



# **Développement de Couches Antireflets à Base de Nanoparticules de Silice pour des Systèmes Photovoltaïques à Haute Concentration**

**Thèse**

**Elina Vahanian**

**Doctorat en physique**  
Philosophiæ doctor (Ph. D.)

Québec, Canada

© Elina Vahanian, 2017

# **Développement de Couches Antireflets à Base de Nanoparticules de Silice pour des Systèmes Photovoltaïques à Haute Concentration**

**Thèse**

**Elina Vahanian**

Sous la direction de :

Tigran Galstian, directeur de recherche

## Résumé

Le sujet d'étude de cette thèse porte sur la recherche et le développement d'une couche antireflet (ARC) qu'il serait possible de déposer sur des surfaces à structure particulière (non plane). Plus spécifiquement, il s'agit de surfaces d'éléments optiques utilisés dans des systèmes de concentrateurs photovoltaïques (CPV). Ce projet de recherche a été initié par la compagnie Opsun Technologies Inc. suite à un constat de phénomène de réflexion introduite à l'ajout d'éléments optiques hautement focalisant dans leur système de CPV (que l'on va appeler HCPV par la suite). En effet, pour concentrer le rayonnement solaire sur une cellule photovoltaïque (PV), il est nécessaire d'ajouter une lentille focalisant le rayonnement (lentille de Fresnel). De plus, afin de se garantir une réception de tout le rayonnement nécessaire à la cellule PV, une composante de type guide d'onde est ajoutée. A la fois pour l'homogénéisation du rayonnement incident sur la cellule, mais surtout (dans le cas d'Opsun) pour avoir un angle d'acceptance (du rayonnement focalisé) plus large ( $\pm 3.2^\circ$  au lieu des  $\pm 0,5^\circ$  à  $\pm 1^\circ$  usuels). Ainsi, le phénomène de réflexion qui se produit à la surface de cet élément optique, lui enlève toute propriété pour laquelle il a été prévu. Le but du projet consiste alors en l'élimination de ces réflexions en utilisant une méthode de production et de déposition d'ARC, qui soit industrialisable.

Dans un premier temps, différents moyens de production et de déposition d'ARC déjà existant ont été investigués. Toujours gardant en tête qu'ils doivent pouvoir être appliqués sur des surfaces particulières tout en restant industrialisables par la suite. Nos études nous ont montrées que ces méthodes classiques ne remplissent pas la condition exigée. Il a alors été décidé de rechercher des moyens de production d'ARC basées sur l'utilisation de nanostructures (NS) ou encore des couches à base de nanoparticules (NP).

Dans un deuxième temps, une ARC composée de NS (fournit par l'institut Fraunhofer) a été étudiée en condition de laboratoire afin de connaître ses propriétés optiques (transmission, réflexion, diffusion). Ceci fait, la NS a été introduite dans le système HCPV et des mesures de rendement électrique ont alors été réalisées en temps réel. La NS a bien démontré une diminution de la réflexion sur l'ensemble de la longueur d'onde que nous visons (380-1500nm) qui a augmenté de 91,6% (sans AR) à 98,7%<sup>1</sup>, ce qui s'est également traduit en une augmentation du rendement du système HCPV qui étaient de 5%. La NS reste néanmoins encore une méthode de laboratoire et demande beaucoup de conditions particulières afin d'être produite sur les surfaces que nous avons, augmentant considérablement son coût de production (voir en Annexe 8.1).

Il a alors été décidé d'investiguer des ARC à base de NP, qui démontrent une meilleure satisfaction des exigences mentionnées précédemment. Ainsi, une troisième étape a consisté en la production et l'utilisation de NP de silice afin de produire des couches AR. En effet, une méthode bien connue de production de particules de silice a été utilisée pour l'obtention des NP, qu'est la méthode sol-gel. Par

---

<sup>1</sup> Comparaison faite pour une transmission moyenne comprise entre 500 et 600nm.

la suite, la suspension de NP produite a été déposée sur des surfaces de verre<sup>2</sup> et de PMMA en utilisant une méthode de revêtement par immersion (angl. : dip coating (DC)) et leurs propriétés optiques ont été étudiées. Dans le cas présent, nous avons constaté que selon l'épaisseur d'ARC, nous avons une réflexion qui a été diminuée sur l'ensemble de la bande de longueur d'onde observé (380-1500nm). Il est à noter que, bien que l'on ait une certaine diminution sur la bande mentionnée, l'on observe une diminution maximale de la réflexion plus remarquable sur une bande de longueur d'onde spécifique. De plus, si l'on augmente l'épaisseur de l'ARC, il y a un décalage de cette diminution maximale vers les grandes longueurs d'onde. Si nous comparons les bandes de longueurs d'onde où la diminution est maximale (principalement dans le visible, entre 400nm et 800nm), nous pouvons constater que celle-ci augmente de 92,1% (sans AR) jusqu'à 99,2% suivant les épaisseurs d'ARC. Ces couches AR ont ensuite été ajoutés dans le système HCPV. Il a été observé que le rendement des HCPV ne suit pas une augmentation graduelle suivant l'augmentation de l'épaisseur de l'ARC, contrairement à ce qui été attendu. En effet, il atteint un maximum pour une épaisseur particulière (dans ce cas-ci environ 130nm (ARC4 dans Chapitre 3)) avant de diminuer à nouveau. La valeur du rendement maximal mesuré est comparable à ce qui était obtenu précédemment en utilisant les ARC à base de NS (5%). La variation des valeurs de rendement en fonction de l'épaisseur est due aux propriétés des cellules PV (multijonctions (MJ)) qui sont utilisées dans les HCPV (voir Chapitre 3 pour l'explication). Ainsi, dépendamment de l'ARC que nous pouvons produire et de la cellule MJ choisie, il sera possible d'optimiser le rendement des systèmes HCPV, selon leurs conditions d'utilisations.

Pour finaliser ce projet, des tests environnementaux (accélérés) ont également été réalisés sur les ARC dans le but de connaître leur résistance mécanique, environnementale (température) ainsi qu'aux rayonnements UV, pour la même période de garantie du HCPV. Les résultats obtenus démontraient une diminution de l'efficacité de l'ARC de l'ordre de 3% en fin de test environnemental et une diminution de 1,5% pour les tests UV sur les petites longueurs d'onde (<500nm). Ce qui reste bien inférieur aux pertes de rendement de systèmes CPV prévus par les tests standards, qui est de 20% en 25ans.

---

<sup>2</sup> Lame de microscope simple de type soda lime.

## Abstract

The subject of this thesis is to focus on the research and development of an antireflective coating (ARC) to coat surfaces with specific structuration (not plane). The surfaces in question are those of optical components used in high concentrating photovoltaic (HCPV) systems. This project has been initiated by Opsun Technologies Inc. after they were experiencing reflection phenomena when the concentrating optical components were added in the system. Indeed, to concentrate light on a photovoltaic (PV) cell, it is essential to use a lens (Fresnel lens). Furthermore, to ensure reception of all the incident wavelengths, a second optical component is added in the HCPV system. It can be assimilated to a waveguide, which is aimed to homogenize the rays. More importantly, it has the property to increase the angular aperture of the received light ( $\pm 3.2^\circ$  instead of the usual  $\pm 0.5^\circ$  à  $\pm 1^\circ$ ). Thus, adding this second optical component, added a reflection phenomenon due to the extra interface, preventing the component to be used for its initial property. The aim of this project is thus to produce an ARC and coat these surfaces with a specific method, the whole processes must be industrializable at the same time.

Hence, a first step was aimed to investigate different existing ARC production and coating methods that can correspond to our required properties. Classical ARC production methods have quickly been considered as non-eligible, therefore new methods have been explored such as nanostructured (NS) ARC or coatings based on nanoparticles (NP).

In a second part of the work, a NS (kindly provided by the Fraunhofer institute), was studied in laboratory conditions, to know its optical properties (transmission, reflection, scattering). Afterwards, it was introduced in the HCPV system to get real-time studies of the electrical performance. The NS did show an increase in the optical transmission, on the whole wavelength ranges we are interested in (350-1500nm), which increased from 91,6% (without AR) up to 98,7%<sup>3</sup>, which resulted in a direct increase of the electrical performance of the HCPV that was about 5%. Anyways, the NS is still a method developed and used on a laboratory level and requires a lot of specific production conditions, increasing its final cost (see Appendix 8.1). Thus, it was decided that coatings based on NP needed also to be investigated.

A third step of this work was then to produce ARC based on silica NP using a well-known production method, which is the sol-gel process. The obtained NP were then deposited by a homemade dip coating (DC) method on glass<sup>4</sup> and PMMA slides and their optical properties were studied (on a wavelength band varying from 380 to 1500nm). In this case, we also noticed an increase in the transmission, which was totally dependent on the ARC thicknesses. Indeed, a shift of the maximum transmission towards higher wavelengths was observed when the ARC thickness increased. It is important to mention that, even though a certain transmission increase on the considered wavelengths

---

<sup>3</sup> The comparison is made for an average transmission between 500nm and 600nm.

<sup>4</sup> Simple soda lime microscope slides.

was obtained, a maximum increase on a specific wavelength (in the visible wavelengths, from 400nm to 800nm) band was observed for each ARC (or thickness). Those maximum transmissions of the different ARC, when compared, showed an increase from 92,1% (without AR) up to 99,2% depending on the ARC thickness. When the ARC were added in the HCPV system, the response of the electrical performance did not increase gradually, depending of the increase of the coating thickness, which was our expectation. Instead, it reached a maximum for a specific thickness (around 130nm (ARC4 in Chapitre 3)), before it decreased when higher thicknesses were used. The maximum electrical output value obtained has been found to be comparable to the results obtained using the NS (5%). This phenomenon can be explained by the specific properties of the PV cells (multijunction (MJ), see Chapitre 3 for the explanation). Thus, for a specific PV cell a specific ARC can be produced to optimize the electrical yield of the HCPV system, depending on the conditions they are used in.

An ultimate step consisted in the environmental testing (accelerated tests) of our obtained ARC, to have information about their resistance in terms of mechanical deterioration, temperature and UV variation, for the same lifetime warranty of CPV systems. The results obtained showed a decrease of the ARC efficiency that was about 3% at the end of the temperature tests and a 1,5% variation of the transmission was observed after the UV tests for small wavelengths (<500nm). This is relatively low compared to the warranty of CPV system efficiencies that are expected to decrease about 20% in 25 year lifetime.

## Table des Matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Table des Matières .....	vii
Liste des Figures .....	xiii
Liste des Tableaux.....	xviii
Liste des Abréviations .....	xix
Remerciements.....	xxi
Avant-Propos.....	xxiii
<b>CHAPITRE 1.....</b>	<b>1</b>
Introduction Générale .....	1
1.1. Le projet de recherche .....	1
1.1.1. Pourquoi le photovoltaïque ? .....	1
1.1.2. Le projet de doctorat.....	4
1.1.2.1. La problématique du sujet d'étude.....	5
1.1.2.2. Objectif du projet .....	6
1.1.3. Définition du sujet d'étude et proposition d'avenues d'exploitation .....	7
1.2. Le domaine des systèmes photovoltaïques .....	8
1.2.1. Rayons Solaires et Atmosphère Terrestre.....	8
1.2.2. Energie solaire et les systèmes photovoltaïques .....	11
1.2.2.1. Les systèmes photovoltaïques .....	12
1.2.2.1.1. Les cellules à base de silicium .....	16
1.2.2.1.2. Cellules multijonctions.....	17
1.2.2.2. Modules photovoltaïques classiques.....	18

1.2.2.3.	Concentrateurs photovoltaïques.....	19
1.3.	Les antireflets.....	21
1.3.1.	Le phénomène de réflexion.....	21
1.3.2.	Les couches antireflets.....	22
1.3.2.1.	Les couches minces.....	22
1.3.2.2.	Principe des antireflets.....	23
1.3.3.	Les antireflets classiques.....	24
1.3.4.	Antireflets nanostructurés.....	26
1.3.5.	Les antireflets à base de nanoparticules.....	27
1.3.6.	Méthodes de production des couches antireflets.....	29
1.3.6.1.	Couches classiques.....	30
1.3.6.1.1.	Dépôt par voie physique.....	30
1.3.6.1.2.	Dépôt par voie chimique.....	31
1.3.6.2.	Les couches nanostructurées.....	32
1.3.6.3.	Les couches à base de nanoparticules.....	33
1.4.	Nanoparticules de silice.....	34
1.4.1.	La Silice.....	34
1.4.2.	Les Colloïdes.....	35
1.4.2.1.	Procédé sol-gel.....	36
1.4.2.2.	Production de nanoparticules de silice.....	37
<b>CHAPITRE 2.....</b>		<b>40</b>
<b>Etude de Cas : Antireflets Nanostructurés de l'Institut Fraunhofer.....</b>		<b>40</b>
2.1.	Procédé general de gravure par plasma.....	40
2.2.	Antireflet nanostructurée par gravure plasma.....	41
2.3.	Analyses de la nanostructure antireflet.....	42
2.3.1.	Topographie de la nanostructure.....	42

2.3.2.	Mesures optiques .....	44
2.4.	Résultats de mesures dans le système HCPV .....	45
2.5.	Conclusion .....	46
<b>CHAPITRE 3 .....</b>		<b>48</b>
<b>Enhancement of the Electrical Response in High Concentrating Photovoltaic Systems by Antireflective Coatings Based on Silica Nanoparticles.....</b>		<b>49</b>
Abstract.....		49
3.1.	Introduction .....	49
3.2.	Antireflective Coating Preparation and Deposition .....	50
3.2.1.	Silica as an antireflective coating material.....	50
3.2.2.	Antireflective coating fabrication process.....	51
3.2.3.	Nanoparticles suspension and coating topography and inner structure measurements	52
3.2.4.	Optical measurements .....	54
3.3.	Experimental Results of HCPV with AR Coated Glass .....	56
3.3.1.	The HCPV system and AR coated substrate mounting.....	56
3.3.2.	Measurement protocol.....	56
3.3.3.	Electrical response of the HCPV with AR coated substrates introduced in the system	57
3.3.4.	Electrical response of AR coated HCPV components .....	59
3.5.	Theory .....	60
3.5.1.	Antireflective coating principle.....	60
3.5.2.	Spectral aspects.....	63
3.6.	Discussion .....	64
3.7.	Summary and Conclusion .....	66
Acknowledgment.....		66
<b>CHAPITRE 4 .....</b>		<b>68</b>

<b>12% Power boost Of 940 Suns HCPV Module by Incorporating Anti-Reflection Coated Secondary Optical Element .....</b>	<b>69</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>69</b>
<b>4.1. Introduction .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2. HCPV Structure and Related Optical Losses .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3. Experimental Realizations and Results .....</b>	<b>71</b>
<b>4.4. Summary and Conclusion .....</b>	<b>73</b>
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>74</b>
<b>CHAPITRE 5 .....</b>	<b>75</b>
<b>Dépôt de Couches Antireflets à Base de Nanoparticules sur Différents Eléments Optiques .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1. Dépôt sur différents types de substrats .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1.1. Dépôt sur des substrats de PMMA .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1.1.1. Méthode de dépôt et analyses .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1.1.2. Dépendance angulaire et diffusivité de la couche.....</b>	<b>77</b>
<b>5.1.2. Lentille de Fresnel : le POE (Primary Optical Element).....</b>	<b>78</b>
<b>5.1.3. L'élément optique secondaire (SOE) .....</b>	<b>85</b>
<b>5.1.3.1. Défi de dépôt .....</b>	<b>85</b>
<b>5.1.3.2. Dépôt du guide d'onde et analyses .....</b>	<b>86</b>
<b>5.2. Conclusion .....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE 6 .....</b>	<b>88</b>
<b>Tests de Vieillessement des Couches Antireflets .....</b>	<b>88</b>
<b>6.1. Tests de températures .....</b>	<b>88</b>
<b>6.1.1. Choix et description de la méthode.....</b>	<b>88</b>
<b>6.1.2. Résultats des tests .....</b>	<b>90</b>
<b>6.1.2.1. Les substrats de verre .....</b>	<b>90</b>
<b>6.1.2.2. Test sur les substrats de PMMA .....</b>	<b>93</b>

6.2.	Test de résistance aux rayons UV .....	96
6.2.1.	Choix de paramètres et description de méthode de test .....	96
6.2.2.	Résultats des tests .....	97
6.3.	Tests mécaniques : Test crayon .....	98
6.4.	Conclusion .....	99
<b>CHAPITRE 7 .....</b>		<b>101</b>
Conclusion Générale .....		101
<b>CHAPITRE 8 .....</b>		<b>104</b>
Annexe .....		104
Support technique et informations supplémentaires de chapitres .....		104
8.1.	Coût des couches antireflets .....	104
8.2.	Idée initiale du projet de recherche .....	105
8.3.	Production de NPs type hollow (HNP) et mesoporeuses (MPNP) .....	105
8.3.1.	Protocole de préparation des HNP .....	105
8.3.2.	Analyse des HNP obtenues .....	106
8.3.3.	Protocole de préparation des MPNP .....	108
8.3.4.	Analyse des MPNP obtenues.....	110
8.4.	Tentatives de dépôts .....	111
Paramètres importants.....		112
8.5.	Méthodes d'analyses diverses .....	117
8.5.1.	Microscopie à rayonnement électronique .....	117
8.5.2.	Analyse d'objets nanométriques .....	117
8.5.2.1.	Microscope électronique à balayage et à transmission .....	117
8.5.2.2.	Microscope à force atomique.....	120
8.5.2.3.	Diffusion dynamique de la lumière .....	123

<b>8.5.2.4. Détection et interprétation des résultats.....</b>	<b>125</b>
<b>8.5.3. Analyse optique.....</b>	<b>125</b>
<b>Sphère d'intégration.....</b>	<b>126</b>
<b>8.6. Spectres divers des couches antireflets non présentées dans les articles .....</b>	<b>127</b>
<b>8.7. Autre test : chimique sur un substrat de verre .....</b>	<b>133</b>
<b>8.8. Tableaux de spectres utilisés dans la thèse .....</b>	<b>135</b>
<b>Référence.....</b>	<b>140</b>

## Liste des Figures

Figure 1-1 : Evolution du domaine des PV au cours des années.....	1
Figure 1-2 : Schéma regroupant les différentes sources d'énergies existantes (2013) et la place du solaire parmi celles-ci (rectangle rouge) [1].....	2
Figure 1-3 : Graphique représentant les coûts moyens des différentes sources d'énergies (cas : Etats Unis) (LCOE).....	2
Figure 1-4 : Schéma de HCPV réfléchif (a) et réfractif (b). Le cas (b) montre également le type de SOE qu'il a été ajouté chez Opsun. ....	3
Figure 1-5 : Schéma du système HCPV de la compagnie. Il représente (de haut en bas) une lentille de Fresnel qui focalise les rayonnements sur un guide d'onde (le SOE) qui est collé (par une colle à indice de réfraction égalant celui du SOE) sur un système contenant la cellule PV 3MJ. ....	5
Figure 1-6 : Schéma des pertes par réflexion subie par le système HCPV. ....	6
Figure 1-7: Spectre solaire hors de l'atmosphère terrestre (zone jaune) et celui atteignant le sol terrestre au niveau de la mer (zones rouges). ....	9
Figure 1-8 : Schéma décrivant la masse d'air que le rayonnement solaire traverse en un temps t avant d'atteindre le sol terrestre. ....	10
Figure 1-9 : Exemple de courbe de caractéristique I-V.....	13
Figure 1-10 : Exemple de courbe de puissance de cellule PV obtenue en fonction de la tension.....	14
Figure 1-11: Schéma de la caractéristique I-V. ....	15
Figure 1-12 : Différents types de cellules PV et leur évolution temporelle prévue (NREL [20])......	16
Figure 1-13 : Schéma de la réponse d'une cellule MJ (3MJ) suivant le rayonnement (DNI) qu'elle reçoit.....	17
Figure 1-14 : Représentation d'un module PV classique. ....	18
Figure 1-15 : Schéma représentant les éléments optiques collecteurs et récepteurs [24]......	21
Figure 1-16 : Schéma d'interférences destructives (cas 1) et constructives (cas 2). ....	23
Figure 1-17 : Schéma de principe d'interférences destructives produites par une couche AR. ....	24
Figure 1-18 : Spectre de réflexion des trois méthodes de production de couches AR de base. (A) représente le cas de la monocouche, (V1/V2) représentent la multicouche à 2 couches et (B) représente la multicouche à 3 couches (AR à large bande) [29]......	25
Figure 1-19 : Schéma d'une couche ARC à nanostructuration régulière. ....	27
Figure 1-20 : Schéma d'ARC à base de nanoparticules sphériques solides. ....	28
Figure 1-21 : Schéma représentant le fonctionnement de dépôt par PVD (cas évaporation par chauffage)......	30
Figure 1-22 : Schéma représentant le fonctionnement de dépôt par CVD. ....	31
Figure 1-23 : Schéma de procédé de production de NS par gravure. ....	32
Figure 1-24 : Mécanisme d'auto-organisation de particules à la surface d'un substrat étant retiré par DC d'une suspension de particules. (Image copiée de [49], Copyright 2007). ....	33
Figure 1-25 : Schéma de molécule tétraédrique de silice (SiO <sub>2</sub> ). Au centre se trouve l'atome de silicium (Si) entouré par des atomes d'oxygène (O) aux sommets des tétraèdres, ceux-ci partagés avec d'autres atomes de silicium voisin contenu dans le réseau (et ainsi de suite). ....	35
Figure 1-26: Schéma de procédé (sol-gel (voir paragraphe suivant)) permettant l'obtention de produits à base de silice [51]. ....	36
Figure 1-27: Schéma des approches de productions de différents types de NP de silice [56]. ....	38
Figure 2-1: Schéma illustrant la gravure « directionnelle » par plasma d'une surface [59]......	40
Figure 2-2: Graphe SEM d'une surface d'œil de papillon de nuit. ....	41

Figure 2-3: Substrat circulaire de PMMA avec une nanostructure antireflet. Le côté gauche du substrat est déposé par la nanostructuration, le côté de droite est le PMMA sans antireflet. ....	42
Figure 2-4: Graphe AFM 3D de la nanostructure obtenue sur un substrat de PMMA par l'institut. ....	43
Figure 2-5: Graphe SEM à magnitude de x10 000 (à gauche) et x40 000 (à droite) de la nanostructuration sur le substrat de PMMA. La structure a été légèrement endommagée par les électrons du SEM, d'où les irrégularités visibles sur les images.....	43
Figure 2-6: Transmittance du substrat de PMMA (en noir) et du PMMA déposé par la nanostructuration (en rouge) (erreurs sur la mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-5 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	44
Figure 2-7: Mesure de la diffusion en transmission du PMMA sans antireflet (noir) et avec nanostructuration (rouge) à différentes ouvertures angulaires (erreurs sur la mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-6 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	45
Figure 2-8 : Courbes de Puissance-Tension du HCPV (1) avec le PMMA nanostructuré, (2) le système HCPV seul et (3) le HCPV avec le substrat de référence (PMMA sans dépôt AR).....	46
Figure 3-1: Schematic of a HCPV setup composed of (from the top to the bottom) a POE focusing the beam on a system composed of a SOE + MJ cell. The Fresnel reflection losses experienced by the HCPV setup are also represented (R). ....	50
Figure 3-2: (a) The SEM graph of a silica ARC on a glass substrate was measured without a tilt angle. (b) Represents the surface profile of the coating, obtained by AFM imaging. The AFM surface profile indicates a height variation of about 15nm.....	53
Figure 3-3: TEM graphs of (a) ARC2 and (b) ARC4, showing the growth in thickness and the inner structure of our coatings. The right grey zone on the graphs is the acrylic embedding the substrate with the coating; the left grey zone is a part of our substrate. ....	53
Figure 3-4: Theoretical transmission spectrum simulation of AR coated soda lime glasses for various immersion numbers. ....	54
Figure 3-5: Transmission spectra of silica coated glasses (measurement errors $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-7 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	55
Figure 3-6: Schematic of a HCPV setup composed of (from the top to the bottom) a POE focusing the beam on a test AR coated glass fixed to a system of ORP containing SOE, MJ cell, PCB and heat spreader. ....	56
Figure 3-7: Graph of the experimental relative $I_{sc}$ current increase (normalized) depending on the ARC number of immersion (triangles). ....	58
Figure 3-8: I-V curve of an ARC coated glass slide placed in Opsun's HCPV system. The blue curve represents the system without any ARC and the red curve represents the same system with the ARC5 glued on the SOE input surface. ....	60
Figure 3-9: Schematic of the optical response of a substrate coated with an ARC. $I_1$ and $I_2$ are intensities of beams reflected from surfaces air-ARC (1) and ARC-substrate (2) with an angle of $\theta_{out}$ . ....	62
Figure 3-10: Spectra of sun radiation (AM 1.5d) along with spectral responses of a typical commercial MJ cells. ....	63
Figure 3-11: Theoretically simulated points of relative $I_{sc}$ increase of HCPV generated by glass plates having ARC of different number of immersions.....	65
Figure 4-1 : Power-Voltage curves of the HCPV (a) without and with uncoated Opsun's SOE and (b) AR coated Opsun's SOE integrated on a receiver plate with MJ solar cells.....	73
Figure 5-1 : Spectre en transmission des échantillons de PMMA (surface plane) déposés par des ARC (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-10 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	76

Figure 5-2 : Graphe AFM de la section d'un substrat de PMMA déposé par ARC, dans le cas présent il s'agit d'ARC1.....	76
Figure 5-3 : Transmission moyenne (sur 500-600nm) des couches ARC1 à ARC5, démontrant les propriétés diffusantes des couches AR (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-11 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	77
Figure 5-4 : Spectre en transmission des couches ARC1 a ARC5 mesurés à des angles d'incidence de $0^\circ$ , $10^\circ$ et $20^\circ$ (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-12 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.....	78
Figure 5-5 : Image démontrant la face dentée de la lentille de Fresnel obtenu d'Opsun. ....	79
Figure 5-6 : Photographies de la FL déposée par DC, montrant qualité de l'ARC sur le côté dentelé (à gauche) et sur le côté plan (à droite). Cas de dépôt : $v10$ .....	80
Figure 5-7 : Spectre en transmission de la FL déposée par DC avec l'ARC sur ces deux surfaces (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-13 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.....	81
Figure 5-8 : Spectre en transmission de la FL déposée par DC avec de l'ARC déposée seulement sur la surface dentelée (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-14 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.....	81
Figure 5-9 : Schéma du système de dépôt à rotation. Il est composé d'un moteur alimenté par un courant continu, avec la tension réglable. ....	82
Figure 5-10 : Photographies de la FL déposée par système de rotation. Elle représente l'ARC déposé qu'il est possible de distinguer sur le côté denté (à gauche) et le côté plan (à droite). Cas de dépôt : $4V$ . ....	83
Figure 5-11 : Spectre en transmission de la FL déposée par système de rotation avec de l'ARC sur ces deux surfaces (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-15 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.....	84
Figure 5-12 : Spectre en transmission de la FL déposée par système de rotation avec de l'ARC déposé seulement sur la surface dentelée (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-16 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	84
Figure 5-13 : Photographie d'une des SOE de chez Opsun, qui doit voir sa surface, indiquée par la flèche « concentrated sunlight focussed here ». ....	85
Figure 5-14 : Spectre en transmission de SOE déposé par différentes épaisseurs d'ARC (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-17 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	86
Figure 6-1 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC4, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-18 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	90
Figure 6-2 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC5, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-19 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	91
Figure 6-3 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission de substrats déposé par ARC4 et ARC5, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ).....	91
Figure 6-4 : Photographies des substrats déposés par ARC4 et ARC5 avant les cycles thermiques (à gauche) et après 500 cycles (à droite). Les crois représentent les positions où les mesures optiques ont été réalisées.....	92
Figure 6-5 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de PMMA déposé par ARC4, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-20 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	93

Figure 6-6 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de PMMA déposé par ARC5, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-21 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	94
Figure 6-7 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission moyenne de 500-600nm des substrats déposés par ARC4 et ARC5, assujettit à un traitement de test thermiquement (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ).....	95
Figure 6-8 : Photographies des substrats déposés sur PMMA par ARC4 et ARC5 avant les cycles thermiques (à gauche) et après 500 cycles (à droite). Les croix représentent les positions où les mesures optiques ont été réalisées. ....	95
Figure 6-9 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC5, assujettit à un traitement de test UV (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-22 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes. ....	97
Figure 6-10 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission (400-500nm, 500-600nm et 600-700nm) de substrats de verre déposé par ARC5, assujettit à un traitement de test UV (erreurs de mesure $\pm 0.5\%$ ).....	98
Figure 6-11 : Photographie de substrat déposé par de l'ARC, sur lequel un test de dureté mécanique de la couche au crayon HB [4]. ....	99
Figure 8-1 : Schéma de production des HNP par la méthode utilisé dans la littérature de référence (Y.Du et al.).....	106
Figure 8-2 : Graphe TEM des HNP obtenues par une variation de la méthode Stöber à une magnitude de x100k (l'échelle est à 200nm).....	107
Figure 8-3 : Distribution en intensité de la taille des HNP.....	107
Figure 8-4 : Image TEM de l'article de référence à partir de laquelle notre production de HNP a été réalisée [41]. ....	108
Figure 8-5 : Image TEM haute résolution d'une MPNP de silice, copie de référence [110]. ....	109
Figure 8-6 : Distribution en intensité de la taille des MPNP.....	110
Figure 8-7 : Image TEM des MPNP obtenues (l'échelle est à 200nm).....	110
Figure 8-8 : Graphe SEM d'un dépôt par DC des MPNP déposées après un dépôt de couche d'électrolyte (l'échelle est à 10 $\mu$ m) avec les conditions de l'article de référence [41], c'est-à-dire des nanoparticules creuses produites avec les mêmes paramètres at un dépôt par DC réalisé en utilisant un électrolyte à charge positive. ....	112
Figure 8-9 : Graphe AFM de surface déposée par NP sans dépôt initial d'électrolytes.....	114
Figure 8-10 : Graphes SEM de dépôts de MPNP déposées à différentes vitesses de retrait (l'échelle est à 100 $\mu$ m). ....	114
Figure 8-11 : Graphes AFM de dépôt par DC de MPNP à différentes concentrations (a) 0.08wt%, (b) 0.10wt% et (c) 0.23wt%. ....	115
Figure 8-12 : Spectre en transmission d'échantillons déposés par méthode LbL de bicouches de HNP et d'électrolytes. Les spectres représentent 3 (ligne bleue), 5 (ligne verte) et 7 (ligne violette) bicouches. Un verre de référence a également été mesuré (ligne rouge). ....	115
Figure 8-13 : Spectre en transmission d'échantillons déposés par méthode LbL de bicouches de MPNP et d'électrolytes. Les spectres représentent 3 (ligne bleue), 5 (ligne verte) et 7 (ligne violette) bicouches. Un verre de référence a également été mesuré (ligne rouge). ....	116
Figure 8-14 : Spectre de transmission de l'article de référence [41]. ....	116
Figure 8-15: Schéma de rayonnements réémis suite à l'incidence d'un rayonnement électronique sur un matériau.....	118
Figure 8-16: Schéma des épaisseurs desquelles proviennent les différents électrons réémis par l'échantillon.....	119
Figure 8-17: Schéma de fonctionnement d'un SEM. ....	119

Figure 8-18: Graphe SEM d'une pointe d'AFM (la pointe a un rayon de l'ordre de 25nm). .....	121
Figure 8-19: Schéma des trois modes de fonctionnement de l'AFM. ....	122
Figure 8-20: Schéma de fonctionnement de la pointe de l'AFM. ....	123
Figure 8-21: Schéma démontrant les angles de diffusion d'un rayonnement incident sur des NP de taille différente. ....	124
Figure 8-22: Schéma de fonctionnement de la DLS. ....	124
Figure 8-23: Schéma de sphère d'intégration utilisé pour des mesures de diffusion. ....	126
Figure 8-24 : Spectre de transmission de ARC4 sur 4 positions différentes (voir Figure 6-4 pour les positions) (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	127
Figure 8-25 : Spectre de transmission de ARC5 sur 4 positions différentes (voir Figure 6-4 pour les positions) (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	128
Figure 8-26 : Spectre de transmission de 3 différents substrats déposés avec ARC4 en utilisant 3 différentes suspensions de NP (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	128
Figure 8-27 : Spectre de transmission de 3 différents substrats déposés avec ARC5 en utilisant 3 différentes suspensions de NP (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	129
Figure 8-28 : Spectre de diffusion (mesure de transmission moyenne sur 500-600nm) des couches ARC déposés sur le verre (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	129
Figure 8-29 : Transmission des différentes ARC à angle d'incidence de $0^\circ$ , $10^\circ$ et $20^\circ$ (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	130
Figure 8-30 : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC4 (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	130
Figure 8-31 : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC5 (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	131
Figure 8-32 : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC4 de PMMA (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	131
Figure 8-33 : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC5 de PMMA (erreur de mesure $\pm 0.5\%$ ). ....	132
Figure 8-34 : Image AFM de substrats de verre (a), substrats déposés par des NP (b), nettoyé avec de l'eau (c), de l'éthanol pure (d), de l'eau à pH $\sim 12$ (e), de l'ammoniac pure (f) et du KOH à 2M (g). 134	

## Liste des Tableaux

Tableau 2-1 : Tableau regroupant les résultats de courbe de caractéristique I-V obtenus pour le PMMA avec et sans NS. Notons que la mesure de référence du système HCPV (avec POE+SOE) est appelée ici HCPV Initial.....	46
Tableau 4-1 : Performances of HCPV with AR coated and uncoated glass.....	72
Tableau 4-2 : Performances of HCPV without SOE, with SOE non- AR coated and SOE with an ARC. ....	73
Tableau 5-1 : Noms des vitesses de dépôt utilisées et ce qu'ils représentent en termes de vitesse de retrait (en mm/s).....	79
Tableau 5-2 : Tension appliquée et vitesse de rotation de la FL obtenue et utilisée pour les dépôts. ...	82
Tableau 6-1 : Nombres de cycle réalisés sur des substrats de verre déposés par ARC4 et ARC5. ....	89
Tableau 6-2 : Nombres de cycle réalisés sur des substrats de PMMA déposés par ARC1 à ARC5. ....	89
Tableau 6-3 : Temps d'exposition du substrat au rayonnement UV et la puissance en kWh/m <sup>2</sup> que ceci représente. ....	96
Tableau 8-1 : Calcul approximatif du prix de revient des couches antireflets au cm <sup>2</sup> . ....	104
Tableau 8-2 : Autres couts relatifs à la production des ARC. ....	104
Tableau 8-3 : Paramètres de dépôts qui ont été considérés et variés durant les expériences. ....	113
Tableau 8-5 : Valeurs de la Figure 2-6.....	135
Tableau 8-6 : Valeurs de la Figure 2-7.....	135
Tableau 8-7 : Valeurs de la Figure 3-5.....	136
Tableau 8-8 : Valeurs de la Figure 8-28.....	136
Tableau 8-9 : Valeurs de la Figure 8-29.....	136
Tableau 8-10 : Valeurs de la Figure 5-1.....	137
Tableau 8-11 : Valeurs de la Figure 5-3.....	137
Tableau 8-12 : Valeurs des Figure 5-4.....	137
Tableau 8-13 : Valeurs de la Figure 5-8.....	137
Tableau 8-14 : Valeurs de la Figure 5-9.....	138
Tableau 8-15 : Valeurs de la Figure 5-11.....	138
Tableau 8-16 : Valeurs de la Figure 5-12.....	138
Tableau 8-17 : Valeurs de la Figure 5-14.....	138
Tableau 8-18 : Valeurs de la Figure 6-1.....	138
Tableau 8-19 : Valeurs de la Figure 6-2.....	139
Tableau 8-20 : Valeurs de la Figure 6-5.....	139
Tableau 8-21 : Valeurs de la Figure 6-6.....	139
Tableau 8-22 : Valeurs de la Figure 6-9.....	139

## Liste des Abréviations

- AM : Masse d'air (angl. : Air Mass)
- AR : Antireflet
- ARC : Couche antireflet (angl. : Antireflective Coating)
- CM : Couche Mince
- CPV : Concentrateur Photovoltaïque
- CVD : Chemical Vapor Deposition
- DC : Dip Coating
- DNI : Incidence Normale Directe (angl. : Direct Normal Incidence)
- FF : Facteur de Forme (angl. : Field Factor)
- FL : Lentille de Fresnel (angl. : Fresnel Lens)
- HCPV : Système Photovoltaïque à Haute Concentration (angl. : High Concentrating Photovoltaics)
- HNP : Hollow Nanoparticles
- LbL : Layer-by-Layer
- LCOE : Levelized Cost of Energy Range
- MJ : Multijonction
- MPNP : Mesoporous Nanoparticles
- NP : Nanoparticule(s)
- NS : Nanostructure(s)
- OC : Open-Circuit
- PCB : Printed Circuit Board
- PDI : Indice de Polydispersité
- POE : Élément Optique Primaire (angl. : Primary Optical Element)
- PV : Photovoltaïque
- PVD : Physical Vapor Deposition
- SC : Short-Circuit
- sc: semi-conducteur
- SOE : Élément Optique Secondaire (angl. : Secondary Optical Element)
- SQL : Shockley Queisser Limitation
- SP : Spin Coating
- TEOS : Tetraethyl Orthosilicate

*A ma Famille,*

*Merci de votre amour et soutien inconditionnel...*

## Remerciements

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes que j'ai rencontrées en arrivant à Québec il y a trois ans de cela et celles rencontrées par la suite tout le long de ma thèse, qui ont été d'un grand support pour moi. Tout projet impliquant de la recherche est souvent ponctué de moments de haut et de bas, vos anecdotes à propos de vos projets de recherches et les péripéties y rencontrées m'ont permis de relativiser mes propres recherches, qui avait commencé, disons-le, par quelques fourvoiements...

J'aimerais adresser des remerciements particuliers à mon superviseur, le professeur Tigran Galstian, qui m'a donné la possibilité de réaliser mon doctorat dans ses laboratoires au sein du Centre d'Optiques, Photoniques et Laser (COPL) à l'Université Laval. Il m'a donné la chance de réaliser un projet de recherche qui correspondait en tout point de vue à plusieurs domaines de recherche, qui m'intéressent particulièrement. Ses conseils, ses commentaires et soutiens tout au long du projet doctoral ont été d'une grande aide afin de parfaire celui-ci avec une finalisation des plus positives. Il fait partie, par son enthousiasme envers la physique, des professeurs qui ont influé fortement dans ma motivation et de la confirmation du choix que j'ai fait de faire partie de ce domaine, qu'est la recherche.

Je remercie également Artashes Yavrian, qui a cru jusqu'au bout en ce projet. Il a toujours été disponible, m'aidant par ses connaissances et compétences très importantes en matière de systèmes photovoltaïques et optique. Ce premier a vraiment beaucoup de petites finesses à connaître afin de pouvoir travailler de façon optimale avec ces systèmes. Les discussions scientifiques, celles sur le projet de recherche, ainsi que les périodes de mesures des couches antireflets dans le système réel, ont toujours été très instructives et captivantes. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Raymond Gilbert, qui m'a toujours beaucoup étonné par son enthousiasme et sa curiosité envers la physique et plus particulièrement face à ce projet. Je me rappelle d'une phrase reçue dans l'un de ses courriels concernant des résultats que j'avais obtenus, s'avérant par la suite non pertinents, où il demandait si, je cite, « nous pouvons ouvrir le champagne ». Ceci a été une motivation supplémentaire pour moi, non pas pour ouvrir le champagne..., mais pour que la prochaine fois qu'il poserait cette question, ce serait parce que les résultats sont exactement ce que nous recherchions. Ce qui, nous pouvons le dire à présent, a bien été le cas.

Le professeur Freddy Kleitz et surtout son ancien doctorant Nima Massoumifard ont également été d'un grand secours pour moi au début du projet, car ils m'ont donné accès à leur laboratoire de chimie ainsi que leurs connaissances plus pointues sur les nanoparticules de silice. Pour tout ceci, je les en remercie.

Je remercie le personnel du COPL, plus particulièrement Patrick LaRochelle, qui a toujours été d'un grand secours durant ce projet dès que je rencontrais des difficultés techniques et plus

particulièrement pour ses investigations sur les laboratoires ayant quelques instruments d'analyses essentiels dans le domaine des nanomatériaux, qu'on n'avait pas toujours en disposition dans le département de physique.

Je remercie le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) et le Conseil de Recherche en Science Naturelle et Génie du Canada (CRSNG), qui allouent une bourse d'excellence en lien avec les industries (Bourse en Milieu Pratique (BMP) Innovation), qui a permis la mise en place et l'évolution de ce projet de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à mes collègues arméniens et français rencontrés à Québec, qui sont devenus pour certains de très bons amis, je ne vous nomme pas, vous vous reconnaîtrez... Mon amie de très, très longue date, qui n'a même plus besoin de mots pour me comprendre, merci à toi de continuer à me supporter. Vous tous, vous m'avez aidée, chacun à votre manière, à la fois dans ma vie professionnelle et personnelle, à considérer les idées ou problèmes rencontrés de point de vue auxquelles l'on ne pense pas forcément, et surtout à relativiser.

Pour finir, j'adresse ma plus grande gratitude à ma famille, mes parents, mon frère et ma cousine ainsi que son époux. Vous avez été, et serez, toujours à mes côtés, même à travers la distance, qui nous sépare... Je vous remercie de votre présence de tout instant dans ma vie, de votre soutien, de vos mots de réconforts et de motivations sans failles.

## Avant-Propos

Cette thèse porte principalement sur la recherche et le développement d'une couche d'antireflet (ARC) à base de nanoparticules (NP) de silice. Ceci, aux fins d'utilisation sur des composantes optiques concentratrices utilisées dans les systèmes photovoltaïques à haute concentration (HCPV) de la compagnie Opsun Technologies Inc.. Les ARC développées ont montré une augmentation importante de la transmission optique (de 91,6% (sans AR) à 93,3% jusqu'à 98,7% suivant leurs épaisseurs) et ont résulté en une réponse particulièrement intéressante pour la compagnie quand ajoutée dans le système HCPV. Elles correspondent aux exigences que cette dernière avait imposées et ont le potentiel de passer à une étape d'application direct sur les HCPV pour subir des études à plus grande échelle (et long terme).

Ainsi, un premier chapitre (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) se propose de rappeler quelques bases concernant les trois domaines principaux qui ont servis dans ce projet pour la compréhension de la problématique ainsi que le développement et l'étude des couches par la suite. En effet, dans cette étude les domaines des systèmes photovoltaïques, de l'optique mais aussi la science des nanomatériaux (nanoparticules) ont été réunis afin de parfaire ce projet, qui avaient donc besoin d'être revus pour la bonne compréhension du sujet.

Un deuxième chapitre (Chapitre 2) réunit l'étude menée sur un cas particulier de production de couche AR basée sur la nanostructuration de la surface. C'est une structure qui a été développée par l'institut Fraunhofer et étudiée de près dans leur laboratoire. Après obtention d'échantillon de leur part, nos études au laboratoire du Centre d'optique, Photonique et Laser (COPL) à l'Université Laval, ont démontré une importante diminution de la réflexion sur une grande partie du spectre de longueur d'onde qui était visée par la compagnie (380-1500nm). Il s'agissait ici d'une étude de cas avec de bons résultats (optique et électrique), mais non intéressant économiquement<sup>5</sup> pour la compagnie.

Le troisième et le quatrième chapitre sont représentés par un article régulier et d'un article de congrès (AIP Conference Proceeding pour CPV-12), respectivement, publiés en 2016.

Le chapitre trois (Chapitre 3) démontre alors l'importance des résultats optiques (en termes d'augmentation de transmission) des ARC à base de NP que nous avons produites et déposées sur des substrats plans (en verre et PMMA). Il met également en évidence les réponses de performances électriques obtenues par le système HCPV quand ces substrats déposés y étaient ajoutés (*Enhancement of the Electrical Response in High Concentrating Photovoltaic Systems by Antireflective Coatings Based on Silica Nanoparticles*, Solar Energy, 2016, 137, 273-280).

Le quatrième chapitre (Chapitre 4) se présente sous forme de proceeding pour la conférence annuelle des concentrateurs photovoltaïques CPV-12. Nous y avons utilisé, en collaboration directe avec Dr.A.Yavrian de l'entreprise Opsun, les couches accolées (par colle optique à adaptation

---

<sup>5</sup> Voir Annexe 8.1.

d'indice) à l'élément optique secondaire du système photovoltaïque. La réponse électrique du système HCPV a ensuite été étudiée (*12% Power boost Of 940 Suns HCPV Module by Incorporating Anti-Reflection Coated Secondary Optical Element*, AIP Conference Proceedings, 2016, 1766, 050006).

Précisons également qu'une section de cet article a été enlevé, car ceci aurait été une répétition par rapport au chapitre précédent. Il s'agit du paragraphe intitulé « Anti-reflection coatings for HCPV » dans l'article publié.

Les deux articles ont été coécrits avec mon superviseur à l'université Laval le Pr.T.Galstian, et mes coordinateurs de recherche externes d'Opsun Technologies Ins., PhD.A.Yavrian et Mr.R.Gilbert.

Le cinquième chapitre (Chapitre 5) porte sur l'étude et l'optimisation de méthodes de dépôts sur les composantes du système HCPV, qui ont des surfaces complexes. Nous avons testé différentes méthodes de dépôt, pour arriver à en garder deux (pour le moment au niveau laboratoire) afin de déposer ces surfaces. Il s'agit en effet de la méthode par DC pour les composantes d'optique secondaire (SOE) et une méthode de dépôt par rotation pour la lentille de Fresnel qui sert d'optique primaire (POE). Des mesures optiques de transmission ont été alors réalisées sur ces composantes afin de connaître l'efficacité du dépôt obtenu.

Un sixième chapitre consiste (Chapitre 6) alors en des tests de vieillissement des ARC produites. En effet, en fin de projet, nous avons entrepris de réaliser des tests environnementaux en nous appuyant sur des tests standards de qualification pour les CPV. Le but étant de connaître l'efficacité de l'effet AR des couches produites et d'envisager alors leur utilisation pour des études à long terme dans les systèmes HCPV de la compagnie.

Les Chapitre 3 et Chapitre 4 étant sous forme d'article, ils ne pouvaient être modifiés de façon importante. En fin de thèse, une annexe (Chapitre 8) a été ajoutée, contenant plusieurs apports d'informations supplémentaires. Ainsi, l'annexe est composée des tableaux de calculs des prix des ARC produites et une comparaison de la méthode la plus proche à la nôtre. Il contient également des courbes de transmission de plusieurs points d'un même échantillon (cas présenté : verre) afin de garantir l'homogénéité de la couche. L'annexe contient aussi des courbes de mesures de diffusion des ARC, ainsi que des courbes présentant leurs éventuelle dépendance angulaire. Il a été décidé d'ajouter également des spectres de différents substrats de verre déposés par des ARC en utilisant différentes suspensions de NP. Ceci étant dans le but d'étudier la répétabilité de la méthode. De plus, tous les spectres présentés dans la thèse ont leurs valeurs réunies dans des tableaux et ajoutés dans cette section. A noter également, que l'annexe contient des explications résumées des méthodes de caractérisation (de structure ou optique) utilisées dont il est question tout le long de cette thèse.

**Co-auteurs :**

**Tigran Galstian** : Centre d'Optique, Photonique et Laser, Département de Physique, Génie Physique et Optique, Université Laval, Pav. D'Optique Photonique, 2375 Rue de la Terrasse, Québec, G1V 0A6, Canada

e-mail. : [galstian@phy.ulaval.ca](mailto:galstian@phy.ulaval.ca)

**Artashes Yavrian** : Directeur R&D à Opsun Technologies Inc., Saint-Augustin-De-Desmaures, Quebec, Canada

e-mail : [ayavrian@opsun.com](mailto:ayavrian@opsun.com)

**Raymond Gilbert** : Directeur Général à Opsun Technologies Inc., Saint-Augustin-De-Desmaures, Quebec, Canada

e-mail : [rgilbert@opsun.com](mailto:rgilbert@opsun.com)

Publications (durant la thèse) :

- **Article accepté :**

E.Vahanian, A.Yavrian, R.Gilbert, T.Galstian, *Enhancement of the Electrical Response in High Concentrating Photovoltaic Systems by Antireflective Coatings Based on Silica Nanoparticles*, Solar Energy, 2016, 137, 273-280

- **Article AIP Conference Proceedings accepté :**

E.Vahanian, A.Yavrian, T.Galstian, R.Gilbert, *12% Power boost Of 940 Suns HCPV Module by Incorporating Anti-Reflection Coated Secondary Optical Element*, AIP Conference Proceedings, 2016, 1766, 050006

# Chapitre 1

## Introduction Générale

### 1.1. Le projet de recherche

#### 1.1.1. Pourquoi le photovoltaïque ?

Le domaine de l'énergie solaire a connu une croissance exceptionnelle et inattendue dans la mesure où il a longtemps été considéré comme une source d'énergie marginale. En effet, bien que l'effet PV soit connu depuis un demi-siècle, ce domaine a vu son développement s'accélérer au cours des 20 dernières années, particulièrement en Europe et plus récemment en Amérique du nord et en Chine (Figure 1-1) principalement grâce à la réduction de prix de fabrication du silicium, matériau avec lequel les cellules PV sont faites.

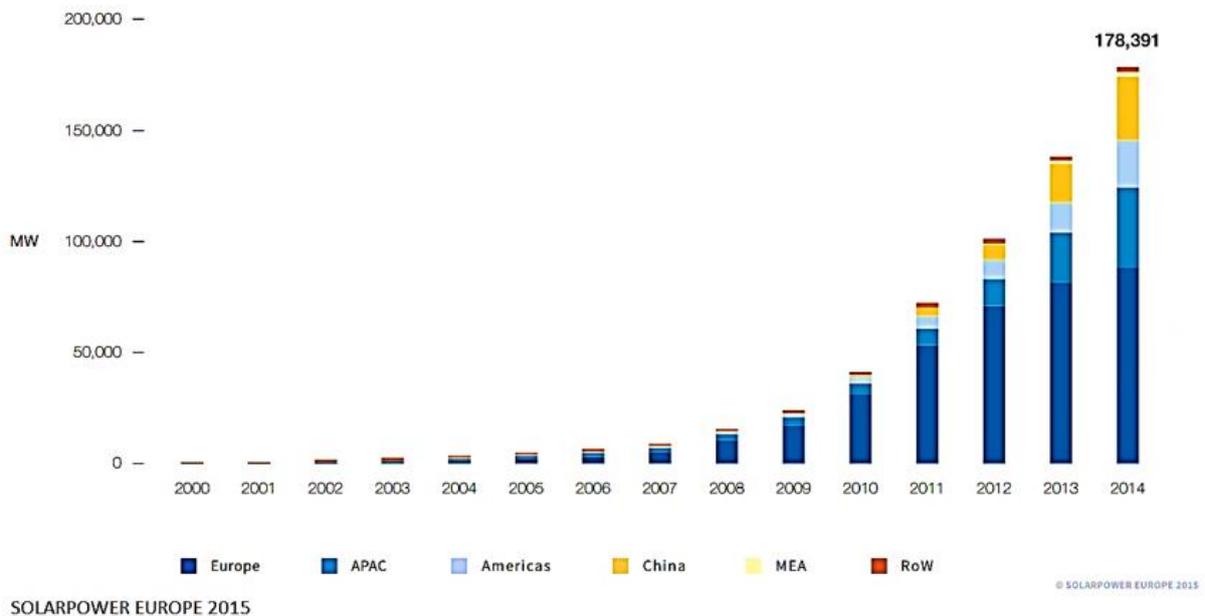


Figure 1-1 : Evolution de l'utilisation des systèmes PV au cours des années pour différents pays.

Il est alors évident que les PV doivent faire face à la compétition due au développement d'autres sources d'énergie renouvelables ou même avec les énergies fossiles principalement utilisées actuellement (Figure 1-2).

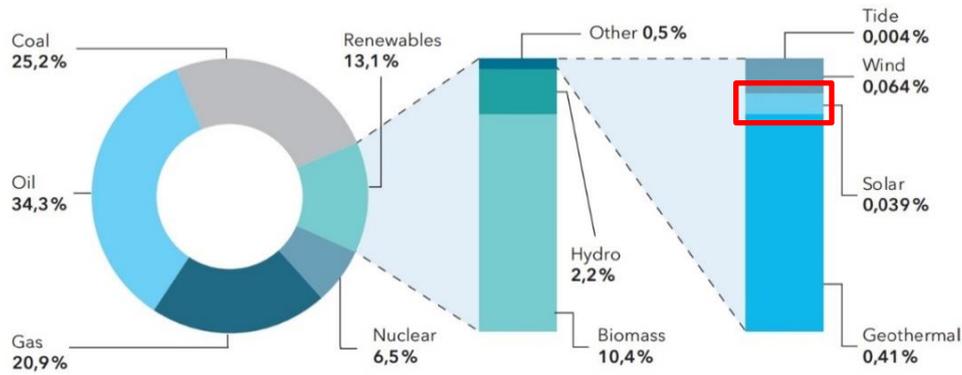


Figure 1-2 : Schéma regroupant différentes sources d'énergies existantes (2013) et la place du solaire parmi celles-ci (rectangle rouge) [1].

En effet, selon les études actuelles, le coût des PV (au \$/kWh) doit atteindre environ 0.05US\$/kWh si l'on souhaite faire de cette source d'énergie compétitive avec celles déjà existantes (Figure 1-3).

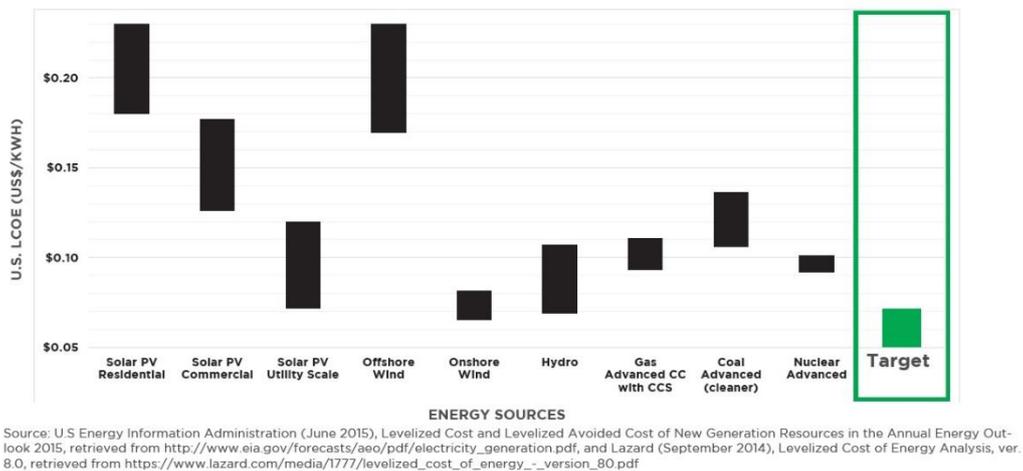


Figure 1-3 : Graphique représentant les coûts moyens des différentes sources d'énergies (cas : Etats Unis) (LCOE<sup>6</sup>).

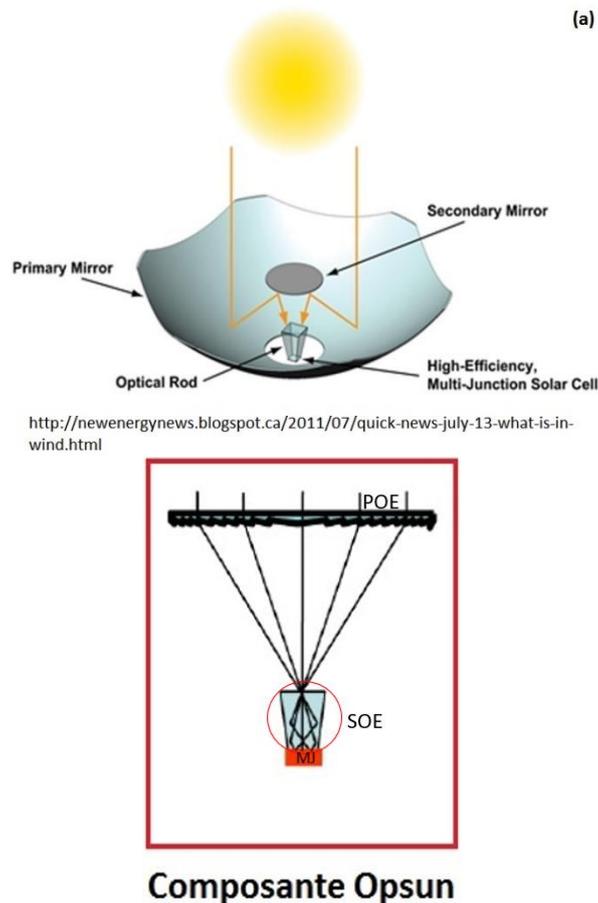
Ainsi, pour atteindre cette cible, il a été important d'investiguer les propriétés de tous types de matériaux à capacité semi-conducteur, pouvant donner lieu à l'obtention de cellules PV aux performances (en termes d'efficacité) comparables. Au cours des années, différentes cellules PV ont été produites donnant lieu à des dépassements des limites d'efficacité de plus en plus importants (Figure 1-12).

A l'heure actuelle, les cellules PV à base de silicium ont une efficacité de l'ordre de 25% (non concentré) alors que les cellules multijonctions (MJ), comme les cellules à 3 jonctions (3MJ) ont atteint une efficacité de 38% sans système de concentrateur et 45% dans un système avec des CPV [2]. Rappelons que généralement, ces systèmes utilisent des éléments optiques pour la concentration de la lumière sur la cellule PV. Il s'agit souvent d'un élément optique primaire (POE<sup>7</sup>) qui sert principalement en la focalisation des rayonnements lumineux. Elle est parfois accompagnée

<sup>6</sup> Levelized cost of energy range

<sup>7</sup> Angl.: Primary optical element

(dépendamment des compagnies) d'un élément optique secondaire (SOE<sup>8</sup>), ajouté pour obtenir une plus grande ouverture angulaire des rayonnements (cas des HCPV) et la réception de rayonnements homogènes sur la cellule PV. Les HCPV peuvent être composés d'éléments optiques réfractifs (des lentilles) ou réfléchitifs (des miroirs) à haute réflexion (Figure 1-4).



Citation  
Pablo Benítez, Juan C. Miñano, Pablo Zamora, Rubén Mohedano, Aleksandra Cvetkovic, Marina Buljan, Julio Chaves, Maikel Hernández, "High performance Fresnel-based photovoltaic concentrator," Opt. Express 18, A25-A40 (2010);  
<https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-18-s1-a25>

**Figure 1-4 : Schéma de HCPV réfléchitif (a) et réfractif (b). Le cas (b) montre également le type de SOE qu'il a été ajouté chez Opsun.**

L'avantage des cellules PV multijonctions repose en leur capacité de cibler des bandes de longueurs d'onde du rayonnement solaire (arrivant sur terre) qui sont perdus dans le cas des cellules à jonctions uniques (le silicium) perdus (voir 1.2.2.1.2 et Chapitre 3). Il est tout de même intéressant de mentionner que le principe de fonctionnement d'un HCPV implique également son assemblage sur un système d'alignement par rapport aux rayonnements (sur un ou deux axes) afin de maintenir les performances maximales de la cellule. Le système va régulièrement aligner le HCPV sur un angle

<sup>8</sup> Angl.: Secondary optical element

d'incidence proche de l'irradiance normale directe (DNI<sup>9</sup>) afin de toujours avoir un fonctionnement optimal de l'ensemble.

### 1.1.2. Le projet de doctorat

Ainsi, pour comprendre le principe de fonctionnement décrit dans le paragraphe précédent il faut s'attarder un peu plus sur l'ensemble de composition et fonctionnement des HCPV. Tout d'abord, la production des cellules MJ a besoin d'une technologie très pointue, sans parler de toutes les composantes optiques et systèmes mécaniques d'alignement qui sont nécessaires afin de garder l'ensemble du système HCPV toujours aligné suivant le rayonnement solaire au cours de la journée.

