Optimisation de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné pour intégration sur photobioréacteurs

Agathe Brodu

▶ **To cite this version:**

Agathe Brodu. Optimisation de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné pour intégration sur photobioréacteurs. Matériaux. Université de Limoges, 2020. Français. NNT : 2020LIMO0051 . tel-03041565

HAL Id: tel-03041565
https://theses.hal.science/tel-03041565

Submitted on 5 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges
ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
IRCER – CEA Grenoble

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Agathe BRODU

Le 05 Novembre 2020

Optimisation de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné pour intégration sur photobioréacteurs

Thèse dirigée par Christelle DUBLANCHE – TIXIER
Co – encadrée par Cédric DUCROS

JURY :

Président du jury

M. Giovanni FINAZZI, Directeur de Recherche, CNRS – iRTSV, Grenoble

Rapporteurs

M. Laurent THOMAS, Professeur des Universités (PROMES), Perpignan

M. Stéphane CROS, Ingénieur docteur, HDR, CEA – LITEN – DTS, Grenoble

Examinateurs

M. Frédéric SCHUSTER, Directeur du Programme Transversal Matériaux et Procédés du CEA et Expert International, CEA Saclay

Mme. Christelle DUBLANCHE – TIXIER, Professeur des Universités (IRCER), Limoges

M. Cédric DUCROS, Ingénieur docteur, CEA – LITEN, Grenoble

Remerciements

- Et c'est une bonne situation ça [thésard] ?

- Mais vous savez, moi je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Moi, si je devais résumer ma vie aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. Des gens qui m'ont tendu[e] la main, peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seul chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée… Parce que quand on a le goût de la chose, quand on a le goût de la chose bien faite, le beau geste, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face je dirais, le miroir qui vous aide à avancer. Alors ça n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire, j'ai pu : et je dis merci à la vie, je lui dis merci, je chante la vie, je danse la vie… je ne suis qu'amour ! […]

Astérix et Obélix : Mission Cléopâtre, Panoramix et Otis

Ce passage (un peu raccourci) tiré de mon film préféré est finalement bien adapté pour cette section des remerciements car il reflète mes pensées. Ce sont en effet deux rencontres, avec ma directrice Christelle Dublanche–Tixier et mon encadrant Cédric Ducros, qui m'ont permis de m'épanouir au travers de cette thèse. C'est grâce à leur encadrement bienveillant, à leur soutien et à leur expérience que ces trois années se sont aussi bien passées.

Je souhaiterai remercier les chefs de laboratoires pour leur accueil : Emmanuel Ollier (LRME) et Jean-Yves Laurent (LCH). Le CEA de Grenoble m'a offert un environnement de qualité pour mener à bien ce projet de thèse et je l'en remercie.

Je remercie sincèrement tous les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie tout spécifiquement Laurent Thomas et Stéphane Cros d'avoir accepté de rapporter ce travail. Merci pour les remarques constructives ainsi que les discussions que nous avons partagées. Je remercie Giovanni Finazzi d'avoir accepté de présider ce jury et d'avoir envisagé une suite pour ce projet. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Frédéric Schuster pour avoir participé à ce jury et pour avoir suivi mon travail au cours de ces trois années.

Cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide précieuse de certaines personnes. Je voudrais remercier en premier Fabrice Emieux et Géraldine Lorin pour leur aide au quotidien et leur bienveillance quelles que soient les circonstances. Vous avez souvent été mes jokers dans des situations désespérées (pour moi). Je remercie Louis Grenet, Helga Szambolics, Frédéric Roux et Nicolas Dunoyer pour leur formation aux équipements, leur réactivité et les discussions intéressantes que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années. Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir : Claude Gaillard et l'équipe Trescal, Alexandre Pereira, Raphaël Ramos, Noëlla Lemaitre, Wilfried Favre, Van Son Nguyen et Anne Pouchot.

Cette thèse était pluridisciplinaire et je remercie donc sincèrement le laboratoire mixte CNRS/CEA de Physiologie Cellulaire et Végétale (DBSCI) de m'avoir ouvert ses portes pour que je puisse mener à bien mes expériences. Je remercie particulièrement Erika Guglielmino et Claire Seydoux pour leur partage de connaissances sur ce sujet totalement nouveau pour moi.

Sans une ambiance positive et joyeuse, je n'aurai jamais pu m'épanouir autant. Je remercie donc chaleureusement toutes les personnes que j'ai pu croiser à la salle café et qui ont participé au « calendrier gâteaux et viennoiseries » : Mickaël, Jamal, Thibault, Valentin, Javier, Bastien, Florent, Sandra, Hélène, Adélaïde, Adeline, Julien et Didier. Je souhaite également remercier tous les doctorants, stagiaires et post-doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments tout au long de ces trois années. Un merci plus spécifique à Marie Fischer, Suzon, Sophie, Tamara, Amélie, Erwan, Yoann et Marie Fontana qui ont rendu le quotidien joyeux, les pauses très longues et dont les conseils m'ont été très précieux. Je n'oublie pas de remercier chaleureusement les inventeurs du camembert fondu qui n'a pas son pareil pour me remonter le moral après une manip matinale ratée.

Je voudrais également adresser une pensée à François Louvet, professeur à l'ENSCI. Merci d'avoir filmé vos cours, j'ai pu propager la bonne parole des plans d'expériences plusieurs fois au cours de cette thèse.

Enfin, j'adresse mes derniers remerciements à mes parents Catherine et François, à mon frère Antoine et ma sœur Madeleine pour leur soutien indéfectible tout au long de mes (longues) années d'études. Je remercie aussi mes grands-parents Claude, Mimi et Gaton, véritables sources d'inspiration et de motivation. Un merci tout particulier à Aymeric pour absolument tout mais surtout pour m'écouter râler contre mon ordinateur qui rame et mes manips qui plantent. J'ai beaucoup de chance de tous vous avoir, vous avez indirectement participé à l'accomplissement de ce travail. Un dernier clin d'œil au petit têtard qui m'a accompagnée les trois derniers mois, promesse d'un futur bien rempli.

En conclusion je confirmerais donc que je dis bien « **merci à la vie** » pour cette expérience et que « **je ne suis qu'amour** » pour toutes les personnes qui l'ont rendue aussi positive et enrichissante.

Droits d’auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : *http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/*

Table des matières

Introduction

Chapitre 1. Le couplage photobioréacteur – photovoltaïque

1.1. Convertir le solaire en biomasse : les photobioréacteurs 4
1.1.1. Les microalgues 4
1.1.2. Conditions de croissance des microalgues 5
1.1.2.1. Influence de l'apport lumineux sur la croissance des microalgues 5
1.1.2.2. Influence de la température sur la croissance des microalgues 10
1.1.3. Croissance en photobioréacteur 10
1.1.4. Les limites de fonctionnement des photobioréacteurs actuels 13
1.1.4.1. Une gestion de la température obligatoire 13
1.1.4.2. Un rendement photosynthétique limité 15
1.1.4.3. Axes d'optimisation : technologies combinées 18
1.2. Convertir le solaire en électricité : le photovoltaïque 19
1.2.1. L'effet photovoltaïque 19
1.2.2. Différentes technologies photovoltaïques semi-transparentes 22
1.3. Le couplage photobioréacteur / photovoltaïque et positionnement de la thèse 31
1.3.1. Amélioration de la cellule photovoltaïque – Gestion de la lumière 32
1.3.2. Amélioration de l'intégration du PV – Utilisation de substrat souple 37
1.3.3. Amélioration de l'intégration du PV – Optimisation de la surface illuminée 38
1.4. Conclusion 38

Chapitre 2. Techniques d'élaboration et de caractérisation

2.1. Introduction 41
2.2. Élaboration des cellules photovoltaïques en silicium amorphe 41
2.2.1. Substrats et méthode de texturation par gravure ionique réactive 43
2.2.1.1. Substrat verre et texturation 43
2.2.1.2. Substrat polymère 44
2.2.2. Électrodes transparentes par pulvérisation cathodique magnétron 45
2.2.3. Absorbeur en silicium amorphe hydrogéné par dépôt chimique en phase vapeur 48
2.2.4. Empilement final de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné 51

2.3. Techniques de caractérisation des dispositifs PV 52
2.3.1. Caractérisations optiques 52
2.3.1.1. Épaisseur de couches et indices optiques : ellipsométrie 52
2.3.1.2. Pourcentage de transparence : spectrophotométrie 54
2.3.1.3. Autres caractérisations optiques 55
2.3.2. Caractérisations électriques 56
2.3.2.1. Rendement électrique : mesure courant-tension 56
2.3.2.2. Autres caractérisations électriques 58
2.4. Test de compatibilité microalgues et photovoltaïque 59
2.4.1. L'algue *Galdieria Sulphuraria* 59
2.4.2. Banc de test de compatibilité 60
2.4.3. Mesure du taux de croissance des microalgues (J0 – J7) 62
2.4.4. Estimation de l'état de stress des algues (J7) 62
2.4.5. Mesure de poids sec (J7) 64
2.4.6. Données de contrôle 64
2.5. Conclusion 64

Chapitre 3. Étude de faisabilité de cellules PV a-Si:H compatibles avec un PBR (substrat rigide)

3.1. Introduction 66
3.2. Optimisation de la transparence des cellules PV par simulation 67
3.2.1. Logiciels de modélisations numériques 67
3.2.1.1. Modélisation optique : Optilayer 67
3.2.1.2. Modélisation électrique : AFORS-HET 68
3.2.2. Simulations couplées des caractéristiques optiques et électriques 68
3.2.3. Optimisation de la transparence des cellules solaires 71
3.2.4. Conséquence de cette nouvelle transparence sur la croissance des microalgues 76
3.2.5. Validation de la technologie en silicium amorphe et positionnement par rapport aux technologies organiques 78
3.3. Amélioration du rendement grâce à un procédé de texturation 81
3.3.1. Optimisation du procédé de texturation 81
3.3.2. Réalisation de cellules solaires texturées 84
3.3.3. Caractérisation de cellules solaires texturées 88
3.4. Conclusion 91

Chapitre 4. Vers une adaptation sur substrat polymère

4.1. Introduction 94
4.2. Influence de la diminution de température 94
4.2.1. Influence de la température sur les propriétés optiques 95

4.2.2. Influence de la température sur les propriétés électriques 101
4.2.3. Pistes d'amélioration des propriétés électriques 109
4.3. Obtention de cellules PV fonctionnelles sur substrat souple 111
4.3.1. Choix du substrat et de la température de travail 112
4.3.2. Dépôt de cellules PV en silicium amorphe sur PEN 113
4.3.3. Perspectives d'amélioration 115
4.3.3.1. Utilisation d'une couche tampon 115
4.3.3.2. Changement d'électrode 116
4.3.3.3. Autres perspectives d'amélioration 118
4.4. Conclusion 120

Chapitre 5. Intégration de cellules solaires sur photobioréacteur

5.1. Introduction 123
5.2. Consommation énergétique des PBR 123
5.3. Étude de cas théorique : intégration double, PV / PBR / Bâtiment 126
5.3.1. Synthèse des cellules PV développées et application sur le système PV/PBR/Bâtiment 127
5.3.2. Perspectives d'amélioration du système PV / PBR / Bâtiment 129
5.4. Conclusion 130

Conclusion

Références bibliographiques

Annexes

Annexe A. La spectrométrie UV/VIS/NIR et infra-rouge à transformée de Fourier 157
Annexe B. La spectroscopie Raman 159
Annexe C. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 160
Annexe D. Rendement quantique externe (EQE – External Quantum Efficiency) 161
Annexe E. Mesure de conductivité 162
Annexe F. Mesure de résistance carré 164
Annexe G. Méthode du rayon de courbure 165
Annexe H. Fréquences d'absorption vibrationnelles observées lors de la mesure FTIR sur des films a-Si:H 166

Table des illustrations

Figure 1-1. Schéma des réactions de photosynthèse. 6

Figure 1-2. Répartition des bactéries autour de l'algue sous lumière a) directe et b) décomposée [31]. 7

Figure 1-3. Spectres d'absorption des éléments participant à la photosynthèse [32]. 8

Figure 1-4. Influence de la longueur d'onde d'illumination sur la croissance des microalgues [35]. 8

Figure 1-5. Respiration et photosynthèse en fonction de l'irradiance, inspiré de [36]. 9

Figure 1-6. Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température pour différentes souches [39]. 10

Figure 1-7. Schéma synthétique du fonctionnement d'un photobioréacteur. 11

Figure 1-8. Exemple de photobioréacteurs a) tubulaire [42], b) plan [43] et c) colonnaire [44]. 12

Figure 1-9. Exemple de refroidissement par évaporation passive avec a) un PBR tubulaire horizontal refroidi par immersion [52] et b) un PBR plan refroidi par un échangeur thermique interne [54]. 14

Figure 1-10. Évolution des températures au cours de 3 jours de mesures [58] pour a) une paroi optique en PMMA et b) une paroi optique verre + film réfléchissant le rayonnement infrarouge. Les températures internes, de la vitre éclairée, de la face arrière et ambiante sont respectivement en rouge, bleu, gris et vert. 14

Figure 1-11. Gestion thermique par thermochromie [60] : a) hystérésis d'un film VO_2 dopé W et b) exemple d'utilisation sous lampe infrarouge avec à gauche la température derrière un verre VO_2 et à droite derrière un verre flotté vierge. 15

Figure 1-12. PBR plat à guides d'onde planaires [75] : a) zoom sur une partie et b) un diagramme schématique du transfert de lumière dans le guide d'onde plan dopé avec des nanoparticules diffusant la lumière. 17

Figure 1-13. Schéma du modèle d'absorption et d'utilisation de la lumière par les algues [35] avec de a) grandes antennes et b) des antennes tronquées à des intensités lumineuses saturantes. 18

Figure 1-14. Spectres solaires AM0, AM1.5G et AM1.5D de la norme ASTMG-173-03 [94]. 20

Figure 1-15. Schéma de l'effet photovoltaïque. 20

Figure 1-16. Niveaux d'énergies au voisinage de la jonction PN [95]. 21

Figure 1-17. Exemples de technologies photovoltaïques intégrées aux bâtiments : a) daycare center à Marburg, Allemagne créé par Opus Architekten [102] et b) « current window » créée par le designer Marjan van Aubel [103]. 22

Figure 1-18. Comparaison des différents spectres de transmission à travers des cellules solaires semi-transparentes en pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ (rouge) [106], organique PTB7-Th:IDTBR (bleu pointillé) [107], organique P3HT:PCBM (bleu continu) [108], pigment photosensible D35 (vert) [109], silicium amorphe (rose) [110] et tellure de cadmium (noir) [111] par rapport à l'absorption des microalgues. 23

Figure 1-19. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire pérovskite. 24

Figure 1-20. Transmission des cellules PV dans un état transparent (rouge) et coloré (bleu) en fonction de la longueur d'onde [106]. L'insert montre des images optiques prises lors de la transition des

cellules PV d'un état transparent à coloré suite à une exposition lumineuse puis du retour à l'état transparent. 25

Figure 1-21. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire organique..... 26

Figure 1-22. Université de Calgary [126] : colorant rouge organique, cellules PV et film organique flexible. 27

Figure 1-23. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire à pigment photosensible. 27

Figure 1-24. Photo a) avant et b) arrière du couplage DSSC et photobioréacteur [109]. 28

Figure 1-25. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire en silicium amorphe..... 29

Figure 1-26. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire en tellure de cadmium. 30

Figure 1-27. Photobioréacteur photovoltaïque à vitrage isolant [144] : a) images du montage et b) extrait du schéma montrant les détails de construction du système. 31

Figure 1-28. Schéma simplifié de la propagation des rayons lumineux à l'interface entre l'air et le substrat verre. 33

Figure 1-29. Texturation de surface [155] : a) interaction entre la lumière incidente et une nano-structure sub-longueur d'onde et b) illustration schématique de la texturation comme un empilement de couches d'indices effectifs correspondant à a). 34

Figure 1-30. Images MEB d'une structure type a) « œil de mouche » [159] et b) nano-tiges [163]. ... 35

Figure 1-31. Exemples de surfaces diffusantes : a) électrodes IZO texturées [169] ; b) nanostructures sphériques [173] et c) nanostructures en pyramides [178]. 36

Figure 1-32. Schéma de principe de la « méthode de décollage épitaxial » où le transfert sur substrat souple est réalisé en utilisant une couche sacrificielle pour obtenir des couches minces sur des substrats flexibles [191]. 37

Figure 2-1. Empilement final d'une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné. 41

Figure 2-2. Logigramme retraçant les différentes étapes de la réalisation d'une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné. 42

Figure 2-3. Schéma de principe de la gravure sèche RIE. 43

Figure 2-4. Illustration schématique du procédé de gravure [197]. 44

Figure 2-5. Évolution de la transmission (points verts) et de la résistivité (points jaunes) en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO. 45

Figure 2-6. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron. 46

Figure 2-7. Masquage mécanique utilisé pour former des cellules PV de 4x4 mm. 47

Figure 2-8. Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. 49

Figure 2-9. Formation d'un film mince a-Si:H à partir d'un plasma de SiH_4 [208]. 50

Figure 2-10. Empilement final AZO/a-Si:H (PIN)/ AZO sur a) verre et b) PEN. 51

Figure 2-11. Schéma de principe de l'ellipsométrie [216]. Pour l'ellipsomètre spectroscopique Semilab SE 2100, le polariseur est en rotation. 52

Figure 2-12. Différentes configurations du spectrophotomètre pour la mesure de la a) transmission totale et b) diffuse et c) de la réflexion totale. 55

Figure 2-13. Circuit équivalent d'une cellule PIN a-Si:H [221]. 56

Figure 2-14. Mesure de courant-circuit J(V) : a) schéma du banc de mesure et b) caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque. 57

Figure 2-15. Image au microscope optique de cellules de *G. Sulphuraria* cultivées sous illumination continue en l'absence de glucose [224]. 60

Figure 2-16. Banc de test de culture de microalgues en multi-cultivateur sous illumination solaire pour déterminer l'impact de la présence du filtrage PV. 61

Figure 2-17. Courbe de croissance typique des microalgues en multi-cultivateur. La zone 1 représente la phase d'adaptation, la zone 2 la phase d'accélération, la zone 3 la phase exponentielle et la zone 4 la phase stationnaire. Le calcul du taux de croissance spécifique se fait lors de la phase de croissance (zone 3). 62

Figure 3-1. Composition d'une cellule solaire a-Si :H classique suivant les recommandations de [208]. 66

Figure 3-2. Comparaison de la transmission et du rendement PV de l'empilement « classique » avec le plus transparent de la bibliographie [110]. 67

Figure 3-3. Diagramme d'Ishikawa représentant les 5 facteurs (épaisseurs d'AZO avant et arrière et épaisseur de silicium amorphe p, i et n) à 4 modalités et les réponses (critère de semi-transparence et rendement de conversion photovoltaïque). 69

Figure 3-4. Fonctions de répartition a) du rendement et b) du critère de semi-transparence. 72

Figure 3-5. Récapitulatif des effets des facteurs sur le critère de semi-transparence et sur le rendement. 72

Figure 3-6. Composition d'une cellule solaire a-Si:H optimisée suivant le plan d'expériences 74

Figure 3-7. Comparaison de la transmission et de la réflexion d'un empilement simulé par OptiLayer et d'une cellule solaire réelle. 74

Figure 3-8. Comparaison de la transmission et du rendement PV d'une cellule solaire optimisée par simulation puis réalisée avec une cellule solaire à l'empilement classique. 75

Figure 3-9. Courbes de croissance de microalgues et taux de croissance spécifique (μ – cf. 2.4.3) avec une lumière non filtrée (référence en noir) ou une lumière filtrée par des cellules PV classiques (en rouge) et des cellules PV optimisées (en bleu). En insert, image du montage de croissance. 76

Figure 3-10. Comparaison de la transmission et du rendement PV d'une cellule solaire a-Si:H optimisée avec une cellule solaire organique dont l'absorbeur est en P3HT:PCBM. En insert, l'empilement de la cellule photovoltaïque organique développée à l'INES. 78

Figure 3-11. Courbes de croissance de microalgues et taux de croissance spécifique (μ) dont la lumière n'est pas filtrée (référence en noir) et dont la lumière est filtrée par des cellules PV a-Si:H (en bleu) et des cellules organiques P3HT:PCBM (en orange). En insert, image du montage de croissance. 79

Figure 3-12. Représentation du domaine expérimental. Les expériences à mener, représentées par des points rouges, sont équiréparties dans le domaine expérimental. 82

Figure 3-13. Images MEB d'un verre texturé a) 1, b) 2 et c) 3 au même grossissement. 83

Figure 3-14. Transmission a) totale, b) diffuse et c) réflexion totale d'un substrat en verre texturé. Les valeurs du critère de semi-transparence et de diffusion sont également reportées. 83

Figure 3-15. Configuration des cellules solaires avec a) un verre référence, b) un verre antireflet et c) un verre diffuseur. T1US et T2US signifient respectivement que la texturation de taille 1 et 2 est appliquée sur la face supérieure du substrat. T2BS et T3BS signifient respectivement que la texturation de taille 2 et 3 est appliquée sur la face inférieure du substrat, en contact avec la cellule PV. 84

Figure 3-16. Croissance de différents dépôts d'AZO sur une texturation 3. a) 252 nm d'AZO – R□ = 61 Ω/□ ; b) 334 nm d'AZO – R□ = 34 Ω/□ ; c) 389 nm d'AZO – R□ = 33 Ω/□ et d) 506 nm d'AZO – R□ = 21 Ω/□. Toutes les images sont au même grossissement. 85

Figure 3-17. Spectres de a) transmission totale, b) réflexion totale et c) absorption totale pour un verre référence et un verre texturé sur lesquels différentes épaisseurs d'AZO sont déposées. Les valeurs de résistance carré sont également reportées. 86

Figure 3-18. Images MEB des cellules solaires a) référence, b) texturation de la face supérieure du substrat et c) dépôt de l'empilement PV sur la face inférieure pour former T2US, d) T2BS et e) T3BS. 88

Figure 3-19. Courbes J(V) de la référence et des cellules solaires texturées T1US, T2US, T2BS et T3BS. 89

Figure 3-20. Spectres de transmission et critères de semi-transparence de cellules solaires a-Si:H semi-transparentes sur substrat texturé (T1US, T2US, T2BS et T3BS) ou non (référence). 91

Figure 4-1. Évolution des vitesses de dépôt des couches de silicium amorphe p, i et n en fonction de la température. 95

Figure 4-2. Composition des cellules solaires a-Si:H optimisées 95

Figure 4-3. Mesure des transmissions totales et valeurs du critère de semi-transparence des cellules PV dont la température de dépôt varie de 100 à 200°C. 96

Figure 4-4. Mesure de la variation de l'indice de réfraction de a) l'AZO, b) la couche p, c) la couche i et d) la couche n pour différentes températures de dépôt de 100 à 200°C. 97

Figure 4-5. Mesure de la variation du coefficient d'extinction de a) l'AZO, b) la couche p, c) la couche i et d) la couche n pour différentes températures de déposition de 100 à 200°C. 98

Figure 4-6. Simulation de la variation de a) l'absorption et de b) la réflexion due uniquement aux changements des indices optiques induits par la diminution de la température de dépôt. 99

Figure 4-7. Simulation de la variation de a) l'absorption et de b) la réflexion due uniquement aux changements d'épaisseur des couches de silicium amorphe. 100

Figure 4-8. Simulation de la variation de la transmission totale due a) aux changements des indices optiques induits par la diminution de la température de dépôt et b) aux changements d'épaisseurs des couches de silicium amorphe. 101

Figure 4-9. Mesure de la variation de la densité de courant en fonction de la tension et valeurs des rendements PV pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe. 102

Figure 4-10. Variation du rendement quantique interne pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe. 103

Figure 4-11. Variation des spectres FTIR pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe. 104

Figure 4-12. Variation du coefficient d'absorption pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe. 105

Figure 4-13. Variation de la photoconductivité en fonction de la température pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe. 106

Figure 4-14. Variation de l'intensité Raman pour différentes températures de dépôt des couches de silicium amorphe. Les courbes en pointillés représentent un exemple de déconvolution du spectre Raman par des pics gaussiens [264]. 107

Figure 4-15. Schéma d'un système PECVD triode où un maillage est installé entre la cathode et l'anode (substrat) [281]. Un plasma de silane est généré et confiné entre la cathode et la maille polarisée négativement. 111

Figure 4-16. Cellules PV en silicium amorphe hydrogéné déposées sur un substrat en polycarbonate. 113

Figure 4-17. Empilement photovoltaïque sur PEN : a) schéma et b) photo de ces cellules PV une fois réalisées. 113

Figure 4-18. Comparaison des cellules PV déposées sur verre et PEN : a) transmissions totales et valeurs des critères de semi-transparence et b) densité de courant en fonction de la tension et rendements PV. 114

Figure 4-19. Densités de courant en fonction de la tension et rendement PV pour des cellules PV avec et sans couche tampon à l'interface p/i. En insert : schéma représentant l'empilement de la cellule PV muni d'une couche tampon à l'interface p/i sur PEN. 116

Figure 4-20. Transmissions totales et critères de semi-transparence des cellules PV avec des électrodes AZO ou AZO/Ag/AZO. En insert : schéma représentant l'empilement de la cellule PV munie d'électrodes en AZO/Ag/AZO. 117

Figure 4-21. Processus de fabrication d'un substrat polyimide texturé : a) le substrat de polyimide est déposé sur un dispositif SiO_x + verre texturé et b) décollement du polyimide qui est collé sur un verre porteur [310]. 119

Figure 5-1. Schéma simplifiant les entrées et sorties de chaque étape de production pour mettre en valeur la consommation énergétique du procédé. Le cadre rouge indique l'étape de production pure qui nous intéresse dans la suite de l'étude. Inspiré de [314]. 124

Figure 5-2. Chemin énergétique de la BIQ-House représentant la parfaite symbiose entre le bâtiment, la façade en bioréacteur et la ville [324]. 125

Figure 5-3. Diagramme de prévision du bilan énergétique annuel de la BIQ-House en $MWh.an^{-1}$ [321]. 126

Figure 5-4. Schéma de a) une culture de microalgues derrière un PBR photovoltaïque CdTe à vitrage isolant [144] et b) d'un photobioréacteur tubulaire à lumière combinée [193]. 130

Figure 0-1. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. Issu de la documentation technique de Perkin Elmer. 157

Figure 0-2. Schéma d'un système de caractérisation de réponse spectrale SPEQUEST [339]. 161

Figure 0-3. Mesure de photoconductivité : a) schéma de la couche mince et des électrodes métalliques et b) photo du montage de la mesure. 162

Figure 0-4. Détermination de la résistance carrée par une mesure quatre pointes. 164

Table des tableaux

Tableau 2-1. Paramètres de dépôt des couches d'AZO déposées par pulvérisation cathodique magnétron. 47

Tableau 2-2. Paramètres de dépôt du a-Si:H PIN à 200°C. 51

Tableau 3-1. Table expérimentale pour la réalisation du plan d'expériences avec un arrangement orthogonal. 71

Tableau 3-2. Comparatif des caractéristiques optiques et électriques maximales des cellules solaires en silicium amorphe classique et optimisée. 75

Tableau 3-3. Valeurs des mesures de fluorescence et de poids sec pour les tubes avec et sans filtration optique. 77

Tableau 3-4. Valeurs des mesures de fluorescence et de poids sec pour les tubes filtrés par du a-Si:H ou du PV organique ainsi que pour les références sans filtrage et les mesures de contrôle. 80

Tableau 3-5. Paramètres expérimentaux de la RIE pour obtenir les trois texturations. 82

Tableau 3-6. Description des différentes configurations et épaisseurs de couches des cellules solaires de référence et texturées. 87

Tableau 3-7. Comparatif des caractéristiques électriques maximales des cellules solaires de référence ou texturés. 90

Tableau 4-1. Description des empilements simulés où l'épaisseur varie de 5 ou 10 nm avec des indices optiques constants. 100

Tableau 4-2. Caractéristiques électriques maximales des différentes cellules PV dont la température de dépôt du silicium amorphe est modifiée. 102

Tableau 4-3. Influence de la température sur la position des bandes TA, LA, LO, TO et largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande TO. 108

Tableau 4-4. Propriétés thermiques [290] et contraintes résiduelles estimées pour différents substrats. Les valeurs entre parenthèses sont des projections à partir des valeurs sur silicium et de la plage de CTE. 112

Tableau 4-5. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV déposées sur substrat verre et PEN. 115

Tableau 4-6. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV avec et sans couche tampon présente à l'interface p/i. 116

Tableau 4-7. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV munis d'électrodes AZO ou AZO/Ag/AZO. 118

Tableau 5-1. Calcul de l'impact du couplage PV/PBR sur la consommation énergétique dans le cas des projets BIQ-House et SymBIO_2. 128

Introduction

Le spectre solaire est un ensemble d'ondes électromagnétiques émises par le soleil. Il s'étend sur toute la gamme des rayonnements, de l'ultraviolet lointain aux ondes radios en passant par la lumière visible. L'énergie transmise par le rayonnement solaire rend possible la vie sur Terre par apport d'énergie lumineuse (lumière) et d'énergie thermique (chaleur), permettant notamment la présence d'eau à l'état liquide, la photosynthèse des végétaux et donc la croissance de biomasse. Une partie de cette biomasse est constituée d'algues et notamment de microalgues. Ces microalgues croissent grâce à la photosynthèse, mécanisme qui n'utilise qu'une partie du spectre solaire pour être pleinement efficace. Seules les longueurs d'onde comprises entre 400 et 550 nm et entre 650 et 700 nm sont réellement utiles au développement des algues. Ces microalgues peuvent être cultivées en milieu aqueux fermé au sein d'un photobioréacteur (PBR).

Le soleil permet également de produire de l'énergie électrique via les technologies photovoltaïques. Il en existe différentes qui absorbent le rayonnement solaire sur différentes gammes de longueurs d'onde. Par exemple, le silicium cristallin est pleinement efficace entre 550 et 950 nm, le silicium amorphe entre 400 et 650 nm [1] et le P3HT:PCBM entre 300 et 600 nm [2].

Grâce à l'étendue du spectre solaire, il est donc possible d'utiliser cette énergie pour produire à la fois de la biomasse algale en photobioréacteur et de l'énergie photovoltaïque (PV). Cette thèse propose de coupler ces deux technologies (PBR et PV) et d'appliquer les cellules solaires directement sur la surface illuminée d'un photobioréacteur. Cela nécessite alors l'emploi de technologies PV partiellement transparentes dans la gamme d'absorption des microalgues qui utiliseraient le reste du spectre solaire pour produire de l'énergie électrique. Ce couplage PV/PBR permettrait d'augmenter le rendement de conversion de la lumière en énergie. Un photon incident pourrait donc être utilisé pour produire de la biomasse ou de l'énergie électrique.

Le premier chapitre présente tout d'abord les microalgues et leurs réacteurs de croissance appelés photobioréacteurs. Le principe du fonctionnement photovoltaïque, permettant de convertir l'énergie solaire en électricité est ensuite décrits puis des technologies PV partiellement transparentes sont présentées. Une dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux systèmes qui combinent ces deux technologies (microalgues et photovoltaïque) afin d'obtenir un nouvel ensemble plus performant.

Le deuxième chapitre décrit en détail les techniques expérimentales mises en place pour l'élaboration des dépôts couches minces constituant les cellules PV en silicium amorphe hydrogéné. Les techniques de caractérisations optiques et électriques y sont également présentées. Enfin, le banc permettant de mener à bien les tests de compatibilité entre microalgues et technologies photovoltaïques sera présenté.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de la faisabilité du couplage PBR / PV en silicium amorphe hydrogéné déposé sur substrat rigide (verre). Une première partie porte sur l'amélioration de la transparence des cellules solaires a-Si:H afin d'optimiser la lumière transmise aux microalgues. Ces cellules solaires plus transparentes seront ensuite positionnées sur la face avant d'un multicultivateur afin de déterminer l'influence de la filtration optique sur la croissance des microalgues. Une seconde partie portera sur l'augmentation du rendement PV de ces cellules solaires a-Si:H semi-transparentes. Pour cela, des traitements optiques de type antireflet et diffuseur seront utilisés. Ces traitements sont spécialement développés et optimisés par gravure sèche réactive afin de texturer les surfaces.

Le quatrième chapitre propose d'adapter cette technologie en silicium amorphe hydrogéné déposée sur verre à un substrat polymère afin de pouvoir l'appliquer sur différentes formes de photobioréacteurs. Une première partie sera consacrée à l'étude de l'influence de la température de dépôt du silicium amorphe sur les propriétés optiques et électriques des cellules solaires sur verre. Une seconde partie permettra de déposer directement l'empilement photovoltaïque à basse température sur un substrat polymère en PEN.

Lors du dernier chapitre, un bilan sera réalisé concernant le potentiel d'intégration de cellules a-Si:H en façade de photobioréacteurs. Un cas particulier sera présenté avec une analyse de l'intégration des cellules a-Si:H développées dans cette thèse sur un cas concret de photobioréacteur en façade de bâtiment.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 1. Le couplage photobioréacteur – photovoltaïque

Table des matières

1.1. Convertir le solaire en biomasse : les photobioréacteurs 4
1.1.1. Les microalgues 4
1.1.2. Conditions de croissance des microalgues 5
1.1.2.1. Influence de l'apport lumineux sur la croissance des microalgues 5
1.1.2.2. Influence de la température sur la croissance des microalgues 10
1.1.3. Croissance en photobioréacteur 10
1.1.4. Les limites de fonctionnement des photobioréacteurs actuels 13
1.1.4.1. Une gestion de la température obligatoire 13
1.1.4.2. Un rendement photosynthétique limité 15
1.1.4.3. Axes d'optimisation : technologies combinées 18
1.2. Convertir le solaire en électricité : le photovoltaïque 19
1.2.1. L'effet photovoltaïque 19
1.2.2. Différentes technologies photovoltaïques semi-transparentes 22
1.3. Le couplage photobioréacteur / photovoltaïque et positionnement de la thèse 31
1.3.1. Amélioration de la cellule photovoltaïque – Gestion de la lumière 32
1.3.2. Amélioration de l'intégration du PV – Utilisation de substrat souple 37
1.3.3. Amélioration de l'intégration du PV – Optimisation de la surface illuminée 38
1.4. Conclusion 38

1.1. Convertir le solaire en biomasse : les photobioréacteurs

Les microalgues sont des algues de taille microscopique qui font partie de la biomasse terrestre. Leurs applications sont variées et répondent parfaitement aux problématiques environnementales actuelles, ce qui justifie parfois l'appellation « or vert ». Pour croître dans les meilleures conditions possibles grâce à la photosynthèse, ces microalgues nécessitent un apport lumineux, nutritif et carbonique dans un environnement aqueux. Un moyen de production optimale de ces microalgues est un système fermé appelé photobioréacteur.

Dans un premier temps, les microalgues et leurs richesses d'utilisation sont présentées. Le fonctionnement de ces algues et leur croissance en photobioréacteur sont ensuite décrits. Les limites de fonctionnement de ce système et les axes d'optimisation possibles sont abordés.

1.1.1. Les microalgues

Les microalgues sont des organismes unicellulaires qui constituent l'un des groupes écologiques les plus variés (300 000 espèces recensées, 1,8 million d'espèces connues, estimation de 10 à 100 millions d'espèces au total [3]). Selon les espèces, les microalgues se développent dans un large éventail d'habitats, tels que les eaux douces, saumâtres ou marines, sous des températures polaires jusqu'à tropicales. Leurs tailles vont de 1 à 100 µm. L'intérêt du monde de la recherche pour les microalgues a augmenté ces dernières décennies en raison de leurs très nombreuses applications [4].

L'application la plus populaire est la production de biocarburants de 3ème génération grâce aux microalgues qui conduirait, selon une extrapolation à partir de réacteurs pilotes industriels, à des rendements de production très élevés (20 à 40 TEP[1]/ha/an) [5]. Elles permettent par exemple de produire de l'hydrogène [6], du méthane [7] et des hydrocarbures [8]. Cependant, la production de biocarburant à partir de microalgues est freinée par son prix, plus de 300 dollars le baril, dû notamment à des coûts de production très élevés comparés aux autres générations [9].

Dans un contexte environnemental préoccupant, les microalgues peuvent également être utilisées comme puits de carbone. En effet, l'efficacité photo-autotrophe (utilisation du CO_2 comme source d'énergie) des microalgues est 10 à 15 fois supérieure à celle des plantes terrestres classiques [10]. Des espèces comme *Chlorella sp.* [11], *Euglena gracilis* [12] ou encore *Scenedesmus* [13] participent activement à l'absorption du CO_2 de l'atmosphère. Ainsi, 1 m^3 de microalgues dans un photobioréacteur cylindrique consomme 1 tonne de CO_2 par an [14]. Leur gros atout réside dans la possibilité de recycler les gaz de combustion des cheminées d'usines, des fours à coke, des centrales électriques et les gaz d'échappement d'un moteur diesel [15–18].

[1] TEP= millions de tonnes équivalent pétrole

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Dans le même esprit de recyclage, il est possible de coupler la production de microalgues avec un système de filtration des eaux usées provenant de l'industrie (eaux municipales, usines, agricultures, centrales nucléaires) [19]. En effet, les microalgues peuvent se nourrir des nutriments contenus dans les eaux usées et donc contribuer au recyclage de ces dernières. Elles peuvent même participer à la biosorption des métaux lourds [20], ce qui permet par exemple d'éliminer les ions métalliques et les métalloïdes présents dans l'eau [21]. L'eau ainsi filtrée peut ensuite être réinjectée dans le circuit des eaux grises [22]. Les souches de microalgues les plus utilisées sont celles de type *Chlorella* et *Scenedesmus* en raison de leur taux de croissance élevé, leur haute tolérance à l'environnement et leur fort potentiel d'accumulation lipidique/amidon.

Enfin, les microalgues produisent non seulement des lipides pour réaliser du biocarburant mais aussi des glucides, des pigments et des protéines complexes [4]. De ce fait, elles peuvent être utiles dans les industries agroalimentaires comme agents antimicrobiens [23], colorants alimentaires [24], aquaculture [25], ainsi que pour améliorer les valeurs nutritionnelles [26]. L'utilisation de la *Spiruline* par les ONG pour lutter contre la malnutrition des enfants des pays pauvres a permis de convaincre l'*Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture* de recommander sa production et son utilisation [27]. Elles sont également utilisées dans le secteur des cosmétiques comme pigments [24], en chimie fine [28] ou encore dans les domaines de la santé comme antibiotique [29] ou peptide [30].

Pour répondre aux problématiques environnementales actuelles, les microalgues semblent donc être une réponse très prometteuse. Elles utilisent l'énergie solaire et la convertissent en énergie renouvelable durable et respectueuse de l'environnement ou en produit à forte valeur ajoutée tout en décontaminant efficacement l'air et les eaux usées.

1.1.2. Conditions de croissance des microalgues

Ces microalgues se développent grâce à la photosynthèse, qui consiste à convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. L'apport lumineux, à travers ses longueurs d'onde et son intensité, est donc un facteur critique. Le second paramètre incontournable au bon développement des microalgues est la température. Chaque souche d'algue possède une température optimale de croissance et les variations autour de cette température viennent impacter directement les rendements de production de la biomasse algale. L'influence de ces deux facteurs clés est décrit en détails dans le paragraphe suivant.

1.1.2.1. Influence de l'apport lumineux sur la croissance des microalgues

La croissance des microalgues se fait par photosynthèse. Ce mécanisme permet la réduction du dioxyde de carbone (CO_2) et l'oxydation de l'eau en présence de lumière pour la formation d'hydrates de carbone et d'oxygène. Le bilan énergétique global de la photosynthèse est défini sur l'équation 1-1.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O\ + énergie\ lumineuse\ \rightarrow\ C_6H_{12}O_6\,(glucose) + 6\,O_2$$ Équation 1-1

Ce bilan est en fait composé de deux phases schématisées sur la figure 1-1. La première dite phase claire ne se produit qu'en présence de lumière. Par un processus photochimique, les chlorophylles, les autres pigments et les protéines environnantes absorbent les photons de la lumière et transforment l'énergie lumineuse en énergie chimique sous forme de molécules énergétiques Adénosine TriPhosphate (ATP) et Nicotinamide Adénine Dinucléotide Phosphate (NADPH). Cette énergie chimique peut être utilisée pour la photochimie (formation de biomasse), la fluorescence ou la dissipation sous forme de chaleur. C'est lors de cette étape que les photosystèmes brisent les molécules d'eau et rejettent de l'oxygène, d'où la réaction de l'équation 1-2.

$$12\,H_2O\ + lumière \rightarrow 6\,O_2 + 24\,H^+ + 24\,e^- + ATP\ + NADPH$$ Équation 1-2

La seconde phase dite phase sombre ou cycle de Calvin, ne nécessite pas d'énergie lumineuse. Elle peut donc se produire de jour comme de nuit. Elle consiste à utiliser l'énergie chimique stockée lors de la première phase sous forme de NADPH, pour synthétiser, à partir du gaz carbonique, des molécules de glucide. Les sucres sont ensuite utilisés dans d'autres réactions ou stockés sous forme d'amidon. Le mécanisme de la seconde phase est décrit par l'équation 1-3.

$$6\,CO_2 + ATP + NADPH + 24\,H^+ + 24\,e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O$$ Équation 1-3

La figure 1-1 schématise ce processus de photosynthèse en deux phases qui prend place au sein du chloroplaste. La partie dépendante de la lumière a lieu dans un compartiment membranaire nommé thylakoïdes.

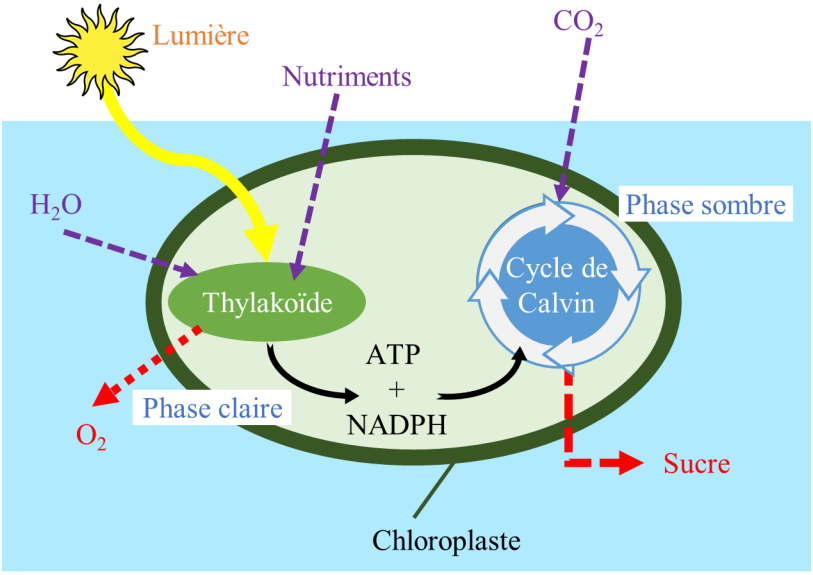


Figure 1-1. Schéma des réactions de photosynthèse.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le paramètre-clé de la photosynthèse est donc l'énergie lumineuse. Ainsi, l'importance des longueurs d'onde reçues par les microalgues est démontrée par l'expérience qualitative d'Engelman [31]. Cette expérience consiste à placer une algue filamenteuse (*Spirogyre*) dans un milieu contenant des bactéries (*bacterium thermo*) en suspension attirées par l'oxygène. Éclairées par la lumière, les bactéries se rassemblent autour de l'algue puisque cette dernière produit de l'oxygène qui les attire (figure 1-2a). Cependant, quand la lumière est décomposée grâce à un prisme, les bactéries se rassemblent dans des régions bien spécifiques, celles soumises à des radiations bleues et rouges (figure 1-2b). L'expérience d'Engelman permet donc de déduire que ces radiations sont les plus efficaces pour la production d'oxygène (donc pour la photosynthèse).

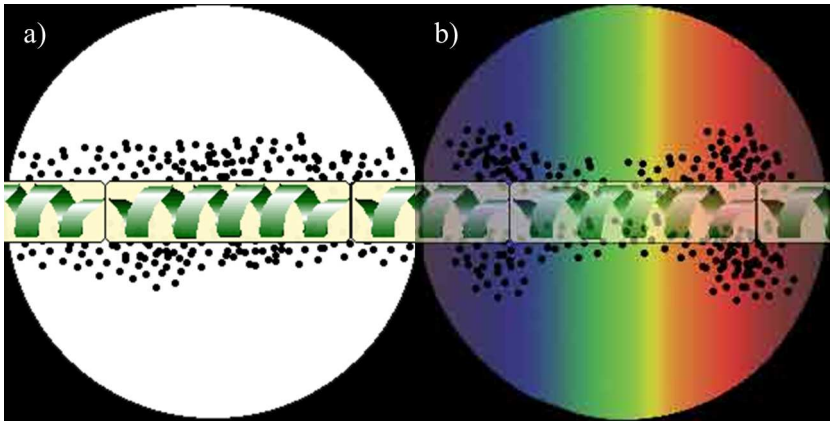


Figure 1-2. Répartition des bactéries autour de l'algue sous lumière a) directe et b) décomposée [31].

