



Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Laboratoire de Physique et Chimie Quantique

MEMOIRE de MASTER

Option : Physique de la Matière de Basse Dimensionnalité

Présenté par

OUARAB Boussad

Sur le sujet intitulé :

**« Modélisation FDTD de l'Absorption D'un Système
(Couche Mince a-Si/Nanoparticules Ag) pour des
Applications en photovoltaïque »**

Devant le jury :

**LAMROUS
BELKHIR
HAMIDI**

**Omar
Abderrahmane
Mahdi**

**Président
Examineur
Directeur de stage**

Année universitaire 2013-2014

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique de Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou de Tizi-Ouzou. A cet effet, je tiens à présenter mon remerciement et ma reconnaissance à tout le personnel du laboratoire, à leur tête le directeur de laboratoire M. le Professeur Hamid BOUZAR.

Je tiens particulièrement à remercier tout d'abord mon promoteur Monsieur Mahdi Hamidi, Maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou, pour avoir bien voulu diriger ce travail et pour m'avoir constamment aidée tout au long de ce dernier. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements et mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur Omar LAMROUS professeur à l'université Mouloud Mammeri de tizi-ouzou, d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury. J'adresse toute ma gratitude à Monsieur Abderrahmane BELKHIR maître de conférence au sien de la même université pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de faire partie du jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et adresser mes très sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre, au bon déroulement et à l'aboutissement de ce travail, en particulier Monsieur Madjid Djouder, Aziz Mezaghane.

Je remercie bien évidemment ma famille. Plus particulièrement mes parents d'avoir été toujours là à mes côtés, de m'avoir encouragée tout au long de mes études. Sans eux je n'en serais sûrement pas arrivé là.

Je tiens finalement à remercier tous mes amis (Zahia, Samira, Louiza, safia, Katia, Aomar, Halim, Mahdi. . .), en particulier Billel, Takfarinas et Karim.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| 1 État de l'art | 5 |
| 1.1 Nanoparticules métalliques : | 5 |
| 1.1.1 Intérêt | 5 |
| 1.1.2 Propriétés optiques des métaux | 6 |
| 1.1.2.1 Modèle de Drude | 7 |
| 1.1.2.2 Modèle de Drude Lorentz | 10 |
| 1.1.2.3 Modèle de Drude à deux points critiques | 11 |
| 1.1.3 Plasmon de surface | 12 |
| 1.1.3.1 Plasmon de surface délocalisé | 13 |
| 1.1.3.2 Plasmon de surface localisé | 15 |
| 1.1.3.3 Quelques applications | 17 |
| 1.2 Cellules solaires | 18 |
| 1.2.1 Historique : découverte de l'effet photovoltaïque | 18 |
| 1.2.2 Structure | 19 |
| 1.2.3 Principe de fonctionnement | 20 |
| 1.2.4 Différents types de cellules photovoltaïque | 21 |
| 1.2.4.1 1ère génération : Silicium cristallin (mono et poly) | 21 |
| 1.2.4.2 2ème génération : CdTe,CIS/CIGS et silicium amorphe en couche mince | 22 |
| 1.2.4.3 Les cellules organiques | 24 |
| 1.2.5 Sensibilité spectrale | 24 |
| 1.3 Conclusion : | 25 |
| 2 FDTD : Outil de simulation | 27 |
| 2.1 Introduction | 27 |
| 2.2 Principe de la méthode : | 27 |
| 2.2.1 Les équations de Maxwell | 27 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.2 | L'algorithme de Yee | 29 |
| 2.3 | Conditions aux limites | 30 |
| 2.3.1 | Conditions aux limites périodiques | 30 |
| 2.3.2 | Conditions d'absorption aux frontières : PML de Berenger | 31 |
| 2.4 | Stabilité et dispersion numérique | 32 |
| 2.4.1 | Stabilité | 32 |
| 2.4.2 | Dispersion numérique | 33 |
| 2.5 | Milieux dispersifs : Modèle de Drude à deux points critiques. | 33 |
| 2.6 | Conclusion | 36 |
| 3 | Etude FDTD de l'absorption du silicium amorphe associé à des nanopar- | |
| | ticules d'Ag. | 37 |
| 3.1 | Introduction | 37 |
| 3.2 | Absorption de nanoparticules d'Ag dans l'air | 37 |
| 3.2.1 | Effet de la forme des nanoparticules | 38 |
| 3.2.2 | Effet de taille | 38 |
| 3.2.3 | Effet de la période | 41 |
| 3.3 | Absorption d'une couche mince de Silicium amorphe (a-Si) par addition de na- | |
| | nanoparticules d'argent | 44 |
| 3.3.1 | Nanoparticules sphériques d'argent déposées sur (a-Si) : | 44 |
| 3.3.2 | Nanoparticules cylindriques d'argent déposées sur (a-Si) : | 46 |
| 3.3.3 | Nanoparticules cubiques d'argent déposées sur (a-Si) : | 47 |
| 3.3.4 | Comparaison entre les spectres d'absorption de (a-Si) avec les trois types | |
| | de nanoparticules d'Ag. | 48 |
| 3.4 | Conclusion | 49 |
| | Conclusion générale | 51 |
| | Bibliographie | 53 |

Introduction générale

Les énergies fossiles actuellement exploitées par l'Homme (le charbon, le pétrole et le gaz naturel) se sont généralement formées sur plusieurs millions d'années. Il s'agit de ressources non renouvelables à l'échelle de temps humaine dont la combustion génère des gaz à effet de serre. En conséquence, il est nécessaire de favoriser l'émergence d'autres sources d'énergie telles que le nucléaire ou le renouvelable (géothermie, solaire, hydroélectricité, etc...). L'énergie photovoltaïque fait partie de ces filières émergentes. Elle est cependant freinée par le coût élevé de production des cellules solaires en silicium massif. La réalisation de cellules solaires en couches minces semi conductrices inorganiques peut permettre la production d'énergie à bas-coût et sans émission de gaz à effet de serre. Dans le but de réaliser des dispositifs toujours plus performants, l'utilisation de l'ingénierie photonique permet d'optimiser le couplage entre la structure de la cellule et la lumière incidente et ainsi d'améliorer leur absorption, en particulier dans des régions spectrales où les matériaux utilisés absorbent peu. Pour cela, de nouveaux concepts photoniques sont actuellement développés par de nombreux chercheurs, dont l'excitation de plasmons-polaritons sur des nanoparticules métalliques. Un plasmon est une interaction entre les électrons de conduction de ces nanoparticules et une onde électromagnétique qui permet d'exalter le champ électromagnétique à l'interface métallique. En fonction de la morphologie des particules, la lumière peut aussi être diffusée.

C'est en 1968 qu'apparaissent deux nouvelles techniques d'excitations des plasmons de surface, basées sur la réflexion totale interne. Ces deux méthodes assez proches ont été développées parallèlement par A. Otto [1] d'une part, et par la collaboration de E. Kretschmann et H. Raether [2]. Ces nouvelles méthodes de couplage marquent un tournant dans l'étude et l'utilisation des plasmons de surface en offrant des dispositifs simples et un élargissement du champ d'applications des plasmons. Les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules (NP) métalliques sont une conséquence de l'apparition d'un phénomène de résonance dans leurs spectres d'absorption et de diffusion. Ce phénomène est connu sous le nom de résonance "plasmons de surface localisés" (LSP pour Localized Surface Plasmons). La résonance LSP est due à l'oscillation collective des électrons libres dans le métal. Elle est caractérisée par une forte augmentation du champ électromagnétique à l'intérieur et dans le voisinage de la NP métallique [3]. L'existence d'un champ électromagnétique intense associé à la résonance LSP est démontrée par l'augmen-

tation des signaux enregistrés en spectroscopie Raman de surface (SERS : Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [4] et par des mesures de microscopie optique en champ proche. Plusieurs auteurs ont signalé des accroissements du rendement photovoltaïque de cellules solaires en utilisant des NP métalliques [5]. Dans ces études, l'augmentation du courant photovoltaïque est expliquée en termes d'amélioration de l'absorption lumineuse dans la couche active de la cellule due à l'accroissement du champ électromagnétique au voisinage des NP à la résonance LSP ou encore, d'un processus de photoémission d'électrons des NP vers leur voisinage par suite de l'accroissement du champ électromagnétique à l'intérieur des NP à la résonance LSP. Une contribution positive des plasmons de surface au courant photovoltaïque dans des jonctions Schottky de type semi-conducteur/ métal a également été observée en utilisant la méthode de réflexion totale atténuée [6]. Dans ce cas, le renforcement du courant photovoltaïque est également expliqué en termes de photoexcitation d'électrons de la surface métallique vers le semi-conducteur à la résonance de plasmons de surface.

L'une des technologies les plus récentes et les plus potentielles exploitant donc les propriétés des plasmons de surface localisés sont les cellules photovoltaïques. Leur effet date de 1839 [7], et son explication par Albert Einstein, dans le cadre de l'effet photoélectrique date de 1905. Mais ce n'est qu'en 1954 et grâce à la mise au point de la jonction p-n que la première cellule photovoltaïque moderne apparaît. Son efficacité de conversion de l'énergie à l'époque, s'établissait à 6 %. Depuis, les technologies photovoltaïques se sont considérablement diversifiées et les efficacités les plus élevées atteignent maintenant 44 %. Pourtant, l'électricité issue du photovoltaïque ne représente que une part marginale de la consommation de nos sociétés : 0.5 % dans le monde. Seule l'obtention de performances suffisantes permettra l'émergence de la technologie sur des marchés de plus en plus larges et son développement à grande échelle. Les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe constituent un pôle d'intérêt non négligeable en raison de leur faible coût de production mais leur faible rendement a nécessité le recours à certains procédés d'élaboration afin d'améliorer leur efficacité à travers l'amélioration de l'absorption des couches minces active de silicium [8,9]. La texturisation de surface est utilisée pour augmenter le piégeage de la lumière [10,11] et des réseaux de nanofils de silicium sont utilisés comme un film antireflet pour réduire la réflexion de la surface [12]. Entre autres, des nanostructures déposées sur la surface supérieure d'une cellule solaire sont également exploitées [13,14]. C'est dans cette dernière option que s'inscrit notre travail de mémoire à travers une modélisation d'une couche mince de silicium amorphe à laquelle on a associé des nanoparticules métalliques pour exploiter leur propriétés extraordinaire de confinement du champ électromagnétique à la résonance LSP. Notre étude est réalisée grâce à un code maison basé sur la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain) et prenant en considération les propriétés de dispersion des métaux et des semi-conducteurs [15,16] .

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Dans le premier chapitre on décrira les propriétés optiques des métaux et on donnera les modèles théoriques permettant le calcul de leurs fonctions diélectriques. Les propriétés du plasmon de surface seront explicitées et quelques applications des plasmons de surface seront présentées. Enfin, un bref aperçu sur les cellules solaires est

présenté. Le second chapitre est consacré à la modélisation numérique par la méthode FDTD qui consiste à la résolution, par différences finies centrées dans le temps et dans l'espace, des équations différentielles de Maxwell. Nous détailleront les principes de base de cette méthode dans la modélisation de la propagation du champ électromagnétique à travers différents milieux. Dans le cadre de ce travail, la modalisation FDTD des propriétés de dispersion du métal et du semiconducteur a été faite en tenant compte du modèle de Drude à 2 points critiques (D2CP). L'implémentation du modèle dispersif D2CP est réalisée avec les paramètres optimisés du silicium amorphe et l'argent dans la gamme optique (400-1000) et présentant un bon accord avec les données expérimentales de Palik [17] pour l'argent et le silicium amorphe. Le troisième chapitre présente les résultats de la simulation FDTD de l'effet de la période et des paramètres géométriques de nanoparticules d'argent, disposées périodiquement dans l'air. Par la suite, une étude numérique, portant sur l'influence de ces nanoarticules d'argent et de leurs paramètres sur l'absorption d'une couche mince de silicium amorphe (a-Si), est présentée. Des valeurs optimales pour l'accroissement de l'absorption de la couche de (a-Si) sont déduites.

État de l'art

1.1 Nanoparticules métalliques :

1.1.1 Intérêt

Les nanoparticules métalliques, de taille inférieure à la longueur d'onde optique, sont connues et exploitées depuis des siècles pour leurs propriétés optiques spectaculaires (vitraux, céramiques,...) [18, 19]. Dépendant de la géométrie, la réponse optique de systèmes métalliques confinés présente une ou plusieurs résonances dans le domaine visible, dite « résonance plasmon de surface », associée à la réponse collective des électrons. Cette oscillation est analogue à celle d'un gaz d'électrons dans un système massif (mode plasmon), modifiée par la présence des interfaces. L'étude et l'utilisation de cette propriété optique spécifique font l'objet d'un champ de recherche très actif actuellement, la « plasmonique » [20, 21].

D'un point de vue technologique, la possibilité de synthétiser de façon contrôlée, de fonctionnaliser et donc de modifier les propriétés de ces nano-objets, afin de répondre à des demandes spécifiques, en fait des matériaux extrêmement prometteurs pour de nombreux domaines, tels que la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, ...) [22], la nano-électronique (nano-composants, cellules polaires, nano-mémoires) [23, 24], les télécommunications, la catalyse chimique [25], le marquage biologique...

1.1.2 Propriétés optiques des métaux

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique notée $\varepsilon(\omega)$. Dans le cas d'un matériau isotrope, la réponse optique est décrite par la grandeur suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.1)$$

ou de manière équivalente, par l'indice complexe $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ tel que n désigne l'indice de réfraction décrivant la propagation de l'onde et k désigne le coefficient d'extinction décrivant l'absorption de l'onde au cours de sa propagation dans le matériau. Les deux indices n et k sont reliés aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique relative a travers :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (1.2)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (1.3)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont déduites à partir des relations :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1.4)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (1.5)$$

Le champ électrique associé à l'onde plane qui se propage avec une fréquence ω , dans le matériau, selon une direction ox , est solution de l'équation d'onde suivante :

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.6)$$

ε et μ sont, respectivement, la permittivité électrique et la perméabilité magnétique. La solution de l'équation (1.6) a pour expression :

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\frac{\tilde{n}\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (1.7)$$

Nous pouvons réécrire le champ selon une expression analogue :

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \exp \left(-\frac{\omega k}{c} x \right) \exp \left[i \left(\frac{n\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (1.8)$$

soit le module du champ électrique dans le matériau :

$$|\vec{E}(x, t)|^2 = |\vec{E}_0|^2 \exp \left(-\frac{2\omega k}{c} x \right) \quad (1.9)$$

Sachant que l'intensité du champ incident est définie comme $I_0 \propto |\vec{E}_0|^2$ et l'intensité du champ dans le matériau est $I \propto |\vec{E}|^2$, alors on retrouve la loi de Beer-Lambert [26] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.10)$$

Le coefficient d'atténuation, lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est posé comme :

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}k(\omega) \quad (1.11)$$

En optique, la transmittance d'un matériau, notée $T = \frac{I}{I_0}$, est liée à l'absorbance A , par la relation $T = 10^{-A}$. L'absorbance est alors la grandeur $A = -\log_{10}(T)$.

Dans les métaux, l'interaction entre lumière et matière peut être associée à deux types de transitions ; la première, dite interbande, concerne les transitions électroniques induites par l'absorption d'un photon entre deux bandes distinctes, généralement la bande de valence et de conduction. La deuxième dite intrabande, concerne les transitions électroniques qui ont lieu au sein de la bande de conduction. Cette dernière est décrite par le modèle de Drude, où les électrons de conduction ont un comportement quasi-libre.

La fonction diélectrique s'écrit alors comme la somme de deux termes :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{\text{intrabande}}(\omega) + \varepsilon^{\text{interbande}}(\omega) \quad (1.12)$$

Dans les métaux alcalins, la contribution interbande n'apporte qu'une faible contribution aux fréquences optiques. Par contre, dans les métaux nobles, elle est importante en raison des transitions entre les bandes d et la bande de conduction s– p. En raison du principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent être excités que vers un état libre de la bande de conduction : il existe donc une fréquence seuil ω_{ib} pour ces transitions interbandes. (voir tableau 1.1)

1.1.2.1 Modèle de Drude

Ce modèle a été introduit par Paul Drude en 1908 [29] s'inspirant des concepts de la théorie cinétique des gaz. Il repose sur une approche classique des électrons libres dans un plasma. Il donne une bonne description de la dynamique intrabande des électrons de conduction (donc Il fournit une assez bonne description de la réponse optique des métaux alcalins).

Dans le cadre du modèle de Drude, les électrons de conduction du métal massif sont considérés comme un ensemble de particules indépendantes, se déplaçant librement. Ces charges subissent des collisions aléatoires avec d'autres particules (ions du réseau, autres électrons, phonons, défauts, etc...) avec une probabilité par unité de temps appelée taux de collision γ :

$$\gamma = \tau^{-1} \quad (1.13)$$

| Métal | $\hbar\omega_p^2(eV)$ | $\hbar\gamma(meV)$ | $\hbar\omega_{ib}(eV)$ |
|-------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| Ag | 9.1 | 20 | 3.9 |
| Au | 9.03 | 70 | 2.3 |
| Cu | 8.66 | 95 | 2.1 |

Tableau 1.1 - Paramètres de Drude modifié dans le domaine optique pour l'argent, l'or et le cuivre, selon [27, 28].

Le temps correspondant τ est relié au libre parcours moyen des électrons, noté $\tilde{\ell} = v_f \tau$ (v_f représente la vitesse de Fermi). Les interactions électron-électron et électron-phonon, sont modélisés d'une façon phénoménologique par une force de frottement.

Les électrons de conduction sont essentiellement libres mais avec une masse effective m_{eff} qui traduit quantitativement l'influence de l'environnement sur la capacité des électrons libres à être mis en mouvement, autrement sur leur inertie. Lorsque ces électrons sont soumis à un champ électrique oscillant de type $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, les charges vont se déplacer sous l'action d'une force électrique motrice. L'oscillation du champ provoque l'oscillation des électrons autour d'une position moyenne. Soit \vec{r} leur déplacement par rapport à cette position. L'équation du mouvement pour chaque électron libre de charge e est obtenue à partir du principe fondamental de la dynamique :

$$m_{eff} \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_{eff} \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = -e \vec{E}(t) \quad (1.14)$$

Cette équation est valable pour un électron. En fait, nous avons besoin de la vitesse moyenne sur l'ensemble des électrons, or les collisions électron-électron conservent généralement le vecteur d'onde, par conséquent la vitesse moyenne est constante. Donc, ce type de collisions ne va pas intervenir dans le modèle de Drude.