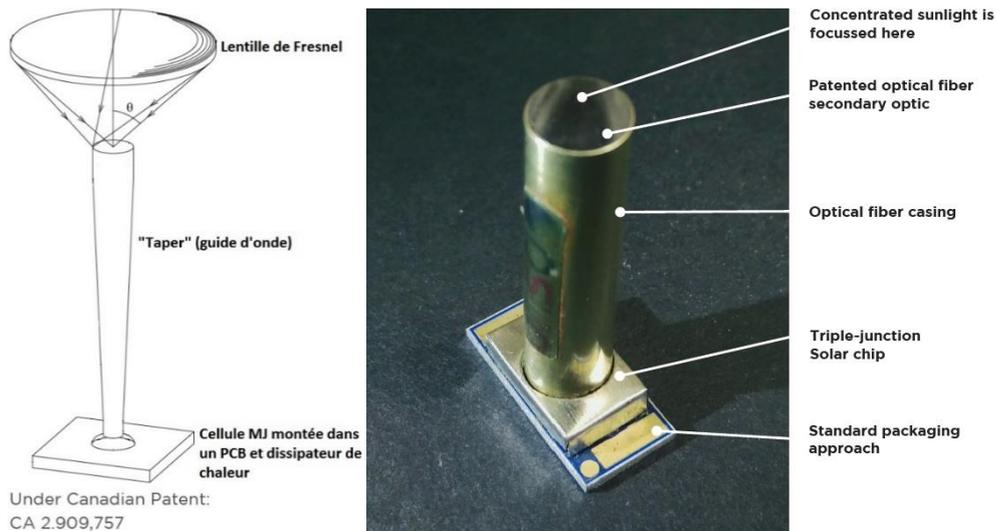
Ensuite, l'ajout de composante optique concentratrice (ex. : lentille de Fresnel, le POE) implique également un bon contrôle de l'angle d'acceptance du système PV. Les modules HCPV commercialisés n'offrent pas plus qu'un angle d'acceptance de  $\pm 0.5^\circ$  ( $\pm 1^\circ$  au mieux). Ce sont là des limitations qui rendent les HCPV moins avantageux, à date, pour une commercialisation à grande échelle. Limitations, que la compagnie a réussi à surmonter avec le système HCPV qu'elle a été capable d'obtenir (Figure 1-5). Opsun a augmenté cet angle à  $\pm 3,2^\circ$ , en ajoutant un second élément optique (le SOE) [3]. De plus, celui-ci étant sous forme de guide d'onde, il permet un rayonnement arrivant à la cellule PV homogène.

Elle a pu alors ajouter dans ses systèmes HCPV à la fois une lentille de Fresnel (FL) comme POE ainsi qu'un SOE. Ce dernier se présente sous la forme d'un guide d'onde ayant une forme fuselée, c'est-à-dire qu'il est initialement cylindrique avec un diamètre spécifique puis une diminution progressive de ce dernier est induite, ce bout à diamètre plus petit est collé ensuite à la cellule PV (schéma Figure 1-6). La cellule elle-même se trouve dans un système de PCB<sup>10</sup> et d'un dissipateur de chaleur (Figure 1-5).

---

<sup>9</sup> Angl. : Direct Normal Irradiance.

<sup>10</sup> Angl. : Printed Circuit Board = Circuit imprimé.



**Figure 1-5 : Schéma du système HCPV de la compagnie. Il représente (de haut en bas) une lentille de Fresnel qui focalise les rayonnements sur un guide d'onde (le SOE) qui est collé (par une colle à indice de réfraction égalant celui du SOE) sur un système contenant la cellule PV 3MJ.**

Ainsi, nous pouvons constater (Figure 1-5 et Figure 1-6), que l'introduction dans le système HCPV de ces deux composantes optiques implique également l'ajout de plusieurs interfaces à indice de réfraction plus élevé que l'air environnant. Ceci résulte alors inévitablement en la création de phénomène de réflexion, qui dans le cas présent devient problématique.

### ***1.1.2.1. La problématique du sujet d'étude***

Ainsi, l'ajout de composantes optiques dans les systèmes HCPV résulte en la création d'interfaces qui reflètent une partie du rayonnement incident. Celles-ci ne présentent pas d'absorption, donc toutes les pertes peuvent être attribuées à la réflexion. Cette réflexion représente dans la totalité environ 13% de pertes du système strictement dues au phénomène naturel de réflexion (Figure 1-6). Nous avons vu que ce type de système utilise des cellules MJ, qui sont plus sensibles aux longueurs d'onde incidentes (voir Chapitre 1 et Chapitre 3). Ainsi, si l'on a une perte dans le rayonnement incident, ceci implique une perte dans le rendement des HCPV attendu (attendu ~ 36%, rendement réel ~ 19% [3]).

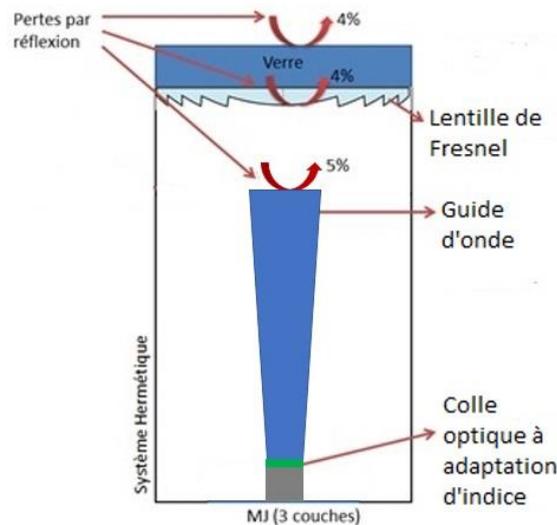


Figure 1-6 : Schéma des pertes par réflexion subies par le système HCPV.

Les composantes optiques sont faites à base de matériaux plastiques, pour ce qui est de la FL, plus précisément du PMMA<sup>11</sup> avec un indice de réfraction de l'ordre de 1.49<sup>12</sup>. Le guide d'onde quant à lui est fait avec du verre<sup>13</sup>, avec une forme spécifique et indice de réfraction qui est de l'ordre de 1.57<sup>14</sup>. Les surfaces des composantes ont des dimensions de l'ordre de 34mm de diamètre pour la FL et de 4mm pour la face libre du guide d'onde.

Il devient alors important d'éliminer ces réflexions en ajoutant un traitement AR sur les surfaces en question. Rappelons que celles-ci ont des formes non conventionnelles (c'est à dire non planes) et sont faites à base de matériaux spécifiques. Il faut utiliser un traitement AR avec une technique de production et de déposition peu onéreuse, pour limiter le coût global du système. C'est alors dans cette idée que le projet doctoral a vu le jour.

### 1.1.2.2. Objectif du projet

Le projet doctoral consiste à développer une ARC pouvant diminuer la réflexion jusqu'à environ 2% sur les longueurs d'onde allant de 380 à 1500nm, qui correspondent au spectre solaire auquel le système HCPV est sensible. Le procédé de fabrication doit rester simple, relativement peu coûteux, reproductible à l'échelle industrielle et respectant les normes de développement durable. Le traitement AR ne doit pas modifier les propriétés actuelles des composantes. C'est-à-dire par exemple rendre les surfaces diffusives, ce qui modifierait leurs propriétés (la FL et/ou le SOE). Notons que le système entier que l'on voit dans la figure ci-dessus (Figure 1-6), va être a priori scellé, donc le traitement sera dans un environnement protégé. Il faut retenir que le HCPV lui-même est garanti (selon les standards CPV [4, 5]) pour durer 25 ans, le traitement AR doit préférentiellement démontrer la même durabilité.

<sup>11</sup> PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

<sup>12</sup> Indice de réfraction donné pour une longueur d'onde de 589nm.

<sup>13</sup> Propriété de matériau non divulguable à la demande de Opsun.

<sup>14</sup> Indice de réfraction donné pour une longueur d'onde de 589nm.

Ainsi, pour résumer, les exigences de l'entreprise pour le traitement à développer ont été les suivantes :

- Grande largeur de bande spectrale, préférentiellement sur toute la bande que l'entreprise vise (380-1500nm)
- Un seul dépôt du traitement AR
- Le traitement ne doit pas contenir de « colle », c'est-à-dire de produit organique qui se dégraderait avant la garantie du HCPV
- Les trois surfaces réfléchives actuelles devront préférentiellement être traitées par le même traitement AR
- Prendre en compte les coûts (produits primaires, manufacture, coût)
- Résistance du traitement AR :
  - Environnementale :
    - Variation de température de -40°C à 110°C (-40°C à 50°C pour le PMMA), due à l'environnement où le système se trouve ainsi que sa température interne.
    - Humidité (aléatoire car doit suivre les conditions en situation réelle<sup>15</sup>)
    - Résistance mécanique
  - Rayonnement solaire (UV) au sol principalement<sup>16</sup> UVA (320-400nm) et un peu de UVB<sup>17</sup> (290-320nm).

Il devient alors nécessaire de chercher et comparer les différentes techniques de production et de dépôt de couches minces (CM). A la fois celles déjà existantes et sur le marché et celles qui seraient plus innovatrices. Dans les deux cas les exigences indiquées ci-dessus doivent être respectées.

### **1.1.3. Définition du sujet d'étude et proposition d'avenues d'exploitation**

Ainsi, afin de trouver des avenues à suivre pour parfaire de projet, il est important de considérer à la fois les méthodes déjà existantes, que l'on peut qualifier de classiques. Celles-ci consistent majoritairement en le dépôt de couche mince (CM) afin de réduire la réflexion sur de grandes plages de longueurs d'onde. La méthode la plus courante étant le dépôt de multicouches, mais celle-ci ne satisfait pas certains critères exigés par la compagnie pour différentes raisons. L'une d'elles étant par exemple les conditions d'opération de cette méthode.

Il existe des méthodes plus innovatrices, telles que la nanostructuration des surfaces, déjà utilisée sur des surfaces des cellules PV entre autres [6, 7, 8]. Parmi ces nouvelles méthodes, l'une d'elles pourraient correspondre à quasiment tous les critères exigés, que nous avons vu précédemment. Il s'agit de l'utilisation de NP. En effet, des NP à propriétés spécifiques<sup>18</sup> pourraient avoir la possibilité de réduire les pertes par réflexions dans le système. Ainsi, les NP de silice répondraient à beaucoup de ces exigences de par leur production relativement facile, les produits nécessaires peu coûteux (Annexe

---

<sup>15</sup> Humidité relative variant de 40% à 65%.

<sup>16</sup> 98% des rayonnements UV arrivant au sol, sachant qu'il s'agit de l'UVA et l'UVB.

<sup>17</sup> 2% des rayonnements UV arrivant au sol.

<sup>18</sup> Leur forme sphérique et leur petite taille, principalement.

8.1) et selon la technique de dépôt. Les NP de silice deviennent alors rapidement intéressantes à considérer dans ce projet. De plus, elles ont l'avantage d'avoir été étudiées depuis longtemps [9, 10, 11]. Par ailleurs elles sont aussi considérées comme non-toxiques pour l'environnement car elles sont neutres et n'interagissent pas avec celui-ci<sup>19</sup> [12].

L'idée d'utilisation des NP de silice est de créer une monocouche uniforme (induisant d'un point optique une interférence destructive), qui par le fait que ces particules soient sphériques va impliquer une certaine porosité dans la couche (voir Chapitre 3) tout en gardant la stabilité mécanique de celle-ci. Ceci fait, la couche ayant beaucoup « d'air », plus spécifiquement des nanopores, en elle, va donner comme résultat un indice de réfraction moins élevé que celui de la silice qui la compose.

Comme nous pouvons voir, le projet regroupe principalement trois différents domaines scientifiques (les systèmes PV, l'optique des CM à propriété AR et les nanomatériaux). Il serait donc intéressant de rappeler quelques bases de ceux-ci, dans le but d'entrevoir toute la motivation de ce projet.

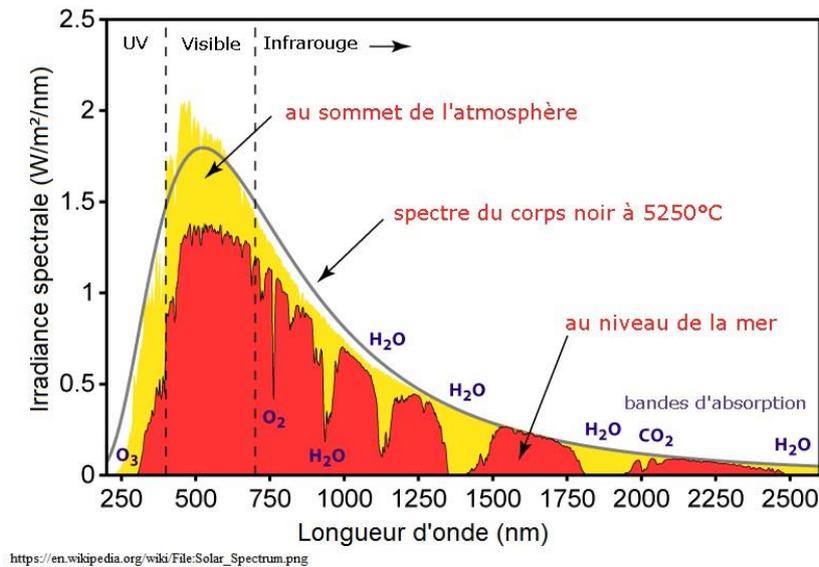
## **1.2. Le domaine des systèmes photovoltaïques**

### **1.2.1. Rayons Solaires et Atmosphère Terrestre**

Le modèle qui permet de caractériser de façon satisfaisante le spectre solaire (Figure 1-7) est celui du corps noir, donc il est possible de le décrire avec la loi de Planck. Nous savons que le soleil a un maximum d'émission dans les longueurs d'onde du vert (c'est-à-dire  $\lambda \sim 504\text{nm}$ ), pouvant être observé sur le graphe ci-dessous.

---

<sup>19</sup> Jusqu'à une certaine limite en taille et selon l'état où elles se trouvent. L'étude faite par injection de suspension de NP <30nm dans des cellules, montre qu'elles réagissent avec celles-ci, car il y a un effet de surface important (exemple charges de surfaces pour stabilité).



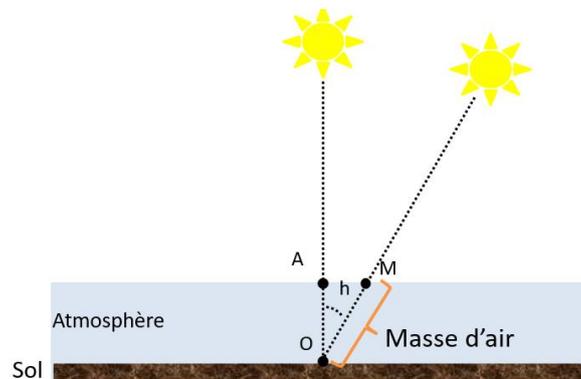
**Figure 1-7: Spectre solaire hors de l’atmosphère terrestre (zone jaune) et celui atteignant le sol terrestre au niveau de la mer (zones rouges).**

En physique de l’atmosphère, il est intéressant de connaître la puissance solaire reçue par l’atmosphère terrestre externe, avant d’être modifiée en la traversant. Elle est définie par une constante obtenue en considérant que la densité d’énergie arrivant (à la surface externe de l’atmosphère terrestre) est à incidence normale par rapport à la direction du Soleil. Elle est alors de l’ordre de  $1357 \text{ W/m}^2$ . Cette énergie doit de plus traverser une certaine épaisseur atmosphérique avant d’arriver au sol terrestre (Figure 1-8). Ceci lui fait perdre une partie de sa puissance d’une part à cause d’absorptions par les gaz atmosphériques, d’autre part par la diffusion subie à cause des molécules d’eau (nuages) et de particules solides dans l’air (poussière/aérosols). En effet, les rayons peuvent rencontrer des molécules durant leur passage dans l’atmosphère, créant ainsi une diffusion surtout des courtes longueurs d’onde (diffusion de Rayleigh, à dépendance en  $\lambda^{-4}$ ). La diffusion peut être également causée par des aérosols ou des particules solides de même ordre de grandeur que la longueur d’onde de la lumière (diffusion de Mie). Un dernier phénomène causant les pertes est l’absorption des rayonnements par des molécules sous forme de gaz telles que l’oxygène, l’ozone, la vapeur d’eau ou le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Ce dernier est visible sur le spectre solaire dans la Figure 1-7 avec des bandes d’absorption à des longueurs d’onde correspondant à ces compositions chimiques. Notons que le rayonnement solaire, en passant à travers l’atmosphère terrestre, perd environ 30% de sa puissance avant d’arriver au sol ( $1357 \text{ W/m}^2$  à  $1000 \text{ W/m}^2$  visible sur la Figure 1-7).

La quantité d’énergie qui est absorbée ou diffusée dépend donc du type de trajectoire parcouru par le rayon à travers l’atmosphère, qui est appelé la masse d’air ( $\text{AM}^{20}$ ). Cette distance a comme référence la distance verticale (directe) au niveau de la mer, qui a comme appellation « masse d’air = 1 » ( $\text{AM } 1$ ) [13]. Donc si nous observons le rayonnement en incidence direct (soleil au zénith) à une

<sup>20</sup> Angl. : air mass

altitude plus élevée (par rapport à la mer), la masse d'air sera plus petite que l'unité. De plus, si nous observons un rayonnement à un angle (hors zénith), cette masse d'air aura des valeurs plus élevées que l'unité.



**Figure 1-8 : Schéma décrivant la masse d'air que le rayonnement solaire traverse en un temps  $t$  avant d'atteindre le sol terrestre.**

En conditions atmosphériques claires, il est considéré que le rayonnement maximal arrivant à la surface terrestre se fait quand le soleil est en position normale<sup>21</sup> (Figure 1-8 **OA**) par rapport au plan de mesure (Figure 1-8 **O**), car l'épaisseur d'atmosphère à traverser est la plus petite. De façon générale, il est considéré que la masse d'air traversée par le rayonnement solaire est proportionnelle à la sécante (**OM**) à l'angle du zénith ( $h$ ). Celui-ci est alors représenté par le rapport ( $x=OM/OA$ ) entre la distance de l'atmosphère traversé par le rayonnement direct **OM** (afin d'atteindre le sol) et la distance verticale au-dessus de ce point **OA**.

La masse d'air est une définition à retenir car elle nous est utile quand l'on discute de conditions de mesures PV. A savoir, elle représente le parcours optique que la lumière fait dans l'atmosphère. Cette valeur est totalement dépendante de l'élévation du soleil dans le ciel, donc l'heure à laquelle la mesure est faite est importante. Il est aussi assez évident que les saisons et l'altitude du point de mesure deviennent rapidement des conditions à prendre en compte. La notation de ce paramètre est alors AM  $x$ , par exemple AM1 (ou  $x = 1$ ) sera le cas où le Soleil est vertical par rapport au point de mesure, le zénith [13, 14]. Il y a une autre valeur remarquable pour laquelle nous pouvons indiquer la signification, il s'agit du cas où  $x = 1.5$ , les mesures en PV étant généralement données pour AM1.5. En effet, c'est les cas où le Soleil a une élévation qui fait un angle  $h$  qui vaut  $48.1^\circ$ .

Notons un deuxième terme qui revient régulièrement dans le domaine des PV. Le rayonnement peut être catégorisé comme étant direct ou diffus. En effet, le rayonnement/irradiance normal direct (DNI)<sup>22</sup> est celui reçu sans avoir interagit avec l'environnement qu'il traverse. Ainsi, le terme AM utilisé réfère toujours pour des mesures de rayonnement en incidence direct. Le deuxième phénomène entrant en jeu est la diffusion sous différentes formes.

<sup>21</sup> Zénith

<sup>22</sup> Angl. : Direct Normal Irradiance.

Les méthodes de production d'énergie actuelles sont principalement basées sur des ressources épuisables (énergie fossiles) ou dangereuses (réacteurs nucléaires) pour la biomasse à long terme. Le Soleil, produit par an plus de  $8000^{23}$  fois l'énergie utilisée par l'Homme (voir les propriétés décrites précédemment) devient alors la ressource d'énergie renouvelable la plus évidente à être exploitée afin de diminuer la dépendance aux énergies fossiles. Les PV sont alors l'un des moyens les plus intéressants pour l'exploitation de cette énergie. C'est un domaine qui se développe de façon importante et pourra éventuellement devenir une des méthodes piliers à l'avenir.

### 1.2.2. Energie solaire et les systèmes photovoltaïques

La conversion photovoltaïque est basée sur l'utilisation des propriétés physiques spécifiques de matériaux, qui ont la capacité de transformer l'énergie des photons en électricité. En effet, ce phénomène de conversion, l'effet photoélectrique, a été découvert depuis longtemps par Becquerel<sup>24</sup>. En 1900, après le postulat de Planck sur la nature quantique de la lumière, d'autres études ont suivi dans la compréhension de ce phénomène et les propriétés d'interactions qui existent entre les solides et la lumière. La première cellule PV<sup>25</sup> utilisable a alors été produite cinquante ans plus tard<sup>26</sup>, elle avait un rendement de 6% [15]. Le délai de cinquante ans qui a eu lieu entre la découverte et l'invention de la cellule est en partie dû au fait que le matériau primaire nécessaire à sa production (le silicium) doit être purifié quasi totalement, ce qui n'était pas évident encore [13]. Les systèmes photovoltaïques utilisent le plus souvent des matériaux semi-conducteurs solides qu'il est possible de considérer comme cristallins ou amorphes donnant les différentes générations de cellules PV (Figure 1-12).

La matière a la capacité d'absorber une partie de la lumière qui l'illumine. Ce phénomène d'absorption représente une conversion de l'énergie reçue en une autre forme d'énergie. En effet, il y a une interaction rayonnement-matière qui se produit à la suite d'une absorption. En simplifiant l'explication du phénomène, il est possible de considérer qu'un photon incident interagit (absorption) avec un électron dans le matériau, et transmet ainsi son énergie à ce dernier. Ainsi, si l'énergie du photon est suffisamment élevée, l'électron l'ayant reçu est libéré de l'atome et pourra alors se déplacer dans le matériau selon le phénomène qui l'incite à ce faire (comme par exemple l'application d'un champ électrique). Les matériaux ayant ce type de propriétés sont appelés les semi-conducteurs [13, 15].

---

<sup>23</sup> Energie solaire reçue sur terre =  $3850 \times 10^{21}$  J/an. Energie utilisée par l'Homme =  $0,5 \times 10^{21}$  J/an.

<sup>24</sup> En 1839.

<sup>25</sup> Une première cellule à base de sélénium (effet photovoltaïque du sélénium découvert par Adams & Day [11]), a été produite en 1883, mais avait un rendement très faible <1% pour être considérée comme utilisable.

<sup>26</sup> Inventé par Chapin, Fuller et Pearson en 1954.

### 1.2.2.1. Les systèmes photovoltaïques

Un système PV est composé par des cellules PV. Ainsi, si l'on veut comprendre le fonctionnement d'un tel système, il serait plus intéressant tout d'abord de comprendre le fonctionnement des cellules.

Les cellules PV classiques sont faites à base de matériau semi-conducteur, dans le cas que l'on utilise pour les explications, c'est le silicium. Ce dernier a une réponse spectrale (une sensibilité au spectre) comprise entre 400 et 1100nm, ce qui correspond relativement au spectre solaire<sup>27</sup> (Figure 1-7) [16]. Comme nous avons vu précédemment, une fois que la cellule PV est illuminée par le rayonnement solaire, elle crée un courant. Une cellule PV peut être assimilée à une diode, due aux propriétés des sc avec lesquels elle est faite, donnant l'équation utilisée pour la description des cellules PV. Le courant ( $I$ ) et la tension ( $V$ ) (liés entre eux par la caractéristique  $I-V$ ) produits dépendent du niveau d'illumination de la cellule [13]. Ainsi, si l'on considère un cas idéal, l'équation reliant le courant et la tension est donnée par (1) :

$$I = I_l - I_0 \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (1)$$

où  $I_l$  est le courant de la cellule généré par la lumière<sup>28</sup>,  $I_0$ <sup>29</sup> est le courant de saturation,  $q = 1.6 \times 10^{-19}$  C la charge de l'électron,  $V$  est la tension appliquée à la jonction,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K la constante de Boltzmann, et  $T$  (exprimée en K) est la température de la cellule.

Il y a deux valeurs importantes du courant et de la tension à considérer dans les mesures PV. En travaillant sous condition du circuit ouvert<sup>30</sup> ((OC)  $\rightarrow I=0$ <sup>31</sup>) ou de court-circuit<sup>32</sup> ((SC)  $\rightarrow V=0$ <sup>33</sup>), il y a une garantie de pas endommager la cellule PV [13].

Ainsi, en utilisant ces conditions dans (1), il est possible d'en déduire le courant de court-circuit ( $I_{SC}$ ) en remplaçant  $V$  par sa valeur de court-circuit, qui est donc nulle. Obtenant ainsi l'équation (2) ci-dessous.

$$I_{SC} = I_l - I_0(e^0 - 1) \Rightarrow I_{SC} = I_l \quad (2)$$

---

<sup>27</sup> Le désavantage du silicium se fait sentir au niveau du spectre inférieur à 400nm, longueurs d'onde pour lesquelles il n'a pas de sensibilité car elles sont réfléchies, mais ceci est amélioré en utilisant une couche antireflet appropriée.

<sup>28</sup> Ce courant ne circule pas encore dans le circuit. C'est le courant qui se produit par le rayonnement incident sur la cellule PV.

<sup>29</sup> Présent dans toutes les composantes de type diode.

<sup>30</sup> Angl. : Open Circuit (OC).

<sup>31</sup> L'efficacité des cellules PV dépend de la résistance de charge. Pour une valeur optimale de la résistance, on aura une valeur optimale du courant généré par le circuit. Ainsi, à  $I=0$ /court-circuit la résistance est nulle.

<sup>32</sup> Angl. : Short Circuit (SC).

<sup>33</sup> De même ici, à  $V=0$ /circuit ouvert, la résistance est très élevée.

Si l'on considère une approximation idéale, il en vient de ce résultat que le courant de la cellule PV est directement proportionnel à l'illumination que reçoit cette dernière.

De la même façon, en considérant le courant  $I$  valant zéro dans un cas de circuit ouvert, nous obtenons, après quelques opérations mathématiques de l'équation (1), une relation pour la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) (3).

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_l}{I_0}\right) \quad (3)$$

Nous pouvons également noter (de l'équation (2)) que le courant  $I_{SC}$  est directement lié à l'illumination de la cellule (contrairement à la tension  $V_{OC}$ , qui a une dépendance d'un facteur logarithmique).

La figure ci-dessous (Figure 1-9) représente alors la courbe caractéristique I-V, reliant le courant et la tension d'une cellule PV. Elle montre bien qu'une telle cellule a forcément un courant et une tension limite atteignable [13].

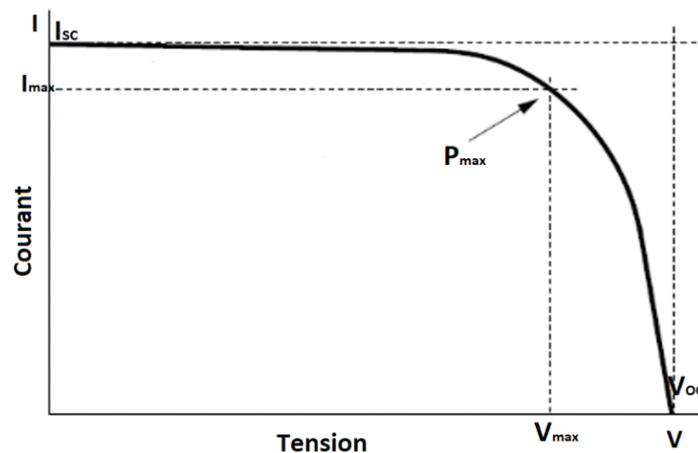


Figure 1-9 : Exemple de courbe de caractéristique I-V.

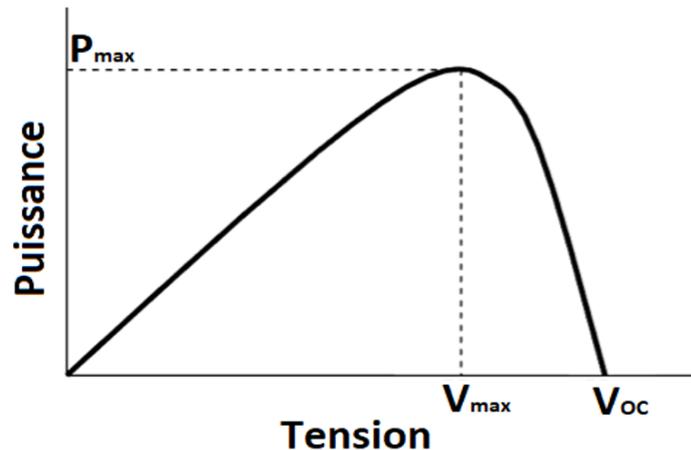
Nous pouvons voir à partir de cette courbe que selon le type d'illumination (de la cellule PV), il lui correspond un point sur la courbe de caractéristique I-V où la cellule produit une puissance maximale ( $P_{max}$ ).

Une dernière quantité essentielle à regarder en mesures PV est la puissance de la cellule. À tout moment, il est possible de déterminer la puissance de la cellule PV en multipliant le courant par la tension de la cellule. Ainsi, au maximum de courant et de tension, la puissance maximale ( $P_{max}$ ) en résultant va pouvoir être exprimée sous la forme (4) :

$$P_{max} = I_{max}V_{max} = FF I_{sc}V_{oc} \quad (4)$$

avec  $I_{\max}$  et  $V_{\max}$  étant le courant et la tension au maximum de puissance, respectivement.  $FF$  (voir le paragraphe qui suit) étant le facteur de forme de la cellule.

Nous pouvons alors obtenir la courbe de puissance en fonction de la tension, représentée ci-dessous (Figure 1-10).



**Figure 1-10** : Exemple de courbe de puissance de cellule PV obtenue en fonction de la tension.

Une fois que tous ces paramètres sont définis et connus (mesurés), il est possible alors de déterminer le paramètre qui nous intéresse le plus, le rendement ( $\eta$ ) d'une cellule PV. Celui-ci va se présenter alors sous la forme qui suit (5) :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{inc}}} = FF \frac{I_{\text{sc}} V_{\text{OC}}}{P_{\text{inc}}} \quad (5)$$

Ainsi, il est facilement défini comme le rapport entre la puissance maximale ( $P_{\max}$ ) produite par la cellule PV par rapport à la puissance du flux lumineux incident ( $P_{\text{inc}}$ ) sur celle-ci.

### *Le facteur de forme*

Il serait intéressant d'expliquer plus en détail le facteur de forme<sup>34</sup> ( $FF$ ) d'une cellule PV. Quand l'on parle de courant ( $I_{\max}$ ) et tension ( $V_{\max}$ ) maximal (donc de puissance maximale) d'une cellule PV n'est pas tout à fait exact. Ceci impliquerait que la cellule agit comme une source de tension idéale ou une source de courant idéale. En effet, il faudrait une caractéristique  $I-V$  qui aurait une surface rectangulaire (si l'on trace la courbe  $I = f(V)$ ), qui dans la réalité n'est jamais atteinte (Figure 1-11). Les vraies valeurs maximales qu'il est possible d'avoir sont celles de  $V_{\text{OC}}$  et  $I_{\text{sc}}$  [17, 13].

La forme de la caractéristique  $I-V$  ne permet pas d'avoir en même temps un maximum avec les valeurs de tension de circuit-ouvert  $V_{\text{OC}}$  et du courant de court-circuit  $I_{\text{sc}}$ . Pour ce faire, les fabricants

<sup>34</sup> Angl. : Fill Factor

de cellules PV peuvent jouer sur la qualité de la jonction p-n, les matériaux, la résistivité des contacts métalliques, etc. Ceci est possible quand l'on a une quantité à laquelle se référer, qu'est le facteur de forme. C'est de fait la qualité de la cellule. Plus la résistance interne de la cellule est grande et moins le FF sera élevé [13].

Mathématiquement, le FF correspond au rapport de la surface que prennent les courants et tensions maximaux ( $I_{max}$  et  $V_{max}$ ) de la cellule (Figure 1-11, rectangle bleu clair), sur le rapport de la surface que l'on obtiendrait en atteignant  $V_{OC}$  et  $I_{SC}$  en même temps (Figure 1-11, rectangle bleu foncé). Comme ceci n'est pas possible, à moins d'avoir une composante idéale, la caractéristique  $I-V$  donne la courbe rouge que l'on voit à la Figure 1-11 [17].

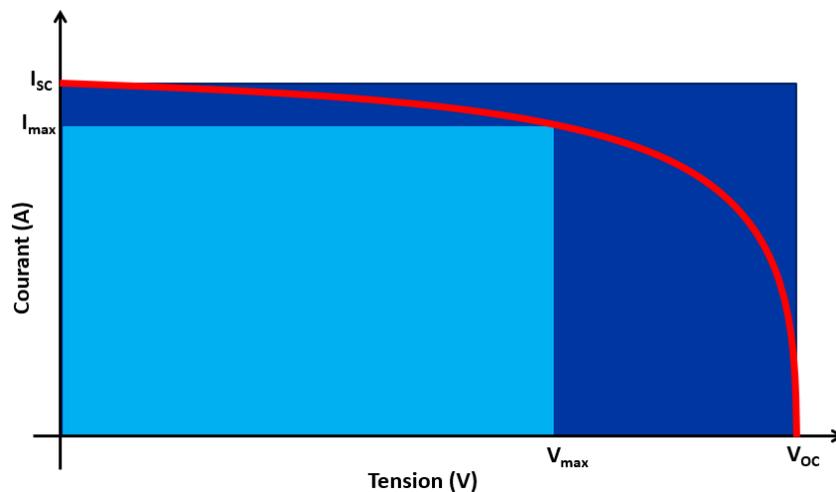


Figure 1-11: Schéma de la caractéristique I-V.

Ainsi, pour une cellule idéale le FF vaudrait 1, mais pour les cellules réelles, FF reste toujours inférieur à 1. Typiquement, le FF de cellules PV varie entre 0.5 et 0.82. Pour donner quelques exemples de FF regroupés actuellement, nous pouvons donner par exemple le cas de cellule de silicium (amorphe) qui ont un FF de 0.75, une cellule de type III-V GaAs multicristalline a un FF de 0.87-0.89. Et pour ce qui est de la cellule utilisée par Opsun, une multijonction GaInP/GaAs/Ge a un FF de 0.85 [18]<sup>35</sup>.

Notons que les cellules MJ actuelles ont aux maximum un FF de 0.89. Opsun a battu le record à haut niveau de concentration (940x) en obtenant 0.86 de FF [19], ceci étant dans les meilleurs cas faisables. Aller au-delà de ces valeurs pour les FF n'est plus économiquement justifiable pour le système PV.

*NB. : Si l'on veut améliorer le FF, il faudrait avoir un maximum sur le rapport  $I$  sur  $I_0$ , pendant que l'on minimise la résistance série équivalente en maximisant la résistance shunt de la cellule.*

Les paragraphes précédents nous permettent de comprendre qu'il est possible d'avoir différents types de matériaux semi-conducteurs à propriété photoélectrique. Il y en a beaucoup qui sont à l'heure

<sup>35</sup> Atteignant 87% avec l'ajout d'élément optique secondaire.

actuelle fabriqués. Ces cellules de différentes compositions, dont les propriétés sont regroupées en termes de génération (première, deuxième ou troisième génération), sont données dans la figure ci-dessous (Figure 1-12). L'évolution des cellules PV en silicium (Figure 1-12, rectangle jaune), qui sont grandement commercialisés, a atteint une limite de rendement de l'ordre de 30%, qui semble continuer à stagner pour les années à venir. Toutefois, une évolution remarquable est celle des cellules PV multijonction (MJ) (à 3 ou 4 jonctions), qui ont émergées depuis une dizaine d'années et qui sont prévues d'atteindre un rendement de l'ordre de 46% d'ici 2015 (Figure 1-12, rectangle rouge).

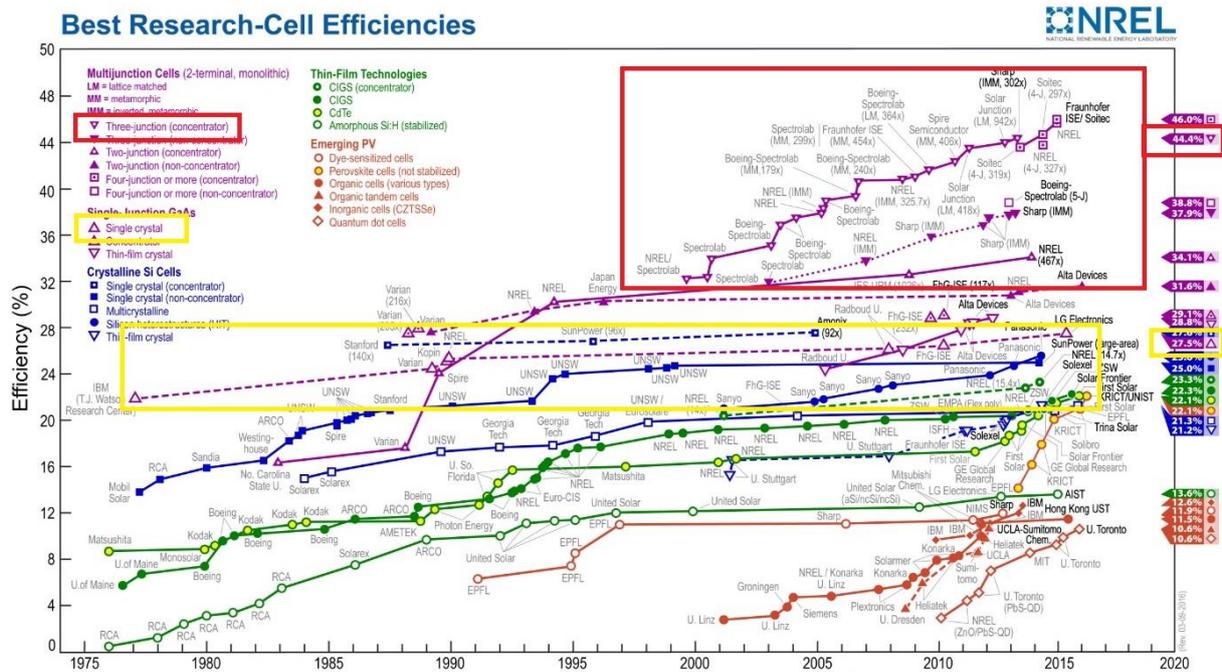


Figure 1-12 : Différents types de cellules PV et leur évolution jusqu'à 2015 (NREL [20]).

Il serait alors intéressant de revoir rapidement ces deux types de cellules PV, leurs avantages et limitation, qui implique l'émergence d'autre génération de cellules PV.

### 1.2.2.1.1. Les cellules à base de silicium

Nous avons souvent mentionné le cas du silicium. La technologie des PV à base de silicium cristallin est la plus dominante actuellement sur le marché, de l'ordre de 85% en 2012 [16]. En effet, la matière première, la silice est abondante sur Terre. En ce qui concerne les cellules PV, elles ont également démontré une bonne stabilité à long terme depuis les dernières années.

La limitation principale que rencontrent les cellules PV à base de silicium, est alors décrite par la théorie de limitation de Shockley et Queisser<sup>36</sup> (SQL). Il s'agit de leur rendement maximal qui est au maximum (et meilleur cas) de l'ordre de 33% [16, 21], qui n'est pas dépassé dues aux pertes induites par des photons d'énergies au-dessus et en dessous de l'énergie de gap du matériau (non traité ici).

<sup>36</sup> Dans les années 1961.

Cette limitation reste valide quel que soit le matériau sc visant une bande spectrale unique utilisé (donc ayant une seule  $E_g$ ) (ex. : GaAs (rendement : 28.8%)<sup>37</sup>, CIGS (rendement : 19.6%)<sup>38</sup>...) [16].

Ainsi, si l'on souhaite dépasser cette limitation et augmenter les cellules PV en rendement, il faut récupérer tous les photons à différentes énergies. Une idée, serait alors d'utiliser plusieurs énergies de gap dans une même cellule, donc la production de matériaux semi-conducteurs multijonctions.

### 1.2.2.1.2. Cellules multijonctions

En utilisant des cellules multijonctions (MJ), le but est de récolter autant d'énergie de photons que possible sur une large bande spectrale. Il faut alors des matériaux qui puissent avoir des énergies de gap appropriées ainsi que des propriétés permettant d'obtenir des matériaux cristallins de haute qualité (au moins autant que le silicium). Les MJ sont alors le produit d'un assemblage de plusieurs couches de semi-conducteurs à énergie de gap différente, permettant de remplir ces conditions (Figure 1-13).

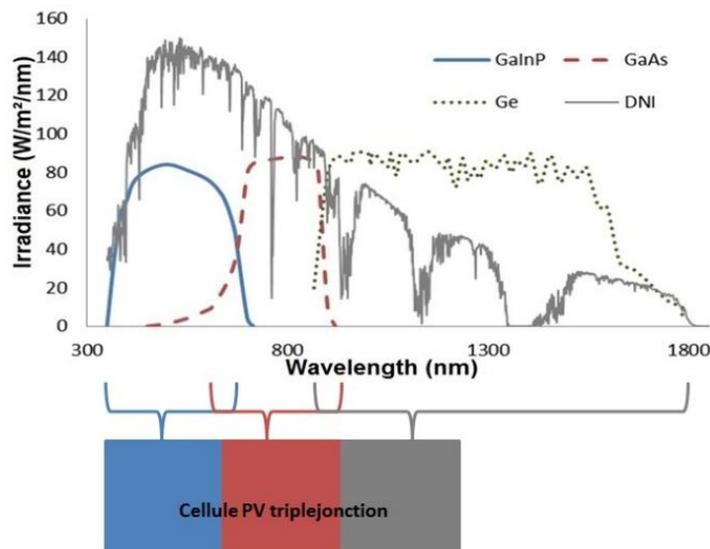


Figure 1-13 : Schéma de la réponse d'une cellule MJ (3MJ) suivant le rayonnement (DNI) qu'elle reçoit.

Généralement ces cellules ont la couche la plus externe (au-dessus), qui a une énergie de gap élevée (pour les photons à haute énergie donc), puis les couches inférieures sont ordonnées selon une énergie de gap décroissante. Ainsi, le spectre solaire qui va pouvoir être utilisé est plus large, rendant la cellule plus efficace. Le meilleur résultat à ce jour obtenu par une cellule MJ reste celui à triple jonctions [22], les cellules 4MJ étant la génération prometteuse suivante. A date, les cellules MJ ayant atteint des rendements intéressants à considérer, sont faites à base de matériaux semi-conducteur, comme le GaInP/GaInAs/Ge. En effet, ces cellules ont pu atteindre un rendement de l'ordre de 38.8%

<sup>37</sup> Fabricant : Alta Device.

<sup>38</sup> Fabricant : Miasole.

sous référence de spectre global (AM1.5g<sup>39</sup>) et de 44.7% sous référence de spectre concentré direct (AM1.5d<sup>40</sup>) [16, 20].

Le désavantage de ces cellules est leur coût de production par rapport à l'énergie (kWh) produite durant sa durée de vie. A l'heure actuelle, ce type de cellules est utilisé généralement dans des applications spatiales ou, dans le cas d'applications terrestres, dans les systèmes PV à haute concentration (HCPV). Si l'on parle de HCPV, ceci implique un ajout supplémentaire de système héliostat (système de « tracking »), car il est nécessaire d'avoir une focalisation permanente du DNI sur la cellule, donc un autre coût supplémentaire.

### 1.2.2.2. Modules photovoltaïques classiques

Les modules photovoltaïques sont donc l'assemblage en série<sup>41</sup> de plusieurs cellules PV dans le but de pouvoir produire une tension usuelle (Figure 1-14). Si l'on prend comme exemple une cellule PV à base de silicium, elle a une tension  $V_{OC}$  qui est de l'ordre de 0.6V, avec une tension de 0.5V pour produire une puissance maximale (à 25°C). Depuis le début des années 2000, les modules PV sont connectés en réseau, ce qui permet de produire une tension de circuit ouvert allant jusqu'à 600V (courant direct (dc)), impliquant alors que chaque module soit constitué de 54 à 72 cellules PV [13].

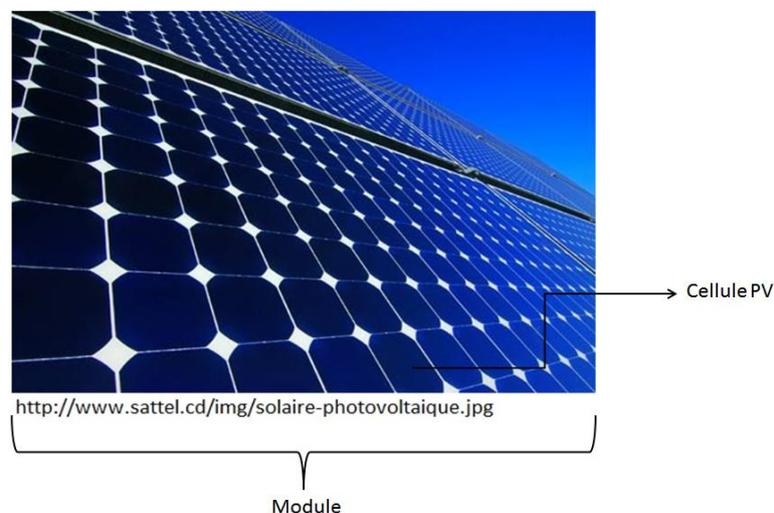


Figure 1-14 : Représentation d'un module PV classique.

Il est essentiel de retenir ici que ce module contient des cellules connectées en série. Nous avons vu précédemment que les cellules PV peuvent être assimilées à des diodes. Ainsi, si les cellules ne sont pas accordées les unes par rapport aux autres, le module est condamné à fonctionner au rendement de la plus faible des cellules, au lieu d'atteindre son rendement optimal. Ou encore, s'il y a une défaillance d'une cellule, ceci impose une dégradation du rendement global du module.

<sup>39</sup> Radiation terrestre globale.

<sup>40</sup> Radiation directe.

<sup>41</sup> Ou en dérivation.

*NB : Notons que, le rendement d'un module PV classique est la part d'énergie radiative qu'il est capable de transformer en énergie électrique. Il est calculé par le rapport de la puissance électrique produite par le module (Puissance crête  $P_C$ ) sur la puissance radiative ( $P_{radiative}$ ) reçue ( $P_{radiative} = \text{Niveau d'éclairement (W/m}^2\text{) / Surface du module (m}^2\text{)}$ ).*

### **1.2.2.3. Concentrateurs photovoltaïques**

Les principaux modules actuellement commercialisés sont souvent faits à base de cellules de silicium (à jonction unique). Nous avons vu précédemment leur limitation et l'émergence de nouveaux types de cellules. En utilisant des cellules MJ ainsi qu'un système de concentration PV (CPV), le rendement de ces cellules, donc des modules va pouvoir être grandement amélioré.

Les CPV sont basés sur l'utilisation d'élément optique concentrateur (à coût très bas) afin de focaliser le rayonnement solaire sur la cellule PV MJ, qui a alors une taille considérablement réduite. De même, les systèmes de HCPV utilisent alors ce type de cellule et un ensemble d'éléments optiques pour focaliser le rayonnement solaire sur la cellule. Il est constitué généralement d'un POE (optique primaire), qui collecte et concentre le rayonnement direct. Celui-ci peut être de différents types, réfléchissants ou réfractifs (voir schéma dans Figure 1-4), comme les miroirs paraboliques ou les lentilles de Fresnel, respectivement. Selon les compagnies, certaines ajoutent également un SOE permettant de transmettre le rayonnement à la cellule avec un plus grand angle d'acceptance (Figure 1-4) et de plus l'homogénéiser. Le SOE (optique secondaire) peut se présenter sous différentes formes et matériaux, mais a donc la fonctionnalité d'un guide d'onde [23]. Les avantages de ce type de système peuvent être énumérés comme étant la réduction de la taille de la cellule PV donc l'utilisation de matériau semi-conducteur moindre, mais aussi l'obtention d'une puissance donc de rendement plus important. Si de plus, des PV sont prévus pour une production en masse, l'utilisation des CPV permet même la réduction de l'espace physique requis sur le terrain.

Bien que les CPV montrent un très grand potentiel dans le domaine des PV, ils ne représentent que très peu des systèmes producteurs d'énergie (de l'ordre de 0.1%) en comparaison à des PV classiques [22]. Plusieurs raisons peuvent être citées, comme la meilleure connaissance des PV classiques et l'expertise sur leur technologie (le silicium) due à son utilisation depuis plusieurs décennies (Figure 1-12), mais surtout les efforts et investissement qui ont été faits pour son introduction sur le marché.

Les CPV sont plus récents donc ont peu de méthodes standards de tests de fiabilités établis. De plus, bien qu'ils aient un meilleur rendement avec l'utilisation d'éléments optiques, il devient aussi nécessaire d'utiliser un système mécanique de suivi constant du DNI lui ajoutant des coûts supplémentaires. En effet, la matière des cellules MJ, leur production ainsi que le système permettant

de suivre le soleil continuellement rendent ce système plus complexe et peu compétitif du point de vue des critères standards (LCOE<sup>42</sup>).

Il en devient alors clair ici qu'il faut éliminer et améliorer quelques limitations économiques et techniques afin de rendre ce système compétitif avec les PV classiques actuels.

### *Etendue géométrique*

Quand l'on parle de concentration de rayonnements lumineux, l'on doit également mentionner deux concepts dont il faut tenir compte et qui vont revenir dans la thèse (Chapitre 4). Il s'agit du facteur de concentration ainsi que de l'étendue géométrique, que l'on va développer rapidement dans cette section.

Le principe de fonctionnement des concentrateurs PV est basé sur l'optique non imageante. Ainsi, l'un des concepts qui joue un rôle important dans le design de ce type d'optique est celui de l'étendue. En effet, il explique à la fois les caractéristiques de transfert de flux du système optique, mais joue aussi un rôle essentiel dans le façonnage de la forme de distribution du rayonnement au niveau du récepteur de celui-ci.

En optique, l'étendue est une quantité résultante des caractéristiques géométriques d'un flux de rayonnement se propageant dans un système optique [24]. En effet, elle décrit un rapport de la transmission entière de tout le flux incident sur la pupille d'entrée à celle de sortie. Ceci, dans la mesure où l'on considère un système idéal, c'est-à-dire sans pertes optiques par absorption, diffusion ou réflexion de Fresnel.

Il est essentiel ici de retenir que l'étendue sera entièrement définie par les dimensions de la pupille d'entrée, car elle donne lieu à des limitations au niveau de la réception du flux incident. Par ailleurs, il est également considéré en optique non imageante, que l'étendue est conservée dans un système qui ne subit aucune pertes optiques [24].

### *Facteur de concentration*

Le facteur de concentration est relié au concept de l'étendue et de sa conservation. Ce terme est très souvent utilisé pour les systèmes PV à concentration. Ainsi, pour définir ce qu'est le facteur de concentration nous allons considérer qu'un concentrateur est donc un élément optique qui récolte le rayonnement solaire sur une surface collectrice que l'on va appeler  $A_1$ . Ceci fait, le rayonnement est alors ensuite transmis sur une surface réceptrice d'aire  $A_2$  (Figure 1-15) [24].

---

<sup>42</sup> Levelized cost of energy: définit comme le rapport de cout total du système et sa capacité de production d'énergie durant sa durée de vie.

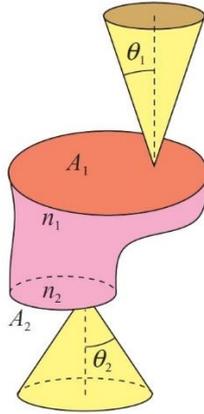


Figure 1-15 : Schéma représentant les éléments optiques collecteurs et récepteurs [24].

La concentration géométrique est alors le rapport de ces deux aires (que l'on peut définir sous la forme  $C_g = \frac{A_1}{A_2}$ ). Pour les systèmes concentrateurs  $C_g > 1$  (quelques milliers).

### 1.3. Les antireflets

#### 1.3.1. Le phénomène de réflexion

Il est bien connu que le phénomène de réflexion (et de réfraction) se produit du moment qu'il y a un changement sur la trajectoire du rayon lumineux, c'est-à-dire la présence d'un autre milieu. Il y a alors une variation de la vitesse de la lumière ( $v$ ) dans ce milieu [25]. Ce phénomène est plus ou moins marqué selon l'indice ( $n$ ) du milieu dû à la relation qui existe entre la vitesse de la lumière et ce premier ( $v = \frac{c}{n}$ ).

Ainsi, suivant l'indice du milieu, une partie des rayons lumineux incident est réfléchi. Pour les surfaces lisses et rugueuses les phénomènes prédominants seront la réflexion spéculaire et diffuse, respectivement. La réflexion spéculaire garde la propriété de parallélisme entre les rayons incidents obéissant alors aux lois de Descartes. La réflexion diffuse<sup>43</sup>, quant à elle est due aux irrégularités de l'interface d'incidence. Ici, il y a réflexion mais dans ce cas le parallélisme des rayons (entre eux) lumineux incidents n'est plus conservé, car les réflexions se font dans différentes directions, à cause de la rugosité de la surface [26, 25].

Revenons sur la réflexion spéculaire, comme notre cas repose sur l'élimination de celle-ci. En s'appuyant sur la théorie des ondes électromagnétiques, Fresnel a introduit l'expression de la réflectance, en incidence normale<sup>44</sup> et pour deux milieux non absorbants, comme étant (6) [27]:

<sup>43</sup> Diffusion des ondes parallèles, elles se reflètent dans toutes les directions les lois de Descartes ne sont plus applicables.

<sup>44</sup> Le cas où l'angle d'incidence est quelconque est donné dans le Chapitre 3.

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (6)$$

avec  $n_1$  et  $n_2$  étant les indices de réfraction des deux milieux (d'incidence et transmis/matériel, respectivement).

Les principes physiques qui permettent d'éliminer la réflexion peuvent se faire par l'introduction d'interférences destructives entre les rayons réfléchis. Il est question ici d'introduire une couche AR supplémentaire au niveau de l'interface, qui cause la différence abrupte de changement d'indice de réfraction. Un autre moyen de le faire est d'introduire un gradient d'indice. Les deux moyens, donnés ci-haut, sont décrits brièvement dans le paragraphe qui suit.

### 1.3.2. Les couches antireflets

#### 1.3.2.1. Les couches minces

Avant de discuter plus spécifiquement des AR, il est essentiel de donner quelques informations sur les CM optiques. Tout d'abord, en optique nous parlons de CM quand il est possible de détecter des phénomènes d'interférence<sup>45</sup> totale dans le rayon réfléchi ou transmis par cette couche<sup>46</sup> [28]. L'interférence dépend de la nature du rayonnement incident, des propriétés optiques de milieu d'incidence et transmis (du type de CM, le milieu matériel). Il est également important de considérer des CM qui n'ont pas des propriétés absorbantes ou diffusives, ou toutes autres pertes qui puissent survenir.

Pour comprendre de façon qualitative le fonctionnement des CM, il faut retenir les concepts suivants [28]:

- Si la couche est suffisamment mince (épaisseur optique de quart d'onde, voir plus loin) pour la longueur d'onde incidente considérée, un retard de phase du rayonnement réfléchi de l'interface couche-substrat par rapport à celui réfléchi de l'interface air-couche se fait, approchant  $180^\circ$ . Ceci a comme résultat une réflexion résiduelle minimale [29].
- Si le changement de phase vaut  $360^\circ$  (épaisseur optique de demi onde), le phénomène inverse a lieu. Ici la couche a également augmenté en épaisseur physique. Dans le cas présent il est considéré que la couche donne une réflexion aussi élevée que le substrat. Elle est souvent référée comme « couche absente » [29, 30].

---

<sup>45</sup> Ceci implique donc l'existence d'une phase constante.

<sup>46</sup> Phénomène appelé comme cohérent.

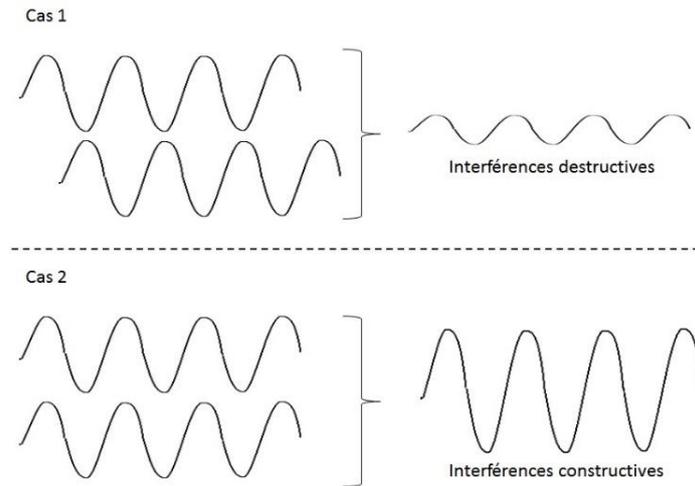


Figure 1-16 : Schéma d'interférences destructives (cas 1) et constructives (cas 2).

A partir de ces deux points, ceci revient à dire que nous avons dans le premier cas (Cas 1) des rayons qui interfèrent de façon destructive et dans le deuxième cas (Cas 2) de façon constructive (Figure 1-16).

### 1.3.2.2. Principe des antireflets

Le fait que l'on puisse créer des interférences destructives est très important dans les cas d'applications où la réflexion doit être éliminée. Le principe des ARC repose alors sur ce phénomène.

La forme la plus simple d'un AR est l'utilisation d'une seule CM (Figure 1-17). Il est important que les amplitudes des deux rayons réfléchis soient égales, ce qui implique que les rapports d'indice de réfraction entre chaque interface doivent être égaux (7).

$$\frac{n_0}{n_1} = \frac{n_1}{n_{substrat}} \rightarrow n_1 = \sqrt{n_0 n_{substrat}}$$

(7)

où  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu d'incidence (généralement l'air, qui vaut donc 1) et  $n_1$  est l'indice de réfraction de l'ARC (d'une épaisseur optique d'un quart d'onde). Le substrat dans notre cas étant du verre, on peut approximer son indice de réfraction  $n_{substrat}$  à 1.52, ce qui donnerait un indice de réfraction d'environ 1.23 pour l'ARC à obtenir.

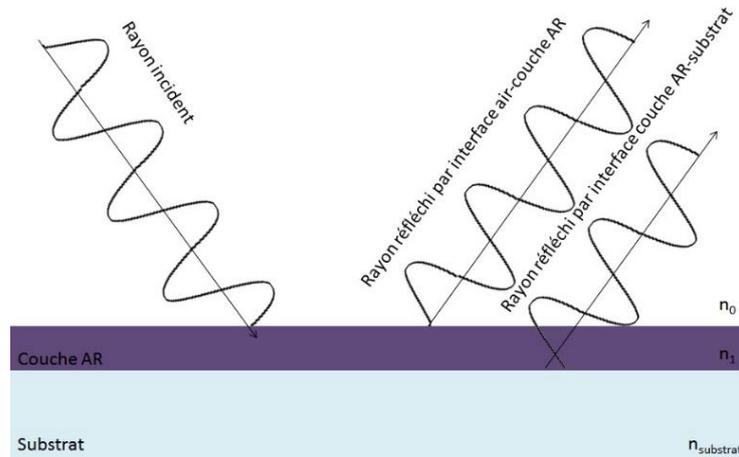


Figure 1-17 : Schéma de principe d'interférences destructives produites par une couche AR.

Dans les conditions données par l'équation ci-dessus (7) il en vient que l'indice de réfraction de l'ARC doit être compris entre celui de l'air et celui du substrat ( $n_0 < n_1 < n_{\text{substrat}}$ ). Si l'on veut parler en termes d'épaisseur de couche, nous constatons que les réflexions sur les deux interfaces de la couche AR se font d'un milieu incident de réfraction faible par rapport au milieu transmis (matériel). Donc, si l'on veut s'assurer d'avoir un changement de phase qui vaut  $180^\circ$  (pour annuler les rayons entre eux), il faut que la couche ait une épaisseur optique ( $t_{AR}$ ), qui vaut un quart de la longueur d'onde. Cette condition est définie par l'équation ci-dessous (8).

$$t_{AR} = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad (8)$$

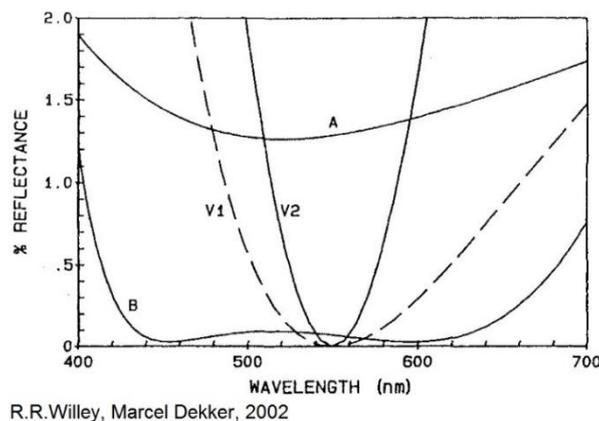
Ceci vaut tout d'abord pour une bande de longueur d'onde spécifique ( $\lambda_0$ ) et si l'on considère un rayonnement à incidence direct. Pour voir plus clairement la dépendance angulaire et de la longueur d'onde de la réponse optique, l'équation a été développée plus loin dans le Chapitre 3 (section « Theory »).