Pour expliquer les résultats ci-dessus, il faut se pencher sur l'action des différents pigments présents dans les microalgues mis en jeu lors de la photosynthèse. Leurs absorbances sont représentées sur la figure 1-3. La *chlorophylle a* représente le groupe dont l'absorbance est prédominante dans les longueurs d'onde violettes à bleues (de 350 à 490 nm avec un pic à 440 nm) et orange à rouge lointain (de 600 à 700 nm avec un pic à 680 nm). La *chlorophylle b* absorbe les longueurs d'onde du violet au vert (de 390 à 500 nm avec un pic à 480 nm) et du jaune au rouge (de 600 à 680 nm avec un pic à 630 nm). Ce sont les principaux contributeurs à la photosynthèse mais il existe d'autres pigments accessoires comme les caroténoïdes et les phycobilines qui permettent d'élargir le spectre d'absorption des microalgues dans des régions autres de celles de la chlorophylle.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

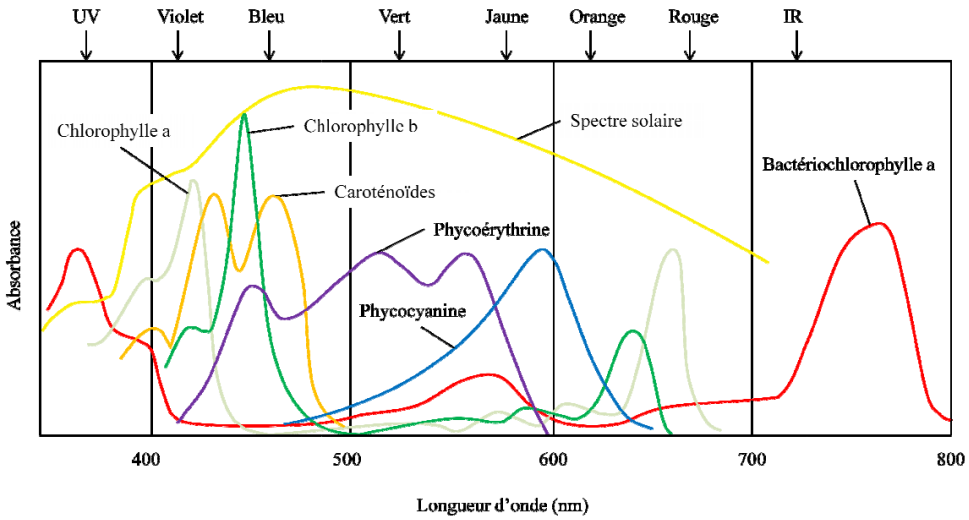


Figure 1-3. Spectres d'absorption des éléments participant à la photosynthèse [32].

Tout le spectre solaire entrant ne contribue donc pas à la photosynthèse. L'illumination optimale dépend alors du type de souche utilisée mais également de son milieu de culture et de paramètres extérieurs. Afin d'obtenir de meilleurs rendements de production, des études s'intéressent à l'influence des différentes longueurs d'onde sur la croissance des microalgues. Katsuda *et al.* [33] montrent que pour une culture de *Haematococcus pluvialis*, la lumière bleue améliore la production d'astaxanthine tandis que la lumière rouge favorise la multiplication des cellules. Les auteurs proposent alors de commencer par faire croître les microalgues sous une lumière rouge pour maximiser la biomasse puis de changer pour une lumière bleue afin de dynamiser la production métabolique et ainsi augmenter la productivité globale. À l'inverse, Kim *et al.* [34] atteignent le plus haut taux de productivité de *Chlorella sp.* en commençant par illuminer la culture sous un spectre bleu, pour augmenter la taille des cellules, puis par un spectre rouge afin de dynamiser la prolifération des cellules (figure 1-4).

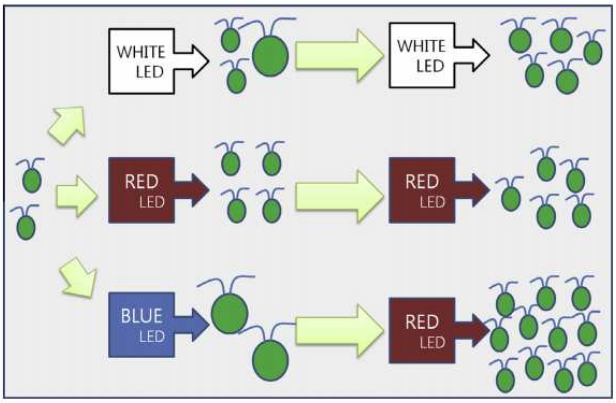


Figure 1-4. Influence de la longueur d'onde d'illumination sur la croissance des microalgues [35].

Outre les différentes longueurs d'onde utilisées, l'irradiance a également un fort impact sur la photosynthèse. L'irradiance quantifie l'éclairement, c'est-à-dire la puissance reçue par élément de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

surface ($W.m^{-2}$). Elle influe sur la respiration et la photoinhibition (perte de capacité photosynthétique due aux dommages causés par un rayonnement élevé).

À faible irradiance, il n'y a pas assez de lumière pour réaliser la photosynthèse (figure 1-5) et les glucoses formés ne sont plus transformés en molécules énergétiques. Dans ce cas, la respiration devient le phénomène prédominant. Le processus de respiration consiste à oxyder ces glucoses et même à relâcher, au bout d'un temps trop long de respiration, du CO_2. Le bilan énergétique de la respiration est alors défini par l'équation 1-4.

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + 32\,ATP \qquad \text{Équation 1-4}$$

En l'absence d'éclairement durant un temps trop long, le bilan de la production d'oxygène réelle (qui correspond à la différence entre le CO_2 consommé par la photosynthèse et celui relâché lors de la respiration) peut être négatif et se traduire par une libération de CO_2 dans l'obscurité.

À forte irradiance, la photosynthèse est au contraire le phénomène prédominant, les glucides sont alors transformés en molécules énergétiques et la croissance cellulaire peut avoir lieu. Cependant, lorsque l'éclairage est trop fort, la capture de photons est 100 fois plus rapide que la vitesse à laquelle les électrons sont acheminés vers les centres de réaction [35], ce qui aboutit à une saturation lumineuse entrainant photoinhibition (figure 1-5) et photo-oxydation. Ce phénomène dégrade la santé des algues, la cellule reste viable mais ne se multiplie plus. Après seulement quelques minutes de stress léger, une destruction irréversible peut se produire, elle peut atteindre jusqu'à 50% de dégât après 10-20 min.

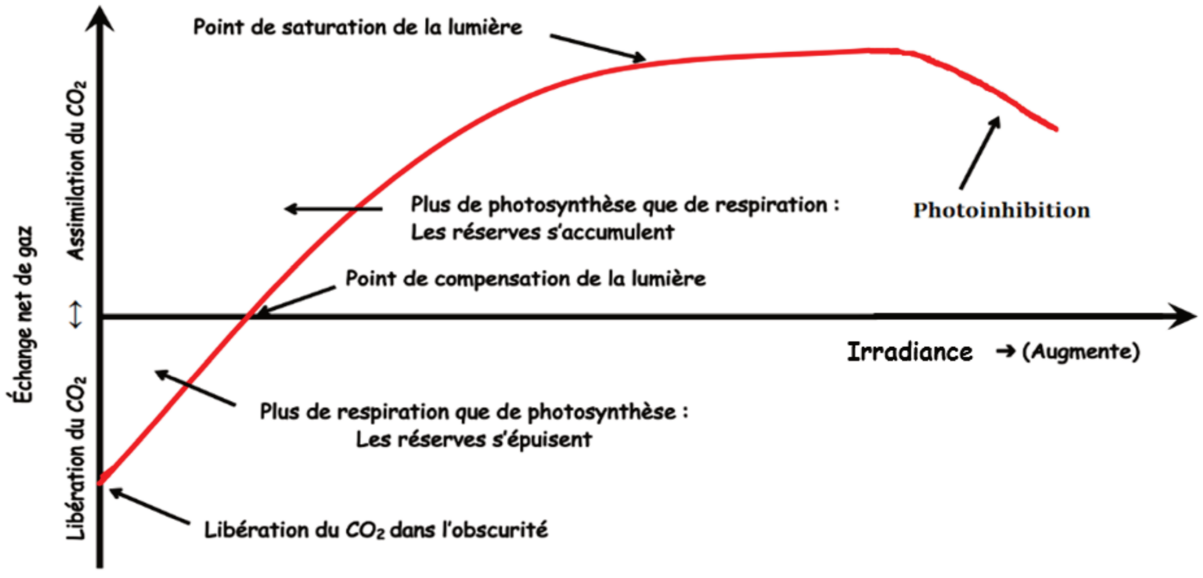


Figure 1-5. Respiration et photosynthèse en fonction de l'irradiance, inspiré de [36].

La lumière est la source d'énergie primaire des microalgues. C'est donc évidemment un facteur déterminant de la productivité du système. La qualité (spectre adapté à la photosynthèse) et l'irradiance

Licence CC BY-NC-ND 3.0

peuvent être optimisées par le choix du site et du mode de culture. Le second facteur clé pour une production de microalgues optimale est la température.

1.1.2.2. Influence de la température sur la croissance des microalgues

Les températures optimales pour une croissance et une production de microalgue sont bien caractérisées en laboratoire pour les différentes souches mais l'impact des changements de température au cours de la journée et des saisons n'est pas bien défini. L'activité photosynthétique et le métabolisme cellulaire de la plupart des espèces peuvent se poursuivre en dessous de la température optimale (figure 1-6) jusqu'à 15°C. Une baisse significative de la productivité est cependant enregistrée car les microalgues doivent s'adapter à cette nouvelle température. À l'inverse, si la température dépasse de 2 à 4°C la température optimale, une forte décroissance de l'activité photosynthétique et du taux de croissance des algues est enregistrée due notamment au stress thermique [37]. Ce stress entraîne la désactivation des enzymes et protéines fonctionnelles de l'architecture photosynthétique [38]. Il est à noter également qu'une augmentation de la température augmente significativement la respiration. Ainsi, l'efficacité de la photosynthèse diminue à des températures élevées.

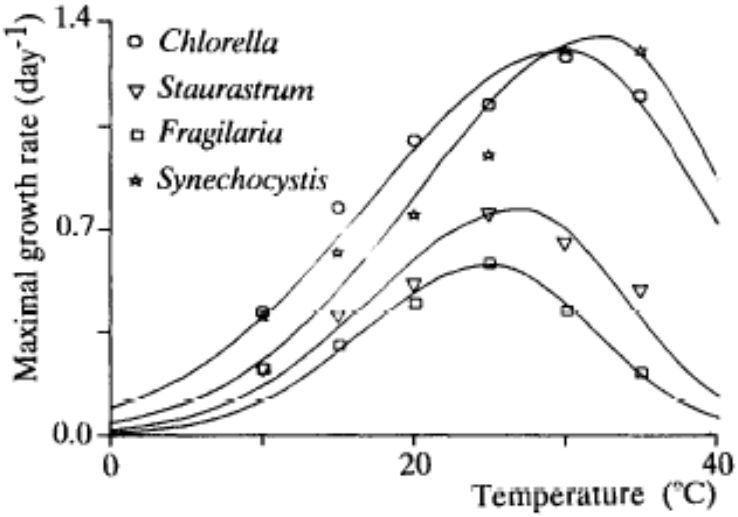


Figure 1-6. Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température pour différentes souches [39].

1.1.3. Croissance en photobioréacteur

La culture des microalgues peut être effectuée dans des systèmes ouverts à l'air, qui ressemblent aux milieux naturels des microalgues. S'ils sont faciles et peu chers à construire (10 à 40 €/m^2 [40]) et à utiliser, ils présentent cependant un faible rendement de production (rendement surfacique moyen de 10 à 50 T/ha/an [40]). De plus, le nombre de souches d'algues qu'il est possible de produire est limité. En effet, le contrôle des paramètres de croissance étant difficile et le risque de contamination fort, seules les souches les plus résistantes peuvent être produites.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les photobioréacteurs (PBR), le mode de culture qui nous intéresse pour cette étude, permettent la croissance de tous types de microalgues dans les meilleures conditions mais ce contrôle a un certain coût (100 à 300 €/m^2 [40]). Les photobioréacteurs, illustrés sur la figure 1-7, sont des systèmes clos constitués de parois à l'intérieur desquels se déroulent des interactions biologiques dans des conditions de culture optimisées selon les caractéristiques de l'algue cultivée. Grâce au fait que ce sont des enceintes fermées, les photobioréacteurs offrent des conditions de culture plus stables et surtout un meilleur contrôle des paramètres de croissance tels que le pH, la température, l'agitation ou encore le rapport CO_2 / O_2. Les parois du PBR s'opposent aux échanges directs de gaz et de contaminants (micro-organismes, poussière) entre la cellule de culture et l'atmosphère et offrent ainsi un environnement plus protégé aux microalgues, ce qui est particulièrement important pour les cultures d'algues pharmaceutiques et alimentaires qui ne doivent pas être contaminées par des bactéries. De plus, ces parois limitent également l'évaporation de l'eau et réduisent les pertes de CO_2 dans l'atmosphère. Le photobioréacteur permet d'atteindre une grande densité de concentration cellulaire et donc un plus grand volume de productivité (rendement surfacique moyen de 30 à 150 T/ha/an [40]) avec un taux d'occupation au sol moins important. Par exemple, la productivité de la biomasse d'*Arthrospira* obtenue par des PBR fermés est 5 à 20 fois supérieure à celle obtenue dans des bassins à ciel ouvert [41].

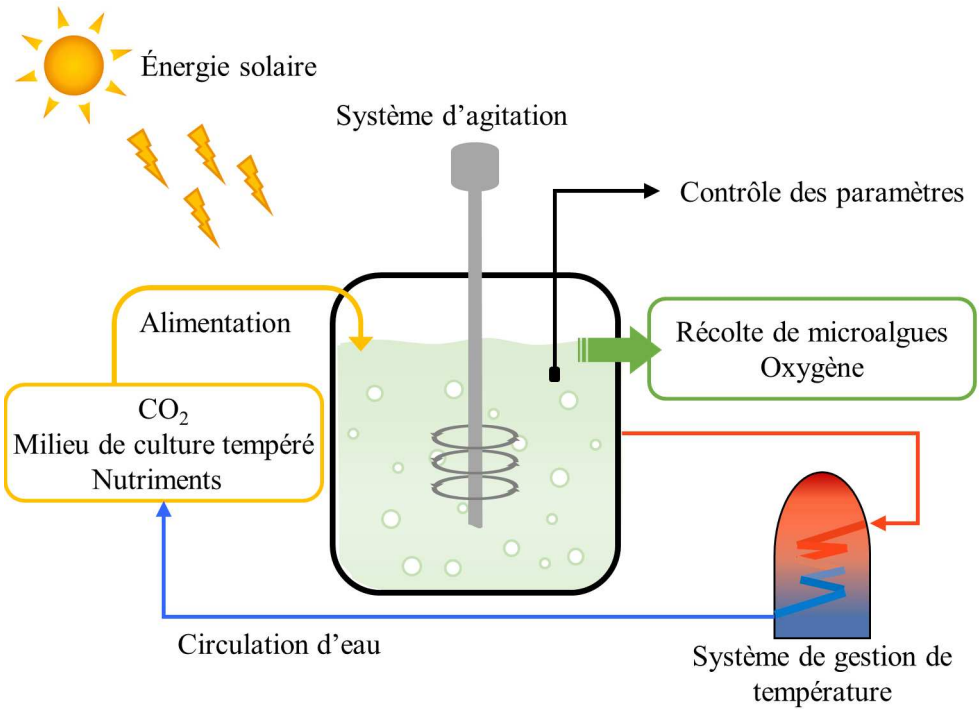


Figure 1-7. Schéma synthétique du fonctionnement d'un photobioréacteur.

Les photobioréacteurs peuvent être de différentes formes : tubulaire (figure 1-8a), plane (figure 1-8b) ou colonnaire (figure 1-8c). Ils peuvent être fixes ou inclinés sous différents angles et utiliser de la lumière naturelle ou/et artificielle. Les photobioréacteurs tubulaires et plans se caractérisent par une grande surface d'illumination et une bonne productivité mais aussi par une forte possibilité de bio-

Licence CC BY-NC-ND 3.0

encrassement c'est-à-dire de formation d'une couche d'algues stagnantes sur la surface limitant l'apport lumineux. Les PBR tubulaires présentent également un gradient de pH, d'oxygène dissous et de CO_2 le long de ses tubes. Les PBR colonnes présentent quant à eux une plus faible surface d'illumination mais une bonne homogénéisation avec peu de contraintes de cisaillement.

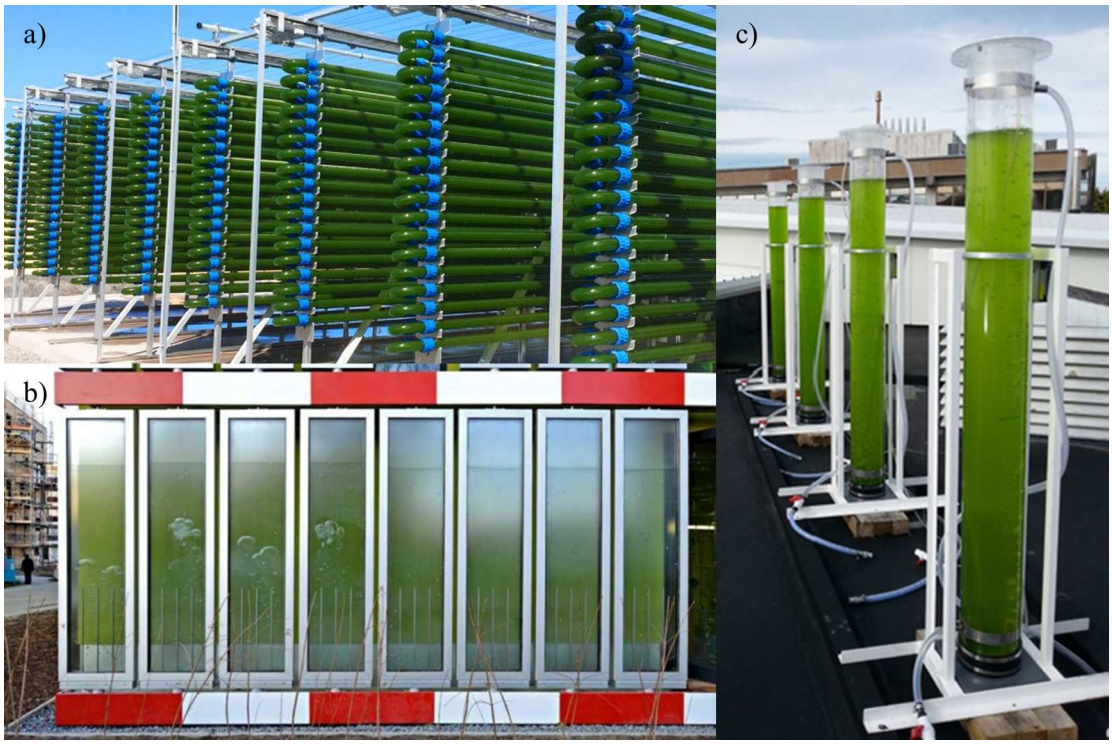


Figure 1-8. Exemple de photobioréacteurs a) tubulaire [42], b) plan [43] et c) colonnaire [44].

Quel que soit le type de photobioréacteur, il nécessite pour son fonctionnement (figure 1-7) :

- un système d'agitation pour permettre l'aération du milieu (l'accumulation d'oxygène en trop grande quantité est toxique pour les algues), la distribution homogène des nutriments et du CO_2, pour faciliter l'accès à la lumière et limiter l'encrassement des parois. Cependant, ce système d'homogénéisation apporte de l'hydrodynamisme (turbulence, bulles, cisaillement) qui peut être stressant pour les microalgues et donc ralentir leur croissance, modifier leur état physiologique et voire même détruire la cellule [45]. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme l'injection de gaz au fond du réacteur, l'utilisation de pompes ou de dispositifs de bullage ou encore des mélangeurs magnétiques [46]. Pour choisir le système d'agitation adéquat il faut prendre en compte le volume de la culture et la géométrie du PBR.
- une régulation en température (comme vu au 1.1.2.2) et en pH [47]. L'augmentation du pH entraîne une re-carbonatation des cultures, ce qui augmente les coûts de production. Pour assurer cette régulation en pH, il faut agir sur la distribution de CO_2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les photobioréacteurs sont donc des systèmes fermés aux formes variées qui permettent des conditions de croissance optimales aux microalgues grâce à un strict contrôle des paramètres de croissance. Ce système présente cependant quelques limitations.

1.1.4. Les limites de fonctionnement des photobioréacteurs actuels

Grâce au contrôle des paramètres de culture, les photobioréacteurs permettent d'atteindre le maximum théorique de rendement de croissance des microalgues. Malgré le développement de plusieurs technologies de PBR, leur exploitation industrielle est retreinte à la production de produits à forte valeur ajoutée, comme les pigments β-carotène, astaxanthine ou phyco-biliprotéine [48,49]. En effet, le contrôle indispensable des paramètres de culture rend ces systèmes énergivores et coûteux à exploiter. Les produits finis sont finalement chers et leur balance énergétique négative. Pour faire face à une demande croissante, le rendement des photobioréacteurs doit être amélioré. Les facteurs limitants sont, en ordre décroissant, la lumière, la température, la source de carbone et les nutriments minéraux (en supposant le pH maintenu dans des gammes acceptables et une culture bactériologiquement saine). Les limitations minérales et carbonées peuvent être évitées en modifiant le mode de fonctionnement mais l'apport de lumière et la température apparaissent très souvent limitants.

1.1.4.1. Une gestion de la température obligatoire

Dans une culture extérieure avec une exposition lumineuse naturelle, la température à l'intérieur des photobioréacteurs augmente significativement et peut atteindre jusqu'à 45°C [50] en région tempérée. Les microalgues les plus commercialisées nécessitent pourtant des températures d'environ 20-25°C. L'énergie nécessaire à la thermalisation est finalement une fonction des trois variables suivantes : l'irradiance solaire reçue par la surface du panneau, la température ambiante et les échanges thermiques entre le panneau et le milieu ambiant [51].

Une solution pour assurer ce contrôle est le refroidissement par évaporation passive comme l'immersion du PBR (figure 1-9a) [52] ou la pulvérisation d'eau froide sur sa surface. Néanmoins le volume d'eau douce froide nécessaire est considérable. Cela constitue une grande limitation à leur utilisation à grande échelle puisque l'eau douce est une ressource limitée dans les endroits propices à la culture de microalgues (avec une forte irradiation solaire). Une solution moins économique consiste à utiliser un circuit d'eau en une double paroi [53] ou des systèmes à échange de chaleur (figure 1-9b) qui absorbent et stockent la chaleur emmagasinée dans le PBR [54].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

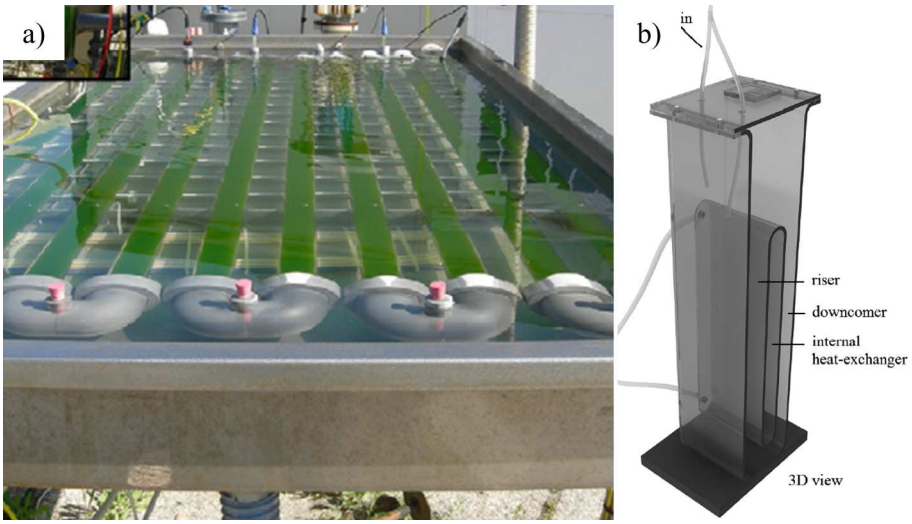


Figure 1-9. Exemple de refroidissement par évaporation passive avec a) un PBR tubulaire horizontal refroidi par immersion [52] et b) un PBR plan refroidi par un échangeur thermique interne [54].

Une autre solution passive de régulation thermique est la gestion des infrarouges (IR). Les filtres solaires [55] ont ainsi un grand potentiel. Ce sont des matériaux capables de filtrer le spectre solaire incident et de bloquer le rayonnement UV et IR tout en conservant une lumière visible non atténuée. Ces filtres sont déjà largement exploités dans les bâtiments et Nwoba *et al.* [56,57] montrent que cela peut également réduire la température maximale de 33% pour une culture de microalgues. Dans sa thèse, A. Artu [58] étudie l'impact d'un filtre réfléchissant le rayonnement infrarouge sur la croissance d'une algue *C. Vulagris* dans un PBR en fonctionnement solaire. Le système utilisé est plan, incliné et la paroi optique est en PMMA ou en verre équipé du film réfléchissant. Le maximum de température en journée pour le système possédant un film réfléchissant est de 10°C plus faible comparé au système en PMMA (figure 1-10). Il semble donc intéressant d'utiliser ce type de matériau pour limiter l'échauffement. Cependant, l'utilisation de tels filtres augmente le coût de revient déjà élevé des photobioréacteurs et entraine une perte de productivité de 13% [58].

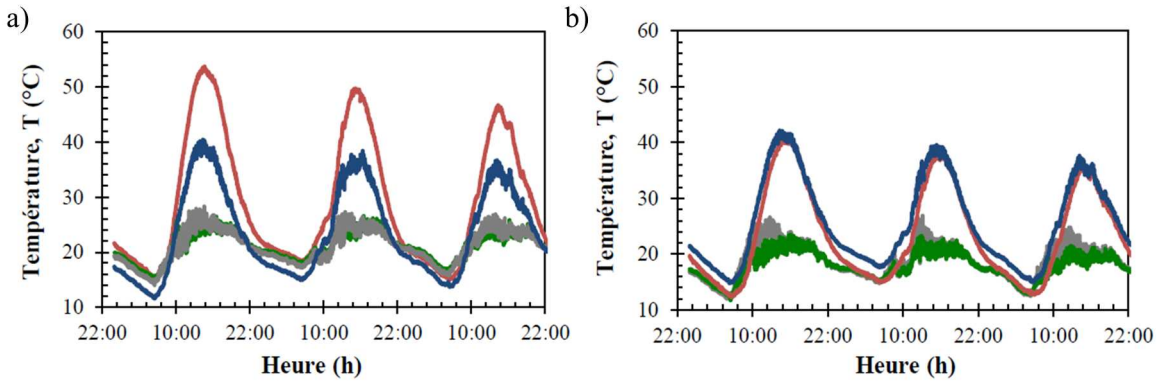


Figure 1-10. Évolution des températures au cours de 3 jours de mesures [58] pour a) une paroi optique en PMMA et b) une paroi optique verre + film réfléchissant le rayonnement infrarouge. Les températures internes, de la vitre éclairée, de la face arrière et ambiante sont respectivement en rouge, bleu, gris et vert.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La gestion de la température peut également se faire grâce à des verres électrochromes comme des verres à base de polyvinyl butyral capables de faire varier de façon dynamique le facteur de transmission de la lumière en appliquant une tension électrique [59]. S'il n'y a pas de tension appliquée, le verre est blanc translucide mais transmet toujours la lumière de manière diffuse. Lors de l'application de la tension électrique, il devient transparent. Ce système permet de filtrer ou de laisser passer des longueurs d'onde particulières permettant ainsi de contrôler la température, la photoinhibition et la photosaturation au sein des PBR. Dans le même esprit, la thermochromie (figure 1-11) semble intéressante. Ces matériaux sont capables de laisser passer des infrarouges ou de les bloquer en fonction d'une température de transition [60,61].

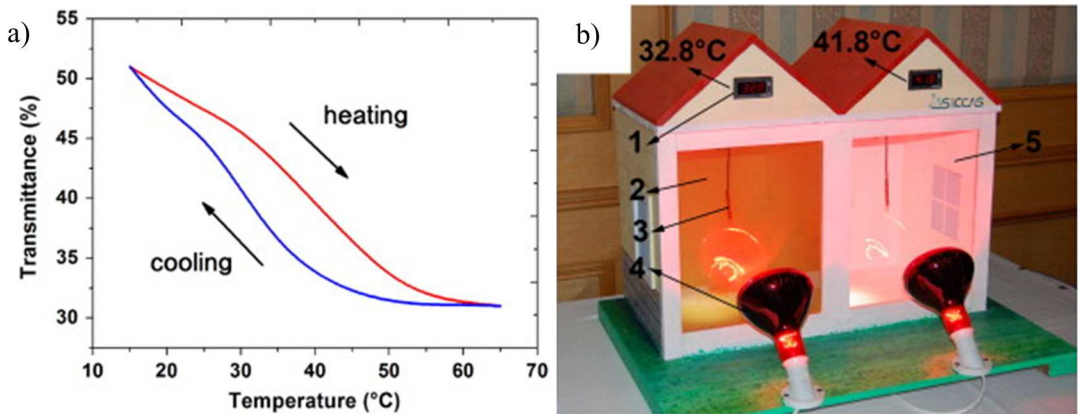


Figure 1-11. Gestion thermique par thermochromie [60] : a) hystérésis d'un film VO_2 dopé W et b) exemple d'utilisation sous lampe infrarouge avec à gauche la température derrière un verre VO_2 et à droite derrière un verre flotté vierge.

La gestion thermique des photobioréacteurs est obligatoire car limitant la production mais conséquente en termes de coût ou d'impact environnemental. Néanmoins, le premier facteur limitant la production des microalgues en photobioréacteur est le rendement photosynthétique.

1.1.4.2. Un rendement photosynthétique limité

La lumière, comme source primaire d'énergie pour la croissance des microalgues est le facteur premier limitant l'efficacité des PBR. Elle doit être adaptée en termes de longueur d'onde, d'intensité et d'alternance jour/nuit (1.1.2.1).

Les cellules des microalgues absorbent généralement une grande partie des photons incidents du spectre visible, en raison de la grande efficacité de la chlorophylle à capter la lumière (figure 1-3). Cependant, tous les photons absorbés ne sont pas utilisés pour la photosynthèse. Seule une portion du spectre solaire disponible est réellement convertie en énergie chimique. Cette partie du spectre est nommée le « rayonnement photosynthétiquement actif » (PAR) qui représente environ 48,7% de l'énergie solaire incidente. Cependant, d'après Ooms *et al.* [62], le photobioréacteur ne reçoit que rarement l'intégralité théorique du spectre solaire. En effet, environ 17% de l'énergie solaire totale est perdue en raison de la diffusion et de l'absorption atmosphérique. Les effets latitudinaux entraînent une

Licence CC BY-NC-ND 3.0

autre perte de 30%, avec une perte supplémentaire de 65% de l'énergie transmise s'il pleut. Environ 57% des photons incidents pénétrant la culture ne peuvent pas être utilisés dans la photosynthèse et sont considérés comme gaspillés. De plus, la lumière est atténuée de façon exponentielle le long de l'épaisseur du PBR du fait de l'ombrage des microalgues elles-mêmes après un certain seuil de croissance. En résumé, entre 0,1 et 10% de la lumière incidente permet réellement la conversion nette de l'énergie solaire en énergie photosynthétique pour la fixation du carbone [63].

Le rendement photosynthétique (PE) est déduit à partir de ce PAR. Plus le spectre de la lumière est large, plus l'efficacité d'utilisation des photons est faible et donc le rendement de croissance maximal diminue. En culture extérieure, les valeurs maximales théoriques de PE se situent entre 8 et 12%, sur la base du spectre solaire total [64]. Cependant, en pratique, pour des productions à l'échelle industrielle, les cultures atteignent un PE de 1,5 – 2%, même dans des conditions de culture optimales [65]. Cette diminution de rendement est due aux pertes d'énergie et de productivité rencontrées dans les processus de transfert d'énergie de la lumière à la culture.

Un premier axe d'optimisation concerne l'ingénierie de conception et de positionnement. La sélection de l'emplacement [66], de l'inclinaison [67] et de l'agencement [68] des photobioréacteurs est primordiale pour optimiser l'apport lumineux et limiter la photoinhibition. En effet, ces paramètres jouent sur le trajet de la lumière jusqu'à la culture et l'irradiance reçue. L'utilisation de traqueurs solaires, des dispositifs rotatifs qui orientent le module de culture, est donc courante [69]. De plus, la conception et la forme des photobioréacteurs est également une piste explorée [53,70].

Un second axe s'intéresse au management de la lumière solaire incidente pour qu'elle pénètre le cœur de la culture plus facilement. Il existe ainsi des dispositifs d'éclairage artificiel, des lampes fluorescentes submergées [71], des fibres optiques [72,73] encore des émetteurs de lumière sans fils [74] et des dispositifs utilisant la lumière directe, des guides d'onde planaires [75,76], creux en PMMA [77] et coniques [78]. Les effets sont variables suivant les technologies avec, par exemple, une amélioration de la production de biomasse de 23,4% pour les guides d'onde creux en PMMA [77] et de 220% pour les planaires (figure 1-12) [75]. Le PBR peut également être équipé d'une surface plasmonique [79,80] pour augmenter l'absorption de la lumière à une longueur d'onde spécifique et ainsi améliorer le taux de croissance de 30% [80]. Pour améliorer l'efficacité de la photosynthèse, une autre piste concerne la sélection des longueurs d'onde du spectre lumineux pour correspondre au plus proche au spectre d'absorption des pigments des microalgues. La sélection et la filtration des longueurs d'onde peuvent être réalisées à l'aide par exemple de filtres de couleur. Une autre solution assez proche, serait d'utiliser des matériaux de décalage de longueurs d'onde, notamment des colorants (organiques et inorganiques) [81,82]. Ainsi, les longueurs d'onde indésirables pour la croissance de microalgues, telles que les rayons UV et IR, peuvent être converties en lumière utile pour atténuer leurs effets néfastes sur les cellules et améliorer le rendement de production [83,84]. L'efficacité de photosynthèse est alors améliorée à 5,5% [82]. Il faut cependant noter que toutes ces améliorations ne se font pas sans perte

Licence CC BY-NC-ND 3.0

d'une partie de l'énergie lumineuse. De plus, elles augmentent encore le coût de production déjà élevé des photobioréacteurs.

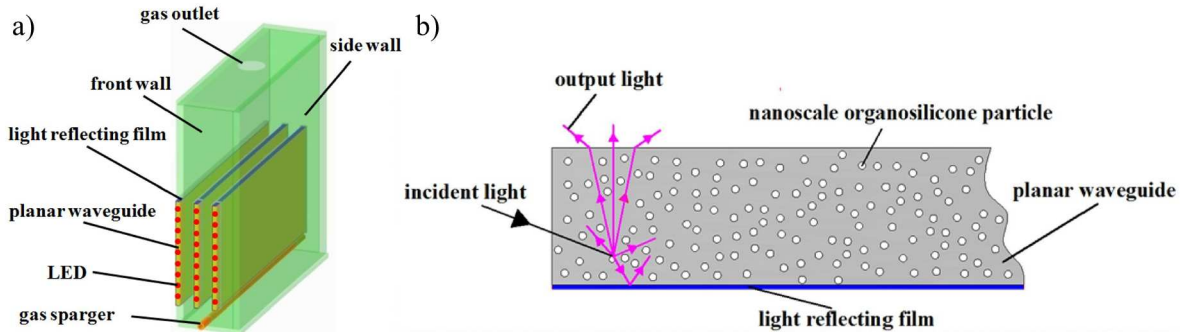


Figure 1-12. PBR plat à guides d'onde planaires [75] : a) zoom sur une partie et b) un diagramme schématique du transfert de lumière dans le guide d'onde plan dopé avec des nanoparticules diffusant la lumière.

Une alternative à l'ingénierie optique pour augmenter l'efficacité photosynthétique est l'ingénierie cellulaire de la taille de l'antenne chlorophylle[2]. L'une des problématiques de la culture de masse des microalgues est le fait que le maximum d'efficacité photosynthétique ne peut pas être atteint en raison de l'ombrage mutuel des cultures denses [35]. Lorsque les cultures de microalgues sont cultivées à pleine lumière, le grand nombre d'antennes de chlorophylle absorbant les photons crée un scénario dans lequel le taux de capture des photons est plus efficace que le taux d'acheminement des électrons vers les centres de réactions photosynthétiques. Cette contrainte peut être évitée en réduisant la vitesse à laquelle les microalgues absorbent les photons. Pour cela, il est possible de tronquer le système d'antenne des microalgues [85,86], comme illustré sur la figure 1-13. À l'inverse, dans des conditions où l'accès à la lumière est limité, le nombre d'antennes collectrices de lumière augmente pour optimiser l'efficacité de la photosynthèse. Une stratégie consiste alors à réduire la concentration de ces complexes collecteurs de lumière pour ne récolter que la proportion de photons pouvant être efficacement utilisés pour la photochimie, tout en augmentant la pénétration de la lumière dans la culture et en limitant la dissipation thermique et la photoinhibition [35,87]. Ces modifications n'apportent cependant pas d'amélioration décisive pour toutes les souches de microalgues [88].

[2] Une antenne collectrice est un ensemble de pigments et protéines associés à la chlorophylle a dans la membrane des thylakoïdes (figure 1-1). Ces molécules captent des photons qui excitent leurs électrons périphériques et transmettent leur état excité à la chlorophylle qui cède l'électron excité au premier accepteur de la chaîne photosynthétique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

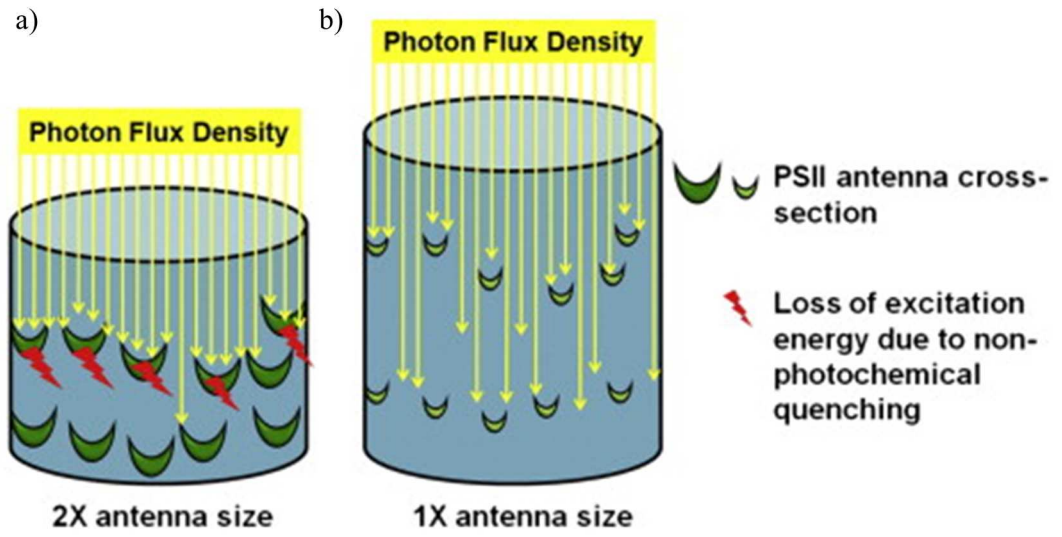


Figure 1-13. Schéma du modèle d'absorption et d'utilisation de la lumière par les algues [35] avec de a) grandes antennes et b) des antennes tronquées à des intensités lumineuses saturantes.

1.1.4.3. Axes d'optimisation : technologies combinées

Les PBR de production d'algues à grande échelle dépendent de l'éclairage solaire incident pour fournir l'énergie vitale nécessaire à la photosynthèse. La gestion optimale de la lumière solaire est un défi critique pour la conception des PBR, car une illumination inégale couplée à la sélectivité spectrale des microalgues entraîne une atténuation des longueurs d'onde incidentes disponibles pour la croissance de la culture. Pour améliorer le rendement photosynthétique, nous avons vu dans les deux paragraphes précédents qu'il était possible de manipuler sélectivement la lumière entrante de telle sorte que le spectre incident contienne moins de rayons UV et IR nocifs et davantage de photons PAR utilisables. Pour améliorer la gestion thermique, nous avons également vu qu'un ensemble de solutions passives ou actives était possible. Toutes ces solutions augmentent le coût de production des microalgues déjà élevé et nécessitent souvent un apport énergétique supplémentaire. Or, la consommation énergétique des photobioréacteurs est déjà un frein à la production de microalgues et seuls les produits à forte valeur ajoutée sont aujourd'hui produits industriellement. L'idée de cette thèse serait alors d'introduire une méthode de cogénération, c'est-à-dire de produire à la fois des microalgues et de l'électricité par un dispositif photovoltaïque. Ces systèmes présenteraient un atout dans les zones isolées où sont produites les cultures de microalgues. Cela permettrait alors de réduire les coûts associés au fonctionnement tout en permettant une production plus efficace.

Proposé dès 1982 [89], le concept d'associer production photovoltaïque et culture en synergie a été appliqué pour la première fois en 2004 au Japon et se développe depuis en Asie et en Europe. Une publication du NREL [90] quantifie les intérêts de l'écosystème PV/culture en fonction de la localisation géographique dans le monde : diminution des besoins en irrigation, croissance plus rapide des plantes (réduction de l'exposition directe, température plus faible la journée et plus élevée la nuit, meilleure humidité de l'air, moins de vent), meilleure productivité électrique (diminution de la température des

Licence CC BY-NC-ND 3.0

modules) [91]. Des expérimentations sont menées en France avec succès pour des vignes, du maraichage ou encore des kiwis [92,93].

Cependant, l'idée est ici d'appliquer la cellule photovoltaïque directement à la surface du photobioréacteur. Une installation de production de microalgues en extérieur pourrait générer conjointement de la biomasse et de l'électricité, conduisant à une utilisation plus efficace des ressources disponibles. Ces deux systèmes de production ne sont pas en concurrence puisque les microalgues n'utilisent pas l'intégralité du spectre solaire incident.

Pour coupler les technologies photovoltaïques, plusieurs options sont possibles. Une première repose sur un dépôt des cellules PV directement à la surface du PBR. Les parois de l'enceinte confinée sont transparentes et résistantes, en verre, polycarbonate, plexiglass ou polyéthylène haute densité. Ce dépôt sur verre ou polymère est néanmoins limité par la taille importante des surfaces des PBR et leurs formes géométriques complexes. Une alternative est alors de rajouter à la surface des PBR des cellules PV préalablement conçues sur verre ou polymère. Cette solution permet plus de flexibilité mais peut venir alourdir et surcharger les façades de photobioréacteur. Le paragraphe 1.2.2 présente des études qui proposent des couplages de différentes technologies photovoltaïques avec un PBR. Un cas particulier est plus largement développé dans le chapitre 5.

1.2. Convertir le solaire en électricité : le photovoltaïque

Pour répondre à cette double demande à la fois d'augmentation du rendement photosynthétique et de support énergétique, le couplage photovoltaïque / photobioréacteur semble une piste très prometteuse. Ce couplage permet de produire à la fois de la biomasse algale et de l'énergie électrique. Nous allons dans un premier temps rappeler brièvement ce qu'est l'effet photovoltaïque qui permet aux cellules solaires de transformer le rayonnement lumineux en énergie électrique. Nous décrirons ensuite plusieurs technologies photovoltaïques déjà semi-transparentes dans la gamme d'absorption de l'œil en vue d'une application bâtiment. Certaines d'entre elles sont particulièrement intéressantes pour une application sur PBR.