La solution de l'équation différentielle (1.14) est de la forme :

$$\vec{r} = \frac{(e/m_{eff}) \vec{E}}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.15)$$

Le déplacement de la charge induit un moment dipolaire $\vec{p} = -e \vec{r}$. Par conséquent, le déplacement du gaz d'électrons de concentration n_c correspond à une polarisation macroscopique :

$$\vec{P}(\omega) = n_c \vec{p} == -n_c e \vec{r} = -\frac{n_c e^2}{m_{eff} (\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E} \quad (1.16)$$

Dans la mesure où l'intensité du champ n'est pas très forte, la polarisation et le champ sont reliés par la susceptibilité électrique χ_e :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E} \quad (1.17)$$

ε_0 est la permittivité du vide¹. On rappelle que la susceptibilité d'un matériau dans le vide, est définie par :

$$\chi_e(\omega) = (\varepsilon^D(\omega) - 1) \quad (1.18)$$

1. $\varepsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12} F.m^{-1}$

La polarisation (1.17) du matériau est ainsi réécrite comme :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^D(\omega) - 1)\vec{E} \quad (1.19)$$

Par identification entre les équations (1.16) et (1.19) et en posant $\omega_p^2 = n_c e^2 / \varepsilon_0 m_{eff}$, la fonction diélectrique relative, qui correspond à la contribution des électrons de conduction, est donnée par :

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.20)$$

Il apparaît dans le modèle de Drude, une pulsation appelée fréquence plasma du métal massif ou plasmon de volume, dont l'expression est :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}} \quad (1.21)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique relative (intra bande) s'écrivent respectivement comme suit :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.22)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.23)$$

En général, pour les métaux nobles (tableau 1.1), $\omega \gg \gamma$ dans le domaine proche ultra-violet jusqu'au proche infrarouge, alors :

$$\varepsilon_1(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_2(\omega) \simeq \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (1.25)$$

Dans la bande infrarouge, l'énergie du photon est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les métaux nobles et la contribution interbandes de la constante diélectrique est négligeable. La mesure de la partie réelle ε_1 permet de déduire ω_p et par la suite la valeur de la masse des électrons. On retrouve, dans le cadre de cette approximation, que l'absorption est proportionnelle à l'amortissement du mouvement électronique γ .

Lorsque la permittivité du métal est nulle, il peut y avoir un mode propre du système d'électrons correspondant aux oscillations de plasma. A partir des équations (1.24) et (1.25), on voit que l'excitation du plasmon de volume, se produit lorsque $\omega = \omega_p$, et elle correspond à l'annulation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1 = 0$ et à la baisse de la valeur de sa partie imaginaire c'est-à-dire que $\varepsilon_2 \ll 1$. La fréquence du plasmon d'électrons libres se manifeste dans deux sens dans les métaux massifs. Pour les fréquences supérieures à ω_p , $\varepsilon_1 > 0$ et $\varepsilon_2 \ll 1$, le métal devient transparent, alors que dans le cas où les fréquences sont inférieures à ω_p , la réflectivité est presque égale à 100%.

1.1.2.2 Modèle de Drude Lorentz

Le modèle de Drude est convenable pour exprimer la contribution intrabande pour les métaux à l'échelle nanométrique mais il ne tient pas compte des transitions interbandes. La réponse optique des métaux nobles ne peut être complètement décrite par le modèle de Drude à cause des transitions interbandes qui provoquent l'accroissement de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Pour l'étude des nanostructures résonantes, il est important d'avoir une bonne description de la permittivité du métal dans une large bande de fréquence. Pour cela, la gamme de validité du modèle de Drude est souvent étendue en ajoutant des termes appelés termes Lorentziens, selon la forme :

$$\varepsilon_{DL} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon_D^2}{i\gamma\omega} + \sum_{l=1}^k \left(\frac{f_l \Omega_l^2}{\Omega_l^2 - \omega^2 - i\Gamma_l \omega} \right) \quad (1.26)$$

Ω_l et Γ_l sont respectivement les fréquences de résonance de l'oscillateur et les largeurs de résonance dans le modèle de Drude Lorentz (DL) et les coefficients f_l donnent la mesure de la probabilité qu'une transition se produise à la fréquence Ω_l (ils obéissent à la relation $\sum f_l = 1$). Les parties réelle et imaginaire de cette fonction sont représentées sur la figure 1.1. On note un meilleur accord du modèle de Drude Lorentz comparé au modèle de Drude avec les valeurs expérimentales obtenues par Johnson et Christy [27], sur l'ensemble du spectre.

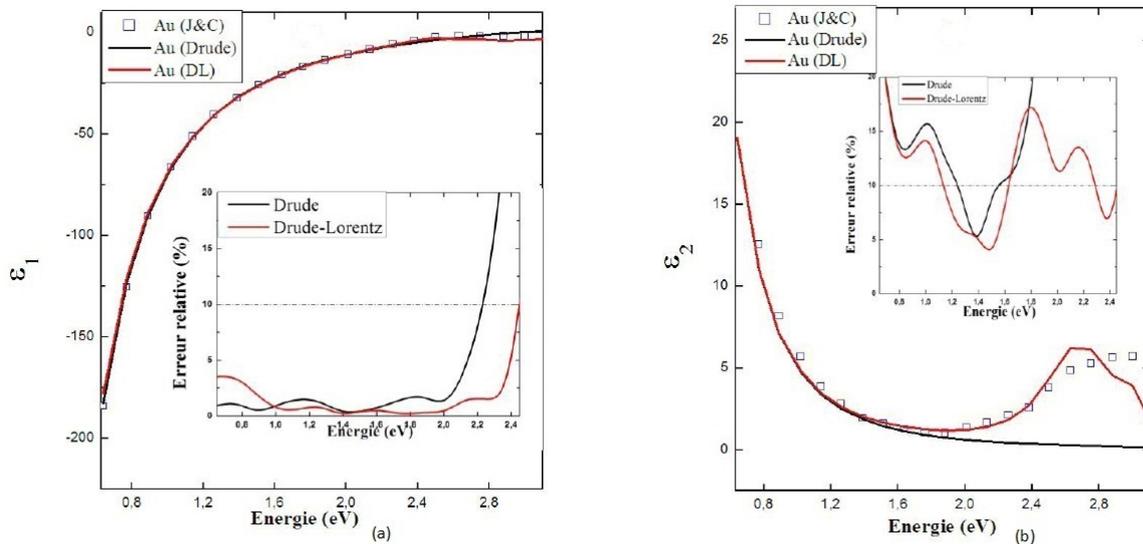


Figure 1.1: Fonction diélectrique de l'or mesurée expérimentalement par Johnson et Christy [27] et ajustée par les modèles de Drude et de Drude-Lorentz. (a) partie réelle, (b) partie imaginaire. En insert, les erreurs relatives des deux modèles.

1.1.2.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Toujours dans le but de décrire le métal dans la plus large gamme possible, on présente dans ce paragraphe le modèle de Drude à 2 points critiques (DCP) [30,31]. La fonction diélectrique est alors exprimée comme suite :

$$\varepsilon_{D2CP}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (1.27)$$

avec :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (1.28)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.27) représentent la contribution classique de Drude. La somme représente la contribution des transition interbandes avec l'amplitude A_p , l'énergie du gap Ω_p , la phase ϕ_p et l'élargissement Γ_p .

Pour chaque type de métal, les paramètres du modèle DCP sont ajustées grâce aux valeurs expérimentales. La comparaison de l'ajustement de cette fonction avec le modèle à 4 Lorentziennes (4L) [32] est montrée sur la figure 1.2. Elle démontre la précision du modèle de Drude à deux points critiques dans la description des fonctions diélectriques de l'or et de l'argent sur une plus large gamme optique et avec moins de paramètres à déterminer.

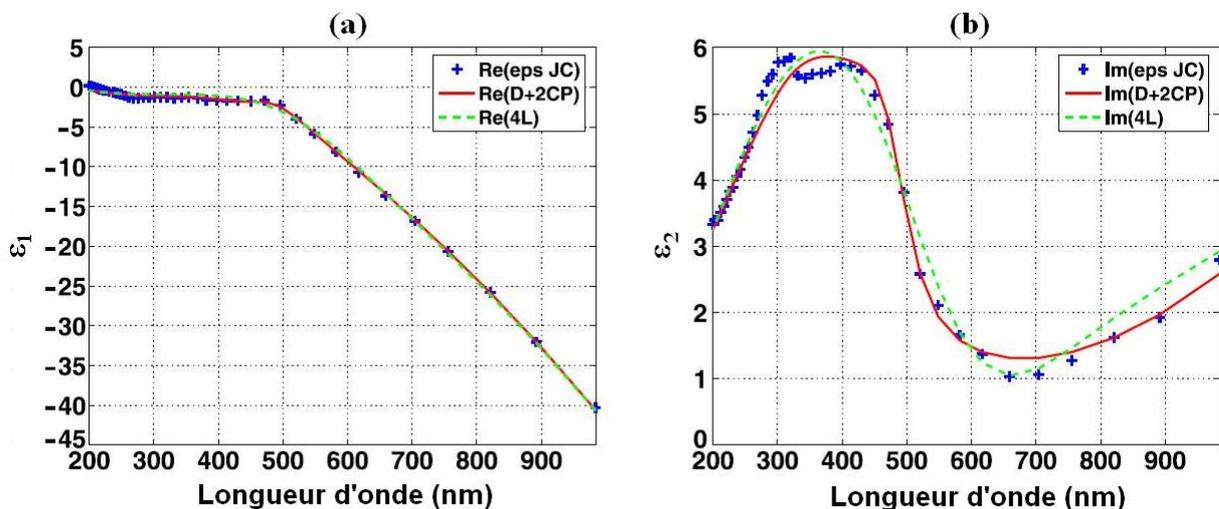


Figure 1.2: Fonction diélectrique mesurée expérimentalement par Johnson et Christy comparée aux modèles 4L et Drude à 2 points critiques. (a) Partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [33].

1.1.3 Plasmon de surface

Le plasmon de surface peut-être décrit comme une oscillation collective des électrons libres d'un métal excitée par une onde électromagnétique incidente, le métal pouvant être assimilé à un plasma dans lequel les électrons de conduction se déplacent librement. Cette oscillation plasma fut étudiée dans les années 1920 par deux physiciens Tonks et Langmuir [34], qui observèrent l'effet de décharges électriques dans différents gaz. Considérons maintenant un métal comme un plasma électronique, c'est-à-dire un gaz d'électrons se déplaçant librement dans un réseau d'ions positifs. Nous remarquons que la densité électronique peut fluctuer et que l'énergie d'oscillation des électrons peut être quantifiée. En effet, les électrons de conduction peuvent perdre leur énergie par multiple entier de l'énergie du plasma par collisions inélastiques successives [35]. Ces collisions donnent naissance à des oscillations collectives longitudinales appelés plasmons de volume dont le quantum d'énergie E est donné par l'expression écrite ci-dessous :

$$E = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi ne^2/m_e} \quad (1.29)$$

où n est la densité électronique de l'ordre de 10^{23} eV, m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron, et $\hbar = h/2\pi$, h étant la constante de Planck [36].

Nous pouvons donc définir un plasmon comme le quantum de l'excitation collective longitudinale du gaz d'électrons. Ritchie confirma cette notion de plasmons par des études sur des spectres de pertes d'énergie des électrons dans les métaux [37]. Il étudia théoriquement le comportement des plasmons en fonction de la diminution de l'épaisseur d'un film métallique soumis à un bombardement électronique. Il observa la diminution de l'énergie des plasmons par rapport aux plasmons de films épais. Ritchie tira de cette étude la notion de plasmons de surface [38] qui peut-être décrit comme une oscillation collective des électrons libres à la surface d'un métal excité par une onde électromagnétique incidente. Vers la fin des années 1960, Teng et Stern [39] démontrèrent que l'excitation de plasmons de surface ne pouvait se faire que si le champ incident était transverse magnétique (TM) c'est-à-dire que son champ électrique est dans le plan d'incidence.

En 1968, Otto [40] développa un système permettant de coupler les plasmons avec les photons. Ce système utilisait une onde évanescente créée par réflexion totale dans un prisme sur lequel on approchait un film métallique qui permettait d'exciter les plasmons de surface à l'interface métal-air.

Cependant les films métalliques ne sont pas les seules formes pouvant supporter les plasmons de surface, De petites particules métalliques peuvent également présenter des plasmons de surface dits localisés. En effet, en 1908, Mie [41] fonda une théorie sur la diffusion et l'absorption de la lumière par des particules sphériques pour essayer d'expliquer les spectres d'extinction optique sur des suspensions colloïdales obtenues par Steubing [42].

Quelques décennies plus tard, Doyle [43] utilisa le modèle des électrons libres et la théorie de Mie pour expliquer qualitativement l'absorption de la lumière par des suspensions colloïdales métalliques. Nous allons maintenant présenter les propriétés des plasmons de surface.

1.1.3.1 Plasmon de surface délocalisé

La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique, où la densité de charge possède des modes de fluctuation cohérente (oscillation collective des charges). Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal (figure 1.3.a). On les appelle plasmons de surface délocalisés. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivants les directions perpendiculaires à l'interface (figure 1.3.b), ce qui est une caractéristique des ondes de surface.

Les plasmons de surfaces ne peuvent exister et se propager que sous certaines conditions, à savoir à l'interface entre deux milieux de constantes diélectriques opposées. Cette condition est vérifiée entre un diélectrique ($\varepsilon_d > 0$) et un métal ($\varepsilon_m < 0$).

En appliquant aux équations de Maxwell les conditions de continuité des différentes composantes du champ à l'interface ($\varepsilon_m \varepsilon_d < 0$), on peut établir la relation de dispersion des plasmons (polaritons) de surface se propageant à l'interface selon un vecteur d'onde propagatif qui s'écrit [44, 45]

$$k_{ps} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (1.30)$$

Pour définir la dispersion du plasmon, seule la partie propagative importe, i.e. la partie réelle du vecteur d'onde. A partir de la relation (1.30), nous pouvons tracer la pulsation ω_{ps} du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde k_{ps} . La figure 1.4 présente la courbe de

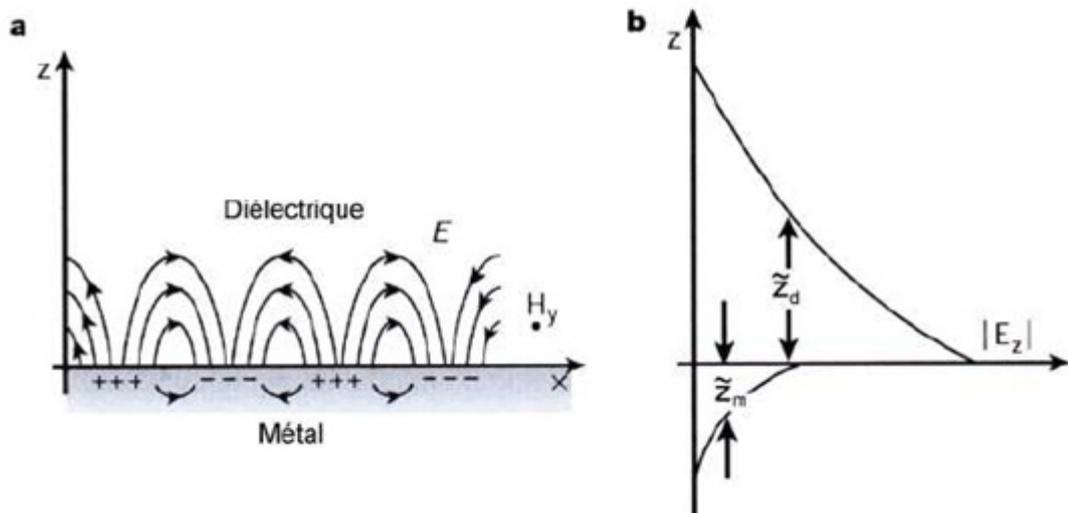


Figure 1.3: Représentation du plasmon de surface : (a) Vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. (b) Composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface.

dispersion des plasmons à l'interface argent/air.

Contrairement à celle des photons, la relation de dispersion des plasmons de surface n'est pas linéaire. Nous pouvons noter que :

- Pour les petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion du plasmon de surface est très proche de la droite de lumière (relation de dispersion d'un photon se propageant dans le milieu diélectrique (ε_d) s'écrit : $k = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon_d}$), le plasmon de surface peut facilement se découpler de la surface.
- Pour les grands vecteurs d'onde, ω tend vers $\omega_{sp} = \omega_p/\sqrt{1 + \varepsilon_d}$ où ω_p est la fréquence des plasmons de volume. La relation de dispersion possède une asymptote horizontale.
- La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière dans le milieu correspondant. Pour une pulsation donnée, le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de la lumière. Imaginons alors une onde lumineuse incidente, provenant du milieu diélectrique, directement sur la surface du milieu métallique, la projection de son vecteur d'onde sera toujours plus petite que le vecteur d'onde du plasmon de surface. Cela interdit tout couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface, on dit que le plasmon de surface est une onde non-radiative. Il existe plusieurs astuces grâce auxquelles la différence entre les deux vecteurs d'onde peut être comblée. La première consiste à utiliser un prisme pour augmenter le vecteur d'onde de la lumière incidente en utilisant un milieu d'indice élevé [46]. La deuxième se base sur les défauts de surface, par exemple un plot ou un trou nanométrique, pour exciter des plasmons de surface localisés [47, 48]. La troisième méthode utilise le couplage avec une modulation périodique de la surface du métal [49].

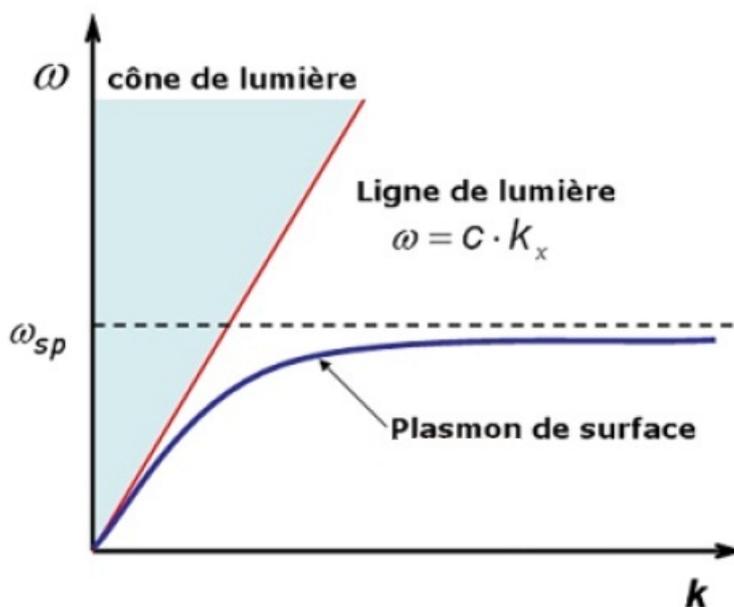


Figure 1.4: Courbe de dispersion de plasmon de surface et la droite de lumière dans le vide

1.1.3.2 Plasmon de surface localisé

Une autre classe de plasmons de surface existe donc sur des particules métalliques de tailles nanométriques : les plasmons de surface localisés (LSP).

Les caractéristiques de ces plasmons diffèrent des plasmons de surface délocalisés par différentes propriétés. La taille, la forme, la nature du métal sont autant de paramètres qui définissent une résonance particulière.

Le champ électromagnétique associé aux plasmons de surface localisés est un nombre discret de modes propres dûs à ces résonances localisées pour une géométrie donnée. Ces plasmons de surface sont radiatifs et nous pouvons les coupler directement à la lumière.

Ces plasmons présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage de ces particules et ils ne se propagent que sur des distances nanométriques. Enfin le milieu environnant est un des paramètres dominants dans la détermination de la position de la résonance plasmon. Nous pouvons mettre en évidence très facilement les plasmons de surface localisés en utilisant la spectroscopie d'extinction optique. Les plasmons de surface localisés peuvent dépendre d'un autre paramètre : le couplage éventuel entre particules. Ce couplage dépend de la distance qui sépare les particules.