### 1.3.3. Les antireflets classiques

Le principe de créer des interférences destructives a fait se développer différentes méthodes de production d'ARC. Nous avons vu dans le paragraphe ci-dessus le cas d'une interférence destructive pour une bande de longueur d'onde particulière. Il est alors possible de penser qu'une à plusieurs couches peuvent être utilisées selon la bande de longueur d'onde que l'on vise où la réflexion doit être éliminée. Il existe différentes méthodes donnant des couches AR selon les bandes de longueurs d'onde recherchées :

- Les monocouches [28, 29]:
  - C'est une seule CM d'AR à épaisseur optique de quart d'onde  $\left(\frac{\lambda}{4}\right)$  pour une longueur d'onde spécifique, dont le principe est décrit plus haut. La réponse spectrale type obtenue pour ce cas est représentée ci-dessous (Figure 1-18.A). En effet, une réflexion minimale est visible sur une longueur d'onde bien particulière. Avant et après ce minimum, l'épaisseur optique dépasse le quart d'onde. Ceci implique alors une augmentation de la réflexion, car la couche approche les épaisseurs optiques de demi onde.
- Les multicouches [28, 29]:
  - 2 couches : AR visant à éliminer totalement la réflexion à une longueur d'onde spécifique mais ayant une réflexion élevée hors de cette bande. Le principe repose sur l'utilisation d'une couche à haute indice de réfraction (accolée au substrat) puis une couche à indice faible (accolée à la couche précédente). Ce type de couches est appelée alors « V-coats » à cause de la forme de la courbe de réflexion obtenue. Il existe 2 solutions à ce type d'ARC (Figure 1-18.V1/V2). La différence entre ces deux-là étant le choix des indices de réfraction des deux couches AR utilisées (selon le cas).
  - 3 couches : la réflexion est éliminée à deux longueurs d'onde et reste très faible sur une bande de longueur d'onde. La couche accolée au substrat a généralement un indice de réfraction intermédiaire, puis une couche à très haut indice est ajoutée suivie d'une troisième couche à indice faible (Figure 1-18.B)

Les AR obtenus par multicouches se basent alors sur les méthodes décrites ci-haut. Ce type de couches AR sont, du fait de leur principe de fonctionnement, dépendantes bien évidemment de la longueur d'onde incidente, mais aussi de son angle d'incidence et de sa polarisation.



**Figure 1-18 : Spectre de réflexion des trois méthodes de production de couches AR de base. (A) représente le cas de la monocouche, (V1/V2) représentent la multicouche à 2 couches et (B) représente la multicouche à 3 couches (AR à large bande) [29].**

D'autres méthodes comme la nanostructuration des surfaces d'incidence ou l'utilisation de couche à base de nanoparticules à morphologie spécifique seraient également en mesure de suivre le même principe. Ceci, dans le but de diminuer l'indice de réfraction de la CM ajoutée pour éliminer la réflexion. En effet dans le premier cas, l'ajout de nanostructuration à la surface du substrat déposée permet de créer des interférences destructives entre les nanostructures. Nous lui donnons un gradient d'indice de réfraction (de plus en plus grand en s'approchant du substrat). Dans le deuxième cas, nous créons à nouveau une CM ayant comme structure interne une certaine porosité (nanopores). Etant donné que l'indice de réfraction dépend de la densité des matériaux, la diminution de celle-ci (due à la porosité induite), permet l'obtention d'une ARC avec un faible indice. L'avantage est qu'on peut utiliser des matériaux (comme la silice dans notre cas) qui ont un indice de réfraction élevé<sup>47</sup>.

### 1.3.4. Antireflets nanostructurés

Les AR nanostructurés (NS) ont commencé à se développer après des observations de la nature [31, 32]. Des études microscopiques ont montré une protubérance structurée en forme de cône dans les yeux d'insectes (Figure 1-19). D'autres observations ont également montré des structures de réseaux de diffraction donnant lieu aux couleurs brillantes spécifiques à certains insectes<sup>48</sup> [33].

Un rayon lumineux (monochromatique) qui passe à travers une interface structurée périodiquement va subir une diffraction (à plusieurs ordres). La périodicité de la structure déterminera l'angle séparant les ordres de diffraction. Ainsi, une périodicité faible donnera lieu à de grands angles et inversement.

*NB : L'équation décrivant ce comportement est donnée par  $m\lambda = \Lambda \sin \theta_m$  [27]. Avec  $\lambda$  étant la longueur d'onde de la lumière incidente,  $\Lambda$  la période du réseau et  $\theta_m$  est l'angle de diffraction de l'ordre  $m$ .*

Avec les techniques actuelles de productions de réseaux, il est possible de diminuer cette périodicité jusqu'à même atteindre une structure de dimension très inférieure à la longueur d'onde incidente considérée, ce sont des structures dites « sub-longueur d'onde<sup>49</sup> ». C'est alors que ces structures commencent à être intéressantes pour le domaine des AR. En effet, elles permettent de créer un indice de réfraction effectif afin de diminuer la coupure abrupte qu'il y a entre les deux milieux.

Une NS qui a bien été étudiée est celle des structures en forme de cônes (Figure 1-19). C'est une structure sur laquelle nous pouvons nous appuyer pour expliquer le fonctionnement de ce type d'AR. Le principe de ce type de structure est d'induire une augmentation graduelle de l'indice de réfraction à partir du dessus de la couche formée par la NS jusqu'au substrat. Ainsi, quand il y a un indice de réfraction graduel, la réflectance résultante peut être assimilée à une infinie série de réflexions à

---

<sup>47</sup> Les matériaux pour créer des ARC ne sont pas si nombreux surtout pour la déposition sur du verre, si l'on suit l'obligation d'approcher l'indice de réfraction de 1.23, il reste que très peu de matériaux disponibles.

<sup>48</sup> Exemple : scarabées.

<sup>49</sup> Angl. : subwavelength structures. Terme communément utilisé dans le domaine de la recherche sur les structures périodiques.

chaque nouvel indice de réfraction (donc à chaque nouvelle profondeur) [32]. Ceci implique alors que chaque réflexion aura une phase différente. Ce processus doit avoir lieu sur une distance optique de l'ordre de la demi-longueur d'onde ( $\frac{\lambda}{2}$ ) pour avoir toutes les phases présentes afin de créer des interférences destructives, ramenant ainsi la réflexion de cette surface proche de zéro [32].

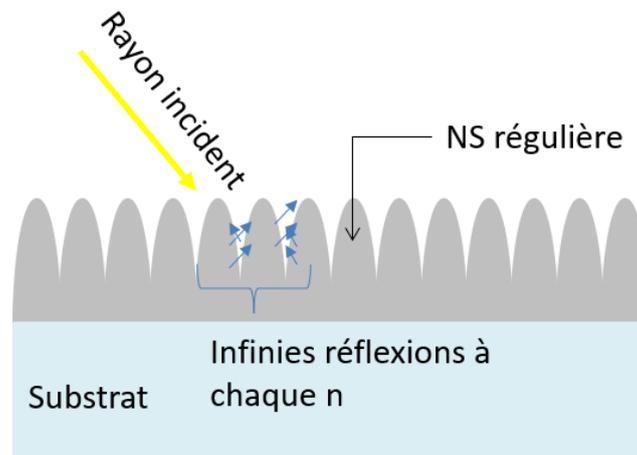


Figure 1-19 : Schéma d'une couche ARC à nanostructuration régulière.

Dans ce type de structure, si l'on veut obtenir l'effet AR il faut porter une attention particulière à la périodicité ainsi que la hauteur des NS. Sachant que la hauteur de la structure va être décidée suivant la plus grande longueur d'onde que l'on considère où l'AR doit fonctionner. La période de celle-ci va être décidée suivant la plus petite longueur d'onde. En effet, nous voulons éviter une diffusion ou diffraction, ainsi la périodicité doit être plus faible que la plus petite longueur d'onde considérée [34]. Le principe des NS reposant sur ce qu'on a discuté précédemment, c'est-à-dire de donner à l'ARC une propriété à gradient d'indice. De plus, ici la couche AR a aussi la propriété d'être à large bande, omnidirectionnelle et non sensible à la polarisation [35].

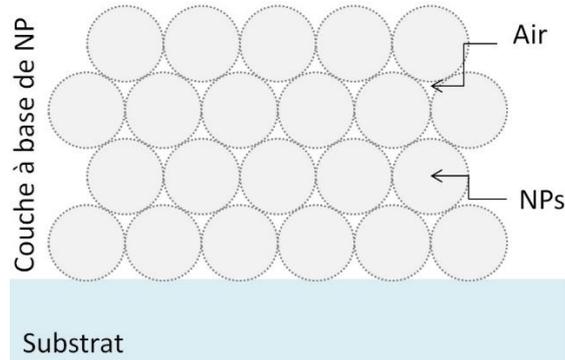
*Remarque : Comme nous parlons d'indice de réfraction à gradient d'indice, ce dernier peut avoir un profil linéaire, parabolique, cubique, quintique etc., non discuté ici [36].*

### 1.3.5. Les antireflets à base de nanoparticules

Le principe d'obtention de couches AR repose ici toujours sur l'ajout d'une CM afin d'introduire des interférences destructives. Cette couche devant avoir un indice de réfraction plus faible que le substrat sur lequel elle va être déposée. Un moyen de le faire est « d'introduire de l'air<sup>50</sup> » dans la couche, afin de diminuer sa densité tout en gardant sa stabilité mécanique. Nous savons que l'indice de réfraction d'un matériau est relié à la densité de ce dernier. La méthode d'obtention d'ARC à base de nanoparticules (NP), consiste alors en la diminution de cette densité, car la disposition des NP ajoute de la porosité dans le matériau qui forme la couche. Le principe ici est d'avoir, bien évidemment, la

<sup>50</sup> Des nanopores.

taille des NP et des pores inférieurs à la longueur d'onde incidente, mais aussi une distribution de la porosité homogène [37, 38, 39] (Figure 1-20).



**Figure 1-20 : Schéma d'ARC à base de nanoparticules sphériques solides.**

Ceci revient à un matériau qui a une de ces parties poreuses et une autre qui reste solide. La relation qui relie ces deux milieux est donnée à travers leurs indices de réfraction et leurs densités respectifs (9) [10, 38].

$$\frac{n_p^2 - 1}{n_s - 1} = \frac{d_p}{d} \quad (9)$$

Avec  $n_p$  et  $n_s$  étant les indices de réfraction de la couche poreuse et du substrat solide, respectivement.

Les densités de ces mêmes milieux sont données par  $d_p$  et  $d$ , respectivement. Comme dans le cas présent la porosité est ce que l'on recherche à connaître, le pourcentage de porosité  $P$  dans la couche peut être obtenu à partir de l'équation (9), exprimé en termes de porosité (10) :

$$n_p^2 = (n_s^2 - 1) \left(1 - \frac{P}{100}\right) + 1 \quad (10)$$

Maintenant, si nous utilisons la condition précédente (section 1.3.2.2) pour l'indice de réfraction de l'ARC à obtenir (sur un substrat de type BK7 avec  $n_s=1.51$ ), c'est-à-dire  $n_p = 1.23$ , le pourcentage de porosité que la couche doit avoir est de l'ordre de 60%.

Si l'on regarde la Figure 1-20 ci-dessus, suivant la taille des particules utilisées, les nanopores entre les particules vont forcément augmenter et si l'on augmente la taille, et inversement si l'espace diminue, ceci donnera une couche plus compacte. Notons que les nanopores doivent être distribués de façon homogène [10]. De plus, elles doivent être plus petites que la longueur d'onde incidente pour ne pas générer de diffusion [10]. Il faut savoir que ces particules ont une certaine interaction chimique qui les relie, mais aussi des forces mécaniques [40]. En effet, la couche est formée suite au fait que les particules s'assemblent les unes avec les autres (pour former la couche) en utilisant tous les points de

contact qu'elles peuvent utiliser [41, 42]. Bien évidemment, quand on parle de porosité, il en vient la question de la résistance mécanique de ce type de couche. Comme notre utilisation des particules a été essentiellement de la silice, nous pouvons donner des études de cas où la résistance a été testée avec des techniques d'analyses simples (frottement par papier optique imbibé d'éthanol ou rayure par pointe de crayon) [41, 4] (voir Chapitre 6 pour le cas de nos couches).

### *Théorie des milieux effectifs*

Il est possible de rencontrer, quand nous parlons de CM, la référence à la théorie des milieux effectifs de Bruggemann [43] (Maxwell-Garett). Celle-ci pouvant alors donner de bonne approximation sur la constante diélectrique<sup>51</sup> de la couche en considérant qu'elle contient des hétérogénéités<sup>52</sup> [44], donc des composantes différentes. Le modèle de Bruggemann tenant compte des proportions des composantes (ainsi ne se limitant pas au nombre différent de composants qui existent dans le milieu hôte), donne la formule qui suit (11).

$$\sum_i \frac{f_i(\varepsilon_i - \varepsilon)}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0$$

(11)

Avec  $f_i$  la fraction volumique des composantes,  $\varepsilon_i$  la constante diélectrique des composantes et  $\varepsilon$  la constante diélectrique du milieu hôte.

Ainsi, les composantes ont localement une constante diélectrique. Dans notre cas, nous pouvons considérer que le milieu hôte est l'air ( $\varepsilon = 1$ ) et les hétérogénéités dans la couche ce sont les nanoparticules de silice. Donc nous nous retrouvons avec une couche à une seule composante en fin de compte si l'on remplace  $\varepsilon$  dans l'équation (11). Ce qui nous a alors poussé à retenir comme explication plus évidente ce qui a été discuté dans le paragraphe précédent.

### **1.3.6. Méthodes de production des couches antireflets**

Il existe différentes méthodes de production de couches mince AR. Le choix de la méthode dépend donc entièrement des propriétés recherchées des AR. En effet, la méthode devra répondre à différents critères de conception. Comme son indice de réfraction, l'intervalle de longueur d'onde où elle doit fonctionner ou les limitations qui seront rencontrées si le produit final est à but industriel (c'est-à-dire le coût ou la durabilité). Néanmoins, nous pouvons mentionner rapidement quelques techniques bien connues pour la production de couches minces, utilisées également pour produire des ARC.

---

<sup>51</sup> Une part importante de l'indice de réfraction.

<sup>52</sup> En faisant l'hypothèse que ceux-ci sont plus petits que la longueur d'onde incidente.

### 1.3.6.1. Couches classiques

#### 1.3.6.1.1. Dépôt par voie physique

Les méthodes actuelles pour produire les CM classiques sont très nombreuses et variées. La méthode la plus connue (pour utilisation dans l'optique) reste le dépôt physique en phase vapeur (PVD<sup>53</sup>). Durant ce processus la couche se forme par condensation, passant de la phase vapeur en phase solide directement (Figure 1-21). Ici l'essentiel est de produire la phase vapeur, qui peut être fait en utilisant différents types de sources pour induire la vaporisation, comme par exemple les sources thermique ou énergétique [28].

Ainsi, dans le cas d'utilisation de source thermique, le principe est basé sur l'échauffement du matériau précurseur qui libère des molécules qui se déposent sur un substrat maintenu normale à la trajectoire de celles-ci. L'ensemble de ce système est généralement maintenu sous vide dans une chambre fermée à pression de l'ordre de  $10^{-3}$ Pa. Le substrat lui-même est parfois chauffé<sup>54</sup> afin de favoriser l'adhésion de molécules, ce qui joue sur la densité de la couche finale (ex. : Cas de CM à base de  $MgF_2$  (fluorure de magnésium) ou de  $TiO_2$  (dioxyde de titane)) [28].

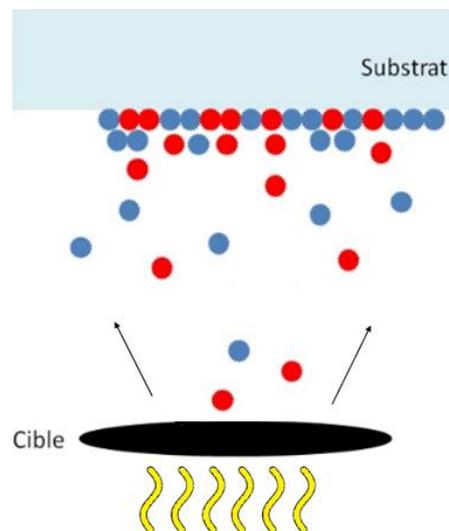


Figure 1-21 : Schéma représentant le fonctionnement de dépôt par PVD (cas évaporation par chauffage).

Cette technique a bien fait ses preuves depuis des années, ayant un principe relativement simple, peu coûteuse, elle est flexible ayant donné naissance à différents systèmes de déposition (évaporation par bombardement électronique, par ablation laser ou encore par arcs électriques). Bien que le principe de chauffage de la cible permette une vitesse de dépôt élevée, celui-ci a besoin de puissance suffisamment élevée pour mettre en vapeur les composés des fois bien réfractaires. Les particules

<sup>53</sup> Physical vapor deposition

<sup>54</sup> Dépendamment du substrat, allant jusqu'à 200-300°C.

libérées par chauffage ont une énergie faible, donnant ainsi une adhérence médiocre. La couche finale obtenue a une structure « de colonne » qui peut être une cause importante d'instabilité [29, 28]. Une autre technique donnant des couches plus denses a également été développée dans le domaine des PVD utilisant des sources énergétiques pour l'évaporation.

Les sources énergétiques, comme la pulvérisation cathodique<sup>55</sup>, consistent en l'évaporation de la cible en la bombardant par des particules énergétiques. Les différents moyens de pulvérisation vont alors consister en l'utilisation d'ions (ion beam sputtering) ou de plasma. Ainsi, dans le cas présent l'accent est mis sur l'utilisation de l'énergie de particules qui sont éjectées du matériau cible pour l'obtention de CM. Dans le cas d'utilisation d'ions, la cible est bombardée par ces derniers, eux même produits dans une chambre apart puis accélérés dans la chambre de pulvérisation. Dans le cas de dépôt par plasma, le principe reste le même, à la différence que la pulvérisation se fait par création de plasma. Cette méthode permet d'avoir des couches beaucoup plus compactes et solides que les méthodes d'évaporation par chauffage [29, 28].

### 1.3.6.1.2. Dépôt par voie chimique

Une autre technique de dépôts existe également intéressant à mentionner, qui est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD<sup>56</sup>). En résumant, le dépôt se fait ici par réaction chimique de la composante (ou plusieurs composantes) du précurseur, qui est introduite dans la chambre sous forme de gaz, avec la surface à recouvrir chauffée<sup>57</sup> (Figure 1-22) [28, 29, 45].

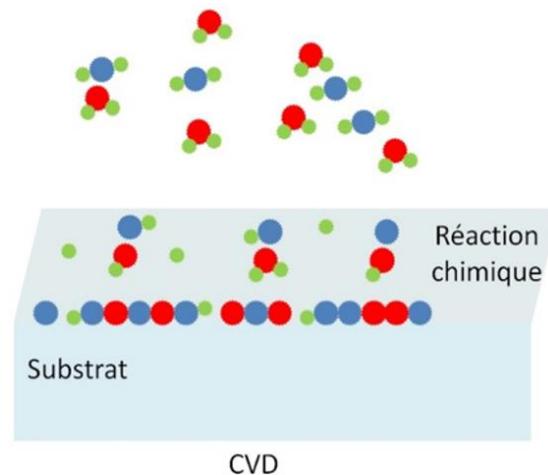


Figure 1-22 : Schéma représentant le fonctionnement de dépôt par CVD.

Les méthodes CVD ont besoin de de temps de contrôle de la quantité/qualité de déposition, qui peuvent parfois se faire trop rapidement. L'importance de contrôler ces réactions a donné naissance à des variantes ici également de la technique, reposant sur l'utilisation de plasma (PECVD), d'ions, etc. [28, 45]. Il y a quelques inconvénients dans cette technique également, comme la déposition à des

<sup>55</sup> Sputtering

<sup>56</sup> Chemical vapor deposition

<sup>57</sup> Températures variant de 200°C jusqu'à 1600°C.

températures élevées, ne correspondant pas à tout type de substrats. L'on peut aussi citer l'induction de stresses des CM déposées sur des matériaux à coefficient d'expansion différents, elle reste limitée juste aux précurseurs disponibles, dont certains avec les sous-composantes produites durant les réactions pouvant être toxiques/dangereux [45].

Nous pouvons le constater, les ARC classiques se basent sur l'utilisation de techniques qui ont largement fait leur preuve dans le domaine de production de CM (et d'AR), dépendamment des propriétés recherchées pour celles-ci. Néanmoins, ils ont un désavantage pour notre projet. En effet, d'une part due aux structures spécifiques de nos composantes à déposer ainsi que leur maintien dans les chambres, qui soulignons le, vont donner des coûts plus élevées (que les substrats plans) à considérés. D'autre part, l'environnement dans lequel les AR sont réalisés (chauffage, pulvérisation) a été considéré inadapté pour les composantes avec lesquels nous traitons ici (le POE et le SOE de la compagnie), qui poserait une détérioration de leurs surfaces. Nous pouvons également mentionner que peu d'études utilisant les PVD/CVD sur des surfaces à formes particulières ont été trouvés. Il en est venu alors l'idée d'investiguer d'autres moyens de productions et de dépôt d'ARC pour ce projet.

### 1.3.6.2. Les couches nanostructurées

Il y a beaucoup de techniques qui permettent de nanostructurer une surface, mais elles sont considérées comme étant basées sur une méthode dite descendante (top-down). La technique principale pour obtenir de la nanostructuration est par gravure (etching) [46], comme par exemple la gravure plasma [47], gravure ionique, gravure en phase liquide [35]. D'autres méthodes moins conventionnelles existent également, comme la gravure des masques par holographie ou par moulure/micro-réplication [34]. Le choix de la technique de gravure pour la fabrication de ce type de structure va généralement reposer sur leur pertinence pour l'application considérée.

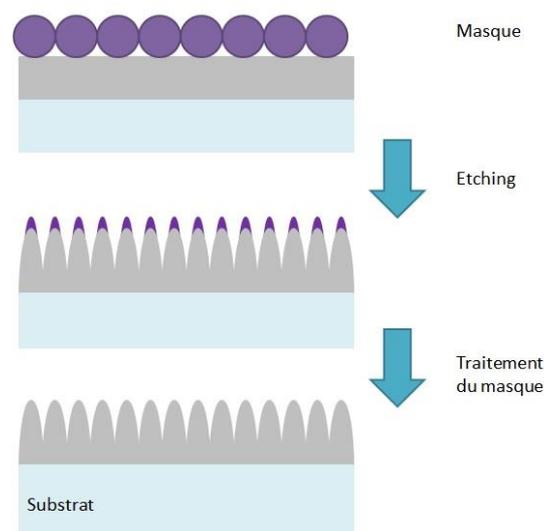


Figure 1-23 : Schéma de procédé de production de NS par gravure.

Le principe des NS consiste généralement en l'utilisation d'un masque spécifique, qui va être déposé sur la surface. Puis par un processus de gravure (mentionnée plus haut) ce masque va être entamé jusqu'à atteindre le matériau qui doit être traité. Cette étape durera aussi longtemps que nécessaire afin d'obtenir les conditions de la NS que l'on souhaite [48]. Puis une dernière étape consistera alors en l'élimination du surplus de masque afin de ne conserver que la NS produite (Figure 1-23). A noter que, dans le cas présent également le procédé a besoin de conditions spécifiques. Dans le Chapitre 2, ceci a été expliqué plus en détail donnant un exemple appliqué de cette méthode.

### 1.3.6.3. Les couches à base de nanoparticules

Contrairement au cas précédent, le processus de dépôt utilisé dans cette méthode, peut être qualifié d'ascendant (bottom-up), basé sur la propriété d'auto-organisation des particules [49], durant le processus de séchage. Parmi les méthodes de dépôts existantes<sup>58</sup>, le revêtement par immersion (appelé dip coating (DC) par la suite) est souvent utilisé. En effet, son principe est simple et consiste à introduire le substrat à déposer dans la solution devant former l'ARC et le retirer avec une vitesse de retrait bien choisie, selon les propriétés que la solution possède (ex. : la viscosité). Un des avantages étant qu'il peut être utilisé pour des surfaces très grandes à déposer.

Ainsi, le processus de retrait dans la méthode de DC est très important. Quand le substrat est sur le point d'être retiré, il y a des particules dans le solvant qui ont atteint la surface du matériau. Durant ce retrait, l'épaisseur de la couche de solvant à la surface du substrat commence à diminuer, car le solvant s'évapore. Les particules dans cette pellicule de solvant commencent à s'accrocher à la fois à la surface et entre elles. L'auto-organisation ayant alors lieu juste avant l'évaporation totale du solvant [49]. Cet ensemble de mécanismes est représenté dans le schéma ci-dessous (Figure 1-24).

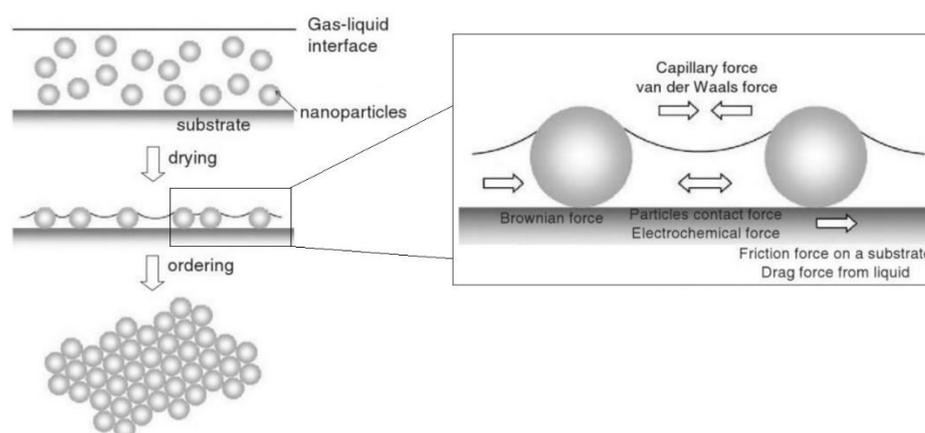


Figure 1-24 : Mécanisme d'auto-organisation de particules à la surface d'un substrat étant retiré par DC d'une suspension de particules. (Image copiée de [49], Copyright 2007).

<sup>58</sup> Spin Coating (SP), Screen printing, Spray Coating

Il y a plusieurs forces qui entrent en jeu durant la création de ce type de couche, décrit de façon concise dans la littérature (M.Hosokawa [49]), que nous pouvons reprendre, pour notre compréhension, très rapidement. Ainsi, durant l'évaporation, quand l'épaisseur du solvant atteint la taille de la particule, un mouvement, basé sur la loi de Newton<sup>59</sup>, a lieu. Il y a alors un équilibre de plusieurs forces, impliquant des forces de capillarité horizontales et des forces électriques. En effet, la première est due à la déformation de la surface libre, causée par l'interaction entre les particules et le solvant. La deuxième est due aux charges de surface des particules. Il existe également des mouvements Browniens qui agissent comme des forces d'entraînement.

Après le processus d'évaporation, les particules ont des points de contact les unes avec les autres, selon leur forme. L'interaction entre les particules ici peut être représentée comme étant des forces mécaniques. Pour finir, les forces d'interaction entre les particules et la surface du matériau peut être défini comme des forces de friction basées sur la loi de Coulomb.

## **1.4. Nanoparticules de silice**

### **1.4.1. La Silice**

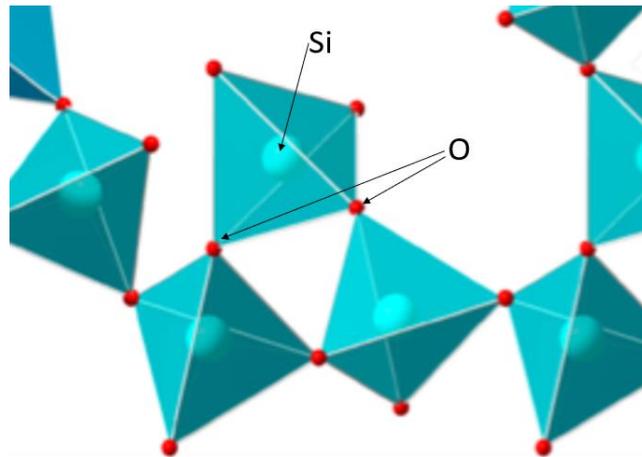
La silice, ou de son appellation chimique, le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) existe abondamment dans la croûte terrestre [50]. Elle a été dispersée sous différentes formes (cristalline ou amorphe) dans la nature au cours des millénaires et joue un rôle important dans l'écosystème. En effet, elle forme par exemple le squelette de diatomées, les premiers organismes vivants sur Terre, ayant la capacité d'absorber les rayonnements solaires et libérant de l'oxygène dans l'atmosphère [51]. Beaucoup d'autres plantes l'utilisent pour leur autoprotection (en créant par exemple des surfaces piquantes). Le corps humain contient environ 0.5g de silice, permettant la formation des os. Actuellement, il y a beaucoup de technologies qui sont basées sur l'utilisation de la silice sous toutes ses formes, comme en raffinerie pétrolière (comme catalyseurs), les alliages dans les moteurs d'avions, les verres et céramiques, les fibres optiques, etc. [51, 52, 53].

Dans nos travaux, la silice a été produite de façon synthétique, ainsi par la suite quand l'on utilisera le terme de particules de silice, ceci fait référence à de la silice synthétique amorphe présente dans une phase colloïdale (voir définition plus loin).

La silice est constituée d'un atome de Si (silicium) se trouve au centre d'un tétraèdre régulier avec quatre atomes d'oxygène (O) aux extrémités. Ces derniers sont eux-mêmes partagés avec d'autres atomes de Si voisins, ramenant la formule chimique de la silice à  $\text{SiO}_2$  (Figure 1-25).

---

<sup>59</sup> Pour les fluides dont la vitesse de déformation est linéaire et indépendante des forces extérieures.



**Figure 1-25 : Schéma de molécule tétraédrique de silice (SiO<sub>2</sub>). Au centre se trouve l'atome de silicium (Si) entouré par des atomes d'oxygène (O) aux sommets des tétraèdres, ceux-ci partagés avec d'autres atomes de silicium voisin contenu dans le réseau (et ainsi de suite).**

Ainsi, quand l'on va parler de silice colloïdale, il s'agit d'une suspension contenant des particules denses et amorphes de SiO<sub>2</sub> de taille uniforme, pouvant varier de 5 à 100nm. Il est considéré que l'indice de réfraction des nanoparticules de silice<sup>60</sup> est de l'ordre de 1.47 d'après les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [38, 54].

### 1.4.2. Les Colloïdes

La science des colloïdes considère ces derniers comme étant des systèmes contenant des particules de taille suffisamment petite (<1µm), afin de ne pas subir les forces de gravitation, mais aussi suffisamment grande (>1nm) pour ne pas être considérée comme une vraie solution (si l'on parle en termes de phase liquide<sup>61</sup>) [51]. Les particules de ce type ont des propriétés physiques et chimiques de surface qui donnent leur comportement propre aux colloïdes. En effet, ici les effets de surface sont très dominants. Il est admis dans ce domaine que les particules colloïdales ont l'une de leur dimension comprise entre 10 et 10 000 Å. Ceci revient à dire que les atomes constituant les particules colloïdales sont de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>9</sup> en nombre. Ces atomes peuvent être arrangés de façon à avoir des particules qui puissent être cristallines ou amorphes [51].

Il serait utile de donner quelques autres définitions qui sont récurrentes dans l'utilisation de colloïdes. Ainsi, un « sol<sup>62</sup> » est une dispersion en équilibre de particules colloïdales solides dans une solution. Le fait que ce sol soit considéré comme étant en équilibre, implique que les particules solides en quantité significative qui s'y trouvent ne sédimentent pas et ne s'agrègent pas.

Bien que ce deuxième état ne soit pas utilisé dans notre projet, le terme en lui-même revient régulièrement. Alors notons que le « gel<sup>63</sup> » s'applique à des systèmes composés de particules

<sup>60</sup> Pour des tailles allant jusqu'à 200nm [82].

<sup>61</sup> En effet, cet état peut également être retrouvé pour des matériaux solides ou gazeux (ex. particules dans l'air).

<sup>62</sup> Solution colloïdale, précurseur pour le « gel ».

<sup>63</sup> Integrated network (particles or polymers).

colloïdales solides formant un squelette solide (ou de polymères contenant un squelette solide à base de particules colloïdales ou une phase liquide). Remarquons que si le « gel » est séché par évaporation on produit un « gel » sec nommé « xérogel » et si des conditions particulières sont respectées pour ne pas avoir un gel qui s'affaisse (ou que la structure subisse des variations) durant l'évaporation, le système est alors appelé un « aérogel ». Toutes ces formes de silice sont regroupées dans la figure ci-dessous (Figure 1-26). Si nous poursuivons dans les phases, nous pouvons retrouver les « aérosols » qui vont alors être un colloïde à l'état.

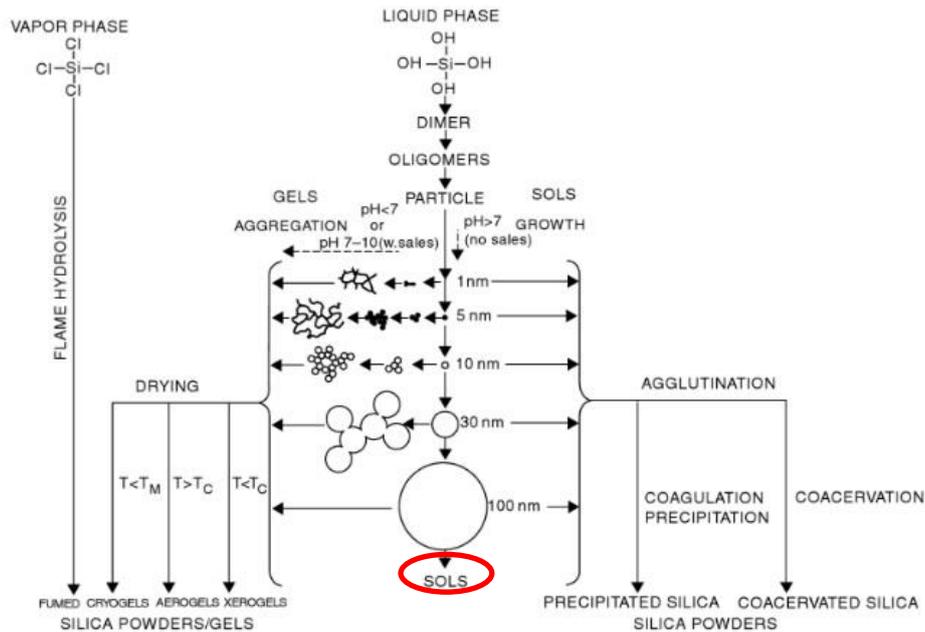


Figure 1-26: Schéma de procédé (sol-gel (voir paragraphe suivant) permettant l'obtention de produits à base de silice [51].

Nous pouvons voir que la silice peut se retrouver dans différents états et donc différents domaines d'applications selon la méthode de production et les paramètres utilisés. Les particules colloïdales très majoritairement produite et utilisée, étant la silice.

#### 1.4.2.1. Procédé sol-gel

Nous avons mentionné précédemment le principe sur lequel se basent les couches formées de NP, la méthode de dépôt la plus conventionnelle étant le dépôt en phase liquide. Ainsi, nous pouvons voir maintenant qu'afin d'obtenir des NP en suspension, il est possible de passer par un processus de sol-gel<sup>64</sup>. Un procédé considéré comme de la chimie douce, car la synthèse se fait à température et pression ambiante avec des matériaux de base non toxiques.

Le procédé sol-gel est souvent utilisé dans la production de matériaux vitreux. Il peut être utilisé pour produire des matériaux massifs. Mais il sert aussi souvent pour la production de NP (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>,

<sup>64</sup> Abv. : Solution-gélification.

etc.) et par extension, la production de revêtements à propriétés différentes (AR, anticorrosion, anti-UV, etc.). Son principe est basé sur l'utilisation de produits inorganiques, comme les métaux alcoxydes, comme précurseurs. La formule générale du précurseur est de la forme  $M(OR)_n$ , avec M étant le métal (M=Si, Zr, Ti, B) et R est un groupe organique alkyle ( $C_nH_{n-1}$ ) [55].

Afin d'expliquer ce processus, considérons un précurseur contenant le métal de silicium (TEOS<sup>65</sup> :  $Si(OC_2H_5)_4$ ). Ici, le précurseur subit une hydrolyse catalysée par une solution organique acide ou basique dans le but de couper les liaisons alcoxydes et les remplacer par des groupes hydroxyles (voir section 3.2.1 équation (1)). Le silicium et ses alcoxydes sont très peu réactifs, il est alors nécessaire d'ajouter un catalyseur pour favoriser la création de liaisons. Puis une réaction de condensation<sup>66</sup> (voir section 3.2.1 équations (2) et (3)) s'en suit, afin de former des réseaux de polymères inorganiques métal-oxyde-métal (M-O-M) [55].

Ainsi, selon le catalyseur utilisé nous pouvons obtenir au cours de la réaction de condensation un gel de polymère (cas de catalyseur acide Figure 1-26 partie de gauche) ou une suspension de particules individuelles considérées comme sphériques, les sols (cas de catalyseur basique Figure 1-26 partie de droite).

Après l'étape de condensation, dans notre cas nous avons une suspension qui peut être utilisée pour faire des dépôts en phase liquide, par des méthodes conventionnelles, comme DC ou le spin coating (SP), le processus de production étant plus détaillé dans le Chapitre 3.

#### 1.4.2.2. Production de nanoparticules de silice

En se basant sur le processus de sol-gel, nous constatons qu'il est possible de synthétiser des NP de silice en nous servant d'un milieu de synthèse basique. L'approche qui en découle et qui a été la plus étudiée est appelée la méthode de Stöber [9]. C'est une méthode qui permet de contrôler la taille et la structure (monodisperse) des particules que l'on souhaite obtenir. Divers moyens d'affinement de la méthode ont été également développés, comme les particules mésoporeuses, les particules creuses à structure cœur-coquille<sup>67</sup>, les particules à forme particulière et pour finir l'obtention de particules par « élimination » du surplus (c'est-à-dire la matrice) d'éléments organiques qui ont servi à l'obtention de la particule (Figure 1-27).

---

<sup>65</sup> Angl. : Tetraethyl orthosilicate (orthosilicate de tétraéthyle)

<sup>66</sup> Avec formation d'eau (condensation par oxolation)

<sup>67</sup> Core-Shell

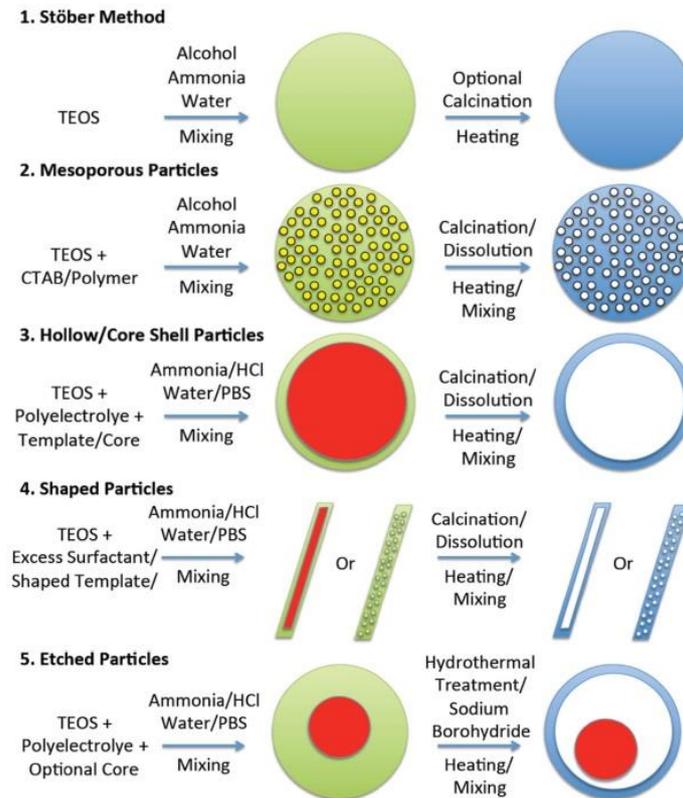


Figure 1-27: Schéma des approches de production de différents types de NP de silice [56].

Le fonctionnement mentionné précédemment dans le cas du procédé sol-gel reste proche ici également. Mais il serait intéressant de décrire l'approche d'obtention des particules par méthode Stöber brièvement. Ainsi, elle consiste en l'utilisation d'un précurseur de silice, il s'agit souvent de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) (ou tout autres précurseurs de silice), combiné à un mélange d'eau, d'alcool (éthanol/méthanol) et d'ammoniac. Pour contrôler la taille, la forme et l'uniformité des particules, il est nécessaire de contrôler le débit et la quantité ajoutée de TEOS ainsi que le rapport de solvant-TEOS. En effet, selon la quantité de TEOS ajoutée en fonction d'un intervalle de temps spécifique, les particules seront plus ou moins petites.

Par exemple plus la quantité de TEOS est grande sur un même temps d'addition, et plus les particules finales seront petites. Par exemple, si l'on considère l'addition de TEOS de 0.005mL/min et de 0.05mL/min il y aura une diminution de la taille des particules produites, pour le deuxième cas (de 0.05mL/min) d'environ 30%. Il est considéré que ceci est due au fait que, plus le taux de TEOS est élevé<sup>68</sup>, plus la densité de centres de nucléation sera élevée, donnant plus de petites particules. Le contrôle de la taille de particules passe également par le contrôle des rapports de quantités de précurseurs et de solvant qui y sont utilisés. En effet, la taille des particules sera diminuée (non linéairement) si le rapport solvant<sup>69</sup>/TEOS augmente [56].

<sup>68</sup> Pour le même temps d'addition.

<sup>69</sup> La diminution de la quantité d'eau dans les solvants peut également jouer sur la diminution de la taille des particules, car il est considéré (résultats expérimentaux) que la phase de croissance en est alors diminuée.

Ainsi, cette méthode permet un contrôle sur la croissance et la cinétique de la réaction, donnant alors la possibilité de produire des NP de silice. Les autres NP à base de silice que l'on a nommée précédemment ont la même base de méthode de production (méthode Stöber). En ajoutant d'autres surfactants<sup>70</sup> il est alors possible de rendre ces particules de silice jusqu'alors solides, mésoporeuses ou à structure cœur-coquille et ainsi de suite (Figure 1-27).

Avant de passer à nos études sur les ARC à base de NP de silice, il a été intéressant d'étudier un cas particulier dont nous avons parlé relativement souvent, qui est la production de traitement AR en utilisant une nanostructuration. Le chapitre suivant, expose alors une méthode de production de NS développé par l'institut Fraunhofer ainsi que les résultats d'études que nous avons obtenus pour ce cas spécifique.

---

<sup>70</sup> Agents tensioactifs qui permettent de modifier la tension superficielle entre deux surfaces avec leurs propriétés amphiphiles (deux parties à polarités différentes).

## Chapitre 2

### Etude de Cas : Antireflets Nanostructurés de l'Institut Fraunhofer

Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'il existe différentes méthodes de production d'ARC. L'intérêt dans ce projet étant qu'elles puissent être adaptées pour un dépôt sur des surfaces irrégulières, comme les surfaces de la FL ou la surface de l'élément optique secondaire utilisé par Opsun. L'institut Fraunhofer, réputé pour sa fabrication d'ARC diverses a pu produire une nanostructuration à la surface de substrats de PMMA, qui peut être adaptée sur tout type de surfaces irrégulières. Il nous a été gracieusement envoyé un échantillon de PMMA déposé par une nanostructure à propriétés AR que l'on a étudié pour le projet. Ce chapitre commence par une brève description de la méthode de production de cette nanostructure, puis expose les résultats expérimentaux topographiques, optiques et la réponse électrique du système HCPV que nous avons obtenue.

#### 2.1. Procédé général de gravure par plasma

Un moyen d'obtenir une surface nanostructurée est d'utiliser la gravure par plasma. C'est une méthode qui est souvent utilisée pour créer une NS qui permet à la surface d'avoir des propriétés différentes, comme l'hydrophobie [57] ou d'avoir des propriétés protectrices de la surface [58]. Le principe de la gravure par plasma est basé, comme son nom l'indique, sur la création d'un plasma, c'est-à-dire une décharge électrique qui passe dans un gaz contenant des molécules inertes. La surface à traiter est alors déposée par un masque permettant la création de la structure désirée, puis soumise à la gravure plasma. Le principe étant que les ions du plasma bombardent la surface non protégée, créant ainsi la nanostructuration (Figure 2-1).

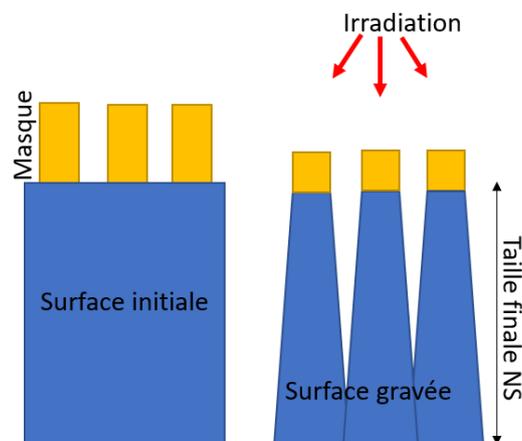


Figure 2-1: Schéma illustrant la gravure « directionnelle » par plasma d'une surface [59].

Il est considéré que dans beaucoup de processus de gravure, les espèces réactives (ions) arrivent normales à la surface du matériau à traiter. En effet, durant ce type de procédure, la surface qui est le plus soumise à l'énergie de bombardement est celle qui est normale aux particules incidentes, le flux de particules étant très faible pour affecter de façon importante les parois aux alentours (Figure 2-1, flèches). Ce phénomène est la cause de la gravure dite « directionnelle » [59, 60, 61].

## 2.2. Antireflet nanostructurée par gravure plasma

Il est de plus en plus commun<sup>71</sup> d'utiliser des polymères, comme le PMMA<sup>72</sup> afin de créer les éléments optiques. En effet, elle permet d'obtenir à la fois des éléments plus légers et capables de prendre des formes particulières, si nécessaire. Il reste tout de même à rendre ces surfaces anti-réfléchissantes, donc les méthodes classiques doivent être revues afin de pouvoir déposer les AR sur un polymère, de plus ici un polymère avec une surface irrégulière.

L'institut Fraunhofer (Allemagne) a alors utilisé la gravure par plasma afin de créer une ARC nanostructurée de type « moth-eye<sup>73</sup> » (Figure 2-2) sur un matériau de PMMA.

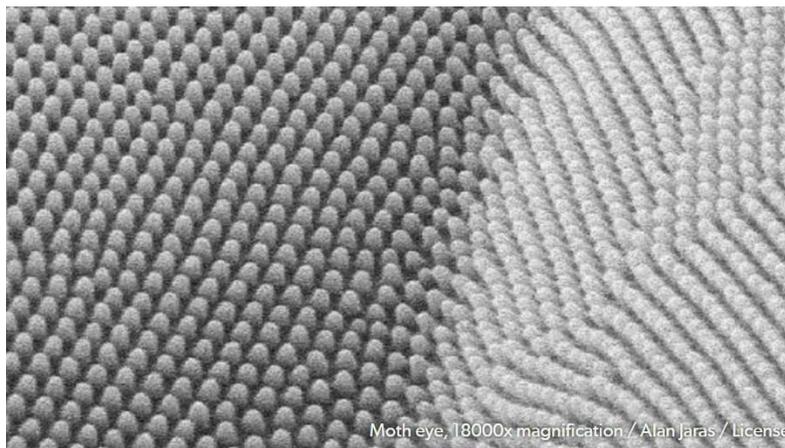


Figure 2-2: Graphe SEM d'une surface d'œil de papillon de nuit.

Le principe de production de ce type de NS est décrit dans la littérature publiée par l'institut Fraunhofer [62]. Le processus de gravure par plasma se fait dans une chambre sous vide avec comme gaz réactif l'oxygène, qui est ionisé par du plasma créé dans l'argon. Les ions sont alors accélérés par une tension directionnelle afin de bombarder le substrat avec une énergie d'environ 120eV. La structuration se fait alors dans une CM de dioxyde de titane et de silicium ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), ayant été déposée initialement sur le substrat de PMMA. La formation de cette structure est contrôlée par l'épaisseur et des conditions de dépôt de la CM initiale.

<sup>71</sup> Moindre cout et plus léger que matériau en verre.

<sup>72</sup> Polyméthacrylate de méthyle.

<sup>73</sup> La structure ressemble à celle retrouvée sur l'œil des papillons de nuit, d'où le nom anglais de « moth-eye ».

### 2.3. Analyses de la nanostructure antireflet

Le substrat de PMMA (Figure 2-3) avec une surface AR nanostructurée a été obtenu gracieusement de la part de Peter Monzert de l'institut Fraunhofer. Des analyses par microscope à force atomique (AFM) de type Veeco diDimension V en mode « tapping » ainsi qu'un microscope électronique à balayage (SEM) Quanta 3D FEG, ont été utilisés pour les analyses topographiques. Les mesures optiques ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies) pour les longueurs d'onde de 350 à 1500nm et une sphère intégratrice Ocean Optics qui donne les spectres entre 400-800nm (pour des mesures de diffusion).

Une image prise du substrat de PMMA déposé par une NS à propriété AR a été prise, en exposant ce premier à une lumière blanche à un angle d'incidence de l'ordre de 45° afin de mettre en évidence son côté déposé (Figure 2-3).



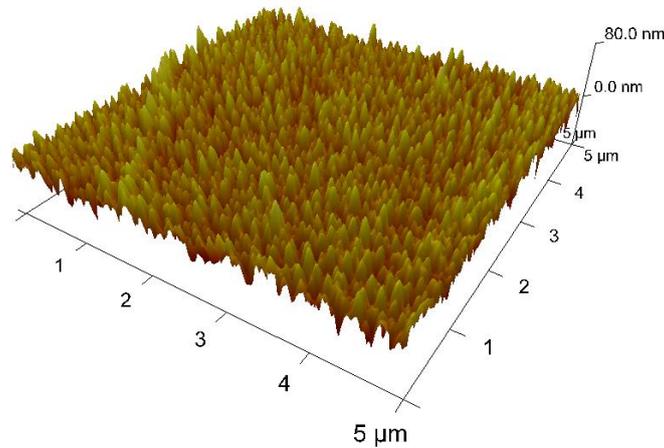
Figure 2-3: Substrat circulaire de PMMA avec une nanostructure antireflet. Le côté gauche du substrat contient la NS, le côté de droite est le PMMA sans antireflet.

Nous pouvons constater que la partie du substrat avec l'AR est clairement visible (Figure 2-3 côté gauche) avec une couleur violette-orangée qui ressort selon l'angle d'incidence de la lumière. La partie non déposée, donc le PMMA seul, (Figure 2-3 côté droit) réfléchit de façon importante la lumière avec laquelle l'irradiance a été réalisée.

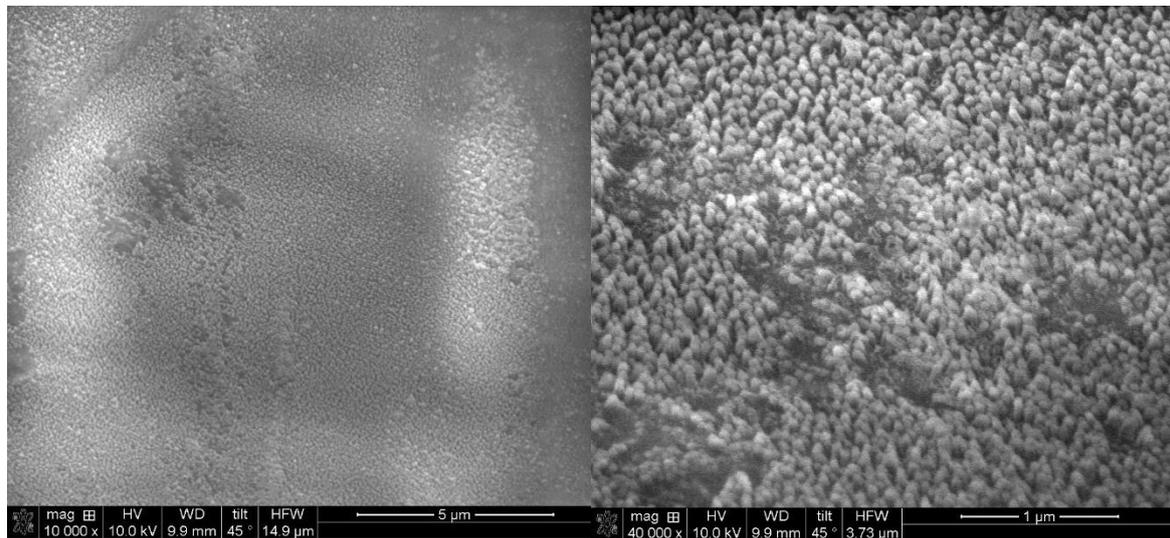
#### 2.3.1. Topographie de la nanostructure

En observant la surface par AFM, nous pouvons avoir une idée de la surface NS qui a été créé sur le PMMA. Nous pouvons remarquer (Figure 2-4) que la structure ressemble à ce qui été attendu, c'est-à-dire une NS de type moth-eye. Il a été trouvé que la hauteur des structures ne dépasse pas 80nm et en

analysant une surface de l'ordre de  $3.5 \times 3 \mu\text{m}^2$ , la rugosité arithmétique ( $R_a$ ) a été trouvée être d'environ 10nm.



**Figure 2-4: Graphe AFM 3D de la nanostructure obtenue sur un substrat de PMMA avec NS fourni par l'institut.**



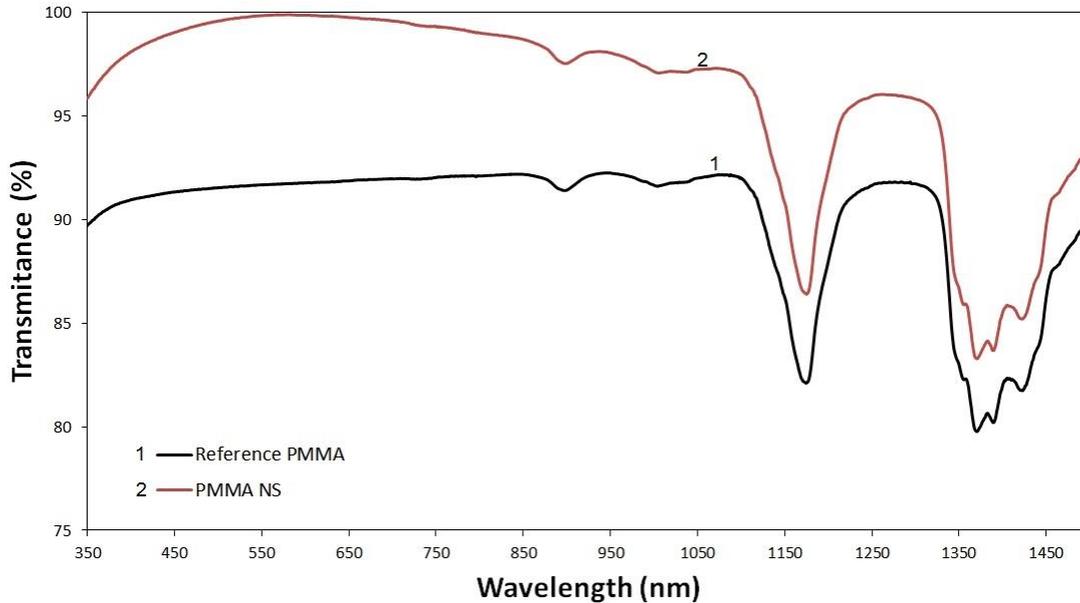
**Figure 2-5: Graphe SEM à magnitude de x10 000 (à gauche) et x40 000 (à droite) de la nanostructuration sur le substrat de PMMA. La structure a été légèrement endommagé par les électrons du SEM, d'où les irrégularités visibles sur les images.**

Les images SEM (Figure 2-5) montrent la nanostructure d'AR sur le substrat de PMMA observée à deux différents grossissements (x10 000 à gauche et x40 000 à droite). Nous pouvons constater qu'il y a en effet une NS de type moth-eye obtenu par ce type de procédé.

Il est important de souligner également qu'il y avait quelques défauts dans la NS, le substrat avait des traces de rayures observables à l'œil nu (proches au centre de la partie gauche dans la Figure 2-3). Il est probable que ce soit dû au transport du substrat. Mais il est possible de facilement rayer la couche en utilisant un simple crayon HB. Il a également été observé qu'après passage du faisceau d'électrons du SEM sur les lieux d'observation de l'ARC (graphe de droite sur la Figure 2-5), il y a eu un endommagement de la structure.

### 2.3.2. Mesures optiques

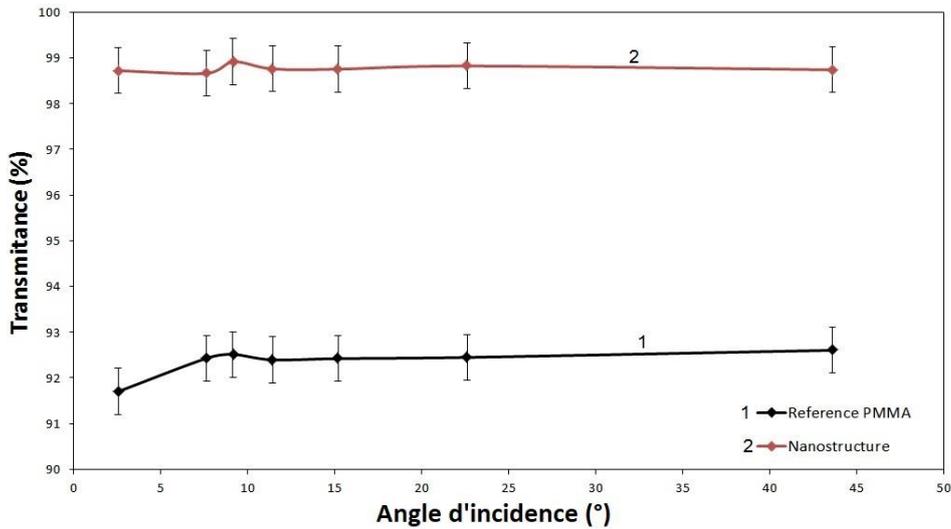
Les mesures optiques ont permis à la fois d'avoir les spectres de transmission (et de réflexion) du substrat de PMMA avec et sans AR. Les résultats sont présentés dans les figures ci-dessous (Figure 2-6).



**Figure 2-6: Transmittance du substrat de PMMA (en noir) et du PMMA déposé par la NS (en rouge) (erreur sur la mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-4 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Selon sur Figure 2-6 nous pouvons remarquer que le maximum de transmission (à environ 550nm) du PMMA sans AR est de l'ordre de 92,7%, qui est alors augmenté jusqu'à environ 99,6% avec la nanostructuration. Sur l'ensemble du spectre considéré, la transmission a donc augmenté considérablement. Ce sont là des valeurs qui sont en accord avec ce que l'institut de Fraunhofer présente [63, 64].

Nous avons également pu mesurer si ce type de structure engendre de la diffusion de la lumière incidente (méthode de mesure expliquée en Annexe 8.5.3). Les mesures pour la diffusion ont été faites pour des angles d'incidence allant de  $3^\circ$  à  $44^\circ$ . Les résultats obtenus sont présentés par les spectres ci-dessous (Figure 2-7).



**Figure 2-7: Mesure de la diffusion en transmission du PMMA sans antireflet (noir) et avec nanostructuration (rouge) à différentes ouvertures angulaires (erreur sur la mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-5 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Nous pouvons constater à partir cette figure (Figure 2-7) que le substrat de PMMA de référence ne démontre que très peu de diffusion, de l'ordre de  $0.5\%$ <sup>74</sup> quel que soit l'ouverture angulaire à laquelle la mesure de réflexion est faite. Contrairement à la nanostructuration, qui elle, n'a montrée quasiment pas de diffusion. Ceci reste en accord avec le fait que nous ayons mesuré des structures à des dimensions ( $\sim 80\text{nm}$ ) inférieures aux longueurs d'onde utilisées, ainsi qu'une rugosité de la surface qui était également faible ( $\sim 10\text{nm}$ ).