1.2.1. L'effet photovoltaïque

Pour ces applications, biomasse et photovoltaïque, utilisant l'énergie solaire, il est indispensable de bien connaître la répartition en énergie des photons. Le spectre AM0 (AM pour Air Mass) donne la répartition énergétique en dehors de l'atmosphère. Pour une application terrestre, le spectre AM1.5 définit celle atteignant le sol par temps clair (surface d'un mètre carré faisant un angle de 48° avec l'équateur). La norme ASTMG-173-03 [94] utilisent ce spectre AM1.5 et prend en compte les valeurs moyennes de la composition atmosphérique, des aérosols, de la teneur en vapeur d'eau et de l'ozone. Les spectres AM1.5D et AM1.5G correspondent alors respectivement au flux direct et au flux global (direct + diffus). La norme est représentée sur la figure 1-14.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

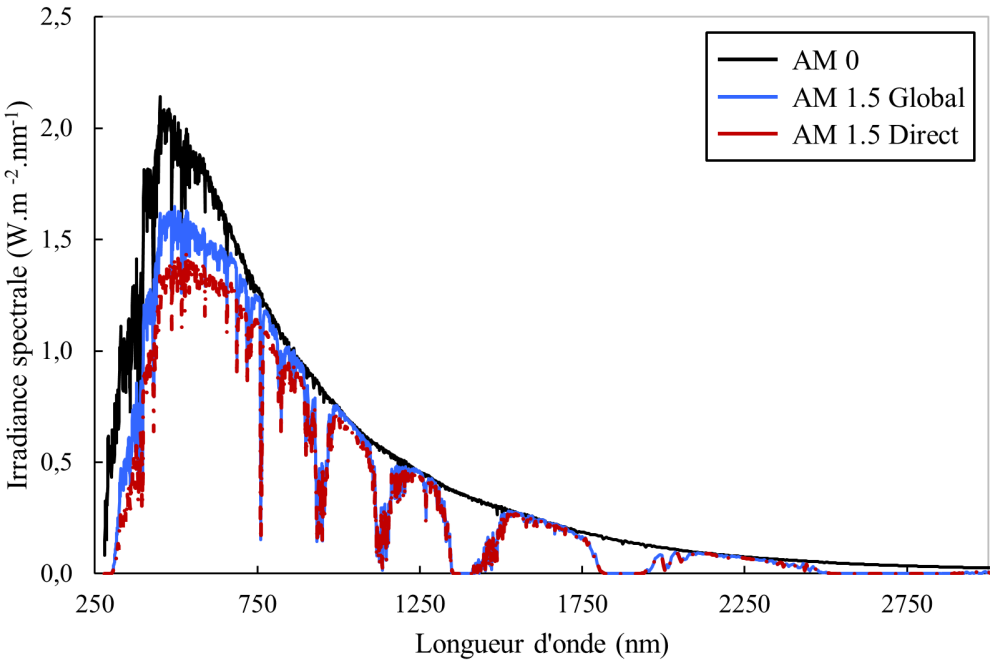


Figure 1-14. Spectres solaires AM0, AM1.5G et AM1.5D de la norme ASTMG-173-03 [94].

L'effet photovoltaïque, illustré sur la figure 1-15, permet de convertir ce rayonnement solaire en un courant électrique grâce au transport de charges électriques au sein de matériaux semi-conducteurs dopés.

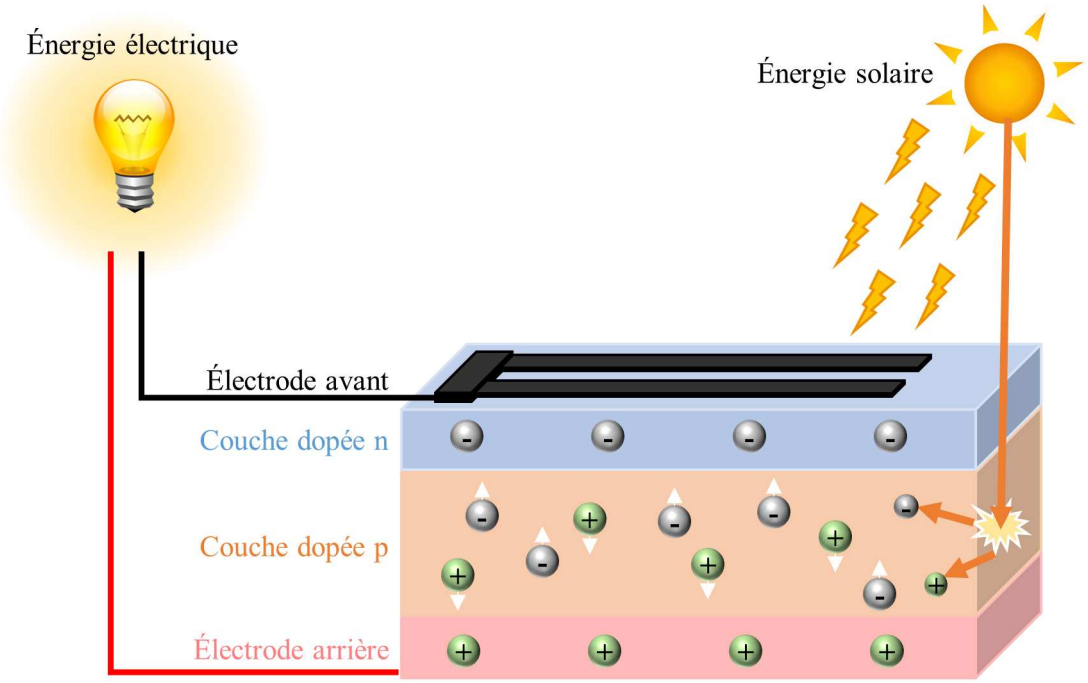


Figure 1-15. Schéma de l'effet photovoltaïque.

Lorsqu'un photon est absorbé par un semi-conducteur, son énergie est transférée à un électron. Si son énergie est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur (Eg ~ 1 eV), les électrons excités passent de la bande de valence à celle de conduction laissant une lacune

Licence CC BY-NC-ND 3.0

électronique. Une paire « électron-trou » est formée. Cette séparation des deux porteurs de charge est possible grâce à l'association d'un semi-conducteur de type n (donneur d'e^-) et de type p (accepteur d'e^-) de sorte que l'un conduise les charges négatives et l'autre, les charges positives.

C'est le dopage qui permet d'obtenir ces semi-conducteurs de type p et n. Le dopage change la concentration en porteurs de charge. Un dopage de type p créé un matériau accepteur avec une charge globale de sa structure positive. Le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de valence. Un dopage de type n consiste cette fois-ci à obtenir un matériau donneur avec une charge globale de la structure négative. Le niveau de Fermi est alors déplacé vers la bande de conduction. Quand un matériau de type p et un matériau de type n sont mis en contact, le système n'est plus à l'équilibre puisque leurs niveaux de Fermi sont différents. Il se produit alors un rééquilibrage par la diffusion d'électrons et de trous de part et d'autre de la jonction. Les électrons et les trous se concentrent alors à l'interface. Cela a pour effet de créer un champ électrique créant une barrière de potentiel au niveau de la zone centrale qui permet d'obtenir un niveau de Fermi uniforme à travers la jonction. Cette zone, appelée jonction PN, est illustrée sur la figure 1-16.

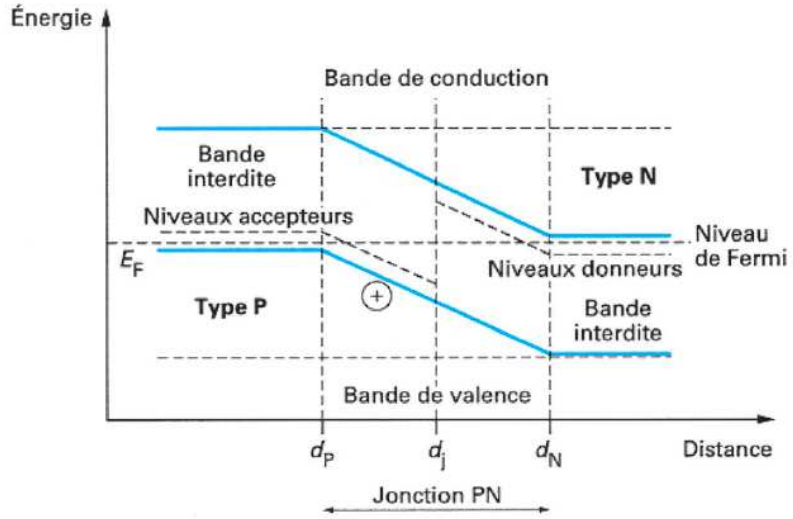


Figure 1-16. Niveaux d'énergies au voisinage de la jonction PN [95].

Cette jonction PN, soumise à un champ électrique sépare les paires « électrons–trous » et met les électrons en mouvement dans une direction particulière (les électrons en excès dans la couche n diffusent dans la couche p). La présence de porteurs de charge négative (zone dopée p) d'un côté et positive de l'autre (zone dopée n), crée une différence de potentiel entre les électrodes. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue.

Les cellules solaires se présentent donc sous la forme d'un empilement de couches. Les photons sont absorbés, des porteurs de charge sont générés, séparés et extraits via les électrodes. La différence entre charges négatives d'un côté et charges positives de l'autre crée une différence de potentiel entre les électrodes. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant

Licence CC BY-NC-ND 3.0

électrique circule. L'objectif des cellules PV est d'absorber une majorité du spectre solaire et d'obtenir le plus haut rendement de conversion photovoltaïque possible. Il existe différentes technologies photovoltaïques et donc différentes couches absorbantes.

1.2.2. Différentes technologies photovoltaïques semi-transparentes

Il existe différentes sortes de technologies photovoltaïques. Le silicium cristallin classique, qui domine aujourd'hui le marché du PV, ne permet pas d'obtenir la transparence nécessaire au couplage photobioréacteur / photovoltaïque. Dans le cadre de cette thèse, seules les technologies semi-transparentes nous intéressent.

Le solaire semi-transparent s'est d'abord majoritairement développé pour une application sur bâtiment : en remplacement de fenêtres, de toits ou encore comme puits de lumière [96–98]. De telles applications sont appelées « photovoltaïque intégré aux bâtiments » ou BIPV. Tout en apportant une valeur esthétique à l'ensemble de la construction (figure 1-17), le PV contribue au confort du bâtiment et permet des économies d'énergie pour son fonctionnement [99]. Le PV peut également servir de protection contre les intempéries, d'isolation thermique [100], de modulation d'ombrage, de protection contre le bruit, d'isolation électromagnétique ou encore de régulateur d'irradiance [101].

Figure 1-17. Exemples de technologies photovoltaïques intégrées aux bâtiments : a) daycare center à Marburg, Allemagne créé par Opus Architekten [102] et b) « current window » créée par le designer Marjan van Aubel [103].

Les cellules PV semi-transparentes développées ont en commun : des substrats transparents, des électrodes transparentes et un absorbeur suffisamment fin ou avec une bande interdite suffisamment large pour permettre une bonne transmission de la lumière visible. La recherche de transparence implique un compromis entre rendement et transparence.

L'idée est donc d'utiliser ces dispositifs photovoltaïques issus du bâtiment directement sur la surface du photobioréacteur. Moheimani *et al.* [104,105] ont modélisé dans une étude théorique en 2013 un scénario PV-microalgues dans lequel des filtres photovoltaïques semi-transparents, sélectifs du spectre, seraient positionnés au-dessus des installations de culture de microalgues. Dans cette modélisation, une partie du spectre lumineux AM1.5 nécessaire à la photosynthèse est transmis à la culture, alors que les longueurs d'onde restantes sont captées et transmises vers les cellules PV intégrées

Licence CC BY-NC-ND 3.0

pour la production d'électricité. En d'autres termes, les photons les plus efficacement utilisés pour la conversion en biomasse seraient dirigés vers la culture de microalgues, tandis que les composantes spectrales mal absorbées et/ou nocives, notamment les UV et les IR, seraient capturées et converties en énergie électrique pour fournir l'énergie nécessaire à l'exécution des opérations de production d'algues. Ce modèle théorique se base sur l'utilisation d'une cellule PV qui n'existe pas dans la bibliographie. Certaines technologies photovoltaïques existantes présentent néanmoins des semi-transparences intéressantes pour une application microalgue et des études expérimentales sur leur utilisation couplée aux PBR ont été menées.

La figure 1-18 montre l'absorbance des microalgues en vert et des transmissions à travers différentes technologies de cellules solaires. Ces spectres de transmission proviennent de la bibliographie, ils ont été choisis car ce sont les dispositifs les plus transparents de leur catégorie entre 400 et 750 nm. La pertinence de l'utilisation de ces technologies semi-transparentes pour la croissance de microalgues est discutée ci-après.

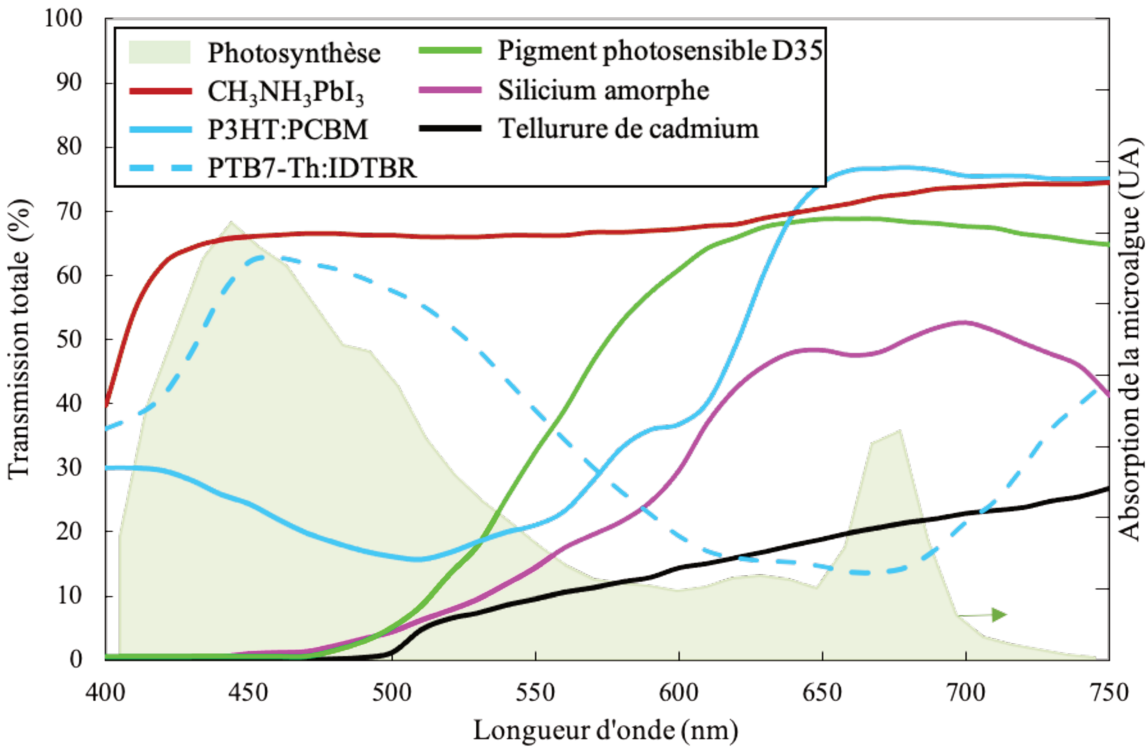


Figure 1-18. Comparaison des différents spectres de transmission à travers des cellules solaires semi-transparentes en pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ (rouge) [106], organique PTB7-Th:IDTBR (bleu pointillé) [107], organique P3HT:PCBM (bleu continu) [108], pigment photosensible D35 (vert) [109], silicium amorphe (rose) [110] et tellure de cadmium (noir) [111] par rapport à l'absorption des microalgues.

Parmi toutes les différentes technologies transparentes recensées sur la figure 1-18, les pérovskites semblent particulièrement intéressantes. La transmission présentée par Wheeler *et al.* [106] est maximale sur toute la gamme des longueurs d'onde nécessaire à la croissance des microalgues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- **Les cellules pérovskites (PSC)**

La structure des cellules pérovskites est représentée sur la figure 1-19. Elle est constituée d'un substrat transparent sur lequel est déposé une électrode transparente. La couche suivante, typiquement en dioxyde de titane, sert à améliorer le transport d'électrons. La couche active est constituée d'un matériau pérovskite de structure ABX_3. Pour améliorer le transport des trous, une couche, par exemple de spiro-OMeTAD, est ensuite déposée entre cette couche active et l'électrode. Ces cellules pérovskites enregistrent une croissance des performances très rapide : en seulement 5 ans, leur rendement record passe de 15 à 23%. En effet, elles présentent de grands coefficients d'absorption de la lumière, des mobilités et des longueurs de diffusion des porteurs importantes [112].

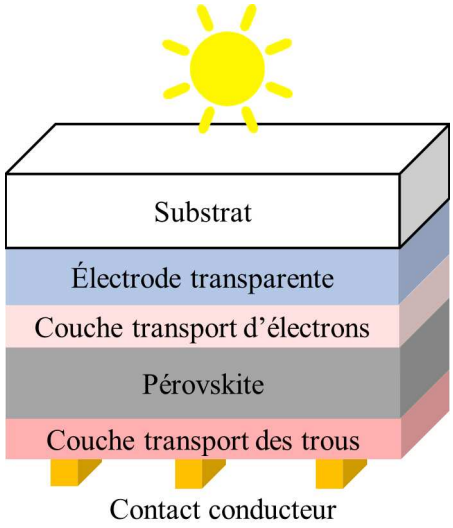


Figure 1-19. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire pérovskite.

En ce qui concerne la transparence, de nombreuses études sont menées [113–116] puisque les pérovskites présentent des bandes interdites optiques dépendantes de la composition. Des auteurs [117] proposent d'utiliser des «îlots» pérovskites, qui sont suffisamment épais pour absorber toute la lumière visible, tandis que les vides permettent la transparence. D'autres auteurs [116,118,119] proposent par exemple de réduire l'épaisseur de pérovskite et d'utiliser des électrodes avec un maximum de transparence. L'une des approches les plus intéressantes concerne des dispositifs pérovskites dont la couche absorbante est commutable et répond dynamiquement à la lumière du soleil [106,120]. Cette cellule est très intéressante pour notre application en façade de photobioréacteur. Ainsi, Wheeler *et al.* [106] proposent une cellule PV qui, lors de l'éclairage, chauffe et commute la couche absorbante d'un état transparent, représenté sur la figure 1-18 (transmission de 68% de la lumière visible) à un état coloré photovoltaïque absorbant (moins de 3% transmis). Les microalgues sont ainsi protégées en cas de forte chaleur et la cellule PV peut produire de l'énergie grâce à son fort rendement de conversion de 11,3% [106]. Après refroidissement, la couche absorbante est ramenée à l'état transparent. Les auteurs affirment ainsi répondre au dilemme historique entre une conversion solaire efficace et une transmission de la lumière visible élevée. Cependant, l'étude montre qu'après quelques commutations, les modifications

Licence CC BY-NC-ND 3.0

physiques de la couche pérovskite entraînent une diminution des performances photovoltaïques. De plus, en cas de journée fortement ensoleillée, peu de lumière serait transmise aux algues puisque la cellule PV resterait dans un état coloré peu transparent dans les longueurs d'onde de la photosynthèse (figure 1-20). La transparence des dispositifs pérovskites classiques [114,115,119,121], dont les spectres sont similaires à la courbe bleue sur la figure 1-20, est finalement assez faible dans les longueurs d'onde nécessaires à la photosynthèse avec moins de 5% transmis dans la gamme [400 – 550 nm] et 30% pour [650 – 700 nm].

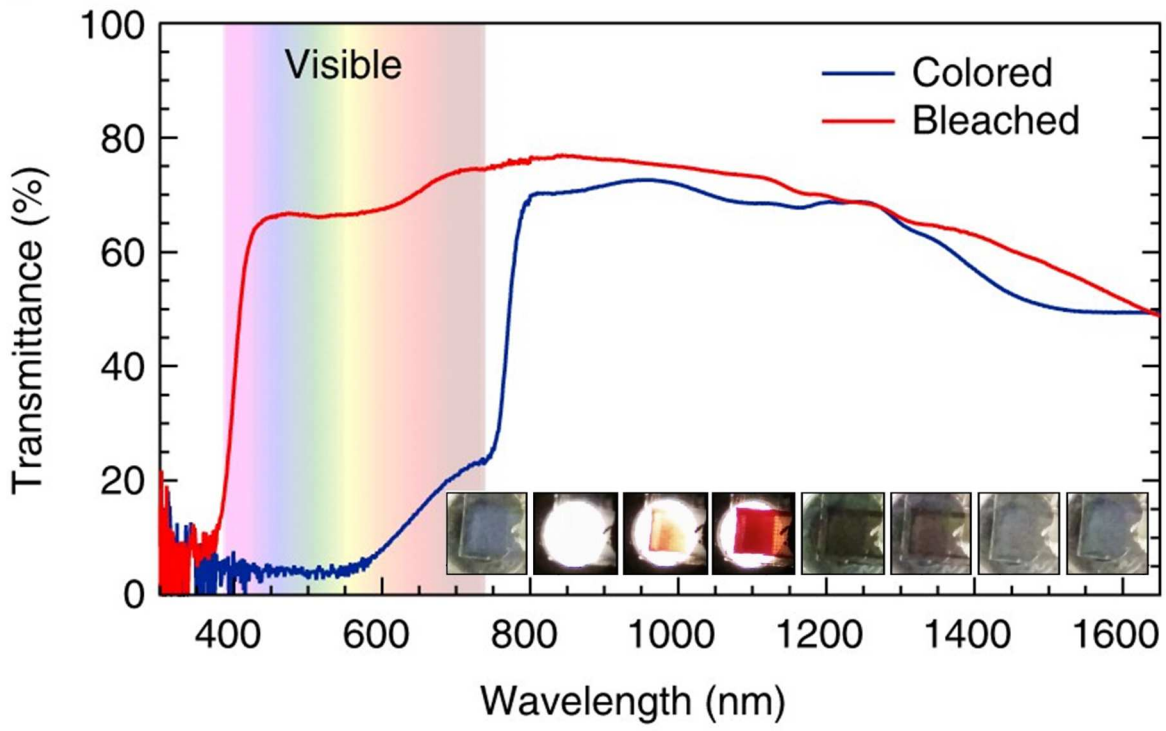


Figure 1-20. Transmission des cellules PV dans un état transparent (rouge) et coloré (bleu) en fonction de la longueur d'onde [106]. L'insert montre des images optiques prises lors de la transition des cellules PV d'un état transparent à coloré suite à une exposition lumineuse puis du retour à l'état transparent.

Finalement, les technologies pérovskites présentent de l'instabilité et de la dégradation à l'humidité, aux UV, à l'oxygène et à la température sans apporter une transparence particulièrement intéressante. Utiliser les cellules pérovskites dans un environnement aussi exigeant que l'application photobioréacteur ne semble finalement pas réalisable pour le moment. Des études cherchent néanmoins à améliorer la stabilité de ces cellules solaires à travers des changements de la structure chimique des pérovskites, des couches de transport de trous ou d'électrons ou encore via l'amélioration de l'encapsulation des dispositifs [122].

- **Les cellules organiques (OPV)**

Les transmissions optiques des cellules organiques semblent également très intéressantes dans la gamme d'absorption des microalgues (figure 1-18). Le schéma des cellules à polymères organiques est présenté sur la figure 1-21. La couche active est constituée d'un mélange de molécules organiques

Licence CC BY-NC-ND 3.0

donneuses et acceptrices d'électrons. Les charges sont ensuite collectées aux électrodes. Plusieurs cellules avec des rendements supérieurs à 5% et des transmissions élevées existent [123–125].

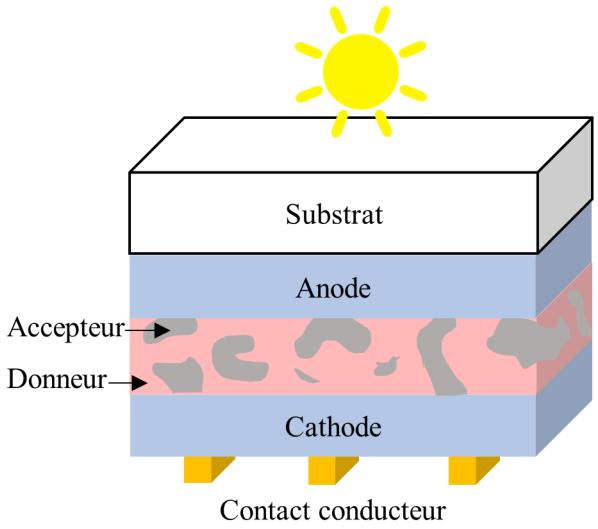


Figure 1-21. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire organique.

Cette technologie est intéressante pour l'application photobioréacteur visée car, suivant le polymère organique utilisé, leur transmission est variable. Ainsi, la figure 1-18 montre un pic de transmission à 450 nm de plus de 60% pour une cellule organique avec une couche active en PTB7-Th (poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)-thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b′]dithiopheneco-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate]) dont le rendement est de 6,3% [107] et un pic à plus de 70% à 675 nm pour une couche active en P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) et PCBM ((6,6)-PhenylC61 butyric acid methyl ester) dont le rendement est à 1,9% [108]. Cette transparence modulable permettrait donc d'obtenir une transmission parfaitement adaptée à la gamme de longueurs d'onde nécessaire à la photosynthèse tout en apportant un support énergétique. Le groupe industrielle Armor commercialise déjà ASCA®, un film photovoltaïque organique transparent et souple. Des études ont donc déjà été menées sur l'utilisation de cellules organiques pour la croissance de microalgues en photobioréacteur.

L'université de Calgary au Canada travaille sur des cellules solaires organiques à grande échelle afin de les coupler avec un photobioréacteur [126]. Ils utilisent des cellules organiques à colorant rouge (figure 1-22) dont le rendement électrique est de 6%. Ils ont également développé des équipements de revêtement pour la production à grande échelle d'OPV. L'étude de Cho *et al.* [127] propose également d'utiliser des cellules solaires organiques à base de fullerène dont le rendement PV est de 3,0%. D'après une simulation, ce système sous une irradiance de 1200 µmol.m^{-2}.s^{-1} diminue légèrement la production de biomasse de 15%.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Figure 1-22. Université de Calgary [126] : colorant rouge organique, cellules PV et film organique flexible.

Les cellules organiques semblent de bons candidats du point de vue de la transparence et des études proposent déjà de les coupler avec un photobioréacteur. La stabilité de ces dispositifs est néanmoins très dépendante des matériaux employés.

- **Les cellules à pigment photosensible (DSSC)**

La troisième technologie qui semble la plus transparente est encore une technologie organique, il s'agit d'une cellule à pigment photosensible (DSSC). Ces cellules solaires s'inspirent de la photosynthèse des plantes et sont schématisées sur la figure 1-23. Elles consistent à capter des photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices appliquées sur une anode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde couche conductrice. Concrètement, les sensibilisateurs sont des colorants organiques ou des complexes organométalliques qui, en présence de lumière, peuvent former des porteurs de charge.

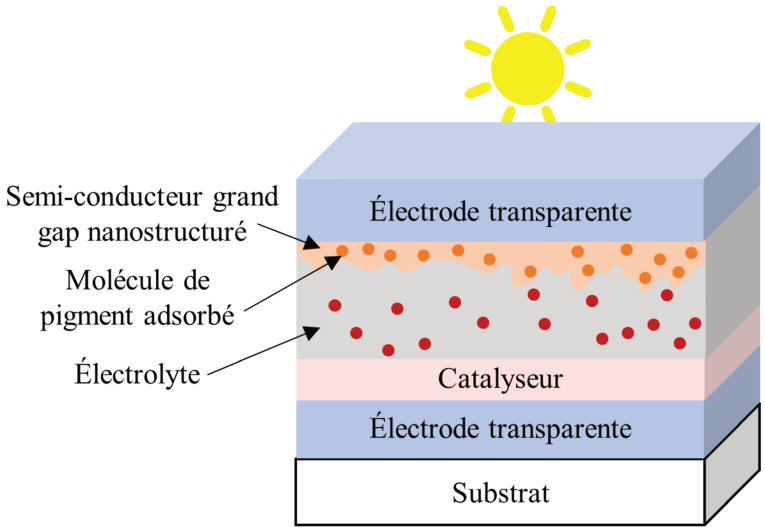


Figure 1-23. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire à pigment photosensible.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Cette technologie est intéressante pour obtenir une cellule solaire semi-transparente car, suivant les colorants utilisés, leur absorption optique peut, en principe, être modulée pour présenter une semi-transparence visible tout en absorbant dans l'IR [128].

Ainsi, l'équipe de Barbera *et al.* [109] propose de recouvrir l'intégralité d'un PBR plat de laboratoire par des cellules solaires semi-transparentes à pigment (figure 1-24). La figure 1-18 montre que les DSSC peuvent présenter une bonne transparence de plus de 60% sur le second pic de photosynthèse pour la zone active, la zone non active présente quant à elle une très bonne transparence d'environ 70% sur toute la gamme de la photosynthèse. Le rendement de ce système PV est de 2,21%. Les auteurs soumettent le couple PV/PBR à différentes intensités lumineuses et sous un régime d'irradiation jour-nuit. L'étude montre que ce système améliore l'utilisation de l'énergie lumineuse et le rendement de production des microalgues. Sous forte irradiance (950 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$), le PV permet de réduire la photo-inhibition et d'améliorer la productivité de biomasse de +19%. Toutefois, si la lumière est limitée (200 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$), la couverture du PBR par les cellules DSSC diminue la productivité de -45% [109]. Sous une illumination jour-nuit, le rendement est le même avec ou sans cellule PV. D'un point de vue physiologique, la teneur en pigments des algues se révèle être proportionnelle à la lumière effective perçue par les cellules et non influencée par les modifications spectrales.

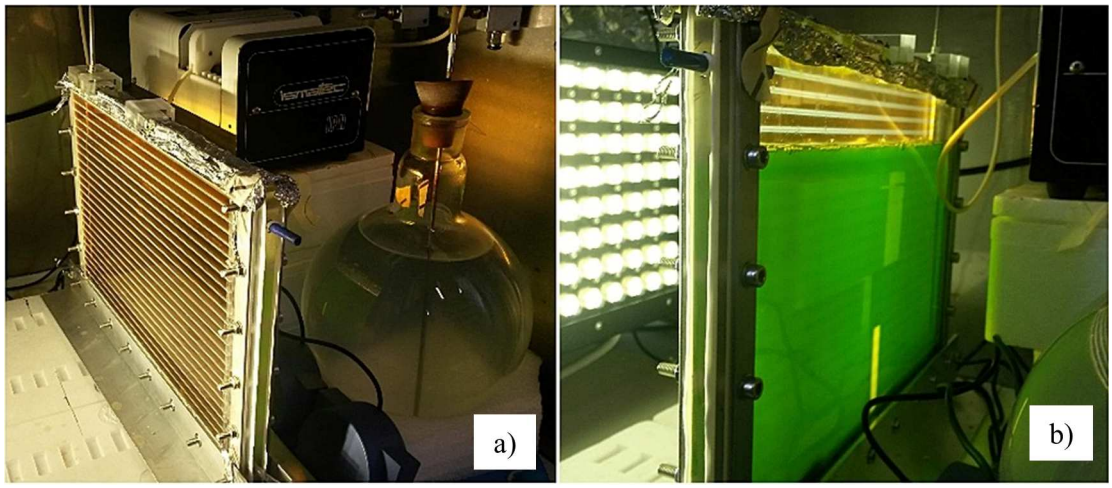


Figure 1-24. Photo a) avant et b) arrière du couplage DSSC et photobioréacteur [109].

Ces cellules DSSC permettent également une très bonne transmission aux microalgues sans dégrader leur rendement de production. Cependant, cette technologie nécessite une encapsulation de pointe afin d'obtenir des durées de vies convenables [109].

- **Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)**

Dans l'ordre décroissant des transparences représentées sur la figure 1-18, le silicium amorphe semble également, dans une moindre mesure, intéressant pour une application photobioréacteur. Le silicium amorphe (a-Si) est un matériau où la structure du film présente un désordre local. Il a une grande bande interdite (Eg = 1.7–1.8 eV) et possède ainsi un coefficient d'absorption supérieur à celui du

Licence CC BY-NC-ND 3.0

silicium cristallin dans la partie visible du spectre. Une cellule en silicium amorphe, schématisée sur la figure 1-25 présente une jonction PIN. Le rayonnement est absorbé dans la couche en silicium amorphe intrinsèque située au milieu. Cette couche intrinsèque est encadrée par deux autres couches en silicium amorphes dopées p et n qui permettent de créer un champ électrique à travers la couche i et de séparer les charges. Les charges sont ensuite collectées aux électrodes à chaque extrémité. La technologie en silicium amorphe présente cependant des charges électriques de faible mobilité et de courte durée de vie, ce qui conduit à des rendements de conversion faible. Ainsi le dispositif représenté sur la figure 1-18 a un rendement de 6,05% [110]. Cette technologie présente également un manque de stabilité sous exposition lumineuse (effet Staebler-Wronski [122]).

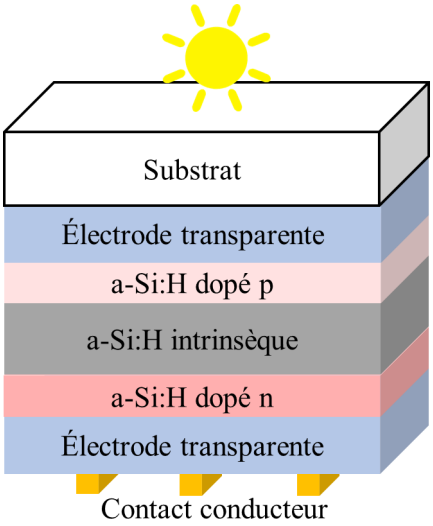


Figure 1-25. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire en silicium amorphe.

Le silicium amorphe est une technologie déjà largement utilisée pour des applications semi-transparentes couplées à divers produits transparents comme les fenêtres, les écrans et les appareils de communication mobiles [110,129–140]. Dans ces études, l'objectif n'est pas d'être le plus transparent possible mais d'améliorer les performances électriques d'une technologie en couche mince assez fine dont la semi-transparence intrinsèque est déjà convenable pour l'œil humain. La technologie silicium amorphe est également utilisée pour des applications en serres photovoltaïques pour la croissance de tomates par exemple [141].

D'un point de vue transparence, seul le second pic de photosynthèse est transmis aux microalgues. Les photons à haute énergie sont absorbés par la cellule PV pour produire de l'énergie tandis que ceux à plus basse énergie sont utilisés pour produire de la biomasse. Son point fort réside cependant dans sa résistance à l'échauffement et sa capacité à capter le rayonnement diffus, ce qui est particulièrement intéressant pour une utilisation des photobioréacteurs en extérieur.

Malgré une transparence moins importante, une meilleure résistance aux conditions d'utilisation en extérieur font de la technologie silicium amorphe un candidat sérieux pour une application en surface

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de photobioréacteur. Néanmoins, les propriétés photovoltaïques se dégradent durant les premières années d'utilisation puis une période de stabilisation apparaît [142,143].

- **Le Tellurure de Cadmium (CdTe)**

La dernière technologie présentée sur le graphique de la figure 1-18 est une cellule solaire en tellurure de cadmium. Sa transmission est bien moins importante que les dispositifs représentés ci-dessus. Le tellurure de cadmium (CdTe) est un semi-conducteur dopé p. Il doit donc être associé à du sulfure de cadmium (CdS), dopé n, pour réaliser la jonction PN. La technologie CdTe, représentée sur la figure 1-26, se compose d'une vitre protectrice, d'une couche d'oxyde conducteur transparent, de la jonction PN CdS/CdTe, d'une couche conductrice inférieure métallique déposées sur un substrat. Les cellules CdTe absorbent une grande quantité de lumière et résistent très bien aux hautes températures de l'été.

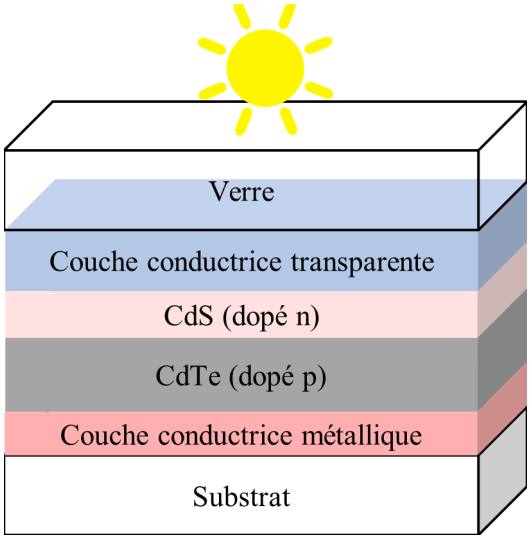


Figure 1-26. Schéma simplifié de la structure d'une cellule solaire en tellure de cadmium.

Pour obtenir des dispositifs transparents, l'amincissement du CdTe à des épaisseurs inférieures à 400 nm est nécessaire mais cela entraine des dégradations électriques. Heisler *et al.* [111] présentent des cellules solaires avec une épaisseurs de CdTe très faible de 250 nm et un rendement PV de 4% (figure 1-18).

Cette faible transmission semble suffisante pour Nwoba *et al.* [144,145] qui proposent d'utiliser des cellules solaires à base de tellurure de cadmium sur un photobioréacteur dans le but d'apporter à la fois un apport énergétique et une gestion thermique. Ils développent un système CdTe couplé à un vitrage isolant dont le rendement photovoltaïque est de 13% (figure 1-27). La technologie PV ne transmet qu'environ 25% du second pic de photosynthèse (figure 1-18). Pour compenser cette faible transmission, le CdTe n'est apposé que sur la partie supérieure du PBR. Le système global permet de transmettre plus de 75% de la lumière visible et de réfléchir plus de 90% des ultraviolets et des infrarouges. En hiver, la chaleur est réfléchie dans le réacteur et en été, la sélection spectrale permet de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

réduire l'élévation de température. Ce dispositif permet de conserver une température d'environ 25°C sans apport d'eau de refroidissement tout en augmentant la production de biomasse sous illumination extérieure de plus de 14% comparée à un système dont le refroidissement se fait par évaporation passive. L'énergie produite par ce système photovoltaïque permet de répondre à 2,5 fois la demande énergétique nécessaire à l'agitation.

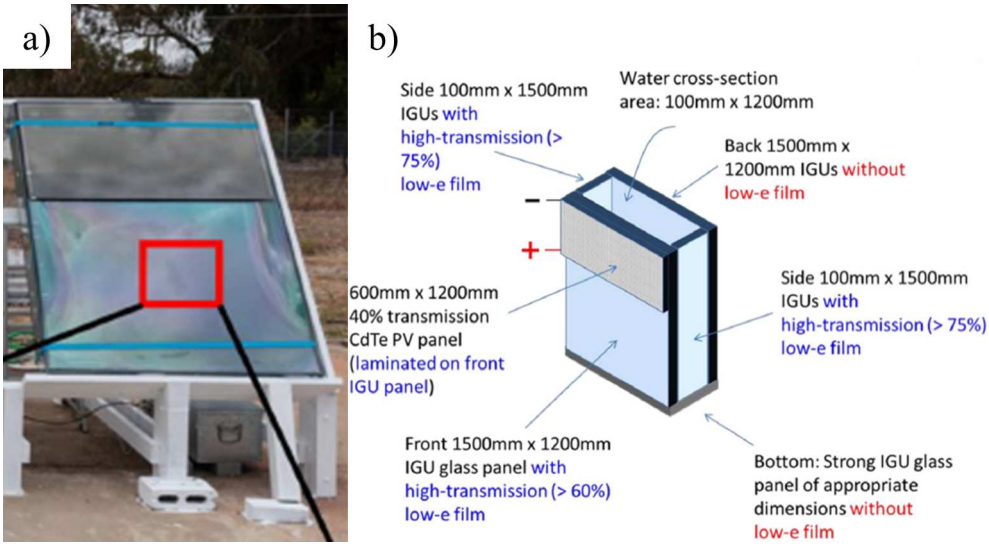


Figure 1-27. Photobioréacteur photovoltaïque à vitrage isolant [144] : a) images du montage et b) extrait du schéma montrant les détails de construction du système.

Cette technologie inorganique semble également intéressante pour une application photobioréacteur. Le manque de transparence est compensé par son rendement important qui permet de n'appliquer la technologie que sur une partie de la surface du photobioréacteur. Deux problèmes majeurs se posent toutefois avec cette technologie. Le tellure est un élément rare et le cadmium est un élément toxique (non pas une fois inclus dans les cellules solaires mais lors de la production).

Finalement, nous avons vu qu'il existait plusieurs technologies photovoltaïques semi-transparentes. Les technologies organiques (PSC, OPV, DSSC) se démarquent particulièrement par leur forte transparence alors que les technologies inorganiques (a-Si:H et CdTe) sont plus matures et déjà présentes sur le marché [146].

1.3. Le couplage photobioréacteur / photovoltaïque et positionnement de la thèse

Pour résumer, la bibliographie montre que la symbiose entre PV et PBR est non seulement possible mais finalement essentielle pour répondre aux limitations d'efficacité photosynthétique et de coût des photobioréacteurs. Le couplage photovoltaïque / photobioréacteur, bien qu'au stade de la recherche, semble être prometteur. Nous avons vu dans le paragraphe précédent les différentes technologies possibles pour obtenir des dispositifs photovoltaïques transparents adaptés à la croissance des microalgues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Il ressort avant tout que les technologies organiques présentent des transmissions optiques parfaitement adaptées à la photosynthèse grâce à un éventail de colorants et de polymères rendant possible la transparence dans une très large gamme de longueurs d'onde. La production de microalgues est donc possible derrière ces technologies dont les rendements PV permettraient d'apporter un support énergétique. Néanmoins, suivant les matériaux employés, la stabilité de ces cellules organiques est limitée par la présence d'oxygène, d'eau ou encore par l'irradiation [147]. De nouvelles techniques pour augmenter la stabilité des cellules solaires organiques sont néanmoins développées telles que l'utilisation de nouveaux matériaux, l'ingénierie des dispositifs des couches actives, l'optimisation des couches tampons ou encore l'utilisation de matériaux d'encapsulation.

Les cellules solaires transparentes a-Si:H semblent également être un bon compromis entre une transparence plus faible, des rendements moyens et une résistance élevée à l'environnement chaud et humide des photobioréacteurs. Le silicium est un matériau peu coûteux, abondant et non toxique, et la technologie de fabrication de a-Si:H est suffisamment mûre pour être utilisée commercialement sur des substrats en verres ou flexibles de plusieurs mètres carrés de superficie [171]. La technologie a-Si:H a déjà fait ses preuves en utilisation semi-transparente, il serait intéressant d'étudier son influence sur la croissance de microalgues. Nous choisirons donc de travailler avec une technologie en silicium amorphe hydrogéné.

Toutefois, il reste plusieurs limitations à son application pour la production de microalgues. D'une part, le silicium amorphe présente une transmission limitée dans la gamme des longueurs d'onde dont les microalgues ont besoin. D'autre part, le faible rendement de conversion électrique des dispositifs transparents peut limiter son appui comme support énergétique. Nous allons nous attacher dans cette thèse à lever certains verrous sachant que trois voies sont possibles : l'amélioration de la cellule photovoltaïque par des mécanismes de gestion de la lumière, l'amélioration de l'intégration des cellules PV par l'utilisation de substrats souples ou par une optimisation de la surface illuminée.

1.3.1. Amélioration de la cellule photovoltaïque – Gestion de la lumière

La première voie porte sur l'amélioration de la technologie solaire elle-même. Diverses solutions de surface sont envisageables pour augmenter l'efficacité et/ou la transparence de ces cellules solaires. Pour adapter la réponse optique aux microalgues, une idée serait tout d'abord de redéfinir des épaisseurs de couches et de trouver le juste équilibre entre optimisation optique et optimisation électrique. Cependant, augmenter la transmission optique nécessite une diminution des épaisseurs des couches et notamment de la couche absorbante. Cette diminution entraine alors une dégradation des propriétés électriques. Utiliser divers mécanismes de piégeage du rayonnement solaire intégrés à la surface [148] semble alors une idée intéressante pour compenser cette dégradation de rendement liée à une faible absorption optique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chaque milieu est caractérisé par une vitesse de propagation de la lumière qui permet de définir un indice de réfraction (n) comme le rapport de la vitesse de la lumière dans ce milieu et celle de la lumière dans le vide. Quand un rayonnement lumineux rencontre une interface entre deux milieux d'indices différents, il se divise. Une partie de la lumière est réfléchie à l'interface (réflexion R), une autre est absorbée dans le milieu (absorption A) et une dernière traverse le milieu et est transmise (transmission T). Selon les milieux, des phénomènes de diffusion de la lumière sont également présents. Cette propagation des rayons lumineux est illustrée dans le cas d'une interface entre l'air et le substrat en verre sur la figure 1-28. La réflexion est alors d'environ 8% et représente de la lumière perdue pour la conversion électrique.