La sensibilité de la résonance du plasmon de surface localisé (LSPR) à plusieurs paramètres (taille, forme, nature du métal...) est l'un des aspects les plus attrayant dans les différentes applications :

- ◆ La forme de la nanoparticule influe sur son efficacité d'extinction . Une légère déviation morphologique par rapport à la forme sphérique a un impact considérable sur la LSPR. pour une nanosphère d'or à laquelle on adopte une forme plus allongée. Le pic de résonance s'en trouve dégénéré, les deux maxima correspondant aux modes électroniques oscillant selon les différents axes de la nanoparticule. Avec une lumière polarisée on pourra exciter séparément un des modes précédents.
- ◆ La taille des nanoparticules à un effet considérable sur la résonance plasmon de ces nanoparticules. Dans ce cadre on peut distinguer deux régimes : Dans le Cas des petites nanoparticules ($R \approx 50\text{nm}$), la taille affecte principalement l'intensité de la largeur du pic de résonance, tandis que son effet sur la position du pic est réduit. Dans le cas des grandes nanoparticules ($R > 50\text{nm}$), l'effet de la taille apparait clairement même sur la position de la LSPR [50].
- ◆ La nature de métal de la nanoparticule modifie la position de pic de résonance, Si on prend l'exemple de comparaison entre les particule d'or de cuivre et d'argent (figure 1.5), En constate que la position de la LSPR est décalée vers les grande longueurs d'onde. L'amplitude de LSPR est plus marquée pour l'argent que pour l'or et le cuivre et la largeur de pic de résonance est plus étroite pour l'argent que pour l'or et le cuivre.

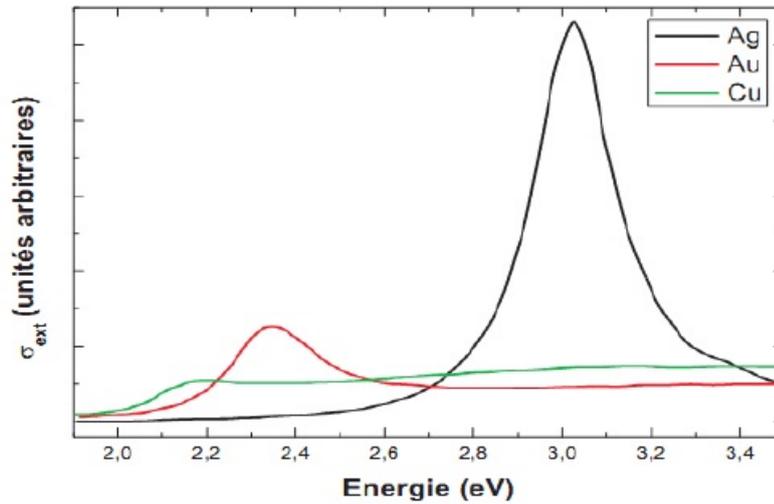


Figure 1.5: Section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques, de métaux nobles de même volume dans une matrice de silice, ($R < 50\text{nm}$) Extrait de [?].

◆ un autre paramètre influençant l'efficacité d'extinction de la nanoparticule est l'environnement de la nanoparticule métallique. Lorsque l'indice du milieu diélectrique augmente on constate un décalage de la LSPR vers le rouge, accompagné d'une augmentation de son amplitude et d'un rétrécissement de sa largeur spectrale, comme illustre dans figure 1.6.

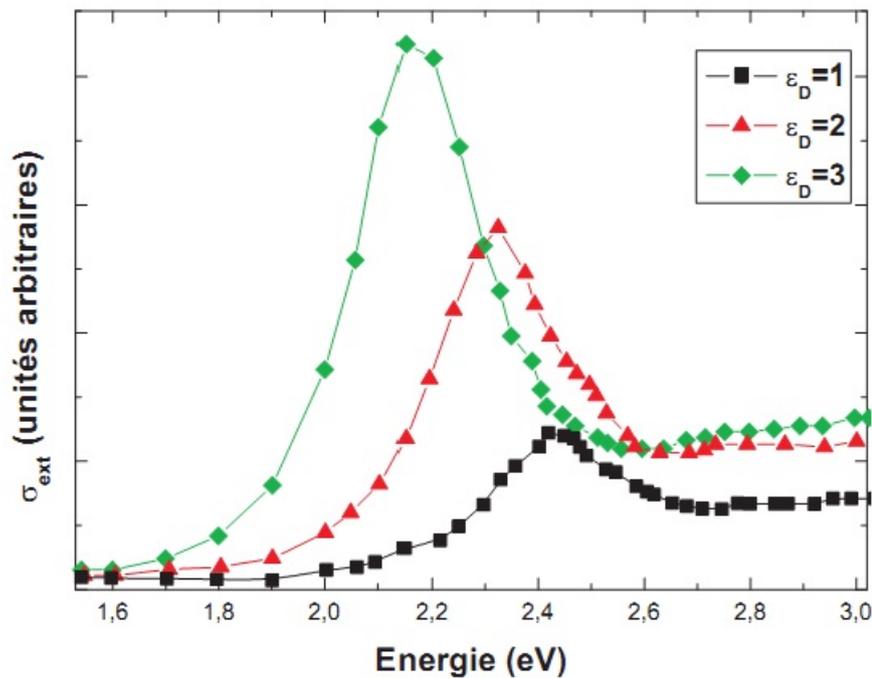


Figure 1.6: Sections efficaces d'extinction pour des nanoparticules d'Or, de diamètre 10 nm pour différentes matrices hôtes. Extrait de [50].

1.1.3.3 Quelques applications

Application des plasmons de surface délocalisés : Capteur biochimique

Les biocapteurs optiques basés sur la propagation des plasmons de surface délocalisés [51, 52] sont sensibles à la variation de l'indice de réfraction induit à la surface du capteur par la formation d'une monocouche diélectrique et nécessitent un contrôle de la température pour avoir une sensibilité optimale [53].

La société Biacore a développé au début des années 1990 un instrument couramment utilisé pour la détection d'interactions protéiques [54]. Le principe général consiste à sonder à l'aide d'une onde évanescente le milieu voisin du transducteur formé d'une couche mince métallique en configuration de réflexion totale atténuée. Cette onde évanescente, confinée près de la surface du capteur, est sensible à toute variation d'indice liée à la présence de molécules.

Pour un angle d'incidence donné, on peut suivre cette variation d'indice en temps réel. Les mesures s'effectuent au travers de la variation de réflectivité, proportionnelle à la variation d'indice à la surface du transducteur : $\Delta R = \Delta n \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)$. avec ΔR la variation de réflectivité, Δn la variation d'indice de réfraction du milieu couvrant et $\left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)$ la sensibilité de la technique. Nous pouvons donc déduire le nombre de molécules ayant interagi. D'autre part, on peut également accéder à cette mesure en suivant la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence et ainsi avoir accès aux paramètres optiques de tous les milieux en présence.

Outre Biacore, leader du marché, d'autres biocapteurs basés sur la résonance des plasmons de surface ont vu le jour, comme ceux alliant un guide d'ondes diélectrique au transducteur métallique classique [55, 56], ou utilisant un réseau de diffraction pour coupler la lumière au transducteur [57, 58], ou enfin les biocapteurs utilisant la microscopie plasmon afin d'imager l'ensemble des surfaces sensibles . [59, 60].

Application des plasmons de surface localisés : La détection de biomolécules

L'application des plasmons de surface localisés à la détection de molécules est basée sur le décalage spectrale de la résonance plasmon après adsorption de ces dites molécules biologiques ou chimiques sur des nanoparticules métalliques. Ces nanoparticules métalliques sont fabriquées soit par des techniques de lithographie comme la lithographie électronique (EBL pour Electron Beam Lithography), la lithographie par nanosphères (NSL pour NanoSphere Lithography) [61, 62], soit par synthèse chimique.

Le décalage de la résonance plasmon est sensible à la variation locale de l'indice de réfraction due aux molécules présentes sur les nanoparticules métalliques et ne nécessite pas de contrôle de température comparé aux capteurs basés sur les plasmons de surface délocalisés [53]. La spectroscopie d'extinction [63] permet de caractériser ce décalage de la résonance plasmon. En utilisant la spectroscopie d'extinction pour la détection de molécules biologiques.

Technologie de l'informatique

Ces plasmons de surface pourraient servir à propager des informations et ainsi multiplier par deux la vitesse des microprocesseurs actuels. De plus, les plasmons se propageant sur des pistes métalliques donc conductrices, on pourrait à la fois transmettre des informations via un signal optique et via un signal électrique. Le but du jeu est, dans le domaine informatique, de gagner de la place et de la vitesse.

La photonique

La propagation des PS est contrôlée par l'utilisation des ensembles de micro-réseau, de matrice de nanoparticules alignées, des nanoparticules arrangées périodiquement ou des matrices aléatoires. Donc, les propriétés des PS - en particulier leur interaction avec la lumière - peuvent être adaptées, ce qui ouvre la voie à la photonique miniaturisée [64]. La nature deux dimensionnelles des PS confère une flexibilité considérable quant à l'ingénierie des circuits optiques intégrés en photonique et optoélectronique, la communication optique, optique sublongueur d'onde, stockage des données, génération de lumière avec des dispositifs de dimensions nanométriques [21]. Une tendance prometteuse est de combiner des capteurs à SPR avec des concepts d'optique intégrée. L'idée c'est d'utiliser des modes guidés comme source d'excitation des PS à l'interface métal/diélectrique [65].

1.2 Cellules solaires

1.2.1 Historique : découverte de l'effet photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839 et expliqué par Albert Einstein en 1905 (c'est pour cette explication qu'il a reçu le prix Nobel de Physique en 1921). Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse.

Einstein découvrit que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique. En 1954 est créée par les laboratoires BELL la première cellule photovoltaïque avec un rendement de 4%. Le spatial devient le banc d'essai de la technologie photovoltaïque. Les coûts de fabrication élevés des cellules et leurs rendements médiocres ne leur permettent pas encore une exploitation à grande échelle. Il faudra attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque.

De nombreux pays souhaitent réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Pour ce faire, ils ont décidé de développer diverses filières exploitant des énergies renouvelables. L'une d'entre elles profite d'une ressource particulièrement abondante et inépuisable : la lumière solaire.

De nombreuses cellules photovoltaïques ont vu le jour pour exploiter au mieux la lumière du Soleil au travers des panneaux solaires. Afin de produire de l'électricité, silicium, terres rares ou plastiques sont employés, mais chaque technologie a des atouts et des faiblesses dans ce domaine prometteur. Le Soleil fournit chaque année suffisamment d'énergie pour répondre plus de 7.500 fois aux besoins de la population mondiale. Progressivement, La production d'électricité est assurée par des structures parfois épaisses de quelques micromètres seulement : les cellules photovoltaïques, coeur des panneaux solaires.

1.2.2 Structure

Pour obtenir une cellule photovoltaïque il faut réaliser une structure de diode, c'est à dire réaliser une jonction du type p-n dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone p) et contre-dopé dans une zone superficielle avec du phosphore qui le rend négatif (zone n)(figure 1.7). Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo-générées par la lumière solaire (paires d'électrons-trous) et assure leur évacuation du cristal (les électrons par la cathode et les trous par l'anode) sous une tension de l'ordre de 0,5 Volt et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm^2 de capteur sous un ensoleillement maximum de $1 \text{ kW}/m^2$.

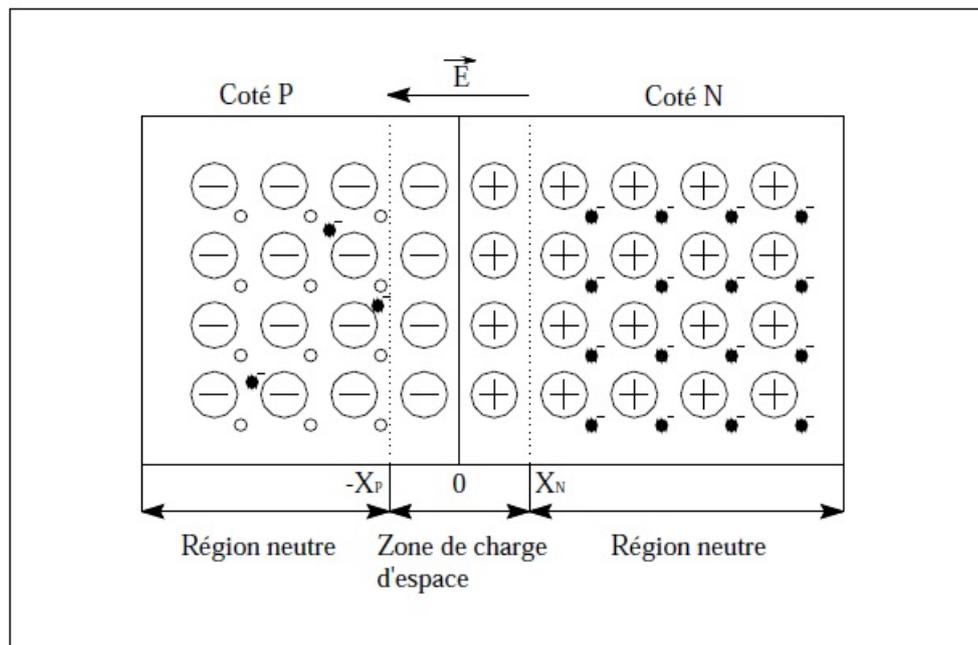


Figure 1.7: Schéma simplifié d'une jonction p-n.

La structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction p-n, le courant dans une telle structure est donné par la formule :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (1.31)$$

où q est la charge, V la tension aux bornes de la jonction, K la constante de Boltzman, et T La température.

Le facteur I_s , appelé courant inverse de la jonction p-n, a deux composantes :

- Le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région p et les trous de la région n qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion .
- Le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

Le facteur n , représentant le coefficient d'idéalité de la jonction p-n, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction p-n :

- Les composantes dues aux recombinaisons dans les région n et p constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).
- La composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

1.2.3 Principe de fonctionnement

La cellule solaire ou bien la cellule photovoltaïque (PV), constitue l'élément de base de la conversion photovoltaïque. Il s'agit d'un dispositif semi-conducteur qui transforme en énergie électrique l'énergie lumineuse fournie par une source d'énergie inépuisable, le soleil. Elle exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs utilisés dans l'industrie de l'électronique : diodes, transistors et circuits intégrés.

Quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi conducteurs dopés p (positif) et n (négatif) comme jonction p-n (ou n-p), l'effet photovoltaïque se manifeste. Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente. Lorsque un photon incident interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie $h\nu$ à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque. Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse (figure 1.8). Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure.

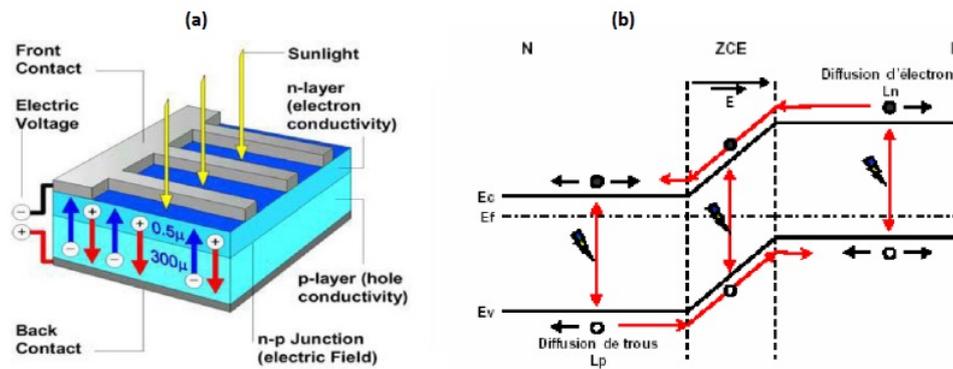


Figure 1.8: (a) Représentation en coupe d'une cellule photovoltaïque et (b) diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairage.

En pratique il est nécessaire de trouver des matériaux qui permettent d'optimiser les deux phases essentielles de ce principe :

-Absorption de la lumière incidente

-Collection des électrons en surface

Dans la fabrication de cellules PV, on utilise des matériaux semi-conducteurs qui sont capables de conduire l'électricité ou de la transporter. Plus de 90 % des cellules solaires fabriquées à l'heure actuelle sont au silicium cristallin, un semi-conducteur. Une des faces de la cellule est dopée n (par exemple du phosphore). L'autre est dopée p (par exemple du bore). Des électrodes métalliques sont placées sur les deux faces pour permettre de récolter les électrons et de réaliser un circuit électrique.

Il existe différentes technologies de cellules photovoltaïques. Les différences entre elles se situent au niveau des matériaux utilisés et des procédés de fabrication.

1.2.4 Différents types de cellules photovoltaïque

1.2.4.1 1ère génération : Silicium cristallin (mono et poly)

Cette génération de cellules repose sur les fine tranches (wafers) de silicium cristallin. Ces wafers sont sciés dans des lingots (Baguettes) de silicium. Ces lingots sont le résultat d'un processus de purification de manière à obtenir un matériau contenant 99.99999% de Silicium.

Les cellules cristallines se subdivisent en 2 catégories : mono et poly cristallines selon le type de structure. Ces deux types de cellules proviennent de procédés de purification et de solidification différents. Les cellules monocristallines se distinguent à leurs coins cassés et à leur aspect uniforme. Les cellules poly-cristallines ont quant à elles un aspect plus irisé provenant de l'orientation des différents réseaux cristallins par rapport au plan de coupe (figure 1.9).

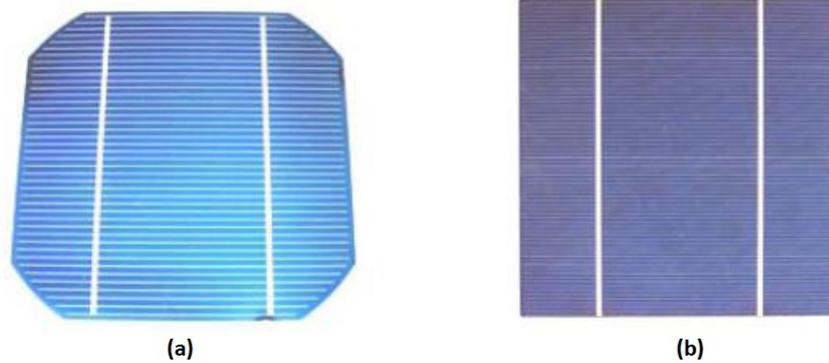


Figure 1.9: Cellule monocristalline (a) et poly-cristalline (b)

Avantages :

- Bon rendement (de 9 % à 11 % pour le poly et de 15 % à 17 % pour le mono), soit environs $100 \text{ Wc}/m^2$ à $150 \text{ Wc}/m^2$ respectivement, Wc : est le Watt-crête unité de mesure représente la puissance maximale pouvant être fournis dans des conditions standards.²
- Durée de vie importante (+/- 30 ans)
- Au niveau des modules commerciaux les plus largement utilisés, ce type de cellules ont pour l'instant le meilleur rapport qualité / prix.

Inconvénients :

- Rendement plus faible sous un faible éclairement, ou une température plus élevée.
- Une méthode de fabrication laborieuse et difficile, donc très chère.

1.2.4.2 2ème génération : CdTe,CIS/CIGS et silicium amorphe en couche mince

Cette génération de cellule repose sur la déposition de matériaux semi conducteurs en couches minces. Ces matériaux sont déposés par des procédés tels que PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) sur un substrat. L'épaisseur de la couche varie entre quelques nanomètres à des dizaines de micromètres. Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées aux applications spatiales (en raison de leur poids par watt crête plus faible) et aux technologies de concentration. Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient de ces technologies a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération.

Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue :

2. Conditions standards : éclairement de $100 \text{ Wc}/m^2$, température des panneaux de $25^\circ C$, répartition spectrales du rayonnement solaire dit AM 1,5 parvenant au sol après avoir traversé une atmosphère de 1 kg à un angle de 45° .

CdTe : Cadmium Telluride (telluride de cadmium)

CIS / CIGS : Copper Indium Gallium Selenide

Silicium en couche mince : silicium amorphe (a-Si) .

Les cellules au silicium amorphe (a-Si) sont apparues en 1976. Elles marquent une transition importante entre les structures de première génération et de deuxième génération. Ces entités se composent toujours de silicium, mais sur une épaisseur d'environ 1 μm seulement. Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin). Problème : les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible.

Avantages :

- Ces technologies sont caractérisées par des efficacités de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique allant de 6% (a-Si) à 11% (CdTe).
- Fonctionnent avec un éclairage faible (même par temps couvert ou à l'intérieur d'un bâtiment)
- Moins chères que les autres.
- Moins sensibles aux températures élevées que les cellules mono ou poly cristallines

Inconvénients :

- Rendement faible (de 5 à 9 % au niveau industriel et jusqu'à 13 % soit environ 60 Wc/m^2 au laboratoire)
- Performances qui diminuent sensiblement avec le temps. Une comparaison récapitulative des avantages de chacune des deux générations est présentée dans le tableau 1.2

| | Silicium Cristallin | Silicium amorphe |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|
| Rendement | + + | |
| Comportement en température | | + + |
| Fonctionnement si faible luminosité | | + + |
| Fonctionnement par temps couvert | | + + |
| Fonctionnement si ombrage partiel | | + + |
| Stabilité | + + | |
| Prix | | + + |

Tableau 1.2 : Comparaison entre le silicium amorphe et Cristallin.

1.2.4.3 Les cellules organiques

Les cellules photovoltaïques sont dites organiques si au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types :

- Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires.
- Les cellules photovoltaïques organiques en polymères.

Apparues dans les années 1990, ces technologies ont pour but de réduire le coût de production de l'électricité. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient du faible coût des semiconducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Elles offrent la perspective d'une production en continu, qui pourrait réduire le prix de revient des panneaux solaires.

le tableau 1.3 compare le rendement de conversion et la durée de vie des différents types de cellules photovoltaïques .

| Technologie | Rendement de conversion | Durée de vie |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Silicium cristallin | 15 a 17 % (industriel) | 35 ans |
| couche mince silicium amorphe | 7 % (industriel) | <10 ans (en extérieur) |
| filrière organique / inorganique | 5 % (industriel) | Très faible actuellement |

Tableau 1.3 : Comparaison entre différent types de cellules PV.

1.2.5 Sensibilité spectrale

Le photon est la particule élémentaire du rayonnement électromagnétique. Le rayonnement électromagnétique comprend aussi bien à la lumière visible qu'aux ondes radio ou rayons X et sa particule élémentaire est le photon. Le photon peut avoir des énergies très différentes. A chaque énergie qu'il peut prendre est reliée une longueur d'onde qui lui est inversement proportionnelle. L'ensemble des longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique permet de définir le spectre électromagnétique figure 1.10.

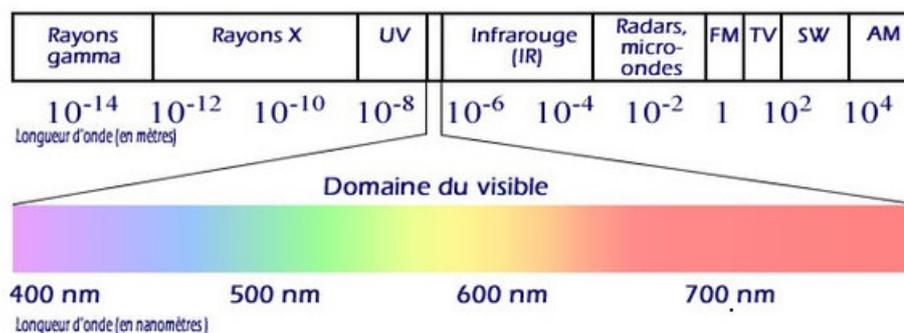


Figure 1.10: Spectre électromagnétique

On appelle le domaine du visible la partie du spectre à laquelle nos yeux sont sensibles, entre 300 nanomètres (nm) -violet-et 800 nm -rouge-. Le rayonnement solaire émet un rayonnement dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (200 nm) à l'infrarouge lointain (2500 nm). La majorité des photons qu'émet le soleil se situent dans le visible, autour d'un pic à 500 nm ,c'est-à-dire dans la jaune-vert (voir figure 1.11).

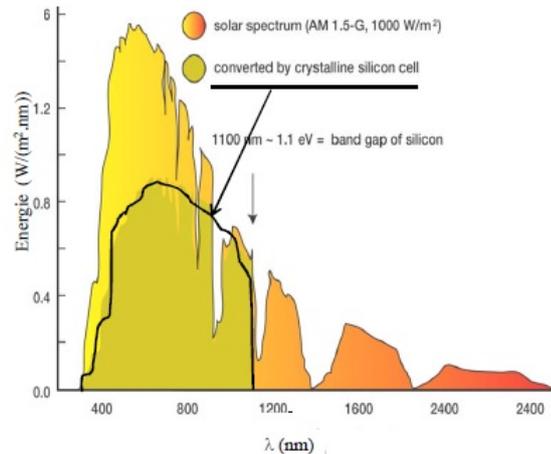


Figure 1.11: Spectre solaire énergétique

Une cellule photovoltaïque n'absorbe pas l'ensemble du rayonnement émise par le soleil. Tout comme l'œil humain n'est sensible qu'à une partie du spectre électromagnétique, la cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire, avec des différences notables suivant la technologie utilisée.

1.3 Conclusion :

Dans ce présent chapitre nous avons présenté un bref état de l'art sur les propriétés optiques du métal massif ainsi que les différents modèles analytiques prenant en compte les différents types de transitions (interbandes et intrabande). Ces propriétés sont largement modifiées lors du passage de l'état massif à l'état de confinement des nanoparticules métalliques d'où on a explicité l'origine et les propriétés des plasmons de surface en faisant la distinction entre plasmons de surface localisés et délocalisés. Nous avons également donné quelques paramètres influençant la résonance plasmonique de surface localisée et quelques unes des applications des plasmons de surface dans des domaines variés. Enfin un bref aperçu sur les cellules photovoltaïques (principe de fonctionnement, structure, différentes types, ...ect) est donné.

FDTD : Outil de simulation

2.1 Introduction

La méthode FDTD (Finite Difference Time Domain), ou la Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel [66], est une approche numérique permettant la résolution des équations différentielles dans le domaine temporel. Cette méthode a été appliquée aux équations de Maxwell dans l'espace libre par Yee en 1966 [67]. La méthode consiste à approcher les dérivées ponctuelles spatiales et temporelles qui apparaissent dans les équations de Maxwell par des différences finies centrées. Yee propose donc un schéma qui permet de surmonter la difficulté due à la dépendance simultanée des champs électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} entre eux. On obtient alors un schéma numérique explicite permettant le calcul du champs électromagnétique dans tout le volume d'étude en fonction du temps. En appliquant la transformée de Fourier aux signaux temporels obtenus, il nous est possible de déterminer les caractéristiques de l'onde, notamment les paramètres de propagation, l'impédance caractéristique en fonction de la fréquence, et avec une excitation large bande on obtient la caractérisation large bande de la structure. Les composantes des champs électriques et magnétiques sont décalées d'un demi-pas spatial et calculées de manière alternative et itérative, respectivement à des multiples pairs et impairs du demi-pas temporel.

2.2 Principe de la méthode :

2.2.1 Les équations de Maxwell

Les équations fondamentales de l'électrodynamique classique, qui régissent la propagation d'une onde électromagnétique dans la matière sont les équations de Maxwell :

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{libre} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

\vec{E} et \vec{D} sont respectivement les vecteurs champs électrique et induction électrique. \vec{H} et \vec{B} désignent respectivement les vecteurs champs magnétique et induction magnétique.

Ces champs sont reliés par les équations constitutives du milieu :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.6)$$

ε est la permittivité diélectrique et μ la perméabilité magnétique.¹

La méthode FDTD est basée sur la discrétisation aux différences centrées selon le schéma de Yee [67] des équation de Maxwell.

Lorsque ces équations sont projetées suivant les directions x, y et z, on obtient les équations suivantes :

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right] \quad (2.7.a)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right] \quad (2.7.b)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right] \quad (2.7.c)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (2.7.d)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (2.7.e)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (2.7.f)$$

1. Dans le vide et dans les matériaux non magnétiques, $\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H/m$, $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F/m$.

2.2.2 L'algorithme de Yee

L'approximation numérique des équations (2.7) est établie à partir de l'algorithme de Yee [67], dont nous allons rappeler les étapes majeures.

On considère un domaine de calcul tridimensionnel, discrétisé en un maillage régulier composé de cellules unitaires parallélépipédiques. Un point de la grille de calcul est repéré par ses coordonnées rectangulaires $(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$ où Δx , Δy et Δz sont les pas de discrétisation relatifs aux axes (Ox), (Oy) et (Oz).

On note $F^n(i, j, k) = F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t)$ la valeur de la fonction F au point (i, j, k) au $n^{\text{ème}}$ pas de temps.

Si l'on applique un schéma aux différences finies centrées d'ordre deux en espace et en temps aux dérivées partielles d'une fonction quelconque $F^n(i, j, k)$, on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial t} = \frac{F^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) - F^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta t} + 0(\Delta t^2) \\ \frac{\partial F^n(i, j, k)}{\partial x} = \frac{F^n(i+\frac{1}{2}, j, k) - F^n(i-\frac{1}{2}, j, k)}{\Delta x} + 0(\Delta x^2) \end{cases} \quad (2.8)$$

Dans le cas d'une discrétisation temporelle uniforme, avec un pas d'échantillonnage Δt , le champ électrique sera calculé pour des multiples impairs de $\Delta t/2$, et le champ magnétique pour des multiples pairs de $\Delta t/2$ comme le montre la figure 2.1 :

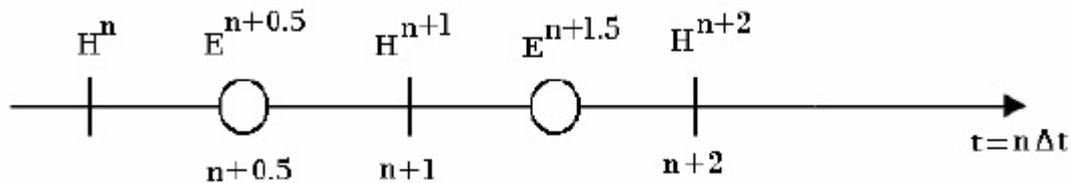


Figure 2.1: Calcul de H à l'instant $n\Delta t$ et calcul de E à l'instant $(n+0.5)\Delta t$.

L'algorithme est obtenu par application du modèle (2.8) aux équations (2.7). On obtient ainsi un nouveau système d'équations discrétisées qui modélise la propagation du champ électromagnétique sur la grille de calcul et qui s'écrit comme suit dans un milieu homogène isotrope :

$$E_x^{n+1}\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) = E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta} \left\{ \left[H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k\right) \right] + \left[H_y^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2}\right) - H_y^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right\} \quad (2.9)$$

$$E_y^{n+1}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) = E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) + \frac{\Delta t}{\varepsilon\Delta} \left\{ \left[H_x^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - H_x^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k-\frac{1}{2}\right) \right] + \left[H_z^n\left(i-\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right\} \quad (2.10)$$

$$E_z^{n+1}(i, j, k+\frac{1}{2}) = E_z^n(i, j, k+\frac{1}{2}) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[H_y^n(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}) - H_y^n(i-\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}) \right] + \left[H_x^n(i, j-\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}) - H_x^n(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}) \right] \right\} \quad (2.11)$$

$$H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}) = H_x^{n-\frac{1}{2}}(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_z^n(i, j+1, k+\frac{1}{2}) - E_z^n(i, j, k+\frac{1}{2}) \right] + \left[E_y^n(i, j+\frac{1}{2}, k) - E_y^n(i, j+\frac{1}{2}, k+1) \right] \right\} \quad (2.12)$$

$$H_y^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}) = H_y^{n-\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_x^n(i+\frac{1}{2}, j, k+1) - E_x^n(i+\frac{1}{2}, j, k) \right] + \left[E_z^n(i, j, k+\frac{1}{2}) - E_z^n(i+1, j, k+\frac{1}{2}) \right] \right\} \quad (2.13)$$

$$H_z^{n+\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k) = H_z^{n-\frac{1}{2}}(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_y^n(i+1, j+\frac{1}{2}, k) - E_y^n(i, j+\frac{1}{2}, k) \right] + \left[E_x^n(i+\frac{1}{2}, j, k) - E_x^n(i+\frac{1}{2}, j+1, k) \right] \right\} \quad (2.14)$$

La précision et la puissance de l'algorithme de Yee résultent du décalage en espace et en temps de calcul des composantes des champs \vec{E} et \vec{H} . La figure 2.2 représente leur positionnement sur une cellule unitaire.

2.3 Conditions aux limites

La fenêtre FDTD doit être finie, et pour mieux décrire les objet dans la grille, il faut diminuer le pas de discrétisation ou bien augmenter le nombre de points, ce qui nous coute un temps et un espace mémoire important. Dans ce travail, deux types de conditions aux limites sont utilisés : les conditions d'absorptions aux frontières PML (Perfectly Mched Layer) de Berenger [68, 69] pour décrire l'espace libre, et les conditions périodique de Floquet Bloch [70] pour modéliser l'espace infiniment périodique.

2.3.1 Conditions aux limites périodiques

Les condition aux limites périodique (CLP) sont implémentées sur les bords de la grille de calcul pour modéliser un réseau infini et périodique.

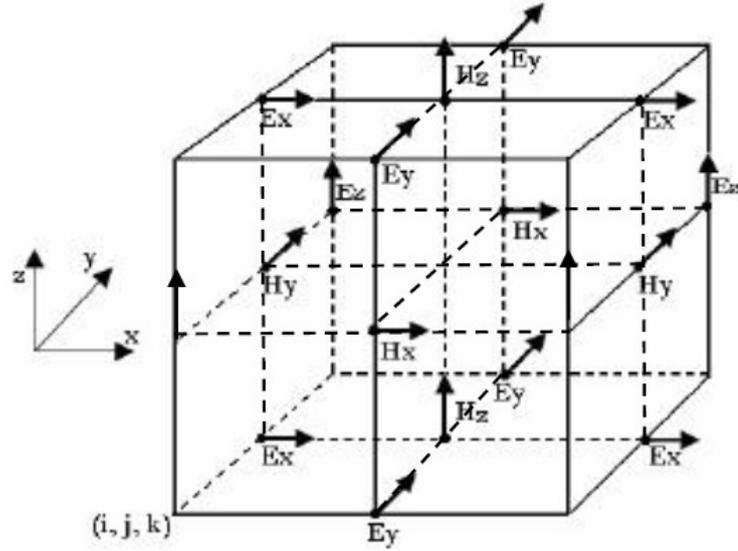


Figure 2.2: Cellule de YEE.

Ces conditions de périodicité sont appliquées sur les composantes électromagnétiques comme suit :

$$\vec{E}(x = a, y, t) = \vec{E}(x = 0, y, t)e^{(ik_x a)} \quad (2.15)$$

$$\vec{E}(x, y = a, t) = \vec{E}(x, y = 0, t)e^{(ik_y a)} \quad (2.16)$$

$$\vec{H}(x = a, y, t) = \vec{H}(x = 0, y, t)e^{(ik_x a)} \quad (2.17)$$

$$\vec{E}(a, y = a, t) = \vec{H}(x, y = 0, t)e^{(ik_y a)} \quad (2.18)$$

2.3.2 Conditions d'absorption aux frontières : PML de Berenger

Cette condition permet d'éviter les réflexions non physiques du champ à l'intérieur de la zone de calcul, en absorbant l'onde en incidence quelconque sans réflexion vers l'objet.

Les PML développées dans les années 90 par Berenger [68, 69], reposent sur la condition d'adaptation d'impédance à l'interface entre deux milieux de même indice mais dont l'un est absorbant de conductivité électrique σ^e et magnétique σ^m non nulles (figure 2.3). Cette condition d'adaptation s'exprime :

$$\frac{\sigma^e}{\varepsilon} = \frac{\sigma^m}{\mu_0} \quad (2.19)$$

Dans ce cas, l'onde n'est pas réfléchi à l'interface entre les deux milieux et s'atténue dans la partie absorbante. Donc, pour optimiser l'absorption et minimiser les réflexions parasites, on impose une augmentation progressive de façon polynomiale de l'absorption σ dans la couche PML :

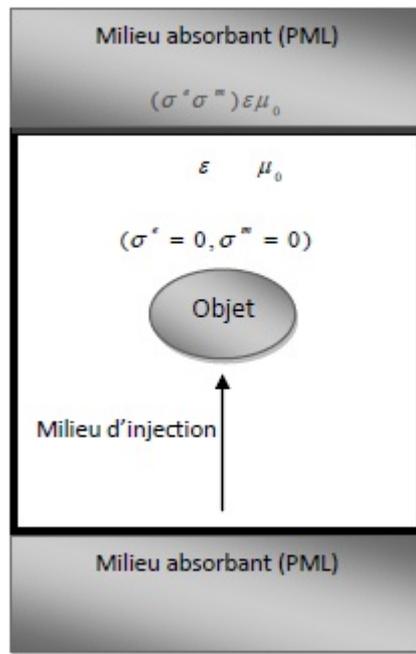


Figure 2.3: schémas descriptif de l'implémentation des PML de Berenger.

$$\sigma = \left(\frac{x_{pml}}{e_{pml}} \right)^m \sigma_{max} \quad (2.20)$$

x_{pml} est la profondeur dans le milieu PML mesurée à partir de l'interface, e_{pml} représente l'épaisseur de la couche PML, σ_{max} la conductivité maximale et m représente le degré de la loi polynomial qui est généralement égal à 2.

2.4 Stabilité et dispersion numérique

2.4.1 Stabilité

Comme tous les schémas explicites, le schéma de Yee est soumis à un critère de stabilité numérique. Ce critère répond à deux impératifs, l'un spatial et l'autre, numérique [66]. Ce schéma fonctionne sous la contrainte d'un critère de stabilité reliant le pas temporel Δt aux pas spatiaux Δx , Δy et Δz [71].

Les valeurs du champ en tout point du volume de calcul dépendent des valeurs obtenues aux instants précédents. Afin qu'il y ait stabilité, l'échantillonnage numérique doit être suffisamment fin pour pouvoir suivre l'évolution temporelle du champ électromagnétique. Le pas temporel pour le calcul doit être plus petit que le pas temporel correspondant à la propagation de l'onde sur une maille. Dans le cas où ce critère de stabilité n'est pas respecté, l'algorithme divergera. On représente la condition de stabilité par la relation suivante :

$$\Delta t \leq \left[c \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right]^{-1} \quad (2.21)$$

Où c est la célérité de la lumière.