## 2.4. Résultats de mesures dans le système HCPV

Le substrat de PMMA avec une nanostructure AR, démontre donc des résultats en transmission et réflexion très efficaces sur les bandes de longueur d'onde observée. Il a alors été choisi pour tester dans le système HCPV de la compagnie afin de connaître la réponse électrique de ce dernier (Figure 2-8). Le set-up utilisé pour cette mesure est décrit dans le chapitre qui suit (paragraphe 3.3.2).

<sup>74</sup> Après avoir pris en compte l'erreur engendrée par le montage/fluctuation du flux lumineux.

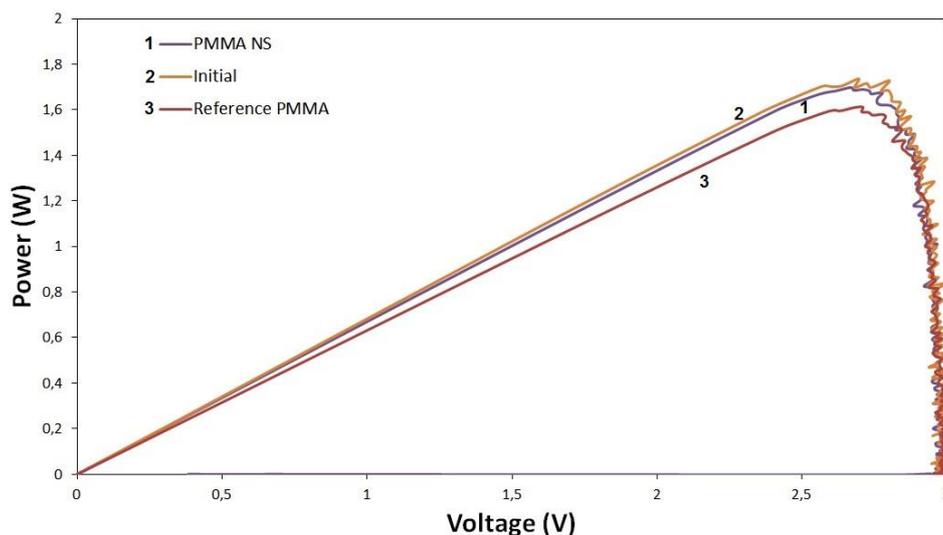


Figure 2-8 : Courbes de Puissance-Tension du HCPV (1) avec le PMMA nanostructuré, (2) le système HCPV seul et (3) le HCPV avec le substrat de référence (PMMA sans dépôt AR).

Nom	$P_{\max}$ (W)	Gain $P_{\max}$ (%)	FF	Gain FF (%)
HCPV Initial	1.74	/	84.45	/
HCPV + PMMA référence	1.61	0	84.76	/
HCPV + PMMA+ NS	1.70	5	83.94	/

Tableau 2-1 : Tableau regroupant les résultats de courbe de caractéristique I-V obtenus pour le PMMA avec et sans NS. Notons que la mesure de référence du système HCPV (avec POE+SOE) est appelée ici HCPV Initial.

Nous pouvons remarquer sur la figure ci-dessus (Figure 2-8) que la puissance maximale du HCPV sans qu'il y ait ajout du substrat (avec ou sans AR), est de l'ordre de 1.74W (courbe orange (n°2)). En ajoutant le substrat de référence de PMMA (courbe rouge (n°3)), cette puissance diminue à 1.61W, ce qui fait une diminution de l'ordre de 7%. Puis, nous remplaçons ce substrat par celui du PMMA avec la NS à sa surface (courbe violette (n°1)), et nous remarquons une augmentation de la puissance du système, qui est alors de 1.70W. Ce qui implique que la nanostructuration AR sur le PMMA a augmenté la réponse électrique du HCPV de l'ordre de 5% (par rapport au PMMA de référence). En calculant le FF pour ces deux cas (HCPV initial et avec NS), nous avons pu constater qu'ils sont comparables l'un à l'autre. Nous avons donc eu une augmentation de la puissance du système avec l'ajout de NS, sans avoir varié négativement les performances des cellules.

## 2.5. Conclusion

Nous mesurons un maximum de transmission dans le visible (Figure 2-6) du substrat de PMMA, qui est de 92,7%. Avec l'ajout de NS, celui-ci augmente à 99,6%. Ceci représente donc une amélioration de l'ordre de 7% (dans le visible). En ajoutant cette nanostructure AR dans le système

HCPV, nous avons pu constater une augmentation de la puissance de ce dernier qui était de l'ordre de 5%. Nous constatons également que le FF du HCPV avec la NS est du même ordre de grandeur que le cas où le HCPV est mesuré initialement (sans aucun substrat ajouté). Comme le rendement d'un système est directement proportionnel aux variations de FF, ceci implique que nous avons augmenté la puissance et le rendement du HCPV avec l'ajout de cet AR. En effet, nous pouvons admettre que la transmission du PMMA est augmentée sur l'ensemble de la bande spectrale des longueurs d'onde souhaité initialement par la compagnie (de 380 à 1500nm). Mais bien que cette méthode réponde à ce qui est recherché, sa mise en œuvre est chère<sup>75</sup> et rendrait le produit final non compétitif avec les technologies actuelles. En effet, ceci reste une méthode de laboratoire et à notre demande, le devis avait été donnée, s'élevant à une somme de 2500\$CAD par échantillon produit. De plus, la compagnie ne souhaitait pas utiliser un traitement AR qui serait formé à base de NS. Il devient alors essentiel de développer une méthode différente. Les chapitres qui suivent, portent sur l'étude d'une méthode de production et de déposition d'ARC basée sur des NP de silice. Ainsi que par la suite leur introduction dans les systèmes HCPV et les réponses électriques qui en résultent. Ces études sont présentées sous forme d'articles publiés dans deux chapitres (Chapitre 3 et Chapitre 4) qui suivent.

---

<sup>75</sup> C'est des essais de niveau laboratoire. Le devis demandé avait été calculé à plus de 2500\$CAD (demande faite au début du projet en 2015) par SOE.

## Chapitre 3

### Résumé de l'article inséré

#### **Augmentation de la réponse électrique des systèmes photovoltaïques à haute concentration par le dépôt de couche antireflet à base de nanoparticule de silice**

L'article qui suit présente dans une première partie les matériaux et méthodes utilisés afin de produire des couches antireflets à base de nanoparticules de silice. Une deuxième partie contient les résultats topographiques et optiques des couches. La méthode sol-gel a été utilisée, permettant la production de suspensions contenant des particules de silice solides. Les couches dans le cas présent ont été déposées sur des substrats de verre simples par la méthode de DC. Des substrats ayant subi d'une à sept immersions (donc augmentation d'épaisseur) ont été produits en suivant des conditions identiques. Nous avons réalisé des analyses optiques sur des longueurs d'onde allant de 350nm à 1500nm. Nous avons observé une augmentation de la transmission passant de 91,6% pour le verre sans CM jusqu'à 98,7% dépendamment de l'ARC considérée (donc une augmentation jusqu'à 8%), ainsi qu'un déplacement du maximum de transmission, selon l'épaisseur de la couche (de plus en plus élevée). Notons que dans ce chapitre également quand nous faisons mention de maximum de transmission, il s'agit d'une bande de longueur d'onde se trouvant dans le visible. Ainsi, nous avons pu calculer les chemins optiques pour chaque couche expérimentalement. De plus les épaisseurs physiques des ARC2, ARC4 et ARC5 ont été mesurées par microscopie électronique à transmission (TEM). Afin de s'assurer de l'homogénéité des couches, différents points sur chaque substrat ont été mesurés. Les courbes qui en ont alors été obtenues se superposant sur les spectres, ainsi une seule courbe est montrée ici. Des mesures de diffusion et la dépendance angulaire de leur transmission (mesurée à 0°, 10° et 20°) ont également été réalisées. Comme ce chapitre est sous forme d'article et ne peut être modifié dans sa structure, les valeurs et les trois mesures mentionnées précédemment sont ajoutées dans l'annexe (section 8.6). Rappelons que c'est des couches prévues pour une utilisation (éventuellement) industrielle. Ainsi, plusieurs tests de répétabilité de dépôt et mesures optiques des couches ont été également réalisés. Ces résultats optiques étant également ajoutés en annexe (section 8.6). Après la production des ARC, nous avons alors ajouté ces substrats dans les systèmes photovoltaïques à haute concentration de la compagnie Opsun (dans leur laboratoire) et réalisé des mesures en situation réelle, afin d'observer la réponse électrique de celui-ci dépendamment de la couche insérée. Notons que les substrats ajoutés, quand nous mentionnons « substrat collé à » prend bien en compte que c'est avec une colle optique. Nous avons obtenu une augmentation de la puissance du système qui se faisait graduellement suivant l'épaisseur de la couche AR ajoutée, avec un maximum qui a été atteint de l'ordre de 4.3%, démontrant l'élimination de la réflexion dans le système.

# Enhancement of the Electrical Response in High Concentrating Photovoltaic Systems by Antireflective Coatings Based on Silica Nanoparticles

Elina Vahanian<sup>1</sup>, Artashes Yavrian<sup>2</sup>, Raymond Gilbert<sup>2</sup>, Tigran Galstian<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Center for Optics, Photonics and Laser, Laval University, Quebec, Canada

<sup>2</sup> Opsun Technologies Inc., Quebec, Canada

## Abstract

Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles, obtained by sol-gel technique, were used to create an antireflective coating (ARC) for the use in a high concentrating photovoltaic (HCPV) device. These ARCs have shown a transmission increase from 92% up to 99% when deposited on glass substrate.

The introduction of these same ARCs, with different optical paths, in the HCPV system has shown an overall power increase with strong dependence of the HCPV module performance (based on triple junction solar cells) upon the different ARC transmission spectra.

Optimal ARC spectral shape was thus determined. A net additional power generation of 4.3% of the HCPV was measured, indicating almost complete elimination of Fresnel reflection losses in the system.

*Index Terms* — *Anti-reflective coating, silica nanoparticles, high concentrating photovoltaics, multijunction solar cells, Fresnel lens.*

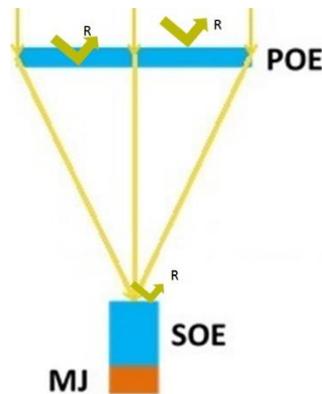
## 3.1. Introduction

Solar energy industry has demonstrated a significant market gain during the last decade. The increase of activities has been observed in almost all segments of the industry [65]. The most important gain was observed for flat photovoltaic (PV) panels. Recently, high concentrating photovoltaic (HCPV) systems demonstrated very high-performance potential [66, 67], but their market gain is still low compared to flat PVs. One of the reasons is related to the fact that HCPV systems present optical losses limiting their energy generation potential.

Indeed, in contrast to flat PV panels, where single junction silicon cells of 20% efficiencies are used, HCPVs use highly efficient multi-junction (MJ) solar cells (>40%) along with high concentrating optics [68, 69, 70]. Although, the presence of concentrating optics reduces significantly the surface of expensive MJ cells, unfortunately, it also introduces undesirable optical losses, mostly related to Fresnel reflections. Thus, the elimination of these losses becomes a priority to make HCPV competitive with flat PV panels.

Generally, HCPVs consist of a primary optical element (POE) followed by the PV cell. Sometimes, a secondary optical element (SOE) is also added in the system [71, 72]. The role of the POE is to focus direct sun light into a small focal point, while the role of the SOE is to homogenize light and to enable

the HCPV to increase its acceptance angle (Figure 3-11). In most HCPVs, the role of the POE is performed by a Fresnel lens, while the SOE may have wide variety of forms [23].



**Figure 3-1: Schematic of a HCPV setup composed of (from the top to the bottom) a POE focusing the beam on a system composed of a SOE + MJ cell. The Fresnel reflection losses experienced by the HCPV setup are also represented (R).**

Opsun Technologies Inc. has recently introduced a new type of SOE [73] allowing a significant increase of the acceptance angle and the beam homogenizing level in HCPVs [74, 23]. However, when a Fresnel lens and SOE are used in these concentrators, at least three air-glass (plastic) interfaces (Figure 3-1), thus three sources of Fresnel reflection losses, appear.

A possible way to decrease the reflection losses is to render the surfaces antireflective. Antireflective coatings (ARC) are widely and intensively used in optics [75, 76]. There is a great variety of ARC and many manufacturing and deposition methods. However, when they are considered for HCPV applications, very rapidly it becomes evident that none of them is easily applicable. There are three main reasons for that: their spectral response, cost, and use in extreme meteorological conditions at least for 25 years. Hence, a specific type of ARC is needed to comply with those requirements.

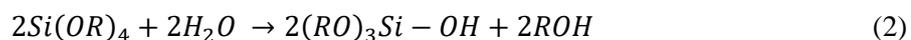
In this work a low cost (Annexe Tableau 8-1) and efficient ARC was created and successfully tested in HCPV modules. We started by producing ARCs, made of amorphous silica nanoparticles deposited on glass substrates. Then we measured their optical transmission spectra and investigated the corresponding electrical gain in a HCPV system.

## **3.2. Antireflective Coating Preparation and Deposition**

### **3.2.1. Silica as an antireflective coating material**

In recent years, using silica nanoparticles (to produce ARCs) showed very promising results [77, 78, 79]. Silica is abundant and has its assets. Indeed, it does not react with its environment, has a very low toxicity and is relatively hard [80, 81]. Different types of silica nanoparticles (such as amorphous,

mesoporous or hollow silica nanoparticles) were investigated. It was possible to reduce the reflection down to almost 0% between the visible and near infrared wavelength ranges [77, 82, 83, 84]. The silica nanoparticles have a refractive index approximately 1.45 [54]. The refractive index of the corresponding ARCs was found to be approximately 1.28, while maintaining good UV and mechanical resistance. In fact, a coating, made of spherical silica nanoparticles provides low refractive index, by increasing its porosity by approximately 50%. This is due to the nanoparticle arrangement, where the only bonding forces are mechanical [85]. The coatings are able to reach maximum stability, thanks to the spherical shapes of the particles, implying specific contact points. Consequently, the coating gets to have a certain amount of porosity, due to the void spaces between the solid particles [54, 86], which explains the low effective index. One cost effective method for this type of ARC production is the use of sol-gel processing [11]. Usually, glass prepared by a sol-gel process uses monomeric compounds (alkoxides  $M(OR)_n$ ; with an alkyl group R) of network forming elements (e.g.,  $M= Si, B, Ti$ ) as precursors. In a solution composed of alcohol/water, acidic or basic catalyzed hydrolysis is used to separate the alkoxide groups and to replace them by hydroxyl ones (equation 1). A condensation reaction (equations (2) and (3)) is then followed, implying the hydroxyl groups, producing networks of inorganic linkages (M-O-M) [11].



After the polymerization process the suspension can be deposited on a substrate by common coating methods, such as dip or spin coating. Hence, using the sol-gel method, silica nanoparticles can be synthesized by hydrolyzing a precursor such as tetraethoxylane (TEOS). Typically, the coating process here could be qualified as a bottom-up method, based on the self-organization properties of nanoparticles in solution, studied previously in [49].

### 3.2.2. Antireflective coating fabrication process

In order to prepare the suspension of our silica NP the method, described by Es'Kin et al. [77], was used. The silica sol has been synthesized by hydrolyzing tetraethoxylane (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ , reagent grade, 98%, Sigma Aldrich) in an aqueous solution of ammonia ( $NH_4OH$  28% w/w%, Fisherbrand) as a reactant and catalyst. Ethanol (>99%) was used as the hydrolyzing medium.

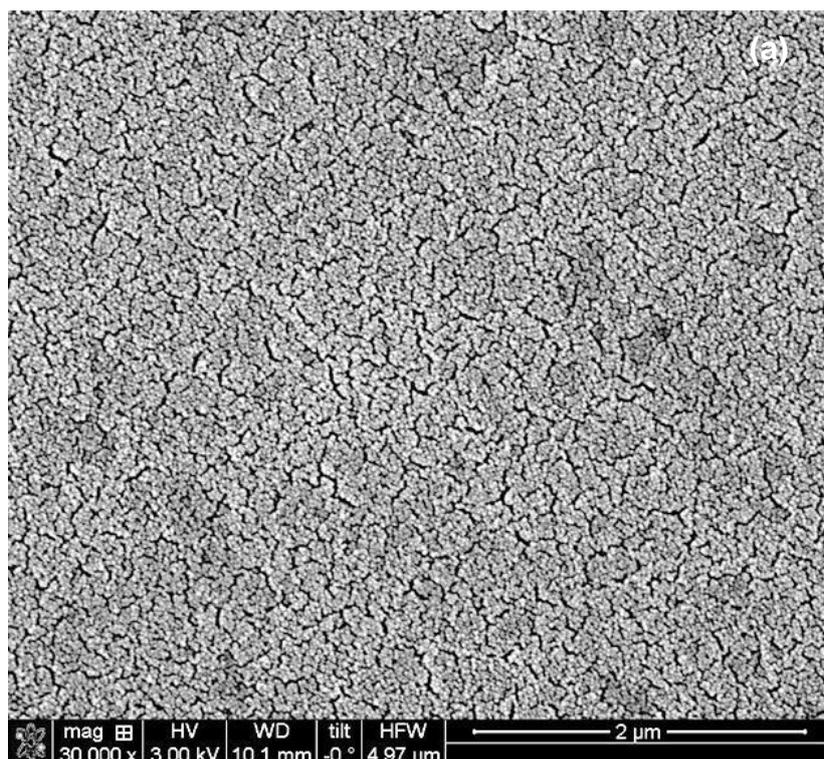
A homemade dip coating system was used to proceed to the soda lime glass coatings. Soda lime slides of 20x25x1mm were degreased in ethanol by sonicating for 15 minutes before the coating procedure was started. After the dip coating process, the substrates were left to dry at room temperature for 24 hours before any analysis. Different numbers of immersions were made in order to

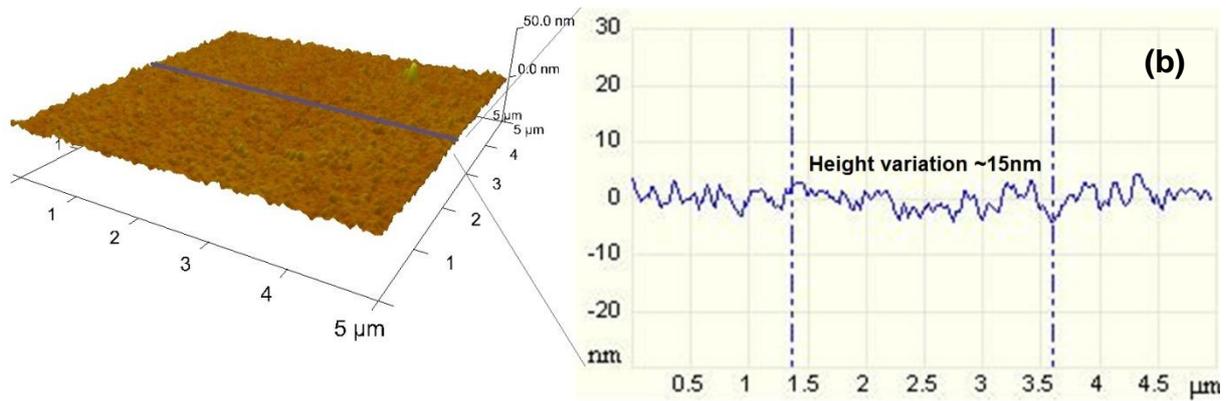
obtain various optical paths to analyze (named as ARC $X$ , with  $X$  the number of immersion,  $X=1, 2, 3, 4, 5$  or  $7$ ).

A scanning electron microscope (SEM) Quanta 3D FEG and an atomic force microscope (AFM) Veeco NanoScope V (in tapping mode) were used to analyze the structure of the obtained coatings. A transmission electron microscopy (TEM) JEOL, JEM 1230 (Tokyo, Japan), was used (at 80keV) to obtain micrographs of the inner structure of the ARCs. The optical properties of the obtained ARCs were measured using a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer (Agilent Technologies) and an integrative sphere (Ocean Optics).

### 3.2.3. Nanoparticles suspension and coating topography and inner structure measurements

The topography of the coating (on glass) was analyzed using the SEM and TEM graphs below (see Figure 3-2 and Figure 3-3). The graph (Figure 3-2a) shows the surface of a silica ARC on a glass slide. The surface was also analyzed using an AFM (Figure 3-2.b) to get information about its roughness.

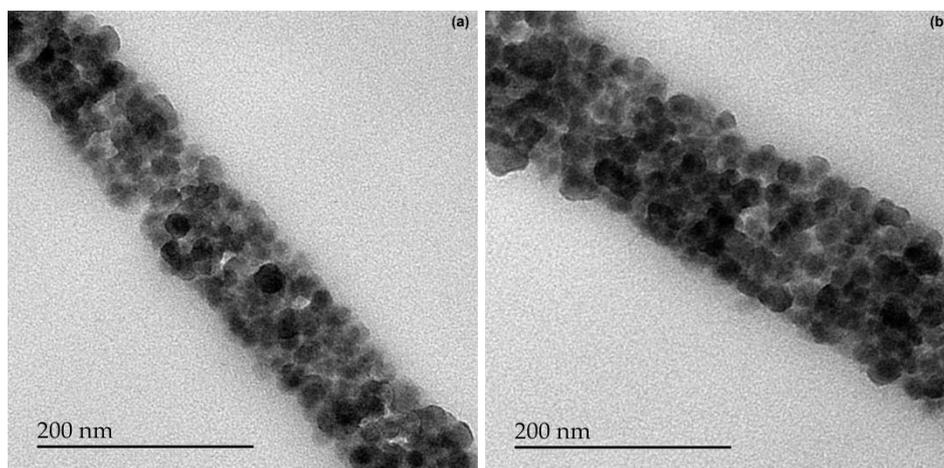




**Figure 3-2: (a) The SEM graph of a silica ARC on a glass substrate was measured without a tilt angle. (b) Represents the surface profile of the coating, obtained by AFM imaging. The AFM surface profile indicates a height variation of about 15nm.**

Different areas on the substrates were scanned, a homogenous coating was observed everywhere similar to what one can see from the Figure 3-2. The coatings have surfaces with random submicronic spacing. Moreover, analyzing the average surface profile showed a height variation of the ARC about 15nm and an arithmetic roughness about 3nm (from AFM measurements), which are in good agreement to what was reported in the literature [77].

In order to study the inner structure of our coatings, they were observed using TEM at a working voltage of 80kV. The AR coated substrates were embedded with acrylic and a section cut was made with a thickness approximately 70nm for observations. TEM graphs have been obtained at magnitude of 50kV.



**Figure 3-3: TEM graphs of (a) ARC2 and (b) ARC4, showing the growth in thickness and the inner structure of our coatings. The right grey zone on the graphs is the acrylic embedding the substrate with the coating; the left grey zone is a part of our substrate.**

The TEM graphs (Figure 3-3) show two images from our different ARCs. As the structure was found to be similar to what can be seen here, ARCs of 2 and 4 immersions respectively are shown in

Figure 3-3.a and Figure 3-3.b. The thicknesses of these coatings were found to be 95nm and 130nm, respectively. Furthermore, the inner structure of the ARCs seems to have particles randomly packed together. As expected, the particles used all their contact points allowed by their spherical shapes to form coatings with maximal mechanical stability [54]. This also gives the coating its porous texture that can be observed.

### 3.2.4. Optical measurements

In Figure 3-4, one can see theoretical simulations of transmission spectra of an AR coated glass (both sides) with respect to various optical path values ( $L=n_c t_c$  at  $\lambda=586$  nm, where  $n_c$  is the refractive index of the coating and  $t_c$  is its thickness). One can easily notice similarities between the theoretical and experimental curves (Figure 3-4 and Figure 3-5).

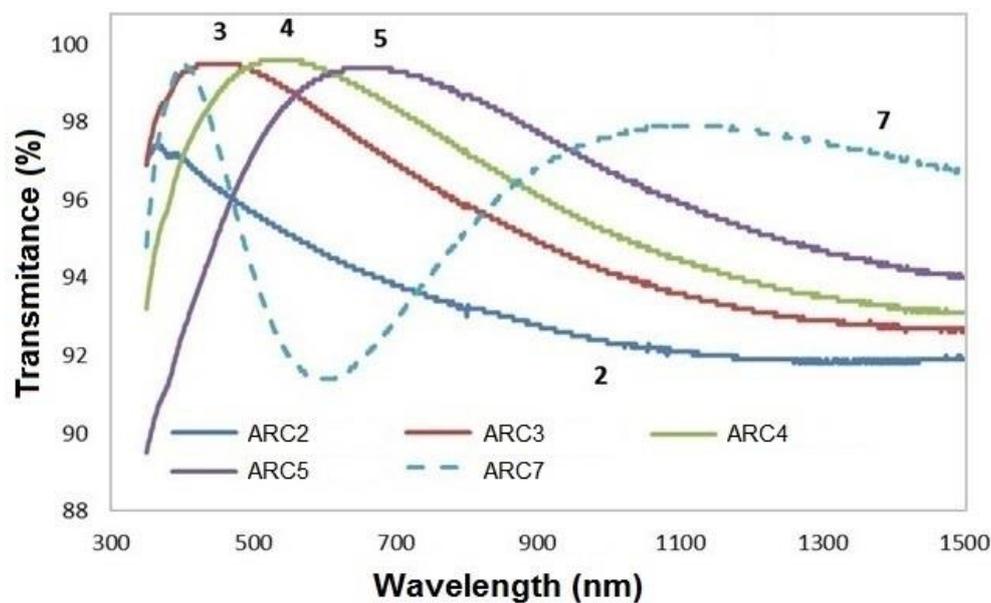
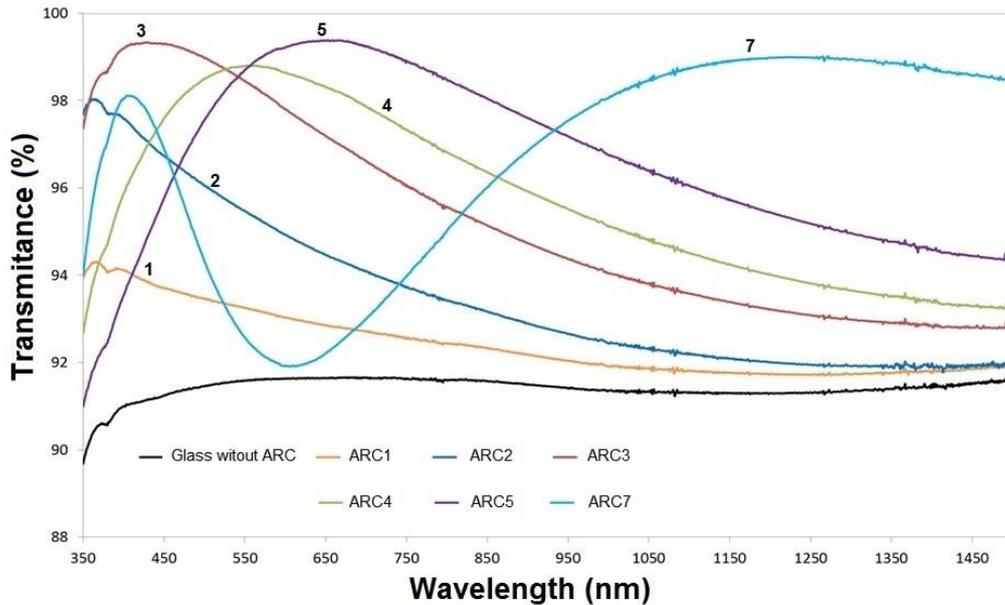


Figure 3-4: Theoretical transmission spectrum simulation of AR coated soda lime glasses for various immersion numbers.

The transmissions of the obtained ARCs (on glass substrates) were measured. Wavelength range from 350nm to 1500nm was considered. The results are presented in Figure 3-5 hereafter.



**Figure 3-5: Transmission spectra of silica coated glasses (measurement errors  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-6 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

The Figure 3-5 shows an increase in the transmission spectra compared to the reference glass slide. The increase is higher in short wavelengths with less material coated and its maximum shifts to longer ones when the coating is thicker. The number of immersions (ARC1 to ARC7) seems to have an important influence on the optical response of the coated surface. Nevertheless, the transmission is increased from 91% (reference) to 94 until 99% (between 3-8%) depending on the wavelengths observed for each ARC. Indeed, as expected, the more the thickness of the ARC is increasing, the more is the shift to higher wavelengths. For small values of phase differences (accumulated thanks to the layer of nanoparticles) the reflection decreases. The corresponding transmission increase is mostly observed at the UV wavelength region (Figure 3-5, curves 1 to 2). Such behavior is observed for example for ARC1 or ARC2. Further increase of the phase difference leads to a transmission shift toward IR regions, which corresponds to the case of ARC3 to ARC5 (Figure 3-5, curves 3 to 5). At higher values of ARC thicknesses, used in our simulations, oscillating behaviors are observed for the theoretical curves, similarly to the case of ARC7, measured experimentally.

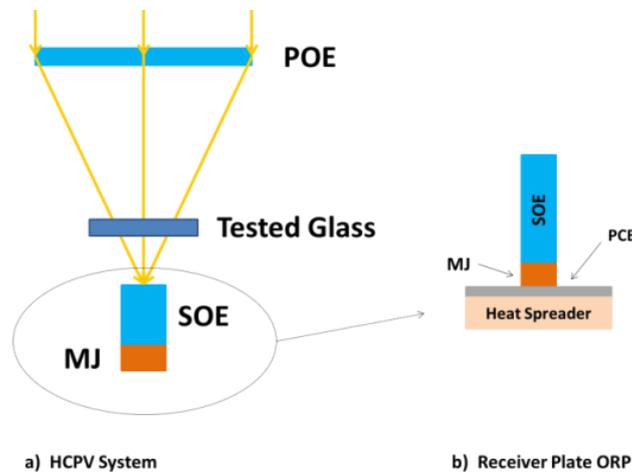
Thus, the ARCs deposited on soda-lime glass plates are working like interferential coatings, where multi-immersion deposition results mostly to a thickness increase of the ARC, which is also in good agreement with the measurements made by TEM.

### 3.3. Experimental Results of HCPV with AR Coated Glass

#### 3.3.1. The HCPV system and AR coated substrate mounting

The HCPV system itself is composed of a POE and a receiver plate (ORP) containing the SOE and a commercial MJ cell mounted on a PCB and a heat spreader system. In our system, the POE is made with a PMMA material and the SOE is a glass material, its working principle is based on the total internal reflection theory (patent [87]). It works like a light guide at the output of which, due to an optimal design (see patent), a quite uniform distribution of concentrated direct normal irradiance (DNI) radiation is obtained (with such a SOE a field factor (FF) close to 87% is observed). The commercial MJ cell is composed of GaInP/GaInAs/Ge (from the top to the bottom, respectively). A schematic of the whole system is shown in Figure 3-6.

To verify the performances of the obtained ARCs, they were deposited on glass samples having close optical properties with the glass used in the SOE. The receiver plate was mounted on a tracking system in order to follow the DNI, which is focused on the SOE entrance surface by means of a Fresnel lens (represented by the POE on Figure 3-6). In this configuration around 1000 Suns geometric concentration ratio was obtained.



**Figure 3-6: Schematic of a HCPV setup composed of (from the top to the bottom) a POE focusing the beam on a test AR coated glass fixed to a system of ORP containing SOE, MJ cell, PCB and heat spreader.**

#### 3.3.2. Measurement protocol

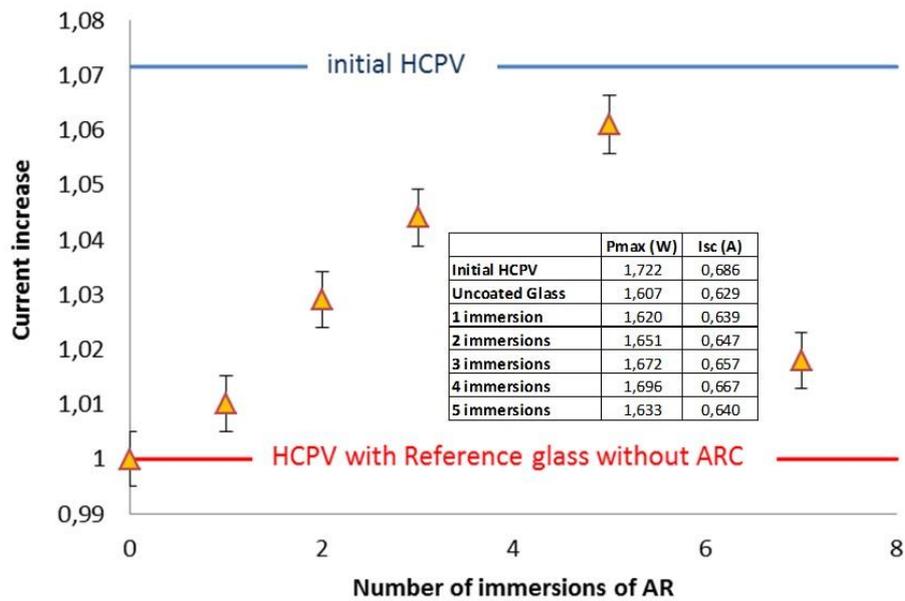
The experiment was performed in the following manner. First, an I-V curve of the initial system without any ARC was measured, namely, a HCPV system composed only with the POE and the ORP is characterized. Secondly, a glass plate without an ARC, serving as reference, is introduced between the SOE and the Fresnel lens and again the I-V curve is measured (Figure 3-7, blue and red lines

respectively). Then, the pure glass plate is replaced, consecutively, by plates having on their both sides ARC of one immersion, two immersions and so on. Again, for each plate the I-V curve of the system is measured (Figure 3-7 triangles).

During all measurements the tracker, as well as the concentrating system, were perfectly aligned (precisely, within  $\pm 0.1^\circ$  misalignment angle error) with respect to the DNI. To achieve such alignment two diaphragms, mounted parallel to the axes of the HCPV module, were used. The tracker was moved manually until the DNI beam passes through these diaphragms. The passage of the sun beam through these apertures guaranties the alignment of the module with respect to the DNI within  $\pm 0.1^\circ$  (the calibration of the position of the holes with the HCPV axes were performed in laboratory conditions using collimated light source). There was no need to proceed to the tracker position adjustment during the single I-V curve measurements, since their measurement was made within 1-2 seconds, and also due to the high acceptance angle of the module ( $\pm 1^\circ$ ), therefore it was kept immobile.

### **3.3.3. Electrical response of the HCPV with AR coated substrates introduced in the system**

The introduction of an uncoated reference plate will necessarily lead to a power reduction of the whole system. The HCPV containing this plate will generate less power with respect to the initial system, due to the Fresnel reflections occurring at both sides of the reference plate. However, the glasses containing ARC have to introduce less or even no losses. Thus, the system will demonstrate better performances, approaching to the initial case (HCPV composed uniquely with the POE and the ORP). All optical losses (or gain) will be reflected in the I-V curves through the short circuit current ( $I_{sc}$ ) reduction (or gain), which will lead to the peak power ( $P_{max}$ ) decrease (or increase) of the HCPV system. This description can be observed furthermore in Figure 3-7, where only the values of  $I_{sc}$  are indicated.



**Figure 3-7: Graph of the experimental relative  $I_{sc}$  current increase (normalized) depending on the ARC number of immersion (triangles).**

All AR coated glasses lead to optical transmission improvements with respect to the uncoated reference glass plate. However, this improvement is strongly dependent on the transmission spectrum of the ARC. This is in good agreement with the theory as we will develop (in section 3.5). The ARCs with maximal transmission wavelengths ranging close to the UV region (ARC1, ARC2) lead to slight transmission, hence to a small current (power) increase. A shift in the maximal transmission wavelengths to the visible ranges (ARC4, ARC5) brings to further current improvement. For ARC5, the performance of the system is quite close to that of the initial case. Farther shifts of the optimal wavelength region toward IR region (ARC7) result to a current, as well as a power, drop (Figure 3-7). Such behavior can be explained by the particularity of the spectral response of MJ cells (see section 3.5).

One can presume that this behavior could also have been induced by power or spectral variations of the DNI occurred between the measurements. First of all, to minimize such possibilities, the measurements were always conducted between a daytime interval of 11:00am and 1:00pm and during clear sky days. Generally, during a clear sky day, within this time laps, since the sun elevation is unchanged, no significant changes (less than  $\pm 2\%$ ) in the DNI radiation is observed. Secondly, to avoid measurement errors due to unexpected fluctuations in the DNI power and the spectrum, they were constantly monitored, using a reference MJ solar cell, which allowed to scale (if needed), the I-V curve measurements. During these measurements the DNI radiation was around  $870 \text{ W/m}^2$ .

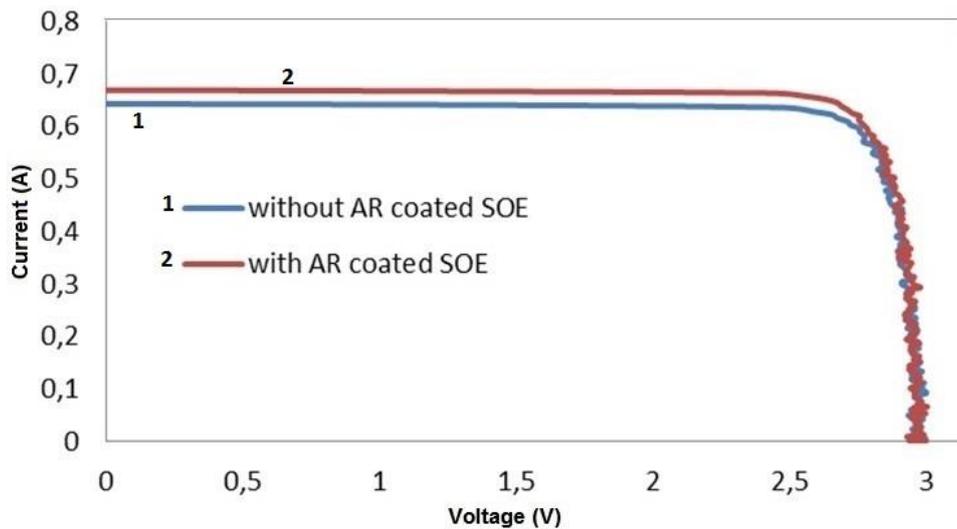
### **3.3.4. Electrical response of AR coated HCPV components**

The previous experimental measurements demonstrated the possibility of an optimal ARC to decrease significantly the Fresnel reflection in a HCPV system. These experiments tested the relative improvements. Therefore, we have decided to verify if the application of such coating in our HCPV module will also result in a net efficiency increase, hence to electrical power augmentation.

As known, in HCPV modules, there are three main sources of Fresnel reflections; two of them are caused by both surfaces of POE and the other at the input surface of SOE. By depositing an ARC on one of these surfaces one should expect to observe a net power increase of the HCPV module, in contrast to the previous experimental set-up where none of these surfaces causing Fresnel reflections were eliminated.

Hence, ARC4, which according to the above-mentioned measurement, gave the highest reflection decrease, was chosen to be deposited on the input surface of the SOE. It is worth to remind, that the ARC was not directly deposited on the SOE surface, but on one of the surfaces of a flat glass plate, (used in the above mentioned experimental set-up). Then, the uncoated side of the plate was glued to the input surface of the SOE. Due to the index matching of the adhesive, the Fresnel reflections between the input surface of the SOE and the uncoated side of the plate, was estimated to be less than 0.3%. The advantage, to mount in this manner the ARC, was to keep the possibility to remove it from the SOE (without leaving traces on its input surface). Thus the ARC could be mounted and removed from the same SOE surface, multiple times, making possible to make comparative measurements with the same module, thus avoiding to make complex calibrating operations, which would have been the case if two modules were used; one containing SOE with ARC and the other SOE without ARC.

Thus, the I-V curves of the module before and after the deposition of the coating were consequently measured, during a clear, cloudless, sunny day, in Quebec City (Canada). The measurements were made, as mentioned above, during noon time, when the sun radiation is quite stable and presents insignificant fluctuations.



**Figure 3-8: I-V curve of an ARC coated glass slide placed in Opsun's HCPV system. The blue curve represents the system without any ARC and the red curve represents the same system with the ARC5 glued on the SOE input surface.**

A net increase of about 4.3% of the  $I_{sc}$  is observed, when the ARC is present on the surface of SOE (Figure 3-8, red line). Consequently, the increase of the  $I_{sc}$  is accompanied by a net power gain as well, quite by the same value, which is 4.3%. The same type of measurement was performed several times, and almost the same increase was observed (with an error <1%). Thus, ARC corresponding to an optimal transmission spectrum results in an overall efficiency increase of our HCPV module for a given type of MJ solar cell.

### 3.5. Theory

#### 3.5.1. Antireflective coating principle

An optimal single layer ARC on a glass substrate should be designed with a medium having low refractive index (e.g. 1.23). However, there is no natural dielectric material with such a low refractive index, the lowest that can be obtained is with magnesium fluoride ( $MgF_2$ ), which is at the order of 1.35. A way to get low refractive index coatings, is to create a nanostructuration on the substrate or to render the latter porous. The idea of using a nanoporous film is not new; it was initiated by Joseph von Fraunhofer in the 19<sup>th</sup> century [75, 88].

In order to be able to simulate and to understand the interaction of ARC in HCPV system containing a MJ solar cell, first of all it is necessary to deduce a theoretical model describing the ARCs. Generally antireflective properties are obtained by creating interferential quenching by destructive interferences between light reflected from the coating-substrate and the air-coating interfaces. Fresnel equations imply minimum reflection from a coated surface for a normal incident light, defined as [89]:

$$R_{min} = \left( \frac{n_c^2 - n_1 n_2}{n_c^2 + n_1 n_2} \right)^2 \quad (12)$$

where  $n_c$ ,  $n_1$  and  $n_2$  are the refractive indices of the coating, the medium and the substrate, respectively. Moreover, an antireflective coating does have to satisfy the quarter wavelength condition (13).

$$n_c t_c = \frac{\lambda_0}{4} \quad (13)$$

where  $t_c$  is the optical thickness of the ARC and  $\lambda_0$  is the wavelength in the vacuum. These conditions indicate the case of ARCs giving the highest transmission gain for a given wavelength  $\lambda_0$ . For instance, the extensively used soda lime glasses have a refractive index of 1.52 (at  $\lambda_0 = 550\text{nm}$ ). Thus, minimum reflection for this type of material can be achieved with an ARC that has a refractive index of  $n_c=1.23$ , and a thickness  $t_c$  of 110nm.

As mentioned above, equation (12) and equation (13) are valid when one considers an incident beam normal to the surface. However, in order to understand the angular and wavelength dependences of the transmission spectrum of an ARC, more complex calculations are needed. The principle of ARC is based on the interference of beams reflected from both surfaces of the ARC and can be described as (14):

$$I(\lambda) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta(\lambda)) \quad (14)$$

where  $I_1$  and  $I_2$  are intensities of beams reflected from surfaces 1 and 2 (see Figure 3-9), respectively. The phase shift  $\delta(\lambda)$  between them is given by the condition in (15):

$$\delta(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} n_c t_c \frac{1}{\cos(\theta_2)} \quad (15)$$

where,  $\theta_2$  is the propagation angle of  $I_2$  in the coating. The amplitude values of the beams are defined by the reflection coefficients of both surfaces of the ARC.

They are defined as:

$$I_1 = R_1 I_{in} \quad (16)$$

$$I_2 = (1 - R_1)^2 R_2 I_{in} \quad (17)$$

where  $R_1$  and  $R_2$  are given as:

$$R_{s1,2} = \left( \frac{1 - \rho_{1,2} w_{1,2}}{1 + \rho_{1,2} w_{1,2}} \right)^2 \quad (18)$$

$$R_{p1,2} = \left( \frac{\rho_{1,2} - w_{1,2}}{\rho_{1,2} + w_{1,2}} \right)^2 \quad (19)$$

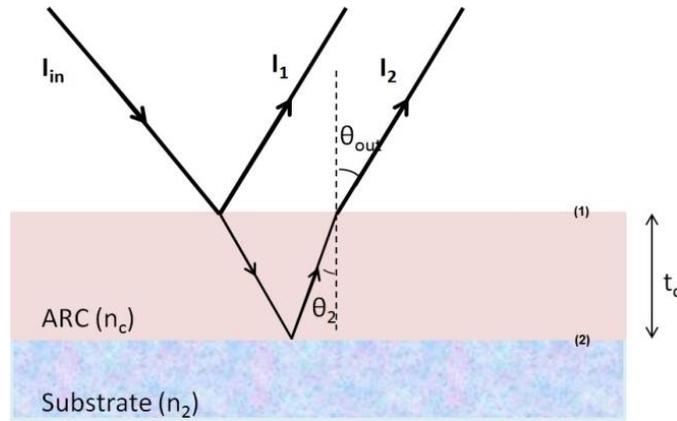
$$R_{1,2} = \frac{R_{s1,2} + R_{p1,2}}{2} \quad (20)$$

with  $\rho_1 = \frac{1}{n}$  ;  $w_1 = \frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_{in})}$  ;  $\rho_2 = \frac{n}{n_2}$  ;  $w_2 = \frac{\cos(\theta_2)}{\cos(\theta_{out})}$  and with  $\theta_{out}$ , the incident angle in the substrate.

Thus, optical transmission of an AR coated glass (both sides) can be written as:

$$T(\lambda) \approx 1 - 2 \frac{I(\lambda)}{I_{in}}$$

$$T(\lambda) = R_1 + (1 - R_1)^2 R_2 + 2(1 - R_1) \sqrt{R_1 R_2} \cos(\delta(\lambda)) \quad (21)$$



**Figure 3-9: Schematic of the optical response of a substrate coated with an ARC.  $I_1$  and  $I_2$  are intensities of beams reflected from surfaces air-ARC (1) and ARC-substrate (2) with an angle of  $\theta_{out}$ .**

This is the theory used (section 3.2) for the simulations of the theoretical transmission spectra that can be obtained when the optical path of an ARC is varied. Indeed, the understanding of our ARCs performances is important in order to predict the electrical, thus spectral response of our MJ cells.

### 3.5.2. Spectral aspects

Single junction silicon solar cells are very attractive because of their relatively low cost. However, their efficiency has a theoretical limit of 33% [90, 91, 92, 93]. To reach efficiencies beyond 30%, MJ cells are required, where each junction is optimized to respond efficiently to a specific spectral region. In Figure 3-10, the sun spectra along with spectral responses of typical commercial MJ cells are presented.

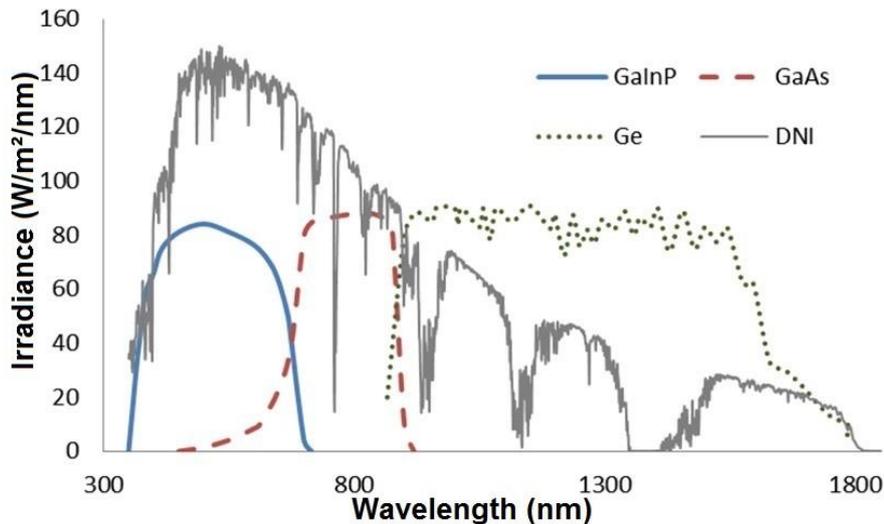


Figure 3-10: Spectra of sun radiation (AM 1.5d) along with spectral responses of a typical commercial MJ cells.

Most of the cost-effective ARCs are designed to increase the transmission in a specific wavelength region. Their effective spectral width generally is around 400-500 nm. It is clear that for a single junction silicon cell, such an ARC will automatically lead to a current, as well as to a power increase. Any transmission improvement in the spectral range of 400-900 nm for silicon cells results in a power generation improvement because of the single-junction nature of the cell (each additional photon generates an additional electron-hole pair).

The situation is more complex in the case of MJ cells. Indeed, current commercial MJ cells are composed of three single junction subcells. A top subcell that is designed for 350-650 nm spectral range, a middle layer for 650-950 wavelength region and finally a bottom subcell that covers the remaining IR region (>900nm) and are connected in series. Therefore, usually the spectral responses of subcells are designed in such way that each cell generates almost the same value of current [94] (Figure 3-10). Thus, improving the transmission for a certain wavelength region will inevitably lead to the current increase of the corresponding subcell.

However, this increase will not be observed for the whole cell, if for other subcells, the number of incident photons is not improved as well. They will continue to generate the same amount of current and because of the subcell connection in series; the current gain in one subcell will result in no

improvement for the whole MJ cell. Thus, here the ARC has to be carefully designed to guaranty the current improvement for all subcells simultaneously.

The performance of the solar cell, hence of a concentrating PV, is mainly characterized by measuring its I-V curve [70]. Knowledge of this curve allows determining a maximal peak power production of a concentrating PV (CPV) system. From this curve it is also possible to measure optical losses, namely by detecting the value of short circuit currents  $I_{sc}$ . In general, the value of  $I_{sc}$  depends mostly on optical losses of the concentrating optical elements and it can be calculated as [70]:

$$I_{sc} \approx \sum_{\lambda} \frac{q\lambda}{hc} I_{sun}(\lambda) SR(\lambda) T(\lambda) \quad (22)$$

where  $q$  is the electron charge,  $h$  is Plank's constant,  $\lambda$  is the wavelength in the vacuum,  $I_{sun}(\lambda)$  is the DNI intensity,  $SR(\lambda)$  and  $T(\lambda)$  are the spectral response of the solar cell and the optical transmission of the concentrating system, respectively. As mentioned previously the final  $I_{sc}$  of a MJ cell will be determined by the value of the lowest current generated by one of the layers. Thus, the  $I_{sc}$  of each layer is calculated as [70]:

$$I_{sc\_layer} \approx \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{q\lambda}{hc} I_{sun}(\lambda) SR_{subcel}(\lambda) T(\lambda) \quad (23)$$

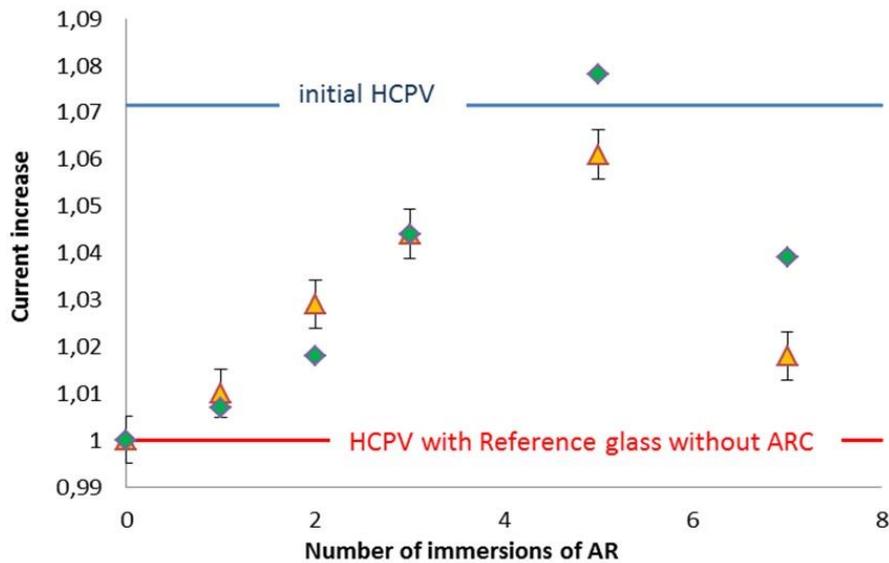
Where  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  are the limits of wavelengths where the subcell is designed to operate.

### 3.6. Discussion

Let us consider the case of the comparative experimental measurements described in the previous section. Namely, the experiment where between the Fresnel lens (used as POE) and the MJ solar cell (or in front of the receiver plate, the ORP), a glass plate (with negligible absorption properties), is placed close to the focal plane of the POE (see Figure 3-6). As mentioned above, without any ARC, both surfaces of this glass slide will introduce Fresnel reflection losses, determined by refractive index of the glass substrate. As a consequence, a drop of the  $I_{sc}$  will be observed. However, consecutive replacement of this reference glass by various glass plates with different thicknesses of ARCs, according to the experimental results, will generate higher values of  $I_{sc}$ , thus approaching to the initial case (where no any glass is present).

The current, generated by a MJ cell for an uncoated and an AR coated glass plate, can be calculated using specific equations (see (21) and (22)). The transmission spectra of ARC glasses were generated for different thicknesses (23). In Figure 3-11 the increase of the normalized current (the ratio of the current generated by an AR coated glass to the value of current of an uncoated plate) is presented. The

behavior of the curve is the same (Figure 3-11 green dots) as in the case of our experimental measurements, represented in Figure 3-7.



**Figure 3-11: Theoretically simulated points of relative  $I_{sc}$  increase of HCPV generated by glass plates having ARC of different number of immersions.**

As one can see (from Figure 3-11), the current increase, generated by the MJ cell grows with the shift of the ARC transmission maximum, from UV spectral region to IR, with our experimental observations. At a certain ARC thickness (or phase shift) the spectral shape of the ARC is close to that of ARC4 and, similarly to the experiment, a maximal current gain is observed. However, after a certain amount of the shift, the  $I_{sc}$  demonstrates significant decrease, also observed in our experiment. Thus, the theoretical model reproduces the experimentally measured shapes of the ARC transmission spectra.

In an ideal MJ cell, we should not observe current variations with such non uniform ARC transmission spectra. The explanation of our observation of improvement lays on the fact, that the spectral division between subcells is not optimal in real MJ cells. Namely, the three subcells generate separately non equal currents. Especially an important disequilibrium is observed for the bottom subcell. In some cases, it can generate more than 30% current than the other subcells [95]. The estimations, performed by the numerical simulations, indicate that in our case the bottom subcell produces even more that 30% current.

This non-optimal current distribution is related to the present technology limitations of mass manufacturing of MJ cells. A MJ cell is fabricated by the growth of semiconductors with various values of band gap energy, for each subcell. There are two main conditions for the material choice: their commercial availability and lattice matching between subcells. Unfortunately, because of the lack of such materials a compromise, in non-optimal spectral division, is made when real MJ cells are manufactured [95].

When spectral transmission of the ARC is optimized for UV spectral region, mainly the top and partially the middle subcells detect a significant photon flux increase. This leads to the overall current increase, observed in our numerical simulations. This increase continues as far as both top and middle cells detect higher photon flux improvement than the bottom subcell. For a certain transmission spectral form of ARC, namely when a significant IR spectral shift is observed, the bottom cell generates more current than both top cells, hence there is no significant overall current improvement.

### **3.7. Summary and Conclusion**

Homogenous coatings, using silica nanoparticles were produced. Our coatings presented the expected property, which was the antireflective effect. ARCs with various optical paths were obtained using a dip coating system, by immersing the substrates 1 to 7 times in the nanoparticle suspension. Their transmission spectra showed an increase from 91% (reference) to 94 until 99% (between 3-8%) depending on the ARC observed. Indeed, the thicker the ARC, the more was the transmission maximum shift to higher wavelengths. Hence, one can consider the ARCs as interferential coatings, where multi-immersion deposition results to a thickness increase of the ARC.

When ARCs were introduced on the input surface of the SOE of the HCPV modules, short circuit current and electrical peak power were measured, and demonstrated strong dependence on the ARC transmission spectrum. Indeed, ARCs with higher transmission at wavelengths ranging close to the UV region (ARC1, ARC2) lead to slight transmission, hence to a slight current (power) increase. A shift in the maximal transmission wavelength region to visible range (ARC4, ARC5) brings to further current improvement. Indeed, it was observed that an increase from 1-4% was observed for ARC1 to ARC5, respectively.

The optimal ARC was found to be for ARC4, where the maximum transmission of the substrate was increased by nearly 8% in the visible wavelengths. As a response in the module, the short circuit current increase was about 4.3% and consequently accompanied by a net power gain, which was also about 4.3%. Such behavior can be explained by the particularity of the spectral response of MJ cells.

We demonstrated the possibility of an optimal cost (Annexe Tableau 8-1) effective ARC to decrease significantly the Fresnel reflection, hence an efficiency increase in our HCPV module for a given type of MJ solar cell.

### **Acknowledgment**

This work was made possible by a grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) to T.Galstian, who also holds a Canada Research Chair in liquid crystals and behavioral biophotonics and received the Manning Innovation Award 2014.

E.Vahanian is thankful for the grant received from the Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## Chapitre 4

### Résumé de l'article inséré

#### **12% d'augmentation de la puissance électrique d'un module photovoltaïque à haute concentration de 940Soleils par l'ajout de composante optique secondaire déposée par une couche antireflet**

Ce chapitre (sous forme d'article) un complément à l'article précédent où il été question de démonstration de l'efficacité de couches antireflets en termes d'augmentation de la transmission. Nous avons discuté également de la diminution jusqu'à l'élimination de la réflexion des composantes du système photovoltaïque, suivant l'ajout d'ARC différentes. La composante d'otique secondaire a un rôle très important dans les systèmes en question ici. Ainsi, en subissant des réflexions importantes, elle causait le rendement faible. Ici, les couches antireflets produites ont alors été collées (à l'aide de colle optique) directement à la surface d'entrée de cette composante. Cette dernière se trouve dans les modules photovoltaïques (ici s'agissant de modules à concentration de 940Soleils) de la compagnie Opsun et des mesures en situation réelle ont été réalisées. La présence des couches antireflets sur la surface de la composante secondaire a permis alors une augmentation de l'efficacité du système qui a été de l'ordre de 12%. Ceci implique alors l'élimination de la réflexion (pour la MJ utilisées), qui se produisait à la surface de cette composante. Ce qui l'empêchait de parfaire son fonctionnement pour lequel elle avait été prévue, et qui diminuait alors considérablement l'efficacité du rendement du système lui-même.

# 12% Power boost Of 940 Suns HCPV Module by Incorporating Anti-Reflection Coated Secondary Optical Element

Elina Vahanian<sup>1</sup>, Artashes Yavrian<sup>2, a)</sup>, Tigran Galstian<sup>1</sup> and Raymond Gilbert<sup>2</sup>

*1Center of Optics Photonics and Lasers (COPL), Physics department, Laval University, Quebec, Canada*

*2Opsun Technologies Inc., St-Augustin-de-Desmaures, QC, Canada*

<sup>a)</sup> Corresponding author: ayavrian@opsun.com

## Abstract

The efficiency of a secondary optical element (SOE) is often questioned when a real high concentrating photovoltaic (HCPV) module is considered. Three years ago Opsun Technologies Inc. introduced a new type of SOE, which increased significantly the acceptance angle of the HCPV module close to the limits predicted theoretically [3]. Indeed, introducing a SOE into a HCPV module enables the increase of its acceptance angle. Furthermore, the SOE homogenizes the concentrated sun light beam's profile, which leads to an improvement of the fill factor. However, the opposite input side of the SOE introduces an additional surface, causing optical losses due to Fresnel reflections. This issue added to the cost of the SOE, discards its benefic properties. Thus, eliminating or minimizing Fresnel reflection could transform the SOE into a powerful tool to boost significantly the efficiency of the HCPV module. Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles, obtained by sol-gel technique, were used to create an antireflective coating (ARC) for the use in a high concentrating photovoltaic (HCPV) device. These ARCs have shown a transmission increase from 92% up to 99% when deposited on glass substrates. The introduction of these same ARCs, with different optical paths, in the HCPV system has shown an overall power increase with strong dependence of the HCPV module performance (based on triple junction solar cells) upon the different ARC transmission spectra. In the present work we demonstrate a combination leading to almost 12% power increase in the HCPV. Indeed, a drastic peak power increase is observed here, due to the homogenization of the concentrated sun beam by the SOE and to the incorporation of a cost-effective nanoparticle based anti-reflection coating (ARC) that eliminates the Fresnel reflections.

