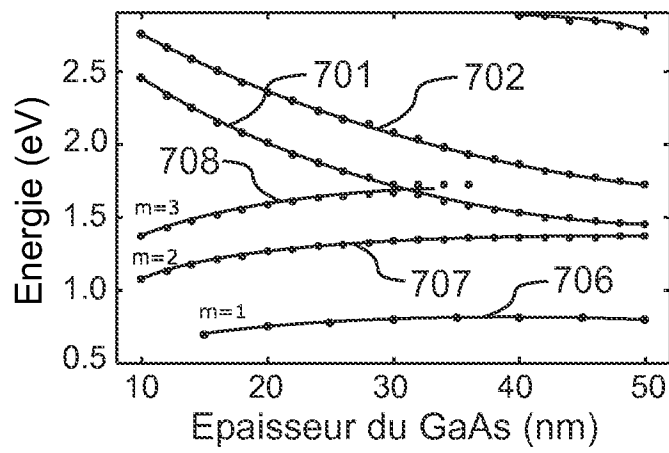


FIG.7B

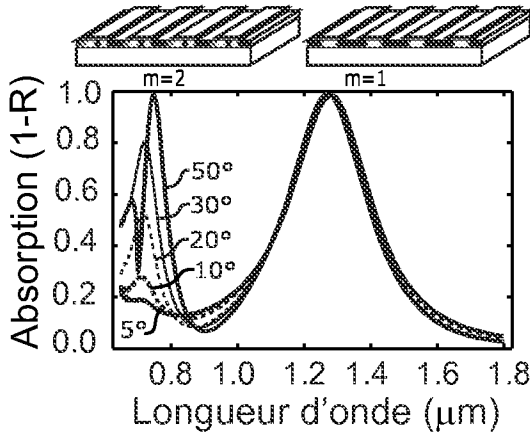


FIG. 8A

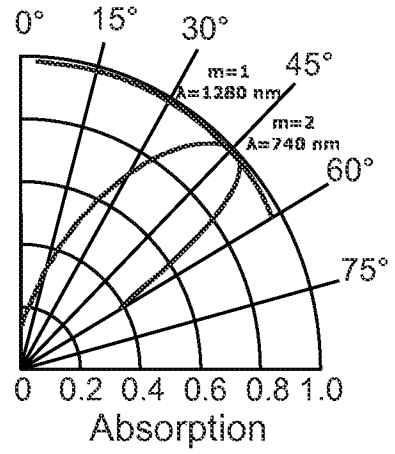