2.4.2 Dispersion numérique

Un autre problème pouvant être causé par l'approximation des dérivées spatiales, apparaissant dans les équations de Maxwell par des différences centrées, est celui de la dispersion numérique. En effet Le passage des équations continues aux équations discrétisées est à l'origine d'un phénomène de dispersion numérique [66]. Il s'agit d'un décalage entre la vitesse de propagation numérique et la vitesse réelle de la lumière dans le milieu considéré. Cet écart dépend de la finesse de la discrétisation spatiale, c'est à dire du nombre de pas de discrétisation par longueur d'onde, mais aussi de la discrétisation temporelle, et de l'angle de propagation par rapport à une direction principale du maillage [72]. En fait elle est d'autant plus faible que la discrétisation est fine. En choisissant une valeur d'incrément spatial inférieure à la valeur $\lambda/10$, il paraît juste de dire que le phénomène de dispersion est négligeable.

2.5 Milieux dispersifs : Modèle de Drude à deux points critiques.

La dispersion, en mécanique ondulatoire, est le phénomène affectant une onde se propageant dans un milieu dit « dispersif », c'est-à-dire dans lequel les différentes fréquences constituant l'onde ne se propagent pas à la même vitesse. On rencontre ce phénomène pour tous types d'ondes, comme la lumière, le son et les ondes mécaniques (vagues, séismes, etc...).

Une onde sinusoïdale est caractérisée par sa fréquence ν ou sa pulsation $\omega = 2\pi\nu$ (en rad/s), et par son vecteur d'onde de norme $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (en rad/m), où λ est la longueur d'onde.

On observe alors qu'il existe deux vitesses caractéristiques différentes :

- la vitesse de phase $v_{\Phi} = \frac{\omega}{k}$ qui correspond au déplacement des fronts d'onde.
- et la vitesse de groupe $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$ qui correspond au déplacement de l'enveloppe de l'onde, ou autrement dit, de l'énergie.

Ces deux vitesses ont alors des comportements différents selon le type de milieu :

- Si le milieu est non-dispersif, c'est-à-dire v_{Φ} ne dépend pas de k , alors ω est forcément proportionnel à k . Les deux vitesses sont égales, et constantes.
- Si le milieu est dispersif, ces deux vitesses ne sont alors plus égales, et dépendent de k .

Un milieu est caractérisé par son indice de réfraction $n = \frac{c}{v}$, où c est la célérité de la lumière dans le vide et v sa vitesse dans le milieu considéré. Une variation de cet indice sur le trajet d'un rayon lumineux va dévier ce trajet par réfraction selon les lois de Snell-Descartes [73]. Ainsi, lorsque le milieu de propagation est dispersif, la vitesse de propagation, et donc l'indice de réfraction dépendent de la fréquence : la déviation des rayons dépend de la fréquence.

Les milieux dispersifs comme les métaux sont caractérisés par une permittivité complexe dépendant de la fréquence de l'onde électromagnétique. Comme la méthode FDTD est temporelle, le

calcul direct des composantes électriques et magnétiques par le système d'équations (2.9, 2.10 et 2.11) qui fait apparaître explicitement la permittivité est impossible. Pour s'affranchir de la permittivité, nous faisons intervenir le vecteur déplacement électrique qui s'écrira comme suite :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{DCP} \cdot \vec{E} \quad (2.22)$$

Où ε_{DCP} est la fonction diélectrique exprimée dans le cadre du modèle de Drude à deux point critique (DCP) pour décrire la dispersion des métaux nobles dans la gamme optique. L'expression de cette fonction diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon_{D2CP} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (2.23)$$

avec :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (2.24)$$

Les deux premiers termes de l'équation (2.23) représentent la contribution classique de Drude. La somme représente la contribution des transitions interbandes avec l'amplitude A_p , l'énergie du gap Ω_p , la phase ϕ_p et l'élargissement Γ_p [30, 31, 74].

Dans ce modèle, \vec{D} peut s'écrire comme la somme de trois vecteurs déplacements électriques correspondant aux différentes contributions dans l'expression de la fonction diélectrique :

$$\vec{D} = \vec{D}_D + \sum_{p=1}^2 \vec{D}_{Cp} \quad (2.25)$$

avec :

$$\vec{D}_D = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right] \vec{E} \quad (2.26)$$

$$\vec{D}_{Cp} = \varepsilon_0 \left[A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \right] \vec{E} \quad (2.27)$$

En remplaçant $\varepsilon \vec{E}$ par \vec{D} pour éliminer la dépendance en fréquence dans les équations de Maxwell discrétisées (2.9, 2.10 et 2.11), on arrive aux équations de mise à jour des composantes du vecteur déplacement. Comme exemple, le calcul de la composante D_x qui vérifie l'équation aux dérivées partielles $\frac{\partial D_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial Q_y}{\partial z}$ se fait par discrétisation aux différences centrées, soit :

$$D_x^{n+1} \left(i+\frac{1}{2}, j, k \right) = D_x^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k \right) + \frac{\Delta t}{\Delta y} \left[H_z^n \left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k \right) - H_z^n \left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k \right) \right] + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[H_y^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2} \right) - H_y^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.28)$$

Une fois la composante D_x calculée, la détermination de la composante de champ E_x se fera à partir de la relation (2.22) sur laquelle on effectuera une transformée de Fourier inverse pour

aboutir aux deux expressions appariées suivantes :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial}{\partial t}\right) D_{D_x} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty}\right) E_x \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} (\Omega_p^2 + \Gamma_p^2 + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2\Gamma_p \frac{\partial}{\partial t}) D_{C_{p_x}} &= 2\varepsilon_0 A_p \Omega_p (\sqrt{\Gamma_p^2 + \Omega_p^2} \sin(\theta_p - \phi_p) \\ &\quad - \sin \phi_p \frac{\partial}{\partial t}) E_x \end{aligned} \quad (2.30)$$

avec : $\theta_p = \arctan(\frac{\Omega_p}{\Gamma_p})$

La discrétisation aux différences centrées des équations (2.29) et (2.30) nous conduit à l'équation de mise à jour de la composante du champ électrique :

$$\begin{aligned} E_x^{n+1} &= \frac{1}{\frac{\chi_D}{\alpha_D} + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\chi_p}{\alpha_p}\right)} \left[D_x^{n+1} + \frac{\beta_D}{\alpha_D} D_{D_x}^{n-1} + \frac{4}{\alpha_D} D_{D_x}^n - \frac{\delta_D}{\alpha_D} E_x^{n-1} - \frac{4\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{\alpha_D} E_x^n \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\beta_p}{\alpha_p} D_{C_{p_x}}^{n-1} - \frac{4}{\alpha_p} D_{C_{p_x}}^n + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\delta_p}{\alpha_p}\right) E_x^{n-1} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha_D &= -2 - \gamma \Delta t \\ \beta_D &= -2 + \gamma \Delta t \\ \chi_D &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty [-2 - \gamma \Delta t - (\omega_p \Delta t)^2 / \varepsilon_\infty] \\ \delta_D &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty [-2 + \gamma \Delta t - (\omega_p \Delta t)^2 / \varepsilon_\infty] \\ \alpha_p &= [\Omega_p^2 + \Gamma_p^2] \Delta t^2 + 2\Gamma_p \Delta t + 2 \\ \beta_p &= [\Omega_p^2 + \Gamma_p^2] \Delta t^2 - 2\Gamma_p \Delta t + 2 \\ \chi_p &= 2A_p \Omega_p \varepsilon_0 [\Delta t^2 \sqrt{\Omega_p^2 + \Gamma_p^2} \sin(\theta_p - \phi_p) - \Delta t \sin \phi_p] \\ \delta_p &= 2A_p \Omega_p \varepsilon_0 [\Delta t^2 \sqrt{\Omega_p^2 + \Gamma_p^2} \sin(\theta_p - \phi_p) + \Delta t \sin \phi_p] \end{aligned}$$

Les deux autres composantes du vecteur champs électrique se calculent de la même manière. L'implémentation du modèle dispersif DCP est réalisée avec les paramètres optimisés dans la gamme optique 400-1000 nm, pour le silicium amorphe (a-Si) et l'argent (Ag) et présentant un bon accord avec les données expérimentales de Palik pour le silicium amorphe et l'argent [17].

Ces paramètres, que nous utiliserons dans la suite de notre travail, sont présentés dans le tableau 2.1 .

| | a-Si | Ag |
|------------------------|------------------------|-------------------------|
| ε_∞ | 1.9778532 | 1.4447 |
| $\omega_p(rad.s^{-1})$ | 4.471×10^{15} | 1.3280×10^{16} |
| $\gamma(rad.s^{-1})$ | 2.851×10^{15} | 9.1269×10^{13} |
| A_1 | 8.48544857 | 1,5951 |
| $\Omega_1(rad.s^{-1})$ | 5.181×10^{15} | 8.2749×10^{15} |
| $\phi_1(rad)$ | 0.0000357 | 3.1288 |
| $\Gamma_1(rad.s^{-1})$ | 1.829×10^{15} | 5.1770×10^{15} |
| A_2 | 35.248158 | 0.25261 |
| $\Omega_2(rad.s^{-1})$ | 1.429×10^{15} | 6.1998×10^{15} |
| $\phi_2(rad)$ | 3.2172996 | 1.5066 |
| $\Gamma_2(rad.s^{-1})$ | 3.357×10^{15} | 5.4126×10^{14} |

tableau 2.1 - Paramètres optimisés du modèle D2CP pour le Silicium amorphe et l'Argent dans la gamme optique 400-1000 nm.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principes de base de la méthode FDTD, ainsi que les différentes techniques pour minimiser les contraintes numériques. Parmi ces techniques on trouve les conditions aux limites absorbantes PML de Bérenger. Pour une structure périodique, les conditions aux limites périodiques sont imposées. Pour la prise en compte de la dispersion des deux milieux dispersifs (Ag et a-Si), on a introduit le modèle D2PC avec des paramètres optimisés dans la gamme optique 400-1000 nm .

Etude FDTD de l'absorption du silicium amorphe associé à des nanoparticules d'Ag.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéressera à la modélisation par la méthode FDTD de l'absorption de nanoparticules d'argent disposées périodiquement sur une couche mince de silicium amorphe éclairé en incidence normale avec une polarisation linéaire. Le code est exploité premièrement pour le calcul des spectres d'absorption de ces nanoparticules dans l'air afin de contrôler et d'optimiser l'effet des différents paramètres géométriques sur la position des bandes d'absorption, et deuxièmement pour le calcul des spectres d'absorption de l'ensemble (Ag/a-Si) (voir figure 3.8) dans le but de d'étudier l'effet des nanoparticules d'Ag sur l'absorption de la couche (a-Si). L'amélioration de l'absorption avec les paramètres géométriques des nanoparticules est soigneusement analysée. La mise en valeur optimale de l'absorption peut être obtenue en ajustant les paramètres pertinents.

3.2 Absorption de nanoparticules d'Ag dans l'air

Dans cette partie, on s'intéressera premièrement à l'étude numérique par la FDTD de l'effet de la période et des paramètres géométriques de nanoparticules d'argent, disposées périodiquement dans l'air, sur leurs spectres d'absorption. Ces spectres sont obtenus en incidence normale avec une polarisation linéaire dans la direction Ox . Deux détecteurs sont ainsi disposés dans notre

boite de calcul FDTD : l'un du côté incident et l'autre du côté transmis afin de déterminer la transmission T et la réflexion R et en déduire l'absorption $A = 1 - R - T$.

3.2.1 Effet de la forme des nanoparticules

Dans le but d'étudier l'effet de la forme sur leurs spectres d'absorption, nous avons considéré des nanoparticules d'argent avec trois géométries différentes mais avec un volume identique. Des nanoparticules sphériques (diamètre $d = 100$ nm), cylindriques (diamètre de base $d = 100$ nm et hauteur $h = 50$ nm) et cubiques (côté $a = 80$ nm) sont successivement disposées périodiquement avec une période $p = 400$ nm. Les spectres d'absorption obtenus sont illustrés sur la figure 3.1. On y observe un décalage de la position de résonance vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on passe d'une forme sphérique vers une forme cubique en passant par la forme cylindrique. Ce décalage peut s'expliquer par l'effet de la surface (où les électrons de conduction oscillants sont susceptibles de s'accumuler) du moment qu'on a fixé le même volume pour les trois formes étudiées. L'oscillation collective des électrons de conduction (résonance) dans le cas de la forme cylindrique et cubique est obtenue pour de plus grandes longueurs d'ondes (plus faible énergie) en comparaison avec la forme sphérique qui présente une surface effective d'accumulation plus faible.

3.2.2 Effet de taille

L'effet de la taille des nanoparticules sur le pic de résonance est mis en évidence à travers une étude FDTD menée sur des réseaux périodiques ($p = 400$ nm) de nanoparticules sphériques et cylindriques (de hauteur $h = 50$ nm) de rayons $R = 50, 80$ et 100 nm. Sur la figure 3.2 sont représentés les spectres d'absorption pour les différentes tailles des nanoparticules sphériques d'argent. Comme attendu, la variation de la taille des nanoparticules a un effet sur la résonance plasmon (position, intensité et largeur). Un décalage de la position de la longueur d'onde SPR est associé à l'augmentation de la taille des nanoparticules. Cette augmentation de la taille s'accompagne aussi de l'apparition d'un deuxième pic de résonance qui pourrait être attribué à la résonance multipolaire de ces nanoparticules. La séparation spectrale entre le mode dipolaire dominant pour les petites tailles ($r = 50$ nm) et multipolaire disparaît au delà d'une certaine taille critique avec le recouvrement des deux pics de résonance et l'élargissement de la bande d'absorption. Si la dominance du mode dipolaire s'explique bien dans le cadre de l'approximation quasi statique pour des particules de petite taille [?], l'augmentation de la dimension des nanoparticules conduit à l'apparition d'un champ local non uniforme dans leur volume, et si l'on considère ces nanoparticule comme la somme d'un grand nombre de petits dipôles discrets, la non uniformité du champ aura pour conséquence de créer un déphasage entre ces dipôles et de faire apparaître des modes multipolaires de la LSPR. L'ordre de ces modes multipolaire est proportionnel à la dimension de la particule et l'augmentation de ces ordres

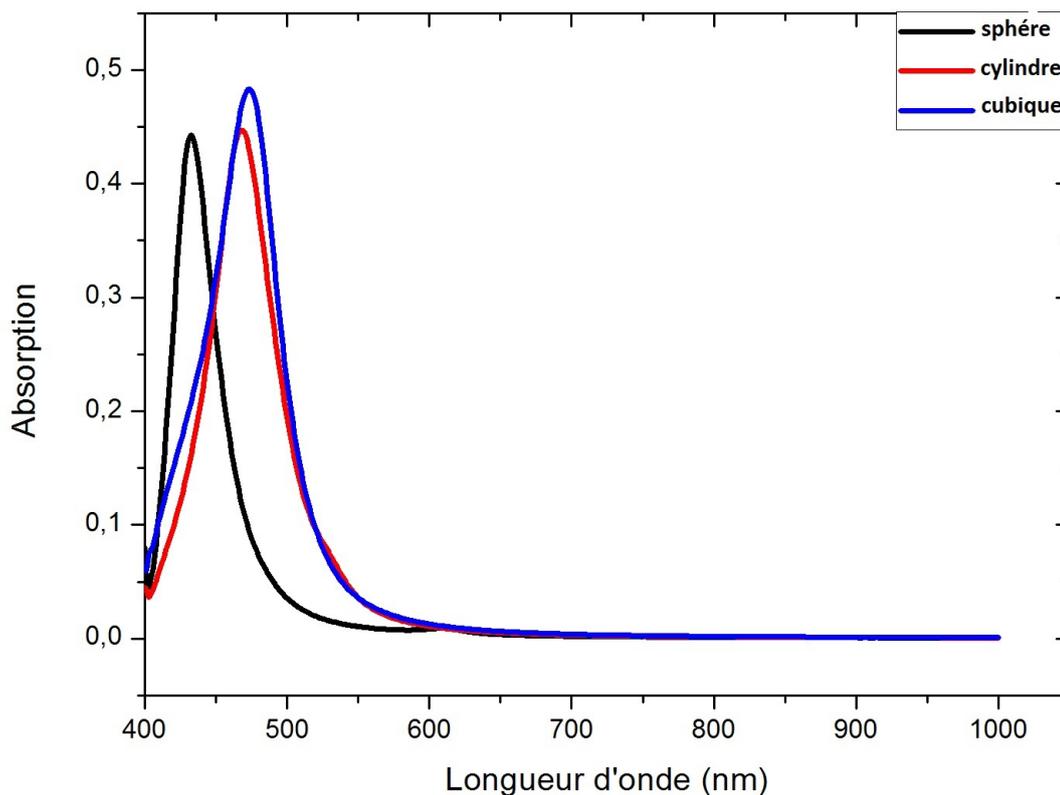


Figure 3.1: Spectres d'absorption pour des nanoparticules d'argent de différentes géométries (Sphères de rayon $R_{sphère} = 50$ nm, cylindre de rayon $R_{cylindre} = 50$ nm et de hauteur $h_{cylindre} = 50$ nm et cubes de coté $a = 80$ nm) .

s'accompagnera d'un décalage et d'un élargissement de plus en plus important des bandes de résonance RPS.

Dans le cas de nanoparticules cylindriques, deux études ont été menées : la première pour une hauteur fixe ($h = 50$ nm) et des rayons variables $R = 50, 80$ et 100 nm (figure 3.3-a) et la deuxième avec un rayon fixe ($R = 80$ nm) et des hauteurs variables $h = 50, 80$ et 100 nm (figure 3.3-b). Les deux études sont réalisées avec une période fixe $p = 400$ nm.