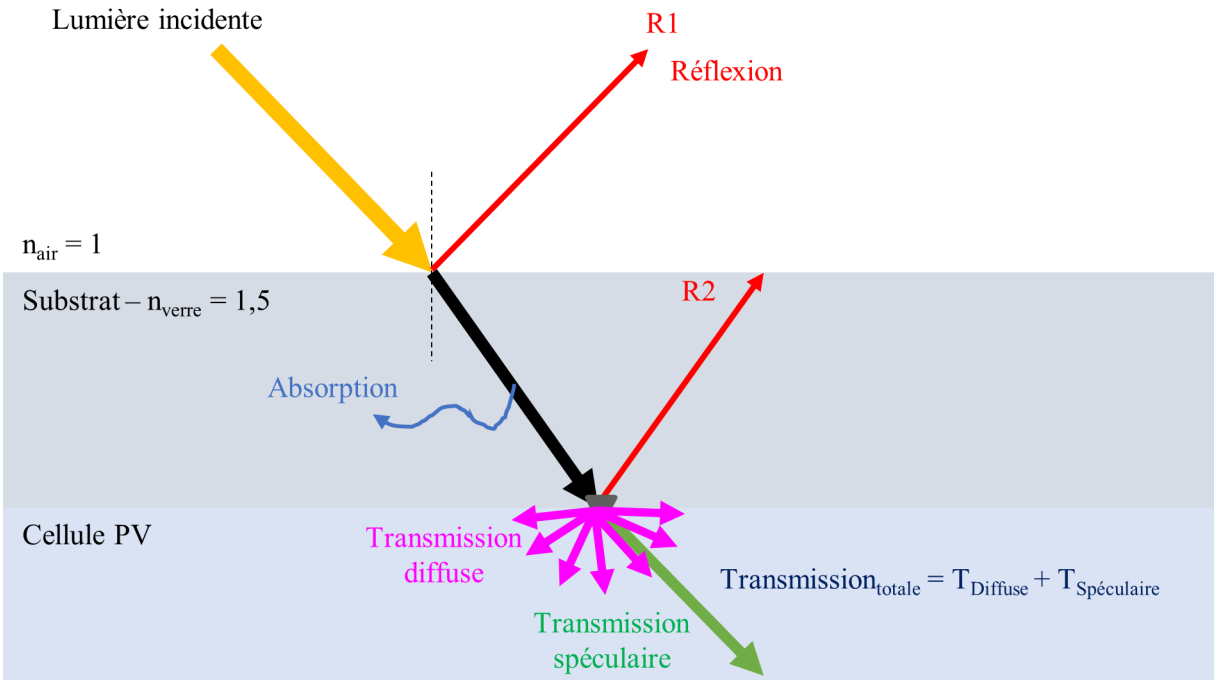


Figure 1-28. Schéma simplifié de la propagation des rayons lumineux à l'interface entre l'air et le substrat verre.

Une solution consiste à apporter une couche d'indice intermédiaire entre le milieu incident et le substrat de la cellule PV. Une surface antireflet [149–151] peut permettre de diminuer la réflexion parasite également appelée perte de Fresnel. La réflectance R en fonction du verre, de la couche mince et de l'air est alors calculée suivant l'équation de Fresnel (équation 1-5) pour une incidence normale.

$$R = \left(\frac{n_{air}n_{verre} - n_{CM}^2}{n_{air}n_{verre} + n_{CM}^2}\right)^2 \qquad \text{Équation 1-5}$$

Afin d'obtenir une équation nulle, l'indice de réfraction de la couche mince doit être de $n_{CM} = \sqrt{n_{air}n_{verre}} = 1{,}22$. Certaines couches, dont l'indice optique se rapproche d'un telle valeur comme MgF_2 (n=1,38) [152], sont utilisées comme couche antireflet. De façon plus générale, afin d'obtenir une réflectance nulle, les rayons R1 et R2 de la figure 1-28 doivent être en opposition de phase. La différence

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de phase est alors égale à $n\frac{\pi}{2}$ (avec n un entier relatif). Cette condition est vérifiée pour une couche mince d'épaisseur $e_{CM} = a\frac{\lambda}{4}$ avec a un entier impair et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Ainsi l'utilisation d'une couche mince comme couche antireflet présente deux limitations. Son épaisseur étant calculée pour une longueur d'onde incidente particulière, l'effet antireflet n'est pas homogène sur toute la gamme des longueurs d'onde. De plus, la valeur idéale de l'indice de réfraction étant calculée pour une incidence normale, la variation d'angle joue alors un rôle déterminant sur les performances de cette couche antireflet.

Une autre façon de diminuer la réflexion due au changement d'indice optique à l'interface air/verre est d'atténuer ce contraste grâce à une adaptation progressive des indices de manière à « courber » le rayon lumineux et le contraindre à rester dans le milieu souhaité [153]. Il est alors possible d'utiliser des empilements multicouches comme SiO_2/TiO_2 [154] afin de maîtriser l'augmentation graduelle des indices de réfractions permettant ainsi de couvrir une plus large plage de longueurs d'onde. De plus, ils présentent une faible dépendance à l'angle d'incidence du rayon lumineux. Néanmoins, un grand nombre de couches est parfois nécessaire afin d'obtenir un antireflet de qualité et la quantité de lumière transmise s'en trouve alors diminuée.

Une solution est alors d'utiliser des antireflets à gradients d'indices de réfraction obtenus par texturation de surface. Cette méthode s'inspire directement de l'architectures des yeux de mouches qui possède une surface nano-structurée qui permet de courber la trajectoire du rayonnement incident vers l'intérieur de l'œil. Afin de modifier les phénomènes de propagation lumineuse, la rugosité de surface doit présenter une rugosité de taille inférieure à la longueur d'onde ciblée ($d = \frac{\lambda}{n}$ avec n un nombre entier). Dans le cas d'une rugosité fine, c'est-à-dire d'une nanostructure sub-longueur d'onde, le gradient est variable puisque la composition air/matériau varie en fonction de la hauteur et de la forme de la texturation. La transition de l'indice de réfraction est alors graduelle et peut être représentée comme un empilement de couches homogènes d'indices effectifs comme sur la figure 1-29.

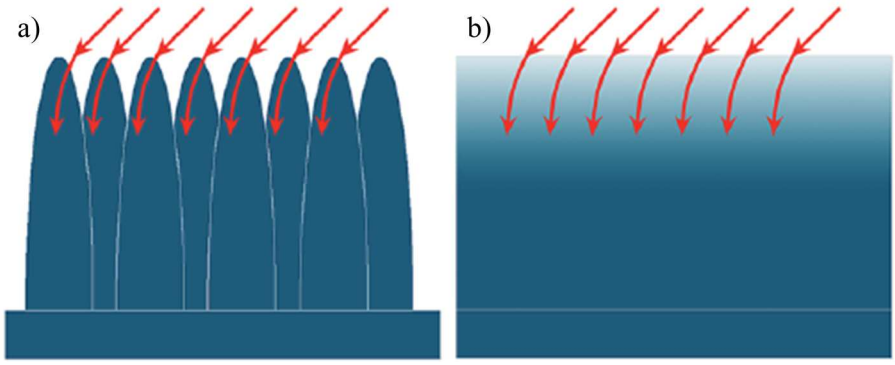


Figure 1-29. Texturation de surface [155] : a) interaction entre la lumière incidente et une nano-structure sub-longueur d'onde et b) illustration schématique de la texturation comme un empilement de couches d'indices effectifs correspondant à a).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Il existe ainsi plusieurs nanostructures, de formes diverses (pointes ou rondes) mais dont la taille reste inférieure aux longueurs d'onde du visible, qui permettent d'obtenir ces propriétés antireflets.

Une première géométrie courante est de type « œil de mouche » [156–160]. L'étude de Han *et al.* [159] présente une structure « œil de mouche », obtenue par nano-impression, en réseau hexagonal avec des tiges de forme conique de hauteur 130 nm et de largeur 250 nm avec un pas de 300 nm (figure 1-30a). Cette structure est appliquée en double face sur une cellule solaire en silicium. La transmission à travers le substrat verre est alors améliorée de 91% à 95% et le rendement de conversion photovoltaïque augmente de 5,14% à 5,27%.

Il existe également des géométries de type nano-tiges [161,162] comme celles en forme de « seringue » (figure 1-30b) de l'étude de Yeah *et al.* [163]. Cette géométrie particulière est synthétisée par une méthode de croissance hydrothermale en une étape. La longueur moyenne des tiges est de 0,86 µm avec une pointe d'environ 200 nm. La densité de la texturation est d'environ 3.10^9 tiges/cm^{-2}. Ces tiges sont appliquées sur une cellule solaire GaAs. La réflexion spéculaire de la cellule solaire avec cette texturation antireflet est 3% plus basse que la cellule PV référence. Son rendement PV est amélioré de 14,5% (référence) à 19,1%.

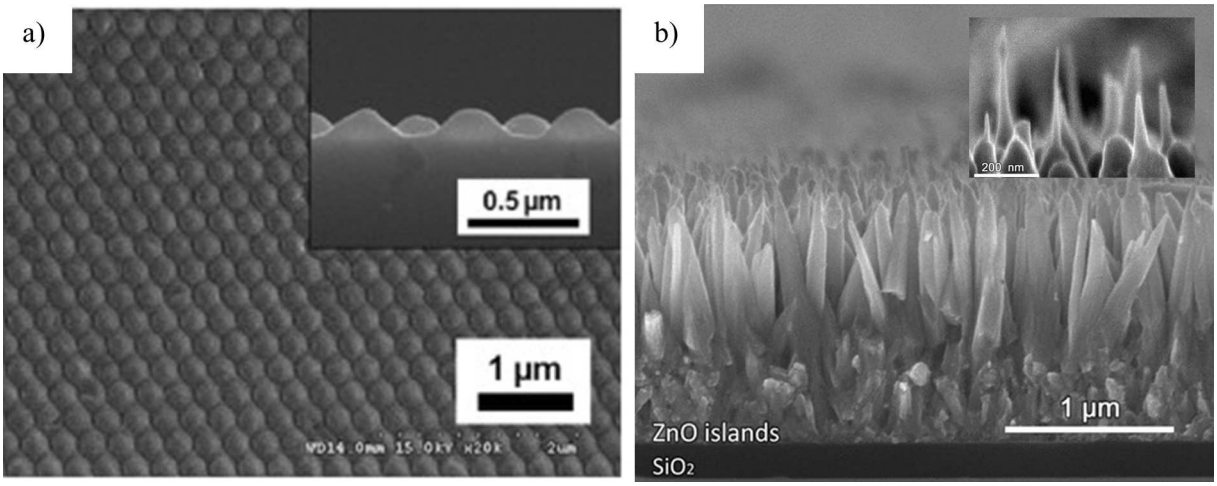


Figure 1-30. Images MEB d'une structure type a) « œil de mouche » [159] et b) nano-tiges [163].

Une autre option envisagée dans cette thèse de gestion de lumière pour optimiser la cellule solaire concerne l'utilisation de surface diffusante. En effet, pour obtenir une semi-transparence suffisante, la diminution de l'épaisseur de la couche a-Si:H intrinsèque est indispensable. Afin de ne pas affecter trop fortement le rendement, l'amélioration de l'absorption dans cette cellule solaire très fine est nécessaire. Des surfaces diffusantes [164–167] permettent alors d'augmenter le parcours optique du photon (figure 1-28) et donc les chances de transformer ce photon en porteurs de charge en le piégeant dans la couche active. Cette surface diffusante peut être obtenue par différentes techniques. Elles ont en commun une taille de motif bien plus importante que les motifs anti-réfléchissants précédents.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Des électrodes transparentes texturées peuvent être une solution pour obtenir une surface diffusante [168,169]. L'étude de Sanchez-Sobrado *et al.* [169] propose ainsi de texturer l'électrode avant en IZO (In_2O_3/ZnO) d'une cellule PV a-Si par un procédé de lithographie colloïdale. Des matrices hexagonales de forme pyramidale, d'environ 850 nm de haut avec un pas de 1,6 µm sont obtenues (figure 1-31a). Grâce à ces électrodes texturées, des mécanismes de piégeage de la lumière (antireflet et diffusion) permettent jusqu'à 27% de gain de photocourant. Couplé à une amélioration de la conductivité du contact avant, le rendement PV est alors amélioré de 5,8% (sans électrodes texturées) à 7,1%.

Une surface diffusante peut également être obtenue grâce à des nanostructures sphériques [170–173]. La figure 1-31b présente des nano-sphères de SiO_2 de 700 nm de diamètre obtenues par une méthode Langmuir–Blodgett [173]. L'application de ces sphères sur une cellule solaire en silicium amorphe permet une amélioration relative de l'absorption largement insensible à l'angle d'incidence de la lumière et donc une amélioration du rendement de 1,8%. Ces sphères peuvent également être creuses [174,175].

Une géométrie pyramidale permet également d'obtenir des surfaces diffusantes [176–178]. L'étude de Scheul *et al.* [178] présente des pyramides verticales en silicium gravé (figure 1-31d) dont la base est d'environ 15 µm. La fraction de lumière piégée par cette géométrie est de 14,5%.

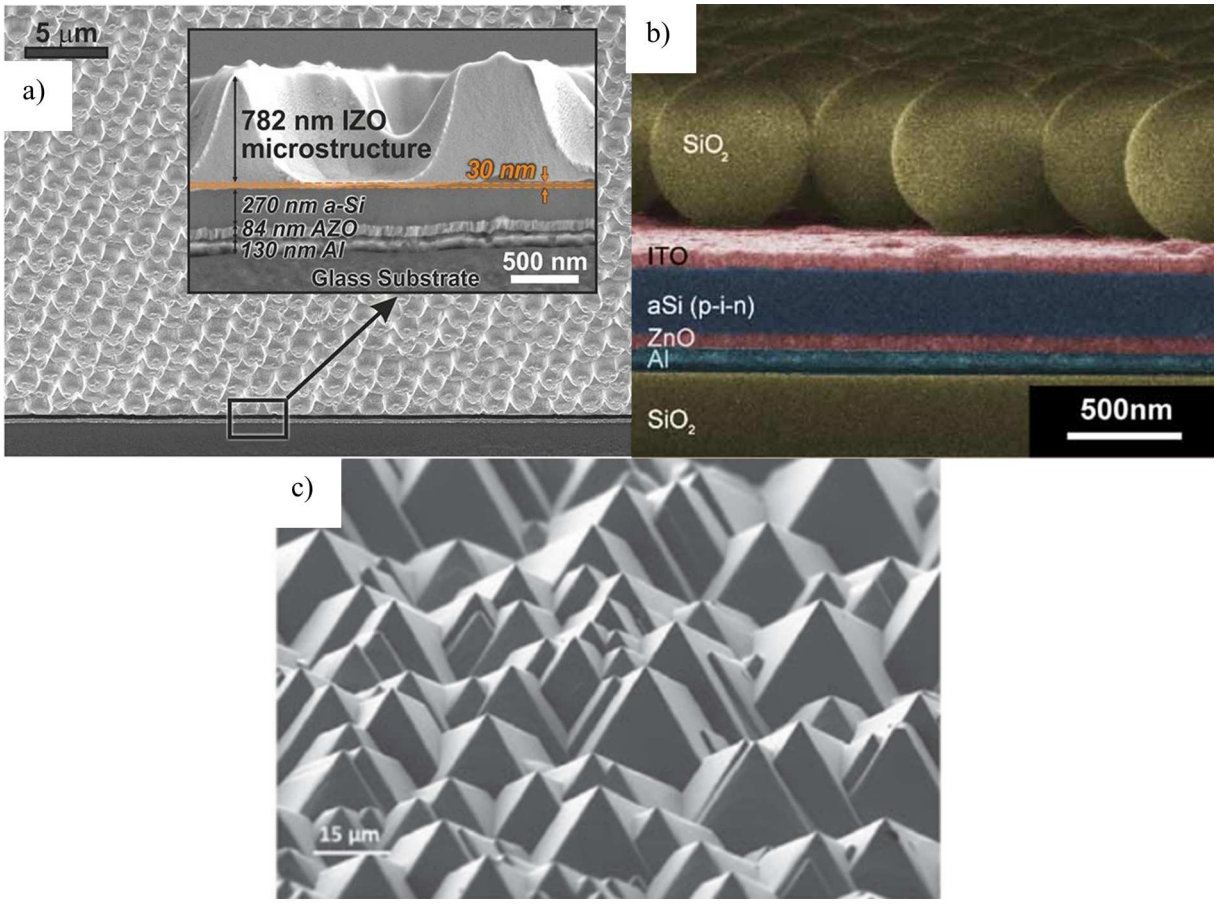


Figure 1-31. Exemples de surfaces diffusantes : a) électrodes IZO texturées [169] ; b) nanostructures sphériques [173] et c) nanostructures en pyramides [178].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Les quelques géométries présentées précédemment ne représentent pas une liste exhaustive des possibilités existantes. Certaines revues [148,155,179] s'attachent à en faire un inventaire plus complet. Pour résumer, une façon standard de piéger la lumière repose sur la texturation des interfaces. Il est alors possible d'obtenir un antireflet ou un diffuseur. Les paramètres structuraux (hauteur/largeur/forme) jouent alors un rôle important dans la manipulation de la lumière et le piégeage des photons dans les modes optiques.

Il existe de nombreuses technologies pour effectuer ces texturations [180,181]. Par exemple, des lasers peuvent être utilisés. La profondeur et l'espacement de la structure sont alors contrôlés grâce à la vitesse de balayage du laser. Une autre technique largement utilisée est la gravure sèche. Un masque peut être parfois utilisé afin de contrôler la forme de la gravure sèche. Des techniques de lithographie à partir d'un tampon permettent également d'obtenir des nanostructures. Cependant, l'approche particulière de cette thèse propose d'utiliser le même procédé de texturation afin d'obtenir les deux texturations particulières qui nous intéressent (antireflet et diffuseur) : la gravure sèche réactive.

1.3.2. Amélioration de l'intégration du PV – Utilisation de substrat souple

Une seconde voie possible concerne l'amélioration de l'intégration de la technologie silicium sur un photobioréacteur. Pour cela, il est envisagé d'utiliser des substrats souples pour permettre à la cellule solaire de s'adapter à toutes les formes de photobioréacteurs (figure 1-8). Ces substrats souples permettent un transport facile et une installation rapide. Ils sont également légers et présentent un coût de fabrication inférieur à celui des cellules PV sur substrat verre grâce aux procédés de type roll-to-roll [182]. Ainsi, l'utilisation de tels substrats n'augmente pas encore le coût déjà élevé des photobioréacteurs.

L'utilisation de substrats souples pour la technologie silicium amorphe est déjà largement rependu dans la bibliographie. Des rendements photovoltaïques de 5 à 9% sont présentés [136,183–189]. Il existe deux techniques pour obtenir des cellules PV sur ces substrats polymères. La première est la fabrication d'une cellule complète sur un substrat temporaire (sacrificiel) résistant à la température où les couches sont déposées à leur température de croissance optimale (figure 1-32), puis transférées sur un substrat souple [186,190].

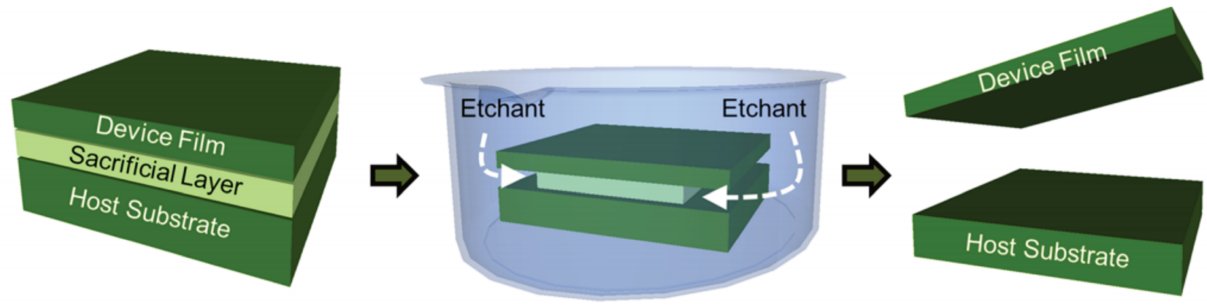


Figure 1-32. Schéma de principe de la « méthode de décollage épitaxial » où le transfert sur substrat souple est réalisé en utilisant une couche sacrificielle pour obtenir des couches minces sur des substrats flexibles [191].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La seconde méthode, qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse, consiste à faire croître les couches directement sur le support souple en abaissant la température de dépôt à des valeurs compatibles avec la nature du substrat utilisé. Les défis de cette technique de dépôt sur substrat souple seront détaillés dans le chapitre 4.

1.3.3. Amélioration de l'intégration du PV – Optimisation de la surface illuminée

Dans une idée d'optimisation de surface, une autre idée serait de ne recouvrir qu'une partie de la surface du PBR par les cellules PV [144,192,193]. L'autre partie de la surface peut ainsi servir à faire de la gestion thermique ou de l'optimisation de transmission de la lumière aux microalgues. Cette question est plus largement abordée dans la chapitre 5.

1.4. Conclusion

Les microalgues sont des algues de taille microscopique qui se situent au cœur de la recherche actuelle. De par leurs applications variées, elles peuvent apporter une réponse aux problématiques environnementales actuelles. Pour croître, ces microalgues utilisent le phénomène de photosynthèse qui permet de convertir l'énergie solaire disponible en énergie chimique. La lumière est donc un facteur critique de croissance. Le rayonnement incident doit comporter certaines longueurs d'onde et une certaine intensité. Le second paramètre critique pour une production efficace de biomasse est la température. Chaque souche d'algue possède une température optimale de croissance et les variations autour de cette température viennent impacter directement les rendements de production de la biomasse algale. Pour une croissance optimale, la culture de microalgues prend place dans un système aqueux et fermé, appelé photobioréacteur, qui permet un strict contrôle des paramètres de croissance. Cependant, ces photobioréacteurs présentent deux limitations qui cantonnent leur utilisation à la production de produits à fortes valeurs ajoutées. La première limite concerne la forte consommation énergétique des photobioréacteurs qui permet d'offrir des conditions de croissance optimales aux microalgues (température optimale, distribution homogène de la lumière, des gaz et des nutriments). Cette consommation est si élevée que la balance énergétique de production est souvent négative. La seconde limitation est le faible rendement photosynthétique. En effet, toutes les longueurs d'onde du spectre lumineux incident ne sont pas nécessaires à la croissance des microalgues. Pour faire face à une demande croissante, le rendement des photobioréacteurs doit être amélioré. Des solutions de gestion thermique et de gestion de la lumière sont alors possibles pour diminuer l'énergie nécessaire au contrôle obligatoire de température de la culture et augmenter le rendement photosynthétique.

Une solution innovante permet de répondre à ces deux limitations, thermique et lumineuse. Le couplage des photobioréacteurs avec une cellule photovoltaïque permet de créer une méthode de cogénération, c'est-à-dire de produire à la fois des microalgues et de l'électricité. L'idée est de placer la cellule photovoltaïque directement sur la surface illuminée du photobioréacteur afin d'augmenter le rendement photosynthétique tout en apportant un support énergétique et en utilisant la même surface.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Cette cellule photovoltaïque doit présenter une certaine transparence pour que les longueurs d'onde nécessaires à la photosynthèse atteignent les microalgues. Ainsi, l'intégralité du spectre incident est utilisée. Les longueurs d'onde nécessaires à la photosynthèse sont transmises aux microalgues, et les autres sont utilisées pour produire de l'électricité.

Il existe plusieurs technologies solaires semi-transparentes. Elles ont été développées dans l'objectif d'être transparentes pour l'œil pour une application dans les bâtiments. Les cellules organiques proposent des transmissions optiques parfaitement adaptées à la photosynthèse et ont déjà fait l'objet de couplage avec les microalgues. Le silicium amorphe semble être également un bon candidat. C'est une technologie mature et déjà présente sur le marché du BIPV. Cependant, sa transparence est plus faible que pour les technologies organiques. Afin de développer des cellules solaires a-Si:H spécifiquement adaptées aux microalgues, une amélioration de la transparence par une optimisation des épaisseurs de la cellule doit être menée et des mécanismes de piégeages optiques doivent être adaptés à nos dispositifs PV dans le but d'augmenter le rendement photovoltaïque.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 2. Techniques d'élaboration et de caractérisation

Table des matières

2.1. Introduction 41
2.2. Élaboration des cellules photovoltaïques en silicium amorphe 41
2.2.1. Substrats et méthode de texturation par gravure ionique réactive 43
2.2.1.1. Substrat verre et texturation 43
2.2.1.2. Substrat polymère 44
2.2.2. Électrodes transparentes par pulvérisation cathodique magnétron 45
2.2.3. Absorbeur en silicium amorphe hydrogéné par dépôt chimique en phase vapeur 48
2.2.4. Empilement final de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné 51
2.3. Techniques de caractérisation des dispositifs PV 52
2.3.1. Caractérisations optiques 52
2.3.1.1. Épaisseur de couches et indices optiques : ellipsométrie 52
2.3.1.2. Pourcentage de transparence : spectrophotométrie 54
2.3.1.3. Autres caractérisations optiques 55
2.3.2. Caractérisations électriques 56
2.3.2.1. Rendement électrique : mesure courant-tension 56
2.3.2.2. Autres caractérisations électriques 58
2.4. Test de compatibilité microalgues et photovoltaïque 59
2.4.1. L'algue *Galdieria Sulphuraria* 59
2.4.2. Banc de test de compatibilité 60
2.4.3. Mesure du taux de croissance des microalgues (J0 – J7) 62
2.4.4. Estimation de l'état de stress des algues (J7) 62
2.4.5. Mesure de poids sec (J7) 64
2.4.6. Données de contrôle 64
2.5. Conclusion 64

2.1. Introduction

Les cellules solaires semi-transparentes en silicium amorphe évoquées précédemment sont composées d'un empilement : substrat/électrode transparente/a-Si:H PIN/électrode transparente. L'objectif étant d'obtenir ces cellules semi-transparentes dans la gamme d'absorption des microalgues, les caractérisations optiques sont centrales au cours de cette étude. Néanmoins, dans le but d'apporter un support énergétique, il est également nécessaire de les caractériser électriquement afin d'en vérifier le comportement photovoltaïque. Dans un premier temps, les étapes d'élaboration des cellules solaires en silicium amorphe sont présentées. Puis les caractérisations optiques et électriques sont décrites avant de finir par le montage d'un banc de mesure permettant de valider le couplage PV/PBR.

2.2. Élaboration des cellules photovoltaïques en silicium amorphe

Les cellules en silicium amorphe hydrogéné sont constituées d'un empilement de plusieurs couches minces comme présenté en figure 2-1.

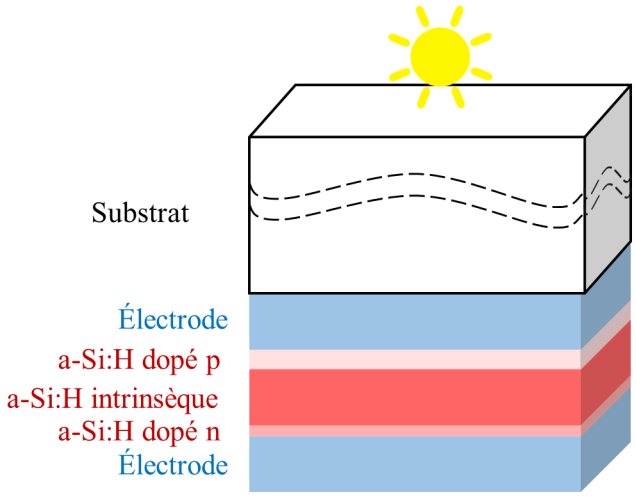


Figure 2-1. Empilement final d'une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné.

La cellule photovoltaïque est configurée en mode « superstrat », c'est-à-dire que le soleil pénètre dans le dispositif par le substrat. Le substrat transparent, en verre ou polymère, texturé ou non, est couvert d'un oxyde transparent conducteur (TCO pour transparent conductive oxide) obtenu par pulvérisation cathodique magnétron. Le choix de l'électrode transparente est un compromis entre une bonne transparence et une faible résistivité. Le rôle de ces électrodes est de collecter les porteurs de charge de part et d'autre de l'empilement. Ces charges sont générées et transportées au sein des trois couches de silicium amorphe de type PIN obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). La couche intrinsèque est une couche active où les photons sont absorbés et les paires électrons-trous générées. Les couches p et n permettent de créer un champ électrique au sein de cette couche intrinsèque afin de séparer ces porteurs de charge. Les différentes étapes de réalisation présentées dans la suite de ce chapitre sont synthétisées sur la figure 2-2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

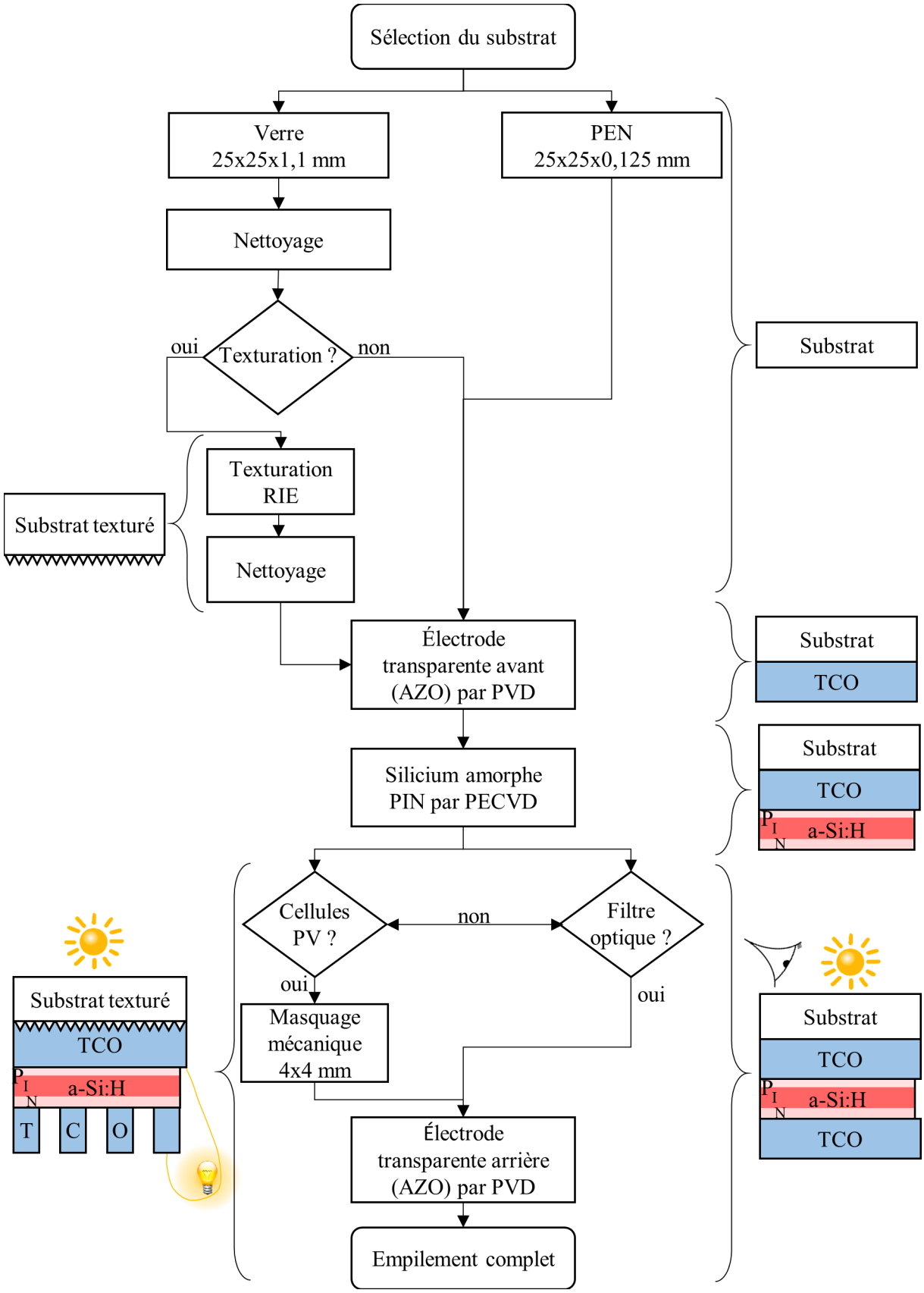


Figure 2-2. Logigramme retraçant les différentes étapes de la réalisation d'une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2.2.1. Substrats et méthode de texturation par gravure ionique réactive

2.2.1.1. Substrat verre et texturation

Dans un premier temps, des substrats en verre aluminosilicate (Corning Eagle XG) 25x25x1,1 mm sont utilisés. Ces substrats sont nettoyés dans une ligne à trois bains de nettoyage (dont un à ultrasons et eau savonneuse) suivis d'une étape de séchage (Novatec Pluritank UCS120).

Pour texturer ce substrat, un procédé de gravure ionique réactive (RIE pour *Reactive Ion Etching*), à l'aide d'un équipement Nextral NE110 est utilisé. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure 2-3. Le substrat est positionné sur l'électrode inférieure et une tension radio-fréquence (RF) de 13,56 MHz est appliquée entre les deux électrodes pour produire le plasma. Cette gravure physico-chimique met en jeu un bombardement ionique de dioxygène (pulvérisation) et des réactions chimiques entre les gaz ionisés fluorés (CHF_3) et la surface de l'échantillon [194,195]. La réaction chimique permet d'obtenir des vitesses de gravure élevées tout en conservant le caractère anisotrope de la gravure physique.

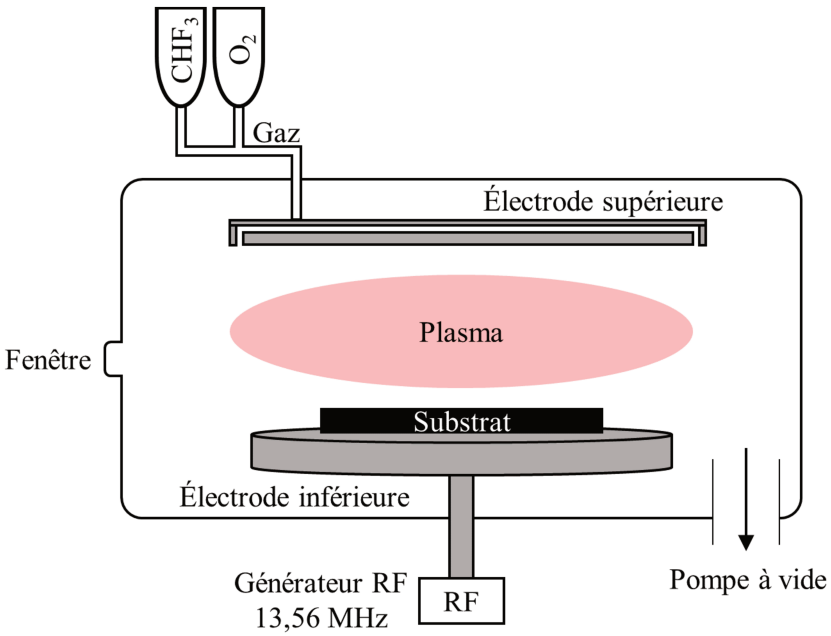


Figure 2-3. Schéma de principe de la gravure sèche RIE.

Concrètement, la texturation est obtenue grâce à un mécanisme de compétition entre la formation d'un film C_xF_y et sa gravure [195–197]. Le procédé mis en œuvre pour un substrat de silice est décrit sur la figure 2-4 [197]. Des nanoplots (couche discontinue de polymère) se forment à la surface de la silice (figure 2-4a) et viennent servir de masque de gravure pour les étapes suivantes. Ainsi, suite à la gravure des radicaux réactifs de la surface du substrat, un profil en forme de crête de silice fondue se forme avec à son sommet un nanoplot de polymère. Le dépôt de polymère protège la région située en dessous et forme ainsi des crêtes, tandis que les régions sans polymère deviennent des vallées (figure 2-4b). Le régime de compétition se manifeste à cette étape. Les nanoplots de polymère sont également gravés pendant le procédé mais leur vitesse de gravure est plus lente que celle de la silice. En même

Licence CC BY-NC-ND 3.0

temps, le polymère continue d'être déposé à la surface tout au long du procédé de gravure. La rugosité augmente puisque le dépôt de polymère se forme préférentiellement sur les crêtes, augmentant leur hauteur. La hauteur des pics de silice peut être contrôlée en modifiant les conditions de gravure. Des surfaces avec des profils à pas aléatoires ayant un haut facteur de forme (ratio hauteur sur largeur) sont formées (figure 2-4c).

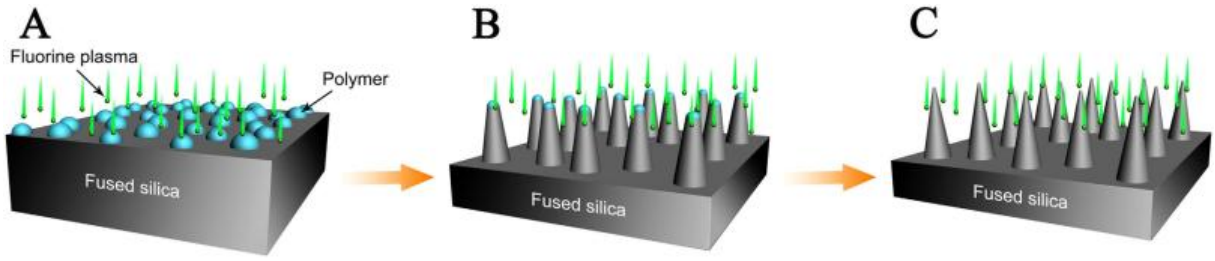


Figure 2-4. Illustration schématique du procédé de gravure [197].

Toutefois, le substrat utilisé dans notre étude n'est pas en silice pure. Il s'agit d'un verre classiquement utilisé pour des applications optroniques avec de bonnes propriétés optiques (transmission) de composition SiO_2 (55.0%), CaO (21.0%), Al_2O_3 (10,4%), B_2O_3 (7.0%) et 1.0% de Na_2O. Ce verre a une proportion de CaO importante notamment en surface [198]. Cette proportion importante d'oxyde de calcium et sodium pourrait réagir facilement avec le gaz de gravure fluoré CHF_3 pour former des fluorures (type CaF_x) agissant comme masque de gravure selon un principe identique à celui décrit sur la figure 2-4 mais avec un mécanisme de formation du fluorure de surface différent [199].

La forme finale de la texturation dépend du choix et du débit des gaz, de la pression dans la chambre, de la puissance RF et du temps de gravure. Le choix des gaz est particulièrement important puisqu'il va venir modifier la tension de polarisation [200]. Or, cette tension régit l'équilibre entre gravure et dépôt du film C_xF_y et varie notamment en fonction du ratio C/F du gaz de gravure. Ainsi, la dilution de ce gaz par l'hydrogène, l'hélium ou dans notre cas, l'oxygène aura un impact sur la texturation. Les paramètres de gravure sont fixés dans le paragraphe 3.3.1.

Suite à la texturation par RIE, les substrats nécessitent une étape de nettoyage supplémentaire afin d'éliminer la couche de polymère résiduelle. Ils sont alors nettoyés une seconde fois dans la ligne de nettoyage Novatec Pluritank UCS120.

2.2.1.2. Substrat polymère

Dans un deuxième temps, des substrats en polyéthylène naphthalate (PEN) de 25x25x0,125 mm (Aldrich GF80046851) sont également utilisés. Leur température maximale de travail est de 155°C et leur coefficient de dilatation thermique est de 20 – 21 $x10^{-6}$ K^{-1} [201]. La transmission du PEN (88,1 % à 680 nm) est moins importante que celle du verre (92,1%). Ces substrats sont conditionnés en rouleaux dont une face est recouverte d'un film protecteur. Aucune préparation particulière n'est effectuée avant dépôt.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2.2.2. Électrodes transparentes par pulvérisation cathodique magnétron

Sur le substrat évoqué précédemment, une électrode transparente (TCO) est déposée (figure 2-2). Cette couche mince d'oxyde doit être à la fois transparente pour transmettre un maximum de lumière aux couches photovoltaïque et conductrice de courant. Les matériaux généralement utilisés comme TCO sont le SnO_2 [202], le In_2O_3:Sn (ou ITO) [203] ou le ZnO dopé [204]. Le ZnO est un semiconducteur à grand gap (3,37 eV). Il présente l'avantage d'être stable thermiquement et de résister à la réduction par l'hydrogène [205], il est donc compatible avec le procédé de dépôt du silicium amorphe hydrogéné. Les principaux dopants du ZnO sont les éléments de la colonne III (B, Al, Ga), l'hydrogène et le fluor.

Le TCO utilisé au cours de cette thèse est en oxyde de zinc dopé aluminium (2% en poids) donnant ZnO:Al (AZO). L'AZO présente une forte transmission dans la gamme 300 – 1100 nm permettant de transmettre le rayonnement incident à la cellule PV et aux microalgues. De plus, il présente une faible résistivité (inférieure à 10^{-3} ohm.cm) permettant de collecter les porteurs de charge générés par le silicium amorphe.

La figure 2-5 présente l'évolution de la résistivité et de la transparence en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO. La transmission, calculée entre 300 et 1100 nm et rapportée au spectre AM1.5, diminue quand l'épaisseur augmente avec un pic de transmission entre 175 et 250 nm. La résistivité diminue également quand l'épaisseur augmente. Afin de transmettre le maximum de photons au silicium amorphe et aux algues tout en ayant une bonne collecte des porteurs de charge, l'AZO doit être à la fois le plus transparent possible et avoir une faible résistivité. Ainsi, une épaisseur de 250 nm semble être un bon compromis avec une faible résistivité tout en apportant une bonne transparence. Le procédé a donc été optimisé au préalable pour obtenir une résistivité de $8{,}99.10^{-4}$ Ω.cm et une transparence de plus de 80%. Ces paramètres expérimentaux seront de nouveau optimisés dans le chapitre 3.

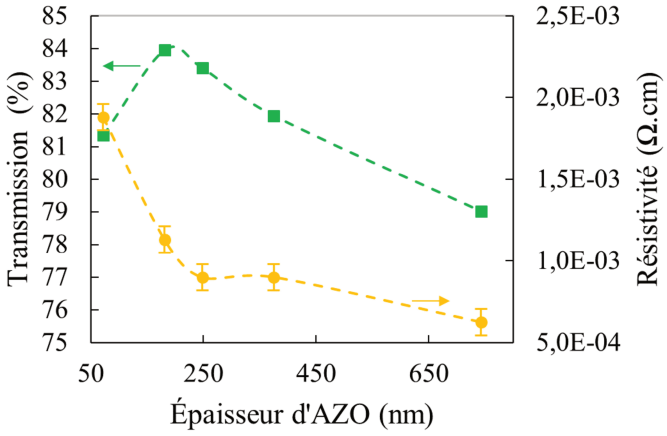


Figure 2-5. Évolution de la transmission (points verts) et de la résistivité (points jaunes) en fonction de l'épaisseur de la couche d'AZO.

L'AZO est obtenu par pulvérisation cathodique magnétron RF dans une enceinte DP1100 de Alliance Concept. Le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique magnétron est

Licence CC BY-NC-ND 3.0

schématisé sur la figure 2-6. Le processus se déroule dans une enceinte sous vide limite compris entre 10^{-6} et 10^{-7} mbar obtenu à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe cryogénique.

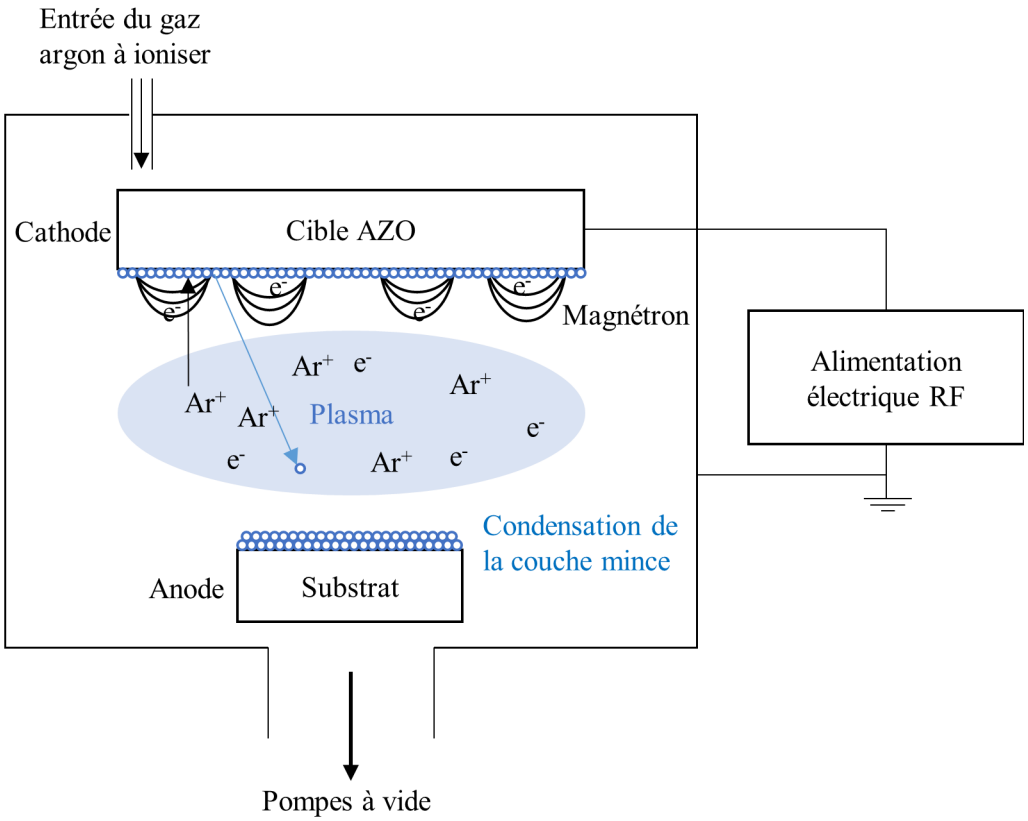


Figure 2-6. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

Il est composé de trois étapes.