FIG. 8B

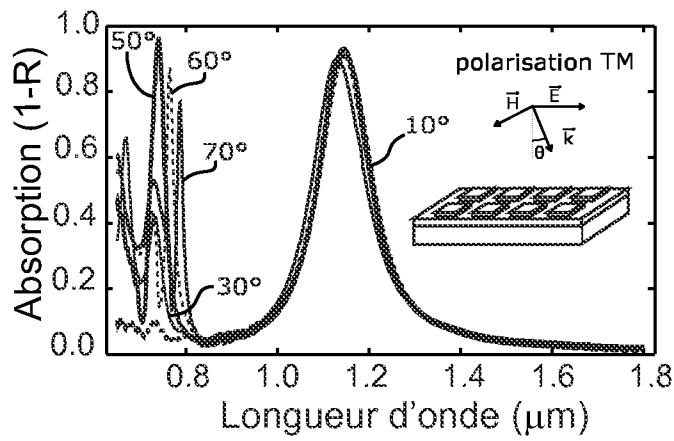


FIG. 9A

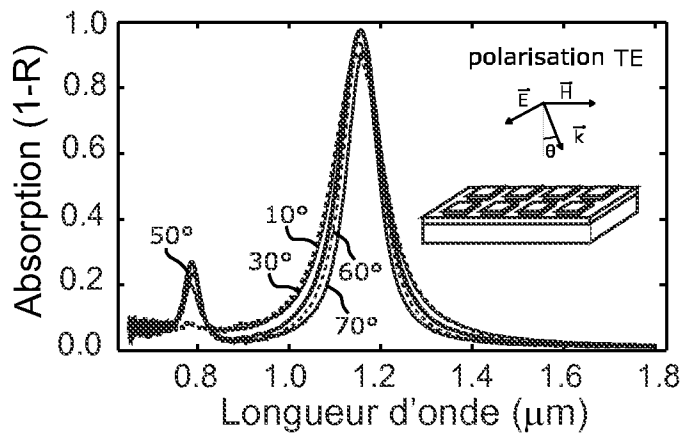


FIG. 9B