Comme pour le cas des nanoparticules sphériques, un décalage vers le rouge est associé à l'augmentation du rayon des plots cylindriques (figure 3.3-a). D'après la théorie de Mie [41], ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde serait dû à l'accroissement du volume du fait de l'augmentation du rayon. Cependant, on note un décalage vers le bleu lorsque la taille de ces plots est augmentée en augmentant leurs hauteurs (figure 3.3-b) donc leurs volumes contrairement à ce qui est prédit par la théorie. Ce résultat met en évidence la prédominance de l'effet de forme sur celui du volume caractérisé par l'évolution de la position SPR en fonction du rapport de forme d/h tel qu'illustré dans les figures figure 3.3-c et figure 3.3-d où l'on observe

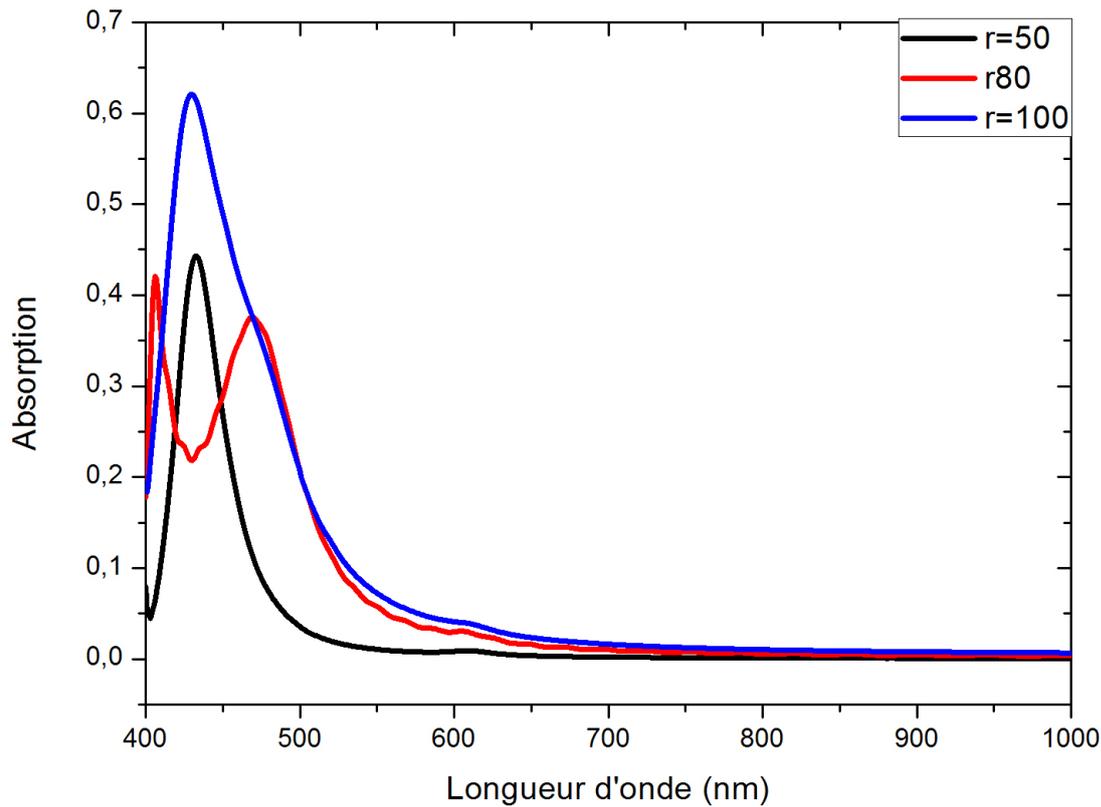


Figure 3.2: Spectres d'absorption de nanoparticules d'argent de forme sphérique disposées en réseau carré ($p = 400$ nm) pour différents rayons.

un décalage quasi-linéaire vers les grandes longueurs d'onde associé à l'augmentation de ce rapport de forme.

En association avec le décalage de la résonance RPS, les spectres d'absorption mettent en évidence une forte dépendance de l'intensité d'absorption avec le rayon des plots cylindriques contrairement à sa hauteur (figure 3.3-b). Une diminution sensible est notée lorsque le rayon augmente (figure 3.3-a) tandis qu'elle est quasi-insensible par rapport à la variation de la hauteur des plots (figure 3.3-b). Cette diminution s'explique par une augmentation de l'intensité de réflexion proportionnellement au rayon, donc à la surface des plots cylindriques (voir figure 3.4). Ainsi, l'effet de surface sur l'intensité d'absorption devient prépondérant par rapport à l'effet de la forme et du volume. Cette diminution d'intensité s'accompagne d'un élargissement du pic de résonance associé à l'amortissement radiatif de la RPS. Enfin, l'augmentation de la hauteur des nanoparticules pour un rayon constant conduit à l'apparition d'un pic supplémentaire au niveau du spectre d'absorption. Celui-ci traduit en fait une résonance de type Fabry-Perot qui dépend de la hauteur des nanoparticules cylindriques et de la période de la nanostructure. Les plasmons de surface générés vont non seulement se propager sur les interfaces horizontales, mais également entre les cylindres, sur les interfaces verticales (figure 3.5). L'excitation de ces plasmons de surface provoque des phénomènes de résonance à certaines longueurs d'onde qui

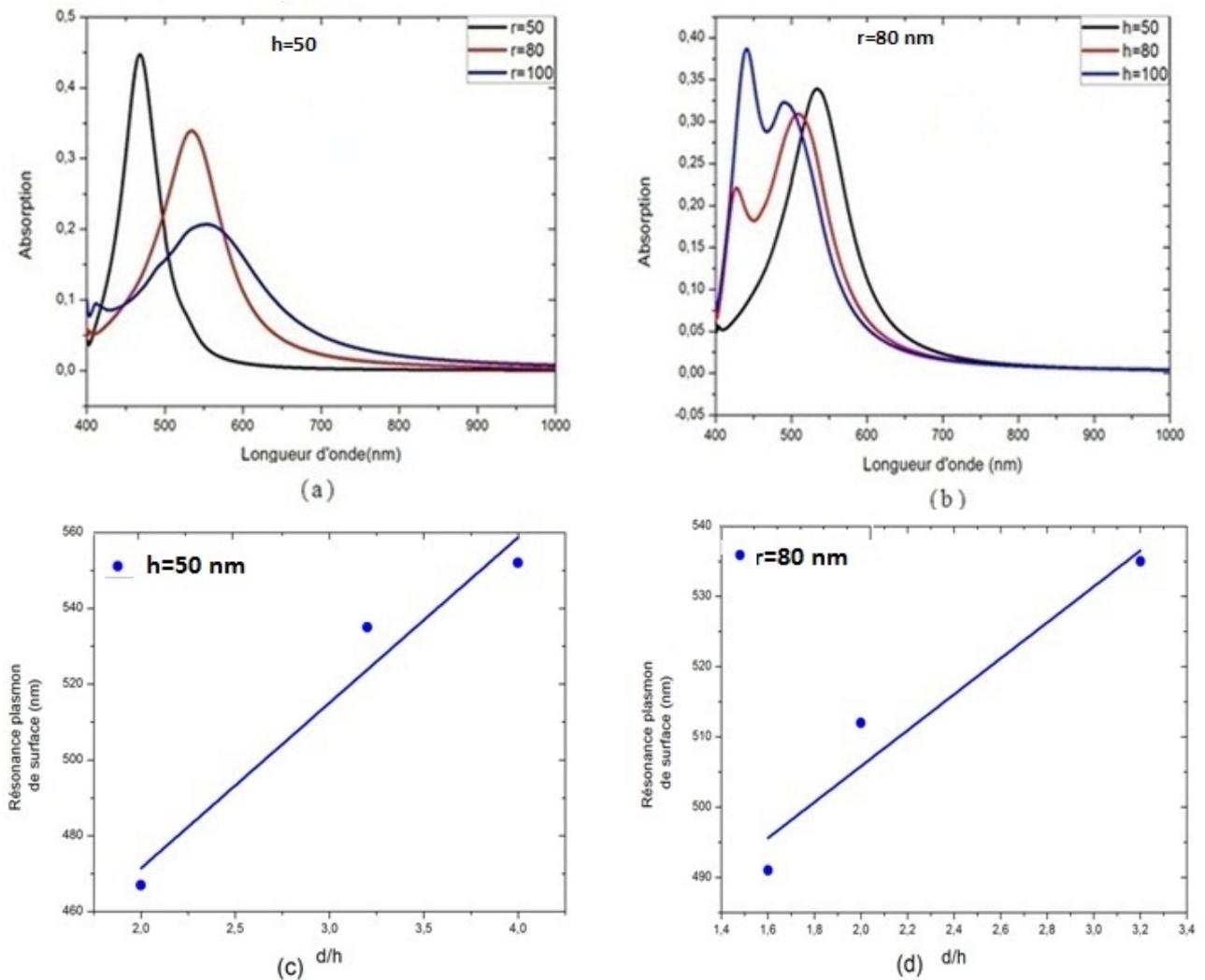


Figure 3.3: (a) et (b) Spectres d'absorption d'un réseau carré périodique ($p = 400$ nm) de plots cylindriques à hauteur fixe ($h = 50$ nm) et rayons variables (a) et à rayon fixe ($r = 80$ nm) et hauteurs variables (b). (c) et (d) Évolution de la position de la longueur d'onde SPR en fonction du rapport de forme des plots cylindriques à hauteur fixe ($h = 50$ nm) et rayons variables (c) et à rayon fixe ($r = 80$ nm) et hauteurs variables (d).

dépendent de la hauteur, le couplage des plasmon entre les cylindre induit donc des résonances de type Fabry-pérot [75].

3.2.3 Effet de la période

Un autre paramètre pouvant aussi influencer le pic de résonance plasmonique est celui de la période (ou constante) du réseau. La (figure 3.6) représente le spectre d'absorption obtenu pour des nanoparticules cylindriques d'argent, de hauteur $h = 50$ nm et de rayon $r = 80$ nm pour différentes périodes $p = 300, 400$ et 500 nm. On y constate aussi un déplacement vers le rouge lorsque la période du réseau augmente et s'approche de la longueur d'onde SPR tel que prédit par la théorie [76, 77]. Au delà d'une certaine période critique p_C , on note l'apparition d'un pic supplémentaire associé à la contribution du réseau à travers le premier ordre diffracté qui est

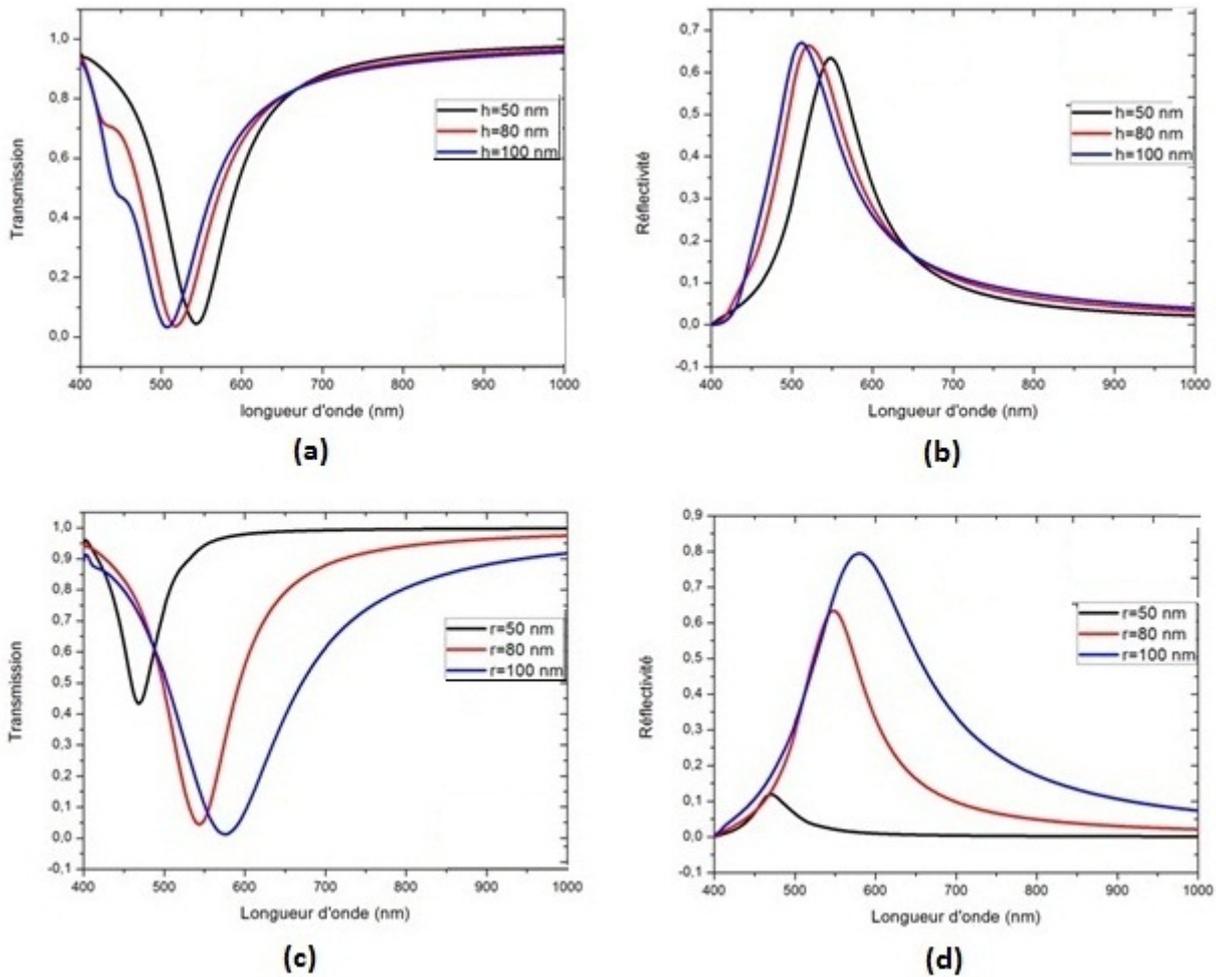


Figure 3.4: Spectres de transmission et de réflexion d'un réseau carré périodique ($p = 400$ nm) de plots cylindriques à hauteur fixe ($h = 50$ nm) et rayons variables (a,b) et à rayon fixe ($r = 80$ nm) et hauteurs variables (c,d).

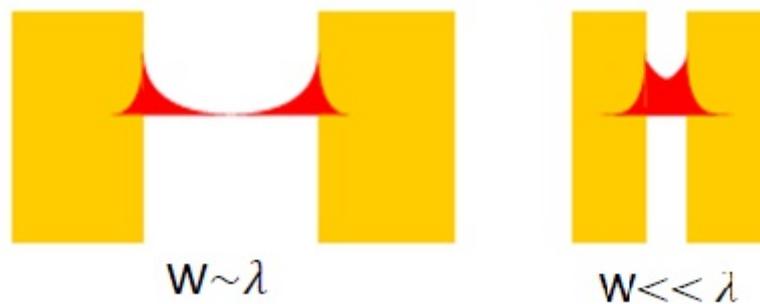


Figure 3.5: – Illustration du couplage des plasmons entre les cylindres proportionnellement à la distance interparticules W .

évanescents lorsque $p < p_C$ (résonance SPR de l'ensemble des nanoparticules isolées comme le montre la carte d'intensité du champ électrique dans la figure 3.7-b) et devient radiatif dans tout le réseau lorsque $p \geq p_C$ (voir carte d'intensité du champ de la figure 3.7-a).

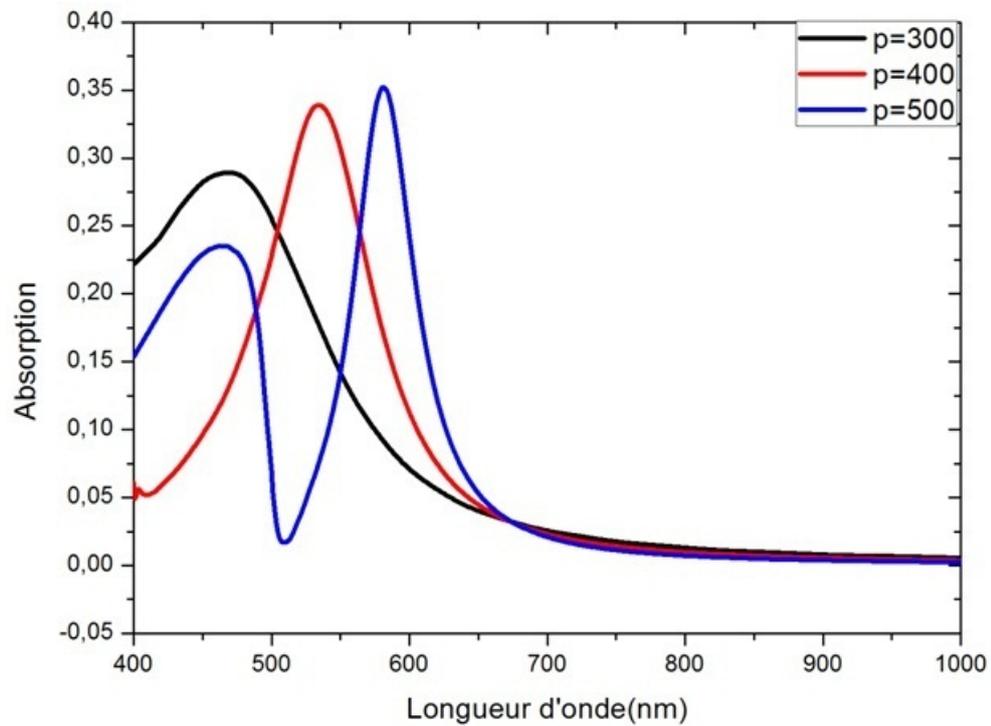


Figure 3.6: Spectres d'absorption d'un réseau carré périodique de plots cylindriques pour une hauteur $h = 50$ nm et un rayon $r = 80$ nm pour différentes périodes.

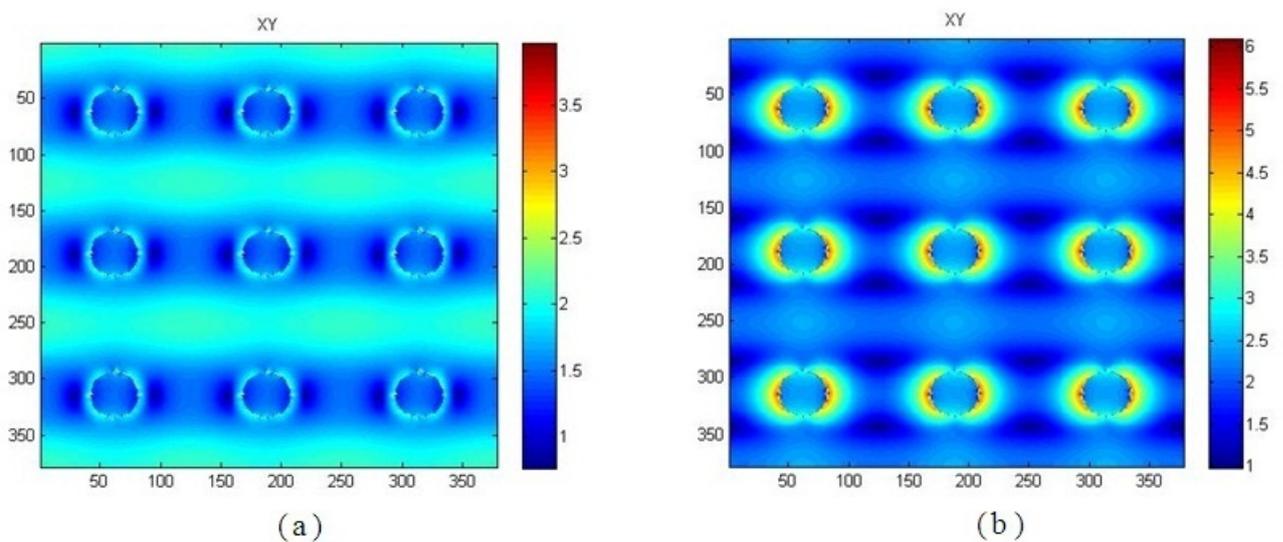


Figure 3.7: Carte de champ électrique en intensité dans le plans XY au centre des nano plots cylindriques d'argent à la période critique $p = 500$ nm aux deux longueurs d'ondes de résonance (a) $\lambda = 464$ nm et (b) $\lambda = 582$ nm.

3.3 Absorption d'une couche mince de Silicium amorphe (a-Si) par addition de nanoparticules d'argent

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de notre étude numérique sur l'absorption d'une couche de silicium amorphe (a-Si) sur laquelle sont périodiquement déposées des nanoparticules d'argent de différentes formes et de différents paramètres géométriques comme illustré sur la figure 3.8. Les paramètres géométriques et les constantes de réseau de ces nanoparticules sont identiques à ceux déjà choisis dans le cas de l'étude précédente des structures de nanoparticules dans l'air (Paragraphe 3.2). Cette étude a pour objectif d'essayer de mettre en évidence l'amélioration de l'absorption de la couche mince de silicium en présence de ces nanoparticules pour des applications en conversion d'énergie solaire.