(1) Création d'une vapeur à partir d'une cible. 69,7 sccm[3] d'un gaz neutre d'argon (Ar) sont introduits dans la chambre sous vide et un plasma est créé. L'utilisation d'une décharge RF (13,56 MHz) permet d'éviter l'accumulation de charges à la surface des matériaux isolants. L'argon est choisi en raison de sa masse atomique élevée et de son inertie chimique. Les ions créés sont attirés vers la cible d'AZO de 300 mm de diamètre (pureté de 99.99%) polarisée négativement (cathode). Ils vont pulvériser cette cible et produire, par transfert de quantité de mouvement, l'éjection d'atomes et l'émission d'électrons secondaires. La cible est équipée d'un magnétron, c'est-à-dire d'un aimant permanent sous la cible. Ce dispositif crée des lignes de champ parallèles à la surface de la cible où les électrons secondaires sont piégés. Par conséquent, la densité ionique au voisinage de la cible augmente et donc le flux d'ions susceptibles de bombarder cette cible augmente également. Une vapeur d'atomes métalliques est ainsi créée.

[3] SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute) est une unité pour le débit massique d'un gaz. Elle correspond au débit du gaz en cm^3/min.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

(2) Transport de la vapeur dans le réacteur vers le substrat grâce à une pression de travail fixée à $2x10^{-3}$ mbar via le débit gazeux et le débit de pompage.

(3) Condensation des particules éjectées de la cible sur la surface du substrat. La croissance s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance [206]. Cette étape peut être régulée par la température et la polarisation du porte substrat. Néanmoins, pour le dépôt d'AZO, le porte substrat n'est pas polarisé et sa température est à l'ambiante.

Le porte-substrat et l'échantillon suivent un mouvement pendulaire pour une meilleure homogénéité. Les paramètres opératoires de dépôt sur l'intégralité du porte-substrat sont présentés dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1. Paramètres de dépôt des couches d'AZO déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Vitesse de dépôt	8,3 nm/passage	**Épaisseur déposée**	250 nm
Gaz	Argon	**Débit gaz**	69,7 sccm
Pression de travail	$2x10^{-3}$ mbar	**Température du substrat**	20-30°C
Mouvement substrat	Pendulaire	**Vitesse du porte-substrat**	1 tour/min
Puissance RF	1000 W		

Deux couches minces de 250 nm d'AZO sont donc déposées l'une comme électrode avant (entre le substrat et le a-Si:H) et l'autre comme électrode arrière (après le a-Si:H). Si l'objectif est de former des cellules PV de 4x4 mm, un système de masquage mécanique par une grille en acier inoxydable austénitique (figure 2-7) est utilisé lors du dépôt de l'électrode arrière. Si l'objectif est toutefois d'obtenir des filtres optiques pour les caractérisations optiques ou pour les tests de compatibilité avec les microalgues, l'électrode arrière est déposée sur tout le substrat, sans masquage mécanique.

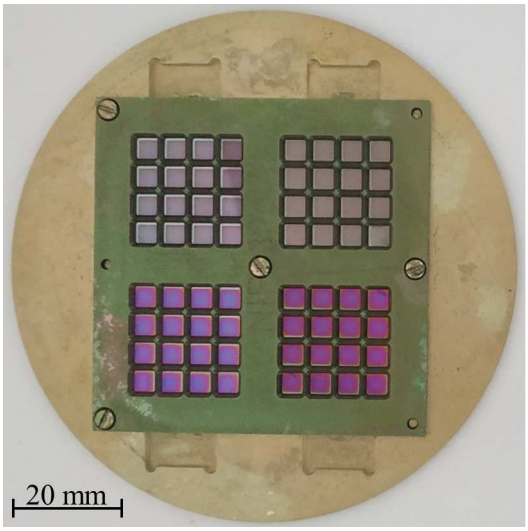


Figure 2-7. Masquage mécanique utilisé pour former des cellules PV de 4x4 mm.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2.2.3. Absorbeur en silicium amorphe hydrogéné par dépôt chimique en phase vapeur

Entre les deux électrodes transparentes en AZO, nous avons choisi dans le paragraphe 1.3 d'utiliser une technologie photovoltaïque de type silicium amorphe hydrogéné élaborée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). En effet, son absorption optique est dans une gamme de longueurs d'onde compatible avec la croissance de microalgues. L'orientation choisie est de type « superstrat » (c'est-à-dire que la lumière entre par le substrat) et l'empilement classique pour ce type de technologie, qui est donc de type PIN, est alors élaboré selon les trois étapes décrites ci-après.

La première couche en a-Si:H est dopée p par le bore grâce à l'injection de triméthylbore (TMB – $B(CH_3)_3$) dans le plasma, son objectif est double. Le premier est de créer, avec la couche n, un champ électrique au travers de la couche i. Son second objectif est de transmettre le maximum de lumière incidente à la couche absorbante. Cependant, le TMB diminue la quantité de lumière utile transmise à la couche i. Du méthane (CH_4) est alors ajouté au mélange de gaz afin d'obtenir un matériau à bande interdite légèrement supérieure à celle de l'absorbeur, le a-SiC:H [207], et ainsi réduire l'absorption dans les longueurs d'onde utiles à la génération de paires électrons-trous. L'épaisseur de cette couche est conditionnée par deux choses. Elle doit être assez épaisse pour créer un champ électrique important mais son épaisseur est limitée à cause des défauts introduits par la présence du carbone dans le réseau amorphe qui crée des centres de recombinaison. L'épaisseur typique utilisée est donc d'environ 10 nm [208].

La couche absorbante est ensuite déposée. Le matériau utilisé est de type silicium amorphe hydrogéné intrinsèque a-Si:H(i). La nature désordonnée du silicium amorphe permet une importante absorption des photons dans la couche. Cependant, en raison de ce coefficient d'absorption élevé, les photons ne pénètrent pas profondément dans une épaisseur de couche trop importante (>450 nm). En revanche, pour les films intrinsèques minces (250–350 nm), malgré une absorption optique plus faible, l'efficacité de la collecte s'améliore en raison d'une augmentation du champ électrique créé par les couches p et n à travers cette couche intrinsèque [208].

La dernière couche de silicium amorphe, dopée n par le phosphore, est obtenue en injectant de la phosphine (PH_3). Une épaisseur de 20 nm est typiquement utilisée [208]. Son épaisseur est maintenue très mince en raison des défauts induits par le dopage qui limitent la durée de vie des porteurs de charge et augmentent les recombinaisons.

Cet empilement PIN de silicium amorphe est par la suite optimisé dans le chapitre 3. Il est déposé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) dans une seule chambre de dépôt de type P5000 de Applied Material. Cette configuration n'est pas idéale à cause de la contamination croisée des atomes de dopage et particulièrement du bore [209–212]. Le dispositif PECVD, représenté sur la figure 2-8, est conçu pour traiter des substrats plans de diamètre 200 mm, à une température maximale

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de 550°C au niveau du substrat (porte substrat chauffant), les parois sont thermalisées à 30°C par un bain thermostatique d'un mélange d'eau déionisée et d'éthylène – glycol (50-50). Le dispositif comporte également un sas d'introduction avec un système de pompage indépendant.

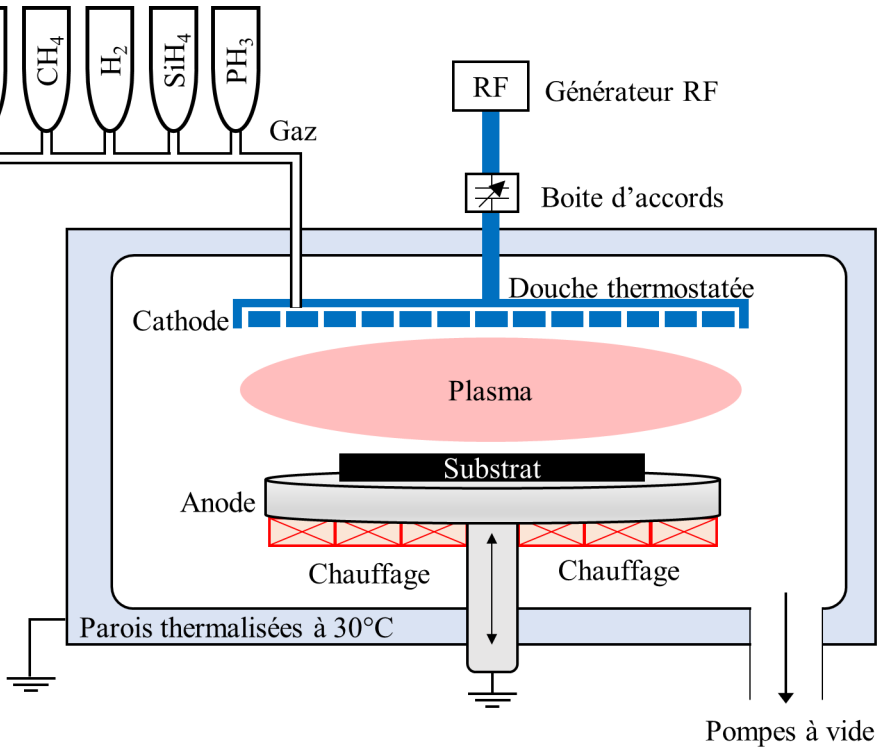


Figure 2-8. Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Le principe consiste à injecter dans un réacteur sous vide primaire à 2 Torr, un mélange de gaz plasmagène (H_2) et de gaz précurseurs (SiH_4, CH_4, TMB, PH_3) contenant les éléments chimiques à déposer via une douche de distribution polarisée qui permet d'avoir une répartition homogène du gaz. Les substrats sont placés sur une électrode (anode) et une décharge RF est appliquée à la cathode, reliée à un générateur afin de créer un plasma à partir de l'hydrogène présent dans le réacteur. Le processus de croissance des films a-Si:H peut se résumer en trois étapes.

(1) Génération de H, Si, SiH, SiH_2, SiH_3, etc. La fréquence d'excitation utilisée est de 13,56 MHz. Les électrons oscillent et entrent en collision avec les molécules de SiH_4 durant leurs parcours et les dissocient par des collisions inélastiques créant ainsi un mélange d'espèces réactives comme les radicaux neutres SiH_3, SiH_2, SiH, les espèces émissives SiH^*, Si^* et les ions SiH_x^+, H_x^+ [213].

(2) Transport de ces radicaux à la surface du film en croissance. Les radicaux diffusent et les ions positifs dérivent ensuite jusqu'au substrat alors que les ions négatifs sont confinés dans le plasma. Ces espèces qui se déplacent interagissent entre elles et établissent un équilibre chimique au sein du plasma qui favorise la présence de certains radicaux.

(3) Réaction des radicaux libres et des ions avec la surface du substrat. Les réactions conduisent soit à l'incorporation des éléments dans la couche en formation a-Si:H à terminaison hydrogène, soit à

Licence CC BY-NC-ND 3.0

leur réémission. Les radicaux SiH_3 diffusent sur le film, réagissent avec l'hydrogène de surface et forment du SiH_4, laissant une liaison pendante à la surface (figure 2-9a). Ensuite un autre SiH_3 se fixe à cette liaison pendante de Si, formant une liaison Si – Si (figure 2-9b). Ces réactions créent tout de même des liaisons pendantes insatisfaites qui constituent des défauts néfastes pour les propriétés électriques de la cellule PV (centres de recombinaison). Ainsi, bien que de l'hydrogène soit déjà présent dans le silane, il convient de rajouter du dihydrogène (H_2) dans le plasma afin d'obtenir une passivation complète des liaisons pendantes [214].

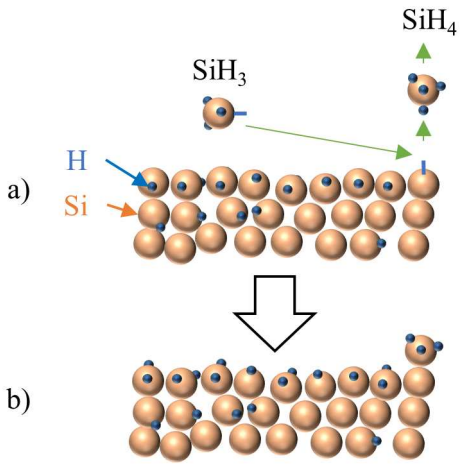


Figure 2-9. Formation d'un film mince a-Si:H à partir d'un plasma de SiH_4 [208].

C'est à cette étape (3) que la température du substrat, la puissance RF, la pression partielle, la concentration et le débit des gaz réactifs viennent jouer un rôle dans la chimie des réactions et donc dans la qualité des couches déposées. Ainsi, les couches de silicium amorphe sont déposées à 200°C afin d'obtenir les meilleures propriétés électroniques (faible densité de défauts, ordre structural élevé, grande photosensibilité). En effet, c'est à cette température qu'est obtenue la longueur de diffusion optimale des précurseurs tels que SiH_3 sur la surface [208,215]. Les autres conditions pour les dépôts sont reportées dans le tableau 2-2. À la fin du dépôt, les gaz sont coupés brutalement et le plasma éteint. Les gaz nécessaires à la réalisation de la couche suivante sont ensuite injectés et le plasma rallumé.

Une étude a préalablement été menée afin d'obtenir les paramètres nécessaires au dépôt des couches de silicium amorphe. Ces conditions seront discutées dans le chapitre IV.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 2-2. Paramètres de dépôt du a-Si:H PIN à 200°C.

Couche p			
Vitesse de dépôt	0.55 nm/sec	Débit H_2	530 sccm
Débit SiH_4	100 sccm	Débit TMB	80 sccm
Débit CH_4	55 sccm	Pression de travail	2 Torr
Puissance RF	22 W		
Couche i			
Vitesse de dépôt	18 nm/min	Débit H_2	1970 sccm
Débit SiH_4	150 sccm	Pression de travail	2 Torr
Puissance RF	22 W		
Couche n			
Vitesse de dépôt	4,2 nm/min	Débit H_2	2750 sccm
Débit SiH_4	70 sccm	Débit PH_3	20 sccm
Pression de travail	2 Torr	Puissance RF	15 W

2.2.4. Empilement final de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné

L'empilement final obtenu dans les conditions décrites ci-dessus se compose comme suit : (verre ou PEN)/AZO/a-Si:H(PIN)/AZO grille. Des photographies des cellules PV obtenues sont reportées sur la figure 2-10. Avant les étapes de dépôt du silicium amorphe et de l'électrode arrière, un coin du substrat est masqué afin de pouvoir avoir accès à l'électrode avant une fois l'empilement final réalisé.

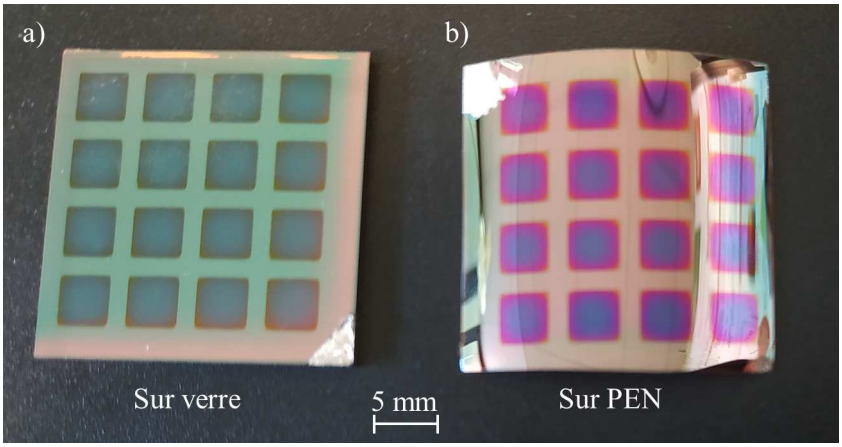


Figure 2-10. Empilement final AZO/a-Si:H (PIN)/ AZO sur a) verre et b) PEN.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2.3. Techniques de caractérisation des dispositifs PV

2.3.1. Caractérisations optiques

Les techniques de caractérisations optiques des cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné ont plusieurs buts. Le premier est de déterminer les indices des couches pour l'optimisation paramétrique du chapitre 3. Une fois que l'empilement complet est réalisé, le second objectif est de déterminer les épaisseurs des couches de cet empilement et de le qualifier optiquement.

2.3.1.1. Épaisseur de couches et indices optiques : ellipsométrie

En optique, la caractéristique principale d'un milieu est son indice optique. Il s'agit d'une grandeur qui varie avec la longueur d'onde, elle a une composante réelle, l'indice de réfraction n et une composante imaginaire k, appelée aussi coefficient d'extinction.

Les indices optiques des différentes couches déposées par PECVD ou PVD sont mesurées grâce à un ellipsomètre spectroscopique Semilab SE 2100. Le principe repose sur la mesure du changement d'état de polarisation d'une lumière réfléchie (185 – 2000 nm) émise par une lampe Xenon à arc court à la surface d'un échantillon (figure 2-11).

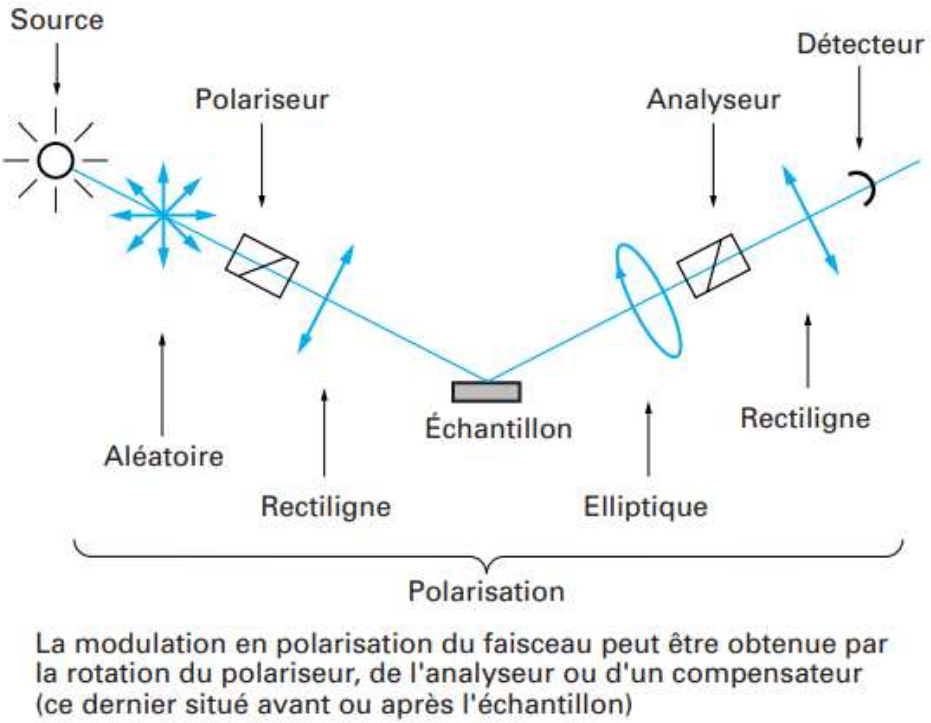


Figure 2-11. Schéma de principe de l'ellipsométrie [216]. Pour l'ellipsomètre spectroscopique Semilab SE 2100, le polariseur est en rotation.

Les valeurs mesurées en ellipsométrie sont psi (Ψ) et delta (Δ). Ces valeurs sont reliées au rapport du coefficient de réflexion de Fresnel $\widetilde{R_p}$ et $\widetilde{R_s}$ pour les polarisations p et s de la lumière par l'équation 2-1.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$ Équation 2-1

Le fait de mesurer un ratio rend cette technique de caractérisation très précise et reproductible. Des modèles sont nécessaires afin d'extraire les informations qui nous intéressent des valeurs mesurées par l'ellipsomètre.

Cette mesure permet d'abord de mesurer les indices optiques des couches minces. Les couples (n,k) obtenus ont été utilisés pour l'optimisation paramétrique du chapitre 3. Des modèles peuvent également être utilisés afin de remonter aux paramètres physiques des couches minces analysées. Les différentes épaisseurs des couches minces de silicium amorphe et d'AZO ont été mesurées grâce à l'ellipsométrie.

L'oscillateur de Lorentz est une base utilisée pour décrire les fonctions optiques des films minces absorbants. Cette forme standard de Lorentz a été modifiée par Jellison et Modine [217] pour inclure un terme de bande interdite, de façon à décrire les fonctions optiques des diélectriques et des semi-conducteurs sans absorption en dessous de leur bande interdite. Cette fonction est le modèle Tauc-Lorentz (TL) et la partie imaginaire du modèle est décrite par l'équation 2-2. Ainsi, il suit la formule de la loi de Tauc pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique près de la bande interdite du matériau. Ce modèle de Tauc-Lorentz est particulièrement bien adapté aux matériaux amorphes comme le silicium amorphe déposé sur un substrat en verre [218,219]. Il suppose que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k des matériaux ne sont pas indépendants.

$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0C\left(E - E_g\right)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2}\frac{1}{E}, E > E_g \; ; \; \varepsilon_2(E) = 0, E \leq E_g$$ Équation 2-2

Les paramètres extraits de ce modèle sont [220] :

- la bande interdite optique (Eg),
- le facteur d'amplitude (A) qui est relié à la densité du matériau et à la densité de tassement des liaisons Si – Si,
- le paramètre d'élargissement de l'oscillateur (C) qui est associé à la durée de vie des transitions d'états excités entre bandes et qui informe sur le désordre dans le matériau,
- le pic de transition énergétique ou énergie de résonnance (E_0).

Ce modèle permet également de qualifier les épaisseurs des empilements tri-couches en silicium amorphe PIN. Pour cela, les indices (n,k) et les paramètres du modèle de chaque couche unitaire p, i et n sont calculés. Une mesure ellipsométrie sur un tricouche PIN est réalisée. Les indices des couches unitaires mesurées préalablement sont ensuite utilisés dans le modèle pour déterminer les épaisseurs des couches p, i et n individuellement dans cet empilement PIN.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le modèle de Tauc Lorentz peut aussi être combiné à celui de Drude [219] qui est un modèle cinétique classique de conductivité. Il décrit l'interaction de champs électriques variant dans le temps avec des porteurs de charge (électrons ou trous) qui se déplacent librement dans les matériaux conducteurs. Ce modèle est décrit par l'équation 2-3 où $\varepsilon_1(\infty)$ est la constante diélectrique à haute fréquence, A est l'amplitude et Γ l'élargissement.

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(\infty) - \frac{A}{E^2 - i\Gamma E} \qquad \text{Équation 2-3}$$

Dans le cadre des électrodes transparentes, il est courant d'utiliser un oscillateur de Drude pour décrire l'absorption des porteurs de charge des TCO, puis de compléter avec des équations de Tauc-Lorentz pour les plus faibles longueurs d'onde afin de décrire les effets des transitions électroniques [219]. Cette combinaison a été utilisée pour extraire l'épaisseur des couches d'AZO déposées sur un substrat silicium cristallin.

2.3.1.2. Pourcentage de transparence : spectrophotométrie

Le cœur de la thèse repose sur les caractérisations optiques des dispositifs PV qui doivent être les plus transparents possibles. Lorsque la lumière arrive sur un solide, elle peut être transmise, réfléchie ou absorbée. Ces caractéristiques optiques sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer UV/Vis/NIR Lambda 950 à double faisceau avec une sphère d'intégration (diamètre 150 nm) dans une gamme de longueurs d'onde de 250 à 1100 nm. Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre est défini dans l'annexe a. Il mesure une transmission totale %Tt, qui est le rapport entre l'intensité du flux lumineux transmis par l'échantillon, I, et celle du flux incident, I_0 (équation 2-4). La réflexion totale R est obtenue de la même façon.

$$\%Tt = \frac{I_{transmise}}{I_0} \times 100 \qquad \%R = \frac{I_{réfléchie}}{I_0} \times 100 \qquad \text{Équation 2-4}$$

L'absorption %A est ensuite déduite de la relation décrite par l'équation 2-5.

$$\%T + \%R + \%A = 100 \qquad \text{Équation 2-5}$$

La transmission diffuse %Td, définie par l'équation 2-6, est également mesurée pour une surface texturée. Le rayonnement spéculaire est tout simplement supprimé grâce à un piège à lumière.

$$T_{totale} = T_{diffuse} + T_{spéculaire} \qquad \text{Équation 2-6}$$

Les différentes configurations pour les mesures de ces caractéristiques sont présentées sur la figure 2-12.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

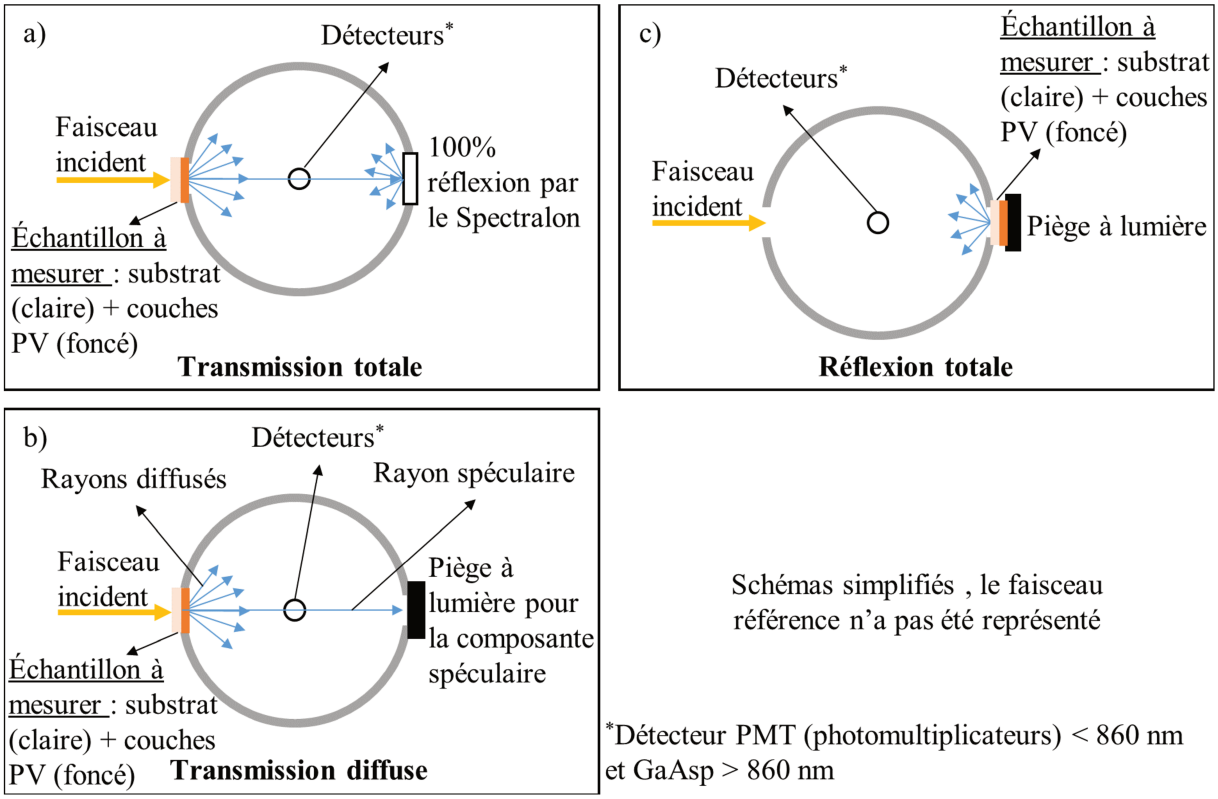


Figure 2-12. Différentes configurations du spectrophotomètre pour la mesure de la a) transmission totale et b) diffuse et c) de la réflexion totale.

À partir de ces données, le pourcentage de semi-transparence (C_{ST}) est calculé suivant l'équation 2-7. Ce critère est établi sur la gamme d'absorption de la photosynthèse (400 – 750 nm), selon le spectre solaire AM1.5 ($W.m^{-2}.nm^{-1}$) et le spectre d'absorption des microalgues ($A_{\mu a}$) :

$$C_{ST}(\%) = \frac{\int_{400}^{750} Spectre\ AM1.5 \times Tt\ (\%) \times A_{\mu a}\ d\lambda}{\int_{400}^{750} Spectre\ AM1.5 \times A_{\mu a}\ d\lambda} \qquad \text{Équation 2-7}$$

Par la même approche, le pourcentage de diffusion (Cd) est calculé en remplaçant la transmission totale (Tt) par la transmission diffuse (Td).

2.3.1.3. Autres caractérisations optiques

D'autres outils de caractérisation optique sont utilisés au cours de cette thèse. Ils sont décrits plus précisément dans les annexes et sont rapidement présentés dans ce paragraphe.

Tout d'abord, afin de caractériser les liaisons et groupes chimiques des couches de silicium amorphe déposées sur silicium dans différentes conditions, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque Brucker (modèle Equinox 55) est utilisé. Les échantillons sont placés sous un balayage d'azote, pour supprimer les pics qui correspondent à l'humidité de l'air. Après avoir placé l'échantillon, 5 minutes d'attente sont nécessaires avant de réaliser la mesure. Son principe de fonctionnement est décrit en annexe a.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Un spectromètre Raman Renishaw est également utilisé sur les mêmes échantillons afin d'identifier les vibrations caractéristiques. Son principe de fonctionnement est décrit en annexe b. Un faisceau laser (532 nm) est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille d'objectif de travail court de 100 x (0,9 NA), ce qui conduit à un diamètre de spot d'environ 0,8 µm. La longueur d'onde d'excitation est de 532 nm avec une puissance laser typique de ~ 0,5 mW.

Enfin, un microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss LEO 1530 est utilisé pour obtenir des informations sur la microstructure des couches minces déposées sur verre et observées à 45°. Son principe de fonctionnement et son utilisation sont décrits en annexe c.

2.3.2. Caractérisations électriques

La recherche de la transparence des cellules solaires ne doit pas se faire au détriment des propriétés électriques des cellules PV. Des caractérisations de courant-circuit I(V), de rendement quantique externe (EQE), interne (IQE) et de photoconductivité sont donc menées afin de déterminer ces propriétés électriques.

2.3.2.1. Rendement électrique : mesure courant-tension

Les cellules photovoltaïques a-Si:H, en tant que dipôles électriques, disposent de leur propre caractéristique courant-tension I(V). Le circuit électrique équivalent d'une cellule PIN en silicium amorphe [221] est schématisé sur la figure 2-13. Ce circuit comporte une source de courant et une diode, qui constituent généralement une jonction idéale. Des résistances séries (Rs) et parallèles (Rp) s'ajoutent alors au circuit pour tenir compte respectivement de la résistance des contacts et de la qualité technologique de la cellule. De plus, afin de modéliser les recombinaisons au sein de la couche intrinsèque, un puits de courant (Irec) est ajouté au circuit. Le courant de recombinaison est fonction du photocourant généré (Iph) et de la tension de polarisation (V) de la cellule.

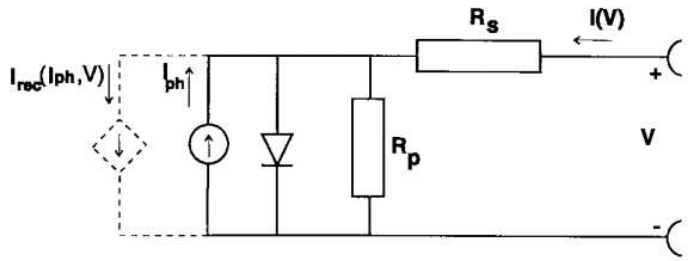


Figure 2-13. Circuit équivalent d'une cellule PIN a-Si:H [221].

La mesure de la caractéristique I(V) apporte différentes informations sur le comportement électrique des couches PV et notamment leur rendement de conversion. L'enregistrement des caractéristiques I(V) est réalisé sur un banc Spectranova équipé d'un simulateur solaire CTAXS 101 calibré par une cellule de référence en Si monocristallin certifiée par l'institut Fraunhofer ISE. Ce simulateur solaire reproduit le spectre AM1,5 avec une intensité lumineuse de 1000 $W.m^{-2}$.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

L'échantillon est mesuré en superstrat (c'est-à-dire que la lumière entre par le substrat) et l'environnement est maintenu à une température de 25°C. Le banc est équipé d'un système de mesure quatre pointes, pour s'affranchir de la résistance du circuit qui s'additionne à la résistance du dispositif photovoltaïque. La figure 2-14 schématise le montage utilisé. Le courant généré est proportionnel à la surface (S) de la cellule. Pour s'affranchir de ce paramètre, les résultats sont donnés en densité de courant $J = \frac{I}{S}$.

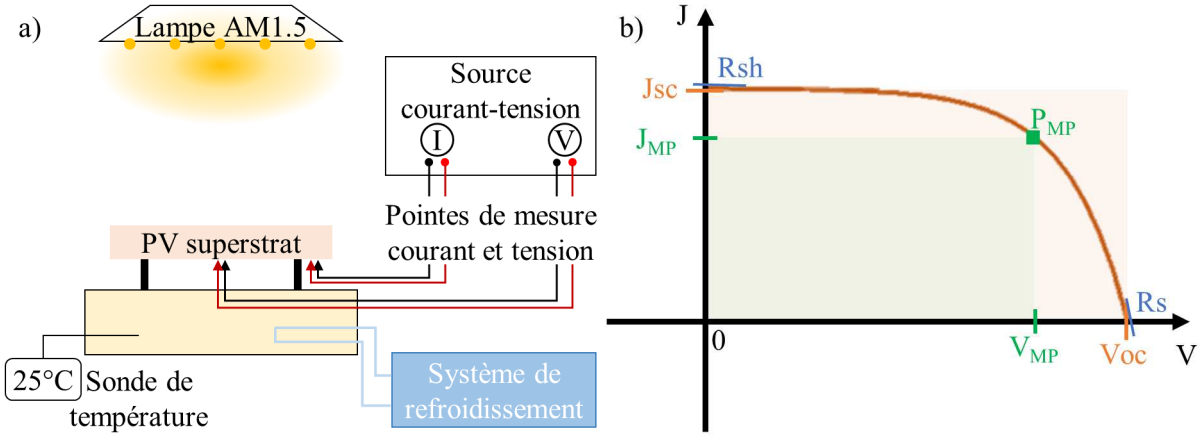


Figure 2-14. Mesure de courant-circuit J(V) : a) schéma du banc de mesure et b) caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque.

Cinq paramètres sont mesurés à partir de la caractéristique J(V) (figure 2-14).

Le premier est la densité de courant de court-circuit (Jsc), mesurée lorsque la tension est nulle (V=0, J=Jsc). Ce paramètre est influencé par l'intensité de la lumière, les propriétés optiques de la cellule et la probabilité de collecte des charges. Il est proportionnel à la quantité de paires électron/trou créées et collectées par photon incident.

Le deuxième est la tension en circuit ouvert (Voc), mesurée lorsque le courant est nul (V=Voc, J=0). C'est la tension maximale que la cellule peut délivrer. Ce paramètre représente l'effet de champ nécessaire pour extraire les porteurs de charge et les faire migrer.

Le produit JV correspond à la densité de puissance fournie par la cellule. Ce produit atteint un point de puissance électrique maximale ($P_{MP} = J_{MP} \times V_{MP}$) au point ($V_{MP}$, J_{MP})

Le troisième paramètre est le facteur de forme (FF), défini comme le rapport du produit de puissance maximale (V_{MP}, J_{MP}) sur le produit (Voc, Jsc) (équation 2-8).

$$FF = \frac{V_{MP} \times J_{MP}}{V_{OC} \times J_{SC}} \qquad \text{Équation 2-8}$$

Une cellule solaire idéale a un facteur de forme proche de 1. En pratique, des effets de résistances parasites influent sur la tension et le courant effectif de la cellule et diminuent le facteur de forme. C'est un facteur de mérite qui permet d'évaluer la qualité de la cellule solaire.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le rendement électrique de la cellule PV (η) est le quatrième paramètre. Il est défini comme le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance incidente P_I de la lumière reçue par la cellule (1000 $W.m^{-2}$ pour le spectre de référence) suivant l'équation 2-9. Il indique le taux du spectre solaire qui a été converti en énergie électrique.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_I} \qquad \text{Équation 2-9}$$

Enfin, les cinquièmes paramètres sont les résistances parasites, en série (Rs) et parallèle (Rsh). La résistance série modélise les résistances au niveau des contacts avant et arrière de la cellule, du matériau et leurs interfaces alors que la résistance parallèle modélise les chemins de conduction parallèles au courant principal comme les courants de court-circuit. Les résistances parasites ont principalement pour effet de modifier le facteur de forme de la cellule photovoltaïque.

2.3.2.2. Autres caractérisations électriques

L'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde. Ainsi les mesures courant – tension sous illumination solaire AM1.5 ne permettent pas de remonter à l'efficacité quantique c'est-à-dire à la quantité de courant que la cellule produira lorsqu'elle est irradiée par des photons d'une longueur d'onde particulière. Ainsi, une mesure de rendement quantique externe (EQE) est réalisée sur un banc Spequest dont le fonctionnement est décrit dans l'annexe d. L'EQE donne le nombre de porteurs de charge créés par photon incident en fonction de la longueur d'onde donnée. De cette mesure, il est également possible de déduire le rendement quantique interne (IQE) qui correspond au rapport entre le nombre de charges collectées par le nombre de photons absorbés (c'est-à-dire la fraction de photons absorbés converti en électrons). L'IQE s'exprime en fonction de l'EQE et est normée par la réflexion (R) suivant l'équation 2-10, afin d'avoir une information de collecte de charge indépendamment de l'absorption optique de la cellule.

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R} \qquad \text{Équation 2-10}$$

Après les mesures électriques sur les dispositifs complets, il est intéressant de regarder les propriétés conductrices des couches minces individuellement. Pour des couches intrinsèques de silicium amorphe déposées sur verre et recouvertes d'électrodes métalliques en aluminium, des mesures de conductivité permettent de remonter aux propriétés photoconductrices des matériaux ainsi qu'à leur énergie d'activation (annexe e). Les échantillons sont placés sous vide (10^{-5} mbar), et constamment polarisés. La température est dans un premier temps maintenue à 450 K pendant 30 minutes afin de désorber les impuretés pouvant être présentes à la surface de l'échantillon. La température varie ensuite de 300 à 440 K puis de 440 à 200 K. Un champ électrique est appliqué entre les électrodes à la surface

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de l'échantillon. À chaque palier de température, une mesure est effectuée sous obscurité et sous éclairement afin de mettre en évidence les propriétés photoconductrices du matériau.

La résistivité des couches minces d'AZO déposées sur verre, appelée résistance carré, est mesurée par un équipement Veeco/Miller Design FPP5000 (annexe f). Il s'agit de la résistance d'une portion carrée de taille quelconque de cette couche parcourue par une nappe homogène de courant entre deux arêtes opposées (annexe f).

2.4. Test de compatibilité microalgues et photovoltaïque

Les caractérisations précédentes permettent de caractériser les cellules photovoltaïques optiquement et électriquement. L'objectif du test de compatibilité est de simuler l'impact de l'utilisation de ces cellules PV sur la paroi éclairée des photobioréacteurs. Différentes technologies PV sont testées sur des cultures microalgues de type *Galdieria sulphuraria* (algue rouge) et leur influence en tant que filtre optique sur la croissance de ces microalgues est évaluée. N'ayant pas de photobioréacteur, les tests sont menés en multi-cultivateur composé de différents tubes plus adaptés à une expérimentation à petite échelle.

2.4.1. L'algue *Galdieria Sulphuraria*

Le choix de la microalgue, de type *Galdieria Sulphuraria* (figure 2-15), est justifié par la possibilité d'obtenir un système de production hautement productif basé sur l'utilisation d'une microalgue extrémophile qui peut croître à des températures élevées (jusqu'à 56°C) compatibles avec une exposition solaire extérieure. Cette algue résiste également à des valeurs de pH très basses (<1-2). De plus, *Galdieria Sulphuraria* est capable de croître en présence de lumière réduite et/ou en présence d'une source de carbone réduit [222,223]. Cette souche de microalgue est capable de croissance mixotrophe : elle est capable d'utiliser l'énergie de la respiration mais aussi l'énergie de la photosynthèse pour croître. Ce mode de croissance présente un intérêt majeur car le rendement de biomasse est fortement accru. La présence de substrats carbonés peut ainsi compenser un manque de lumière au sein des PBR ou permettre aux cultures de continuer leur croissance pendant la nuit en l'absence de lumière (cultures extérieurs).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

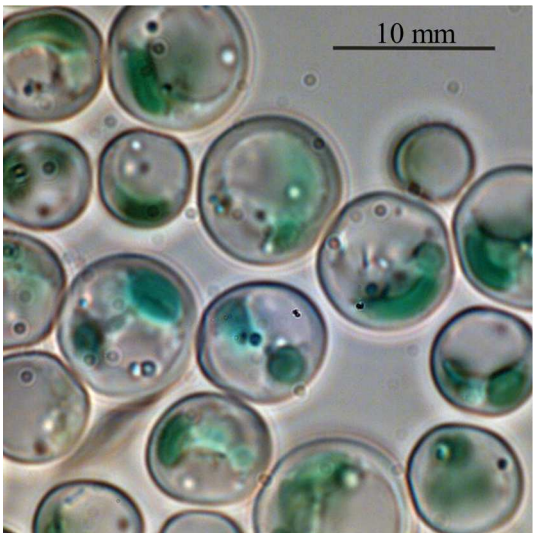


Figure 2-15. Image au microscope optique de cellules de *G. Sulphuraria* cultivées sous illumination continue en l'absence de glucose [224].

Galdieria Sulphuraria est déjà cultivée à des fins biotechnologiques. En effet, cette microalgue est capable de produire une grande quantité de phycocyanin (un antioxydant) [225,226] et un brevet [227] a été déposé par la start-up Fermentalg (Libourne, France) pour la production et la commercialisation de cette molécule. De plus, le traitement des eaux usées par *G. Sulphuraria* a déjà atteint un stade industriel au Nouveau Mexique [228].

La souche utilisée dans notre étude est 074W (isolée dans les fumeroles du Mont Lawu (Indonésie), Java ; R. Taddei, University of Naples, Italy ; W. Gross, Freie Universität, Berlin, Germany) et a été transmise par Alessandro Rossi (équipe d'Andreas Weber) de l'Institute auf Plant Biochemistry, Heinrich Heine University, Düsseldorf (Allemagne). *Galdieria (G.) Sulphuraria* est cultivée à pH 2,0 et à 42°C en milieu liquide (erlenmeyer ou multicultivateur) dans un milieu 2xGS [229].

2.4.2. Banc de test de compatibilité

En amont du test, une préculture est réalisée en erlenmeyer stérile contenant du milieu liquide 2xGS. Lorsque la densité cellulaire atteint 25 – 50 millions de cellules par ml, la culture est diluée à une concentration de $3{,}5x10^6$ cellules par millilitre pour garantir le maintien de la culture en phase exponentielle. Les cellules sont comptées grâce à un compteur de cellules automatisé par analyse d'images (Luna Automated Cell Counter, Logos Biosystems). La culture est ensuite transférée en multi-cultivateur dont les 6 tubes contiennent la même quantité de culture (80 ml) à la même dilution ($3{,}5x10^6$ cellules par millilitre). Elles sont ensuite placées dans le banc de test représenté sur la figure 2-16. Il est composé :

- de 6 tubes contenant 80 ml de culture placés dans un multi-cultivateur MC 1000-OD de Photon Systems Instruments. Il n'y a pas d'apport de nutriment ou de dioxyde de carbone pendant la croissance. L'agitation et l'aération des tubes sont assurées par bullage avec un réglage à environ 3 bulles par seconde afin d'éviter la sédimentation des cellules. Un bain thermostaté

Licence CC BY-NC-ND 3.0

permet de maintenir la température de la culture à 42°C. Les LED du multi-cultivateur sont éteintes.

- d'un éclairage par deux lampes solaires qui reproduisent le spectre AM1.5. Une lentille neutre est ajoutée en sortie de lampe pour diminuer l'intensité lumineuse. Ainsi, les microalgues reçoivent une puissance lumineuse de 150 W/m^2 homogène sur les tubes (soit un dixième de la puissance référence d'un soleil (1000 W/m^2)) mesurée par un compteur d'énergie laser Molectron 3Sigma qui permet de déterminer la distance entre les lampes et le multi-cultivateur. Cela correspond à une intensité lumineuse de 100 µE[4] mesurée par un capteur de lumière quantitherm (QRT1, Hansatech).
- des cellules photovoltaïques qui sont positionnées sur la surface éclairée du multi-cultivateur et viennent filtrer le spectre solaire sur 4 des 6 tubes.