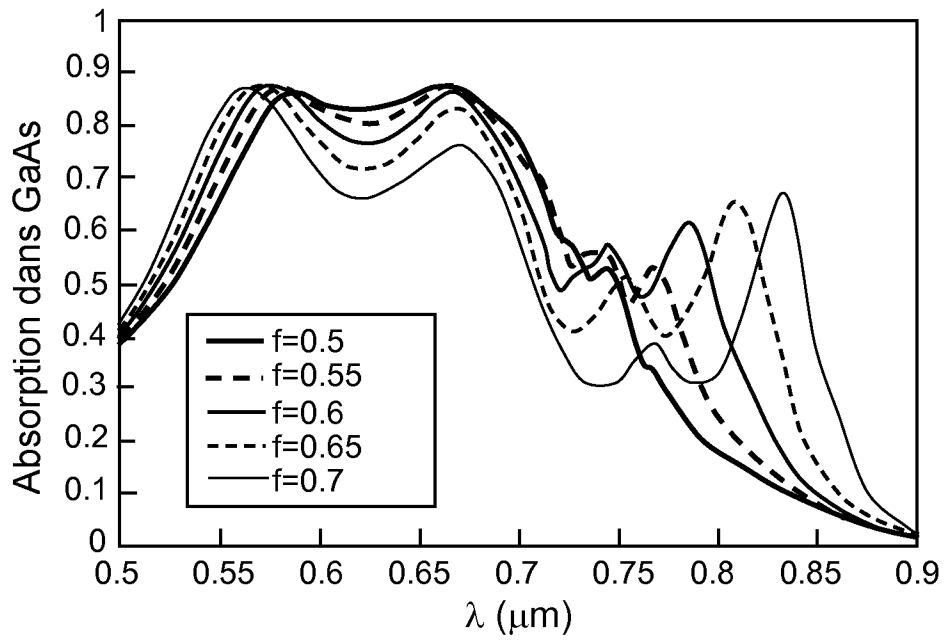


FIG.10A

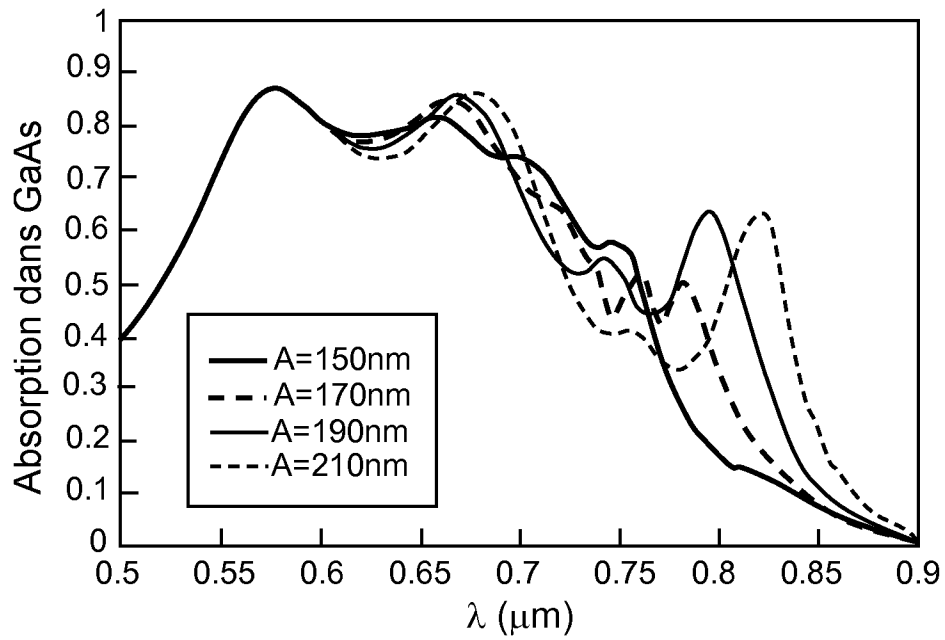


FIG.10B

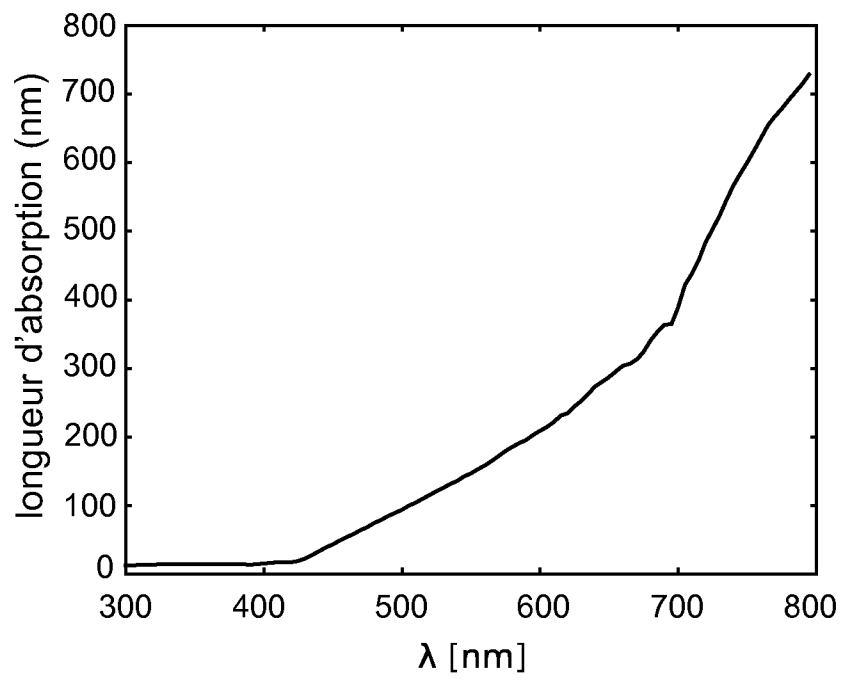