3.3.1 Nanoparticules sphériques d'argent déposées sur (a-Si) :

La figure 3.9 montre les spectres d'absorption d'une couche de (a-Si) sur laquelle on a déposé des nanoparticules d'Ag sphériques de différentes tailles (figure 3.9-a) et pour différentes périodes (figure 3.9-b). Le spectre d'absorption de la couche de (a-Si) nue est aussi représentée pour comparaison. On note, comme attendu, un accroissement plus ou moins important de l'absorption sur toute la gamme du visible. Cet accroissement est d'autant plus important et uniforme sur toute la gamme du visible proche UV, là où les nanoparticules seules présentaient une résonance d'absorption (voir figure 3.2). Si le décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorption suit le même comportement que celui des nanoparticules seules, la variation du maximum d'absorption diffère de celle des nanoparticules seules puisqu'il présente un maxi-

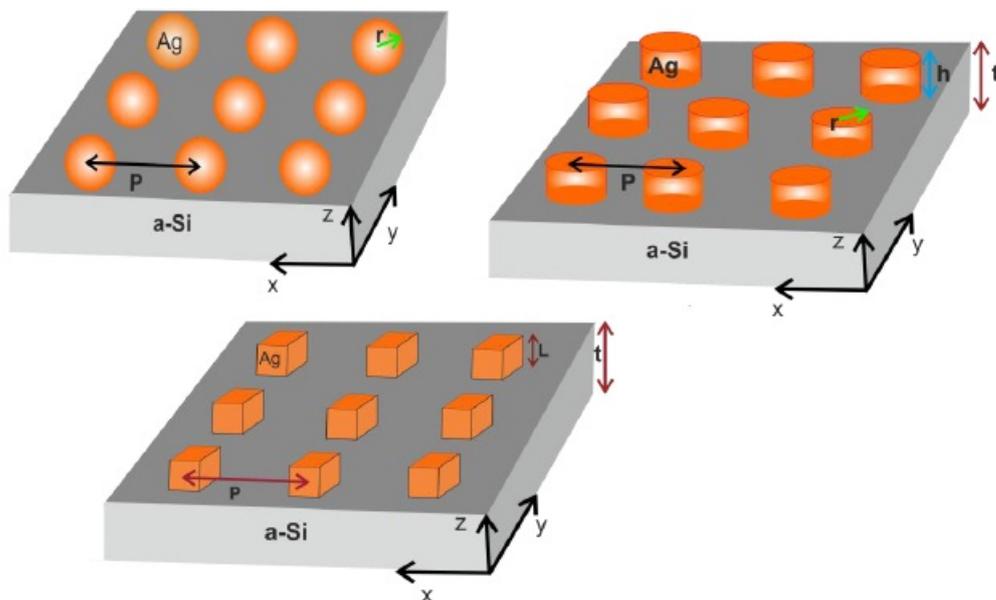


Figure 3.8: Géométrie des structures (a-Si) - Nanoparticules d'Ag modélisées dans nos calculs FDTD.

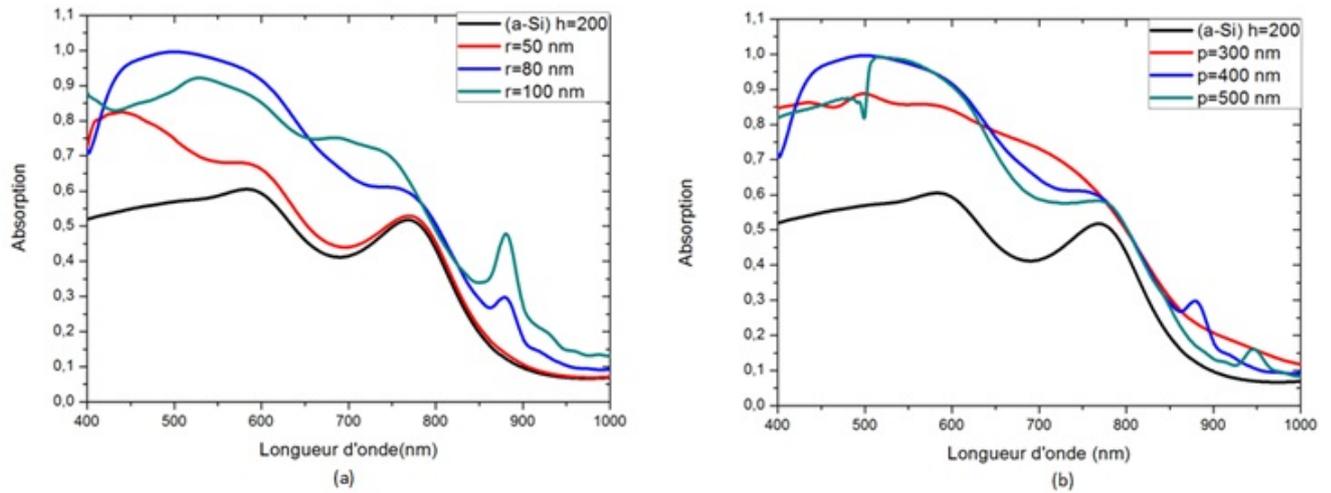


Figure 3.9: Spectres d'absorption d'un réseau carré périodique de nanoparticules d'Ag de forme sphérique déposées sur (a-Si) ($h = 200$ nm) pour (a) une période fixe $p = 400$ nm et un rayon variable ($r = 50, 80$ et 100 nm) et pour (b) un rayon fixe $r = 80$ nm en variant la période ($p = 300, 400$ et 500 nm).

num pour une taille critique ($r = 80$ nm dans la figure 3.9-a) des nanoparticules pour ensuite diminuer même si les taille des nanoparticules augmentait ($r = 80$ nm dans la figure 3.9-a). De plus, le spectre d'absorption de la couche de (a-Si) nue connaît une amélioration même dans le domaine du visible proche IR (résonance d'intensité croissante au voisinage de la même longueur d'onde), là où il était quasi-nul et où les nanoparticules d'Ag seules ne présentaient pas de résonance d'absorption. Cette amélioration est d'autant plus importante proportionnellement à la taille des nanoparticules.

L'effet de la période de disposition des nanoparticules d'argent sur la couche de (a-Si) est illustré sur la figure 3.9-b où l'on observe un effet similaire à celui de la taille des nanoparticules. Dans le domaine visible proche UV, il apparait une période critique ($p = 400$ nm dans la figure 3.9-b) au delà de laquelle l'accroissement de l'absorption commence à diminuer. Dans le domaine du visible proche IR, là où les nanoparticules seules ne présentaient pas d'absorption, un accroissement résonant de l'absorption de la couche de (a-Si), au delà d'une certaine période, est observé avec décalage vers les grandes longueurs d'ondes. Les valeurs optimales pour l'accroissement de l'absorption sur toute la gamme optique avec une augmentation de la taille et de la diminution de la période des nanoparticules sphérique (dans nos calculs : $p = 400$ nm et $r = 80$ nm). Une carte d'intensité du champ électrique à l'intérieur de la couche de silicium est illustrée dans la (figure 3.10) pour une période $p = 400$ nm et à la longueur d'onde de résonance $\lambda = 878$ nm. On y voit une intensité de champ étendue, le long de l'axe de polarisation, dans l'espace juste au dessous des nanoparticules métalliques mais aussi dans le reste de la couche mettant ainsi en évidence l'accroissement résonant de l'absorption autour de cette longueur d'onde.

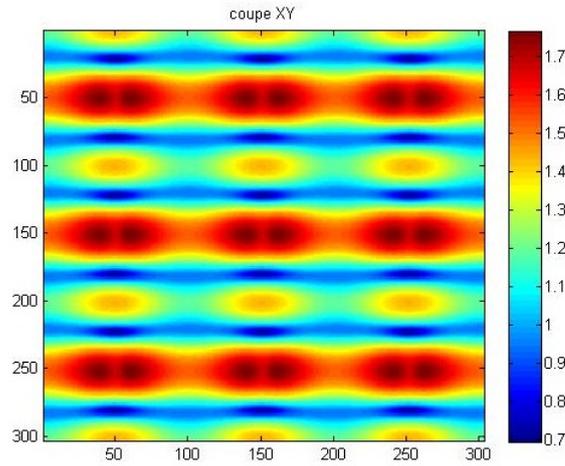


Figure 3.10: Carte d'intensité du champ électrique dans le plans XY à l'intérieur de la couche de silicium (10 nm au dessous des nanoparticules métalliques) à $p = 500$ nm et à la longueur d'onde résonante $\lambda = 878$ nm..

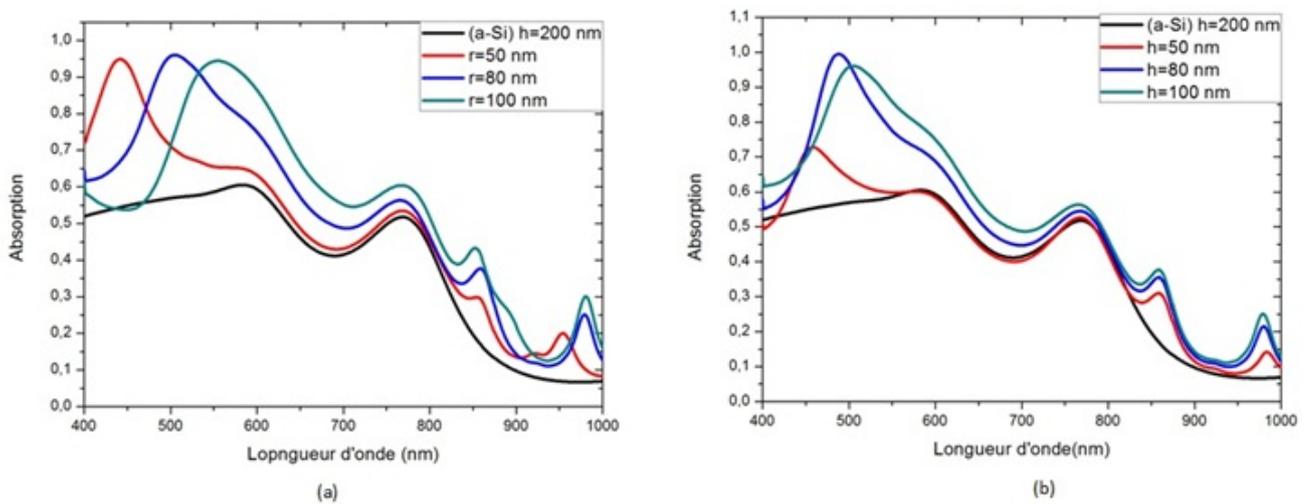


Figure 3.11: Spectres d'absorption d'un réseau carré périodique de nanoparticules d'Ag de forme cylindrique déposées sur (a-Si) ($h = 200$ nm) pour (a) une période et une hauteur fixes ($p = 400$ nm et $h = 100$ nm) et un rayon variable et pour (b) une période et un rayon fixes ($p = 400$ nm et $r = 80$ nm) et une hauteur variable.

3.3.2 Nanoparticules cylindriques d'argent déposées sur (a-Si) :

L'effet du rayon et de la hauteur des plots cylindriques déposés sur la couche de (a-Si) est représenté à travers la (figure 3.11). Un accroissement de l'absorption est observé dans le domaine du visible proche UV conformément au comportement des plots d'Ag seuls (voir figure 3.3) avec un décalage du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde dans les deux cas (r croissant ou h croissant) contrairement aux plots cylindriques seuls où les effets du rayon et de la hauteur étaient dans deux sens contraires. Dans le domaine du visible proche IR, loin de la résonance des plots cylindriques seuls, là où l'absorption du silicium est quasi-nulle, il apparaît deux pics d'absorption, d'intensité croissante en fonction du rayon et de la hauteur, caractéristiques de l'accroissement de l'absorption intrinsèque de la couche de silicium dans

cette gamme. Les valeurs optimales pour l'accroissement de l'absorption sur toute la gamme optique avec une augmentation de la taille des nanoparticules cylindrique à $p = 400$ nm (dans nos calculs : $r = 100$ nm et $h = 100$ nm). Une carte d'intensité en champ proche (à l'intérieur de la couche de a-Si) à l'une des deux longueurs d'onde de résonance (pour $p = 400$ nm, $r = 80$ nm et $h = 80$ nm) est illustrée sur la figure 3.12. On note un confinement plus ou moins important du champ électrique dans l'espace juste au dessous des plots cylindriques mais aussi dans le reste de la couche juste au dessous de l'espace inter-particules caractérisant ainsi un accroissement de l'absorption intrinsèque de la couche de (a-Si) à ces longueurs d'ondes.

3.3.3 Nanoparticules cubiques d'argent déposées sur (a-Si) :

Sur la figure 3.13 on remarque un accroissement important de l'absorption de silicium dans les petites et les grandes longueurs d'onde. La figure 3.13-a illustre l'effet de la longueur (L) de l'arête du cube à $p = 400$ nm sur l'absorption de (a-Si). Il peut être vu à partir des deux figures que l'absorption augmente en fonction de (L) avec décalage du maximum d'absorption vers les petites longueurs d'ondes pour le visible proche UV et un léger décalage de ce maximum vers les grandes longueurs d'ondes du côté visible proche IR. La figure 3.13-b illustre l'effet de la période (p) pour une taille fixe des nanoparticules ($L = 100$ nm). On y observe une diminution de l'absorption sur toute la gamme optique avec l'augmentation de la période. De plus un maximum d'absorption est observée dans le visible proche IR avec une intensité décroissante lorsque la période augmente. Les valeurs optimales pour l'accroissement de l'absorption sur toute la gamme optique avec une augmentation de la taille des nanoparticules cubiques et la diminution de la période (dans nos calculs : $p = 300$ nm et $L = 100$ nm).

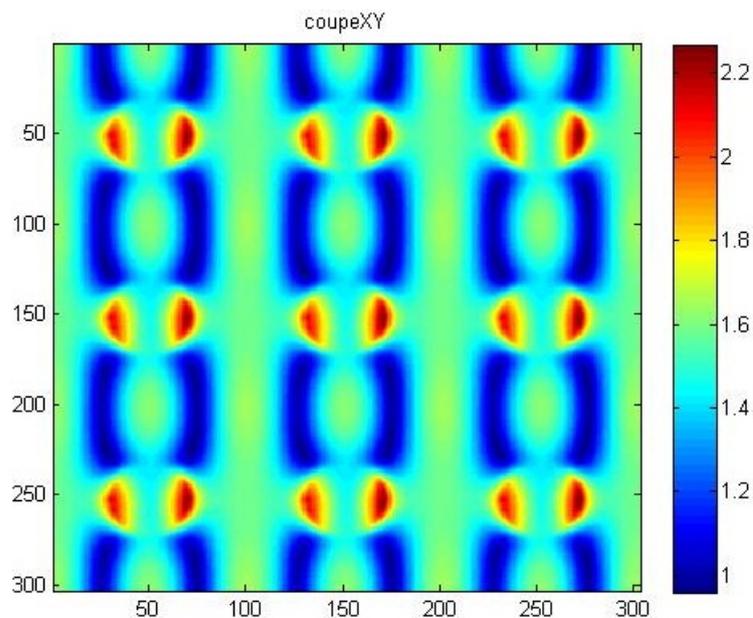


Figure 3.12: Carte d'intensité du champ électrique dans le plans XY à l'intérieur de la couche de silicium (10 nm au dessous des nanoparticules métalliques) à $h = 80$ nm et à la longueur d'onde résonante $\lambda = 981$ nm.

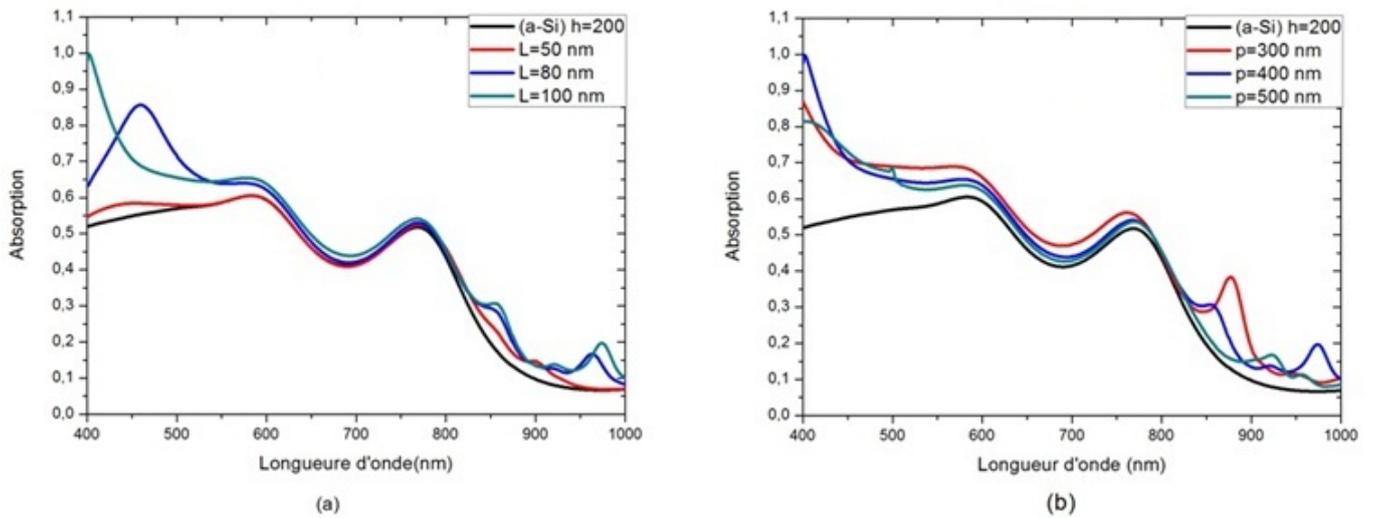


Figure 3.13: Spectres d'absorption d'un réseau carré périodique des nanoparticules d'Ag de forme cubique déposées sur (a-Si) ($h = 200$ nm) pour (a) une période fixe ($p = 400$ nm) et une taille variable ($L = 50, 80$ et 100 nm) et pour (b) une taille fixe ($L = 100$ nm) en variant la période ($p = 300, 400$ et 500 nm).

3.3.4 Comparaison entre les spectres d'absorption de (a-Si) avec les trois types de nanoparticules d'Ag.

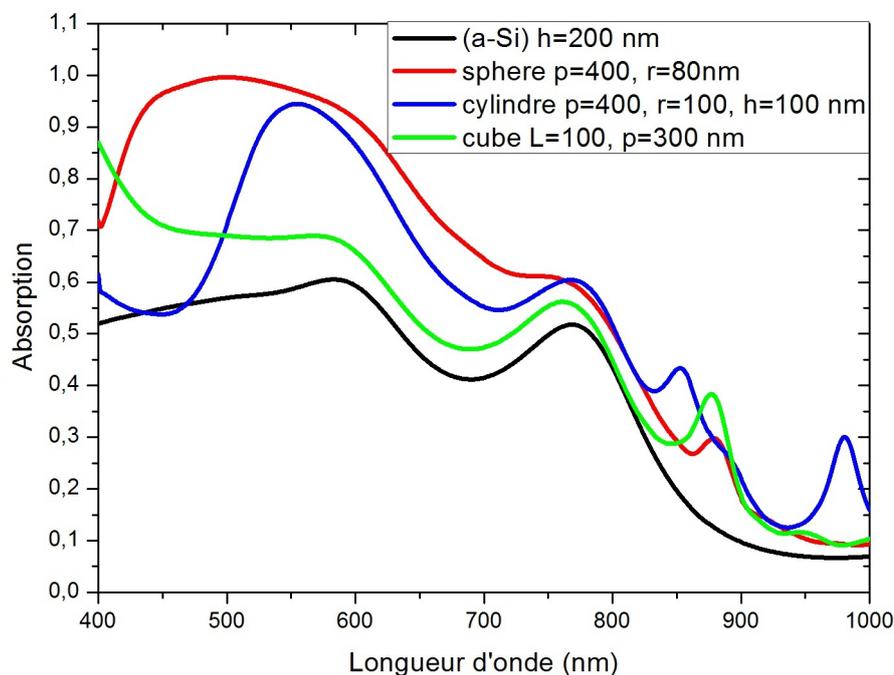


Figure 3.14: Comparaison entre les spectres d'absorption de la couche (a-Si) en présence des nanoparticules d'Ag avec différente forme.