## 4.1. Introduction

There are two main types of photovoltaic (PV) devices, which convert directly the incident sun light energy into electricity. The first one is the flat-top PV, where cost-effective silicon solar cells of efficiency close to 20% are used. Here, the solar cells occupy the whole surface of the PV panel, making them easy to install and operate. The second device types are based on high concentrating PVs (HCPV), where highly efficient multi-junction (MJ) solar cells are used [96]. The relatively high cost of MJ cells requires the use of concentrating optical elements to reduce their active surface, hence the

cost of the final module. Although, the efficiency of MJ cells exceeds 40% [97, 98, 99, 3], the use of concentrating optics leads to a lower final efficiency of the HCPV module due to other additional losses handicapping significantly HCPVs with respect to flat-top PVs.

There are several causes of losses in the HCPV, which can be purely optical, opto-electronic, thermo-mechanical and electrical. Optical losses are related to Fresnel reflections generated at the concentrating optical element surfaces [3], to shadowing effects, observed due to manufacturing imperfections and to the absorption of optical materials used in HCPVs. Opto-electronic losses are more complex phenomena, since they do not introduce a reduction of the number of photons. They are rather related to the reaction of the solar cell to the incident light distribution at its entrance surface [99, 100]. Mostly, it is referred as the fill factor (FF) reduction of the solar cell, hence, a conversion efficiency decrease. This type of loss also includes the reaction of the solar cell to spectral variations, where the total power of incident solar radiation is maintained, while the change of the spectral composition leads to a conversion efficiency change, due to the spectral response of the MJ solar cell. Electronic losses are mostly caused by series or shunt resistances of interconnections between solar cells. Finally, thermo-mechanical losses are generated by excessive heating of the solar cell.

In this work optical and opto-electronic losses are addressed. Namely a significant improvement of the module efficiency is demonstrated by homogenizing the beam profile with a specific SOE and by the optimal application of anti-reflection coatings (ARC), eliminating undesirable Fresnel reflections.

## **4.2. HCPV Structure and Related Optical Losses**

A standard HCPV module is usually composed of two main optical stages called as primary and secondary optical elements, POE and SOE, respectively. The POE is used to focus strongly the sun beam on the solar cell. This leads to a significant reduction of the required active area of MJ solar cells, resulting in a direct reduction of the HCPV module cost [101, 102]. Presently, most HCPV modules are fabricated using the refractive type of POE [103], more specifically manufacturing cost considerations favor the use of Fresnel-like lenses (FL). Notice that such an approach is efficient for geometric concentration ( $C_g$ ) ratios close to 500 Suns. Direct optical losses here are thus mostly related to Fresnel reflections occurred at both surfaces of the FL and to the manufacturing imperfections, observed at its grooves. Nevertheless, continuous cost decrease of flat top PV modules pushes to increase the  $C_g$  ratio in HCPVs in order to stay competitive. However, high  $C_g$  cannot be accomplished without the use of a second stage of optical element; the SOE. Indeed, there are two clear reasons (among others) making their use quite attractive and even necessary, which are the acceptance angle increase and the beam homogeneity improvement. The role of the SOE is to homogenize the beam profile, namely to change from a Gaussian beam to a flat type profile. It is well known that any optical system, where concentrating elements are used, will be sensitive to the angle at

which light is incident on it. Regardless the focusing mechanisms used, the  $C_g$  ratio and the acceptance angle  $\alpha$  of the system are related by the “etendue” conservation relation given as (24):

$$C_g = \left( n_s \frac{\sin(\theta_{cell})}{\sin(\alpha)} \right)^2 \quad (24)$$

where  $n_s$  is the refractive index of the optical material installed on the surface of a triple junction solar cell and  $\theta_{cell}$  is the incident angle on the solar cell [104].

Thus, according to the etendue conservation law, for a given  $C_g$  value, there is a maximal angle at which the system can still properly operate, and this angle is decreasing when the  $C_g$  value increases. For example, current commercial HCPV modules, designed without a SOE, demonstrate approximately  $\alpha \sim 0.5\text{-}0.6\text{deg}$  of acceptance angle at  $C_g \sim 400\text{-}500$  Suns. Following the etendue principle, at 1000 Suns, the acceptance angle will drop to  $0.35\text{-}0.42\text{deg}$ .

Therefore, in contrast to flat-top PV, HCPV modules need to be constantly aligned with the sun light. A HCPV module with a sensitive angular response (with respect to the misalignment angle) will require the use of a tracking system of higher precision, leading inevitably to a cost raise. Thus, there is a clear need to design concentrating modules having high values of angular response as much as possible. The ability of a SOE to uniformize (at its output) the concentrated spatial sun beam profile may help to reduce opto-electronic losses of solar cells.

Thus, the introduction of a SOE and the development of appropriate ARCs become important to overcome the above-mentioned difficulties.

### 4.3. Experimental Realizations and Results

Our experiments were performed in Quebec (Canada) region during the summer season. As a PV device, a commercial triple junction MJ solar cell (Spectrolabs WCA3000) was used, having around  $0.07\text{cm}^2$  of clear aperture and a mean conversion efficiency of about 38.5%. The solar cell was mounted on a specially designed receiver plate that was mounted on an aluminum made heat spreader. This guarantees efficient dissipation of the heat generated by the cell under highly concentrated sun beam. A Fresnel lens (FL) was used as a POE, which allowed obtaining a  $C_g$  ratio around 940 Suns. The POE is an aspheric FL made of PMMA and the SOE is a glass material, whose working principle is based on the total internal reflection theory (see patent [105]). Notice that for all measurements the same POE and cell were used. Before integrating the SOE, the I-V curve of such concentrator was measured (Figure 4-1.a). From the measurements an extremely low FF of such system is immediately noticed equal to 75%, which is far from the 87% announced by the cell manufacturer (for this  $C_g$  ratio). This is a direct consequence of the non-uniform radiation at the focal spot of the FL, where the

solar cell is placed. However, when our SOE is integrated on the solar cell, a significant power increase is observed due to the remarkable improvement of the FF, namely from 77% to 86%, almost a 12% gain. Such drastic increase is a direct result of the homogenization and color mixing of the concentrated sun light by the SOE at the input surface of the solar cell. The augmentation of the FF leads to a power generation increase as well. Indeed, without the SOE the maximal power generated was 1.56W, adding the SOE increases its values to more than 1.65W.

Thus, it becomes evident that at concentration ratios close to 1000Suns, an efficient SOE is indispensable at least to improve homogenization of the concentrated sun radiation, leading to a power increase through the FF improvement. However, the 12% of FF gain results only to 5.5% increase in maximal power ( $P_{max}$ ), which could be more if Fresnel reflection at the entrance surface of the SOE is eliminated. The impact of reflection can be clearly seen from the variation of the short circuit current ( $I_{sc}$ ) value of both mounting cases. Indeed, when the SOE was introduced almost 7% drop of the  $I_{sc}$  was observed, its initial value was 0.68A (without SOE), while the integration of the SOE reduced the  $I_{sc}$  to 0.63A.

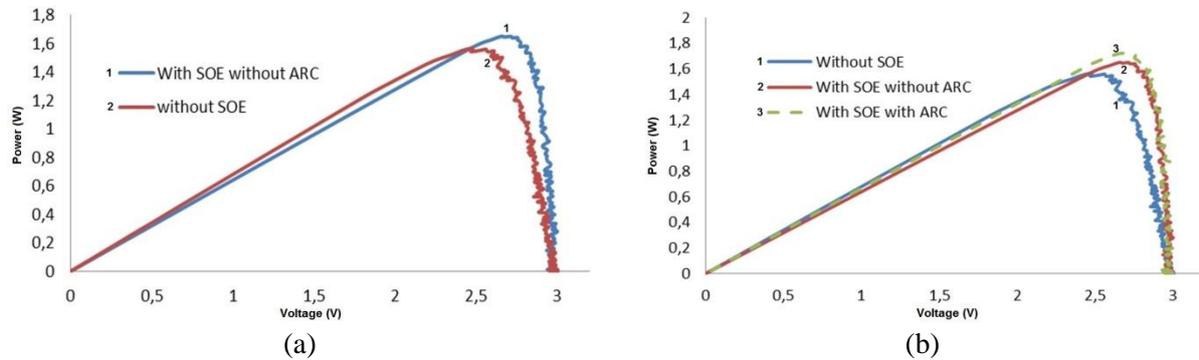
To describe the improvement of power generation due to an ARC application, following experimental set-up and procedure were developed. Normally, an ARC should be deposited directly on the SOE surface and the I-V curve measurement should detect a power improvement with respect to the uncoated case. However, such a way does not allow studying ARCs of various spectral responses and only one type of coating is tested. Therefore comparative type of measurement is done. To achieve this, the performance of the HCPV module is measured with a reference uncoated glass slide introduced between the POE and the SOE. Then, this reference slides are replaced by AR coated ones. Correctly working ARC has to lead to  $I_{sc}$  and  $P_{max}$  (Tableau 4-1) value gains with respect to the uncoated reference case. This cycle can be repeated several times, making possible to remove direct normal irradiance (DNI) variation as an error source.

Case	HCPV	$P_{max}$ (W)	Gain in $P_{max}$
1	No SOE – No ARC	1.540	1.071
2	Non AR coated SOE – Non AR coated glass	1.551	1.000
3	Non AR coated SOE – ARC1 coated glass	1.563	1.008
4	Non AR coated SOE – ARC2 coated glass	1.593	1.028
5	Non AR coated SOE – ARC3 coated glass	1.614	1.041
6	Non AR coated SOE – ARC4 coated glass	1.637	1.056
7	Non AR coated SOE – ARC5 coated glass	1.576	1.016
<i>Gain in <math>P_{max}</math> is calculated with respect to the case 2</i> <i>All measurements have been done outdoors under the same conditions (uncertainties <math>DNI \pm 0.1W/m^2</math>, <math>T \pm 1^\circ C</math>)</i>			

**Tableau 4-1 : Performances of HCPV with AR coated and uncoated glass.**

An ARC was fabricated on a flat glass slide with optical properties close to our SOE. First of all, the I-V curve of the module (mounted with the SOE integrated receiver plate) was measured. Then immediately an AR coated plate was mounted at the input surface of the SOE (by means of an index matching liquid, thus eliminating reflection loss between the glass sample and the SOE). The I-V

curves of this system were measured, and demonstrated a net increase in  $I_{sc}$  and  $P_{max}$  (Tableau 4-2). Each I-V curve measurement clearly indicated transmission and output power increase of AR coated SOEs (Figure 4-1).



**Figure 4-1 : Power-Voltage curves of the HCPV (a) without and with uncoated Opsun’s SOE and (b) AR coated Opsun’s SOE integrated on a receiver plate with MJ solar cells.**

Case	HCPV	$P_{max}$ (W)	FF (%)	Gain in FF (%)	Gain in $P_{max}$ (%)
1	No SOE	1.54	76.6	0.0	0.0
2	Non AR coated SOE	1.66	86.0	12.3	7.7
3	AR coated SOE	1.72	86.0	12.3	11.7
<i>All gain values are calculated with respect to case 1. In all case <math>C_g</math> is 940 Suns. Measurements error <math>\pm 2\%</math>. All measurements have been done outdoors under the same conditions (uncertainties <math>DNI \pm 0.1W/m^2</math>, <math>T \pm 1^\circ C</math>)</i>					

**Tableau 4-2 : Performances of HCPV without SOE, with SOE non- AR coated and SOE with an ARC.**

#### 4.4. Summary and Conclusion

ARCs, based on a specific combination of nanoparticles, were developed and manufactured in this work. These coatings were adapted especially for HCPV applications. Namely, particular attention was paid to the cost of manufacturing and deposition of this coating on our SOE components. Varying the thickness of ARC layers or particle dimensions, the transmission spectra of the obtained ARCs can be optimized for a certain wavelength region.

An efficient SOE is indispensable to improve homogenization of the concentrated sun radiation at concentration ratios close to 1000Suns, which leads to a power increase through the FF improvement of 12%. However, the FF gain results into a low increase in the  $P_{max}$ , because of Fresnel reflection at the entrance surface of the SOE. When ARCs were introduced in the system, its I-V curves demonstrated a net increase in  $P_{max}$ . Indeed, adding ARCs allowed a maximal power gain, which was found to be about 12%.

## **Acknowledgments**

This work was made possible by a grant from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) to T.Galstian, who also holds a Canada Research Chair in liquid crystals and behavioral biophotonics and received the Manning Innovation Award 2014.

E.Vahanian is thankful for the grant received from the Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## Chapitre 5

### Dépôt de Couches Antireflets à Base de Nanoparticules sur Différents Eléments

#### Optiques

##### 5.1. Dépôt sur différents types de substrats

Nous avons vu précédemment, que les couches antireflets ont été déposées sur des substrats de verre à surface plane et ont été ajoutés dans le HCPV pour faire des mesures. Les composantes optiques de ce système sont faites de matériaux comme le PMMA et un verre spécifique<sup>76</sup>, pour le POE et le SOE, respectivement. Il est ainsi nécessaire de vérifier que les ARC peuvent être reproduites à la fois sur ce type de matériau puis par la suite d'optimiser la méthode de dépôt sur des surfaces à structures complexes (le POE et le SOE de chez Opsun).

Ainsi, dans ce chapitre, des essais de dépôt ont été faits sur des substrats de PMMA à surface plane, puis sur des FL et le guide d'onde, le POE et le SOE de chez Opsun. Une fois que l'on s'est assuré que l'ARC peut être obtenue sur ce type de matériau, les dépôts ont été caractérisés. Afin de connaître les performances obtenues alors par ce dépôt sur les composantes, des mesures optiques ont été réalisées.

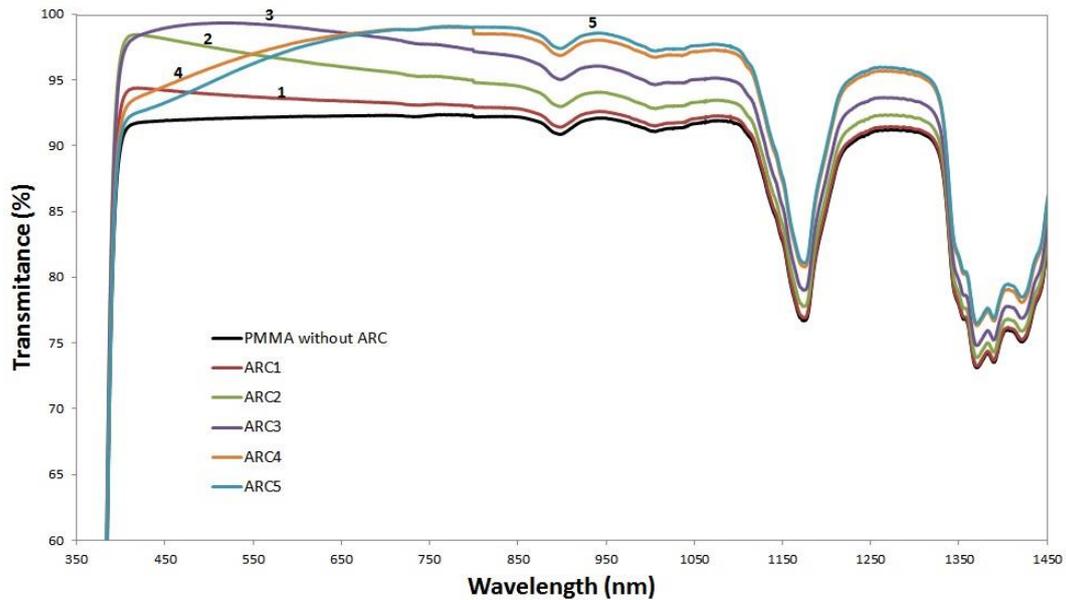
##### 5.1.1. Dépôt sur des substrats de PMMA

###### 5.1.1.1. Méthode de dépôt et analyses

Le substrat de PMMA a été fourni par Opsun Technologies Inc. Il a été coupé en plusieurs morceaux de 2x2cm<sup>2</sup>, et possédait une épaisseur de l'ordre de 0.3cm. Il a été décidé de recommencer le même type de dépôt (que précédemment pour les substrats de verre) sur les échantillons de PMMA. Ainsi, ces substrats de PMMA ont été déposés par DC en se servant d'une suspension de NP réalisée selon la méthode décrite précédemment. Des dépôts d'ARC1 à ARC5 ont été analysés par spectrophotomètre Carry 5000 UV-Vis-NIR (Agilent Technologies), en mode transmission. Les résultats sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure 5-1).

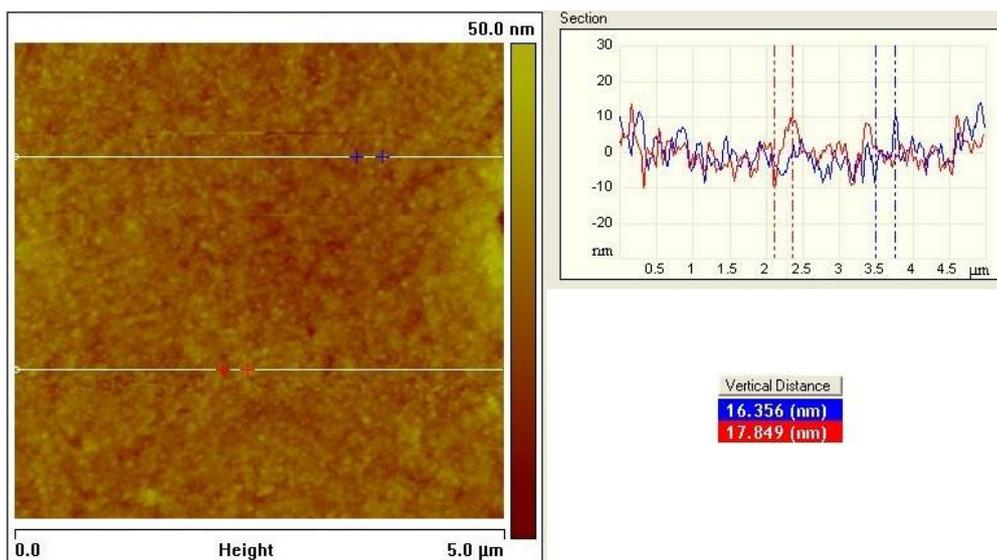
---

<sup>76</sup> Propriété de la compagnie, le matériau du verre ne pouvant être mentionné.



**Figure 5-1 : Spectre de transmission des échantillons de PMMA (surface plane) déposés d'ARC avec différents nombres d'immersion (erreurs de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-9 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Nous pouvons constater dans le cas présent que la transmission moyenne du PMMA a augmentée de 91,6% jusqu'à 98,7% (la plage spectrale considérée est à 550nm), selon l'épaisseur de dépôt considérée. Comme le cas précédent, plus l'on augmente l'épaisseur des couches plus le maximum de transmission se décale vers les longueurs d'onde élevées. Une analyse AFM (Figure 5-2) de l'uniformité du dépôt est également représentée ci-dessous (cas ARC1). La mesure est réalisée sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

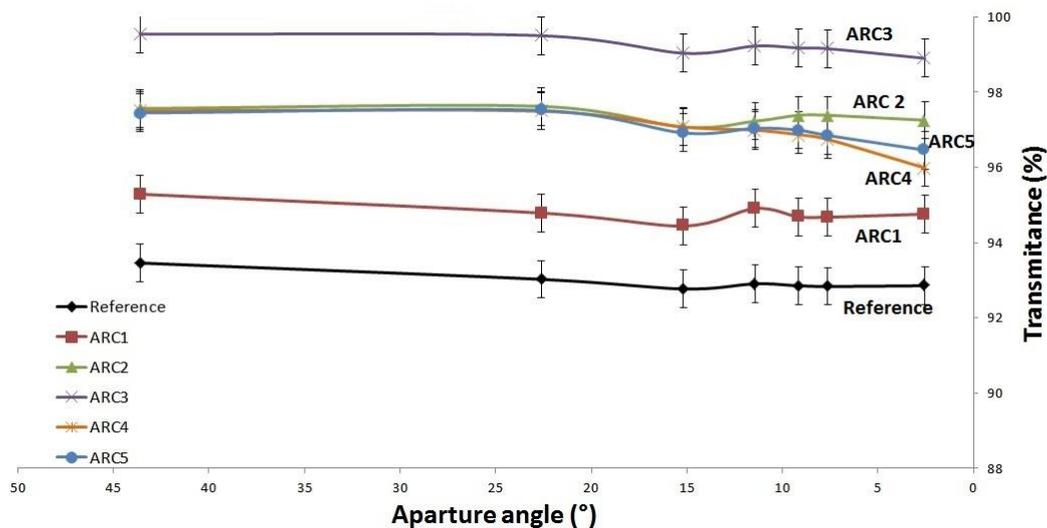


**Figure 5-2 : Graphe AFM de la surface d'un substrat de PMMA déposé par ARC, dans le cas présent il s'agit d'ARC1.**

Les mesures par AFM ont montré une rugosité arithmétique ( $R_a$ ) pour le cas des ARC sur PMMA qui était de l'ordre de 3nm (comparable à celle des ARC sur le verre). Par ailleurs nous pouvons remarquer à partir de la section sur la surface mesurée (Figure 5-2), que la variation de la hauteur de la structure ne dépasse pas les 16nm. Ce qui reste à la vue des longueurs d'onde visées, très faible, donc nous ne devrions pas rencontrer de diffusion impliquée par ces ARC.

### 5.1.1.2. Dépendance angulaire et diffusivité de la couche

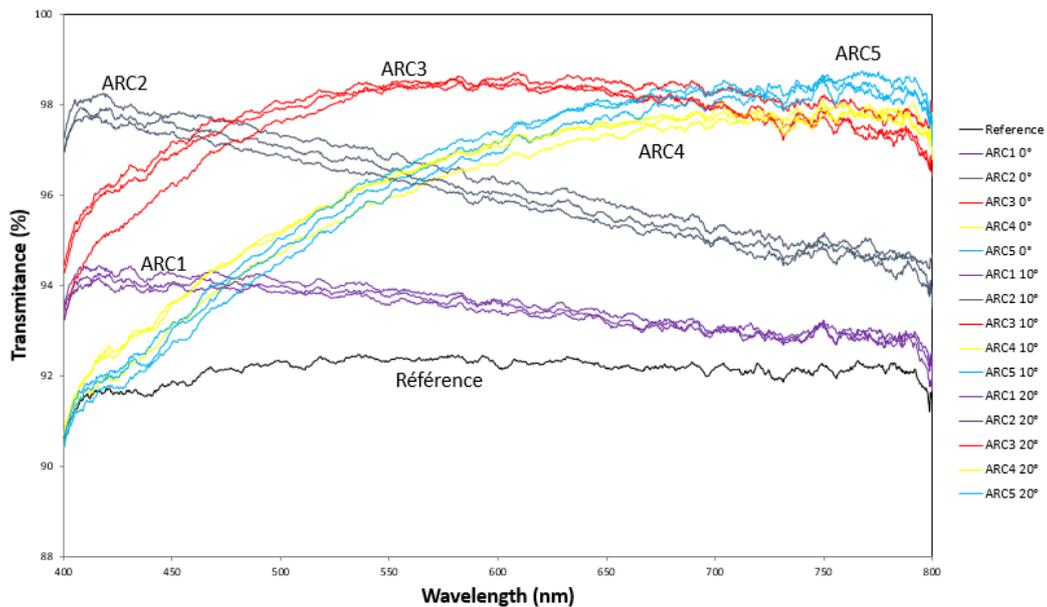
Dans le cas du PMMA, la dépendance de la diffusion de la couche ARC et sa dépendance angulaire ont également été mesurées en utilisant la sphère d'intégration avec la méthode décrite en annexe (Annexe 8.5.3). Nous pouvons voir dans le spectre ci-dessous (Figure 5-3) le comportement diffusif de la couche AR. Les mesures ont été faites sur toutes les épaisseurs disponibles, c'est-à-dire d'ARC1 à ARC5. La transmission est donnée dans cette figure pour la bande de longueur d'onde comprise entre 500 et 600nm.



**Figure 5-3 : Transmission moyenne (sur 500-600nm) des couches ARC1 à ARC5, démontrant les propriétés diffusantes des couches AR (erreurs de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-10 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Si l'on prend en considération l'erreur sur les mesures ( $\pm 0.5\%$ ), nous pouvons constater que les couches AR ont le même comportement que la référence. Les variations se font généralement de la même façon que ce dernier. En effet, en regardant la diffusion entre la position où l'échantillon est au plus près du détecteur, donc que toute la diffusion peut être captée ( $0^\circ$  ouverture) puis au plus loin ( $45^\circ$  ouverture), nous constatons une variation maximale de la transmission de l'ordre de 0.5% pour les cinq épaisseurs disponibles. Ce qui peut très bien aussi être une variation des valeurs au niveau des mesures donc l'erreur, et non pas une quelconque réponse de diffusion.

La mesure de la dépendance angulaire des couches AR a donné les spectres que l'on voit ci-dessous (Figure 5-4). Les valeurs ont été tracées pour chaque couche et pour des mesures de transmission sur des angles d'incidence du rayonnement de 0°, 10° et 20°. Le choix de s'arrêter à 20° est lié au fait que ce sont là des couches qui vont servir dans le HCPV, qui n'aura pas à dépasser des angles d'incidence plus élevés que  $\pm 3^\circ$ .



**Figure 5-4 : Spectre de transmission des couches ARC1 à ARC5 mesurés à des angles d'incidence de 0°, 10° et 20° (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-11 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

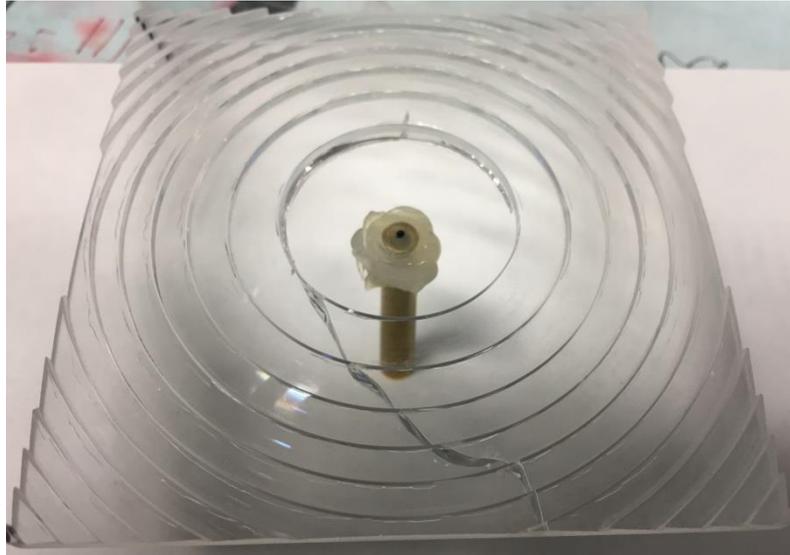
Il est possible de voir à partir de ces mesures qu'il n'y a pas de variation de la transmission des couches quel que soit l'angle, la réponse reste identique que l'angle d'incidence soit à 0°, 10° ou à 20°. Nous pouvons donc conclure que nos couches ARC déposées sur du PMMA demeurent indépendantes aux angles d'incidence du rayonnement (du moins jusqu'à 20° d'angle d'incidence).

Maintenant que nous avons pu voir qu'il est bien possible d'obtenir une ARC uniforme sur du PMMA, il en devient intéressant d'étudier le dépôt sur le POE du système HCPV.

### 5.1.2. Lentille de Fresnel : le POE (Primary Optical Element)

#### *Méthode de dépôt par DC*

Nous avons démontré dans le paragraphe précédent qu'il est tout à fait possible de déposer la couche AR, que nous avons produite, sur du PMMA. Ceci était essentiel dans la mesure où le POE de chez Opsun est constitué à base de PMMA. En effet, il s'agit par ailleurs d'une FL, donc le défi supplémentaire ici c'est de pouvoir déposer les NP sur une surface de FL, qui a une structure spécifique, plus précisément dentelée, d'un côté du substrat (Figure 5-5).



**Figure 5-5 : Image démontrant la face dentée de la lentille de Fresnel obtenu d’Opsun.**

La lentille a les dimensions de  $10 \times 10 \times 0.5 \text{ cm}^2$  avec une distance entre les dents qui varie de l’ordre de 0.5cm. Le dépôt a été réalisé dans un premier temps par la méthode de DC afin de rester dans le protocole que nous utilisons jusqu’à présent. Quatre différentes vitesses de retrait ont été testées, dont celle qui avait été utilisée dans les protocoles précédents (0.83mm/s). Le tableau ci-dessous réunit les quatre cas (Tableau 5-1).

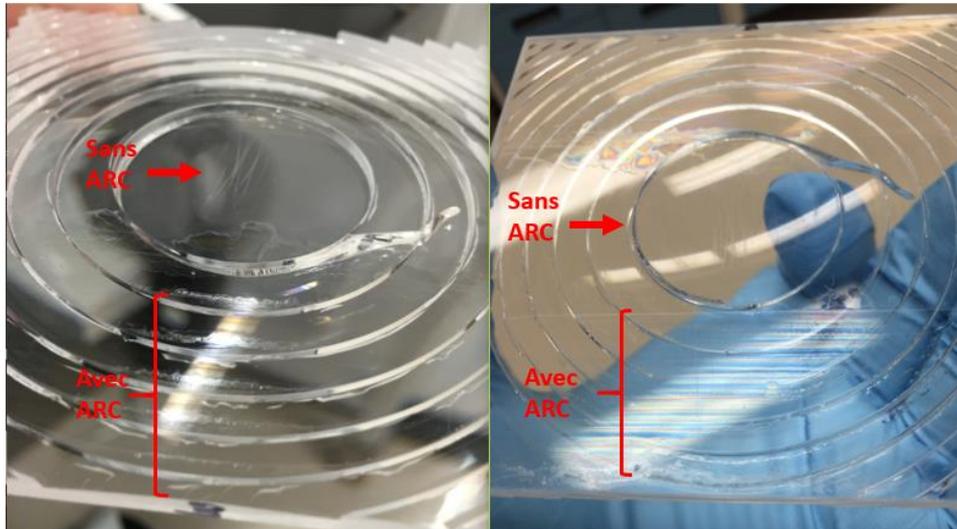
Nom de l’expérience	Vitesse représentée (mm/s)
v5	0.25
v10	0.48
v17	0.83
v35	1.67

**Tableau 5-1 : Tableaux des noms données donnés aux vitesses de retraits essayées (en mm/s).**

En effet, en se servant du DC il était assez facilement notable, à vue d’œil, que le dépôt ne se faisait pas de façon uniforme, à cause de la structure en anneaux de la FL. Le dépôt se faisait correctement quand les anneaux restaient perpendiculaires (à petite distance) par rapport à l’interface de la suspension. Mais dès que les anneaux commençaient à être tangents avec cette première, le dépôt ne se faisait plus. En effet, il y a un effet de tension de surface aux creux des dents, qui commence à s’exercer empêchant la procédure du DC de se faire correctement.

Un résultat des dépôts par DC est présenté sous forme d’image (Figure 5-6) afin de visualiser le dépôt obtenu, ainsi que les spectres de transmission de la FL mesurés à l’aide d’une sphère intégratrice. Les mesures ont été fait en ayant de l’ARC sur les deux surfaces avant et arrière (plane et dentelée) de la FL, puis le côté plan a été nettoyé de son ARC et mesuré à nouveau. Ceci est dans le but de connaître la qualité de dépôt qui a été réalisé entièrement du côté des dents.

Ainsi, les spectres dans la Figure 5-7 et la Figure 5-11 représentent le cas des deux surfaces déposées et la Figure 5-8 et la Figure 5-12 représentent le spectre de la FL avec de l'ARC sur les dents seules.

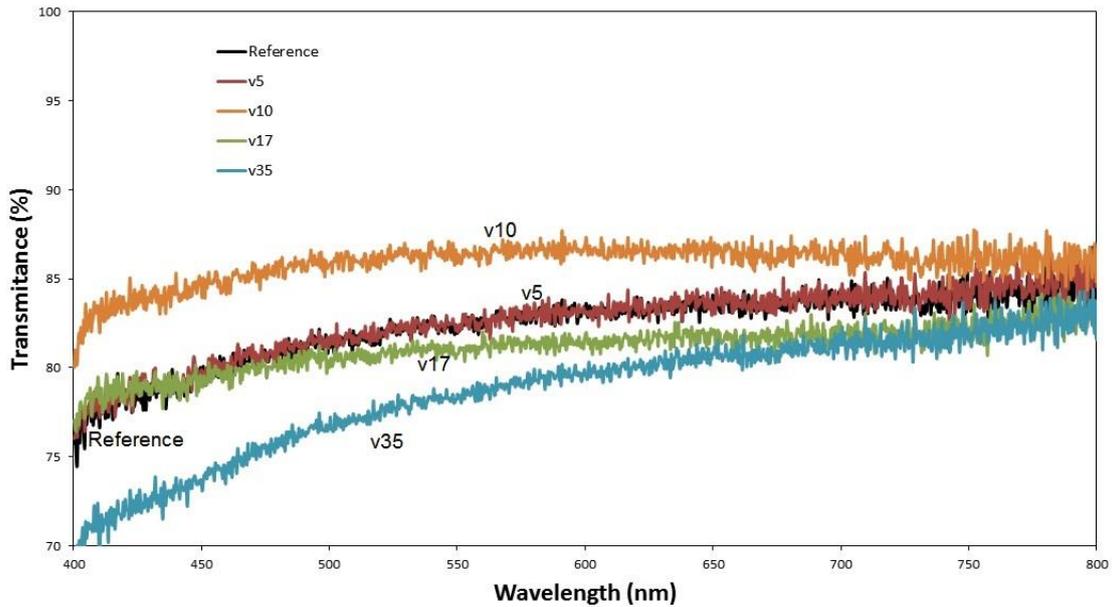


**Figure 5-6 : Photographies de la FL déposée par DC, montrant qualité de l'ARC sur le côté dentelé (à gauche) et sur le côté plan (à droite). Cas de dépôt : v10.**

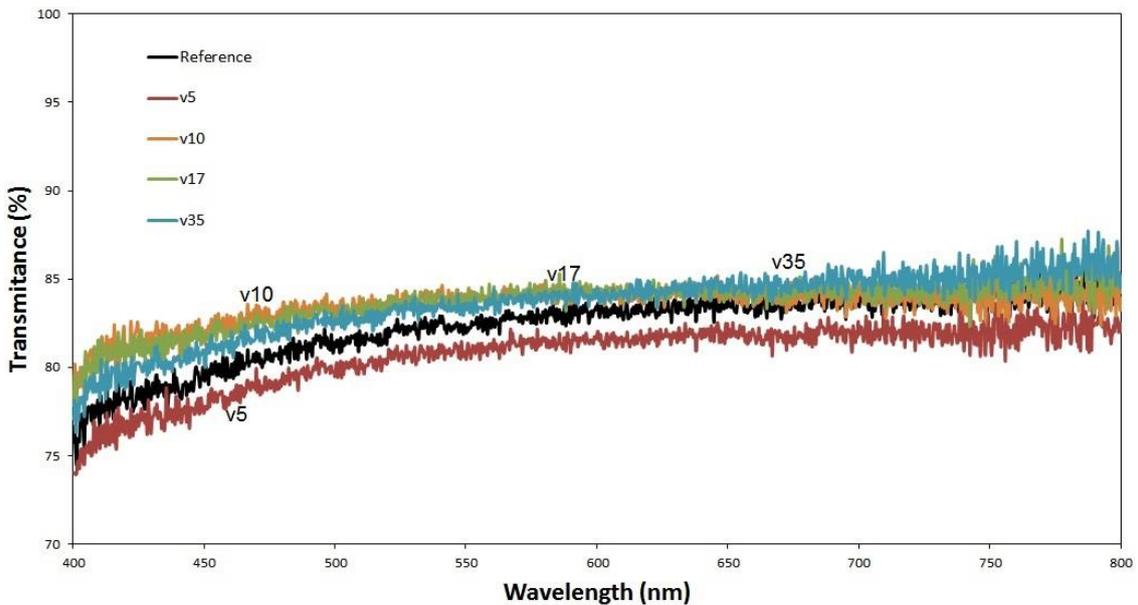
La photographie ci-dessus (Figure 5-6) représente le dépôt par DC avec une vitesse de retrait de 0.48mm/s (v10), qui (voir les spectres Figure 5-7 et Figure 5-8) a tendance à montrer une augmentation de la transmission. Nous pouvons constater à vue d'œil qu'il y a des stries dans le dépôt du côté plan (image de droite). Il est de plus possible de constater un manque de dépôt au niveau des intersections entre deux dents (image de gauche), que l'on pourrait qualifier d'aléatoire. Il semblerait qu'il s'agisse de la suspension de NP restée au niveau des creux, qui s'est asséchée ensuite de façon naturelle.

Afin de connaître les variations de transmission, la sphère d'intégration a été utilisée (voir Annexe 8.5.3 pour le montage), en envoyant un rayon lumineux (source blanche) sur un anneau<sup>77</sup> de la FL. Il a été décidé de faire ce type de mesure car dans le cas de dépôt par DC, la couche n'était pas déposée sur la surface entière de la FL (cause logistique). De plus, dans les conditions de laboratoires, les méthodes utilisées ne permettaient pas de déposer la surface entière de la FL, les dimensions du DC n'étant pas suffisamment élevées pour le dépôt de grandes surfaces. Mais nous pouvons quand même constater, que hormis le moyen de dépôt à optimiser (pour la structure spécifique), il reste possible de déposer la FL.

<sup>77</sup> Plusieurs positions de l'anneau ont été mesurées pour vérification, un des résultats est représenté ici.



**Figure 5-7 : Spectre de transmission de la FL déposée par DC avec l'ARC sur ces deux surfaces (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-12 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**



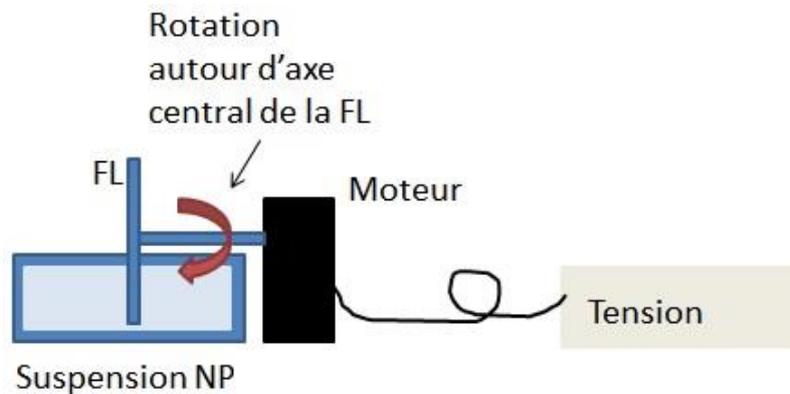
**Figure 5-8 : Spectre de transmission de la FL déposée par DC avec de l'ARC déposée seulement sur la surface dentelée (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-13 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

En observant les résultats obtenus dans les mesures optiques pour la FL déposée par ARC sur les deux surfaces puis seulement sur la face dentelée, nous pouvons constater qu'il y a bien eu une légère augmentation de la transmission. Ceci a eu lieu quand la mesure a été faite avec de l'ARC sur les deux surfaces (Figure 5-7), plus spécifiquement en ayant utilisé une vitesse de retrait de v10 (0.48mm/s). En effet, elle a été augmentée au maximum de 82,5% à 85% (donc de l'ordre de 4%, résultat donnée pour une longueur d'onde à 550nm). Pour les autres vitesses de retrait, il n'y a pas eu d'augmentation, mais

au contraire une diminution de la transmission. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a eu un dépôt irrégulier aux surfaces de la FL, impliquant même une diffusion. En observant la transmission de la FL avec de l'ARC seulement déposé sur la face dentelée (Figure 5-8), il est possible de constater qu'il n'y a pas eu d'augmentation significative (<1%). Ceci reste en accord avec ce que l'on observe même à l'œil nue, c'est-à-dire un dépôt non uniforme sur la FL.

#### *Méthode de dépôt par rotation*

Dans un deuxième temps, une autre méthode de dépôt a également été développée et investiguée, qui repose sur un système de rotation. Ainsi, il a été décidé que si le dépôt a des chances de mieux se faire grâce à cet effet de « perpendicularité », une façon simple serait de faire tourner la lentille. En effet, il semblerait qu'il faut garder les anneaux, à l'instant du dépôt, perpendiculaire à l'interface de la suspension. Le système permettant de faire ceci est schématisé dans la figure qui suit (Figure 5-9).



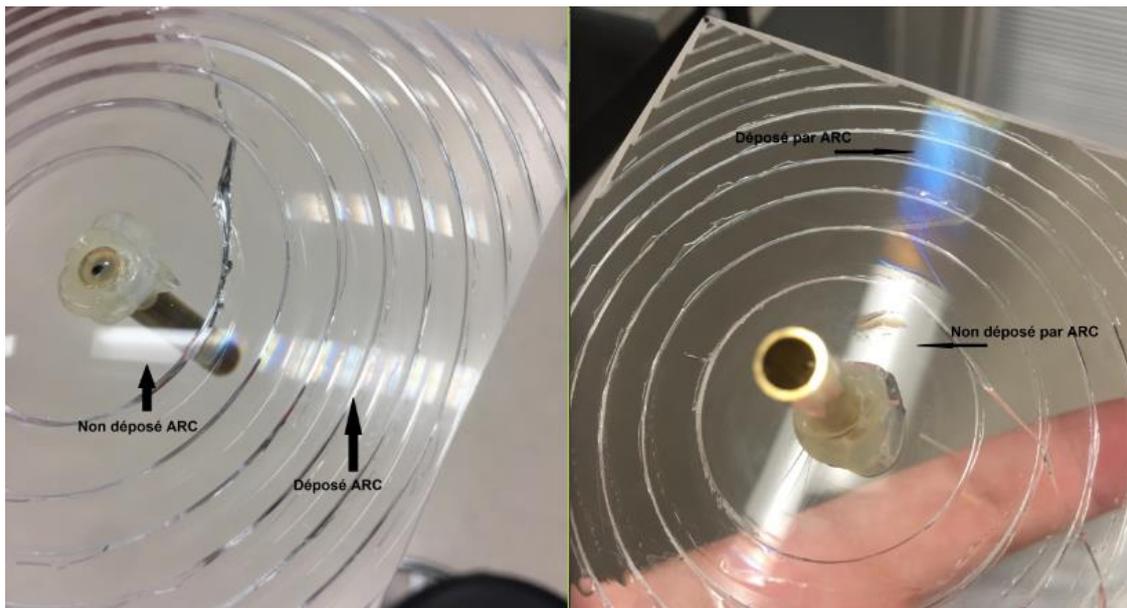
**Figure 5-9 : Schéma du système de dépôt à rotation. Il est composé d'un moteur alimenté par un courant continu, avec la tension réglable.**

La vitesse de rotation de la FL a été variée et plusieurs cas ont été étudiés. La tension appliquée pour l'obtention de la vitesse de rotation en tour par minute (tr/min) sont réunies dans le tableau qui suit (Tableau 5-2).

Tension appliquée (V)	Vitesse de rotation (tr/min)	Vitesse (mm/s)
2	0.44	1.15
4	0.60	1.57
5	0.75	1.96
6	0.91	2.38
8	1.22	3.19

**Tableau 5-2 : Tension appliquée et vitesse de rotation de la FL obtenue et utilisée pour les dépôts.**

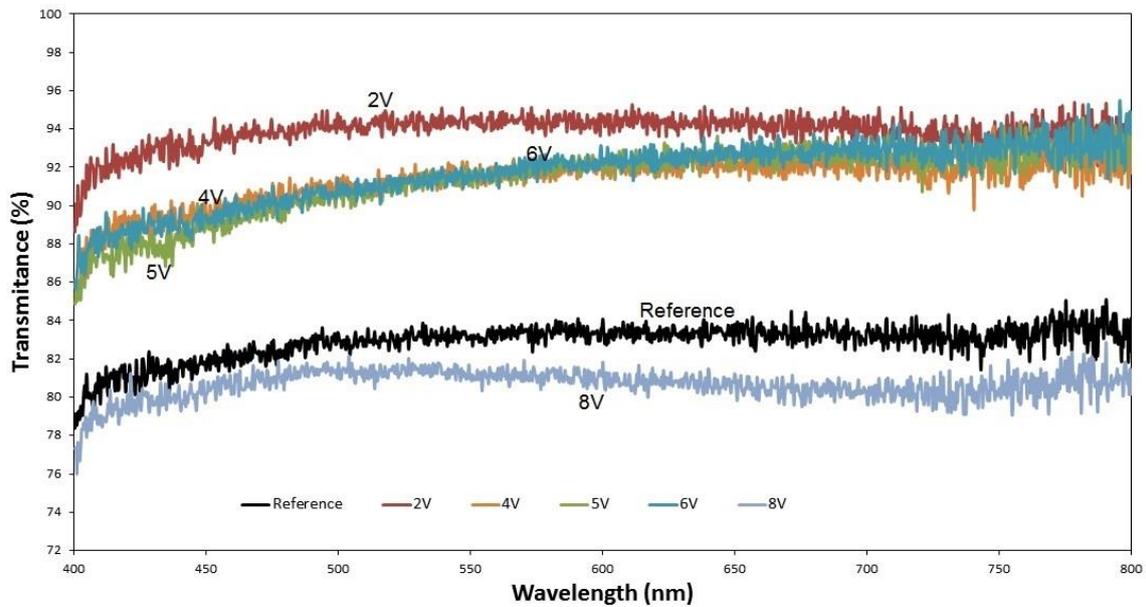
Le système de rotation décrit plus haut, a alors été utilisé pour tenter à nouveau de déposer de façon uniforme de l'ARC sur la FL. Les images ci-dessous (Figure 5-10) montrent un cas de dépôt faites sur la FL pour une vitesse de rotation de 4V (0.60tr/min).



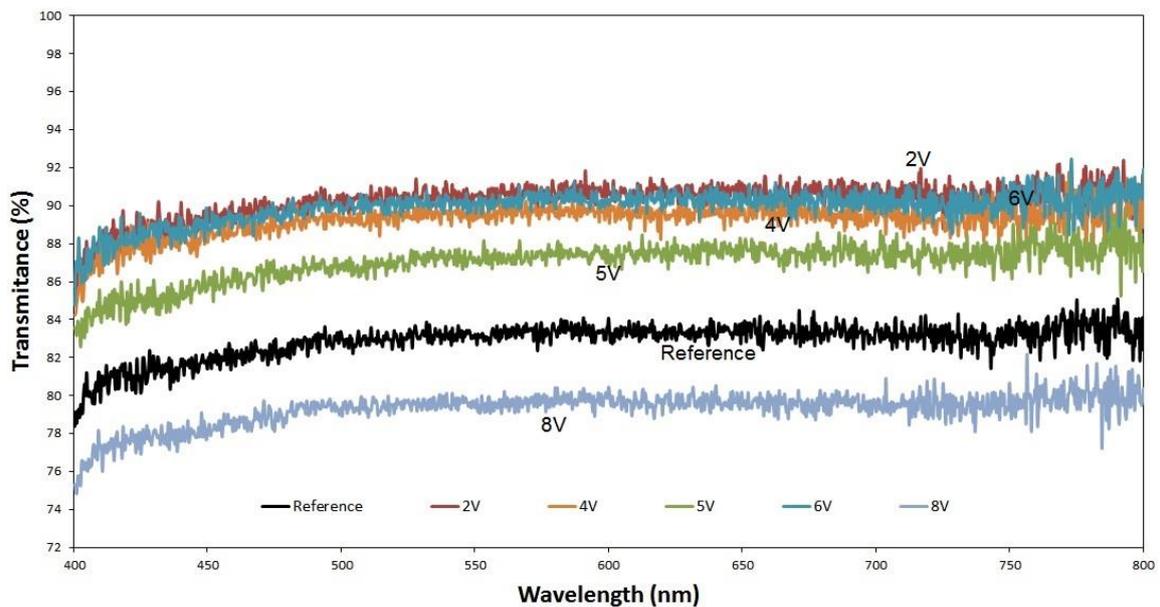
**Figure 5-10 : Photographies de la FL déposée par système de rotation. Elle représente l'ARC déposé qu'il est possible de distinguer sur le côté denté (à gauche) et le côté plan (à droite). Cas de dépôt : 4V.**

Dans un premier temps, ayant constaté que le dépôt se fait de façon uniforme (pas de stries visibles), différentes vitesses de rotation ont été testées. Ceci dans le but d'obtenir une vitesse optimale pour laquelle l'ARC donne la même uniformité obtenue pour les substrats de PMMA simples (plans). Ainsi, contrairement au cas précédent (de tentative de dépôt de la FL par DC), nous pouvons constater premièrement à l'œil nu (Figure 5-10) qu'il y a eu un dépôt qui n'est pas (ou très peu, vers les bords de la FL) irisé. Même le côté dentelé (image de gauche) semble avoir un dépôt plus régulier que précédemment.

En effet, la méthode de dépôt par DC démontrait des stries qui semblerait enlevées ici, c'est-à-dire un dépôt par rotation de la FL dans la suspension de NP. Il faut tout de même avoir des preuves optiques pour conclure quant à un « bon dépôt » sur la FL. Ces mesures sont montrées dans les spectres qui suivent



**Figure 5-11 : Spectre de transmission de la FL déposée par système de rotation avec de l'ARC sur ces deux surfaces (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-14 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**



**Figure 5-12 : Spectre de transmission de la FL déposée par système de rotation avec de l'ARC déposé seulement sur la surface dentelée (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-15 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

En observant les spectres de la FL déposée sur ces deux surfaces (Figure 5-11) nous pouvons constater qu'il y a eu un maximum d'augmentation de la transmission de la FL, dans le cas des deux faces, qui passe de 83% à 94% (de l'ordre de 12% à 550nm) pour une vitesse de dépôt qui est de 0.44tr/min. L'augmentation est de l'ordre de 9% pour les autres cas (toujours à longueur d'onde d'observation de 550nm). Puis en observant les spectres seulement la face dentelée (Figure 5-12), nous

pouvons constater que la transmission a été diminuée de quasiment la moitié par rapport aux valeurs précédentes. En effet, elle démontre des valeurs d'augmentation (par rapport à la référence) de 83% à 84% pour 5V à 91,5% pour 2V, 4V et 6V (à 550nm). Le cas d'une vitesse trop élevée, au-delà de 0.91tr/min (8V), démontre une diminution très importante de la transmission, même en dessous de celle de la référence. Ceci peut être expliqué par le fait que le dépôt n'a pas été faite de façon uniforme et créer probablement de la diffusion. En effet, il était même possible de voir à l'œil nu des « taches » de dépôt, plutôt qu'une couche uniforme comme les cas précédents.

Dans l'ensemble nous pouvons considérer qu'il est possible de déposer une FL par nos suspensions de NP, en utilisant une méthode de dépôt par rotation. Ceci reste tout de même à optimiser pour déposer la surface entière de la FL. Ceci donne un bon moyen à poursuivre car le problème majeur ici restait le côté logistique plutôt que physique.

### 5.1.3. L'élément optique secondaire (SOE)

#### 5.1.3.1. Défi de dépôt

La deuxième composante optique dans le système HCPV chez Opsun se présente sous forme d'une tige. La partie à déposer par une couche AR est alors la partie où le rayonnement est incident, focalisé par la FL (Figure 5-13).

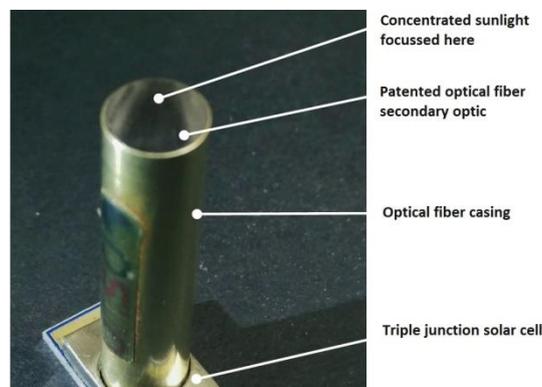


Figure 5-13 : Photographie d'une des SOE de chez Opsun, qui doit voir sa surface, indiquée par la flèche « concentrated sunlight focussed here ».

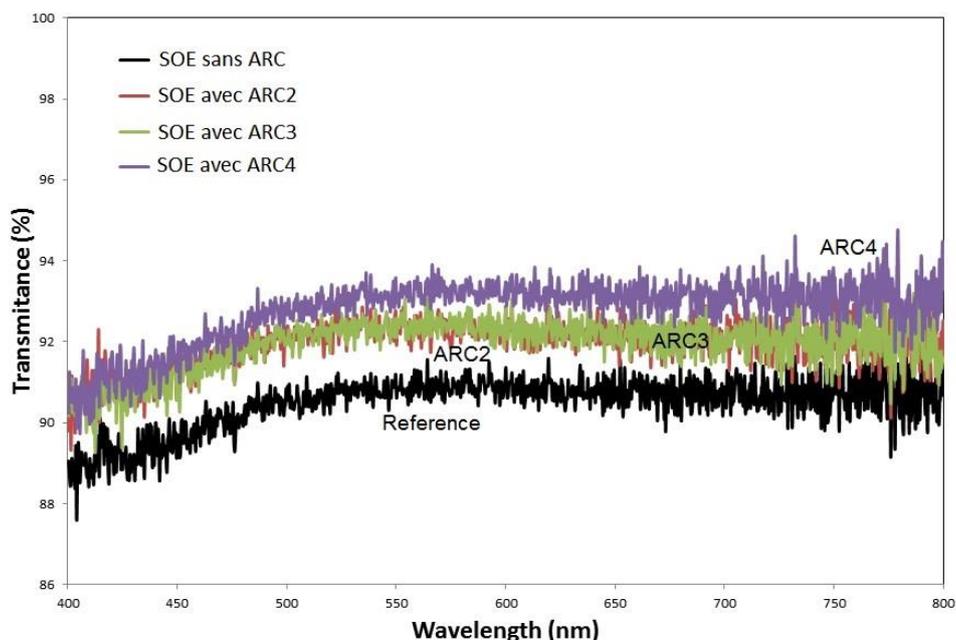
Les SOE sont faits à base de verre, ils ont de petites dimensions (de l'ordre de quelques centimètres) et sont encastrées dans un matériau métallique. La partie à déposer ici est de l'ordre du centimètre. Il a été alors décidé de tenter un dépôt par DC, toujours dans l'esprit de rester dans la même technique utilisée à date. Les conditions de dépôts ont été maintenues, comme décrit dans le protocole précédemment. Les tiges ont été disposées sur un porte-échantillon les maintenant en position horizontale, c'est-à-dire la face à déposer perpendiculaire à l'interface de la suspension. De

cette manière les deux extrémités du guide ont alors été déposées. La vitesse de retrait a été laissée à 0.83mm/s et des dépôts d'ARC2, ARC3 et ARC4 ont été réalisés.

Comme dans le cas présent ceci restait un essai seulement afin de voir si le dépôt peut se faire sur ce type de surface et matériau, donc à ressource de tige limitée, il n'y a que ces trois cas qui ont été tentés et rendu à Opsun par la suite.

### 5.1.3.2. Dépôt du guide d'onde et analyses

Les mesures optiques ont été réalisées sur les guides d'onde en utilisant un montage optique simple de source blanche et le détecteur de la sphère intégratrice. Les fibres ayant des dimensions particulières, il a fallu focaliser le rayonnement de la source lumineuse sur la face d'entrée qui a été déposée. La face de sortie de la fibre a, comme indiqué, également été déposée par l'ARC. Comme par la suite elle va être accolée à la cellule PV, ce côté de la fibre a été laissé ainsi pour les mesures optiques. Les résultats optiques sont alors donnés dans la figure qui suit (Figure 5-14).



**Figure 5-14 : Spectre de transmission de SOE déposé par différentes épaisseurs d'ARC (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-16 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Avec ces premières mesures, il a été possible de constater que les épaisseurs réalisées (ARC2 à ARC4) montrent une augmentation de l'ordre de 3% (à 550nm) avec une transmission moyenne de 90% augmentée à 92.5%. Donc il a été considéré qu'il est bien possible d'utiliser le DC, pour déposer les surfaces des guides d'onde. La méthode de dépôt et l'épaisseur d'ARC à déposer restent tout de même à être optimiser. Par la suite, le guide doit également être ajouté dans le système HCPV pour connaître les effets de l'AR déposé à même le guide.

## 5.2. Conclusion

Il a été démontré ici que la suspension de NP produite peut être utilisée sur différents types de matériaux, du moins nécessaires dans les HCPV de la compagnie, afin de créer une ARC à leur surface. En effet, tout d'abord du PMMA avec une surface simple (plane) a été déposé et les mesures optiques ont démontrées une augmentation de la transmission avec l'ARC produite qui passe de 92,1% à 99,2% (sur les bandes spectrales de 550nm), ce qui est comparable au comportement des substrats de verre étudiés dans les chapitres précédents (Chapitre 3 et Chapitre 4). Les couches, après étude de dépendance angulaire et de propriétés diffusives, n'ont quasi pas démontré de dépendance à ces paramètres. En effet, les angles ont été modifiés jusqu'à 20° par rapport à l'incidence normal et aucune variation remarquable a été observée. Il en a été de même pour des mesures de diffusion des ARC.

Dans le cas des dépôts de la FL ainsi que des SOE il a été démontré qu'il est possible de déposer<sup>78</sup> ce type de surface de couche AR en choisissant un moyen de dépôt relativement simple. Les études dans le cas présent doivent tout de même être poussées plus loin, dans la mesure où il reste encore de la place à l'optimisation. Ceci, à la fois au niveau du moyen de dépôt, ainsi que le choix des épaisseurs d'ARC à déposer selon le système HCPV visé (donc de MJ).

Dans le cas du nouveau moyen de dépôt de la FL, il reste un problème à résoudre. En effet, la FL est déposée en la faisant tourner dans la suspension. Mais il reste toujours une partie de la FL dans la suspension une fois que la quantité d'épaisseur d'ARC souhaitée est atteinte. Une solution serait peut-être éventuellement d'utiliser un système de type « spray printing » afin de faire un dépôt avec la même épaisseur sur l'ensemble de la surface, ceci enlèverait peut-être le problème rencontré actuellement. Tout de même, il serait fortement intéressant de continuer avec le même principe de dépôt, mais en optimisant le montage décrit précédemment, car la déposition de ce type de surface et matériau reste possible par ce moyen.

---

<sup>78</sup> Par notre suspension de NP et par voie chimique.

## Chapitre 6

### Tests de Vieillessement des Couches Antireflets

La dernière étape du projet a consisté à tester les couches AR produites afin de connaître leur résistances aux conditions environnementales qu'elles vont devoir supporter. En effet, les systèmes HCPV vont fonctionner à l'extérieur, sous des conditions climatiques diverses subissant des variations de paramètres différents. Les systèmes HCPV sont garantis pour une période de 25 ans, leur performance étant alors susceptible de diminuer jusqu'à 20%. Ainsi, les ARC devraient montrer une égale résistivité à la fois aux changements de température, mais aussi une résistance aux UV ainsi qu'une résistance mécanique. Ceci impliquera alors forcément une production d'énergie beaucoup plus élevée, à comparer à des CPV sans ARC.

Ce chapitre réunit les résultats optiques obtenus quand des couches AR déposées sur des substrats de verres ou de PMMA ont été exposées à des variations de température en suivant des cycles tirés de standards CPV. Les couches ont également été exposées à des radiations UV et pour finir un test mécanique a été réalisé sur des substrats de verre et de PMMA. Les détails des conditions pour ces tests sont décrits dans les paragraphes qui suivent. Les conditions suivies sont des tests standards établis par des fabricants CPV<sup>79</sup>, regroupées dans l'IEC 62108 publié en 2013. Ce sont là des tests standards que tout élément CPV doit satisfaire pour entrer sur le marché international des PV.

#### 6.1. Tests de températures

##### 6.1.1. Choix et description de la méthode

Afin de réaliser des tests de résistance environnementale des ARC, nous avons commencé à faire des tests de température. Le protocole a été décidé en se basant sur des conditions standards établies [5], qui suivent les conditions de l'IEC 62108.

L'efficacité de la cellule MJ diminue due à la variation des températures, quand elle est exposée au Soleil. En effet, elle peut subir des différences qui peuvent être de l'ordre de -40°C jusqu'à 110°C. Ainsi, les tests standards de CPV (IEC 62 108) prévoient ces mêmes conditions de températures pour une mise à l'épreuve des composantes. Ces standards prévoient, pour accélérer les tests afin d'avoir des données représentant des effets sur 25ans, un total de 500 cycles avec une variation de température de -40°C à 110°C par cycle. Il a alors été décidé de suivre ce même test de dégradation sur nos

---

<sup>79</sup> Faute d'absence de tests standard pour les systèmes HCPV.

couches ARC4 et ARC5 déposée sur les substrats de verre. En effet, en intégrant les ARC dans les systèmes HCPV, elles vont devoir subir les mêmes conditions que les systèmes eux-mêmes.