FIG.11

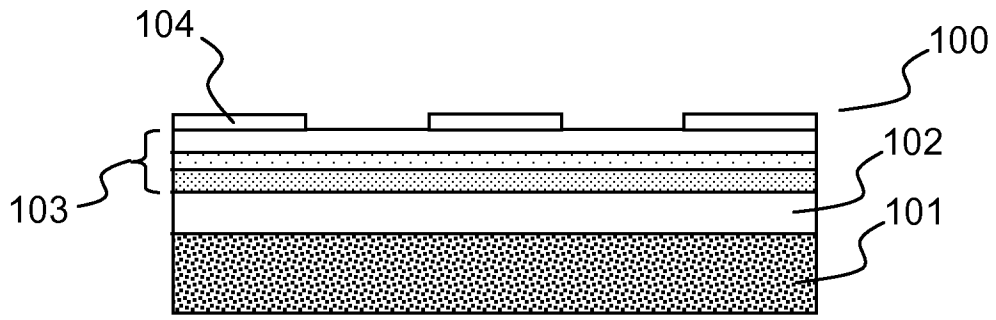


FIG.12A

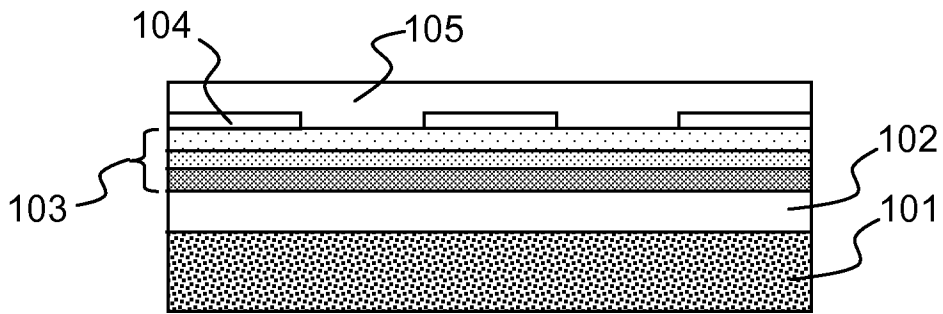


FIG.12B