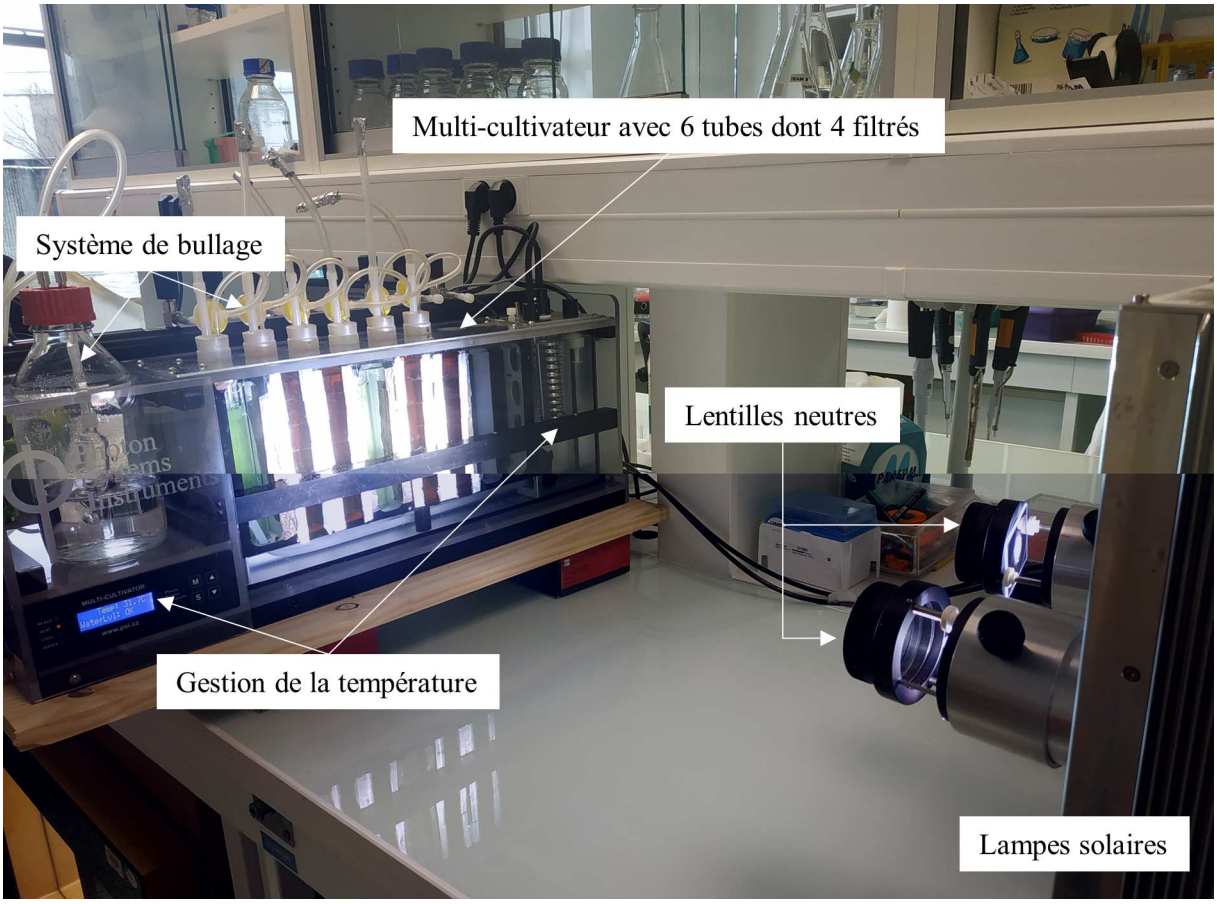


Figure 2-16. Banc de test de culture de microalgues en multi-cultivateur sous illumination solaire pour déterminer l'impact de la présence du filtrage PV.

L'expérience est réalisée avec deux réplicas biologiques, c'est-à-dire que chaque condition de filtrage est doublée dans un souci de reproductibilité. La culture est menée en multicultivateur pendant

[4] Le micro-Einstein (µE) quantifie le nombre de photons émis ou reçus par un corps. Un Einstein correspond à 1 mole de photon (6.023.1023 photons). Cette unité de mesure ne tient pas compte de l'énergie des photons mais de leur nombre global (dont dépendent les mécanismes biologiques mis en jeu lors de la phase lumineuse).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

7 jours. Les deux premiers jours de cultures permettent aux cellules de s'adapter à leurs nouvelles conditions de croissance.

2.4.3. Mesure du taux de croissance des microalgues (J0 – J7)

Tous les jours la quantité de biomasse présente dans un échantillon de 15 µL prélevé dans chaque tube est mesurée par analyse d'images. Le taux de croissance des microalgues est déduit du nombre de cellules présentes. Les quatre différentes phases d'une courbe de croissance typique de microalgues sont représentées sur la figure 2-17. Après un certain temps d'adaptation (phase 1) commence la phase d'accélération (phase 2) puis la phase exponentielle (phase 3). Au bout d'un certain temps arrive la phase 4 qui est une phase stationnaire au cours de laquelle la croissance est stoppée par manque d'un des éléments essentiels (azote, phosphore, carbone, lumière). Le taux de croissance diminue et compense alors juste la mortalité cellulaire.

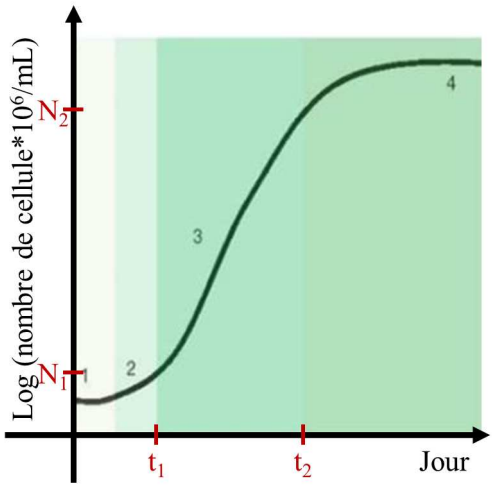


Figure 2-17. Courbe de croissance typique des microalgues en multi-cultivateur. La zone 1 représente la phase d'adaptation, la zone 2 la phase d'accélération, la zone 3 la phase exponentielle et la zone 4 la phase stationnaire. Le calcul du taux de croissance spécifique se fait lors de la phase de croissance (zone 3).

La croissance spécifique des microalgues est calculée suivant l'équation 2-11 où µ est le taux de croissance spécifique lors de la phase de croissance (figure 2-17), et N_1 et N_2 sont les quantités de biomasse (10^6 cellules/mL) aux temps t_1 et t_2 respectivement.

$$\mu = \frac{ln(N_2 - N_1)}{(t_2 - t_1)} \qquad \text{Équation 2-11}$$

2.4.4. Estimation de l'état de stress des algues (J7)

Au terme d'une semaine de croissance, des mesures sont réalisées afin d'estimer l'impact de la filtration sur les mécanismes de fonctionnement de la photosynthèse, en d'autres termes d'estimer l'état de stress des algues. On parle d'état de stress quand la plante est sujette à des conditions de croissance

Licence CC BY-NC-ND 3.0

non idéales. Le stress peut affecter la croissance, les rendements de production et même la survie des algues.

La photosynthèse fait intervenir deux photosystèmes (PSI[5] et PSII[6]) composés de protéines et de pigments chlorophylliens. Excités par les photons, les pigments chlorophylliens ont trois possibilités pour se décharger et retourner à leur état fondamental. Ils peuvent (1) émettre des électrons qui parcourent une chaine de transfert aboutissant à la formation des molécules énergétiques mais également, (2) émettre de la chaleur ou (3) de la fluorescence [230]. Ces deux dernières voies sont des pertes nettes pour le rendement photosynthétique. Lorsque la microalgue subit un stress, la photosynthèse est perturbée. Le processus d'émission des électrons est également perturbé et ainsi la dissipation d'énergie (chaleur ou fluorescence) augmente. Une mesure par fluorescence permet alors de voir si le stress des algues affecte le photosystème II sous obscurité. Le test est conçu pour permettre à la quantité maximale d'énergie lumineuse de suivre la voie de fluorescence. Il compare l'état de fluorescence minimale (Fo) des algues adaptées à l'obscurité où l'intensité lumineuse est trop faible pour entraîner la photosynthèse, à la fluorescence maximale (Fm). Cette fluorescence maximale est obtenue grâce à un flash lumineux saturant qui réduit ou ferme un nombre maximum de centres de réaction. La fluorescence variable, Fv, correspond à la différence entre la fluorescence maximale et la fluorescence minimale. Le rapport Fv/Fm est alors calculé. Ce rapport représente l'efficacité quantique potentielle maximale du PSII si tous les centres de réaction possibles étaient ouverts. Plus le stress des algues est élevé, moins il y a de centres de réaction ouverts disponibles et le rapport Fv / Fm est abaissé. Sa valeur est d'environ 0,5 chez une algue saine et diminue en cas de stress.

Pour réaliser cette mesure, une caméra portative permettant d'enregistrer des signaux de fluorescence provenant des cultures est placée dans les tubes du multicultivateur. La présence de pigments spécifiques dans les antennes collectrices de *Galdieria sulphuraria* (phycocyanin) absorbant dans l'orange a nécessité l'adjonction d'une LED d'excitatrice orange. Le panneau protecteur en plexiglas du multicultivateur est retiré de manière à pouvoir placer la caméra à une distance de 7,5 cm du tube de culture. Au cours de la mesure d'une durée de 10 minutes, le bullage des cultures est supprimé. L'éclairage des cultures est interrompu de manière à ce que les cellules ne reçoivent que la lumière d'excitation orange. La caméra permet de mesurer simultanément deux cultures (conditions identiques ou différentes). Un logiciel dédié permet de créer une séquence de pulses de lumière orange (lumière saturante) envoyé à la surface de l'échantillon saturant ainsi les accepteurs d'électrons du PSII. L'énergie lumineuse excédant les possibilités de collecte du PSII est alors réémise sous forme de fluorescence.

[5] Situé sur la surface externe de la membrane thylakoïde, le PSII absorbe les plus grandes longueurs d'onde (>680 nm) pour synthétiser du NADPH.

[6] Situé sur la surface interne de la membrane thylakoïde, le PSII absorbe les plus courtes longueurs d'onde (<680 nm) pour la synthétisation de l'ATP et l'hydrolyse de l'eau.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2.4.5. Mesure de poids sec (J7)

À la fin de la phase de croissance, les microalgues sont récoltées pour une mesure de poids sec. Les tubes eppendorfs (tubes de centrifugation de forme spécifique) sont aux préalables pesés sur une balance de précision. Les échantillons sont ensuite centrifugés (4 500 g – 15 min – température ambiante) pour séparer le milieu de la biomasse (culot). Après centrifugation, les tubes sont placés ouverts dans une étuve à 60 °C pendant 48h. Le poids sec est alors déterminé par pesée sur une balance de précision.

2.4.6. Données de contrôle

Les résultats obtenus lors de ce test de compatibilité en conditions de croissance équivalentes à celles d'un photobioréacteur sont comparés à des données de contrôle recueillies dans les conditions standard de croissance du laboratoire. Les cultures sont réalisées à 42°C en présence d'air avec un taux de CO_2 de 0,04%. L'apport lumineux provient de LED blanche chaude dont le spectre est fourni par le constructeur [231]. L'intensité lumineuse utilisée est de 100 µE, c'est la même que celle du banc de test.

2.5. Conclusion

Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des cellules PV en silicium amorphe ont été présentées. Dans une première partie, une description complète des différentes étapes de réalisation des cellules PV a été réalisée. Les techniques de gravure et de dépôt ainsi que les paramètres expérimentaux nécessaires à la texturation du substrat de verre et à l'élaboration des couches minces constituant la cellule ont été détaillées. Les matériaux constituant l'empilement ainsi que leurs épaisseurs typiques et leurs caractéristiques ont été données.

Une deuxième partie a été consacrée aux méthodes de caractérisation. Les caractérisations optiques permettent de déterminer les indices optiques des couches minces, leurs épaisseurs et de qualifier optiquement les dispositifs PV. Elles permettront notamment d'optimiser les conditions de dépôt des couches minces puis de texturation dans le chapitre 3. Des caractérisations électriques permettent également de mesurer les propriétés photovoltaïques des dispositifs. L'évaluation des propriétés optiques et électriques permettent de mesurer l'impact des changements proposés au cours de cette thèse sur la transparence et le rendement PV des cellules solaires.

Une dernière partie a été consacrée à la description du test de compatibilité PV/PBR dont l'objectif est de simuler l'impact de l'utilisation des cellules PV en tant que filtre optique sur la paroi éclairée des photobioréacteurs. La souche d'algue et le banc de test utilisés ont été présentés. Les différentes caractérisations menées ont été explicitées. Elles permettent de mesurer l'impact de la filtration par la cellule PV sur la croissance et le stress des algues ainsi que sur la quantité de biomasse produite par la culture.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 3. Étude de faisabilité de cellules PV a-Si:H compatibles avec un PBR (substrat rigide)

Table des matières

3.1. Introduction 66

3.2. Optimisation de la transparence des cellules PV par simulation 67

3.2.1. Logiciels de modélisations numériques 67

3.2.1.1. Modélisation optique : Optilayer 67

3.2.1.2. Modélisation électrique : AFORS-HET 68

3.2.2. Simulations couplées des caractéristiques optiques et électriques 68

3.2.3. Optimisation de la transparence des cellules solaires 71

3.2.4. Conséquence de cette nouvelle transparence sur la croissance des microalgues 76

3.2.5. Validation de la technologie en silicium amorphe et positionnement par rapport aux technologies organiques 78

3.3. Amélioration du rendement grâce à un procédé de texturation 81

3.3.1. Optimisation du procédé de texturation 81

3.3.2. Réalisation de cellules solaires texturées 84

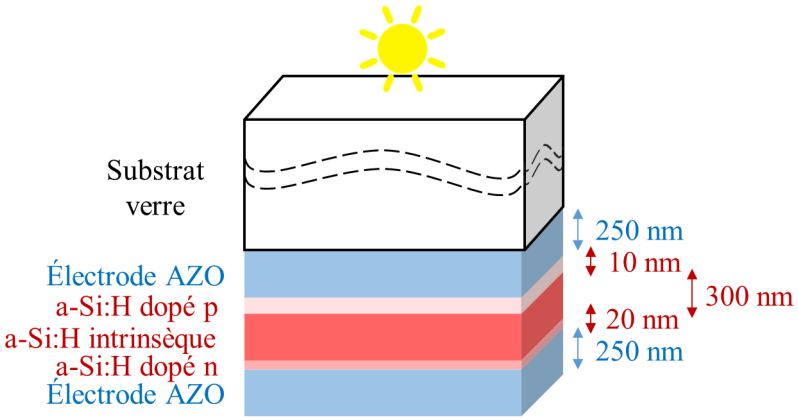
3.3.3. Caractérisation de cellules solaires texturées 88

3.4. Conclusion 91

3.1. Introduction

Le chapitre 1 a montré que le couplage photovoltaïque/photobioréacteur est une solution innovante permettant de répondre aux questions de gestion thermique et d'apport énergétique des photobioréacteurs. Cette cogénération permet de produire à la fois de la biomasse algale par le PBR et de l'électricité par un dispositif photovoltaïque en silicium amorphe hydrogéné placé sur la surface illuminée du PBR. La transparence dans les longueurs d'ondes nécessaires à la photosynthèse d'un système a-Si:H classique est cependant faible.

Le paragraphe 2.2.3 présente les épaisseurs typiques des différentes couches de silicium amorphe dans un empilement classique suivant les recommandations de Ramanujam *et al.* [208]. Pour de bonnes propriétés photovoltaïques, les couches de silicium amorphe hydrogéné ont une épaisseur de 10 nm pour a-SiC:H(p), 300 nm pour a-Si:H(i) et 20 nm pour a-Si:H(n). Les électrodes de ZnO:Al (AZO) font 250 nm, épaisseur typique pour une bonne conduction et une bonne transparence (2.2.2) [232,233]. Ces électrodes viennent se placer de part et d'autre de l'empilement en silicium amorphe. La composition de cette cellule solaire « classique » est représentée sur la figure 3-1.



Cellule solaire a-Si:H **classique**

Figure 3-1. Composition d'une cellule solaire a-Si :H classique suivant les recommandations de [208].

Cette cellule classique a été réalisée par PVD et PECVD et caractérisée. Son critère de semi-transparence (équation 2-7) est de 20,4% et son rendement électrique est de 3,4%. Elle est comparée à l'empilement le plus transparent recensé dans le paragraphe 1.2.2 de l'étude bibliographique (figure 3-2). L'étude de Kim *et al.* [110] présente une transparence de 24% dans la gamme 380 – 780 nm (C_{ST} = 17,0%) et un rendement de 6,1%. L'empilement classique réalisé montre des caractéristiques optiques et électriques convenables par rapport à la bibliographie. Néanmoins, pour la culture de microalgues, obtenir une bonne transparence n'est pas le but recherché avec cet empilement classique. Nous proposons dans un premier temps d'utiliser des outils de simulation afin d'optimiser cette transparence. C'est la première fois qu'une étude se concentre sur la transparence d'un dispositif et non pas sur son rendement électrique. Afin d'apporter un support énergétique au PBR, nous allons également chercher

Licence CC BY-NC-ND 3.0

à augmenter le rendement PV des cellules solaires transparentes grâce à des procédés de texturation. L'objectif de cette partie est donc d'obtenir une cellule PV sur verre dont la transparence rend possible la croissance des microalgues tout en ayant un rendement PV suffisant permettant d'apporter un support énergétique aux PBR.

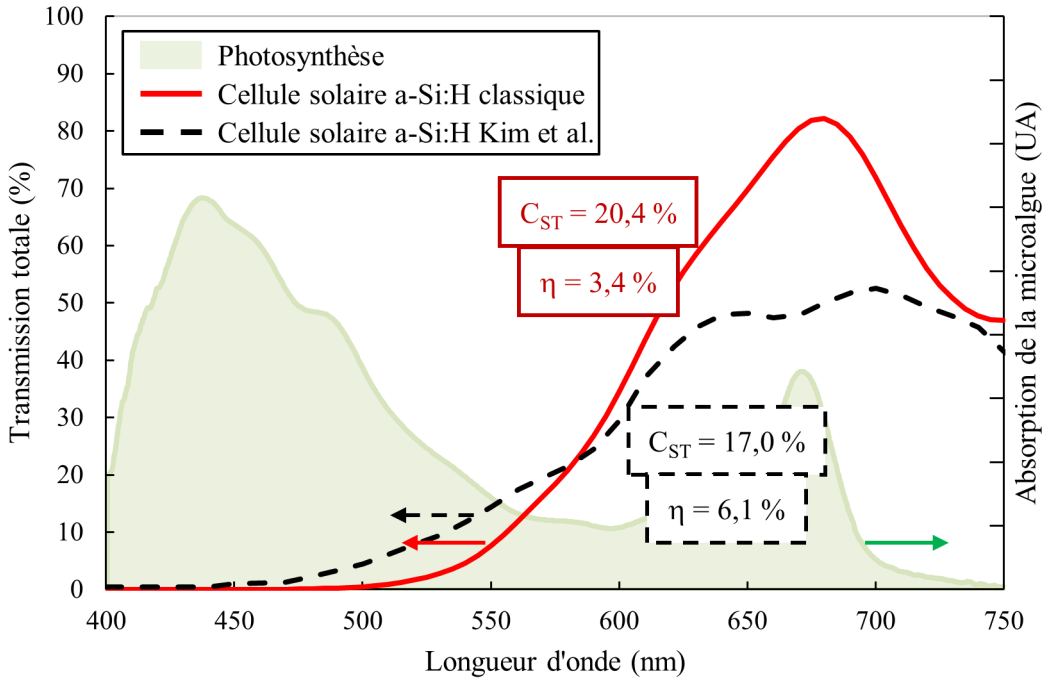


Figure 3-2. Comparaison de la transmission et du rendement PV de l'empilement « classique » avec le plus transparent de la bibliographie [110].

3.2. Optimisation de la transparence des cellules PV par simulation

Afin d'optimiser la transparence des cellules PV dans la gamme d'absorption des microalgues, des logiciels de simulation sont utilisés. La transparence des dispositifs en silicium amorphe sera ensuite améliorée sans dégradation de leur rendement, grâce à une étude couplée de deux simulations, optique et électrique. Puis, ces empilements seront réalisés par PVD et PECVD afin de les comparer aux dispositifs classiques évoqués précédemment. Enfin, la conséquence de cette nouvelle transparence sur la croissance des microalgues lors d'un test de compatibilité PBR/PV sera étudiée.

3.2.1. Logiciels de modélisations numériques

3.2.1.1. Modélisation optique : Optilayer

Les mesures d'ellipsométrie permettent de remonter au couple (n,k) de chaque matériau. Un logiciel de simulation optique, Optilayer (Version 12.12, Optilayer GmbH) permet de déterminer comment se comporte la lumière à travers l'empilement des différents matériaux composant la cellule PV et ainsi de dimensionner leurs épaisseurs en fonction d'objectifs définis. Le logiciel est basé sur la méthode des matrices de transfert. Il s'agit d'une méthode qui permet d'analyser la propagation d'ondes

Licence CC BY-NC-ND 3.0

électromagnétiques dans des milieux stratifiés comme pour le calcul des empilements antireflets par exemple [234]. La méthode de la matrice de transfert est basée sur le fait que, selon les équations de Maxwell, il existe des conditions de continuité simples pour le champ électrique à travers l'interface entre deux milieux. Si le champ électrique à l'entrée d'une couche est connu, le champ à la sortie de la couche peut être dérivé d'une simple opération matricielle. Un empilement de couches peut alors être représenté comme une matrice système, qui est le produit des matrices de couches individuelles. La dernière étape du procédé consiste à reconvertir la matrice du système en coefficients de réflexion et de transmission.

3.2.1.2. Modélisation électrique : AFORS-HET

Pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires, le logiciel AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETero structures) est utilisé. C'est un logiciel gratuit développé au Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie HZB [235].

La structure est définie comme un assemblage de couches dont certains paramètres physiques peuvent être contrôlés comme l'affinité électronique, l'énergie de gap, la mobilité, le dopage ou encore la permittivité diélectrique. Pour une simulation complète, les lois d'indices mesurées à l'ellipsomètre sont également entrées. Dans chaque couche composant la structure, les équations de Poisson et de continuité pour les électrons et les trous sont résolues dans une dimension pour le potentiel électrostatique et les concentrations d'électrons et de trous. Le programme résout ensuite les équations de dérive-diffusion à une dimension pour une séquence donnée de matériaux (équation 3-1) où j_n et j_p désignent les densités de flux d'électrons et de trous, μ_n et μ_p leur mobilité et D_n et D_p leur coefficient de diffusion.

$$j_n(x) = en(x)\mu_n E(x) + eD_n \frac{dn}{dx}(x)$$

$$j_p(x) = ep(x)\mu_p E(x) - eD_p \frac{dp}{dx}(x) \qquad \text{Équation 3-1}$$

La combinaison des deux étapes de calcul permet de résoudre le système par approches successives [236,237]. Il est ensuite possible d'ajouter une excitation via une polarisation DC et de la lumière solaire reproduisant ainsi les conditions expérimentales des caractéristiques J(V).

3.2.2. Simulations couplées des caractéristiques optiques et électriques

Les deux logiciels de simulation présentés précédemment nous permettent de simuler à la fois l'impact optique et électrique des modifications que nous allons apporter à l'empilement photovoltaïque. Ces modifications vont porter sur les épaisseurs des différentes couches de la cellule solaire qui jouent un rôle important à la fois pour la transparence et pour les propriétés électriques. Chaque couche présente un cahier des charges bien précis pour une fonction optimale dans l'empilement PV.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Concernant l'AZO, l'objectif est de trouver le meilleur compromis entre les propriétés optiques (forte transmission dans la gamme 400 – 1100 nm) pour assurer la transmission de la lumière vers l'absorbeur a-Si:H(i) et une faible résistivité (inférieure à 10^{-3} ohm.com) afin de permettre la collecte des porteurs de charge générés par le silicium amorphe. Pour ces raisons, la variation de l'épaisseur d'AZO est contrainte entre 150 et 600 nm. Pour les couches de silicium amorphe (dopé p, intrinsèque, dopé n), l'objectif est d'améliorer la transparence de la cellule PV tout en conservant une absorption optique suffisante des photons pour générer des porteurs électriques. La variation de l'épaisseur de i est donc limitée entre 100 et 400 nm et les épaisseurs de n et p, entre 10 et 30 nm.

Afin de connaitre l'influence de l'épaisseur de chaque couche sur la transmission et sur le rendement PV du dispositif final et ainsi déterminer la combinaison la plus propice à notre application, une étude par plan d'expériences est menée [238]. Le problème peut alors être positionné sur un diagramme d'Ishikawa représenté sur la figure 3-3. Il apparaît ainsi sous la forme de 5 facteurs (ou paramètres de réglage, k), à savoir l'épaisseur des deux couches d'AZO, avant et arrière, et des trois couches de silicium amorphe, p, i et n. Chaque facteur a 4 modalités (ou état exclusif) notées m_i. Cette étude va permettre de comprendre le rôle de ces cinq facteurs sur la variation des réponses, à savoir les critères de semi-transparence et de rendement PV, de façon à atteindre l'objectif de maximisation de ces deux réponses.

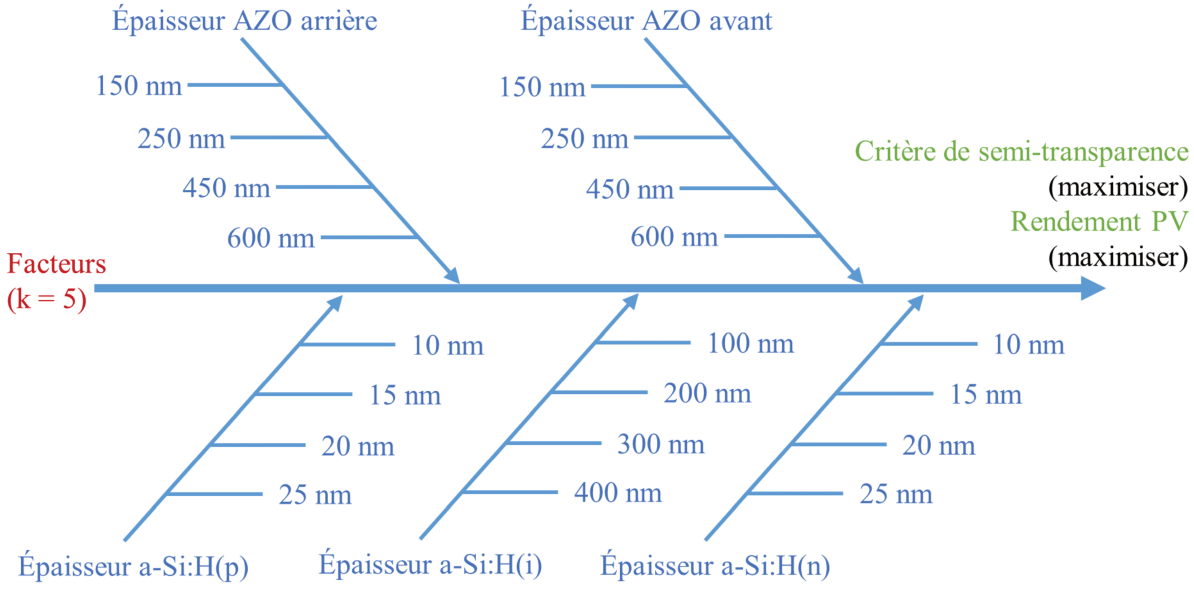


Figure 3-3. Diagramme d'Ishikawa représentant les 5 facteurs (épaisseurs d'AZO avant et arrière et épaisseur de silicium amorphe p, i et n) à 4 modalités et les réponses (critère de semi-transparence et rendement de conversion photovoltaïque).

Nous cherchons à concevoir une campagne expérimentale qui, en fonction de l'objectif visé, permet de définir un nombre nécessaire et suffisant de simulations à réaliser. Avec 5 facteurs à 4 modalités, le nombre total de combinaisons distinctes possibles est égal au produit du nombre de modalités par le nombre de facteurs (équation 3-2) et vaut 1024.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$\mathrm{N}_{total} = \prod_{i=1}^{k} m_i = 1024 \qquad \text{Équation 3-2}$$

S'il était possible de faire toutes ces combinaisons, tous les 1 047 552 effets (calculés à partir de l'équation 3-3), pourraient être estimés. Ces effets représentent la variation de la réponse lors d'un changement de combinaison.

$$\mathrm{N}_{effets} = N_{total} \times (N_{total} - 1) = 1\,047\,552 \qquad \text{Équation 3-3}$$

Cependant, connaître tous ces effets n'est pas nécessaire. Il est possible de se contenter des effets moyens, c'est-à-dire la variation de la réponse lorsqu'une modalité est remplacée en moyenne par une autre. Il y a 60 effets moyens (équation 3-4), mais ils ne sont pas tous indépendants.

$$\mathrm{N}_{effets\ moyens} = \sum_{i=1}^{k} m_i \times (m_i - 1) = 60 \qquad \text{Équation 3-4}$$

Le nombre total d'effets indépendants, qui vont par combinaisons linéaires définir les autres, est de 15 (équation 3-5). C'est donc le nombre minimal de simulations à faire.

$$\mathrm{N}_{effets\ moyens\ indépendants} = \sum_{i=1}^{k} (m_i - 1) = 15 \qquad \text{Équation 3-5}$$

Pour interpréter la différence de ces effets moyens indépendants, il faut caractériser la réponse pour l'état de référence, ce qui fait une inconnue supplémentaire. Finalement, le nombre nécessaire de simulations est donné par l'équation 3-6. Ainsi, pour répondre au problème et fixer les épaisseurs des couches de la cellule PV afin de maximiser la transparence et le rendement PV, la réalisation de 16 simulations distinctes sur les 1024 possibles est nécessaire.

$$p = 1 + \sum_{i=1}^{k} (m_i - 1) = 16 \qquad \text{Équation 3-6}$$

Ce problème nécessitant donc de faire au moins 16 simulations parmi les 1024, il faut choisir celles qui offrent la meilleure chance d'estimer convenablement les effets moyens des facteurs et de pouvoir les comparer. Un processus de construction de plan d'expériences proposé par Ronald Fisher [239] est utilisé. Il s'agit d'un plan carré hyper gréco latin qui va permettre d'equirépartir les simulations dans le domaine expérimental. Ainsi, chaque paire de facteurs, chaque combinaison de traitements survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles de facteurs. Le tableau 3-1 est alors obtenu et chaque combinaison correspond à un arrangement orthogonal, c'est-à-dire que chaque paire de facteurs,

Licence CC BY-NC-ND 3.0

chaque combinaison de modalités intervient un même nombre de fois. Cela traduit une parfaite équirépartition dans le domaine expérimental. Si une simulation était rajoutée, cela déstabiliserait l'équirépartition parce qu'elle privilégierait l'étude d'une modalité déjà étudiée par rapport aux autres.

Tableau 3-1. Table expérimentale pour la réalisation du plan d'expériences avec un arrangement orthogonal.

	Ép. AZOB	**Ép. N**	**Ép. I**	**Ép. P**	**Ép. AZOF**
Simulation 1	150	10	100	10	150
Simulation 2	150	15	200	15	250
Simulation 3	150	20	300	20	450
Simulation 4	150	25	400	25	600
Simulation 5	250	10	200	20	600
Simulation 6	250	15	100	25	450
Simulation 7	250	20	400	10	250
Simulation 8	250	25	300	15	150
Simulation 9	450	10	300	25	250
Simulation 10	450	15	400	20	150
Simulation 11	450	20	100	15	600
Simulation 12	450	25	200	10	450
Simulation 13	600	10	400	15	450
Simulation 14	600	15	300	10	600
Simulation 15	600	20	200	25	150
Simulation 16	600	25	100	20	250

Grâce à la construction d'un plan d'expériences, 16 simulations équiréparties dans le domaine expérimental peuvent donc être menées. L'influence de la variation des épaisseurs des différentes couches sur les critères de semi-transparence et de rendement PV peut alors être explicitée. Les deux logiciels OPTILAYER et AFORS-HET sont utilisés pour effectuer ces 16 simulations respectivement optiques et électriques.

3.2.3. Optimisation de la transparence des cellules solaires

La source de lumière utilisée par les deux simulations est un spectre AM1.5, les milieux d'entrée et de sortie sont composés d'air et le substrat est un verre Corning. L'empilement est modélisé en superstrat, comme illustré sur la figure 3-1. Concernant les simulations réalisées, il faut regarder la distribution entre la plus petite et la plus grande des valeurs obtenues pour le critère de semi-transparence et le rendement PV. Cette distribution, appelée également fonction de répartition, est représentée sur la figure 3-4. Les valeurs sont distribuées sur une plage étendue, les facteurs ont donc manifesté leurs effets. De plus, l'absence de trous dans ces fonctions montre qu'il n'y a pas d'inhomogénéité. L'analyse des résultats peut donc être poursuivie.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

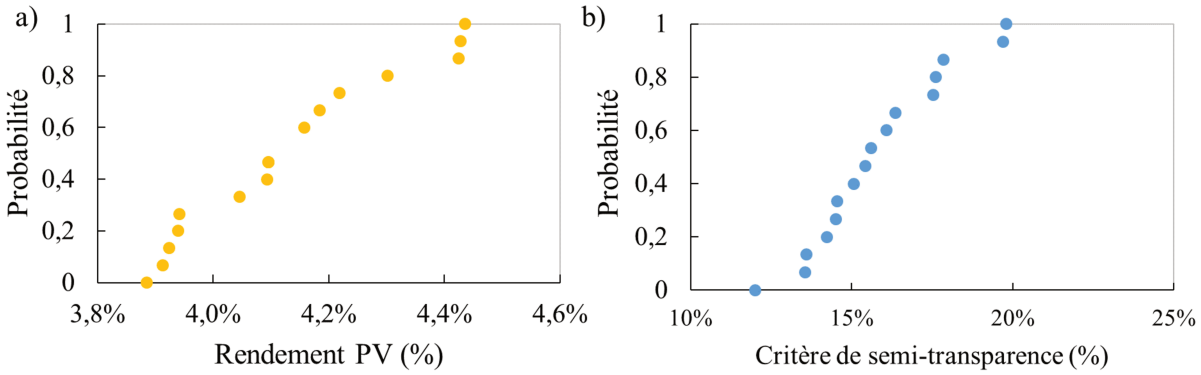


Figure 3-4. Fonctions de répartition a) du rendement et b) du critère de semi-transparence.

L'objectif est maintenant de savoir s'il est possible de faire mieux que la plus grande des valeurs simulées pour le critère de semi-transparence et de rendement PV. Pour cela, les effets des facteurs sont tracés sur la figure 3-5 pour mettre en évidence quel facteur a provoqué le plus ou le moins de variations.

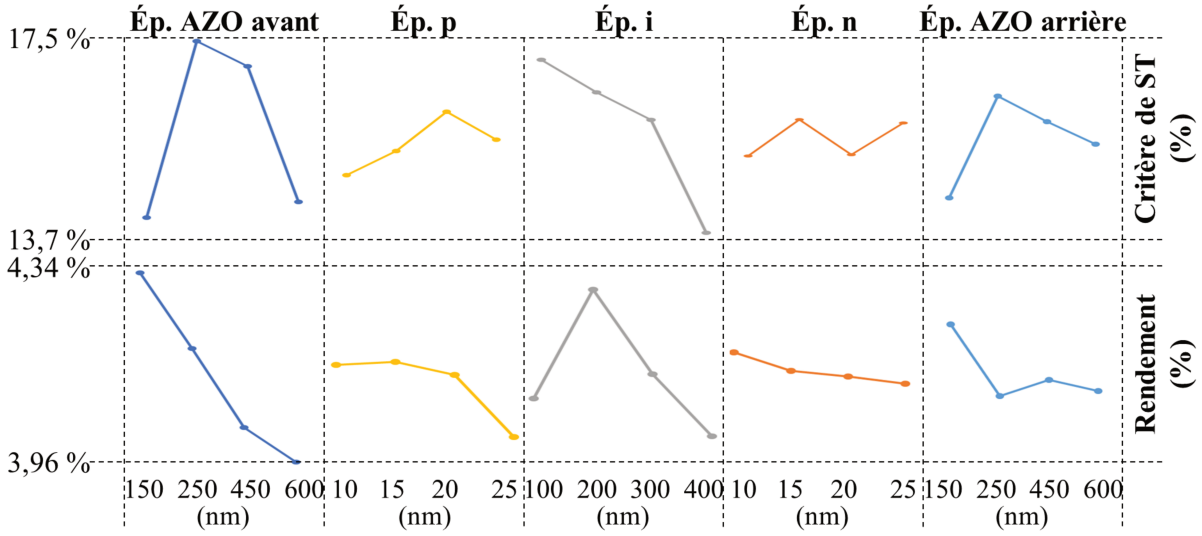


Figure 3-5. Récapitulatif des effets des facteurs sur le critère de semi-transparence et sur le rendement.

La loi d'additivité des effets des facteurs est utilisée pour retenir pour chacun des facteurs la modalité qui semble la plus opportune. En effet, le modèle du plan d'expériences fait l'hypothèse que la conséquence d'un changement de l'épaisseur d'AZO avant s'additionne à la conséquence du changement d'épaisseur des couche p, i, n et de l'AZO arrière. Ainsi, pour maximiser par exemple la réponse du critère de semi-transparence, il est possible de prendre la modalité où il est le plus élevé pour chaque facteur.

L'épaisseur de la première couche d'AZO « avant » semble avoir un impact important sur le rendement et la semi-transparence d'après les simulations réalisées. Le rendement diminue rapidement quand l'épaisseur d'AZO augmente. Or habituellement, une augmentation de l'épaisseur d'AZO entraine une amélioration des caractéristiques électriques [240]. Cependant, dans les simulations utilisant le logiciel AFORS-HET, la couche d'électrode transparente est considérée comme une couche

Licence CC BY-NC-ND 3.0

optique, or, c'est aussi une couche électrique importante. Les variations du rendement obtenues ne sont donc pas significatives d'un réel effet. Nous proposons pour les deux couches d'AZO de se référer aux résultats du chapitre 2.2.2 et de conserver des électrodes de 250 nm.

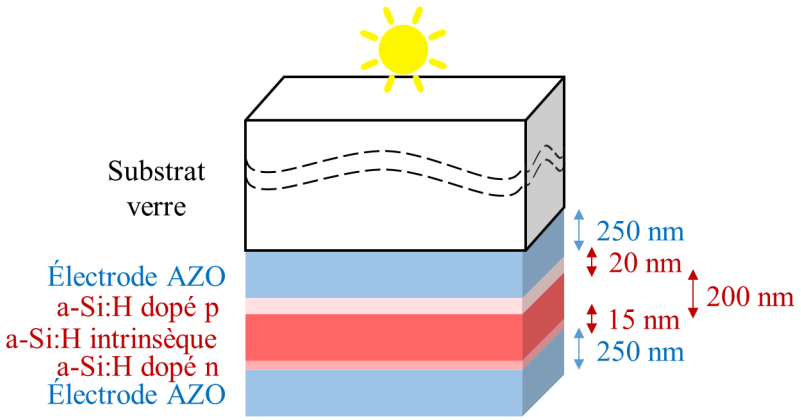
L'épaisseur de la couche p a quant à elle relativement peu d'influence sur le rendement, à l'exception d'une épaisseur trop grande qui empêche une partie du rayonnement d'atteindre la couche intrinsèque et favorise les recombinaisons dues à la présence d'impuretés de carbone [208]. Elle a une influence légèrement plus importante sur la semi-transparence due aux effets d'interférences. L'épaisseur choisie pour la couche p est de 20 nm pour maximiser la semi-transparence sans diminuer le rendement.

L'épaisseur de la couche i a une très forte influence à la fois sur le rendement et sur la semi-transparence. Sans surprise, si l'épaisseur de silicium amorphe augmente, l'absorption dans cette couche augmente et donc la semi-transparence diminue. D'un point de vue électrique, à mesure que l'épaisseur intrinsèque augmente, l'absorption, les recombinaisons et la densité des défauts augmentent. À l'inverse, le champ électrique diminue. Cette diminution du champ électrique réduit l'efficacité de collecte des porteurs de charge, tandis que l'augmentation de la densité des défauts réduit la durée de vie des porteurs photo-générés. Ainsi, pour des couches intrinsèques épaisses (> 300 nm), la résistance en série augmente et le facteur de forme (FF) diminue. En effet, en raison d'un coefficient d'absorption élevé, les photons ne pénètrent pas profondément dans le film. En revanche, pour les films intrinsèques minces (100–300 nm), alors que l'absorption optique est faible, l'efficacité de la collecte s'améliore en raison d'une augmentation du champ électrique à travers la couche intrinsèque [208]. L'épaisseur choisie pour la couche i est donc de 200 nm afin d'obtenir un bon rendement sans trop affecter la semi-transparence.

L'épaisseur de la couche n est celle dont les effets des facteurs a le moins d'influence sur le rendement et la semi-transparence. L'augmentation de l'épaisseur diminue légèrement les rendements puisqu'elle augmente le nombre de recombinaisons possibles. L'épaisseur choisie est donc de 15 nm.

À partir de cette simulation optique, la cellule solaire dont la transparence est améliorée dans la gamme d'absorption de la photosynthèse est représentée sur la figure 3-6. Elle est composée de 250 nm d'AZO, 20 nm de a-Si:H(p), 200 nm de a-Si:H(i), 15 nm de a-Si:H(n) et 250 nm d'AZO. La simulation de cet empilement donne un critère de semi-transparence de 22,6% et un rendement de 4,3%.

Licence CC BY-NC-ND 3.0



Cellule solaire a-Si:H **optimisée**

Figure 3-6. Composition d'une cellule solaire a-Si:H optimisée suivant le plan d'expériences

Cet empilement de cellule solaire est réalisé par PVD et PECVD et sa réponse optique est comparée à la simulation sur la figure 3-7. Les courbes de transmission et de réflexion sont très proches. Le léger décalage en longueur d'onde observé explique la différence du C_{ST}. Il peut provenir des épaisseurs réelles de la cellule solaire réalisée qui ne sont pas exactement les mêmes que pour la simulation. Mesurées à l'ellipsomètre, elles sont de 247 nm d'AZO avant, 19 nm de a-Si:H(p), 203 nm de a-Si:H(i), 17 nm de a-Si:H(n) et 247 nm d'AZO arrière. Son rendement PV est de 3,3%, ce qui est assez éloigné de celui obtenu par simulation (4,3%). Cette différence peut s'expliquer par le fait que le logiciel AFORS-HET surestime les caractéristiques électriques, d'abord parce que les interfaces entre les couches sont considérées comme sans défaut et aussi, parce que la couche d'AZO est considérée comme une couche optique et non comme une couche électrique.

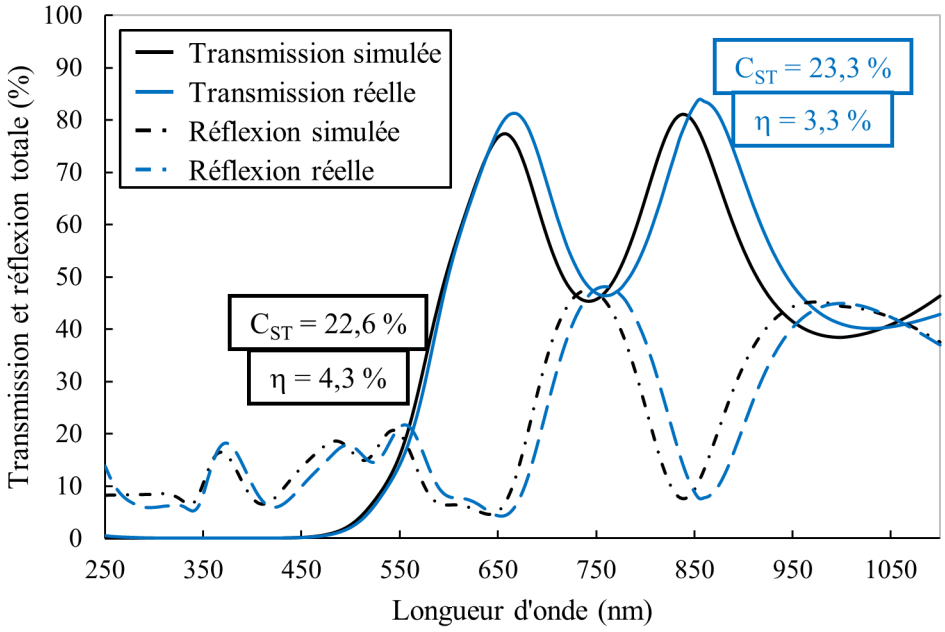


Figure 3-7. Comparaison de la transmission et de la réflexion d'un empilement simulé par OptiLayer et d'une cellule solaire réelle.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Finalement, une véritable amélioration de la transparence est obtenue comme le montre la figure 3-8 qui compare la cellule classique à la cellule optimisée optiquement. Le critère de semi-transparence passe alors de 20,4% à 23,3%.