Les couches ARC4 et ARC5 ont alors été placées sur un support en teflon, en position verticale pour ne pas être en contact avec toute autre surface<sup>80</sup>. Un four environnemental (Half Cube, Model 105A) a été utilisé sous la condition de variation de température de -40°C à 110°C pour un cycle. Il y a eu répétition de ce cycle 18 fois en 24h (ceci est pour le four disponible au laboratoire). Les mesures optiques ont été faites pour les nombres de cycles réunis dans le tableau qui suit (Tableau 6-1).

Nom de cycle (Verre)	Nombre de cycles	Temps (jours)
C0	0	0
C1	18	1
C7	126	7
C11	198	11
C14	252	14
C17	306	17
C20	360	20
C23	141	23
C26	468	26
C29	522	29

**Tableau 6-1 : Nombres de cycle réalisés sur des substrats de verre déposés par ARC4 et ARC5.**

Les composantes du système HCPV étant à base de PMMA, le même test a été réalisé sur des substrats de PMMA (plans) déposés par des couches AR, cette fois-ci les ARC1 à ARC5 ont été testés. Le but étant de connaître le comportement des différentes couches, dans la mesure où il est prévu d'utiliser différentes ARC selon les cellules MJ utilisées (ainsi que la localisation des systèmes HCPV). Les cycles sont restés les mêmes, mais il y a quelques variations sur les jours de mesures (pour raison d'inaccessibilité au laboratoire selon les jours fériés/fin de semaine). Le tableau ci-haut réunit (Tableau 6-2) alors le nombre de cycle et ce que ceci représente en jours (et le nom des tests).

Nom cycles (PMMA)	Représente X nombre de cycles	Temps (jours)
C0	0	0
C1	18	1
C4	72	4
C7	126	7
C10	180	10
C13	234	13
C16	288	16
C20	360	20
C24	432	24
C30	540	30

**Tableau 6-2 : Nombres de cycle réalisés sur des substrats de PMMA déposés par ARC1 à ARC5.**

De plus, le matériau de PMMA ne pouvant supporter les mêmes conditions de températures que précédemment, elles ont été changées pour ce cas-ci. La variation de température pour ces cas a été de

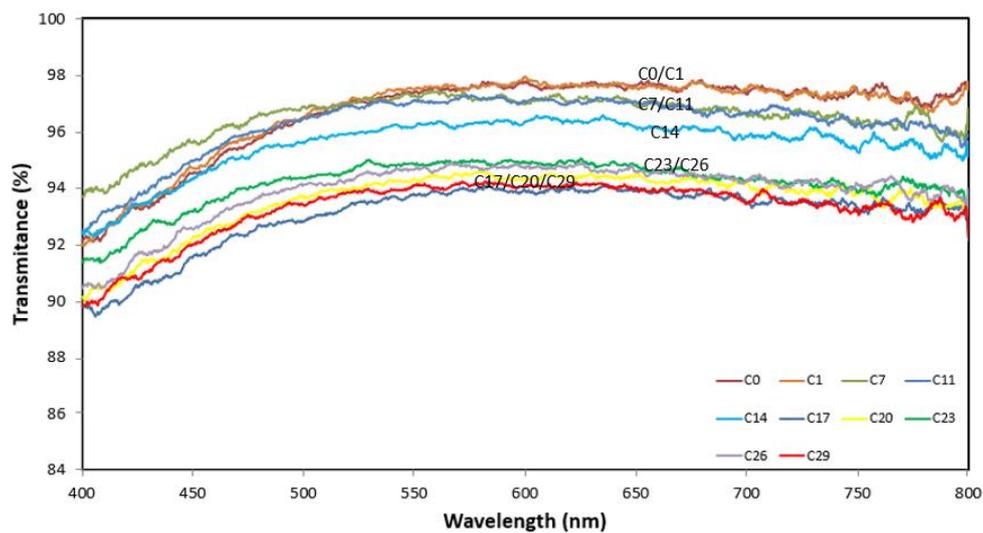
<sup>80</sup> L'ensemble étant placé dans un béccher ouvert pour empêcher tout égouttement éventuel dans le four.

-40°C à 50°C. Il y a eu répétition de ce cycle 18 fois en 24h (conditions standards). Il est par ailleurs à noter que dans tous ces tests, la pression ou l'humidité n'ont pas été fixées, ce qui implique qu'elles variaient aléatoirement selon les températures des cycles utilisés. Ce qui, en soit, convient dans nos cas d'étude très bien car ceci représente quasiment des conditions réelles de variations des conditions atmosphériques.

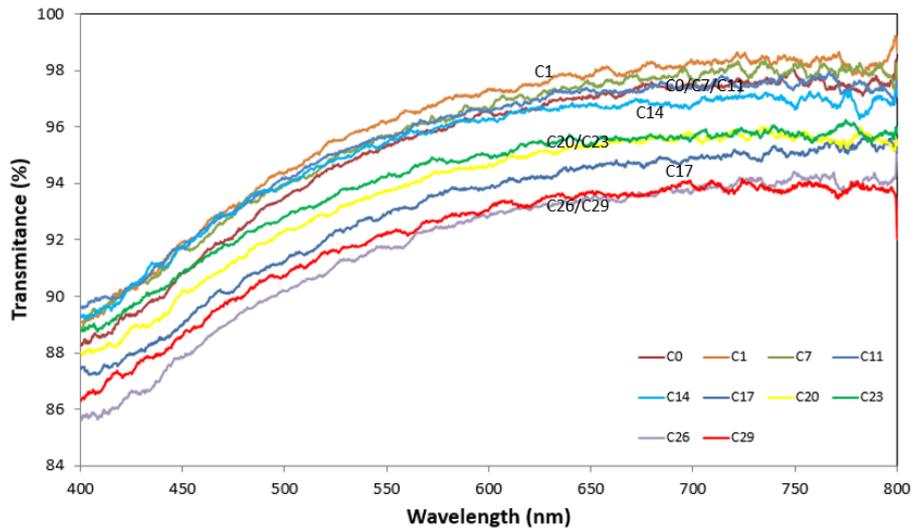
## 6.1.2. Résultats des tests

### 6.1.2.1. Les substrats de verre

Les substrats de verre déposés par les ARC ont été mesurés sur quatre points différents (environ à 0.5cm éloigné des bords vers l'intérieur des substrats). Ce choix de quatre positions différentes est lié à l'espace disponible sur le substrat afin d'y avoir l'incidence du rayonnement utilisé. Les valeurs de transmission qui suivent (Figure 6-1 à Figure 6-3) représentent le cas d'une des positions seulement (les autres points sont réunis sur un graph de spectre de transmission ajoutée en annexe de Figure 8-30 à Figure 8-33 ). Les spectres de transmission des ARC4 et ARC5 sont donnés ci-après (Figure 6-1 et Figure 6-2), pour la variation des échantillons au cours des cycles. Une courbe de l'évolution de la transmission est également ajoutée (Figure 6-3), pour une bande spectrale allant de 500 à 600 nm, afin de démontrer la diminution de la transmission au cours du temps de traitement.

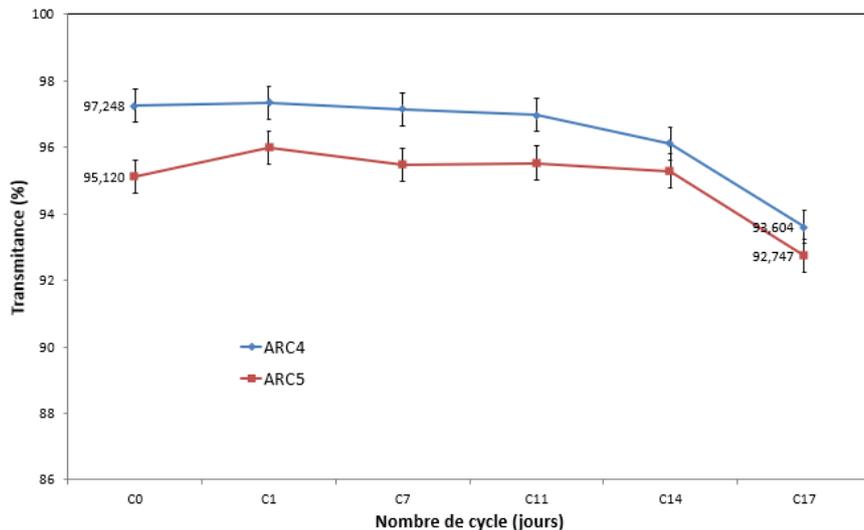


**Figure 6-1 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC4, assujéti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-17 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**



**Figure 6-2 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC5, assujéti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-18 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Nous pouvons constater pour les deux cas d'ARC, dans la limite des erreurs de mesures, que les réponses spectrales (de transmission) demeurent semblables (courbes superposées) jusqu'à 252 cycles (C14) de traitement. Au-delà, la diminution de l'effet AR commence à être plus prononcée et continue jusqu'à l'arrêt du test, qui s'est fait en ayant atteint les 522 cycles standards. C'est une diminution que l'on observe sur toute la bande spectrale (ici entre 400 et 800nm), qui démontre bien la dégradation de la couche.

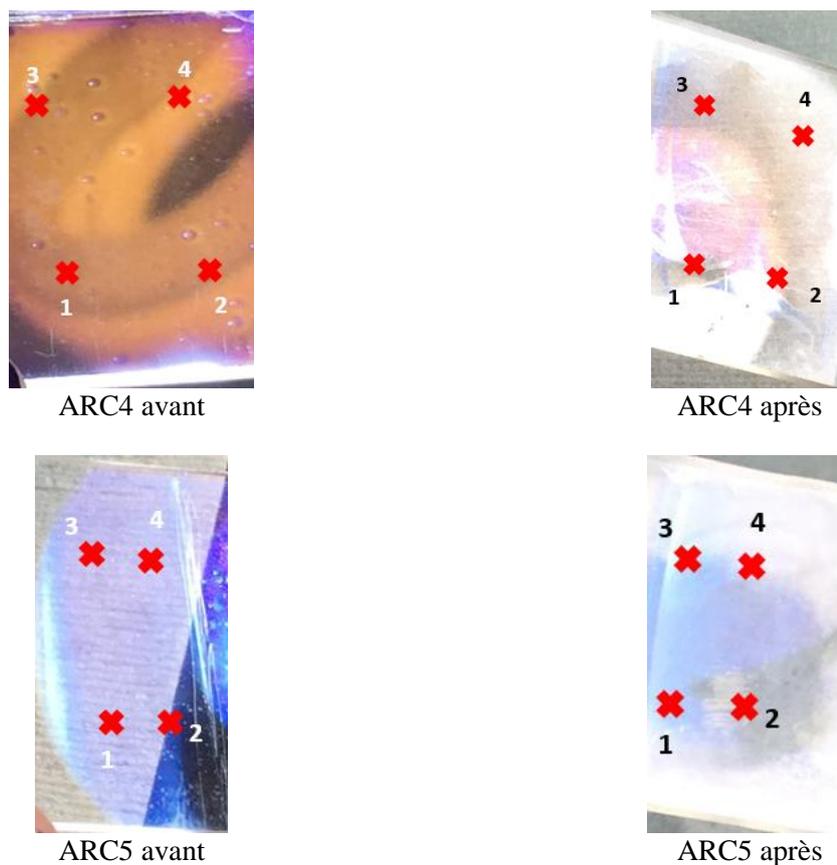


**Figure 6-3 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission de substrats déposé par ARC4 et ARC5, assujéti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).**

Les courbes ci-dessus (Figure 6-3) représentent la transmission moyenne prise entre 500nm et 600nm pour les mesures d'ARC4 et ARC5. Chaque point représente le pourcentage (moyenne entre

500nm et 600nm) de transmission que nous avons obtenu en mesurant les substrats après un certain nombre de cycle de traitement (les noms des cycles sont dans le Tableau 6-1). Il y a un maintien de la transmission jusqu'à 252 cycles de traitement et la dégradation commence à avoir lieu après ceci, de façon continue, mais en de faibles proportions.

Si l'on regarde la transmission entre l'état initial, à mi-cycle de traitement et en fin de cycle, nous pouvons constater qu'il y a eu une diminution de l'effet AR qui est de l'ordre de 4% (quel que soit la longueur d'onde observée) en fin de cycle de traitement (en prenant en compte l'erreur sur les mesures  $\pm 0.5\%$ ).

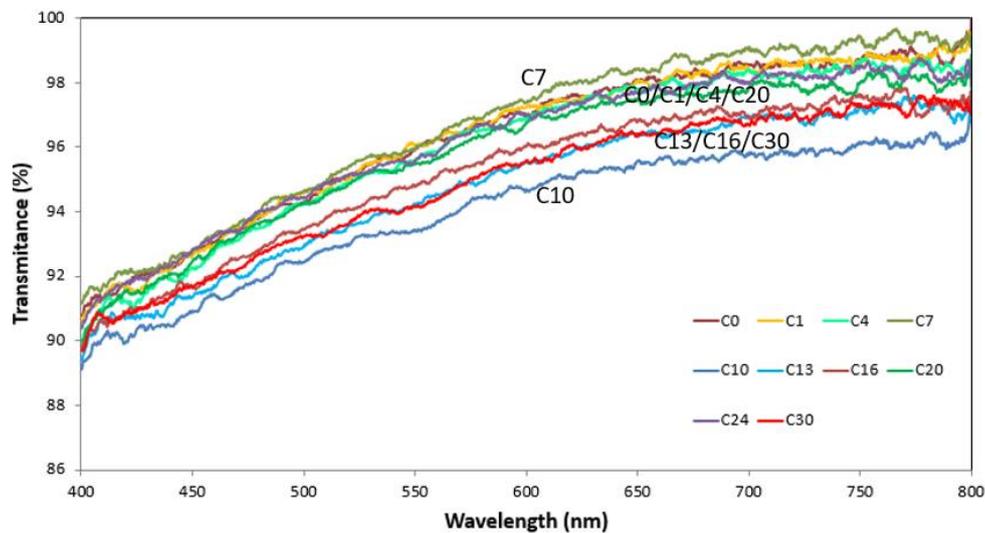


**Figure 6-4 : Photographies des substrats déposés par ARC4 et ARC5 avant les cycles thermiques (à gauche) et après 500 cycles (à droite). Les croix représentent les positions où les mesures optiques ont été réalisées.**

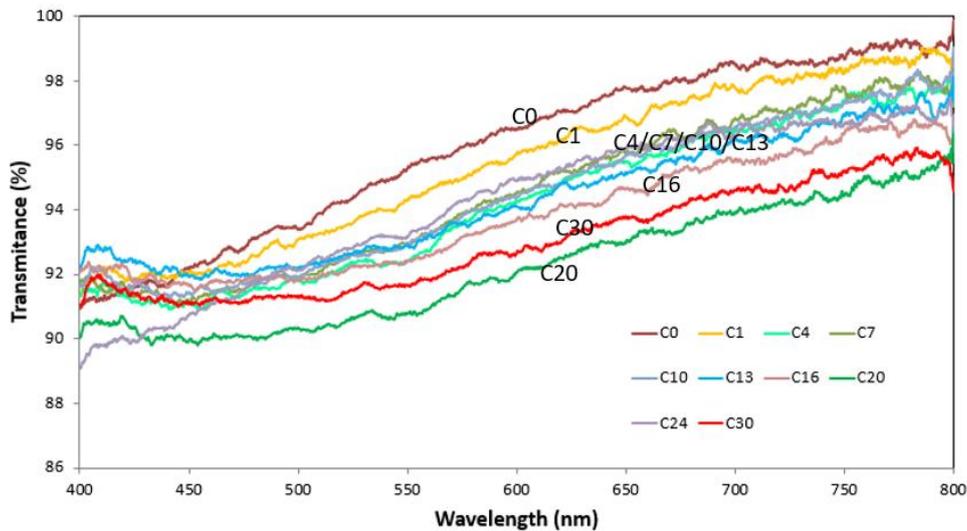
Nous pouvons par ailleurs constater à vue d'œil également les variations des couches AR avant leur traitement puis après (Figure 6-4). En effet, nous pouvons voir que la couche a commencé à se dégrader, quel que soit le cas observé, par les bords. A la fin du test, la couche d'AR a quasiment disparu sur les bords et il en reste que peu au centre du substrat. Ceci est probablement dû à la composition de la couche que nous avons. En effet, il est possible que le traitement thermique commence à éliminer les liaisons que les NP ont entre elles même mais aussi avec le substrat déposé.

### 6.1.2.2. Test sur les substrats de PMMA

Les substrats de PMMA ont été testés pour toutes les couches dont nous avons discutées à date, c'est-à-dire d'ARC1 à ARC5. Mais il a été décidé de représenter seulement deux cas de figures, afin de rester en accord avec le paragraphe précédent pour les comparaisons. Les substrats de PMMA déposés par ARC ont également été mesurés sur 2 points différents (environ à 0.5cm éloigné des bords, vers le centre), car le substrat est petit pour plus de points. Les valeurs de transmission qui suivent (Figure 6-5 à Figure 6-7) représentent le cas d'une des positions seulement. Les spectres de transmission des ARC4 et ARC5 sont donnés ci-après (Figure 6-5 et Figure 6-6), pour la variation des échantillons au cours des cycles (540 cycles de -40°C à 50°C). Une courbe de l'évolution de la transmission est également ajoutée ici (Figure 6-7), pour une bande spectrale allant de 500 à 600 nm, afin de démontrer la variation de la transmission au cours des 540 cycles de traitement.



**Figure 6-5 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de PMMA déposé par ARC4, assujéti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-19 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

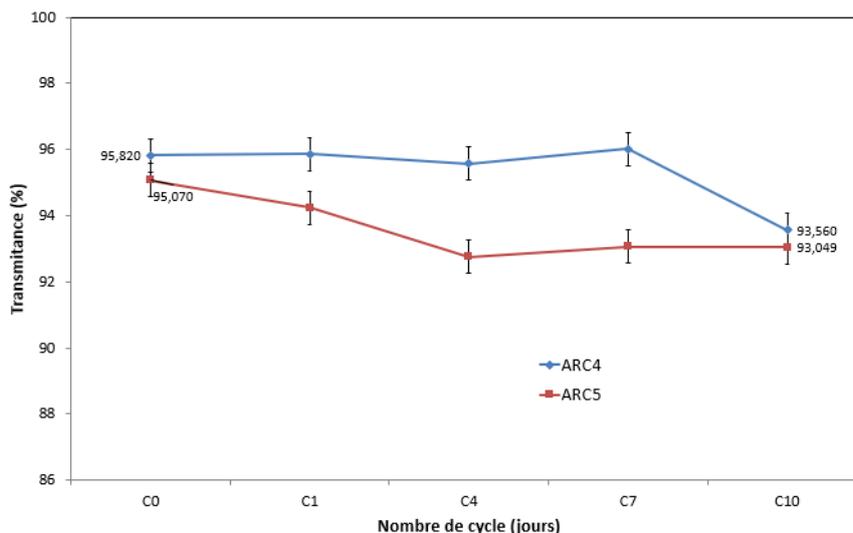


**Figure 6-6 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de PMMA déposé par ARC5, assujéti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-20 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

Nous pouvons constater dans le cas du PMMA, que les réponses spectrales varient de façon différente entre l'ARC4 et l'ARC5. En effet, dans le cas de l'ARC4 (dans la limite des erreurs de mesure), les transmissions restent semblables (courbes superposées) jusqu'à 126 cycles (C7) de traitement, alors que dans le cas de l'ARC5 la variation commence à 72 cycles (C4). La couche ARC4 ayant été renversée<sup>81</sup> entre les cycles 126 et 180, a donné un résultat avec une diminution importante de la transmission (C10 Figure 6-7), qui a alors continué durant le reste des mesures. D'où la différence importante que l'on peut observer dans les mesures de transmission après 180 cycles. Dans le cas de l'ARC5, la diminution de la transmission se fait plus lentement entre 72 (C4) et 288 (C16) cycles, elle est quasiment stagnante jusqu'à la fin du cycle. L'arrêt du test s'est fait en ayant atteint les 540 cycles<sup>82</sup>.

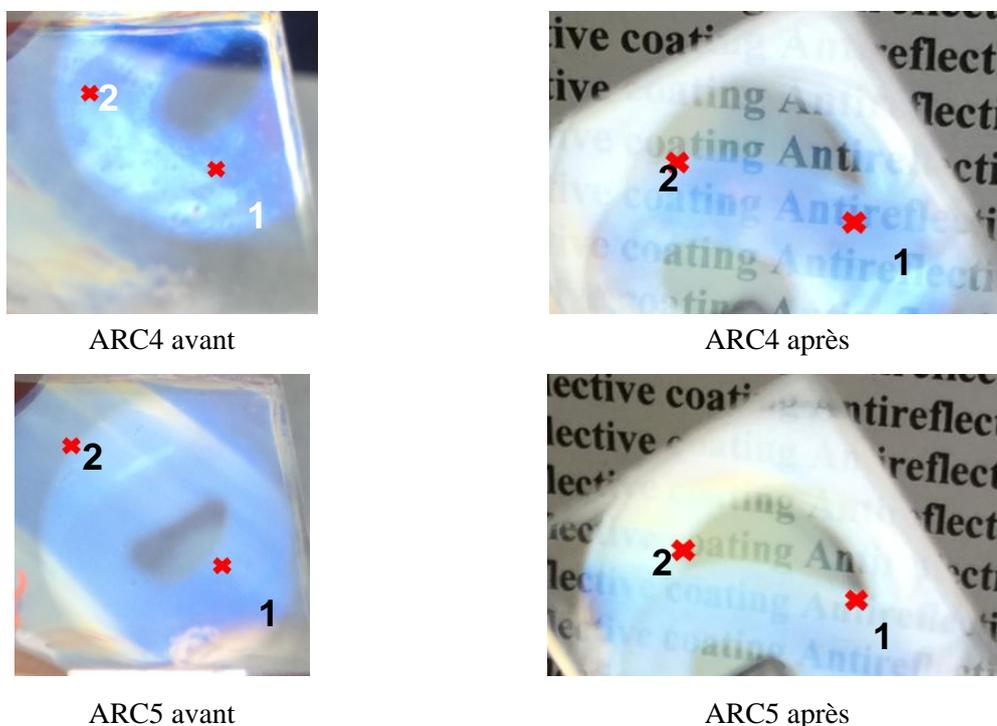
<sup>81</sup> Durant les cycles dans le four, aucune raison apparente/explicable...

<sup>82</sup> Faute d'accès au laboratoire.



**Figure 6-7 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission moyenne de 500-600nm des substrats déposés par ARC4 et ARC5, assujetti à un traitement thermique (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).**

L'on a pris comme exemple la bande spectrale entre 500 et 600nm sur laquelle observer cette évolution (Figure 6-7). Nous pouvons distinguer le même comportement que les ARC4 et ARC5 déposé sur des substrats de verre (voir Figure 6-3). Nous pouvons constater qu'il y a eu une diminution de l'effet AR qui est de l'ordre de 1% en fin de cycle de traitement pour le cas de ARC4 et de 3% pour l'ARC5 (en prenant en compte l'erreur sur les mesures  $\pm 0.5\%$ ).



**Figure 6-8 : Photographies des substrats déposés sur PMMA par ARC4 et ARC5 avant les cycles thermiques (à gauche) et après 500 cycles (à droite). Les crois représentent les positions où les mesures optiques ont été réalisées.**

Nous pouvons par ailleurs constater à vue d’œil également les variations d’ARC avant leur traitement puis après (Figure 6-8). En effet, nous pouvons voir que les couches ont commencé à se dégrader de la même façon que précédemment dans le cas des verres.

## 6.2. Test de résistance aux rayons UV

### 6.2.1. Choix de paramètres et description de méthode de test

Selon les conditions standards (de CVP, IEC 62108), pour connaître les variations des propriétés des couches AR sous rayonnement UV (arrivant sur terre donc UVA et UVB<sup>83</sup>), il faut réaliser une exposition aux rayonnements UV qui soit de 50kWh/m<sup>2</sup> [5, 106]. Les performances des couches ne devant pas excéder une dégradation au-delà de 5% en ce qui concerne la réponse électrique (courbe IV).

Afin de réaliser des tests UV sur les couches ARC, la source permettant d’obtenir un rayonnement UV était un laser Argon avec une puissance de fonctionnement de 3mW, opérant à 355nm<sup>84</sup>. Le faisceau a un diamètre de 0.25cm, et le substrat a été placé à environ 30cm du laser pour être exposé. Ainsi, avec ces données, il a été calculé<sup>85</sup> que la puissance reçue sur le substrat est de l’ordre de 611Wh/m<sup>2</sup>.

Le substrat d’ARC5 déposé sur du verre a été choisi pour être exposé en premier. L’expérience a durée 117h, le temps d’exposition et la puissance reçue sur l’ARC en fonction du temps d’exposition sont regroupées dans le tableau qui suit (Tableau 6-3).

Temps d'exposition (Heures)	Puissance d'exposition accumulée (kWh/m <sup>2</sup> )
0	0
1	0.6
45	27.5
117	71.5

Tableau 6-3 : Temps d’exposition du substrat au rayonnement UV et la puissance en kWh/m<sup>2</sup> que ceci représente.

Le faisceau était envoyé sur une position de l’ARC et après chaque temps d’exposition, indiquée ci-haut, des mesures de transmission ont été réalisées.

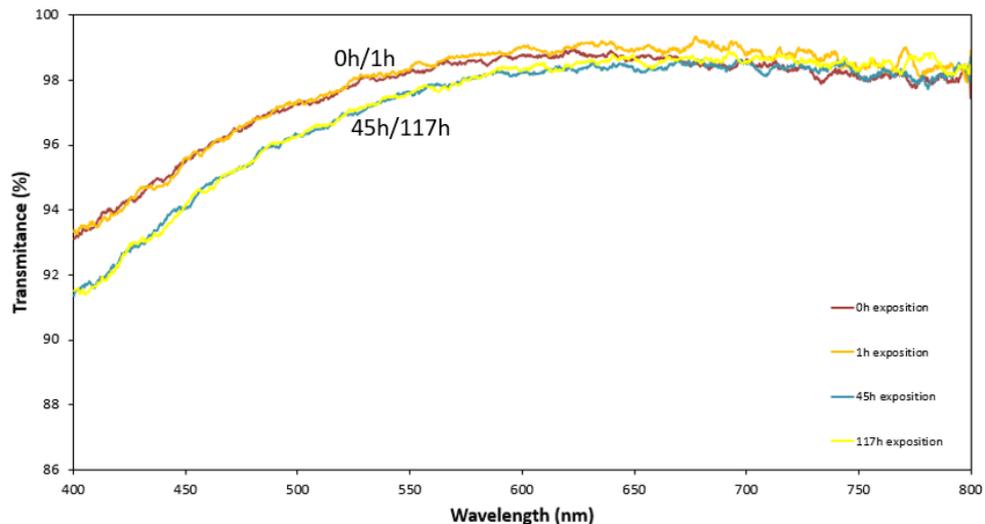
<sup>83</sup> Valeurs indiquées à la section 1.1.2.2.

<sup>84</sup> Variation entre 355 et 375nm.

<sup>85</sup> Le diamètre du faisceau sur le substrat est 0.25cm, le faisceau ne diverge pas sur 30cm. En divisant la puissance du laser par la surface qui est exposées par ce faisceau, on a  $3 \times 10^{-3} \text{W} / 4.9 \times 10^{-6} \text{m}^2 = 0,612 \times 10^3 \text{ W/m}^2 = 612 \text{ W/m}^2$ . Donc en 1h d’exposition on a 611Wh/m<sup>2</sup>. en 45h d’exposition on a 27,5 kWh/m<sup>2</sup> et on aurait à 82h d’exposition 50 kWh/m<sup>2</sup>.

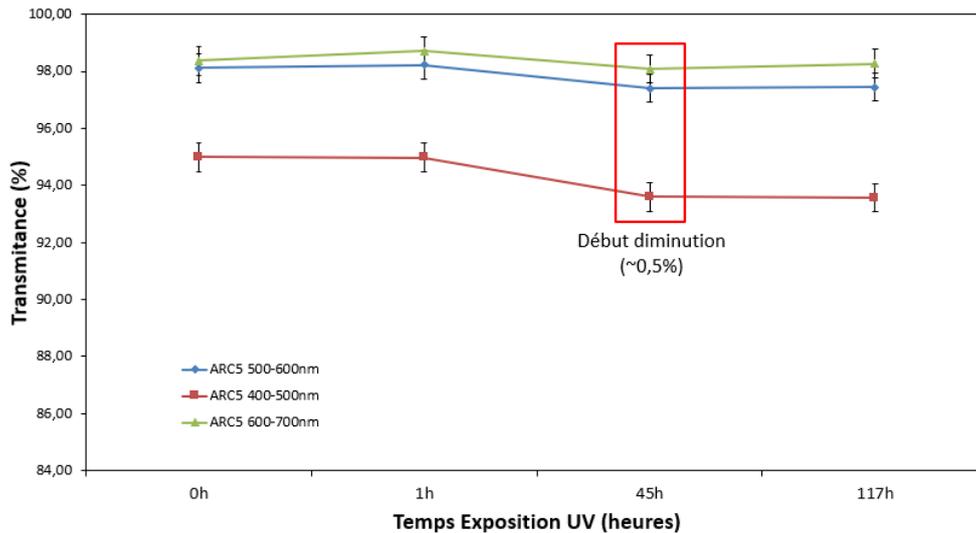
## 6.2.2. Résultats des tests

Le temps d'exposition a été fait afin de correspondre au maximum aux conditions standards. Ainsi, une fois le temps d'exposition, faisant varier le spectre de transmission, atteint 45h où une diminution a été commencée à être observée, l'échantillon a été laissé pour des mesures supplémentaires que l'on voit à 117h d'exposition donc à 71kWh/m<sup>2</sup> d'irradiation (rappelons que la limite standard testé était de 50kWh/m<sup>2</sup> pour une diminution inférieure à 5%).



**Figure 6-9 : Spectre d'évolution de la transmission du substrat de verre déposé par ARC5, assujetti à une exposition aux rayonnements UV (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ). En annexe, le Tableau 8-21 contient les valeurs sur différentes bandes spectrales de ces courbes.**

En observant sur la figure de la réponse spectrale (Figure 6-9) à partir de 45h d'exposition, semble montre une diminution de 98% à 96,5% en regardant sur la longueur d'onde de 500nm. En tentant compte de l'erreur sur la mesure de  $\pm 0.5\%$  on peut supposer que ceci est due à l'erreur et non pas la dégradation de la couche. Mais en regardant sur les longueurs d'onde de 450nm et moins, nous pouvons distinguer une diminution de 95% à 93,5%, ceci laisse penser qu'il s'agit alors d'une diminution de la transmission due à la dégradation minimale (1%) mais présent déjà. Cette tendance semble identique même à 117h d'exposition.



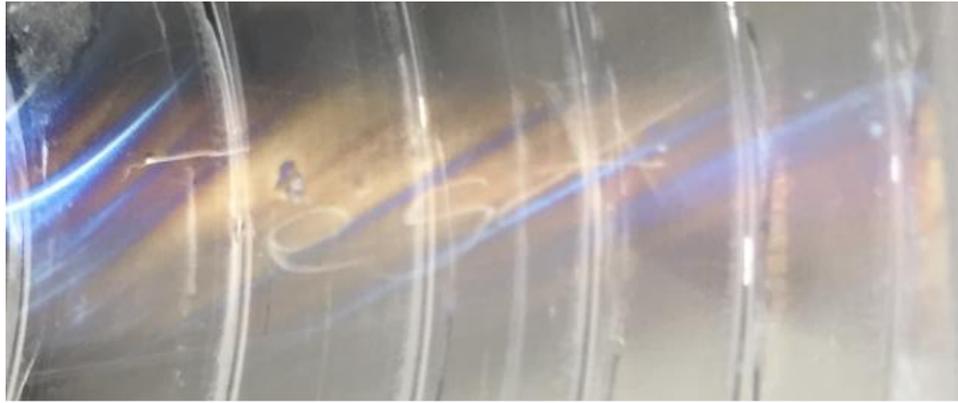
**Figure 6-10 : Courbe de variation au cours du temps de la transmission (400-500nm, 500-600nm et 600-700nm) de substrats de verre déposé par ARC5, assujettit à un traitement de test UV (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).**

Les courbes dans la figure ci-dessus (Figure 6-10) montrent la variation de la transmission sur deux bandes différentes, 400 à 500nm (courbe rouge) et 500 à 600nm (courbe bleue) séparément. Ceci appuie les constats précédents. En effet, nous pouvons voir que sur le temps d'exposition essayé (jusqu'à 117h d'exposition) il n'y a pas de variation de la transmission si l'on considère les longueurs d'onde au-delà de 600nm (et en prenant en compte l'erreur sur la mesure Figure 6-10 courbe en vert). La diminution de l'effet AR est minimale, de l'ordre de 0.5% à 1% si l'on considère les longueurs d'onde entre 400 et 500nm (Figure 6-10 courbe en rouge).

Donc nous pouvons conclure que même après une exposition de plus de 50kWh/m<sup>2</sup> aux rayonnements UV, la couche AR produite commence à voir ses performances de transmission diminuées maximum de 1,5% dans les bandes spectrales proches des UV, et de l'ordre de 1% dans le visible. Ceci reste inférieur aux 5% de détérioration exigés dans les standards.

### 6.3. Tests mécaniques : Test crayon

Afin de connaître la résistance mécanique (ou la dureté) des ARC, une méthode de test de dureté de couches, régulièrement retrouvé dans la littérature [4, 107], a été utilisée. Il s'agit d'utiliser un crayon de type B, HB à H (du moins dur au plus dur) afin de tenter de faire une rayure sur la couche. Dans notre cas un crayon HB a été utilisé pour faire ce test, le résultat étant illustré dans la figure qui suit (Figure 6-11).



**Figure 6-11 : Photographie de substrat déposé par de l'ARC, sur lequel un test de dureté mécanique de la couche au crayon HB [4].**

Il a rapidement été possible de rayer la couche ARC, simplement en passant le crayon HB. Nous pouvons distinguer le mot « Test » qui a été écrit dans la couche. Donc nous pouvons facilement rayer la couche AR, si elle reste à découvert, c'est-à-dire non protégé. Il est également possible de nettoyer l'ARC en passant un papier optique imbibé d'éthanol par-dessus (test réalisé en littérature également [54]). Ce problème avait également été noté dans l'article de référence nous ayant servi pour la production et dépôt des ARC [77] pour lequel aucune solution n'avait été trouvée après plusieurs tests de traitement. Dans notre cas, nous pouvons supposer que ceci ne pose pas de problème majeur dans la mesure où l'élément à déposer sera dans un système scellé.

#### **6.4. Conclusion**

Les couches d'ARC produites et déposées sur des substrats de verre et de PMMA ont été assujetties à des tests de résistances diverses, telle que la variation de température, de l'exposition au rayonnement UV ainsi que des tests mécaniques. Des paramètres standards ont été suivis, qui sont utilisés dans le milieu des CPV pour la qualification et de la mise sur le marché du produit en question.

Les tests consistaient, dans le cas de dépôt sur des substrats de verre, en la variation de la température sur un cycle de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $110^{\circ}\text{C}$ , à raison de de 18 cycles par jour. Dans le cas de dépôt sur du PMMA, la variation de la température était de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ , sous les mêmes conditions de cycle. Ceci étant à réaliser pour un total de 522 et de 540 cycles, respectivement. Ainsi, les tests en variation de température ont démontré en fin de cycle de traitement une diminution des performances des ARC (que ce soit sur le PMMA ou le verre), en termes de transmission, de l'ordre de 3-4% (quel que soit la longueur d'onde observée) par rapport à leur état initial. Il est important de mentionner également que la dégradation des couches semble avoir lieu à partir de mi-parcours du traitement thermique, c'est-à-dire à environ 250 cycles pour le verre et 200 cycles pour le PMMA (C14 pour le verre et C11 pour le PMMA).

Les tests UV ont été réalisés sur la couche ARC5 seulement (faute de temps au cours du projet). Un laser Argon a été utilisé pour l'obtention d'un faisceau UV, avec une puissance de 3mW opérant à 355nm. Les tests ont été maintenus pour un temps d'exposition de l'ordre de 117h, représentant une puissance d'exposition de la couche AR de l'ordre de 72kWh/m<sup>2</sup>. La couche démontre globalement une bonne résistance au rayonnement, une diminution de 1.5% de sa performance étant visible à partir d'une exposition de 27,5kWh/m<sup>2</sup> pour la bande spectrale inférieure à 500nm. Au-delà de cette bande spectrale, la transmission reste inchangée à la fin du traitement. La diminution remarquée ici reste tout de même inférieure au 5% indiqué dans les tests standard de CPV.

Pour finaliser les études de résistance, un test mécanique suivant une méthode standard (ASTMD3363), consistant en la rayure de la couche avec un crayon de type HB, a été utilisé ainsi qu'un test de nettoyage par papier optique imbibé d'éthanol selon la référence trouvée [54]. Il a été démontré que la couche AR n'est pas résistante aux rayures même après traitement thermique.

Ainsi, les ARC produites ont une résistance aux traitements de dégradations thermiques et UV qui s'est avéré être, quel que soit la longueur d'onde observée, de l'ordre de 3 à 4% dans le premier cas, et de 1,5% dans le deuxième, respectivement. Leur manque de résistance mécanique est leur principal défaut, donc leur utilisation devra rester uniquement en système optique fermé.

Globalement, nous pouvons considérer que ces ARC, avec la résistance qu'elles démontrent pourraient être acceptables dans l'industrie des CPV, où les tests standards prévoient une diminution de l'efficacité des CPV de l'ordre de 20% en 25ans. Bien sûr, il reste pour ces couches leur test dans le système HCPV et des mesures pour l'année (toutes les saisons) à réaliser.

## Chapitre 7

### Conclusion Générale

Les HCPV reposent sur l'utilisation d'éléments optiques pour concentrer les rayonnements solaires sur la cellule MJ constituant le système. L'introduction d'interfaces supplémentaires causait alors des réflexions naturelles à la surface de ces éléments. Celles-ci ne présentant pas d'absorption majeure, toutes les pertes peuvent être attribuées à la réflexion. Cette réflexion représente dans la totalité environ 13% de pertes du système strictement dues aux réflexions. Comme conséquence, le HCPV présentait un rendement faible par rapport à ce qui était attendu, car il ne fonctionnait alors pas à son maximum de capacité (attendu ~ 36%, rendement réel ~ 19%). En effet, le problème majeur était que la réflexion de la surface du guide d'onde annulait totalement la propriété pour laquelle celui-ci était prévu dans le système.

Le projet doctoral consistait alors en le développement d'une ARC pouvant diminuer la réflexion jusqu'à de l'ordre de 2% sur les longueurs d'onde allant de 380 à 1500nm. La problématique du projet étant que les composantes optiques de la compagnie soient faites à base de matériaux optiques différents. En effet, pour ce qui est de la FL, c'est du PMMA et le guide d'onde quant à lui est fait avec un type de verre spécifique. De plus, les surfaces des composantes à déposer par un traitement AR se trouvent avoir des dimensions très différentes (de dizaines de centimètres à millimètres). Elles présentent également une structuration particulière, qui implique l'investigation de moyens de dépôts spécifiques. Le procédé de fabrication devait aussi rester simple, relativement peu coûteux et reproductible à l'échelle industrielle. Le traitement AR ne devait pas modifier les propriétés actuelles des composantes. C'est-à-dire par exemple rendre les surfaces diffusives, ce qui modifierait le point focal de la FL ou les propriétés de guide d'onde du SOE. Le système entier va être a priori scellé, donc le traitement devait tenir compte des conditions environnementales que ceci entraînerait. Il faut retenir que le HCPV lui-même est garanti (selon les standards CPV) pour durer 25 ans avec une diminution de l'efficacité de 20%, le traitement AR devait alors avoir les mêmes propriétés.

Différentes techniques de production et de dépôt de CM ont alors été investiguées. A la fois celles déjà existantes et sur le marché et celles qui seraient plus innovatrices. Dans les deux cas, les exigences indiquées ci-dessus devaient être respectées. Parmi elles, ayant alors été considéré comme pouvant correspondre à quasiment tous les critères exigés, c'est l'utilisation de NP. En effet, selon le type (solide, poreuses, cœur-coquille) de NP, la production de celles-ci se fait relativement en peu d'étapes, les produits nécessaires sont peu coûteux. De plus, selon la technique de dépôt envisagée, celle-ci peut également être mise en œuvre de façon efficace et économique si la production est envisagée à grande échelle.

Durant nos investigations, il nous a également été possible de nous procurer un traitement AR nanostructuré, produite sur un substrat de PMMA auprès de l'institut Fraunhofer. Après analyse, nous avons obtenus un maximum de transmission passant de 92,7% pour le substrat de PMMA à 99,6% pour le NS (une augmentation au maximum de l'ordre de 7%) dans le visible. En ajoutant cette NS dans le système HCPV, nous avons pu constater une augmentation de la puissance de ce dernier qui été de l'ordre de 5%. Comme le rendement d'un système est directement proportionnel aux variations de puissance, ceci implique qu'en augmentant celle-ci, le rendement du HCPV a également été augmenté.

Ainsi, en utilisant des NP de silice en suspension, produite en suivant un procédé sol-gel, nous avons été capables de produire des ARC avec les propriétés souhaitées (totalité de surface des substrats plans, FL partout sauf au centre due au moyen disponibles, totalité de surface de SOE). En effet, les couches ont démontré alors une augmentation de la transmission de 91,6% (verre) jusqu'à 98,7% (une augmentation jusqu'à 8% dépendamment de l'épaisseur de la couche) sur l'ensemble des longueurs d'onde du visible. Les maximums dont il est question sont atteints dans des bandes spectrales spécifiques selon l'épaisseur que les ARC présentaient. Ces ARC ont alors donné, dans le système HCPV, une augmentation de la puissance (~4.3%), observée pour des couches ayant un maximum de transmission dans le visible (500-600nm) [101, 102]. Ainsi, en accolant ces ARC au SOE dans le système, nous avons éliminé le phénomène de réflexion qui avait lieu sur cette interface. Ceci a alors permis au guide d'onde de fonctionner avec sa propriété initiale, c'est-à-dire celle pour laquelle il avait été ajouté dans le HCPV au premier lieu. En effet, il a été observé une augmentation de la puissance à travers l'augmentation du FF du système qui était de l'ordre de 12% [101, 102]. Les couches, ont subi des études de dépendance angulaire et de propriétés diffusives et n'ont montré quasiment pas de dépendance à ces paramètres. En effet, les angles ont été modifiés jusqu'à 20° par rapport à l'incidence normal et il aucune variation remarquable n'a été observée. Il en a été de même pour les mesures de diffusion de l'ARC, les variations restent très faibles.

Nous avons également pu montrer que la suspension de NP utilisé jusque-là sur des substrats plans, peut être utilisée sur différents types de matériaux (du moins nécessaires dans les HCPV de la compagnie) et sur différentes structures de surface, afin d'y créer une couche AR. Dans le cas des dépôts de la FL ainsi que des guides d'onde il a été observé qu'il est également possible de déposer ce type de surface en choisissant un moyen de dépôt relativement simple à reproduire. Les études dans le cas présent doivent tout de même être poussée un peu plus loin, dans la mesure où il reste encore de la place à l'optimisation principalement au niveau du moyen de dépôt, ainsi que le choix des épaisseurs d'ARC à déposer selon le système HCPV visé par les composantes. Par contre, dans le cas du nouveau moyen de dépôt de la FL, il reste un problème à résoudre dans le moyen de dépôt. En effet, la FL est déposée en la faisant tourner dans la suspension, mais il reste toujours une partie de la FL dans la suspension une fois que la quantité d'épaisseur d'ARC souhaitée est atteinte. Une optimisation de cette méthode de dépôt est alors requise dans le futur.

Pour finaliser ce projet de recherche, les couches d'AR produites et déposées sur des substrats de verre et de PMMA ont été assujetties à des tests de résistances diverses. Telles que la variation de température, de l'exposition au rayonnement UV ainsi que des tests mécaniques. Les tests ont suivi des paramètres standards utilisés dans le milieu des CPV pour la qualification et de la mise sur le marché de ces systèmes. Les tests consistaient en la variation de la température sur un cycle de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $110^{\circ}\text{C}$ , et dans le cas du PMMA, la variation de la température était faite de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ , les cycles étant à réaliser pour un total de 500 cycles. En fin de cycle de traitement une diminution des performances des couches AR (que ce soit sur le PMMA ou le verre), en termes de transmission, de l'ordre de 3 à 4% ont été trouvés (quelle que soit la longueur d'onde observée). Il est important de mentionner également que la dégradation des couches semble avoir lieu à partir de mi-parcours du traitement thermique, c'est-à-dire à environ 198 cycles. Les tests UV ont été réalisés sur la couche ARC5 seulement (faute de temps au cours du projet), un laser Argon a été utilisé pour l'obtention du faisceau UV. Les tests ont été maintenus pour un temps d'exposition de l'ordre de 117h, représentant une puissance d'exposition de la couche AR de l'ordre de  $72\text{kWh}/\text{m}^2$ . La couche démontre globalement une bonne résistance au rayonnement, une diminution de 1,5% (passant de 93% à 91,5%) de sa performance étant visible à partir d'une exposition de  $27,5\text{kWh}/\text{m}^2$  pour la bande spectrale inférieure à 500nm. Au-delà de cette bande spectrale, la transmission reste inchangée à la fin du traitement. Pour finaliser les études de résistance, un test mécanique suivant une méthode standard, (rayure de la couche avec un crayon de type HB) a été utilisé. Il a été démontré que la couche AR n'est pas résistante aux rayures, donc son utilisation devra rester uniquement en système optique fermé. Ce qui pourrait en effet être possible, dans la mesure où ces ARC seront sur des composantes scellées dans un ensemble de système fermé, qui contient le système HCPV. Pour conclure sur ces dernières études, nous avons mentionné dans les sections précédentes, que l'effet AR devra diminuer au moins autant que ce qui est prévu par les tests standard des CPV, c'est-à-dire une diminution de 20% en 25 ans. La diminution la plus importante observée de l'effet AR des couches produites dans nos études a été de l'ordre de 3-4% en fin de test. Ce qui pourrait être considéré comme acceptable dans l'industrie des CPV. Bien sûr il reste toujours possible d'apporter des améliorations, c'est-à-dire d'optimiser les ARC, leur dépôt et leurs résistances environnementales.

## Chapitre 8

### Annexe

#### Support technique et informations supplémentaires de chapitres

##### 8.1. Coût des couches antireflets

Pour les besoins économiques de ce type de procédé, il a été intéressant de calculer au  $\text{cm}^2$  le coût que reviendrait l'utilisation de cette méthode pour la production de couches antireflets (Tableau 8-1).

Produit chimiques pour les NPs	Volume (L)	Prix (\$CAD)	Prix (\$CAD) pour solution de 200mL
Ethanol (Caledonlabs)	1	81,34	13,01
TEOS (Sigma Aldrich)	1	86,2	0,43
NH3 (Caldeonlabs)	2,5	81,1	0,19
		<b>Total</b>	<b>13,63</b>
10mL sert pour dépôt de 24 échantillons de $4\text{cm}^2$	Pour $96\text{cm}^2$	0,70 \$CAD	
	<b>Pour <math>1\text{cm}^2</math></b>	<b>0,01 \$CAD</b>	

**Tableau 8-1 :** Calcul approximatif du prix de revient des couches antireflets au  $\text{cm}^2$ .

	Temps nécessaire (h)	Coût main d'œuvre* (\$CAD)/h	Coût matériel (\$CAD)
Production de la suspension	0,75	8,81	/
Dépôt de 24 échantillons (substrat soda lime glass)	1	11,75	10
Équipement nécessaire: Dip Coater**	/	/	1500
<b>Total</b>	<b>1,75</b>	<b>20,56</b>	<b>1510</b>
*calculé au salaire brut minimum de 11.75\$CAD/h			
**non nécessaire dans notre cas, déjà existant au labo			

**Tableau 8-2 :** Autres coûts relatifs à la production des ARC.

Il a été calculé en tenant compte des produits nécessaires (au niveau de laboratoire) pour la production de nanoparticules ainsi que la quantité qui est utilisée pour le dépôt d'un certain nombre d'échantillon. Nous en avons conclu alors, qu'au  $\text{cm}^2$  le coût de la couche produite et déposée reviendrait à 0.01\$CAD. Nous pouvons ajouter à cela le coût de matériel divers et éventuellement la main d'œuvre pour la production de la suspension ainsi que le dépôt de 24 échantillons (Tableau 8-2). Dans notre cas, l'équipement nécessaire est le DC, qui était déjà présent au laboratoire. Si l'on doit s'en procurer, le prix est indiqué dans le Tableau 8-2. Ainsi pour le reste, nous en arrivons à un coût de 30\$CAD pour la production de 24 échantillons d'ARC en incluant la main d'œuvre, sinon nous sommes à 10\$CAD pour 24 échantillons. À comparer, le prix (par échantillon) qui avait été donné par l'institut Fraunhofer concernant la production des NS était de 2500\$CAD.

## **8.2. Idée initiale du projet de recherche**

Nous avons vu précédemment que l'utilisation de NP de silice s'avère être une voie très avantageuse afin de créer des couches minces AR. La littérature présente plusieurs façons de déposer uniformément des NP [37, 78, 84, 40, 6, 82]. Ainsi, en prenant en compte les critères des futurs AR qui doivent être produits, c'est-à-dire le dépôt sur tout type de surface (plane ou irrégulière) à bas coût, il avait également été choisi de suivre la méthode de production de NP et de dépôt décrit par Y. Du et al. [41].

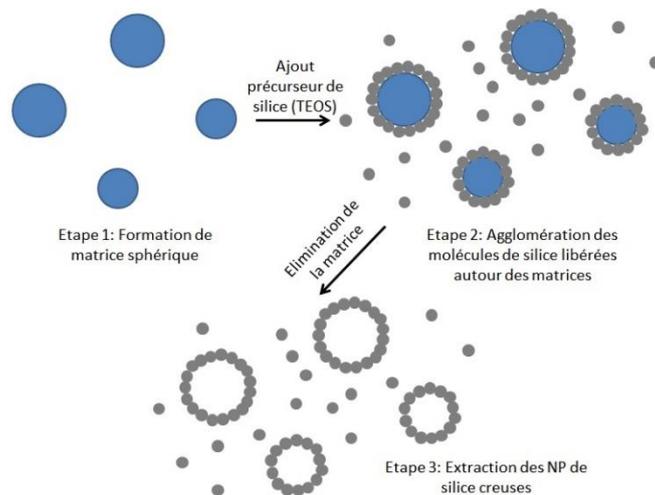
En effet, dans ces travaux, il y a eu production de NP creuses (hollow nanoparticles HNP) par un moyen dérivé de la méthode Stöber, puis déposé par voie Layer-by-Layer (LbL). Il s'agit ici d'une méthode de dépôt qui compte sur les charges opposées des NP, chargées négativement ici, et d'un produit d'électrolyte qui ont une charge positive. L'idée est de créer la couche mince par attraction (+ - + - + - + -) des particules. Si l'on doit simplifier l'explication de la méthode de dépôt, il est possible de le considérer comme un dépôt par effet électrostatique. Ainsi, en utilisant cette technique de dépôt, des FL, donc une surface à structure spécifique, ont été déposées par des HNP, créant ainsi une couche antireflet [41].

Notre but final étant la déposition de surfaces non planes, c'est alors cette référence qui avait été choisi d'être utilisée pour, dans un premier temps pour produire les HNP, puis dans un deuxième temps de tenter des dépôts sur surface plane pour commencer, puis passer sur surface irrégulière par la suite.

## **8.3. Production de NPs type hollow (HNP) et mesoporeuses (MPNP)**

### **8.3.1. Protocole de préparation des HNP**

Afin de suivre le raisonnement de l'article de référence [41], des HNP ont été produites en suivant le protocole qui va être décrit ci-après. Les HNP devant avoir, comme leur nom l'indique, un noyau creux sont produites en utilisant un polymère qui a la capacité de former des matrices sphériques autour desquelles la silice va pouvoir se déposer afin de former des coquilles de silice. Une fois que les HNP sont formées, le polymère matrice va pouvoir être enlever du cœur des NP par lavage des particules (Figure 8-1).

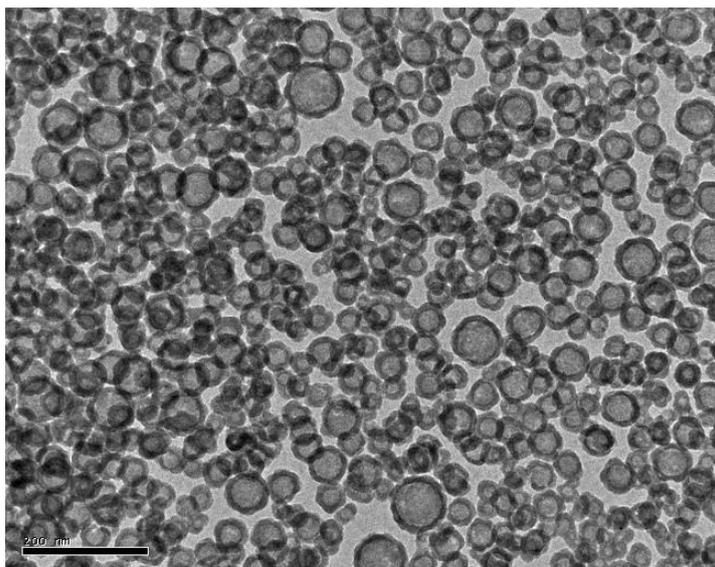


**Figure 8-1 : Schéma de production des HNP par la méthode utilisée dans la littérature de référence (Y.Du et al.).**

Ainsi, dans un premier temps 0.09g d'acide polyacrylique (PAA,  $M_w=5000$ , 50wt%, Sigma Aldrich) a été dissous dans 1.5mL d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28% dans eau) et agitée pendant 10 minutes. La solution a alors été ajoutée dans 30mL d'éthanol (EtOH) absolu (>99%) et laissé sous agitation magnétique pendant 1h pour avoir une solution homogène. Le précurseur des molécules de silice, le TEOS (98% reagent grade, Sigma Aldrich) d'une quantité de 0.75mL a été injecté en cinq fois, trois fois toute les 2h puis toutes les 30min. les deux dernières fois. L'agitation a alors été arrêtée 1min. après la dernière injection de TEOS, puis la suspension a été laissée vieillir pendant 48h. Après l'étape de condensation, la suspension a été centrifugée ( $\text{rpm}=13\ 000$  pendant 10 minutes) quatre fois. La première centrifugation étant la suspension elle-même pour récupérer les NP, puis trois autres centrifugations ont suivies en ajoutant de l'eau désionisée afin de nettoyer le PAA des particules. Les centrifugations ont été arrêtées quand la suspension a atteint un pH neutre. A noter que pour les trois centrifugations avec l'ajout d'eau désionisée, la suspension a été passé à l'ultrason (US) pendant 10min. puis mis sous agitation magnétique pendant 2h avant de recommencer une nouvelle centrifugation, car le précipité est très collant est ne se dispersait pas dans la solution ajoutée, ceci est pour s'assurer de pouvoir éliminer tout le PAA. Afin de conserver les NP, elles ont été alors dispersées dans de l'eau désionisée.

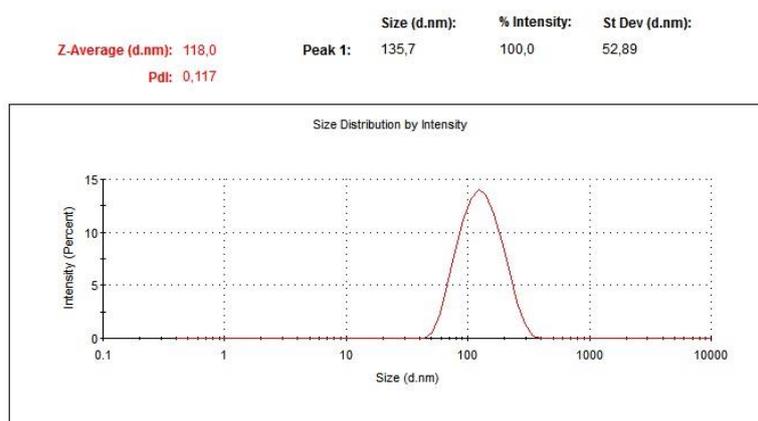
### 8.3.2. Analyse des HNP obtenues

La suspension que nous obtenons à la fin des étapes décrites plus haut a une concentration de l'ordre de 0.10wt%. Les nanoparticules obtenues ont été analysées par microscope électronique en transmission (TEM), (JEOL, JEM 1230 (Tokyo, Japon)) afin de s'assurer de leur structure interne, qui doit donc être creuse (Figure 8-2). La tension d'accélération utilisée dans le TEM été de 80kV.



**Figure 8-2 : Graphe TEM des HNP obtenues par une variation de la méthode Stöber à une magnitude de x100k (l'échelle est à 200nm).**

Le TEM montre des NP qui sont en effet creuses, avec des diamètres variant au maximum de 100nm à environ 30nm. Donc à priori nous n'avons pas produit une suspension de NP monodisperses. Dans la mesure où nous avons besoin d'avoir des ARC avec une uniformité telle qu'elle ne produisent pas de diffusion, ce type de NP ont été considéré insuffisant pour avoir une certitude sur l'uniformité sur l'ensemble de la surface de la couche. Ceci reste à être analysé tout de même par spectroscopie DLS<sup>86</sup>. Nous avons utilisé la suspension de HNP à une concentration de l'ordre de 0.1wt% pour l'observation par DLS (Figure 8-3).



**Figure 8-3 : Distribution en intensité de la taille des HNP.**

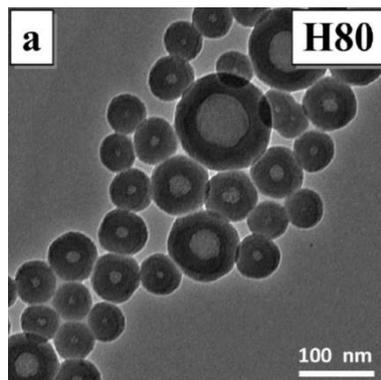
Nous pouvons voir que l'indice de polydispersité (PDI) donné par le DLS est de l'ordre de 0.117 ce qui commence à rentrer dans le cas de suspension à particules à polydispersité modérée<sup>87</sup> [109]. Nous

<sup>86</sup> Dynamic light scattering.

<sup>87</sup> PDI compris entre 0.1 et 0.4 implique une polydispersité de la suspension qualifiée de modérée. Une suspension monodisperse doit avoir un PDI<0.1.

pouvons également remarquer que la courbe (à forme gaussienne) commence à avoir une forme élargie, contrairement à des cas monodisperses où à l'évidence elle a une forme plus étroite. La taille moyenne des particules a été trouvée être de l'ordre de 120nm ( $\pm 53$ nm) et le pic d'intensité se trouve être à 136nm de diamètres de particules.

Selon la littérature de référence, les quantités que nous avons utilisées devaient nous fournir des HNP de l'ordre de 80nm de diamètre, notre moyenne étant de 110nm. Mais nous pouvons constater de leur graph TEM (Figure 8-4) que les HNP produites ont également une certaine polydispersité (le PDI n'étant pas indiqué).



**Figure 8-4 : Image TEM de l'article de référence à partir de laquelle notre production de HNP a été réalisée [41].**

Nous avons alors considéré que cette méthode ne nous permet pas de contrôler tous les paramètres de la production des particules, comme par exemple le contrôle de la taille qui reste important dans notre cas. A priori, si l'on souhaite augmenter la taille de ces NP afin d'avoir plus de cœur creux (donc plus d'air dans la couche), le contrôle de la taille devient essentiel. En effet, on ne souhaite pas ajouter des diffusions supplémentaires dans la couche AR finale.

Une méthode d'obtenir des NP de silice monodisperses, qui nous permettent d'avoir une couche poreuse à la fin est d'utiliser les NP mésoporeuses (MPNP). Elles ont, au lieu d'un cœur creux et d'une coquille, une structure poreuse. L'avantage ici est que la méthode de production de ce type de particules nous permet un meilleur contrôle de la distribution en taille des particules (contrairement à la méthode des HNP), que l'on va décrire dans le paragraphe suivant.

### **8.3.3. Protocole de préparation des MPNP**

Les MPNP de silice sont produites de sorte à avoir une structure à pores dans la particule elle-même, que l'on peut voir avec l'image ci-dessous d'une MPNP spécifique<sup>88</sup> (Figure 8-5).

Afin de produire les MPNP, qui ont donc des pores à l'intérieur de leurs structures, il nous faut des matrices ici également. La préparation commence par le mélange d'un copolymère, le Pluronic F127

---

<sup>88</sup> MCM-48

(Sigma Aldrich) pour contrôler la taille et d'un tensioactif, le CTAB<sup>89</sup> (>98%, Sigma Aldrich), qui va nous donner la structure bien définie de ce type de MPNP.