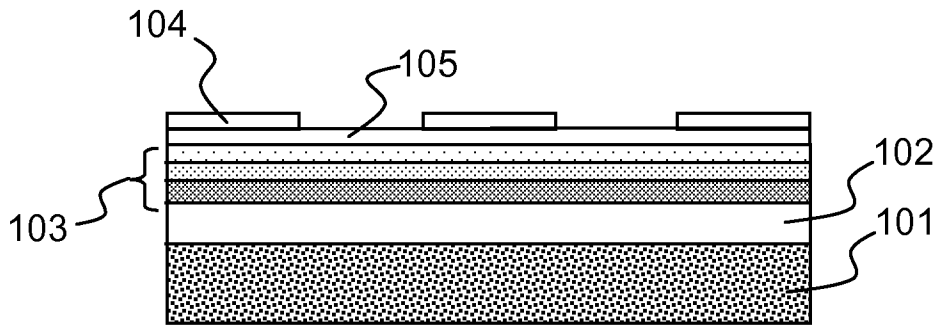


FIG.12C

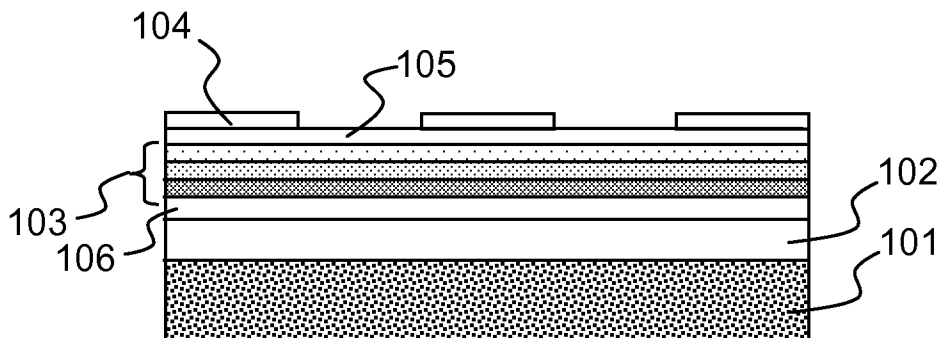


FIG.12D

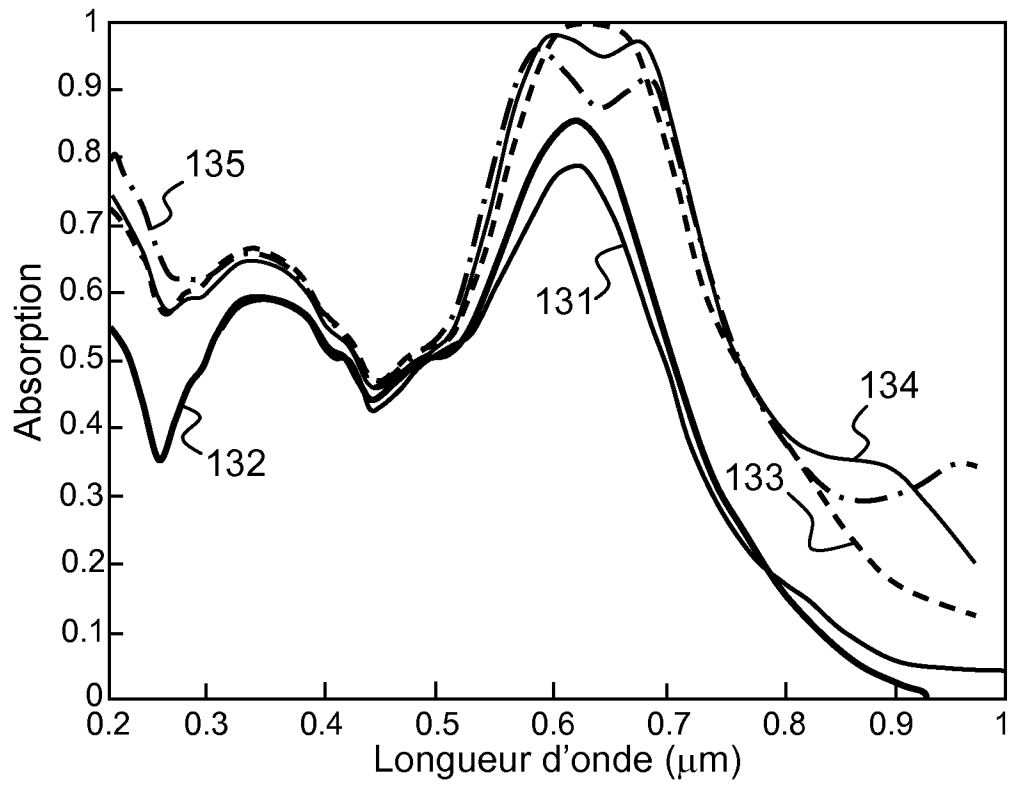