La figure 3.14, montre les spectres d'absorption de la couche de silicium amorphe sur laquelle sont déposées des nanoparticules d'Ag de différentes formes avec leurs paramètres optimaux

déduits des calculs précédents. L'accroissement de l'absorption de la couche (a-Si) est plus ou moins important sur toute la gamme optique (notamment dans le visible proche IR là où l'absorption de (a-Si) nue est quasi-nulle) pour les trois types de nanoparticules d'argent. Cet accroissement est plus marqué et plus étalé dans domaine du visible proche UV avec des nanoparticules sphériques d'Ag ($A_{max} = 1$ autour de $\lambda = 500$ nm) tandis que des nanoparticules d'Ag de forme cubique et cylindrique sont plus indiquées pour l'accroissement de l'absorption dans le domaine du visible proche IR ($A_{max} = 0.45$ pour $\lambda = 850$ nm avec des particules cylindriques et $A_{max} = 0.4$ pour $\lambda = 870$ nm avec des particules cubiques).

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats d'une étude FDTD de spectres d'absorption de nanoparticules d'Ag de différentes formes et tailles, disposées périodiquement avec différentes périodes. Dans un premier lieu, l'étude a été faite avec des nanoparticules seules puis au dessus d'une couche de silicium amorphe afin de voir leur effet sur l'accroissement de l'absorption de cette même couche de silicium. Les premiers résultats obtenus mettent en évidence l'effet simultané de la forme, de la taille et de la période sur l'accroissement de l'absorption du silicium amorphe. Il a été conclu que les nanoparticules de forme sphériques (avec des tailles et des périodes optimales) présentaient le meilleur choix dans le domaine du visible proche UV alors que les nanoparticules de forme cylindrique et cubiques (toujours avec des tailles et des périodes optimales) étaient plus adaptés lorsqu'il s'agissait d'accroître l'absorption dans le domaine du visible proche IR.

Conclusion générale

Le développement et la compétitivité du photovoltaïque (PV) peuvent être améliorés grâce à une augmentation du rendement des cellules et grâce à une fabrication à moindre coût. Le sujet de ce mémoire contribue aux différents travaux de recherche dans le but d'atteindre ces deux objectifs par l'implémentation d'un concept avancé dans les cellules solaires, la plasmonique. De nouvelles techniques utilisent des nanoparticules conductrices dans les couches minces de silicium pour augmenter l'absorption des cellules PV. La lumière solaire excite des plasmons, ondes électromagnétiques à la surface de ces particules, qui confinent le champ électromagnétique au sein de la cellule, ce qui permet d'augmenter son taux de conversion. L'augmentation de l'absorption des cellules de silicium dans tout le domaine du visible du spectre solaire grâce à la plasmonique devrait permettre une réduction de l'épaisseur de silicium utilisée et donc une réduction des coûts en silicium des cellules. Le but de ce mémoire a été de démontrer l'apport de la plasmonique à la filière PV.

Dans la première partie de ce mémoire, un bref état de l'art sur les propriétés optiques des métaux ainsi que les modèles permettant la description de leur fonction diélectrique est présenté. Ces propriétés sont largement modifiées lors du passage de l'état massif à l'état de confinement des nanoparticules métalliques d'où on a explicité l'origine et les propriétés des plasmons de surface en faisant la distinction entre plasmons de surface localisés et délocalisés. Nous avons également donné quelques paramètres influençant la résonance plasmonique de surface localisé et quelques unes des applications des plasmons de surface dans des domaines variés. Un bref aperçu sur les cellules photovoltaïques (principe de fonctionnement, structure, différents types, ...ect) est donné. L'outil de simulation utilisé dans le cadre de ce mémoire est basé sur la méthode FDTD dont les principes de base sont rappelés dans le deuxième chapitre. La prise en compte de la dispersion des deux milieux dispersifs (Ag et a-Si) est faite par l'intermédiaire du modèle DCP avec des paramètres optimisés dans la gamme optique. Dans notre code FDTD, des conditions aux limites absorbantes (PML de Bérenger) sont implémentées pour décrire l'espace fini dans la direction de propagation de la lumière via notre structure périodique de nanoparticules décrite grâce aux conditions aux limites périodiques (Floquet-Bloch).

Les résultats de simulation de l'absorption des différentes nanostructures mettent en évidence la résonance plasmonique influencée par les différents paramètres géométriques ainsi que la période du réseau. Des spectres d'absorption d'une couche mince de silicium amorphe (a-Si) sur laquelle sont périodiquement déposées des nanoparticules d'argent sont tracés en fonction de ces différents paramètres. Les résultats démontrent que les paramètres de nanoparticules d'Ag peuvent affecter fortement la mise en valeur de l'absorption du silicium. Des valeurs optimales de forme, de taille et de période sont présentées dans les différents domaines de la gamme optique afin d'accroître l'absorption de la couche de (a-Si). Ce premier travail peut ouvrir la voie à des calculs plus poussés sur l'influence précise de ces paramètres mais aussi d'autres paramètres comme la distance nanoparticules-couche mince active à l'intérieur des cellules solaires multicouches. Les calculs FDTD futurs pourraient se concentrer sur l'absorption intrinsèque de la seule couche de silicium en présence des nanoparticules afin de déduire le taux d'accroissement exact de son absorption et ainsi pouvoir mettre en évidence l'effet direct de la résonance plasmonique à l'intérieur des nanoparticules métalliques sur l'accroissement de l'absorption intrinsèque d'une couche mince active de silicium amorphe rentrant dans la fabrication de cellules solaires plus performantes mais toujours avec un moindre coût.

Bibliographie

- [1] A. Otto, “*Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*”, *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.
- [2] Y. Borensztein, “*Investigation of nonlocal electromagnetic phenomena in thin silver films near the plasma frequency*”, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 73, pp. 80–86, Jan 1983.
- [3] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, No. Bd. 25 in Springer series in materials science, Springer, 1995.
- [4] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering : Physics and Applications*, Topics in Applied Physics, Physica-Verlag, 2006.
- [5] A. Kangas and M. Maltamo, *Forest Inventory : Methodology and Applications*, Managing Forest Ecosystems, Springer, 2006.
- [6] L. Nollet, *Handbook of Food Analysis : Residues and other food component analysis*, Food Science and Technology - Marcel Dekker, Inc, Taylor & Francis, 2004.
- [7] P. Wolfe, *SOLAR PHOTOVOLTAIC PROJECTS IN THE MAINSTREAM POWER MARKET*, EBL-Schweitzer, Taylor & Francis, 2013.
- [8] R. Xu, X. Wang, L. Song, W. Liu, A. Ji, F. Yang, and J. Li, “*Influence of the light trapping induced by surface plasmons and antireflection film in crystalline silicon solar cells*”, *Opt. Express*, vol. 20, pp. 5061–5068, Feb 2012.
- [9] C. Li, L. Xia, H. Gao, R. Shi, C. Sun, H. Shi, and C. Du, “*Broadband absorption enhancement in a-si :h thin-film solar cells sandwiched by pyramidal nanostructured arrays*”, *Opt. Express*, vol. 20, pp. A589–A596, Sep 2012.
- [10] P.-C. Tseng, M.-A. Tsai, P. Yu, and H.-C. Kuo, “*Antireflection and light trapping of subwavelength surface structures formed by colloidal lithography on thin film solar cells*”, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, no. 2, pp. 135–142, 2012.
- [11] V. Jovanov, U. Palanchoke, P. Magnus, H. Stiebig, J. Hüpkes, P. Sichanugrist, M. Konagai, S. Wiesendanger, C. Rockstuhl, and D. Knipp, “*Light trapping in periodically textured amorphous silicon thin film solar cells using realistic interface morphologies*”, *Opt. Express*, vol. 21, pp. A595–A606, Jul 2013.

- [12] Z.-h. Yuan, X.-n. Li, and J. Huang, “*Absorption enhancement of silicon solar cell with ag nanoparticles by surface plasmons resonance*”, *Optoelectronics Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 405–409, 2013.
- [13] F.-J. Tsai, J.-Y. Wang, J.-J. Huang, Y.-W. Kiang, and C. C. Yang, “*Absorption enhancement of an amorphous si solar cell through surface plasmon-induced scattering with metal nanoparticles*”, *Opt. Express*, vol. 18, pp. A207–A220, Jun 2010.
- [14] jstor, “*Cies bibliography 2011*”, *Comparative Education Review*, vol. 56, no. S3, pp. pp. S1–S139, 2012.
- [15] M. Hamidi, F. I. Baida, A. Belkhir, and O. Lamrous, “*Implementation of the critical points model in a sfm-fdtd code working in oblique incidence*”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 44, no. 24, p. 245101, 2011.
- [16] A. Belkhir, O. Arar, S. S. Benabbes, O. Lamrous, and F. I. Baida, “*Implementation of dispersion models in the split-field-finite-difference-time-domain algorithm for the study of metallic periodic structures at oblique incidence*”, *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 4, p. 046705, 2010.
- [17] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego, 1985.
- [18] P. Colomban, M.-P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou, and A. TourniÃ©, “*Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration*”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, no. 5, pp. 614–626, 2006.
- [19] T. Pradell, J. Molera, C. BayÃ©s, and P. Roura, “*Luster decoration of ceramics : mechanisms of metallic luster formation*”, *Applied Physics A*, vol. 83, no. 2, pp. 203–208, 2006.
- [20] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard, “*Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2590–2593, Mar 1999.
- [21] D. A. E. T. W. Barnes, William L, “*Surface plasmon subwavelength optics*”, *Optics Commun.*, vol. 424, pp. 824–830, 1994.
- [22] D. J. Bergman and M. I. Stockman, “*Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation : quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems*”, *Physical review letters*, vol. 90, no. 2, p. 027402, 2003.
- [23] N. Engheta, A. Salandrino, and A. Alù, “*Circuit Elements at Optical Frequencies : Nanoinductors, Nanocapacitors, and Nanoresistors*”, *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 095504, Aug. 2005.
- [24] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, and H. Brune, “*Uniform magnetic proper-*

- ties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting co nanostructures*”, Phys. Rev. Lett., vol. 95, p. 157204, Oct 2005.
- [25] A. T. Bell, “*The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis*”, Science, vol. 299, no. 5613, pp. 1688–1691, 2003.
- [26] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, No. vol. 3 in Academic Press handbook series, Academic Press, 1998.
- [27] P. B. Johnson and R. W. Christy, “*Optical constants of the noble metals*”, Phys. Rev. B, vol. 6, pp. 4370–79, 1972.
- [28] I. El-Kady, M. M. Sigalas, R. Biswas, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, “*Metallic photonic crystals at optical wavelengths*”, Phys. Rev. B, vol. 62, pp. 15299–15302, Dec 2000.
- [29] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
- [30] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, “*An analytic model for the optical properties of gold*”, J. Chem. Phys., vol. 125, no. 16, p. 164705, 2006.
- [31] P. G. Etchegoin and E. C. L. Ru, “*Multipolar emission in the vicinity of metallic nanostructures*”, J. Phys. : Condens. Matter, vol. 18, no. 4, p. 1175, 2006.
- [32] N. P. Hao, F, “*Efficient dielectric function for ftd simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles*”, Chemical Physics Letters, 2007, Vol.446(1), pp.115-118, vol. 464, 2007.
- [33] A. Vial and T. Laroche, “*Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations*”, Appl. Phys. B : Lasers Opt., vol. 93, pp. 139–143, 2008.
- [34] L. Tonks and I. Langmuir, “*Oscillations in ionized gases*”, Phys. Rev., vol. 33, pp. 195–210, Feb 1929.
- [35] H. Raether, *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*, No. 196 in Berlin ; New York, Springer-Verlag, 1980.
- [36] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, No. 136, Springer-Verlag, 1988.
- [37] A. W. Blackstock, R. H. Ritchie, and R. D. Birkhoff, “*Mean free path for discrete electron energy losses in metallic foils*”, Phys. Rev., vol. 100, pp. 1078–1083, Nov 1955.
- [38] R. H. Ritchie, “*Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*”, Physical Review, vol. 106, pp. 874–881, June 1957.
- [39] Y.-Y. Teng and E. A. Stern, “*Plasma radiation from metal grating surfaces*”, Phys. Rev. Lett., vol. 19, pp. 511–514, Aug 1967.
- [40] A. Otto, “*Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*”, Zeitschrift für Physik, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.

- [41] G. Mie, “*Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*”, *Annalen der Physik*, vol. 330, pp. 377–445, 1908.
- [42] P. Lilienfeld, “*Gustav mie : the person*”, *Appl. Opt.*, vol. 30, pp. 4696–4698, Nov 1991.
- [43] J. Hecht, “*Optical properties of k smoke particles from 480–620 nm*”, *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 70, pp. 694–697, Jun 1980.
- [44] E. N. Economou, “*Surface plasmons in thin films*”, *Phys. Rev.*, vol. 182, pp. 539–554, Jun 1969.
- [45] J. R. Krenn, M. Salerno, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, J. C. Weeber, A. Dereux, and J. P. Goudonnet, “*Light field propagation by metal micro- and nanostructures*”, *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1, pp. 122–128, 2001.
- [46] A. Otto, “*Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*”, *Zeitschrift für Physik*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.
- [47] J. Gersten and A. Nitzan, “*Electromagnetic theory of enhanced raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 7, pp. 3023–3037, 1980.
- [48] P. Royer, J. P. Goudonnet, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, “*Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films*”, *Phys. Rev. B*, vol. 35, pp. 3753–3759, Mar 1987.
- [49] R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, and R. N. Hamm, “*Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, pp. 1530–1533, Nov 1968.
- [50] M. A. Garcia, “*Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications*”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [51] V. H. Perez-Luna, M. J. O'Brien, K. A. Opperman, P. D. Hampton, G. P. Lopez, L. A. Klumb, and P. S. Stayton, “*Molecular recognition between genetically engineered streptavidin and surface-bound biotin*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 27, pp. 6469–6478, 1999.
- [52] J. M. Brockman, A. G. Frutos, and R. M. Corn, “*A multistep chemical modification procedure to create dna arrays on gold surfaces for the study of protein dna interactions with surface plasmon resonance imaging*”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 35, pp. 8044–8051, 1999.
- [53] D. A. Stuart, A. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks, and R. van Duyne, “*Biological applications of localised surface plasmonic phenomena*”, *Nanobiotechnology, IEE Proceedings -*, vol. 152, pp. 13–32, Feb 2005.
- [54] Stefan, M. Malmqvist, I. Ronnberg, E. Stenberg, B. Liedberg, and I. Lundstrom, “*Bioanalysis with surface plasmon resonance*”, *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 5, no. 1-4, pp. 79 – 84, 1991.

- [55] C. Lavers and J. Wilkinson, "A waveguide-coupled surface-plasmon sensor for an aqueous environment", *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 22, no. 1, pp. 75 – 81, 1994.
- [56] J. Homola and S. S. Yee, "Surface plasmon resonance sensor based on planar light pipe : theoretical optimization analysis", *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 37, no. 3, pp. 145 – 150, 1996.
- [57] C. Lawrence, N. Geddes, D. Furlong, and J. Sambles, "Surface plasmon resonance studies of immunoreactions utilizing disposable diffraction gratings", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 11, no. 4, pp. 389 – 400, 1996.
- [58] D. Cullen, R. Brown, and C. Lowe, "Detection of immuno-complex formation via surface plasmon resonance on gold-coated diffraction gratings", *Biosensors*, vol. 3, no. 4, pp. 211 – 225, 1987.
- [59] C. E. H. Berger, R. P. H. Kooyman, and J. Greve, "Resolution in surface plasmon microscopy", *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, no. 9, pp. 2829–2836, 1994.
- [60] W. P. P. L. S. Herminghaus, C. Bechinger, "Phase contrast surface mode resonance microscopy", *Optics Commun.*, vol. 112, pp. 16–20, 1994.
- [61] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanoscale optical biosensor : Short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 22, pp. 6961–6968, 2004.
- [62] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance nanosensor : a high-resolution distance-dependence study using atomic layer deposition", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 43, pp. 20522–20528, 2005. PMID : 16853656.
- [63] A. J. Haes and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor : Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 35, pp. 10596–10604, 2002. PMID : 12197762.
- [64] S. Bozhevolnyi, A. Boltasseva, T. žndergaard, T. Nikolajsen, and K. Leosson, "Photonic bandgap structures for long-range surface plasmon polaritons", *Optics Communications*, vol. 250, no. 4-6, pp. 328–333, 2005.
- [65] D. K. Kambhampati and W. Knoll, "Surface-Plasmon Optical Techniques", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 4, pp. 273–280, 1999.
- [66] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics. The Finite-Difference Time-Domain Method, 2nd ed.*, Artech House, Norwood, MA, 2005.
- [67] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media", *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, pp. 302–307, 1966.

- [68] J.-P. Berenger, “*A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic-waves*”, J. Comput. Phys., vol. 114, no. 2, pp. 185–200, 1994.
- [69] J. Berenger, “*Three-dimensional perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*”, J. Comput. Phys., vol. 127, no. 2, pp. 363–379, 1996.
- [70] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
- [71] R. Courant, K. O. Friedrich, and H. Lewy, “*On the partial difference equations of mathematical physics*”, IBM Journal of Research and Development, vol. 11, pp. 215–234, 1967.
- [72] B. Beillard, *Définition d’outils électromagnétiques transitoires adaptés à la détermination de la surface équivalente radar*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 1996.
- [73] E. Hecht, T. Becherrawy, and J. Martin, *Physique*, Physique générale, De Boeck Supérieur, 1999.
- [74] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, “*Erratum : An analytic model for the optical properties of gold*”, J. Chem. Phys., vol. 127, no. 18, p. 189901, 2007.
- [75] J. Dorfmueller, R. Vogelgesang, R. T. Weitz, C. Rockstuhl, C. Etrich, T. Pertsch, F. Lederer, and K. Kern, “*Fabry-pérot resonances in one-dimensional plasmonic nanostructures*”, Nano Letters, vol. 9, no. 6, pp. 2372–2377, 2009. PMID : 19472987.
- [76] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, “*Metal nanoparticle gratings : Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance*”, Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 20, pp. 4721–4724, 2000.
- [77] M. Meier, A. Wokaun, and P. F. Liao, “*Enhanced fields on rough surfaces : dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit*”, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 2, no. 6, pp. 931–949, 1985.