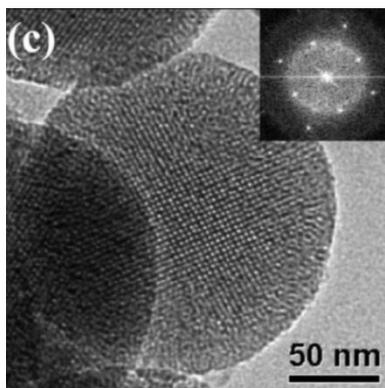


Figure 8-5 : Image TEM haute résolution d'une MPNP de silice, copie de référence [110].

Ainsi, pour produire ces particules, 4g de Pluronic F127 a été ajouté à 1g de CTAB. On y ajoute 85mL d'éthanol absolu (>99%) et la solution est mise sur agitation magnétique pour homogénéiser (environ 5min.). A cette solution 212mL d'ammoniac dilué à 2.9wt% est ajouté, puis l'ensemble est laissé sur agitateur magnétique pendant 4h. Au bout de ces 4h, le TEOS à 3.6g est ajouté à la solution et laissé tourner encore 1min. à la fin de laquelle la suspension est enlevée de l'agitateur magnétique et laissé vieillir pendant 24h.

Après l'étape de vieillissement, les particules sont lavées par centrifugation afin d'éliminer la matrice (rpm : 10 000, 25min.), une fois dans leur propre mélange pour récupérer les NP, puis trois fois avec de l'eau désionisée. Cette étape prend beaucoup de temps dans le cas des MPNP, car après chaque centrifugation, la précipitation est tellement liée qu'elle est impossible à disperser à nouveau dans l'eau ajoutée. Il faut passer la suspension à l'ultrason puis laisser sur agitateur mécanique pour la nuit après chaque étape de centrifugation.

Une fois l'étape de lavage terminée, il faut s'assurer d'avoir complètement enlever la matrice qui a permis la création des pores ordonnées. Pour ce faire, les particules après la dernière centrifugation sont purifiées par voie chimique. Le précipité de NP est mis dans un ballon (2 têtes) en ajoutant 1mL d'acide chlorhydrique (HCl ; Fischer ASC reagent) pur et de 100mL d'éthanol absolu. On met le mélange sous tube refroidisseur, un agitateur magnétique et dans un bain silicone à 90°C pendant 24h. Après purification, on centrifuge pour la récupération des particules deux fois dans de l'éthanol. Puis on remet le précipité dans le ballon pour une deuxième étape de purification (de la même façon). A la fin de cette deuxième purification, il faut répéter l'étape de centrifugation deux fois avec de l'éthanol puis avec de l'eau désionisée afin de rétablir le pH neutre. Il est nécessaire ici de passer par l'étape de sonication et agitation mécanique après chaque centrifugation afin de disperser les NP dans la

<sup>89</sup> Angl. : hexadecyltrimethylammonium bromide.

solution. La conservation des MPNP obtenues à la fin se fait par dispersion de ces dernières dans de l'eau désionisée.

### 8.3.4. Analyse des MPNP obtenues

La taille des MPNP a également été mesurée par DLS (Figure 8-6). Nous pouvons voir que le PDI donné par le DLS est de l'ordre de 0.06 ce qui représente des suspensions à particules monodisperses [109].

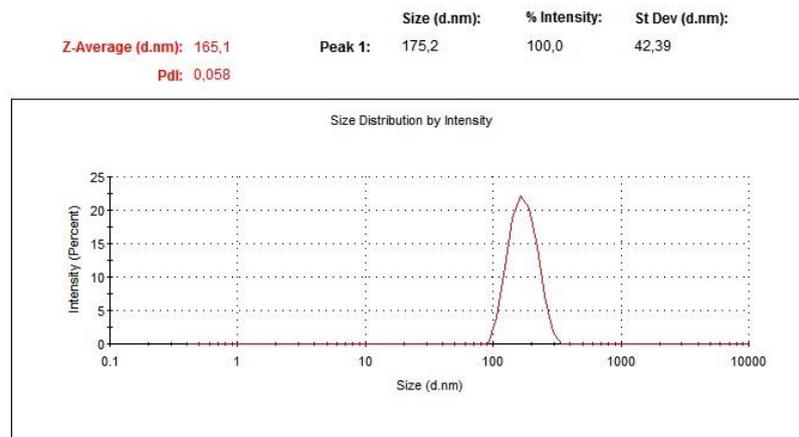


Figure 8-6 : Distribution en intensité de la taille des MPNP.

Nous pouvons également remarquer que la courbe (à forme gaussienne) a une forme plus étroite que le cas précédent (Figure 8-3). La taille moyenne des particules a été trouvée être de l'ordre de 165nm ( $\pm 42$ nm) et le pic d'intensité se trouve être à 175nm de diamètres de particules. Nous avons des particules légèrement plus élevées en taille ici que précédemment, mais elles ont l'avantage d'être monodisperses. Ceci peut également être observé par le graphe TEM obtenu pour ces particules (Figure 8-7).

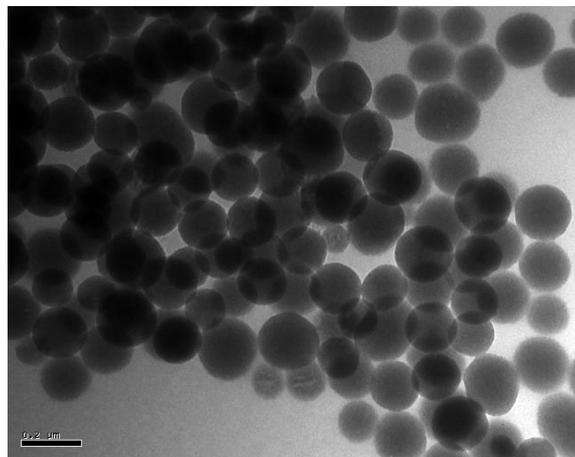


Figure 8-7 : Image TEM des MPNP obtenues (l'échelle est à 200nm).

En fait le TEM a été utilisé pour éventuellement voir la porosité des NP, mais la résolution n'était pas suffisamment élevée pour ce faire. Mais ceci nous permet tout de même de voir une certaine transparence dans ces particules, qui ne serait pas le cas pour des particules solides. Par ailleurs, nous pouvons voir à travers cette image une monodispersité des particules visibles à l'œil, ce qui correspond au résultat obtenu par DLS (Figure 8-6).

Ces deux types de particules ont été néanmoins utilisés pour faire des dépôts par méthode LbL sur des lames en verre, dont l'on va discuter dans le paragraphe suivant.

#### 8.4. Tentatives de dépôts

Les dépôts ont commencé à être réalisés en suivant la description exacte de l'article de référence. En effet, l'électrolyte à charges positives qui a été utilisée dans l'article est le PAH<sup>90</sup> avec une masse moléculaire moyenne ( $M_w$ ) qui était de 56 000. Le PAH commercialisé avec une valeur de masse moléculaire la plus élevée que nous avons pu trouver était de  $M_w = 17\,500$  chez Sigma Aldrich, c'est donc ce produit là que nous avons utilisé. Les HNP ont été dispersées dans une solution d'eau à 0.03wt% en diminuant le pH de la suspension à 3 (en utilisant du HCl à 1.0M). Les substrats à déposer étaient des lames de microscopes<sup>91</sup> coupés en  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , qui ont été nettoyés avant utilisation. En effet, les substrats ont été lavés dans de l'eau savonneuse, puis de l'acétone et enfin de l'isopropanol, tout ceci dans un bain d'ultrason durant 10min. pour chaque solution. Ceci fait, l'étape supplémentaire de l'article a été également réalisées, c'est-à-dire laver les substrats dans une solution basique de NaOH<sup>92</sup> à 1.0M et dans un bain d'ultrason, suivi de 1h de lavage dans de l'eau désionisée.

*Remarque : Nous avons aussi utilisé du PDDA<sup>93</sup>, qui lui a  $M_w = 100\,000$  et qui a quasiment les mêmes molécules que le PAH, était disponible en plus grandes quantités au laboratoire.*

Ainsi, les dépôts ont été réalisés tout d'abord avec les conditions décrites ci-dessus (en suivant les indications de la référence, voir Figure 8-8), puis d'autres essais ont été faites en prenant en considération tous les paramètres pouvant influencer dans de tels techniques de dépôts.

Un paramètre qui a été essayé c'est l'utilisation d'une suspension de NP à concentration de 0.1wt% à pH~9 et des électrolytes (PDDA dilué dans de l'eau<sup>94</sup>). Le substrat a été immergé dans la solution d'électrolyte, retiré, lavé et immergé dans la suspension de NP puis lavé à nouveau afin de former une bicouche NP-PDDA. Les couches où il y a eu dépôt d'électrolyte puis de NP vont par la suite être considérées comme des bicouches. La solution de lavage était de l'eau à pH 9 dans trois

---

<sup>90</sup> Poly(hydrochlorure d'allylamine).

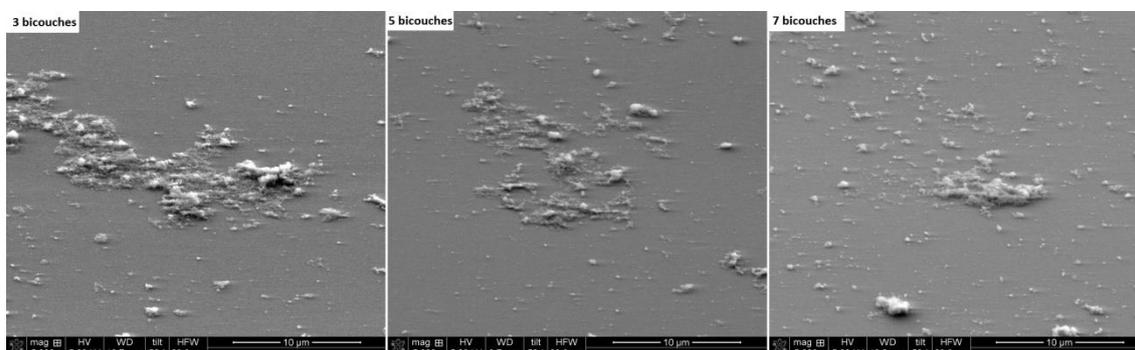
<sup>91</sup> Soda lime glass.

<sup>92</sup> Hydroxyde de sodium.

<sup>93</sup> Angl. : Poly(diallyldimethylammonium chloride).

<sup>94</sup> La solution de PDDA est à 20wt% dans de l'eau. Il a été observé dans d'autres dépôts que si la solution n'est pas diluée, elle recouvre toutes les NP, probablement dû à la viscosité de la solution. Une fois diluée (environ 7wt%) les particules commencent à être visible après un dépôt de bicouche.

béchers, où les substrats ont été immergés pendant 2min., 1min. et 1min. pour les laver (étape décrite dans la littérature de référence [41]). Les résultats de dépôts que nous avons obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure 8-8).



**Figure 8-8 : Graphe SEM d'un dépôt par DC des MPNP déposées après un dépôt de couche d'électrolyte (l'échelle est à 10µm) avec les conditions de l'article de référence [41], c'est-à-dire des nanoparticules creuses produites avec les mêmes paramètres at un dépôt par DC réalisé en utilisant un électrolyte à charge positive.**

Nous constatons que la surface n'est pas recouverte complètement, au contraire les particules ont tendances à s'agglomérer ensemble de façon aléatoire. L'on pourrait faire l'hypothèse que c'est l'électrolyte qui est déposé de sorte à imposer aux particules de s'agglomérer là où l'électrolyte se trouve. Or ce comportement se retrouve dans quasiment tous les dépôts avec différentes variations de paramètres essayés (voir les figures ci-dessous Figure 8-10 et Figure 8-8).

### *Paramètres importants*

Il y a différents paramètres qui peuvent jouer dans le dépôt par méthode LbL, qui doivent être identifiés et suivis afin de garantir la qualité des couches. Ainsi, dans le tableau ci-dessous (Tableau 8-3), ces paramètres ont été regroupés en deux catégories, c'est-à-dire des paramètres liés aux conditions « mécaniques » du dépôt et ceux liés à la suspension.

Nom de l'essai	Paramètres de dépôt	Variations réalisées
Paramètre 1	DC : vitesse de retrait (mm/s)	0.10 0.25 0.48 0.83 1.20
Paramètre 2	Prétraitement substrats	Standard : Eau savonneuse + Acétone + Isopropanol Standard + US Standard + NaOH (1M) + HCl (2M) EtOH + US KOH <sup>95</sup> + Piranha <sup>96</sup>

<sup>95</sup> Hydroxyde de potassium.

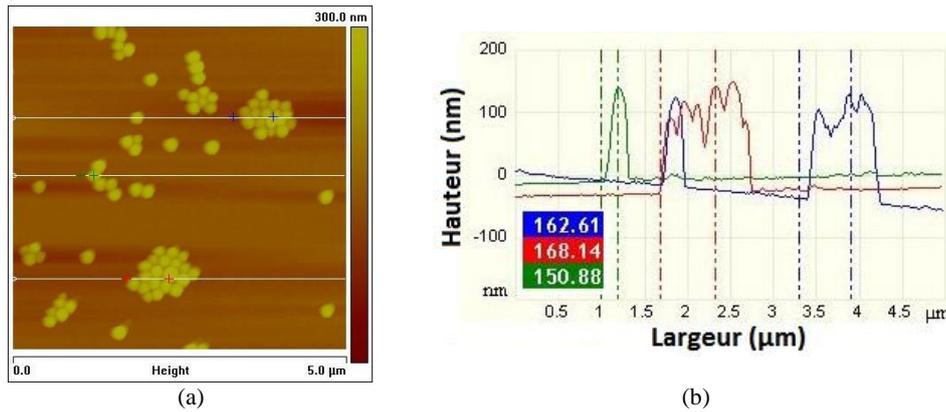
Paramètre 3	Importance électrolyte	PAH ( $M_w=17\ 500$ ) PDDA ( $M_w=100\ 000$ )
Paramètre 4	Autres méthodes de dépôts	SP + électrolytes (15s 500rpm suivi de 35s 4000rpm) SP sans électrolytes (mêmes vitesses) Evaporation NP dans eau Evaporation NP dans EtOH
Paramètre 5	Concentration (wt%)	0.03 0.07 0.09 0.10 0.2 0.3
Paramètre 6	Solution de dispersion des NP & pH	Eau EtOH Eau pH~3 Eau pH~10
Paramètre 7	Taille des NP (en nm)	50 (MPNP) 100 (HNP) 170 (MPNP) 400 (HNP)

**Tableau 8-3 : Paramètres de dépôts qui ont été considérés et variés durant les expériences.**

Le tableau ci-dessus (Tableau 8-3) décrit les paramètres qui ont été considérés comme pouvant jouer un rôle dans le dépôt. Ainsi, chaque paramètre a été testé sous deux conditions (sauf pour le paramètre 3), c'est-à-dire avec dépôt de couche de NP (sans le PAH) plus le PDDA et dépôt de NP seulement (sans PAH et PDDA). En effet, nous avons considéré les cas sans électrolytes comme des références de la façon que les NPs seules réagissent suivant la variation du paramètre en question. Ainsi, 1 bicouche va représenter une immersion dans de l'électrolyte puis une immersion dans la suspension de NP.

L'image AFM ci-dessous (Figure 8-9) représente une tentative de dépôt de MPNP sur la surface de verre avec les mêmes conditions de l'article de référence (Y.Du et al.) en utilisant ici donc des tailles que nous avons prédéfini avant la production. La mesure a été faite par AFM sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  et des analyses de section ont été réalisées sur la même surface (Figure 8-9.b).

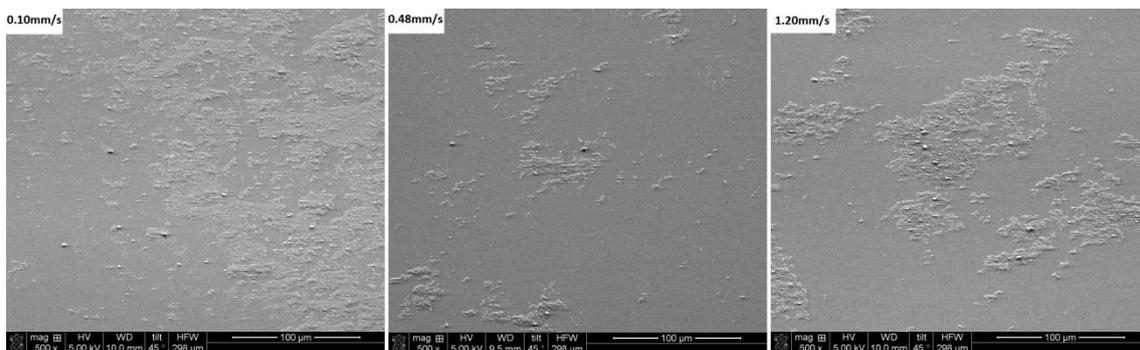
<sup>96</sup> Acide sulfurique + Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ).



**Figure 8-9 : Graphe AFM de surface déposée par NP sans dépôt initial d'électrolytes.**

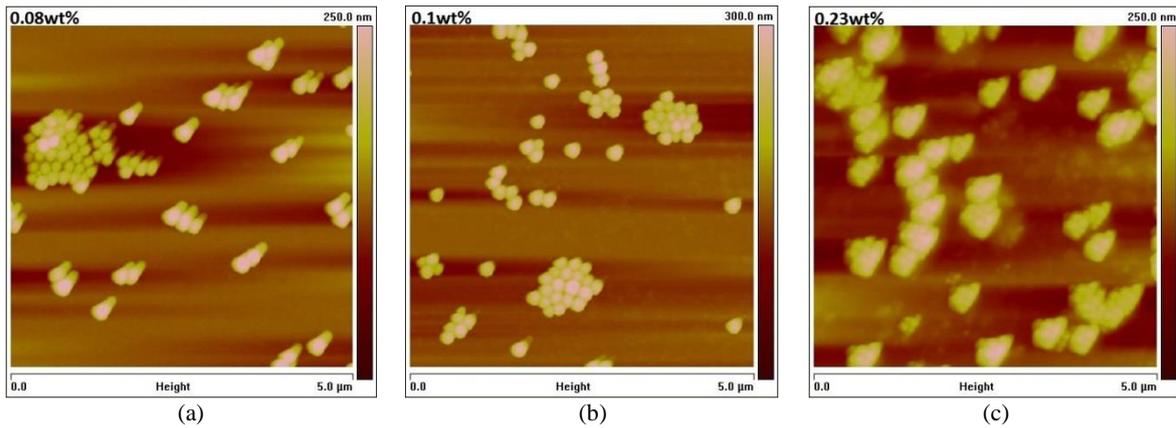
Nous pouvons tout d'abord constater que la surface n'est pas déposée de façon uniforme, les NP se sont assemblées à différents endroits formant des agrégats (Figure 8-9.a). La mesure de la section à cet endroit (Figure 8-9.b) montre des tailles de NP aux alentours de 160nm, ce qui correspond à ce qui a été trouvé par DLS (Figure 8-6). Le résultat reste identique à ce qui a été trouvé pour le cas où les paramètres de l'article de référence étaient utilisés.

Afin de vérifier la cause de ce problème, différents paramètres ont donc été vérifiés (regroupés dans Tableau 8-3). Deux cas sont présentés dans ce qui suit. L'un des paramètres de dépôt considéré a été la variation de la vitesse de retrait du substrat (par DC), les vitesses ayant été diminuées de 1.20mm/s, 0.48mm/s et 0.10mm/s. Les résultats pour trois différentes vitesses sont montrés dans la figure qui suit (Figure 8-10). Il faut considérer également ici que la concentration de la suspension était de 0.1wt%.



**Figure 8-10 : Graphes SEM de dépôts de MPNP déposées à différentes vitesses de retrait (l'échelle est à 100μm).**

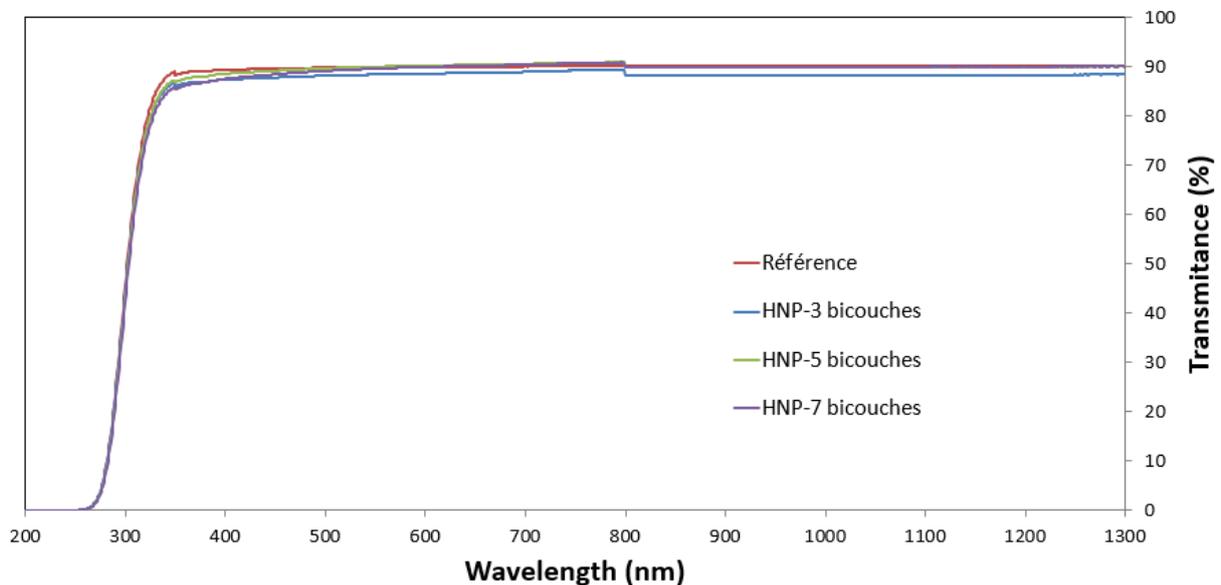
Ce que nous constatons ici aussi c'est que dans le cas de dépôt par LbL (Figure 8-10), quel que soit le cas essayé, la vitesse du DC n'a pas eu d'importance dans le dépôt. Ceci peut être éventuellement expliqué par le fait qu'il s'agit d'attraction entre particules dans le milieu même, donc la vitesse d'extraction par DC ne joue pas de rôle dans le dépôt.



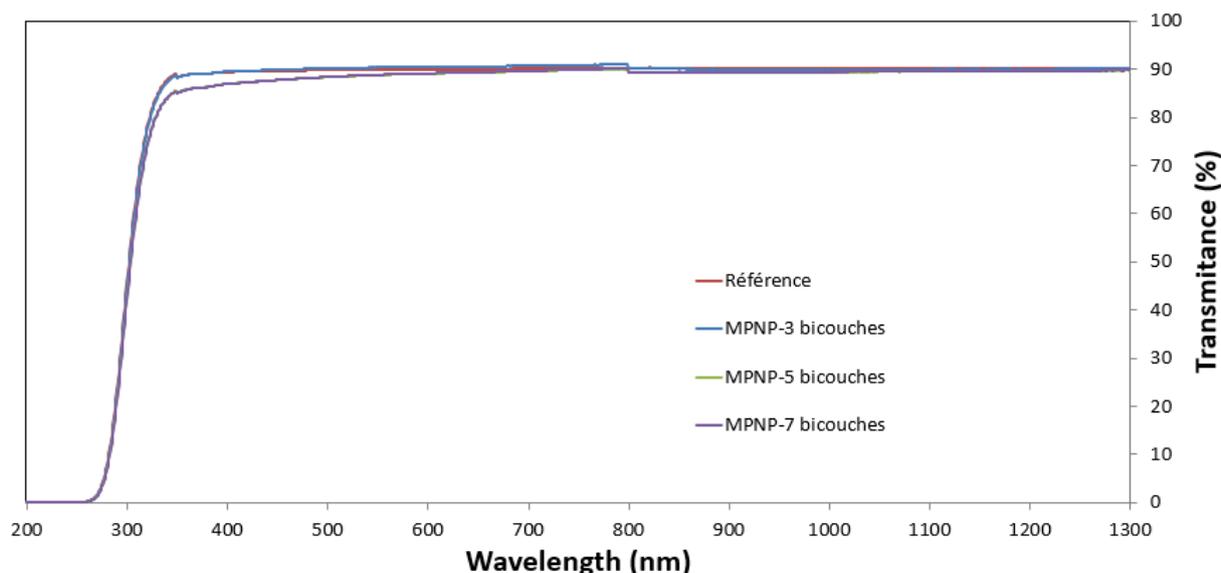
**Figure 8-11 : Graphes AFM de dépôt par DC de MPNP à différentes concentrations (a) 0.08wt%, (b) 0.10wt% et (c) 0.23wt%.**

La concentration des suspensions a également été variée afin de voir l'influence sur le taux de dépôt. En effet, la concentration utilisée dans l'article de référence est de 0.03wt% de HNP, nous avons augmenté celle-ci à 0.08wt%, 0.1wt% et 0.23wt%. Nous pouvons avec la Figure 8-11 constater que le résultat reste quasi identique aux cas précédents.

Nous avons décidé de mesurer les réponses optiques de quelques substrats déposés par des HNP (Figure 8-12) et des MPNP (Figure 8-13) accompagné de couches d'électrolytes, présentées ci-dessous.

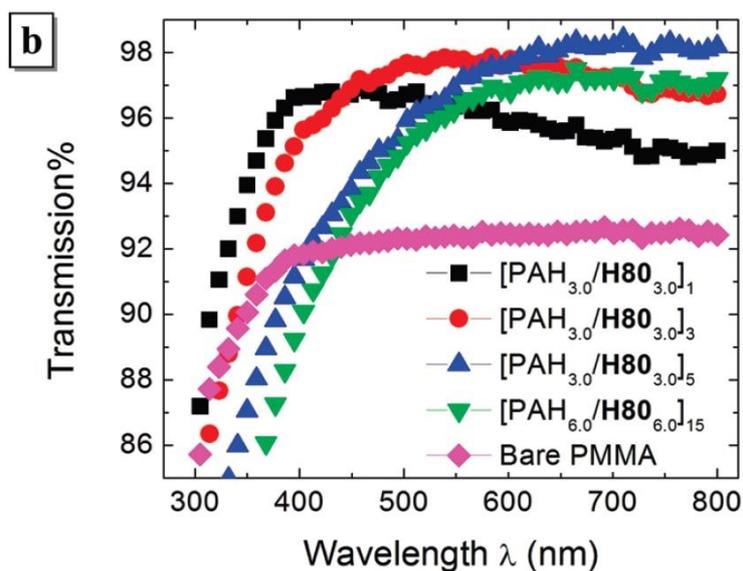


**Figure 8-12 : Spectre en transmission d'échantillons déposés par méthode LbL de bicouches de HNP et d'électrolytes. Les spectres représentent 3 (ligne bleue), 5 (ligne verte) et 7 (ligne violette) bicouches. Un verre de référence a également été mesuré (ligne rouge).**



**Figure 8-13 : Spectre en transmission d'échantillons déposés par méthode LbL de bicouches de MPNP et d'électrolytes. Les spectres représentent 3 (ligne bleue), 5 (ligne verte) et 7 (ligne violette) bicouches. Un verre de référence a également été mesuré (ligne rouge).**

Il est rapidement remarquable qu'il n'y a pas de changement entre la réponse de transmission obtenus pour un simple substrat de référence (non déposé) ainsi que ceux qui ont subi une tentative de dépôt par des bicouches de HNP ou des MPNP. Ceci paraît normal, compte tenu du fait qu'il n'y a pas de couche à proprement parlé, qui ait été formée par les NP, mais seulement quelques agrégations ici et là. Ce qui ne semble pas être le cas si l'on considère les résultats obtenus dans l'article de référence (Figure 8-14) [41]. Pour les mêmes conditions expérimentales (décrites dans l'article de référence) reproduites, les résultats n'ont jamais coïncidé. Il a alors été décidé de varier la méthode d'obtention d'ARC.



**Figure 8-14 : Spectre de transmission de l'article de référence [41].**

A noter que les autres paramètres du tableau ont également été variés donnant des résultats identiques ou même allant jusqu'à pas de dépôt du tout, qui n'ont pas été considéré comme pertinent à ajouter dans le manuscrit.

## **8.5. Méthodes d'analyses diverses**

### **8.5.1. Microscopie à rayonnement électronique**

Le développement du domaine des nanosciences a donné naissance à la nécessité d'utiliser des appareils qui ont un pouvoir de résolution très élevé. En effet, plus l'on diminue la taille des éléments à analyser plus l'on commence à se retrouver face au problème de diffraction (critère de Rayleigh).

Ainsi, si l'on veut améliorer le pouvoir de résolution, il faut jouer sur l'un des trois paramètres suivants :

- Diminution de la longueur d'onde  $\lambda$
- Augmentation du demi-angle d'ouverture  $\alpha$
- Augmentation de l'indice de réfraction  $n$

La technologie des microscopes photoniques est alors basée sur la variation des deux derniers paramètres que l'on vient de citer. Mais là aussi, la longueur d'onde utilisée limite la résolution. Il en devient alors évident que pour l'observation d'objets de tailles nanométriques il est nécessaire d'avoir des technologies de microscopies utilisant d'autres types de rayonnements.

Il est alors nécessaire pour ce nouveau rayonnement qu'il ait une longueur d'onde faible mais aussi qu'il n'interagisse pas avec la matière à observer. Quelques appareils dont nous nous sommes servis ont alors la particularité d'utiliser alors un rayonnement électronique, qui a alors les propriétés de résolution dont nous avons besoin. Il s'agit en effet du microscope électronique à balayage (MEB ou plus communément appelé par son nom anglais SEM<sup>97</sup>) et le microscope électronique en transmission (MET ou TEM<sup>98</sup> de son nom anglais), dont l'on va donner quelques explications rapides sur leur fonctionnement.

### **8.5.2. Analyse d'objets nanométriques**

#### **8.5.2.1. Microscope électronique à balayage et à transmission**

Il est important pour la résolution des mesures d'adapter la longueur d'onde à la taille du matériau observé. Les électrons ont une longueur d'onde<sup>99</sup> qui se trouve dans la gamme de  $10^{-3} - 3 \times 10^{-3}$  nm, ce

---

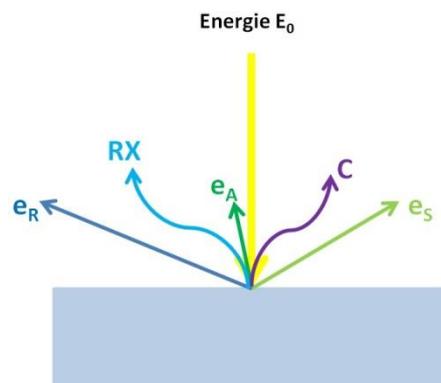
<sup>97</sup> Scanning electron microscopy.

<sup>98</sup> Transmission electron microscopy.

<sup>99</sup> De Broglie prévoit une longueur d'onde  $\lambda$  pour un électron accéléré avec une vitesse  $v$  et de masse  $m$  exprimée par la relation  $\lambda = \frac{h}{mv}$  avec  $h$  étant la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J.s<sup>-1</sup>).

qui représente une énergie de l'ordre de 1MeV à 100keV. Ils ont également une masse faible qui permet d'obtenir une accélération et une focalisation, leur production est relativement facile et l'on peut les observer de façon simple en utilisant un écran fluorescent (ou film photographique).

Un électron à énergie très élevée, passant au voisinage d'un atome va subir des interactions coulombiennes produite à cause de sa propre charge et celles de l'atome, qui sont relativement localisées. Ces interactions vont alors contribuer à la déviation ou le ralentissement de cet électron incident. L'on dit que l'électron est diffusé de façon élastique ou inélastique. Ainsi, un rayonnement d'électron qui arrive sur une surface donne naissance à la réémission de différents rayonnements tel que les électrons secondaires ( $e_s$ : diffusion inélastique), rétrodiffusés ( $e_R$ : diffusion élastique ou inélastique), Auger ( $e_A$ ), de la cathodoluminescence (C) ainsi que des rayons X (RX) (Figure 8-15).

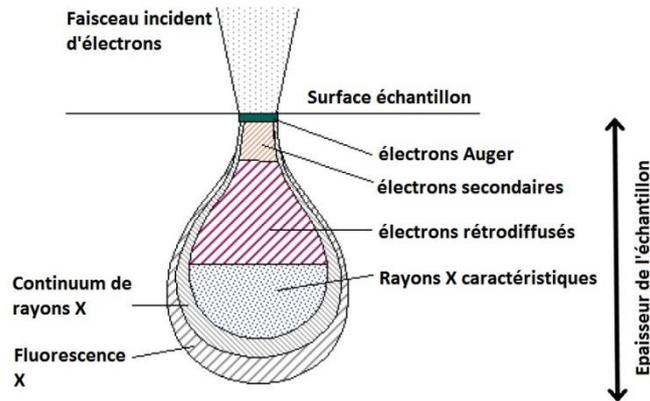


**Figure 8-15: Schéma de rayonnements réémis suite à l'incidence d'un rayonnement électronique sur un matériau.**

L'on peut alors parler de microscopes en transmission ou à réflexion (à balayage si l'on construit une image point par point), possible grâce aux propriétés des électrons réémis.

Les microscopies utilisant des rayonnements électroniques utilisent alors ces différentes réémissions afin de collecter des informations différentes concernant l'échantillon. L'énergie des électrons réémis dépend de l'énergie du rayonnement initial mais aussi de l'atome constituant l'échantillon observé (son numéro atomique  $Z$ ). Ainsi, les SEM utilisent la plupart du temps les électrons secondaires, qui ont le moins d'énergie ( $E \sim 50\text{eV}$ ), afin d'obtenir des informations topographiques de la surface en question, car ils proviennent de la proximité immédiate de la surface (Figure 8-16). Les électrons rétrodiffusés peuvent également être utilisés afin d'avoir plus d'information de la composition chimique de la surface immédiate de l'échantillon. Ayant une énergie quasi identique à celle des électrons incidents, ils sont alors contrôlés à travers des détecteurs spécifiques<sup>100</sup> et utilisés pour créer de meilleurs contrastes.

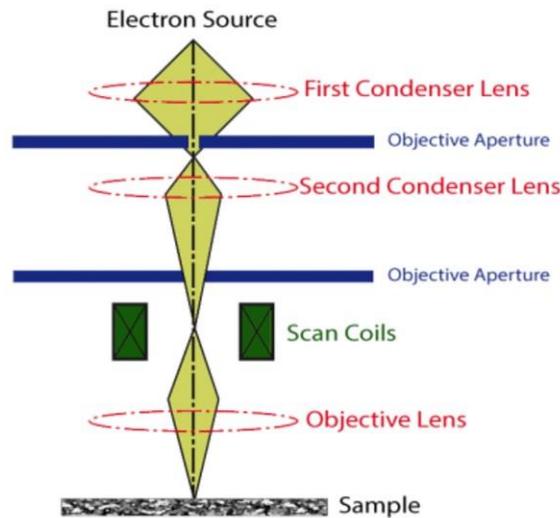
<sup>100</sup> Généralement des semi-conducteurs



**Figure 8-16:** Schéma des épaisseurs desquelles proviennent les différents électrons réémis par l'échantillon.

En effet, ils ont une faible dépendance chimique (en Z), une forte dépendance angulaire et donnent un bon rapport signal sur bruit. De plus vu qu'ils proviennent de la surface immédiate de l'échantillon, ceci donne une bonne résolution de l'ordre de 2 à 5 nm.

Le principe de fonctionnement du SEM consiste en l'utilisation d'un faisceau très fin (quelques nanomètres) pour scanner point par point la surface de l'échantillon (Figure 8-17).



<http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/how-sem-works/>

**Figure 8-17:** Schéma de fonctionnement d'un SEM.

Il opère sous vide à cause de la propriété des électrons qui ont un pouvoir d'interaction avec la matière très forte. Les électrons sont produits par une source d'électrons (canon à électron/filament tungstène/cristaux de type  $\text{CeB}_6^{101}$ / $\text{LaB}_6^{102}$ ) et accélérés par une tension (dite tension d'accélération) à travers un ensemble de lentilles magnétiques afin de focaliser le faisceau. En effet, plus il sera focalisé plus l'on aura un spot fin à la surface de l'échantillon à scanner. Le déplacement du faisceau, afin de justement balayer la surface à observer, se fait à travers des bobines magnétiques permettant de dévier

<sup>101</sup> Hexaborure de cérium, cristal stable dans le vide et à très grande émissivité d'électrons.

<sup>102</sup> Hexaborure de lanthane, cristal stable dans le vide et à très grande émissivité d'électrons.

dans les axes x et y le faisceau. Les électrons secondaires et rétrodiffusés étant ceux principalement utilisés en microscopie électronique imageante, il y a donc deux types de détecteurs dans les SEM, afin de collecter ces électrons. C'est une méthode qui permet d'observer des échantillons massifs (avec ou sans traitement (voir paragraphe ci-dessous), il a une grande profondeur de champ (vu de « reliefs »), on a une possibilité de tilt ce qui permet de voir la hauteur des objets observés. Pour finir le SEM nécessite de faibles tensions pour son utilisation (10kV).

La contrainte qu'il y a au SEM, reste alors la conductibilité de l'échantillon, en effet moins il est conducteur plus l'on se retrouve avec des phénomènes de charges, qui se traduit par un déplacement de l'image. C'est un défaut qui peut toutefois être supprimé en ajoutant une couche métallique sur la surface à observer. De plus, les principales limitations ici restent les aberrations optiques ainsi que son pouvoir de résolution qui est de l'ordre de 3 à 100nm dépendamment du mode d'image utilisé ( $e_s$  ou  $e_R$ , respectivement) et du système de production des électrons.

Le microscope électronique en transmission (TEM) utilise le même principe de fonctionnement que l'on a décrit plus haut pour le cas du SEM. La différence ici c'est que l'on utilise le microscope dit en champ clair ou en mode diffraction.

Ainsi, si l'on veut sonder la structure interne d'un échantillon, c'est le mode champ clair qui va être utilisé. En effet, la seule condition est qu'il faut avoir un échantillon à épaisseur très fine (<100nm) afin que les électrons puissent être transmis et détectés dans le plan image. Le principe ici c'est qu'il y a un diaphragme qui est placé dans le plan focal afin de laisser passer seul le faisceau transmis par l'échantillon en ligne droite. Ainsi, les seuls électrons qui sont collectés ici sont ceux qui n'ont pas été diffractés. L'interprétation de l'image vient alors du fait que l'on détecte des zones sombres (donc des électrons qui ont été diffractés) et de zones claires (électrons transmis), créant l'image de la structure interne de l'échantillon projeté sur l'écran de détection. L'énergie des électrons ne change pas beaucoup ici par rapport à celle des électrons incidents, il faut alors pouvoir détecter des électrons à énergie de l'ordre de 100kV à 1MV.

Le TEM permet également d'étudier des matériaux cristallins et d'en extraire l'organisation des atomes. C'est alors le mode en diffraction qui permet de faire ce type de mesures, qui se fait alors dans le plan focal et non pas dans le plan image, dans la mesure où les électrons diffractés sont à considérer ici. Il n'est pas nécessaire de développer cette propriété du TEM, car il n'a pas été utilisé pour nos études.

### **8.5.2.2. Microscope à force atomique**

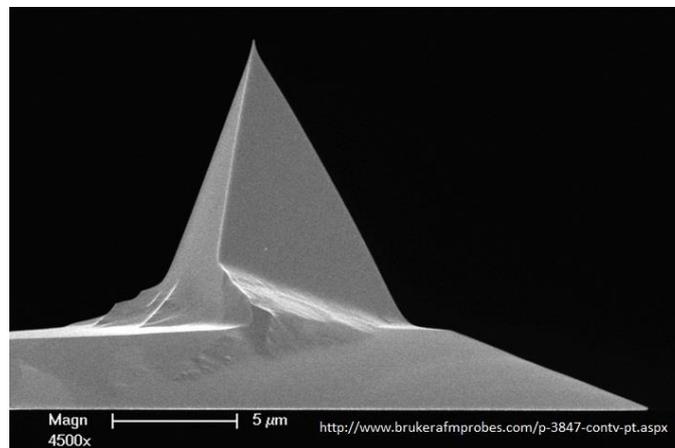
Le microscope à force atomique (angl. AFM<sup>103</sup>) a été développé suite à la limitation que la microscopie à effet tunnel (angl. STM<sup>104</sup>), qui a quasiment les mêmes fonctions que ce premier, a

---

<sup>103</sup> Atomic Force Microscopy.

rencontré. En effet, le STM ne peut être utilisé que sur des échantillons conducteurs. L'AFM permet alors la visualisation de la topographie des surfaces d'échantillons qu'ils soient des polymères, des composites, des céramiques ou même biologiques.

Le principe de ce type de microscope est basé sur le balayage de la surface par une sonde que l'on dit à la pointe effilée. Ces pointes sont assez fines qu'il leur est possible d'utiliser le principe d'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes les plus externes de la pointe et ceux de la surface de mesure (Figure 8-18). En effet, bien que l'on ne puisse pas connaître directement ces forces, il est possible de les calculer en utilisant la loi de Hooke<sup>105</sup>, en connaissant la rigidité du cantilever et en mesurant la déviation que celui-ci subi. Ainsi, si la pointe est en contact direct avec la surface, il y aura une force de répulsion qui va se former. Dans le cas où elle n'est pas en contact mais à des distances faibles par rapport à la surface, elle va subir des forces d'attraction.



**Figure 8-18: Graphe SEM d'une pointe d'AFM (la pointe a un rayon de l'ordre de 25nm).**

Il est possible d'utiliser l'AFM sous trois modes différents dépendamment la distance pointe-surface de l'échantillon analysée (Figure 8-19). En effet, le mode contact se base donc sur la répulsion qui se crée à cause du contact direct que la pointe a avec la surface<sup>106</sup> (ou plus spécifiquement les électrons qui se trouvent dans les atomes de la pointe et ceux de la surface). Les forces mesurées sont de l'ordre d'une dizaine de nanonewton (~10nN). Il y a deux méthodes avec lesquelles il est possible de travailler ici. La pointe est soit maintenue à une force constante soit à une hauteur constante (Figure 8-19.a). En effet, dans le premier cas l'image est obtenue suite au fait que l'on essaie de garder une déviation constante de la pointe. Dans le deuxième cas, il paraît évident que l'échantillon doit être relativement uniforme (en hauteur) afin que l'on puisse se servir de l'AFM. Cette méthode est généralement utilisée si l'on souhaite avoir une résolution de l'ordre atomique avec une vitesse de scanne relativement rapide. Le défaut de ce mode est qu'il ne peut pas être utilisé sur des surfaces « moles ».

<sup>104</sup> Scanning Tunneling Microscopy.

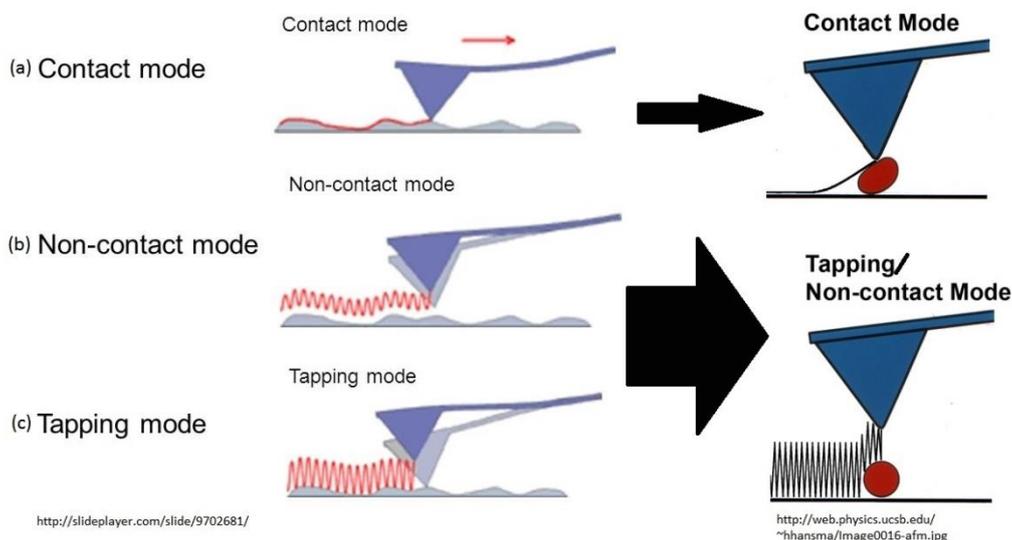
<sup>105</sup>  $F = -kz$ .

<sup>106</sup> Forces répulsives de Pauli.

Le mode non contact ainsi que le mode tapping utilisent ce que l'on appelle des modes dynamiques. En effet, ils sont basés sur le phénomène d'oscillation du cantilever qui maintient la pointe. Ceci consiste en le fait de mettre en vibration à sa propre fréquence de résonance la pointe avec une certaine amplitude. Ainsi, quand la pointe se rapproche de la surface à étudier, c'est alors la variation de l'amplitude d'oscillation qui donne l'information sur la surface.

Le mode non contact est utilisé avec la propriété d'attraction qui existe entre la surface et la pointe (Figure 8-19.b). Les forces d'attractions dans ce cas sont très faibles, de l'ordre du piconewton. Le mode non contact est souvent utilisé pour mesurer des échantillons sous vide.

Le mode tapping (aussi appelé mode de force dynamique, mode contact intermittent) est de loin celui qui est le plus couramment utilisé (Figure 8-19.c). Les forces mesurées sont de l'ordre du nanonewton ( $\sim 1\text{nN}$ ). Dans ce mode ci la pointe est beaucoup plus proche à la surface que dans le cas non contact.



**Figure 8-19: Schéma des trois modes de fonctionnement de l'AFM.**

L'avantage ici est que la résolution latérale de l'image est meilleure, car il n'y a pas la force de résistance que l'on trouve dans le mode contact par exemple. Ce mode est très avantageux quand des échantillons ont une adsorption très faible avec leur support.

Dans les trois modes l'on utilise la même méthode d'acquisition d'informations, qui par la suite se traduisent en image (Figure 8-20).

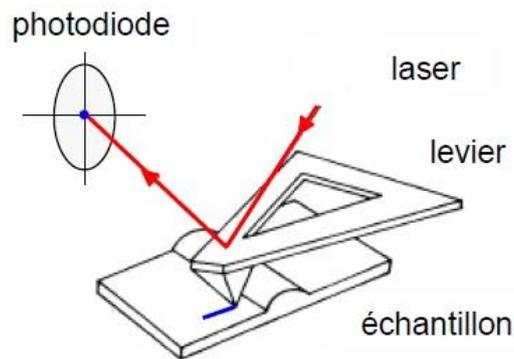


Figure 8-20: Schéma de fonctionnement de la pointe de l'AFM.

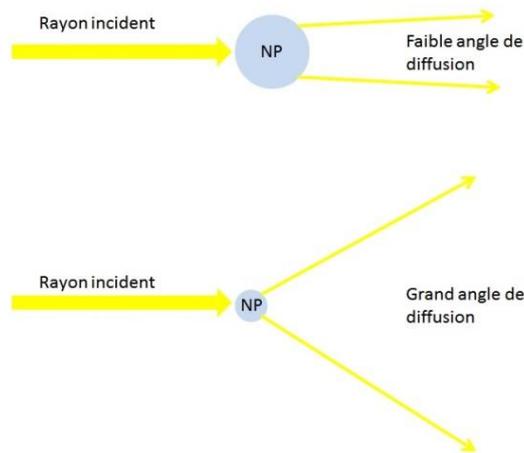
En effet, le mouvement du cantilever est mesuré en maintenant un faisceau laser incident sur la partie arrière de ce premier, qui le reflète ensuite sur une photodiode. La position initiale du spot laser est connue, ainsi quand celui-ci subit des variations à cause du mouvement du cantilever, celles-ci sont détectées à travers la photodiode.

### 8.5.2.3. Diffusion dynamique de la lumière

En spectroscopie il y a une méthode relativement simple et rapide afin de mesurer des suspensions de façon non destructive. En effet, si l'on veut caractériser des NP dans leur propre milieu, il est possible de le faire en utilisant un appareil qui a son principe de fonctionnement basé sur la diffusion dynamique de la lumière (angl. DLS<sup>107</sup>).

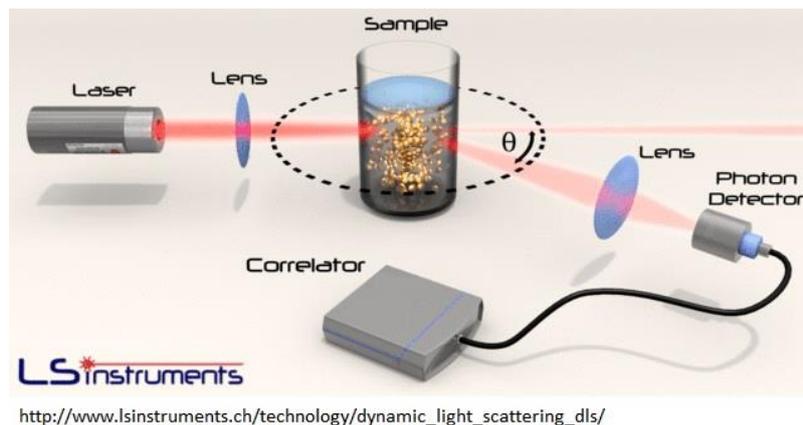
Ainsi, le principe du DLS est basé sur le fait que l'on envoie un faisceau laser sur une suspension colloïdale, et l'on analyse la variation de l'intensité du faisceau diffusé en fonction du temps (Figure 8-22). En effet, les NP dans ce type de milieu sont en mouvement brownien, résultant des collisions dues aux variations de température, entre les NP en suspension et les molécules environnantes. Donc la mesure est basée sur la fluctuation de la lumière diffusée à un angle de diffusion  $\theta_D$  connu. Plus les particules sont grandes, moins l'angle de diffusion est grand (Figure 8-21) et moins elles sont emportées par les molécules environnantes donc vont diffuser moins vite d'un point de vue temporel.

<sup>107</sup> Dynamic light scattering.



**Figure 8-21:** Schéma démontrant les angles de diffusion d'un rayonnement incident sur des NP de taille différente.

Le DLS, en mesurant cette dépendance temporelle de la lumière diffusée, va donner l'information sur les particules présentes dans la suspension. En effet, il s'agit d'évaluer une fonction de corrélation d'intensité de type  $g(t)$ .



**Figure 8-22:** Schéma de fonctionnement de la DLS.

Il faut noter qu'il est possible que les tailles de NP mesurées par DLS et SEM/TEM puissent ne pas correspondre. Généralement le DLS donne des valeurs un peu plus élevées, ceci étant dû à l'environnement où les NP se trouvent (en suspension). En effet, le diamètre qui est mesuré par DLS est appelé le diamètre hydrodynamique, ce qui réfère plutôt à la façon qu'une particule diffuse dans le fluide. Ce coefficient de diffusion va dépendre à la fois du diamètre réel de la particule mais aussi de la structure externe de celle-ci ainsi que des concentrations et types de molécules (ions) environnantes.

Le résultat DLS obtenu se base sur le fait que l'on considère avoir mesuré une particule ayant des dimensions d'une sphère équivalente qui diffuse la lumière avec la même vitesse que la particule. Ce concept reste valable pour des particules ayant des dimensions régulières. Par ailleurs, nous ne pouvons pas considérer qu'une suspension contient des particules identiques en taille, c'est-à-dire totalement monodisperse. C'est pour cette raison que le DLS donne un résultat de distribution de taille des particules présentes dans la suspension mesurée. Dans le cas des mesures DLS, celles-ci vont

donner une distribution de taille pondérée en intensité, qui est la distribution la plus fiable (bien qu'il soit également possible d'avoir des résultats de distributions quantitatives ou volumiques).

#### **8.5.2.4. Détection et interprétation des résultats**

Le DLS conventionnel a alors le détecteur placé à 90° par rapport au rayonnement incident qui collecte alors le rayonnement diffusé. L'appareil dont nous nous sommes servi, utilise plutôt un détecteur basé sur une technique appelée NIBS (non-invasive backscatter), qui augmente encore plus la possibilité de mesure de types de NP (possible de mesure de diamètre jusqu'à 1nm). Ici, le détecteur est placé à 173° par rapport au rayonnement incident et mesure le rayonnement rétrodiffusé (à cet angle). De plus les composantes optiques ici ne sont pas en contact direct avec l'échantillon, d'où le nom de « technologie non-invasive ».

Afin de bien interpréter les résultats DLS, il faut toujours considérer que le diamètre qui est donné est le diamètre hydrodynamique, le « Z-average » dans les données de spectres. Un autre paramètre important en DLS est le PDI<sup>108</sup>, qui va pouvoir nous donner une indication qualitative de la distribution de taille des particules dans la suspension. C'est-à-dire que si l'on a un PDI<0.1, la suspension est considérée comme monodisperse, et au-delà la suspension commence à être polydisperses. Ce que l'on entend par là, c'est que des particules de même taille se trouvant en plus grande quantité dans la suspension vont donner un PDI faible, et plus les tailles sont variables plus le PDI sera grand. Ceci peut même être observé sur les spectres de distribution de taille obtenus par DLS. En effet, plus la suspension a tendance à être monodisperse, plus il est possible de rencontrer une courbe de distribution de type gaussienne qui soit étroite. Plus la suspension est polydisperses, plus il y aura le risque d'avoir une gaussienne plus étendue (si c'est une polydispersité modérée PDI~1) à plusieurs gaussiennes (pour une polydispersité élevée PDI>1).

#### **8.5.3. Analyse optique**

Les mesures optiques des échantillons dont nous disposons doivent avoir la capacité à nous donner des spectres pour tout le rayonnement du visible, dans la mesure où les variations en réflexion et transmission qui nous intéressent doivent regrouper l'ensemble des longueurs d'onde allant de 350nm à 1500nm. Ce qui correspond au rayonnement solaire reçu sur terre, considéré dans le milieu des PV. Un spectromètre Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer (Agilent Technologies) a permis de mesurer les transmissions directes des couches. La diminution de la réflexion ainsi que la diffusivité des couches ont été mesurés avec une sphère intégratrice Ocean Optics.

Le spectrophotomètre Cary 5000 utilise deux types de sources afin de faire les mesures. Il s'agit de lampe halogène pour les longueurs d'onde dans le visible et l'infrarouge et une lampe au deutérium

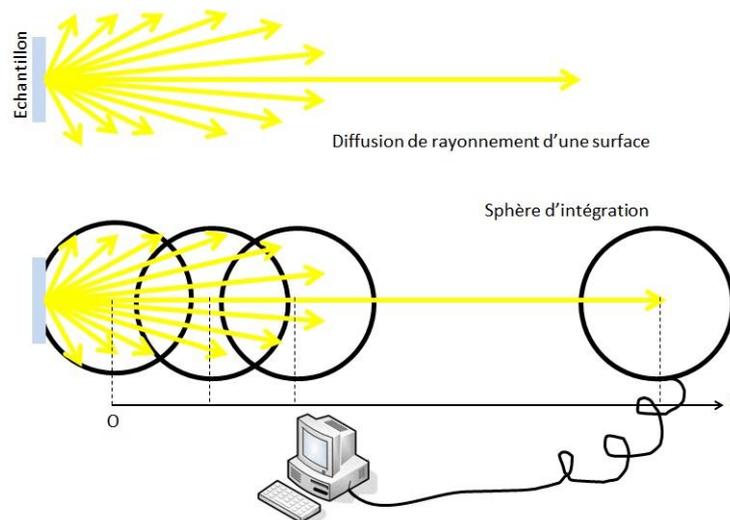
---

<sup>108</sup> Angl.: Polydispersity index

pour des longueurs d'onde dans l'ultraviolet. Sa composition interne lui permet de collimater le faisceau lumineux envoyé sur l'échantillon, ainsi que de filtrer tout rayonnement qui n'est pas du premier ordre.

## Sphère d'intégration

La sphère d'intégration qui a été utilisée est une composante ayant une cavité sphérique interne. La sphère qui a été utilisée a un revêtement à grand facteur de réflexion diffusante, du spectralon® (marque déposée, à base d'un fluoropolymère). Le principe de la sphère d'intégration est basé sur le fait qu'à l'intérieur de cette cavité sphérique, à cause du revêtement diffusant, le rayonnement incident subit des réflexions diffuses sur les parois. Ceci incite donc le rayonnement à être redistribué de façon égale sur tous les points. La sphère en diffusant le rayonnement, fait perdre les informations spatiales de ce premier tout en gardant la puissance initiale. L'effet du rayonnement initial est éliminé de cette façon. Il est considéré alors que seul du rayonnement diffusé dans la sphère est collecté par les détecteurs qui y sont reliés. Il est alors possible de mesurer la puissance totale (le flux) du rayonnement que l'on considère. C'est un moyen qui permet d'avoir des mesures sans pertes dues aux propriétés spéciales du rayonnement ou à la composante mesurée justement.



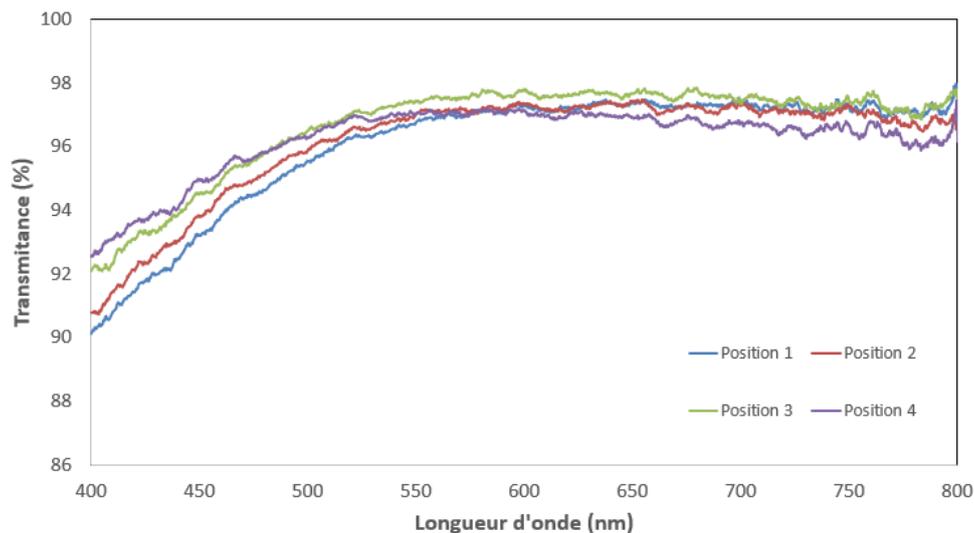
**Figure 8-23: Schéma de sphère d'intégration utilisé pour des mesures de diffusion.**

La diffusion des échantillons a été mesurée en suivant la méthode de mesure schématisée ci-dessus (Figure 8-23). En effet, tout échantillon irradié émet des rayonnements plus ou moins diffus selon ses propres propriétés de surfaces. L'idée est alors de positionner la sphère d'intégration à différentes positions (spatiales), préférentiellement proche de l'échantillon puis en éloignant cette première au fur et à mesure que l'on acquière le spectre (de transmission/réflexion). Ainsi, plus l'on est près de l'échantillon, plus il sera possible de capter tous les rayonnements émis même diffus. Ils ne vont plus alors être détectés une fois que la sphère est éloignée de l'échantillon. On utilise le fait que l'angle

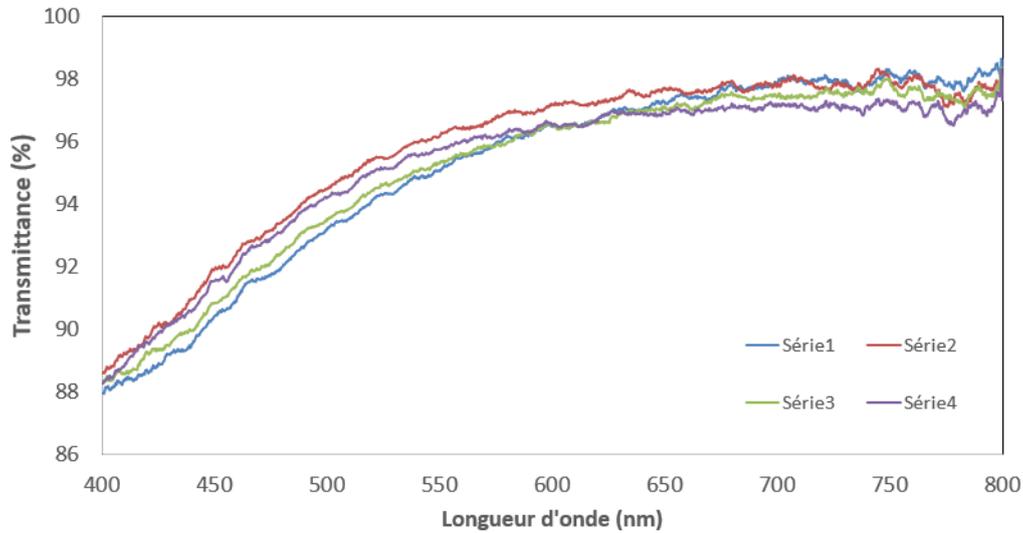
d'acceptance diminue en fonction de l'augmentation de la distance (le diamètre de trou de la sphère étant fixe). Ainsi, pour une petite distance on mesure la transmission direct (balistique) de lumière ainsi que la partie diffusée or à des grandes distances, la partie diffusée est éliminée (n'entre pas dans la sphère). Il y a forcément diminution du rayonnement mesuré (réflexion ou transmission) plus on s'éloigne de l'échantillon. C'est ce qui permet de déduire la diffusion que l'échantillon possède (ou non).