FIG.13

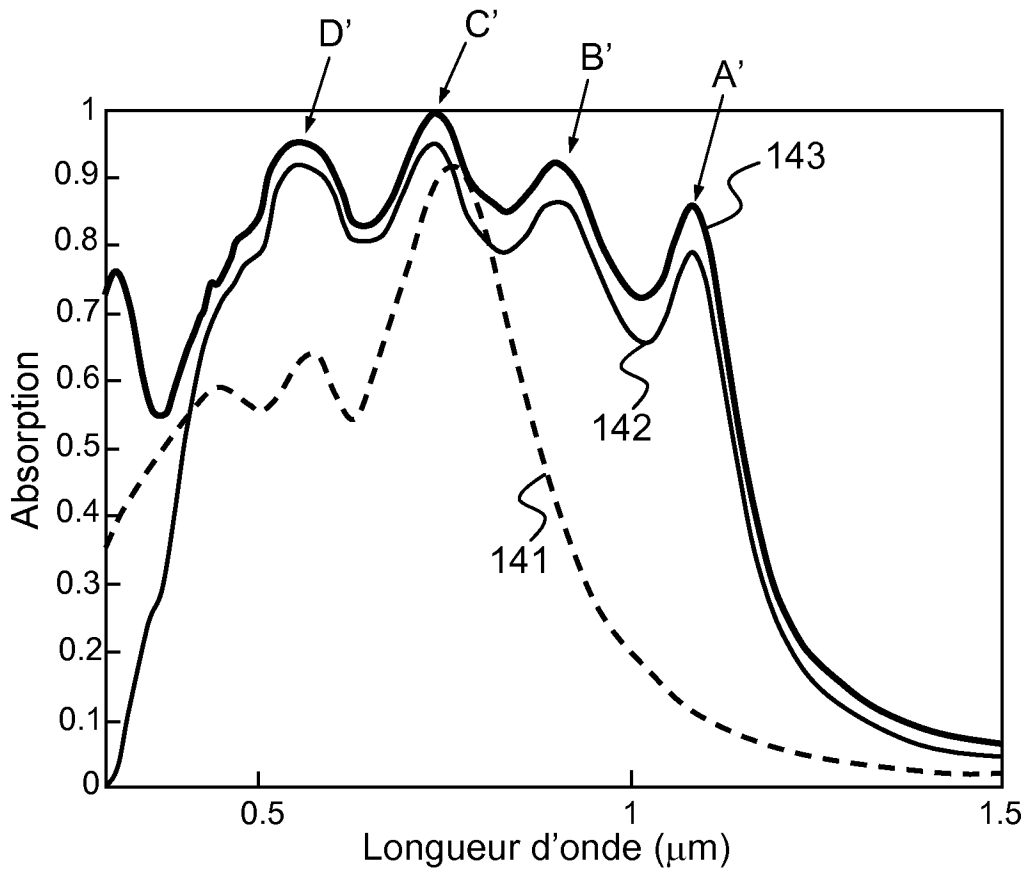


FIG.14

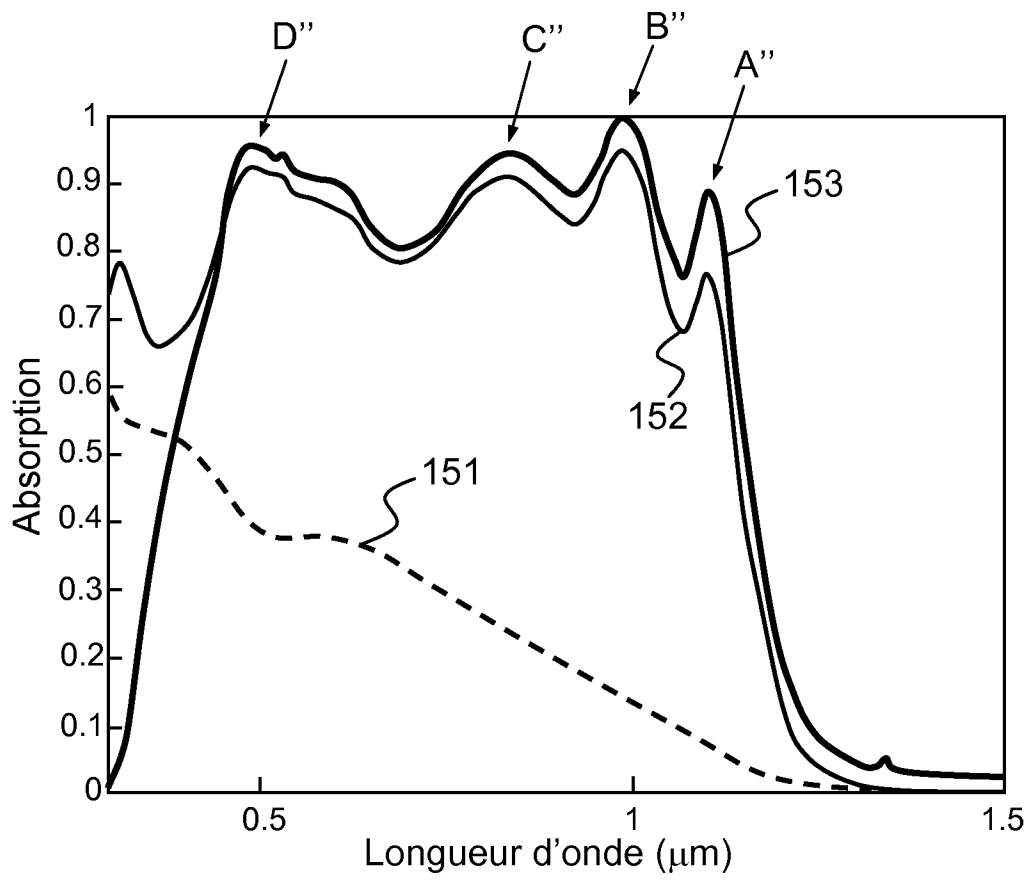


FIG.15