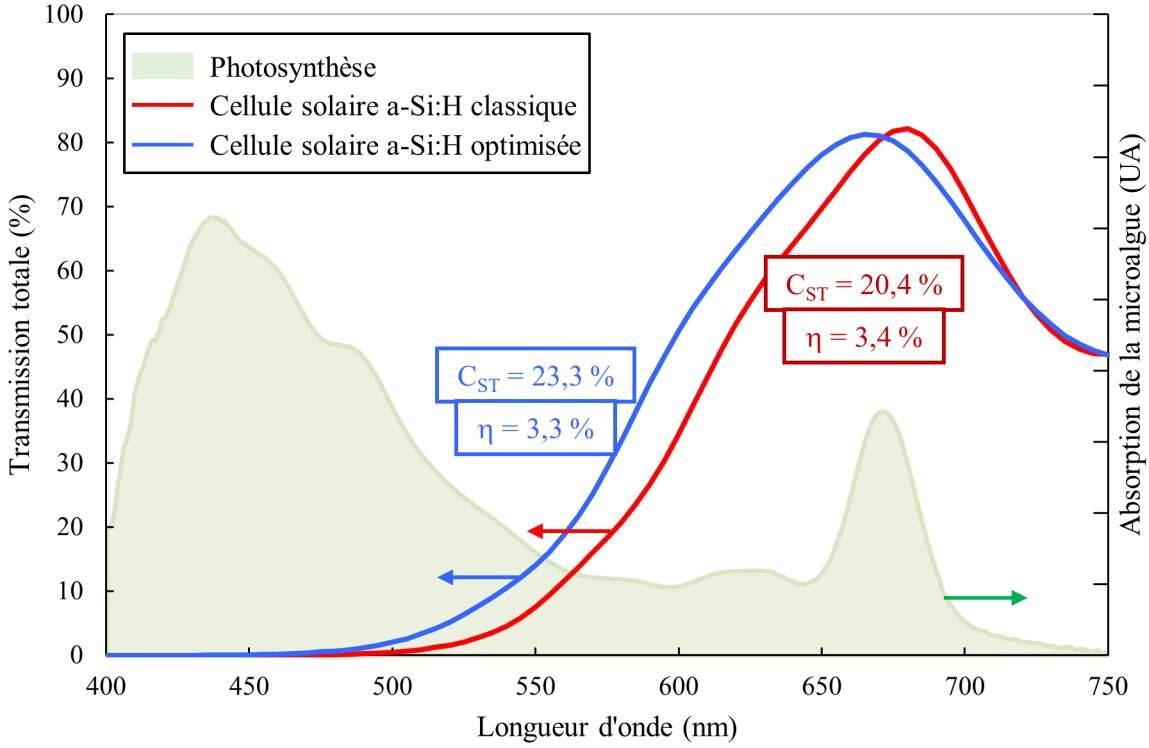


Figure 3-8. Comparaison de la transmission et du rendement PV d'une cellule solaire optimisée par simulation puis réalisée avec une cellule solaire à l'empilement classique.

Le rendement de la cellule solaire après réalisation n'est pas impacté par cette augmentation de la transparence (tableau 3-2). Le Voc et le FF restent constants. Seule la valeur du Jsc présente une réelle diminution. En effet, avec la diminution de l'épaisseur de la couche i, l'absorption des photons diminue également [208].

Tableau 3-2. Comparatif des caractéristiques optiques et électriques maximales des cellules solaires en silicium amorphe classique et optimisée.

Cellules	**a-Si:H classique**	**a-Si:H optimisée**
C_{ST} (%)	20,4	23,3
Rendement (%)	3,4 ± 0,2	3,3 ± 0,4
Voc (mV)	909 ± 5	898 ± 14
Jsc (mA.cm^{-2})	8,4 ± 0,4	7,7 ± 0,4
FF (%)	45 ± 1	48 ± 6

Licence CC BY-NC-ND 3.0

3.2.4. Conséquence de cette nouvelle transparence sur la croissance des microalgues

Il s'agit dans cette partie de répondre à plusieurs interrogations. La première est de valider le couplage silicium amorphe et photobioréacteur. En effet, d'après la figure 3-8, il apparait que les cellules PV en silicium amorphe absorbent toute la lumière incidente entre 400 et 550 nm, ce qui correspond au premier pic de photosynthèse. La seconde interrogation concerne l'intérêt de la recherche de semi-transparence. En effet, le paragraphe précédent présente une cellule PV dont la transparence est améliorée dans la gamme d'absorption de la photosynthèse. Nous allons déterminer si cela a réellement un impact sur la croissance des microalgues. Pour cela, un montage est mis en place (cf. 2.4). Il permet la croissance de microalgues illuminées par un spectre solaire AM1.5. Comme le montre l'insert de la figure 3-9, certains tubes de microalgues sont filtrés par des cellules PV classiques (C_{ST} = 20,4%, notées « class ») et optimisées (C_{ST} = 23,3%, notées « opt »), d'autres reçoivent simplement l'illumination directe (notée « Réf »). Ces résultats sont ensuite comparés à une courbe de contrôle réalisée dans les mêmes conditions sans filtration mais avec un éclairage LED classique (cf. 2.4.6). Cette courbe de contrôle obtenue par un test indépendant avec une croissance standard permet de valider le protocole expérimental.

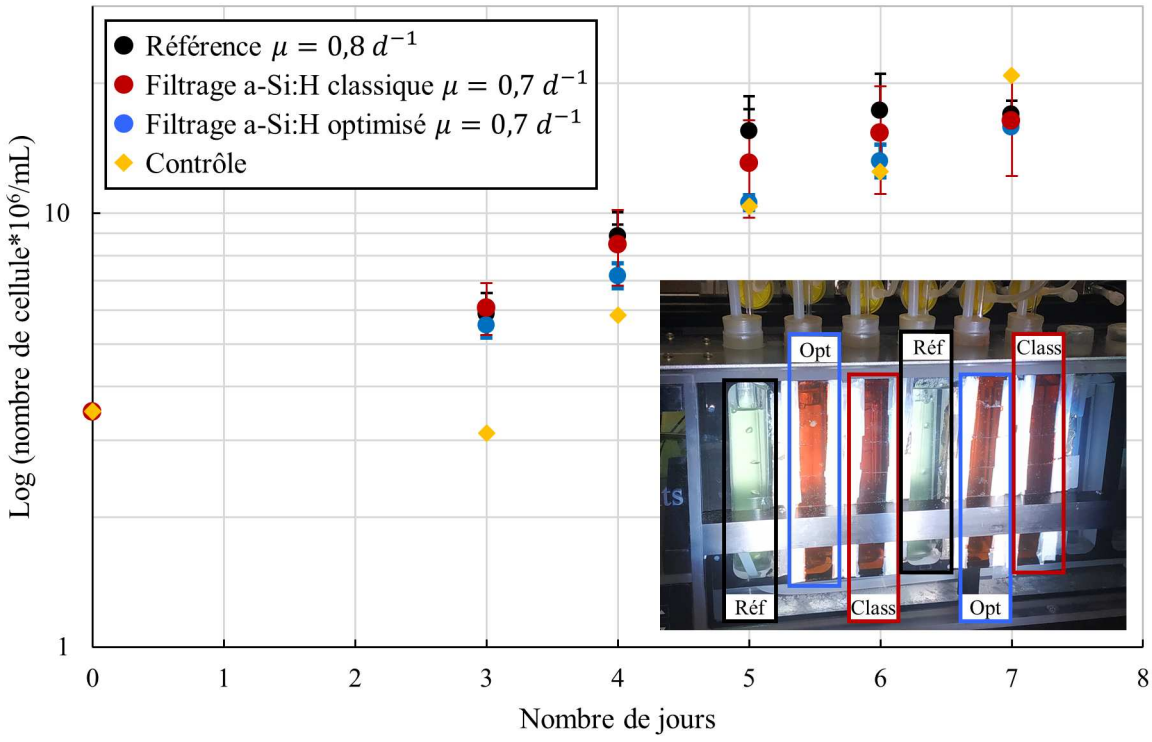


Figure 3-9. Courbes de croissance de microalgues et taux de croissance spécifique (μ – cf. 2.4.3) avec une lumière non filtrée (référence en noir) ou une lumière filtrée par des cellules PV classiques (en rouge) et des cellules PV optimisées (en bleu). En insert, image du montage de croissance.

Conformément à la bibliographique, l'évolution des courbes lors des 7 jours de croissance est très similaire et se fait en trois phases [241] :

Licence CC BY-NC-ND 3.0

- de 0 à 3 jours, une phase plateau où les microalgues s'acclimatent à leur nouvel environnement ;
- de 3 à 7 jours, une phase d'accélération exponentielle qui correspond à la division de chaque cellule en deux nouvelles cellules. Le taux de croissance spécifique μ de la référence sans filtration est de 0,8 d^{-1} et de 0,7 d^{-1} après un filtrage a-Si:H classique et optimisé ;
- au bout de 15 jours, une dernière phase stationnaire, non observée dans cette étude, représenterait une concentration stabilisée.

Malgré un taux de croissance spécifique plus élevé pour la référence sans filtration, les courbes sont au même point au 7ème jour. Du point de vue de la biomasse, les courbes sont alors équivalentes. Toutefois, les valeurs de poids sec du tableau 3-3 indiquent que la filtration optique permet de produire plus de biomasse (34 mg pour le a-Si:H optimisé et 35,5 mg pour le a-Si:H classique) que la référence (9 mg) et le contrôle (21 mg). Il n'y a cependant pas d'influence de la différence de transparence de cette filtration sur la quantité de poids sec obtenue.

De plus, en dépit d'un taux de croissance spécifique plus élevé pour la référence, des mesures de fluorescence (cf. 2.4.4) (tableau 3-3) montrent que cette semaine d'illumination continue a engendré un grand stress à ces algues qui reçoivent de la lumière non filtrée et qui sont finalement mortes au bout de 7 jours (Fv/Fm vaut zéro sans filtration). Il est à noter que ces valeurs de fluorescence sont également faibles pour les tubes dont la lumière est filtrée (0,3 contre 0,5 pour le contrôle), ce qui est le témoin qu'une semaine d'illumination solaire continue stresse les cultures. Finalement les cellules PV viennent protéger la culture en cas de forte irradiance et permettent d'obtenir un meilleur taux de conversion de la lumière en biomasse.

Tableau 3-3. Valeurs des mesures de fluorescence et de poids sec pour les tubes avec et sans filtration optique.

	Référence sans filtration	**Filtration par a-Si:H classique**	**Filtration par a-Si:H optimisé**	**Contrôle**
Fv/Fm	0,0	0,3	0,3	0,5
Poids sec (mg)	9	35,5	34	21

Finalement, qu'il y ait présence d'une filtration optique ou non, les courbes de croissance sont similaires et le nombre de cellules au bout de 7 jours est le même. La suppression du premier pic de photosynthèse par la filtration du silicium amorphe ne semble pas être un frein à la croissance de *Galdieria sulphuraria*. Ce résultat n'est pas surprenant et déjà évoqué dans l'étude de Baer *et al.* [242] ainsi que pour d'autres types d'algues comme *Chlorella vulgaris* [243,244]. Les cellules solaires jouent également un rôle de protection en cas de forte irradiance continue. Cela permet à la culture d'avoir un meilleur taux de conversion photosynthétique et de biomasse produite. Cependant, dans les conditions de l'étude réalisée, une meilleure transparence de 3% n'apporte aucun réel atout quant à la croissance des algues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

3.2.5. Validation de la technologie en silicium amorphe et positionnement par rapport aux technologies organiques

Le paragraphe 3.2.4 confirme que l'utilisation de technologies en silicium amorphe est compatible avec la croissance de microalgues. Cependant, il est intéressant de se demander si cette technologie est la plus adaptée à notre application. Le paragraphe 1.2.2 présentait les différentes technologies semi-transparentes possibles et adaptées à la croissance de microalgues. Il en ressortait que les technologies organiques semblaient particulièrement bien adaptées à la production de biomasse. Une transmission optique dans une large gamme de longueurs d'onde parfaitement adaptée à la photosynthèse est possible grâce à un éventail de colorants et de polymères. La figure 3-10 montre le spectre de transmission d'une cellule solaire organique développée à l'Institut National de l'Énergie Solaire (DRT/LITEN/DTS/SMPV/LMPO). Elle est déposée sur une pleine plaque de verre de 50x50x0,7 mm munie d'une électrode transparente en ITO. L'empilement (représenté figure 3-10) d'environ 500 nm est constitué de deux couches de transport d'électrons et de trous, ZnO et HTL388, qui encadrent la couche active en P3HT:PCBM. La transmission à travers la cellule PV organique (C_{ST} = 35,2%) est en effet bien meilleure qu'à travers la cellule PV en silicium amorphe (C_{ST} = 23,3%), pour une rendement PV équivalent d'environ 3%. De plus, contrairement à la technologie a-Si:H, les longueurs d'onde du premier pic de photosynthèse sont disponibles pour les microalgues.

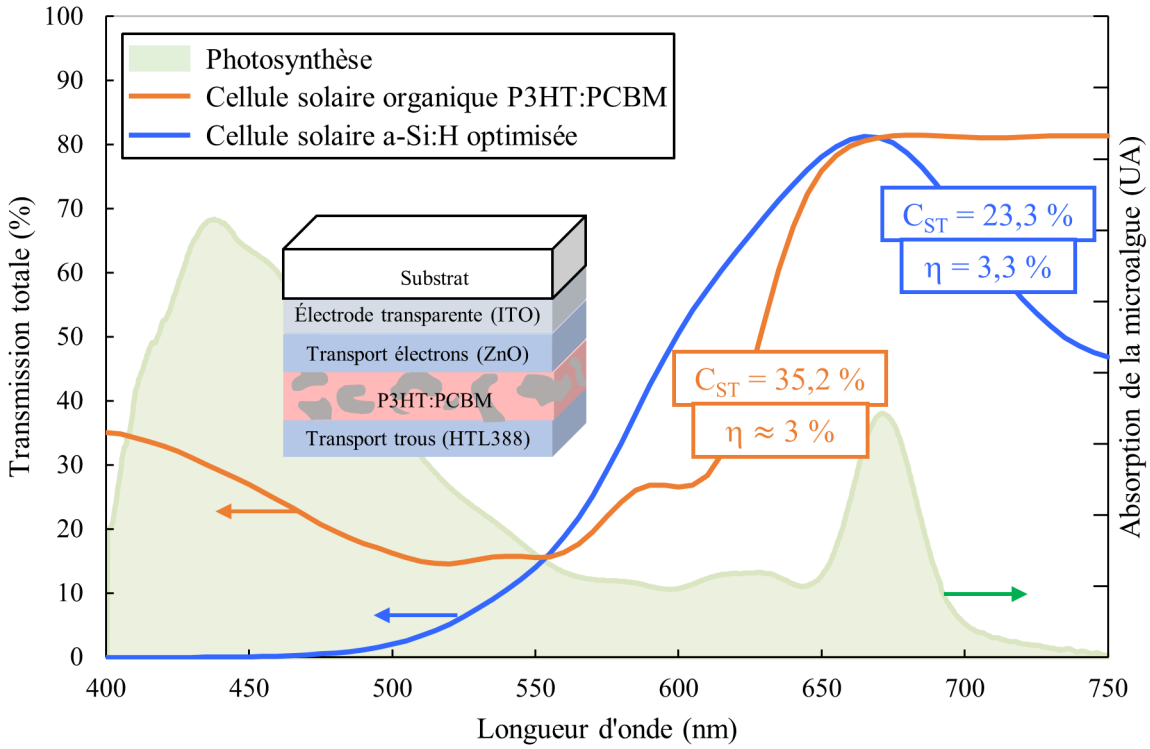


Figure 3-10. Comparaison de la transmission et du rendement PV d'une cellule solaire a-Si:H optimisée avec une cellule solaire organique dont l'absorbeur est en P3HT:PCBM. En insert, l'empilement de la cellule photovoltaïque organique développée à l'INES.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Afin de positionner notre étude par rapport à cette technologie organique, une étude de croissance de microalgues en multicultivateur est menée. Deux tubes de culture reçoivent la lumière filtrée par la technologie silicium amorphe (C_{ST} = 23,3%, notée « a-Si:H » sur la figure 3-11) et organique (C_{ST} = 35,2, notée « orga » sur la figure 3-11). Deux autres tubes reçoivent simplement l'illumination directe (notées « ref » sur la figure 3-11).

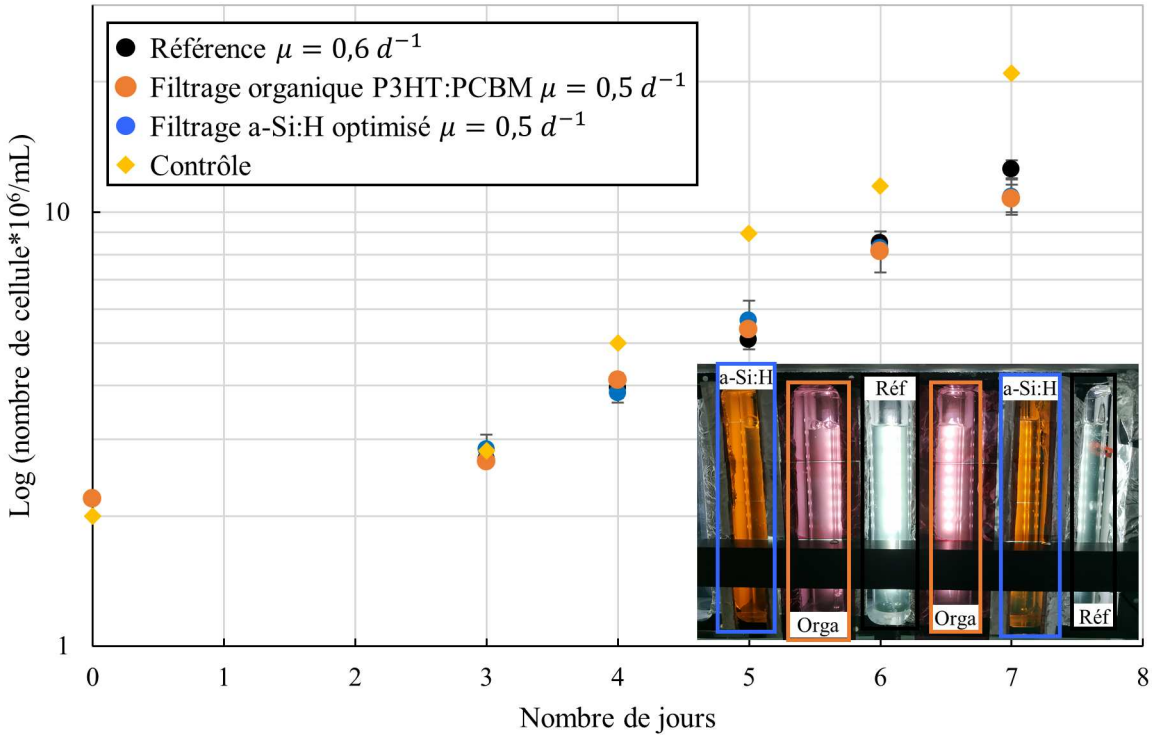


Figure 3-11. Courbes de croissance de microalgues et taux de croissance spécifique (μ) dont la lumière n'est pas filtrée (référence en noir) et dont la lumière est filtrée par des cellules PV a-Si:H (en bleu) et des cellules organiques P3HT:PCBM (en orange). En insert, image du montage de croissance.

L'évolution de la croissance des algues au cours des 7 jours de culture est présentée sur la figure 3-11 et les taux de croissances spécifiques y sont reportés. Les trois courbes sont très similaires avec des taux de croissance spécifique de 0,6 d^{-1} pour la référence et de 0,5 d^{-1} après une filtration a-Si:H et organique. Les deux phases, de plateau et d'accélération exponentielle, évoquées dans le paragraphe 3.2.4 sont présentes. Les courbes sont néanmoins inférieures au contrôle. En effet, le prélèvement de la souche n'a pas pu se faire dans les mêmes conditions entre le contrôle (avant mars 2020) et le test (juillet 2020). Les algues présentent une vivacité moins importante. Néanmoins, il ressort qu'il n'y a pas de différence, du point de vue des courbes de croissance, entre une filtration des algues par du silicium amorphe ou par une technologie organique P3HT:PCBM. Cette croissance similaire se retrouve dans les valeurs de poids sec qui sont équivalentes (tableau 3-4). La valeur est légèrement supérieure pour le filtrage organique (21,5 mg) comparée au filtrage a-Si:H (19,5 mg). Ces valeurs sont néanmoins inférieures à la valeur de poids sec de la référence (24 mg). Il semblerait que la filtration optique diminue les rendements de production de biomasse. Pour confirmer cette observation, il faudrait mener un test

Licence CC BY-NC-ND 3.0

sur une période plus longue afin de voir apparaitre la phase stationnaire. En effet, ce test commence à un point plus faible que le test précédent, une semaine n'est alors pas suffisante pour aboutir au début de la phase stationnaire. Une remarque intéressante concerne la valeur du poids sec de l'essai de contrôle. Au bout de 7 jours, la quantité de cellules pour la mesure de contrôle est plus élevée (20,9 x10^6 cellules/mL) comparée à la référence du test (12,6 x10^6 cellules/mL), mais la mesure de poids sec du contrôle est plus faible (13 mg) que celle de la référence (24 mg). Il semblerait donc que l'utilisation d'une lampe solaire AM1.5 plutôt que de LED change la façon de croître des microalgues. Il aurait été intéressant de regarder les microalgues obtenues au microscope pour savoir si cette prise de poids est due par exemple à l'accumulation de lipides.

L'absence de différence entre les deux filtrations est confirmée par les mesures Fv/Fm, reportées dans le tableau 3-4. Le rapport Fv/Fm est de 0,4 pour le filtrage organique et de 0,5 pour le filtrage par le silicium amorphe. Encore une fois, la présence des cellules solaires entre le rayonnement incident et les algues protège ces dernières du stress dû à une trop forte illumination (Fv/Fm de 0,3 pour la référence).

Tableau 3-4. Valeurs des mesures de fluorescence et de poids sec pour les tubes filtrés par du a-Si:H ou du PV organique ainsi que pour les références sans filtrage et les mesures de contrôle.

	Référence sans filtration	**Filtration par a-Si:H**	**Filtration par PV organique**	**Contrôle**
Fv/Fm	0,3	0,5	0,4	0,5
Poids sec (mg)	24	19,5	21,5	13

Finalement, l'état de l'art du chapitre 1 laissait penser que la technologie organique était la plus intéressante pour une application microalgues. Néanmoins, ce test de culture en multicultivateur montre que la croissance de l'algue est équivalente derrière un filtre a-Si:H ou P3HT:PCBM. La meilleure transparence des technologies organiques ne permet pas d'augmenter les rendements de production et le taux de croissance spécifique des microalgues. La suppression du premier pic de photosynthèse par la technologie a-Si:H ne semble pas apporter de conséquences négatives sur la croissance des algues.

Le séquençage du génome de la souche *Galdieria sulphuraria* 074W [224] utilisée dans cette étude met en évidence les mécanismes sous-jacents à son adaptation à des conditions extrêmes et sa grande flexibilité métabolique. Cette microalgue présente un fort intérêt biotechnologique de par cette flexibilité métabolique et sa résistance à des conditions extrêmes (pH, température, environnement toxique). Cette grande flexibilité pourrait expliquer que les conditions de croissance (filtration d'une partie du spectre, faible transparence) aient peu d'impact sur la croissance et les rendements de production de l'algue. L'utilisation de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné semble donc compatible avec une application photobioréacteur pour une algue de type *G. sulphuraria*.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

3.3. Amélioration du rendement grâce à un procédé de texturation

Dans le test de couplage précédent, la filtration optique par la cellule solaire de la lumière transmise aux microalgues ne se fait pas au détriment de la croissance des algues. Il permet même en cas de forte illumination d'apporter une protection aux microalgues. Néanmoins, la meilleure transparence apportée par la cellule solaire optimisée ne semble pas améliorer la croissance de *Galdieria sulphuraria.* Cette meilleure transparence pourrait cependant être un atout pour des conditions d'illumination moins importantes, en extérieur durant la période hivernale par exemple. La cellule optimisée développée précédemment possède un rendement de conversion photovoltaïque qui n'est pas dégradé par la meilleure transparence. Ce rendement PV est de 3,3%. La bibliographie pour les cellules en silicium amorphe hydrogéné semi-transparentes intégrées aux bâtiments (BIPV) présente cependant plus communément des rendements PV de l'ordre de 4 à 6% [110,129,135,136]. Le rendement plus faible obtenu par nos dispositifs s'explique en partie par la faible absorption des photons dans le silicium amorphe de faible épaisseur, faible épaisseur indispensable pour la semi-transparence des cellules et en rupture par rapport à la bibliographie. Des traitements optiques peuvent alors être nécessaires pour améliorer ce rendement électrique sans pour autant perdre la transparence optique. Le paragraphe 1.3.1 propose d'utiliser des surfaces anti-réfléchissantes et des surfaces diffusantes. Le procédé utilisé est une technologie de gravure sèche réactive (RIE) dont le principe de fonctionnement est explicité dans le chapitre 2.2.1.

3.3.1. Optimisation du procédé de texturation

L'objectif de cette partie est d'obtenir un effet antireflet et un effet diffusant grâce à une même technologie de gravure sèche (RIE). La texturation finale et donc le traitement optique dépend du débit des gaz réactifs CHF_3 et O_2, de la pression totale, de la puissance RF et du temps de procédé de gravure. Il est possible de s'inspirer de la construction d'un plan d'expériences afin de balayer le domaine expérimental avec une équirépartition. Dans un premier temps, des bornes sont définies. La plage possible d'expérimentation pour la pression et la puissance est tributaire de la tension. Leurs bornes doivent alors être limitées pour que la tension reste dans une gamme acceptable. La pression ne peut varier qu'entre 77 et 190 mTorr et la puissance entre 100 et 230 W. Les débits de gaz réactifs CHF_3 et O_2 varient entre 5 et 25 sccm et 0 et 5 sccm respectivement. Enfin, le temps peut quant à lui varier entre 400 et 3000 s. Le domaine expérimental, c'est à dire l'intégralité des combinaisons possibles, est dessiné sur la figure 3-12. Nous allons nous inspirer du cheminement déjà explicité dans le chapitre 3.2.3 et nous servir d'une construction en plan d'expériences pour equirépartir les expériences (représentées sur la figure 3-12 par des points rouges) dans le domaine expérimental.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

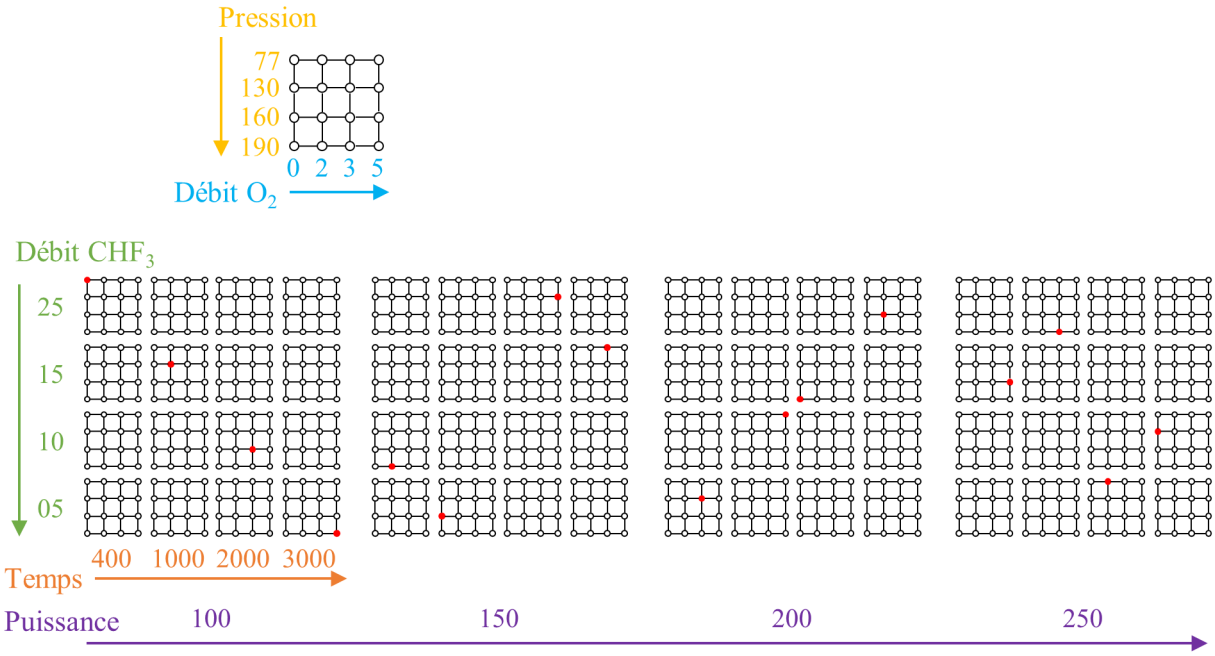


Figure 3-12. Représentation du domaine expérimental. Les expériences à mener, représentées par des points rouges, sont équiréparties dans le domaine expérimental.

De ce balayage du domaine expérimental, il ressort trois texturations particulièrement intéressantes dont les paramètres expérimentaux sont regroupés dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5. Paramètres expérimentaux de la RIE pour obtenir les trois texturations.

	Débit de CHF_3 (sccm)	**Débit de O_2 (sccm)**	**Pression (mTorr)**	**Puissance RF (W)**	**Temps (s)**
Texturation 1	13	2	120	200	400
Texturation 2	15	0	160	150	3000
Texturation 3	25	8	195	250	3600

Les morphologies de surface obtenues par des observations MEB sont présentées sur la figure 3-13. La texturation 1 (figure 3-13a) est le plus petit motif obtenu sous forme de pics de hauteur 100 nm et d'épaisseur de 70 nm. La texturation 3 (figure 3-13c) est au contraire le plus important motif avec une hauteur de 650 nm et une largeur de 450 nm. Cette gravure plus importante peut s'expliquer par des débits de CHF_3 et de O_2 ainsi qu'une puissance RF et un temps plus importants qui viennent donc augmenter la vitesse de gravure [245]. Une pression plus élevée, également, va permettre de former une couche de polymère discontinue formée d'ilots (2.2.1) ce qui va permettre d'obtenir un motif de texturation plus gros [246]. L'aspect ressemble moins à des pics et plus à une pyramide inversée.

Une texturation intermédiaire en taille et morphologie, la texture 2, affiche une hauteur moyenne de 200 nm et une largeur de 100 nm.

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

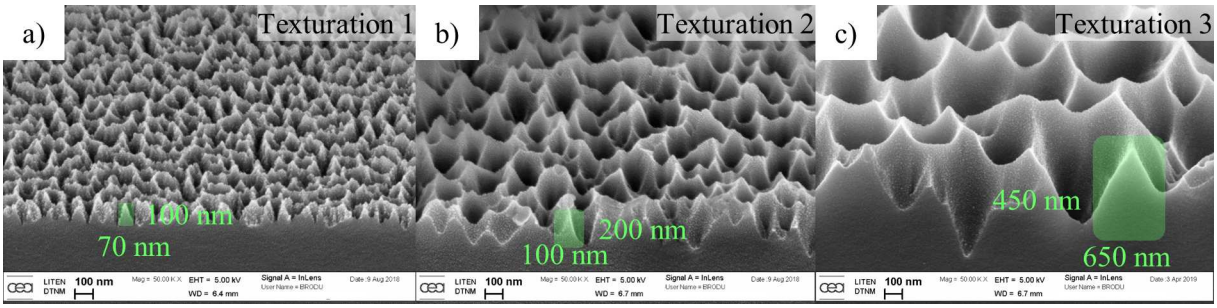


Figure 3-13. Images MEB d'un verre texturé a) 1, b) 2 et c) 3 au même grossissement.

Les transmissions totales et diffuses et les réflexions totales des différentes texturations sont comparées à celle du verre sur la figure 3-14. Les critères C_{ST} et C_D calculés depuis les courbes spectrophotométriques y sont également reportés.

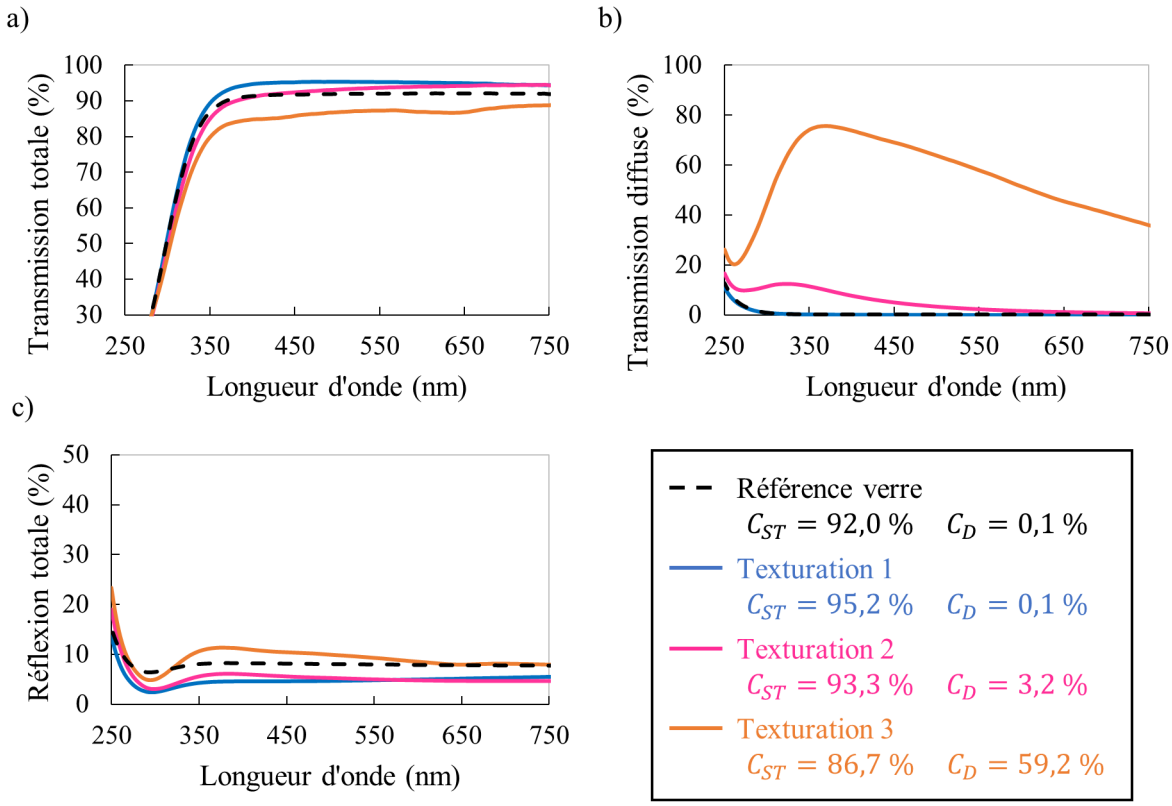


Figure 3-14. Transmission a) totale, b) diffuse et c) réflexion totale d'un substrat en verre texturé. Les valeurs du critère de semi-transparence et de diffusion sont également reportées.

La texturation 1 présente la plus faible réflexion totale (figure 3-14c). Grâce à ses propriétés antireflets, c'est également le motif qui fournit le plus grand critère de semi-transparence (figure 3-14a - C_{ST} = 95,2 %) sans aucune diffusion de la lumière (C_D = 0,1 %). Son motif est fin, largement inférieur aux longueurs d'onde qui nous intéresse dans cette étude [400 – 750 nm]. Ainsi, cette texturation permet d'avoir une transition graduelle de l'indice de réfraction (gradient d'indice). Sa forme en pics est similaire aux texturations antireflets obtenues avec le même procédé de RIE [247–249].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La texturation 3 présente la plus grande transmission diffuse obtenue (figure 3-14b – C_D = 59,2 %) mais le plus faible critère de semi-transparence (C_{ST} = 86,7 %). Son motif de forme pyramidale inversée (figure 1-31d) est typique de ceux retrouvés dans la littérature comme diffuseurs [177,250,251]. Le motif de cette texturation est proche des longueurs d'onde qui nous intéresse dans cette étude [400 – 750 nm]. Ainsi, la lumière incidente va être réfractée sur cette surface et donner cette forte transmission diffuse.

La texturation 2 est quant à elle une texturation intermédiaire entre la texturation 1 et 3. Elle combine les deux améliorations avec une meilleure transmission (CST = 93,3 %) et une légère diffusion (CD = 3,2 %).

Finalement, une texturation antireflet et une texturation diffusante ont été obtenues grâce à un même procédé de texturation, la RIE. Pour une même texturation, le motif varie légèrement. La largeur de la pyramide à la base et sa hauteur restent dans une même gamme de dimensions mais n'est pas identique. Cette légère variation permet d'obtenir un antireflet dans une plus grande plage spectrale.

3.3.2. Réalisation de cellules solaires texturées

Le protocole de réalisation des cellules solaires texturées est le même que celui des cellules solaires classiques. Néanmoins, il nécessite quelques ajustements afin de déterminer seulement l'impact de la texturation. Les trois différentes texturations du substrat sont utilisées sur des cellules solaires semi-transparentes dans une configuration « superstrat » (figure 3-15). Néanmoins, il est important de remarquer que la texturation de la face inférieure du verre va être en contact direct avec les couches de la cellule solaire. Les procédés de dépôt utilisés reproduisant les rugosités des surfaces initiales (conformes), les interfaces diffuses se répètent à chaque interface des couches de la cellule solaire.

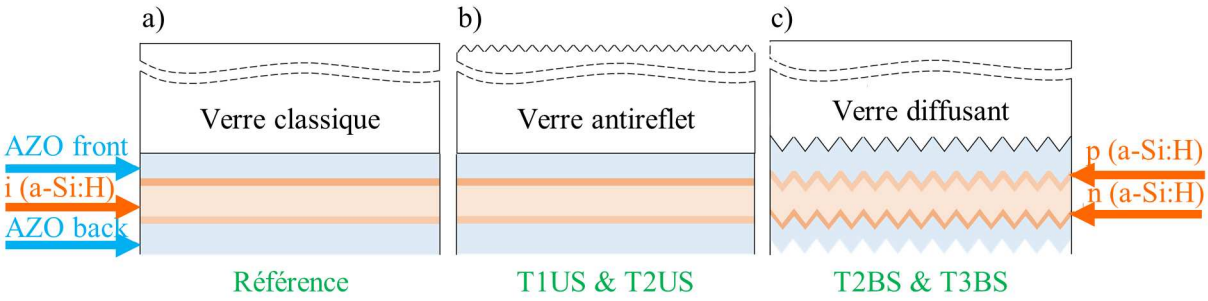


Figure 3-15. Configuration des cellules solaires avec a) un verre référence, b) un verre antireflet et c) un verre diffuseur. T1US et T2US signifient respectivement que la texturation de taille 1 et 2 est appliquée sur la face supérieure du substrat. T2BS et T3BS signifient respectivement que la texturation de taille 2 et 3 est appliquée sur la face inférieure du substrat, en contact avec la cellule PV.

La texturation 3 est la plus importante en termes de taille et de forme. C'est donc celle qui propagera le plus la rugosité. Or, comme le montre la figure 3-16, la croissance de l'AZO sur cette texturation reste colonnaire [252] et suit la forme de la texturation. Néanmoins, l'AZO se retrouve en quantité plus importante sur le haut des crêtes qu'au fond des vallées, ce qui pourrait mener à des ruptures de continuité de la couche et donc à une diminution importante de la conductivité électrique.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

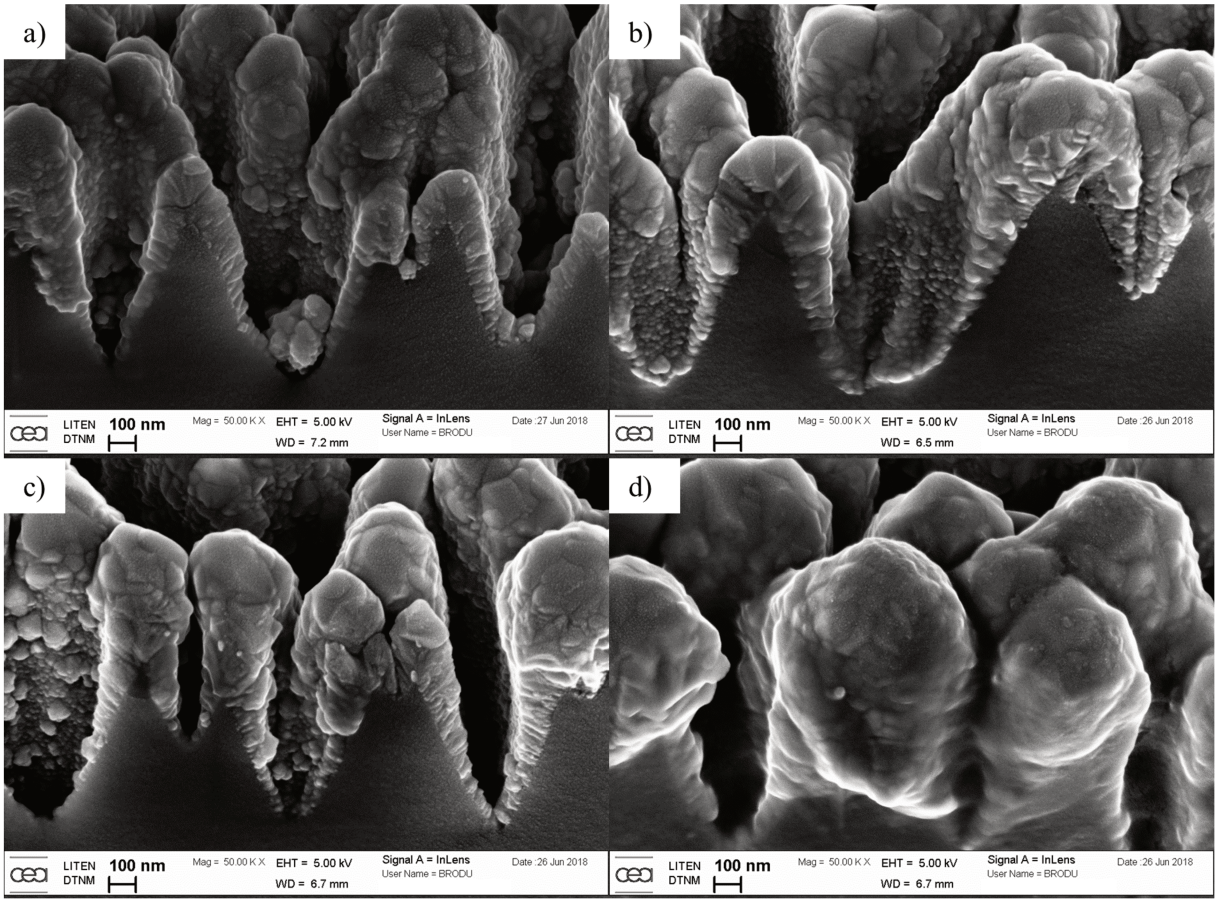


Figure 3-16. Croissance de différents dépôts d'AZO sur une texturation 3. a) 252 nm d'AZO – R□ = 61 Ω/□ ; b) 334 nm d'AZO – R□ = 34 Ω/□ ; c) 389 nm d'AZO – R□ = 33 Ω/□ et d) 506 nm d'AZO – R□ = 21 Ω/□. Toutes les images sont au même grossissement.