## 8.6. Spectres divers des couches antireflets non présentées dans les articles

Dans ce paragraphe quelques spectres ont été rajouté, qui ne pouvaient pas être présentés dans la thèse. En effet, les Chapitre 3 et Chapitre 4 sont des articles publiés où il n'est pas autorisé d'ajouter des modifications. Ainsi, il a été décidé de joindre en annexe des précisions que nous considérons intéressantes pour la thèse. Dans le Chapitre 3 nous avons présenté des ARC avec différents nombres d'immersion avec la transmission que chacune avait. Ci-dessous sont ajoutés des spectres de transmission des ARC4 et ARC5 pour 4 positions différentes du même substrat pour montrer l'homogénéité de celle-ci (Figure 8-24 et Figure 8-25). Des courbes de transmission de même quantité d'immersions (ARC4 et ARC5) ont été mesurées sur 3 différents substrats déposés avec 3 différentes suspensions de NP (Figure 8-26 et Figure 8-27) afin de démontrer la reproductibilité des ARC. Des courbes montrant la diffusivité de ces couches (Figure 8-28) ainsi que leur dépendance angulaire sur  $0^\circ$ ,  $10^\circ$  et  $20^\circ$  (Figure 8-29). Notons que pour toutes les mesures nous devons prendre en considération une erreur de mesure de  $\pm 0.5\%$ . Par ailleurs, les mesures supplémentaires que nous avons ajoutées ici sont pour les plupart pour le verre, car le SOE est à base de verre et le principal élément visé pour le dépôt ARC.



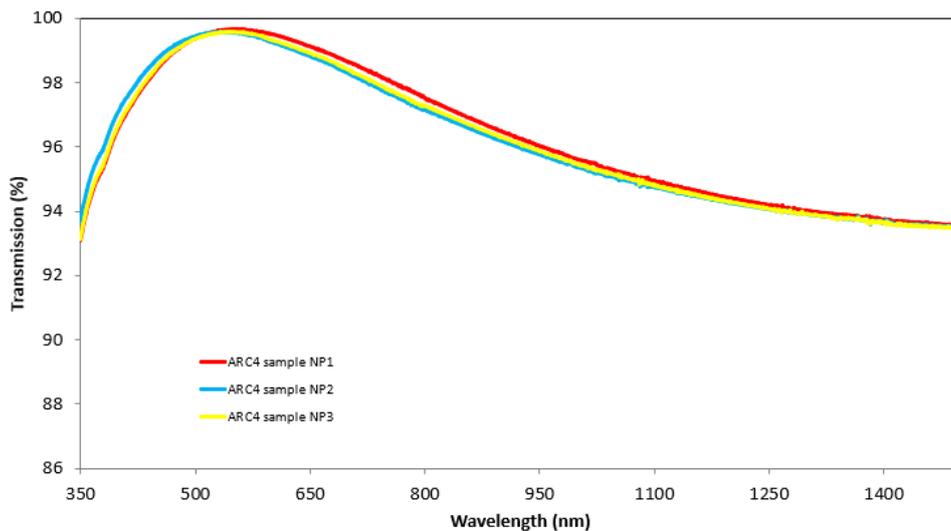
**Figure 8-24 :** Spectre de transmission de ARC4 sur 4 positions différentes (voir Figure 6-4 pour les positions) (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).



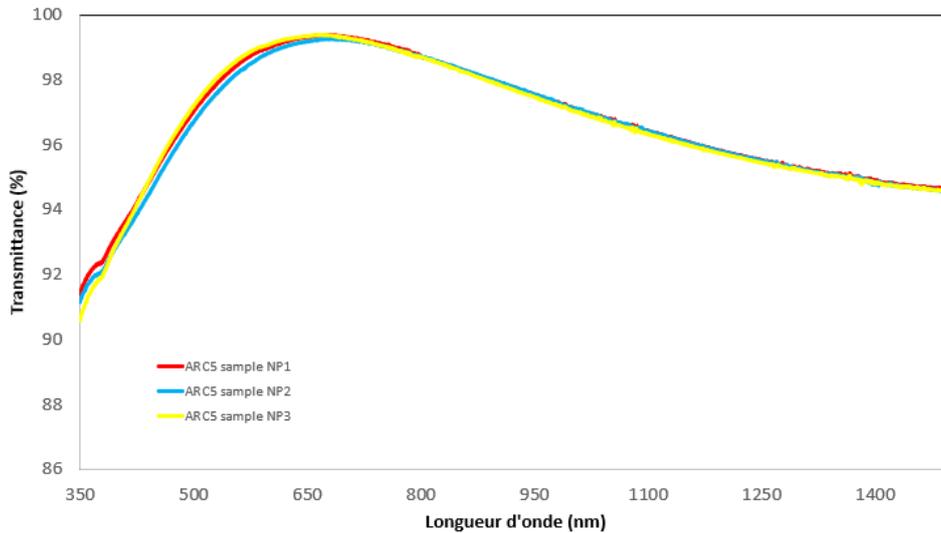
**Figure 8-25 :** Spectre de transmission de ARC5 sur 4 positions différentes (voir Figure 6-4 pour les positions) (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

Les Figure 8-24 et Figure 8-25 représentent les courbes de transmission de 4 points de mesure différentes sur un même substrat (cas représenté ARC4 et ARC5, respectivement). Nous pouvons constater, que le comportement de ces courbes demeure identique. Ainsi, si l'on tient compte de l'erreur sur la mesure, les ARC montrent une réponse optique qui semble proche les unes des autres. Ceci démontre une bonne uniformité de l'épaisseur de la couche.

Seul le cas de ARC4 à partir de longueurs d'onde de 400nm (et inférieures) semble avoir une différence de 1%. Mais ceci peut être une exception pour le substrat actuel, car les spectres qui suivent ne montrent pas de telles variations.

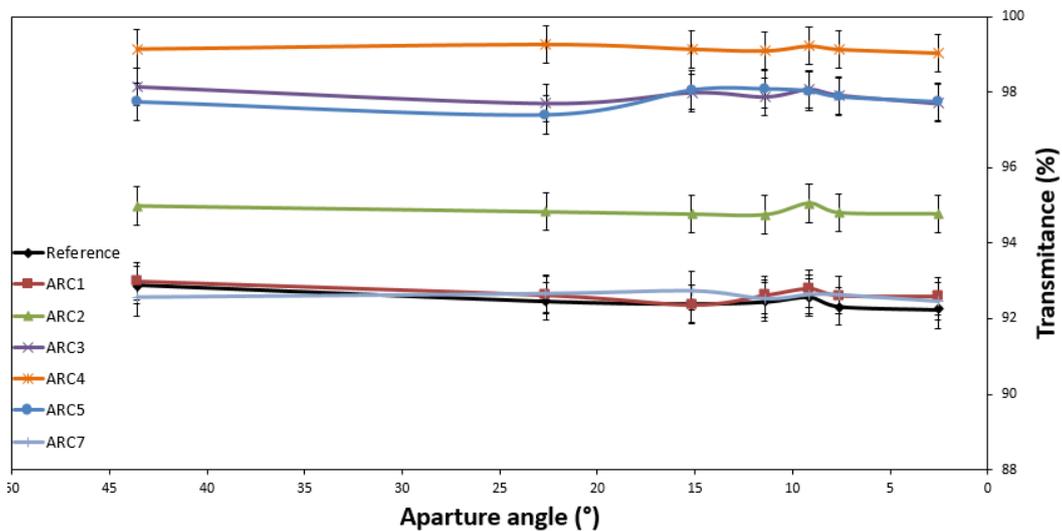


**Figure 8-26 :** Spectre de transmission de 3 différents substrats déposés avec ARC4 en utilisant 3 différentes suspensions de NP (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).



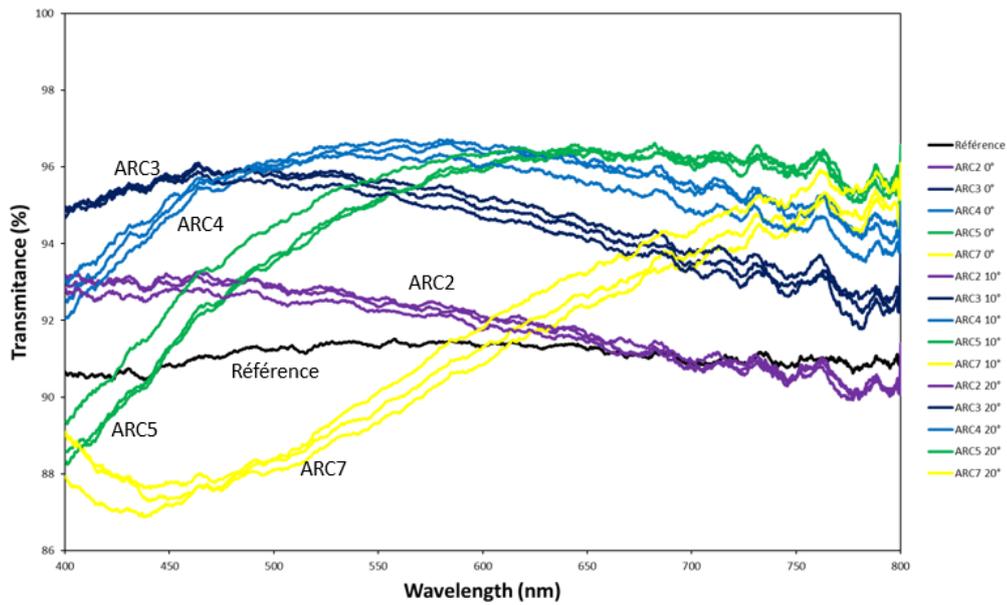
**Figure 8-27 :** Spectre de transmission de 3 différents substrats déposés avec ARC5 en utilisant 3 différentes suspensions de NP (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

En effet, à partir de ces deux spectres (Figure 8-27 et Figure 8-28) nous pouvons constater qu'il est possible d'avoir une répétition dans nos réponses optiques en utilisant différentes suspensions de NP ainsi que différents substrats déposés par DC avec la même quantité d'immersion. En effet, les courbes pour différents cas de ARC4 et ARC5 se superposent bien.



**Figure 8-28 :** Spectre de diffusion (mesure de transmission moyenne sur 500-600nm) des couches ARC déposés sur le verre (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

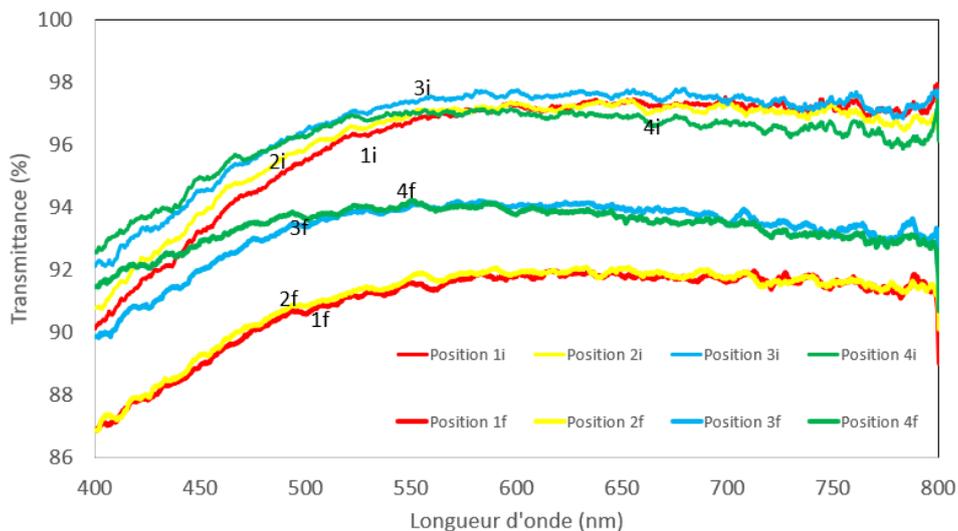
En prenant en compte l'erreur sur la mesure, nous pouvons constater que les ARC ne semblent pas diffuser la lumière.



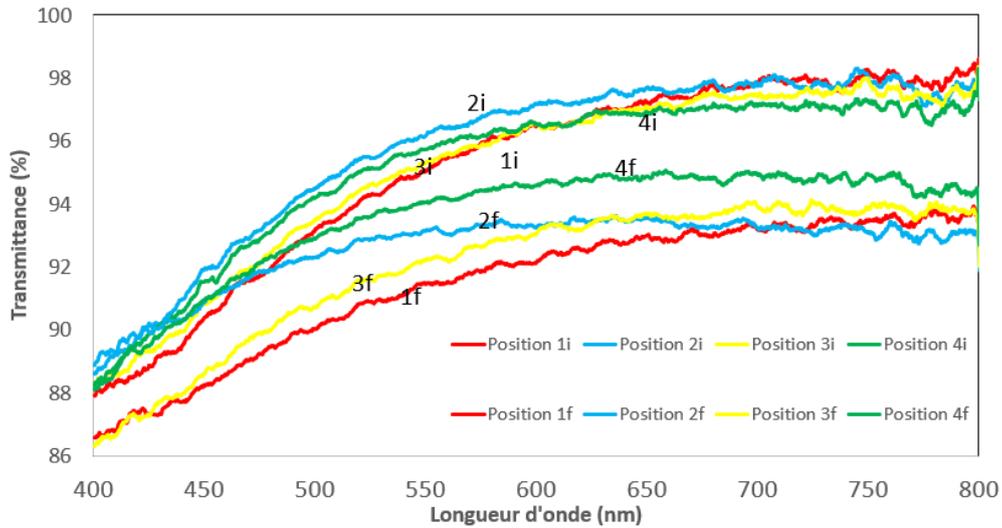
**Figure 8-29 :** Transmission des différentes ARC à angle d'incidence de 0°, 10° et 20° (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

Nous pouvons constater que les ARC2 à ARC4 (en prenant en compte les erreurs de mesures  $\pm 0,5\%$ ) ne démontrent pas dépendance angulaire sur les longueurs d'onde considérées. Par contre, pour des nombres d'immersions plus élevés, une variation des courbes de transmission commence à se montrer, surtout pour de faibles longueurs d'onde ( $< 500\text{nm}$ ).

Spectre montrant la transmission initiale (C0) et finale (C30) des substrats en verre de ARC4 et ARC5 soumis au traitement thermique.

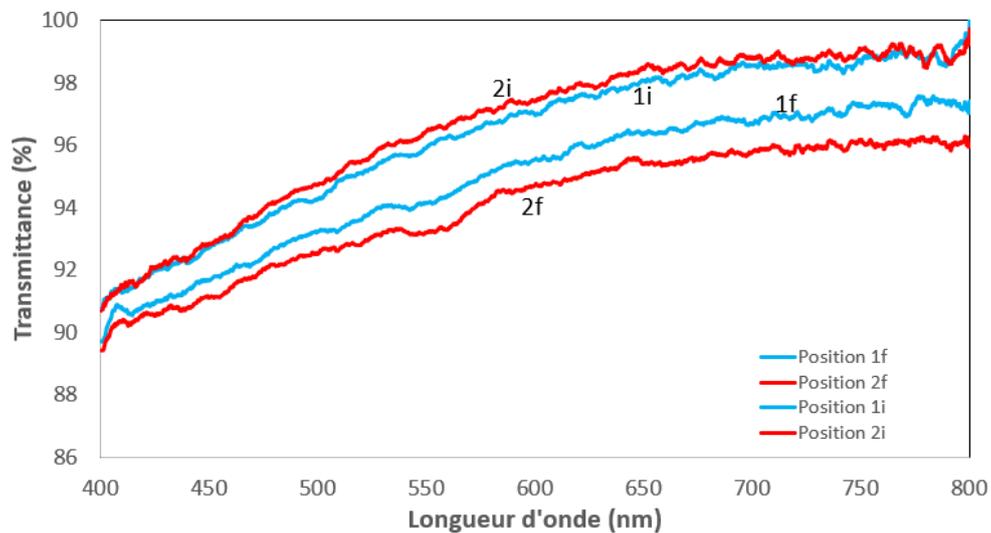


**Figure 8-30 :** Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC4 (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

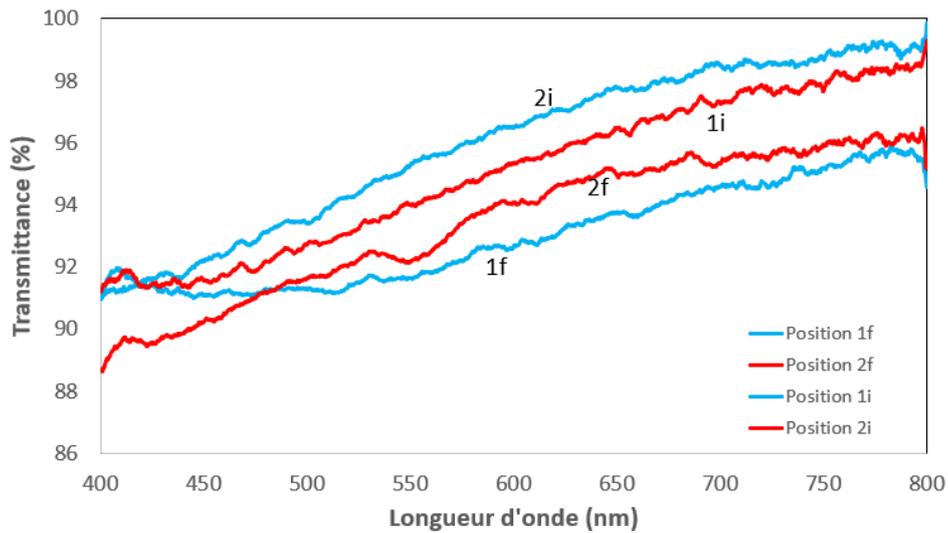


**Figure 8-31** : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC5 (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

En observant les spectres de la transmission initiale (C0) et finale (C30) des substrats en verre de ARC4 et ARC5 soumis au traitement thermique, nous pouvons remarquer que la diminution atteint 4% quel que soit la longueur d'onde observée (en tenant en compte de l'erreur sur la mesure). Il est possible que nous subissions de la diffusion également ici à cause du manque d'uniformité des couches créées par la dégradation, car la transmission est plus faible que pour le verre de référence qu'il est possible de se rappeler des spectres d'autres chapitres.



**Figure 8-32** : Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC4 de PMMA (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

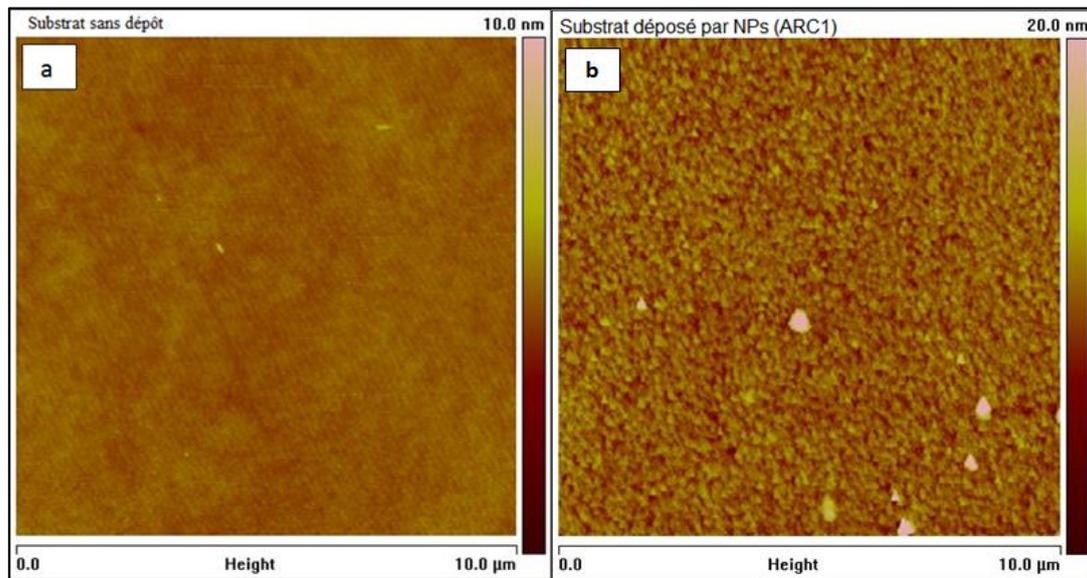


**Figure 8-33 :** Spectre de transmission avant (C0) et après (C30) traitement thermique sur l'ARC5 de PMMA (erreur de mesure  $\pm 0.5\%$ ).

En observant les spectres de la transmission initiale (C0) et finale (C30) des substrats en PMMA de ARC4 et ARC5 soumis au traitement thermique, nous pouvons remarquer que la diminution atteint 2% pour le premiers cas et 3% pour le deuxième. Ceci quel que soit la longueur d'onde observée (en tenant en compte de l'erreur sur la mesure). Ici également, il est possible que nous subissions de la diffusion également ici à cause du manque d'uniformité des couches crée par la dégradation, car la transmission est plus faible que pour le verre de référence qu'il est possible de se rappeler des spectres d'autres chapitres.

## 8.7. Autre test : chimique sur un substrat de verre

Ce test n'avait pas été prévu dans le but de connaître la résistance des ARC, mais il a été considéré intéressant de mentionner la réaction de la couche à une tentative de décollage par voie chimique de celles-ci. En effet, comme l'ARC devait être testé sur des composantes optiques spécifiques, fournies par la compagnie, donc en quelques exemplaires seulement, l'idée était de savoir nettoyer les couches ARC de façon définitive (et entièrement), sans toucher aux propriétés du substrat, avant le prochain dépôt. Ainsi, quelques substrats de verre déposés par ARC1<sup>109</sup> ont été utilisés pour tenter un nettoyage des NPs de leur surface en utilisant différentes solutions, telles que de l'eau, de l'éthanol pure, de l'eau à pH amené à 12 en ajoutant de l'ammoniaque, de l'ammoniaque pure (28wt%) et pour finir une solution de KOH à une concentration de 2M. Durant tous les nettoyages, de l'ultrason a été appliqué durant 20min. Les images AFM ci-dessous (Figure 8-34) montrent la surface des substrats après nettoyage.



<sup>109</sup> L'idée étant de voir comment une seule couche d'immersion, donc faible épaisseur va pouvoir être attaquée. Avant de passer à des ARC plus épaisses.

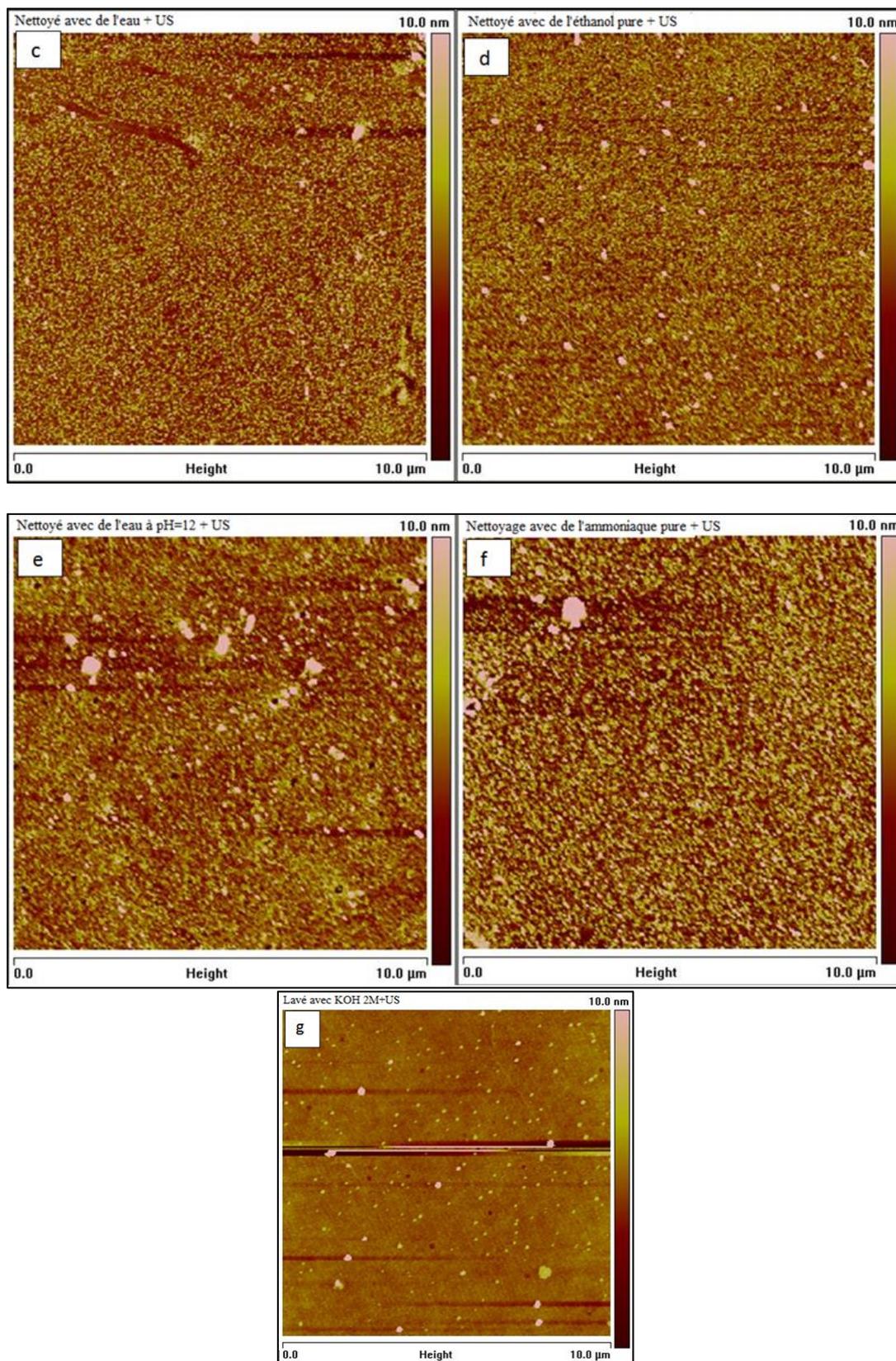


Figure 8-34 : Image AFM de substrats de verre (a), substrats déposés par des NP (b), nettoyé avec de l'eau (c), de l'éthanol pure (d), de l'eau à pH ~12 (e), de l'ammoniac pure (f) et du KOH à 2M (g).

Nous avons rapidement pu constater que pour le même temps de nettoyage (~20min.), la solution ayant pu donner des résultats les plus satisfaisants se trouve être le KOH à une concentration de 2M. La silice étant soluble en milieu basique, a priori à pH 10, on aurait dû avoir une dissolution de celle-ci, mais qui a pu être dissout plutôt avec une solution beaucoup plus basique encore (le KOH à C=2M). Nous pouvons alors considérer que les ARC ne semblent pas sensibles à des attaques chimiques, du moins à court terme et par des solvants basiques.

## 8.8. Tableaux de spectres utilisés dans la thèse

Les spectres présentés dans toute la thèse ont également les valeurs selon les bandes de longueur d'onde que l'on a considérée regroupé dans cette section. Les légendes des tableaux indiquent de quelles figures, donc spectres, il est question.

Longueur d'onde (nm)	Référence PMMA (%)	NS sur PMMA (%)
1500-1400	93,8	95,2
1400-1300	92,7	94,4
1300-1200	92,6	94,6
1200-1100	92,6	94,9
1100-1000	92,6	95,3
1000-900	92,7	95,8
900-800	92,8	96,6
800-700	92,8	97,4
700-600	92,8	98,4
600-500	92,7	99,6
500-400	92,3	100,1
400-350	91,4	99,1

Tableau 8-4 : Valeurs de la Figure 2-6

Longueur d'onde (nm)	Angle (°)	Référence PMMA (%)	NS sur PMMA (%)
400-800	43,6	92,6	98,7
	22,6	92,5	98,8
	15,2	92,4	98,8
	11,4	92,4	98,8
	9,2	92,5	98,9
	7,6	92,4	98,7
	2,6	91,7	98,7

Tableau 8-5 : Valeurs de la Figure 2-7

Longueur d'onde (nm)	Référence (%)	ARC1 (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)	ARC7 (%)
1500-1400	92,2	92,3	92,7	93,6	94,5	95,4	99,6
1400-1300	91,2	91,3	91,8	92,7	93,8	94,8	98,9
1300-1200	91,1	91,3	91,9	92,9	94,1	95,2	98,9
1200-1100	91,1	91,3	91,9	93,2	94,5	95,7	98,9
1100-1000	91,1	91,4	92,2	93,6	95,1	96,4	98,4
1000-900	91,2	91,6	92,6	94,2	95,8	97,2	97,5
900-800	91,3	91,9	93,1	94,9	96,6	98,1	95,9
800-700	91,6	92,6	93,7	96,1	97,4	98,9	93,9
700-600	91,6	92,9	94,5	97,2	98,3	99,3	92,3
600-500	91,6	93,3	95,5	98,4	98,7	98,6	92,8
500-400	91,2	93,7	96,8	99,2	97,4	95,7	96,7
400-350	88,7	92,3	95,9	96,6	92,6	90,5	94,6

Tableau 8-6 : Valeurs de la Figure 3-5

Longueur d'onde (nm)	Angle d'incidence (°)	Reference (%)	ARC1 (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)	ARC7 (%)
500-600	43,6	92,9	92,9	94,9	98,1	99,1	97,7	92,6
	22,6	92,5	92,6	94,8	97,7	99,3	97,4	92,7
	15,2	92,4	92,4	94,8	97,9	99,1	98,1	92,7
	11,4	92,5	92,6	94,8	97,9	99,1	98,1	92,5
	9,2	92,6	92,8	95,1	98,1	99,2	98,0	92,6
	7,6	92,3	92,6	94,8	97,9	99,1	97,9	92,6
	2,6	92,2	92,6	94,9	97,7	99,0	97,7	92,5

Tableau 8-7 : Valeurs de la Figure 8-28

Longueur d'onde (nm)	Angle incidence (°)	Référence (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)	ARC7 (%)
500-600	0	91,4	92,5	95,5	96,5	95,0	89,3
	10	90,9	92,6	95,7	96,4	94,9	89,7
	20	90,9	92,3	95,3	96,2	95,6	90,0

Tableau 8-8 : Valeurs de la Figure 8-29

Longueur d'onde (nm)	Référence PMMA (%)	ARC1 (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)
1500-1400	82,1	82,3	82,9	83,9	85,4	85,7
1400-1300	81,2	81,3	82,0	83,1	84,8	85,0
1300-1200	90,2	90,5	91,4	92,7	94,7	95,0
1200-1100	84,1	84,4	85,3	86,7	88,7	89,0
1100-1000	91,6	91,9	93,2	94,9	97,0	97,5
1000-900	91,7	92,2	93,6	95,6	97,6	98,1
900-800	91,9	92,6	94,3	96,5	98,1	98,6
800-700	92,3	93,1	95,3	97,7	98,9	98,9
700-600	92,3	93,4	96,0	98,6	98,4	98,2
600-500	92,1	93,7	96,9	99,2	96,9	96,2
500-400	91,8	94,1	98,0	98,7	94,4	93,2
400-350	30,3	31,3	32,6	32,2	30,7	30,5

Tableau 8-9 : Valeurs de la Figure 5-1

Longueur d'onde (nm)	Angle (°)	Référence PMMA (%)	ARC1 (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)
500-600	43,6	93,5	95,3	97,6	99,6	97,5	97,6
	22,6	93,0	94,8	97,6	99,5	97,5	97,5
	15,2	92,8	94,4	97,1	99,0	97,1	96,9
	11,4	92,9	94,9	97,2	99,2	96,9	97,0
	9,2	92,9	94,7	97,4	99,2	96,9	96,9
	7,6	92,8	94,7	97,4	99,2	96,8	96,9
	2,6	92,9	94,8	97,3	98,9	95,9	96,5

Tableau 8-10 : Valeurs de la Figure 5-3

Longueur d'onde (nm)	Angle d'incidence (°)	Référence PMMA (%)	ARC1 (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)	ARC5 (%)
500-600	0	92,4	93,9	96,9	98,3	95,8	96,1
	10	92,3	93,8	96,6	98,2	96,2	95,8
	20	92,1	93,7	96,4	98,4	96,3	96,3

Tableau 8-11 : Valeurs des Figure 5-4

	Référence (%)	T à v5 (%)	T à v10 (%)	T à v17 (%)	T à v35 (%)
<b>400-500</b>	79,2	79,5	84,2	79,2	73,6
<b>500-600</b>	82,4	82,5	86,4	81,1	78,4
<b>600-700</b>	83,2	83,4	86,2	81,5	80,3
<b>700-800</b>	83,8	84,2	85,9	82,1	81,8

Tableau 8-12 : Valeurs de la Figure 5-7

	Référence (%)	T à v5-dents (%)	T à v10-dents (%)	T à v17-dents (%)	T à v35-dents (%)
<b>400-500</b>	79,2	77,7	81,9	81,5	80,6
<b>500-600</b>	82,4	80,9	83,9	83,9	83,5
<b>600-700</b>	83,2	81,6	83,9	84,0	84,3
<b>700-800</b>	83,8	81,9	83,8	84,4	85,1

Tableau 8-13 : Valeurs de la Figure 5-8

	Référence (%)	T à 2V (%)	T à 4V (%)	T à 5V (%)	T à 6V (%)	T à 8V (%)
<b>400-500</b>	81,5	92,9	89,3	88,5	89,1	80,0
<b>500-600</b>	83,2	94,4	91,6	91,5	91,6	81,2
<b>600-700</b>	83,1	94,0	91,8	92,3	92,4	80,4
<b>700-800</b>	83,0	93,4	91,9	92,5	92,8	80,3

Tableau 8-14 : Valeurs de la Figure 5-11

	Référence (%)	T à 2V-ARC dents (%)	T à 4V-ARC dents (%)	T à 5V-ARC dents (%)	T à 6V-ARC dents (%)	T à 8V-ARC dents (%)
<b>400-500</b>	81,5	88,9	88,1	85,4	88,7	78,0
<b>500-600</b>	83,2	90,6	89,6	87,2	90,2	79,6
<b>600-700</b>	83,1	90,4	89,4	87,3	90,1	79,4
<b>700-800</b>	83,0	90,3	89,2	87,3	90,0	79,5

Tableau 8-15 : Valeurs de la Figure 5-12

Longueur d'onde (nm)	Référence Tige (%)	ARC2 (%)	ARC3 (%)	ARC4 (%)
400-500	89,7	91,4	91,3	91,8
500-600	90,8	92,3	92,3	93,1
600-700	90,5	91,9	91,9	92,9
700-800	90,7	92,1	92,0	93,1

Tableau 8-16 : Valeurs de la Figure 5-14

Longueur d'onde (nm)	Reference (%)	C0 (%)	C1 (%)	C7 (%)	C11 (%)	C14 (%)	C17 (%)	C20 (%)	C23 (%)	C26 (%)	C29 (%)
<b>400-500</b>	90,9	93,9	94,1	95,1	94,4	93,8	91,0	91,7	92,7	92,1	91,5
<b>500-600</b>	91,6	97,3	97,3	97,1	96,9	96,1	93,6	94,2	94,8	94,6	93,9
<b>600-700</b>	91,1	97,3	97,3	96,7	96,7	95,9	93,6	94,1	94,4	94,3	93,7
<b>700-800</b>	91,1	97,0	96,9	96,2	96,1	95,4	93,2	93,5	93,8	93,8	93,1

Tableau 8-17 : Valeurs de la Figure 6-1

Longueur d'onde (nm)	Reference (%)	C0 (%)	C1 (%)	C7 (%)	C11 (%)	C14 (%)	C17 (%)	C20 (%)	C23 (%)	C26 (%)	C29 (%)
400-500	90,9	90,4	91,3	91,1	91,4	91,3	88,8	89,6	90,4	87,4	88,2
500-600	91,6	95,1	96,0	95,5	95,5	95,3	92,8	93,6	94,1	91,6	92,0
600-700	91,1	96,7	97,5	97,1	96,9	96,4	94,2	94,9	95,2	93,1	93,3
700-800	91,1	97,3	98,0	97,7	97,2	96,7	94,9	95,4	95,5	93,8	93,6

Tableau 8-18 : Valeurs de la Figure 6-2

Longueur d'onde (nm)	Reference (%)	C0 (%)	C1 (%)	C4 (%)	C7 (%)	C10 (%)	C13 (%)	C16 (%)	C20 (%)	C24 (%)	C30 (%)
400-500	91,1	92,4	92,3	91,9	92,6	90,6	91,1	91,4	92,0	92,4	91,3
500-600	92,0	95,8	95,9	95,6	96,0	93,6	94,2	94,7	95,5	95,7	94,3
600-700	91,7	97,6	97,6	97,4	98,0	95,1	95,9	96,4	97,1	97,3	96,0
700-800	91,5	98,4	98,4	98,1	98,9	95,7	96,9	97,0	97,7	98,0	96,9

Tableau 8-19 : Valeurs de la Figure 6-5

Longueur d'onde (nm)	Reference (%)	C0 (%)	C1 (%)	C4 (%)	C7 (%)	C10 (%)	C13 (%)	C16 (%)	C20 (%)	C24 (%)	C30 (%)
400-500	91,1	91,9	91,9	91,1	91,3	91,4	91,9	91,6	89,9	90,4	91,0
500-600	92,0	95,1	94,3	92,8	93,1	93,1	93,0	92,5	90,9	93,4	91,8
600-700	91,7	97,2	96,5	95,1	95,4	95,2	94,8	94,3	92,7	95,5	93,3
700-800	91,5	98,5	98,0	96,9	97,2	96,9	96,4	95,9	94,3	96,5	94,9

Tableau 8-20 : Valeurs de la Figure 6-6

Longueur d'onde (nm)	Reference (%)	0h exp. (%)	1h exp. (%)	21h exp. (%)	45h exp. (%)	117h exp. (%)
400-500	91,1	94,9	94,9	96,9	93,6	93,6
500-600	91,9	98,1	98,2	98,9	97,4	97,4
600-700	91,4	98,4	98,7	99,1	98,1	98,3
700-800	91,1	97,9	98,3	99,0	97,9	98,3

Tableau 8-21 : Valeurs de la Figure 6-9

## Référence

- [1] [https://www.hessen-nanotech.de/mm/NanoEnergy\\_web.pdf](https://www.hessen-nanotech.de/mm/NanoEnergy_web.pdf), 2013.
- [2] F. Dimroth, Matthias Grave, Paul Beutel, Ulrich Fiedeler, Christian Karcher, Thomas N.D. Tibbits, Eduard Oliva, Gerald Siefert, Michael Schachtner, Alexander Wekkeli, Andreas W. Bett, Ainer Krause, Matteo Piccin, Nicolas Blanc, Charlotte Drazek, Eric Guiot, Bruno Ghyselen, Thierry Salvétat, Aurélie Tausin, Thomas Signamarcheix, Anja Dobrich, Thomas Hannappel et Klaus Schwarzburg, «Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency,» *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, pp. 277-282, 2014.
- [3] A. Yavrian, S. Tremblay, M. Levesque and R. Gilbert, "How to increase the efficiency of a high concentrating PV (HCPV) by increasing the acceptance angle to  $\pm 3.2^\circ$ ," *9TH International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems: CPV-9, AIP Conference proceedings*, vol. 1556, pp. 197-200, 2013.
- [4] ASTM. [En ligne]. Available: <http://tankpaint.com/wp-content/uploads/D3363-Pencil-Hardness.pdf>.
- [5] Paul F. Robusto et Sunny Rai, «CPV Standards: Update of the current testing standards and future developments,» 2014. [En ligne]. Available: [http://proceedings.ases.org/wp-content/uploads/2014/02/SOLAR2013\\_0132\\_final-paper.pdf](http://proceedings.ases.org/wp-content/uploads/2014/02/SOLAR2013_0132_final-paper.pdf). [Accès le 17 Decembre 2015].
- [6] M. Faustini, Lionel Nicole, Cédric Boissière, Plinio Innocenzi, Clément Sanchez and David Grosso, "Hydrophobic, Antireflective, Self-cleaning, and Antifogging Sol-Gel Coatings: An example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 4406-4413, 2010.
- [7] M.-L. Kuo, David J. Poxon, Yong Sung Kim, Frank W. Mont, Jong Kyu Kim, E. Fred Schubert and Shawn-Yu Lin, "Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization," *Optics Letter*, vol. 33, no. 21, pp. 2527-2529, 2008.
- [8] Y.-F. Huang, Surojit Chattopadhyay, Yi-Jun Jen, Cheng-Yu Peng, Tze-Aa Liu, Yu-Kuei Hsu, Ci-Ling Pan, Hung-Chun Lo, Chih-Hsun Hsu, Yuan-Huei Chang, Chih-Shan Lee, Kuei-Hsien Chen and Li-Chyong Chen, "Improved broadband and quasiomnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, 2007.
- [9] W. Stöber et Arthur Fink, «Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron

- Size Range,» *Journal of the Colloid and Interface Science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [10] B.E.Yoldas, «Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces,» *Applied Optics*, vol. 19, n° 19, pp. 1425-1429, 1980.
- [11] L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, L.C.Klein, Ed., Noyes Publications, 1988, pp. 80-109.
- [12] K. O. Yu, Christin M. Grabinski, Amanda M. Schrand, Richard C. Murdock, Wei Wang, Baohua Gu, John J. Schlager and Saber M. Hussain, "Toxicity of amorphous silica nanoparticles in mouse keratinocytes," *J.Nanopart.Res*, vol. 11, pp. 15-24, 2009.
- [13] R.A.Messenger et Jerry Ventre, *Photovoltaic Systems Engineering*, CRC Press Taylor&Francis Group, 2010.
- [14] A.Labouret et M.Villoz, *Solar Photovoltaic Energy*, IET Renewable Energy, 2010.
- [15] S. J.Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Elsevier Inc., 2010.
- [16] A.J.Nozik, G.Conibeer et M.C.Beard, *Advanced Concepts in Photovoltaics*, RSC Energy and Environment Series, 2014.
- [17] S. R.Wenham, Martin A.Green, Muriel E.Watt, Richard Corkish and Alistair Sproul, *Applied Photovoltaics*, London ; New York : Earthscan, 2012.
- [18] M.A.Green, «Photovoltaic Principle,» *Physica E*, vol. 14, 2012.
- [19] E. Vahanian, A. Yavrian, T. Galstian et Raymond Gilbert, «12% power boost of 940 suns HCPV module by incorporating anti-reflection coated secondary optical element,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 050006, p. 1766, 2016.
- [20] *National Renewable Energy Laboratory*, 2015.
- [21] W.Shockley et H.J.Queisser, «Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,» *J.Appl.Phys.*, vol. 32, n° 13, p. 510, 1961.
- [22] P.Pérez-Higueras and E.F.Fernandez, *High Concentrator Photovoltaics-Fundamentals, Engineering and Power Plants*, Springer, 2015.
- [23] M. Victoria, C. Dominguez, I. Anton and G. Sala, "Comparative analysis of different secondary optical elements for aspheric primary lenses," *Opt. Express*, vol. 17, no. 8, 2011.
- [24] R. Koschel, *Illumination Engineering, Design with Non Imaging Optics*, IEEE Press, John Wiley & Sons Inc., Publication , 2013.

- [25] C.A.Bennett, Principles of Physical Optics, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [26] R.A.Serway, Optique et Physique Moderne, Les Editions de la Chenelière, 1990.
- [27] I.R.Kenyon, The light fantastic-A modern introduction to classical and quantum optics, Second edition éd., Oxford University Press, 2011.
- [28] H.A.Macleaod, Thin Film Optical Filters, Taylor & Francis Book, 2010.
- [29] R. R.Willey, Practical Design and Production of Optical Thin Films, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [30] Philip.W.Baumeister, Optical Coating Technology, SPIE Press, 2004.
- [31] C.G.Bernhard and W.H.Miller, "A corneal nipple pattern in insect compound eyes," *Acta.physiol.scand.*, vol. 56, pp. 385-386, 1962.
- [32] S.J.Wilson and M.C.Hutley, "The optical properties of 'moth eye' antireflection surfaces," *Optica Acta*, vol. 29, no. 7, pp. 993-1009, 1982.
- [33] H.E.Hinton and D.F.Gibbs, "An electron microscope study of the diffraction gratings of some carabid beetles," *J.Insect Physiol.*, vol. 15, pp. 959-962, 1969.
- [34] A.Gombert, W.Glaubitt, K.Rose, J.Dreibholz, B.Bläsi, A.Heinzel, D.Sporn, W.Döll and V.Wittwer, "Subwavelength-structured antireflective surfaces on glass," *Elsevier Thin Solid Films*, vol. 351, pp. 73-78, 1999.
- [35] J.Cai and L.Qi, "Recent advances in antireflective surfaces based on nanostructure arrays," *Mater.Horiz.*, vol. 2, pp. 37-53, 2015.
- [36] D.Poitras and J.A.Dobrowoski, "Toward perfect antireflection coatings. 2.Theory," *Applied Optics*, vol. 43, no. 6, pp. 1286-1295, 2004.
- [37] B.E.Yoldas et D.P.Partlow, «Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses,» *Applied Optics*, vol. 23, n° 19, pp. 1418-1424, 1984.
- [38] D. Lee, Michael F.Rubner and Robert E.Cohen, "All-Nanoparticle Thin Film Coatings," *Nano Letters*, vol. 6, no. 10, pp. 2305-2312, 2006.
- [39] R.K.Iller, «Multilayers of Colloidal Particles,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 21, pp. 569-594, 1966.
- [40] F.Chi, L.Yan, H.Lv and B.Jiang, "Novel phatways for the preparation of filica antireflective films: Improvement in mechanical property," *Materials Letters-Elsevier*, no. 65, pp. 1095-1097, 2011.

- [41] Yi Du, Lunet E.Luna, Wui Siew Tan, Michael F.Rubner and Robert E.Cohen, "Hollow Silica Nanoparticles in UV-Visible Antireflection Coatings for Poly(methyl methacrylate) Substrates," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, 2010.
- [42] S.Walheim, E.Schäffer, J.Mlynek and U.Steiner, "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings," *Science*, vol. 283, 1999.
- [43] D.A.G.Bruggemann, «Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen,» *Annalen des Physik*, vol. 5, n° %124, p. 638, 1935.
- [44] M. Lahmani, Philippe Houdy and Patrick Boisseau, *Les Nanosciences (Tome 3): Nanobiotechnologies et nanobiologie*, Humensis, 2015.
- [45] J.R.Creighton and P.Ho, *Introduction to Chemical Vapor*, ASM International, 2001.
- [46] D.C.O'Shea, T.J.Suleski, A.D.Kathman et D.W.Prather, *Diffractive Optics Design, Fabrication and Test*, Bellingham, Washington, USA: SPIE Press, 2004.
- [47] U.Schulz, «Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers,» *Applied Optics*, vol. 45, n° %17, pp. 1608-1618, 2006.
- [48] V.M.Donnely and A.Kornblit, "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow," *J.Vac.Sci.Technol.A*, vol. 31, no. 5, pp. 050825-1-050825-48, 2013.
- [49] M.Hosokawa, K.Nogi, M.Naito and T.Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, 2007, pp. 250-255.
- [50] R.K.Iller, *The Chemistry of Silica- Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- [51] H.E.Bergna and W.O.Roberts, *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis Group, 2006.
- [52] P.Jutzi and U.Schubert, *Silicon Chemistry- From the Atom to Extended Systems*, Wiley-VCH, 2003.
- [53] V.Kumar, *Nanosilicon*, Elsevier, 2008.
- [54] Yi Du, Lunet E.Luna, Wui Siew Tan, Michael F.Rubner and Robert E.Cohen, "Hollow Silica Nanoparticles in UV-Visible Antireflection Coatings for Poly(methyl methacrylate) Substrates," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, 2010.
- [55] L.C.Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality*

- Shapes, L.C.Klein, Ed., Noyes Publications, 1988, pp. 80-109.
- [56] A.Liberman, N.Mendez, W.T.Trogler et A.C.Kummel, «Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine,» *Surf.Sci.Rep.*, vol. 69, n° %12-3, pp. 132-158, 2014.
- [57] H.C.Barishila and N.Gupta, "Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with leaf-like micro-protrusions through Ar + O<sub>2</sub> plasma etching process," *Elsevier*, vol. 99, pp. 42-48, 2013.
- [58] Y.Sun and T.Bell, "Plasma surface engineering of low alloy steel," *Materials Science and Engineering*, vol. A140, pp. 419-434, 1991.
- [59] N.Marchack and J.P.Chang, "Perspectives in nanoscale plasma etching: what are the ultimate limits?," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, p. 11, 2011.
- [60] J.W.Coburn and H.F.Winters, "Plasma etching - A discussion of mechanisms," *Journal of Vacuum Science and Technologies* , vol. 16, p. 391, 1979.
- [61] V.M.Donnelly and A.Kornbilt, "Plasma etching: Yesterday, today and tomorrow," *American Vacuum Society*, vol. A 31(5), 2013.
- [62] U.Schulz et P.Munzert, «Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures,» *Optics Express*, vol. 15, n° %120, 2007.
- [63] <http://www.iof.fraunhofer.de/content/dam/iof/en/documents/pb/Antireflection%20of%20Polymer%20Optics.pdf>, 2016.
- [64] <http://www.iof.fraunhofer.de/content/dam/iof/en/documents/pb/ar-plas-antireflection-e.pdf>, 2016.
- [65] *World Energy Resources: Solar*, 2013.
- [66] M.Yamaguchi, T.Takamoto, K.Araki and N.Ekins-Daukes, "Multi-Junction III-V solar cells: current status and future potential," *Solar Energy*, vol. 79, pp. 78-85, 2005.
- [67] D. C. Miller and S. R.Kurtz, "Durability of Fresnel lenses: A review specific to the concentrating photovoltaic application," *Solar Energy Materials and Solad Cells*, no. 95, pp. 2037-2068, 2011.
- [68] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, "Solar cell efficiency tables (version 36)," *Prog.Photovolt:Res.Appl.*, vol. 18, pp. 346-352, 2010.
- [69] R.R.King, D.C.Law, K.M.Edmondson, C.M.Fetzer, G.S.Kinsey, H.Yoon, R.A.Sherif and N.H.Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells," *Applied*

- Physics Letters*, no. 90, pp. 183516-, 2007.
- [70] P. Perez-Higueras and E. P.Fernandez, High Concentrator Photovoltaics Fundamentals, Engineering and Power Plants, Springer, Ed., 2015, pp. 9-37.
- [71] C. Seshan, "Cell Efficiency Dependence on Solar Incidence Angle," *IEEE*, 2010.
- [72] A. Luque and G. L. Araujo, Solar Cells and Optics for Photovoltaic Concentration, The Adam Higler series on Optics and Optoelectronics, 1989.
- [73] A.Yavrian, S.Tremblay, M.Levesque and R.Gilbert, "How to increase the efficiency of a high concentrating PV (HCPV) by increasing the acceptance angle to  $\pm 3.2^\circ$ ," *9TH International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems: CPV-9, AIP Conference proceedings*, vol. 1556, pp. 197-200, 2013.
- [74] A. Luque, "Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?," *Jour.Appl.Phys.*, vol. 110, no. 031001, 2011.
- [75] H. Macleod, Thin Film Optical Filters, Taylor & Francis Book, 2010.
- [76] R. R. Willey, Practical Design and Production of Optical Thin Films, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [77] S.V.Es'kin, I.D.Kosobudskii and A.B.Zhimalov, "Antireflecting Coatings for Glass Based on Monolayers of Amorphous Silica Nanoparticles," *Pleiades Publishing-Glass Physics and Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 409-413, 2013.
- [78] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R. E.Cohen and M. F.Rubner, "Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles," *Langmuir*, no. 23, pp. 7293-7298, 2007.
- [79] J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardner, A. A.R.Watt and G. Wakefield, "High-Performance, Single-Layer Antireflective Optical Coatings Comprising Mesoporous Silica Nanoparticles," *ACS-Applied Materials & Interfaces*, no. 4, pp. 854-859, 2012.
- [80] R.K.Iller, The Chemistry of Silica-Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley and Sons, Inc., 1979.
- [81] X. Meng, Y. Wang, H. Wang, J. Zhong and R. Chen, "Preparation of hydrophobic an abrasion-resistance silica antireflective coatings by using a cationic surfactant to regulate surface morphologies," *Solar Energy*, vol. 101, pp. 283-290, 2014.
- [82] K. C. Krogman, T. Druffel and M. K.Sunkara, "Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles," *Institute of Physics Publishing*, vol. Nanotechnology, no. 16, pp. S338-S343,

- 2005.
- [83] Y.Wang, L.Chen, H.Yang, Q.Guo, W.Zhou and M.Tao, "Spherical antireflection coatings by large-area convective assembly of monolayer silica microspheres," *Solar Energy Materials & Solar Cells-Elsevier*, no. 93, pp. 85-91, 2009.
- [84] X. Du and J. He, "Facile Fabrication of Hollow Mesoporous Silica Nanospheres for Superhydrophilic and Visible/Near-IR Antireflection Coatings," *Chem.Eur.J.*, no. 17, pp. 8165-8174, 2011.
- [85] F. Chi, L. Yan, H. Lv and B. Jiang, "Novel pathways for the preparation of silica antireflective films: Improvement in mechanical property," *Materials Letters-Elsevier*, no. 65, pp. 1095-1097, 2011.
- [86] S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek and U. Steiner, "Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings," *Science*, vol. 283, 1999.
- [87] R.Gilbert, A.Yavrian, M.Levesque and S.Tremblay, "Adiabatic secondary optics for solar concentrators used in concentrated photovoltaic systems". Patent EP2984751 A1, 2015.
- [88] M. J. Minot, "Single-layer, gradient refractive index antireflection films effective from 0.35 to 2.5 $\mu$ ," *J.Opt.Soc.Am.*, vol. 66, no. 6, 1976.
- [89] C. A. Bennett, *Principles of Physical Optics*, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [90] M. A. Green, «Photovoltaic Principle,» *Physica E*, vol. 14, 2012.
- [91] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D.Cody and B. G.Brooks, "Limiting efficiency of silicone solar cells," *IEEE Trans.Electron Devices*, Vols. ED-31, no. 711-716, 1984.
- [92] A. J. Nozik, G. Conibeer et M. C.Beard, *Advanced Concepts in Photovoltaics*, RSC Energy and Environment Series, 2014.
- [93] W. B. Shockley et H.-J. Queisser, «Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,» *J.Appl.Phys.*, vol. 32, n° 13, p. 510, 1961.
- [94] R. A. Messenger and J. Ventre, *Photovoltaic Systems Engineering*, CRC Press Taylor&Francis Group, 2010.
- [95] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, Geoffrey Kinsey, Richard King, Peter Hebert , Hojun Yoon and Nasser Karam, "III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics," *RSC - Energy Environ.Sci.*, vol. 2, pp. 174-192, 2009.

- [96] E.J.Tremblay, D.Loterie and C.moser, "Thermal phase change actuator for self-tracking solar concentration," *Optics Express*, vol. 20, no. S6, p. 174632, 2012.
- [97] R.R.King, D.C.Law, K.M.Edmondson, C.M.Fetzer, G.S.Kinsey, H.Yoon, R.A.Sherif and N.H.Karam, "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells," *Applied Physics Letters*, no. 90, pp. 183516-, 2007.
- [98] R.W.Miles, K.M.Hynes and I.Forbes, "Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues," *Elsevier-Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, no. 51, pp. 1-42, 2005.
- [99] L.L.Kazmerski, "Photovoltaics: A Review of Cell and Module Technologies," *Elsevier-Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 1, no. 1/2, pp. 71-170, 1997.
- [100] M.Yamaguchi and C.Amano, "Efficiency calculations of thin-film GaAs solar cells on Si substrates," *Journal of Applied Physics*, no. 58, p. 3601, 1985.
- [101] Ch.Seshan, "Cell Efficiency Dependence on Solar Incidence Angle," *IEEE*, 2010.
- [102] A.Luque, *Solar Cells and Optics for Photovoltaic Concentration*, The Adam Higler series on Optics and Optoelectronics, 1989.
- [103] P.Perez-Higueras, P.Fernandez and F.Eduardo, *High Concentrator Photovoltaics Fundamentals, Engineering and Power Plants*, Springer, Ed., 2015, pp. 9-37.
- [104] K.Shanks, S.Senthilarasu and T.K.Mallick, *High Concentrator Photovoltaics-Fundamentals, Engineering and Power Plants*, P.Pérez-Higueras and E.F.Fernandez, Eds., Cornwall: Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 85-147.
- [105] R.Gilbert, A.Yavrian, M.Levesque et S.Trembley, «Adiabatic secondary optics for solar concentrators used in concentrated photovoltaic systems.». Brevet EP2984751 A1, 2015.
- [106] M. C.Y.Huang, Andrew Y.C.Teng, Chin-Wei Hsu, Richard Lee, Teng-Chun Wu et Jackie Jiang, «CPV Module Qualification and IEC 62108 Experiences at ARima EcoEnergy,» *IEEE*, pp. 002326-002328, 2009.
- [107] C-H.Chen, Sh.Li, A.S.T.Chiang, A.T.Wu et Y.S.Su, «Scratch-resistance zeolite anti-reflective coating on glass for solar applications,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 1694-1700, 2011.
- [108] E. Vahanian, Artashes Yavrian, Raymond Gilbert et Tigran Galstian, «Enhancement of the electrical response in high concentrating photovoltaic systems by antireflective coatings based

- on silica nanoparticles,» *Solar Energy, Elsevier*, vol. 137, pp. 273-280, 2016.
- [109] <http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>, 2014.
- [110] T.Kim, P.Chung, I.I.Slowing, M.Tsunoda, E.S.Yeung and V.S.Y.Lin, "Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells," *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3824-3727, 2008.
- [111] L.P.Hayoun et A.Arrigoni, *Les installations Photovoltaïques*, Eyrolles, 2011.
- [112] S.Chatopadhyay, Y.F.Huang, Y.J.Jen, A.Ganguly, K.H.Chen et L.C.Chen, «Anti-reflecting and photonic nanostructures,» *Materials Science and Engineering*, vol. 69, pp. 1-35, 2010.
- [113] M. J.Minot, "Single-layer, gradient refractive index antireflection films effective from 0.35 to 2.5 $\mu$ ," *J.Opt.Soc.Am.*, vol. 66, no. 6, 1976.
- [114] R.Herrero, M.Victoria, C.Dominguez, S.Askis, I.Anton and G.Sala, "Understanding causes and effects of non-uniform light distributions on multi-junction solar cells: procedures for estimating efficiency losses," *International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems (CPV-11), AIP Conference Proceedings 1679*, 2015.
- [115] H.Baig, K.Heasman and T.K.Mallick, "Non-uniform illumination in concentrating solar cells," *Ren. and Sust. Ener. Rev.*, no. 16, pp. 5890-5907, 2012.
- [116] D.C.Miller and S.R.Kurtz, "Durability of Fresnel lenses: A review specific to the concentrating photovoltaic application," *Solar Energy Materials and Solad Cells* , no. 95, pp. 2037-2068, 2011.
- [117] T.Tiedje, E.Yablonovitch, G.D.Cody and B.G.Brooks, "Limiting efficiency of silicone solar cells," *IEEE Trans.Electron Devices*, Vols. ED-31, no. 711-716, 1984.
- [118] H.Cotal, Ch.Fetzer and J.Boisvert, "III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics," *RSC - Energy Environ.Sci.*, vol. 2, pp. 174-192, 2009.
- [119] I.A.Rahman et P.Padavettan, «Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review,» *Hindawi Publishing Corporation-Journal of Nanomatierals*, p. 15, 2012.
- [120] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.