En effet, pour une épaisseur d'AZO définie par le logiciel de simulation optique d'environ 250 nm, le R□ passe de 35 à 61 Ω/□ soit presque le double de résistivité. Si l'épaisseur d'AZO a un grand impact sur la résistivité, la figure 3-17 montre qu'il a cependant peu d'impact sur les propriétés optiques. Pour les substrats en verre classique, le changement d'épaisseur d'AZO a un impact sur les interférences. Cependant, quand l'AZO est déposé sur un verre texturé, les courbes de transmission et de réflexion restent les mêmes quelle que soit l'épaisseur déposée. La texturation semble lisser les interférences. Or, l'absorption dans le matériau dépend du coefficient d'extinction (k) et de l'épaisseur du matériau. Cependant, pour les dépôts réalisés sur la texturation 3, l'absorption ne varie pas quand l'épaisseur d'AZO augmente. Cela pourrait s'expliquer par le fait que ce soit la diffusion (très importante pour la texturation 3) qui gère le comportement optique et non pas le dépôt d'AZO.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

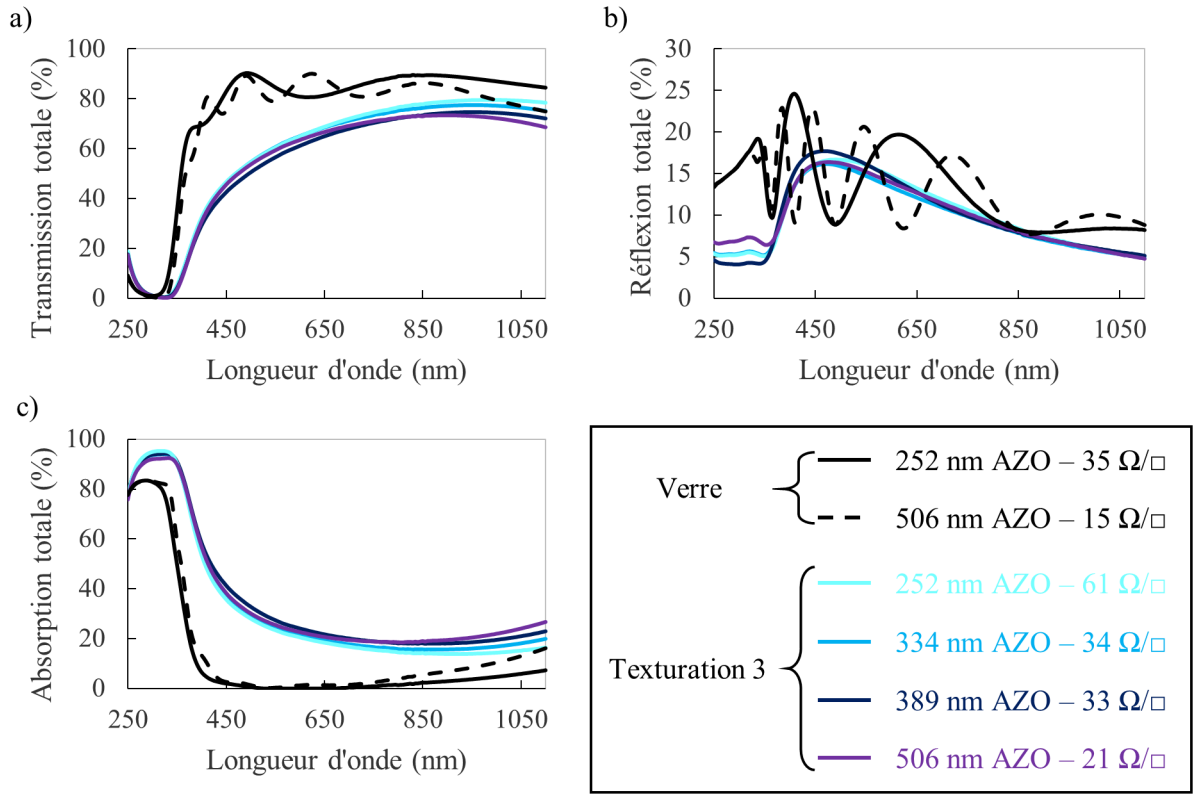


Figure 3-17. Spectres de a) transmission totale, b) réflexion totale et c) absorption totale pour un verre référence et un verre texturé sur lesquels différentes épaisseurs d'AZO sont déposées. Les valeurs de résistance carré sont également reportées.

L'électrode en AZO a pour rôle de collecter et d'extraire les charges. Les propriétés électriques de cette couche vont donc avoir un impact sur le rendement PV des cellules solaires. Or, les conclusions précédentes montrent que la texturation induit une perte de résistivité dans la couche d'AZO. Afin d'évaluer uniquement l'effet des différents traitements optiques, les propriétés électriques de l'AZO doivent rester constantes quel que soit le substrat. Pour obtenir les mêmes propriétés électriques et donc les mêmes mobilités de charge, nous proposons de moduler l'épaisseur de la couche d'AZO. Comme vu précédemment, les propriétés optiques ne sont quant à elle pas impactées. Afin d'obtenir 21 Ω/□ pour tous les dispositifs, il faut déposer 506 nm d'AZO sur la texturation 3, 365 nm sur la texturation 2 et 370 nm sur le verre seul.

Puis, les couches de silicium amorphe sont déposées avec la même épaisseur afin d'évaluer seulement l'influence de la texturation de surface sur le rendement PV des cellules. Le tableau 3-6 décrit les empilements des cinq différentes cellules solaires. La figure 3-15a montre une cellule sans aucune texturation du verre, que nous appellerons cellule référence. Les deux texturations antireflets, texturation 1 et 2, sont appliquées sur les faces supérieures des cellules PV qui se nomment alors T1US et T2US (figure 3-15b). Les deux texturations diffusantes, texturation 2 et 3, sont ensuite appliquées sur les faces inférieures des cellules PV qui se nomment alors T2BS et T3BS (figure 3-15c).

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 3-6. Description des différentes configurations et épaisseurs de couches des cellules solaires de référence et texturées.

	Texturation			**Face du substrat**		**AZO front**		**a-Si(H)**	**AZO back**	
	1	**2**	**3**	**Supérieure**	**Inférieure**	**(nm)**	**Ω/□**	**(nm)**	**(nm)**	**Ω/□**
Réf						370	21 ± 1	238 ± 3	237 ± 3	41 ± 1
T1US	X			X		370				
T2US		X		X		370				
T2BS		X			X	365				
T3BS			X		X	500				

La figure 3-18 montre les images MEB de la référence sans traitement optique (figure 3-18a), de la texturation T2 (figure 3-18a) sur la face supérieure de substrat avec l'empilement PV sur la face inférieure (figure 3-18c) pour former T2US et des cellules solaires avec une texturation diffusante sur la face inférieure du substrat : texturation 2 sur la figure 3-18d et texturation 3 sur la figure 3-18e. Les deux couches marquées en bleu sont les couches d'AZO qui viennent encadrer le silicium amorphe marqué en orange. Toutes les couches de la cellule solaire ont pu croître sur les deux texturations. Les différentes couches déposées sur la texturation 3 (figure 3-18e) suivent le motif alors que celles déposées sur la texturation 2 (figure 3-18d) présentent des couches supérieures plus planes et plus continues.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

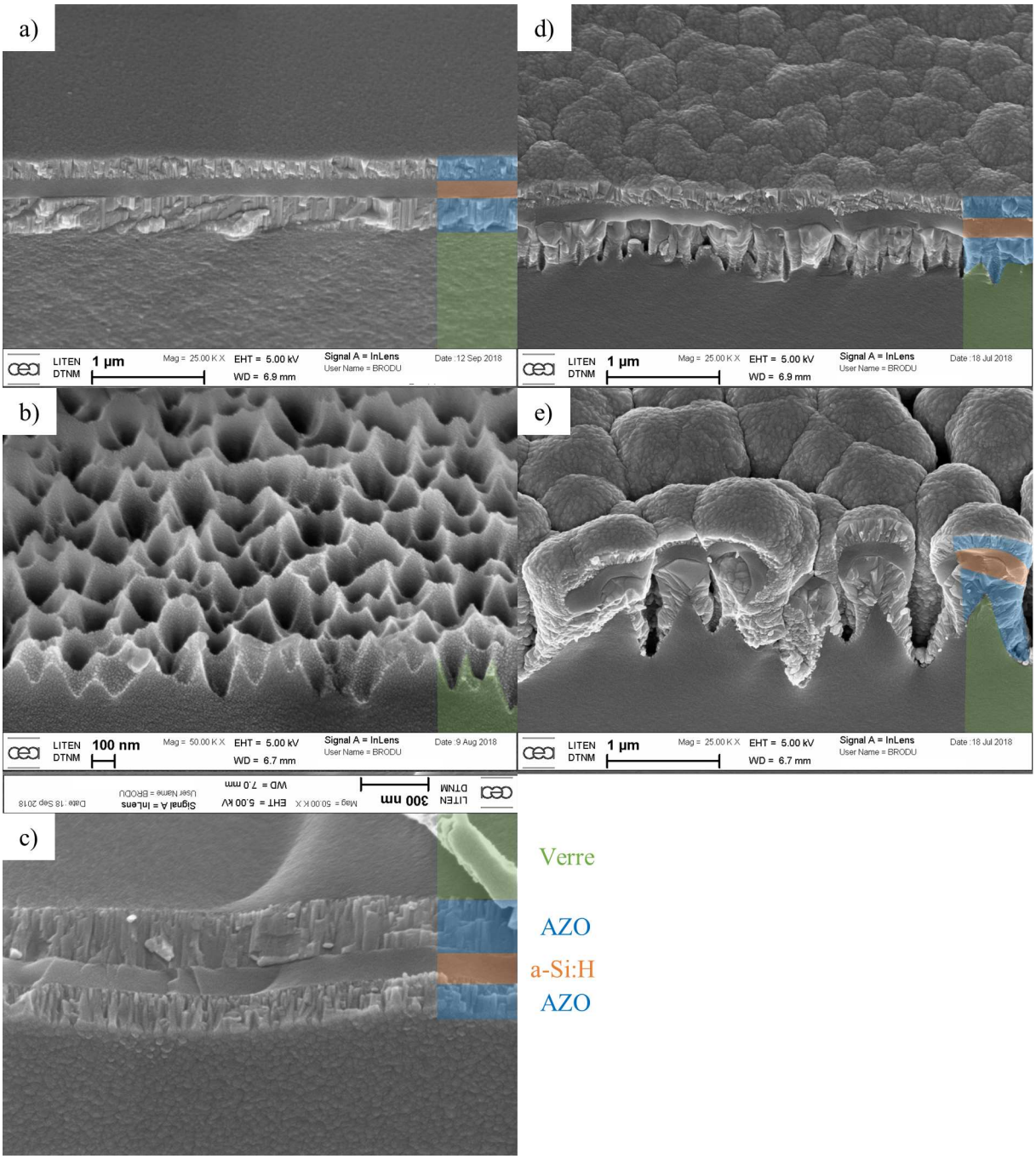


Figure 3-18. Images MEB des cellules solaires a) référence, b) texturation de la face supérieure du substrat et c) dépôt de l'empilement PV sur la face inférieure pour former T2US, d) T2BS et e) T3BS.

3.3.3. Caractérisation de cellules solaires texturées

La figure 3-19 compare les courbes J(V) de ces cinq cellules solaires et le tableau 3-7 présente les caractéristiques électriques. Trois différents comportements sont obtenus suivant la texturation.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

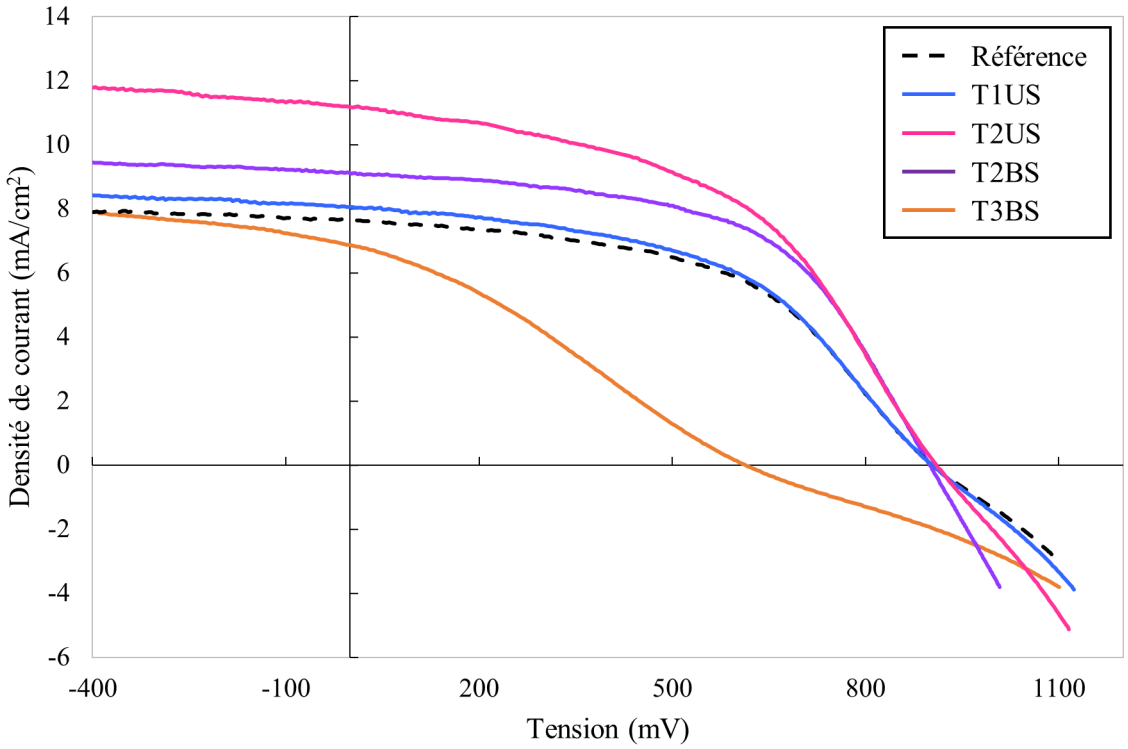


Figure 3-19. Courbes J(V) de la référence et des cellules solaires texturées T1US, T2US, T2BS et T3BS.

La texturation 1 est un bon antireflet qui permet d'augmenter le critère de semi-transparence de 92,0% (référence verre) à 95,2%. Son application en cellule solaire (T1US) améliore légèrement les propriétés photovoltaïques (figure 3-19). Cet effet antireflet augmenterait la densité de courant de court-circuit (Jsc) de 7,6 (référence) à 8,1 mA/cm^2. La tension en circuit ouvert (Voc) et le facteur de forme (FF) restent les mêmes (tableau 3-7). Ainsi, le rendement PV s'améliore très légèrement à 3,8%.

La texturation 3 a un très fort effet diffusant (figure 3-14). Un rendement très faible de 1,2% est cependant obtenu. En effet, la figure 3-19 montre une forte diminution du facteur de forme (FF = 30%). Cette forte diminution peut s'expliquer par la forme de la texturation 3 qui est très prononcée : les différentes couches de la cellule solaire doivent croître sur cette surface escarpée (figure 3-18e) ce qui mène à des interfaces de mauvaise qualité et à une discontinuité des couches. Le Voc plus faible (615 mV), caractériserait les court-circuits qui apparaissent suite à ces interfaces de mauvaise qualité. De plus, une contre-diode apparaît. Le Jsc de T3BS est également faible (6,9 mA/cm^2). Cela est probablement dû à des difficultés lors de la collecte des porteurs de charge. En effet, la texturation de la couche active de la cellule PV peut également entrainer des fissures à l'origine de la mauvaise circulation des porteurs de charge [185,253].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 3-7. Comparatif des caractéristiques électriques maximales des cellules solaires de référence ou texturés.

	Voc (mV)	**Jsc (mA/cm^2)**	**Rendement (%)**	**FF (%)**
Référence	903	7,6	3,7	51
T1US	902	8,1	3,8	49
T2US	908	11,2	5,2	49
T2BS	902	9,1	4,6	56
T3BS	615	6,9	1,2	30

La texturation intermédiaire 2 est quant à elle appliquée sur la face supérieure (T2US) et sur la face inférieur (T2BS) du substrat. La texturation T2 appliquée en face inférieure du substrat (T2BS) apporte une diffusion plus importante. En effet, la texturation (figure 3-18d) et donc la diffusion, se répercutent à toutes les interfaces. Ainsi, le Jsc de T2BS (9,1 $mA.cm^{-2}$), est supérieur à celui de la référence (7,6 $mA.cm^{-2}$) grâce à cette diffusion. La valeur du Voc reste constante (902 mV). Le FF est quant à lui amélioré. Or, des interfaces diffusantes doivent au contraire générer une baisse du FF. Toutefois, la figure 3-19 montre que T2BS ne présente pas de contre-diode, contrairement à la référence. Cette absence de contre-diode, qui justifierait l'augmentation du FF, pourrait s'expliquer par la modification de l'interface entre le TCO et le silicium amorphe apportée par la texturation 2. Le rendement photovoltaïque atteint ainsi 4,6%.

La texturation intermédiaire 2 est également appliquée sur la face supérieure (T2US) et pourrait permettre d'obtenir à la fois l'effet antireflet (T2 augmente le C_{ST} de 92,0 à 93,3%) et diffuseur (C_D augmente de 0,1 à 3,2%). Les valeurs du Voc (908 mV) et du Jsc (11,2 $mA.cm^{-2}$) sont alors maximales dans cette configuration. Le FF reste constant (49%). Un rendement maximal de 5,2% est ainsi obtenu.

La forme et la taille du motif de la texturation 2 semblent les plus indiquées pour améliorer les caractéristiques photovoltaïques des cellules PV. Elles permettent d'obtenir un antireflet légèrement diffusant sur la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse tout en ne déformant pas la couche active, ce qui permet de ne pas dégrader les propriétés PV de T2BS. Néanmoins, l'optimisation du rendement des cellules solaires semi-transparentes ne doit pas se faire aux dépens de leur transparence. La figure 3-20 montre les spectres de transmission des cinq cellules solaires et leur pourcentage de semi-transparence C_{ST}. Il ressort deux comportements différents, suivant la face du substrat qui est texturée.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

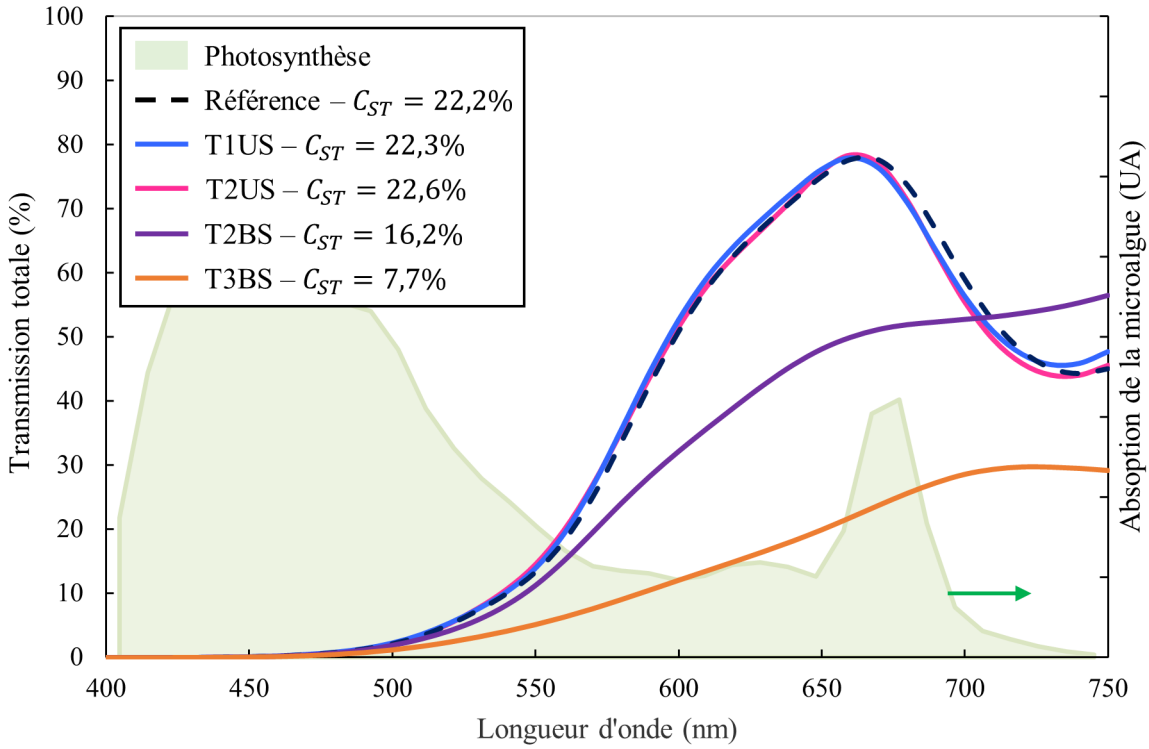


Figure 3-20. Spectres de transmission et critères de semi-transparence de cellules solaires a-Si:H semi-transparentes sur substrat texturé (T1US, T2US, T2BS et T3BS) ou non (référence).

La texturation de la face arrière du substrat affecte fortement le critère de semi-transparence (C_{ST}) des deux empilements T2BS et T3BS qui passe de 22,2% (référence) à respectivement 16,2% et 7,7%. Les propriétés diffusantes apportées par ces deux texturations et maximisés par leurs applications en face inférieur du substrat permettraient de piéger la lumière sur toute la gamme de longueurs d'onde (400-1100nm). Cette forte absorption se produirait donc également dans la gamme de longueurs d'onde nécessaires aux microalgues pour effectuer la photosynthèse.

La texturation de la face supérieure du substrat ne change pas les propriétés optiques des dispositifs PV. Ainsi, T1US (C_{ST} = 22,3%) reste au même niveau de transparence que la référence (C_{ST} = 22,2%). Ce critère augmente même légèrement pour T2US qui atteint la transparence de 22,6%.

Texturer la face supérieure du substrat avec la texture intermédiaire 2 semble un bon compromis. T2US permet d'augmenter le rendement photovoltaïque de 3,5% à 5,2% sans dégrader la semi-transparence (C_{ST} = 22,6%).

3.4. Conclusion

L'objectif de cette partie était d'évaluer le potentiel du couplage entre un photobioréacteur et une cellule photovoltaïque en silicium amorphe hydrogéné sur un substrat rigide en verre. Dans un premier temps, une étude d'optimisation a été menée afin d'obtenir un empilement plus transparent que l'empilement classique de la bibliographie. Des logiciels de simulations optique et électrique ont permis

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de construire un plan d'expérience dont le but était de déterminer les épaisseurs optimisées des couches constitutives de la cellule solaire afin de maximiser la transparence dans la gamme d'absorption des microalgues et le rendement PV. Le résultat de cette campagne de simulation est une cellule solaire composée de 250 nm d'AZO, 20 nm de a-Si:H(p), 200 nm de a-Si:H(i), 15 nm de a-Si:H(n) et 250 nm d'AZO. Cette cellule solaire théorique est ensuite réalisée par PECVD et PVD. Ainsi, une cellule solaire optimisée avec un C_{ST} de 23,3% (20,4% pour l'empilement classique) et un rendement de 3,3% (3,4% pour le classique) a été obtenue expérimentalement. Ces cellules solaires ont ensuite été positionnées sur la face avant d'un multicultivateur afin de déterminer l'influence de la filtration optique sur la croissance des microalgues. Ainsi, la filtration optique ne semble pas avoir d'influence sur la croissance des microalgues. De plus, en cas d'exposition prolongée, elle permet de limiter le stress des algues. Aucune amélioration n'est observée entre les cellules PV classiques et celles dont la transparence a été optimisée.

Les cellules solaires en silicium amorphe ont ensuite été comparées aux cellules organiques dont la transparence modulable est parfaitement adaptée à la gamme d'absorption de la photosynthèse. Dans cette nouvelle étude, des cellules solaires en silicium amorphe (C_{ST} = 23,3%) ou technologie organique P3HT:PCBM (C_{ST} = 35,2%) ont été positionnées sur la face avant d'un multicultivateur afin de déterminer l'influence de la filtration optique sur la croissance des microalgues. La croissance des microalgues est la même quelle que soit la technologie photovoltaïque appliquée en filtration avant. Une hausse de 15% absolue du C_{ST} pour la technologie organique ne semble pas induire une quelconque hausse du rendement du photobioréacteur. Ce résultat nécessiterait une expérimentation plus longue pour atteindre la fin de l'étape exponentielle de la courbe de croissance et confirmer la tendance observée. En l'état, cette caractérisation permet de confirmer que l'utilisation de cellules a-Si:H pour la croissance de microalgues est pertinente.

Le rendement PV des cellules solaires a-Si:H développées et dont la transparence a été optimisée est de 3,3%. Afin d'augmenter le rendement tout en conservant la semi-transparence, des traitements optiques ont été utilisés. Deux traitements différents, antireflet et diffuseur, ont été obtenus grâce à un même procédé de texturation, la gravure sèche réactive. Une texturation intermédiaire, c'est à dire à la fois anti-réfléchissante et légèrement diffusante, appliquée sur la face supérieure du substrat permet d'améliorer le rendement de 3,3% (cellule PV optimisée par simulation) à 5,2% (T2US). La transparence de ces cellules PV est conservée et le critère C_{ST} diminue légèrement de 23,3% à 22,6%.

L'objectif d'accroître encore la transparence ne semble pas utile. En effet, les courbes de croissance des algues montrent que la cellule photovoltaïque obtenue avec un critère de transparence de 23,3% est compatible avec une application microalgues. Néanmoins, son substrat rigide reste une limitation à une application à large échelle puisque les géométries des photobioréacteurs sont très variées. Une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné déposée sur un substrat souple permettrait de s'adapter à toutes ces géométries.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 4. Vers une adaptation sur substrat polymère

Table des matières

4.1. Introduction 94

4.2. Influence de la diminution de température 94

4.2.1. Influence de la température sur les propriétés optiques 95

4.2.2. Influence de la température sur les propriétés électriques 101

4.2.3. Pistes d'amélioration des propriétés électriques 109

4.3. Obtention de cellules PV fonctionnelles sur substrat souple 111

4.3.1. Choix du substrat et de la température de travail 112

4.3.2. Dépôt de cellules PV en silicium amorphe sur PEN 113

4.3.3. Perspectives d'amélioration 115

4.3.3.1. Utilisation d'une couche tampon 115

4.3.3.2. Changement d'électrode 116

4.3.3.3. Autres perspectives d'amélioration 118

4.4. Conclusion 120

4.1. Introduction

Le chapitre précédent porte sur l'optimisation de cellules PV déposées sur un substrat en verre. Or les photobioréacteurs peuvent avoir différentes formes, planes ou tubulaires (figure 1-8). Déposer les cellules PV sur substrat souple semble alors nécessaire pour répondre à leur application sur des photobioréacteurs et s'adapter à toutes leurs formes.

Faire croître les couches directement sur le support souple nécessite d'abaisser la température de dépôt à des valeurs compatibles avec la nature du substrat utilisé. Or, une diminution de la température de dépôt du silicium amorphe induit de mauvaises conditions de croissance et donc des chutes de rendement photovoltaïque [254]. Le plus gros défi technologique est alors de réussir à déposer les couches de a-Si:H dopées et non dopées à des températures plus basses tout en conservant de bonnes propriétés. Dans un premier temps, l'influence de cette diminution de température d'élaboration sur les propriétés optiques et électriques de ces cellules PV est étudiée sur verre. Une présentation des différents substrats souples et transparents permet d'aboutir ensuite au choix du matériau et d'une température pour le dépôt du silicium amorphe. Finalement, des cellules solaires déposées à basse température sur un substrat souple sont réalisées et caractérisées.

4.2. Influence de la diminution de température

L'utilisation de substrats flexibles nécessite de faibles températures de dépôt pour toutes les couches constituant la cellule PV. Les couches d'AZO sont déjà déposées à basse température (< 80°C). Cependant, les couches de silicium amorphe sont déposées à 200°C afin d'obtenir les meilleures propriétés photovoltaïques (faible densité de défauts, ordre structural élevé, grande photosensibilité). En effet, c'est à cette température qu'est obtenue la longueur de diffusion optimale des précurseurs tels que SiH_3 [215] à la surface du substrat. Or, la température de transition vitreuse des polymères est généralement inférieure à 150°C. Nous allons donc chercher à quantifier l'influence de la diminution de température du substrat sur les propriétés optiques et électriques des cellules PV. Dans un premier temps, le travail est réalisé sur des substrats en verre pour comparer les résultats avec les précédents et s'affranchir des possibles problèmes de contraintes sur substrats souples.

Des cellules PV sur verre dont le silicium amorphe est déposé à différentes températures sont réalisées. Toutes les conditions de dépôt sont identiques à l'exception du temps de dépôt de façon à obtenir des épaisseurs identiques. En effet, la conséquence première de la diminution de la température de dépôt concerne la vitesse de dépôt des films a-Si:H. Celle de la couche i par exemple, diminue de 16,5 nm/min à 200°C à 12,9 nm/min à 100°C (figure 4-1). Ainsi, les temps de dépôt sont donc adaptés aux nouvelles vitesses de croissance.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

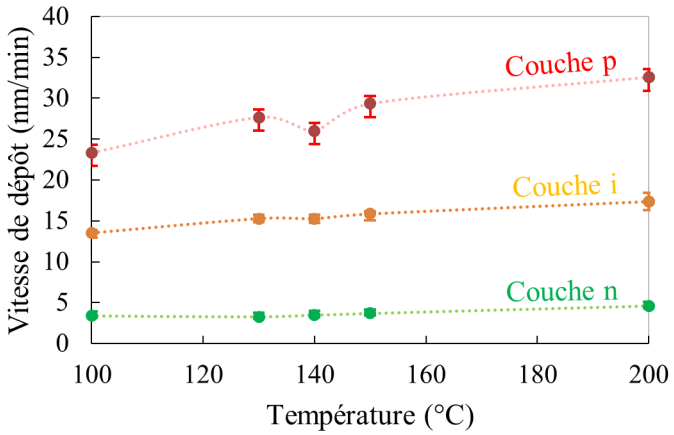


Figure 4-1. Évolution des vitesses de dépôt des couches de silicium amorphe p, i et n en fonction de la température.

Le changement de la vitesse de dépôt n'est pas la seule conséquence de la diminution de la température, les propriétés optiques et électriques des couches minces sont également impactées.

4.2.1. Influence de la température sur les propriétés optiques

L'influence de la diminution de la température sur les propriétés optiques est dans un premier temps étudiée. Les cellules solaires réalisées sont dans la même configuration que les cellules optimisées obtenues dans le chapitre 3.2 et rappelées sur la figure 4-2. L'empilement est constitué d'un substrat verre, de 250 nm d'AZO comme électrode avant, de 20 nm de silicium amorphe dopé p, 200 nm de silicium amorphe dopé i et 15 nm de silicium amorphe dopé n et de 250 nm d'AZO comme électrode arrière. Ces épaisseurs visées et cet empilement restent les mêmes. Seule la température de dépôt varie dans la réalisation des cellules PV présentées dans ce paragraphe.

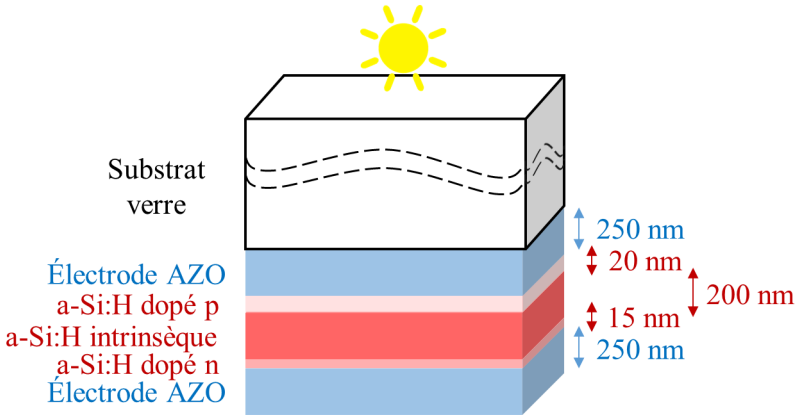


Figure 4-2. Composition des cellules solaires a-Si:H optimisées

Les réponses optiques pour chaque température sont représentées sur la figure 4-3. La diminution de température affecte légèrement la transmission totale et le C_{ST} varie entre 22,8 et 24,5%.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

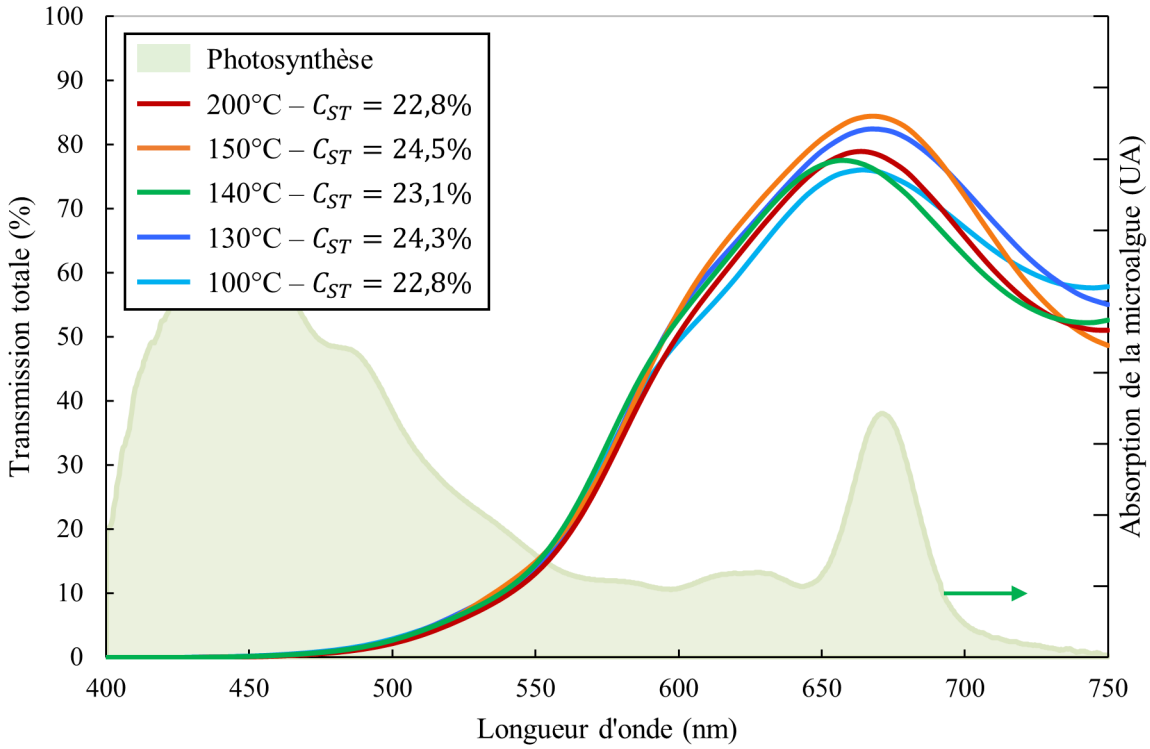


Figure 4-3. Mesure des transmissions totales et valeurs du critère de semi-transparence des cellules PV dont la température de dépôt varie de 100 à 200°C.

Le système optique des cellules PV est un système interférentiel. Il est donc difficile de conclure à partir des mesures de spectroscopie seules sur l'influence de la température de dépôt. Les couches unitaires a-Si:H (p), a-Si:H (i) et a-Si:H (n) sont alors déposées sur substrat verre à différentes températures de dépôt et leurs indices de réfraction et leurs coefficients d'extinction sont extraits grâce à une mesure d'ellipsométrie. Les indices optiques des couches p, i et n à différentes températures sont représentés sur la figure 4-4 pour l'indice de réfraction et la figure 4-5 pour le coefficient d'extinction.

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

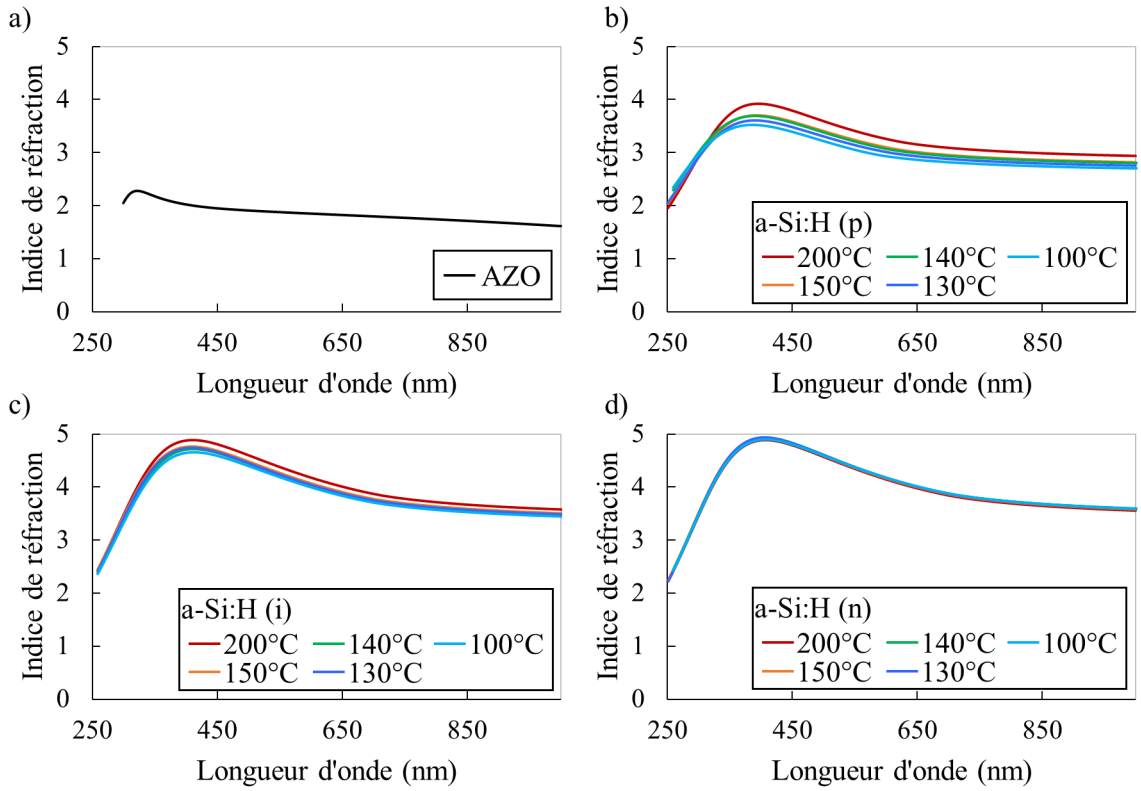


Figure 4-4. Mesure de la variation de l'indice de réfraction de a) l'AZO, b) la couche p, c) la couche i et d) la couche n pour différentes températures de dépôt de 100 à 200°C.

Le changement de température influence l'indice de réfraction de la couche p et légèrement celui de la couche i. Ainsi, avec la diminution de la température, les indices de la couche p diminuent. Ils se rapprochent de l'indice de la couche d'AZO. Suivant la loi de Snell-Descartes, ce rapprochement devrait limiter la réflexion. Cependant avec cette diminution, les indices de réfraction de la couche p s'éloignent des indices de la couche inférieure i.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

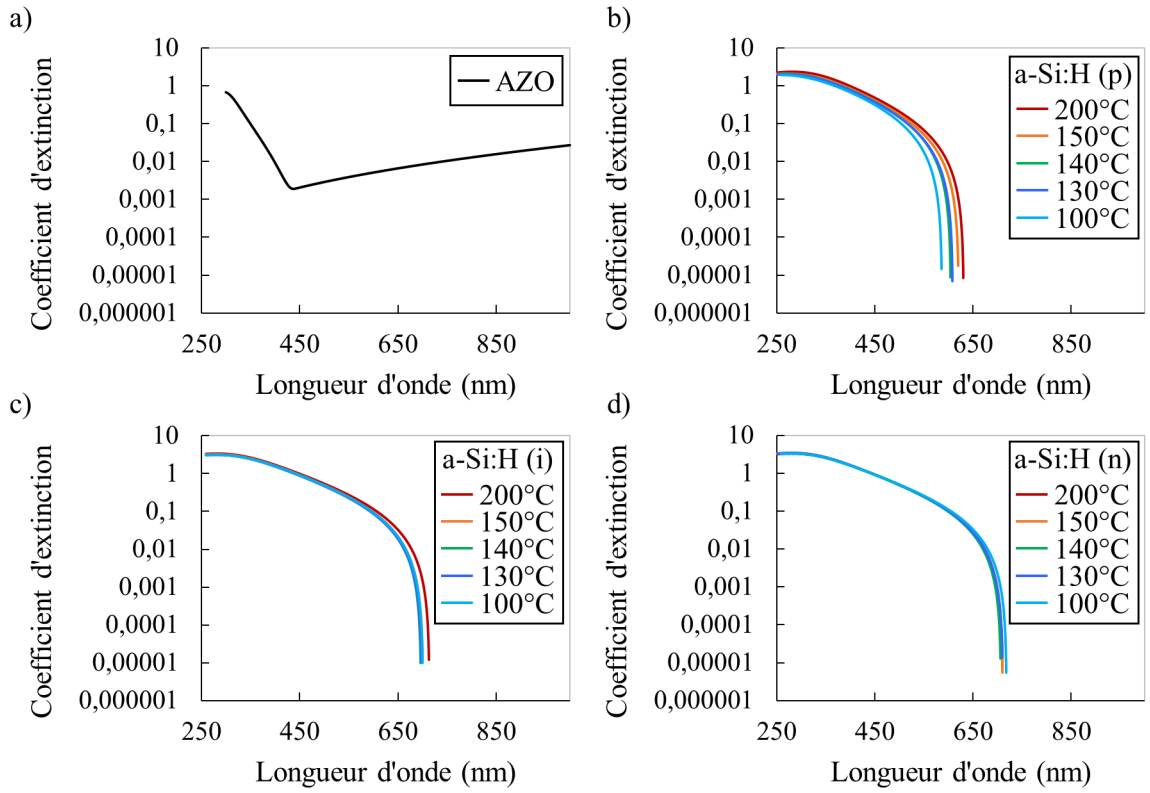


Figure 4-5. Mesure de la variation du coefficient d'extinction de a) l'AZO, b) la couche p, c) la couche i et d) la couche n pour différentes températures de déposition de 100 à 200°C.

Les coefficients d'extinction des couches p et i sont eux aussi influencés par la diminution de température. Cette baisse de température induit une modification de la coupure de la couche p qui recule vers de plus basses longueurs d'onde quand la température diminue. Or, les couches qui participent majoritairement à l'absorption sont l'AZO et la couche i. Cette dernière n'est cependant que peu influencée par le changement de température. Le coefficient d'extinction de la couche i varie seulement entre 200°C et les autres températures. Ainsi, l'absorption peut être légèrement différente. Néanmoins, elle serait peu influencée par le changement du coefficient d'extinction pour les températures inférieures.

Pour étudier l'influence de cette variation d'indices optiques avec la température et savoir si réellement cela impacte la réflexion et l'absorption des cellules PV, une campagne de simulation grâce à Optilayer (cf. 3.2.1.1) est de nouveau menée. Cette simulation permet de s'affranchir des dérives induites par les dépôts comme par exemple les épaisseurs ou les interfaces. Les indices optiques pour chaque température, mesurés par ellipsométrie, sont injectés dans la simulation. La transmission, la réflexion et l'absorption sont calculées à partir de ces nouveaux indices.

La variation des indices optiques (n,k) n'a qu'une très faible influence sur la réflexion et l'absorption (figure 4-6). La différence de coefficient d'absorption de le couche i pour 200°C induit une légère différence sur ces graphiques.

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

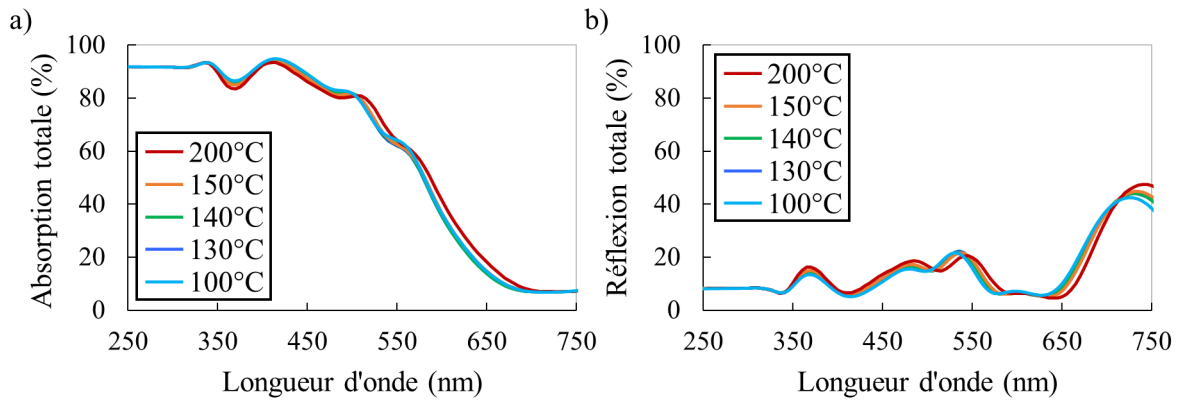


Figure 4-6. Simulation de la variation de a) l'absorption et de b) la réflexion due uniquement aux changements des indices optiques induits par la diminution de la température de dépôt.

Une autre piste concerne alors les épaisseurs réellement déposées. En effet, deux dépôts de silicium amorphe réalisés dans les mêmes conditions n'ont pas forcément la valeur exacte annoncée sur la figure 4-2. Cet écart, mesuré par ellipsométrie, est de 5 à 10 nm et pourrait contribuer à la variation du coefficient de semi-transparence.

La simulation est donc relancée en modifiant les épaisseurs de seulement 5 ou 10 nm (tableau 4-1), les variations de la réflexion et de l'absorption sont bien plus importantes (figure 4-7). La variation de l'épaisseur de la couche p est celle qui influence le plus l'absorption et la réflexion. Entre 350 et 550 nm, l'absorption est plus importante quand l'épaisseur de p augmente. Ainsi à 500 nm, elle est de 78,1% pour une épaisseur de p de 15 nm et de 82,7% pour une épaisseur de 25 nm. À l'inverse, entre 350 et 750 nm, la réflexion diminue quand l'épaisseur de p augmente. À 500 nm, elle est de 19,4% pour une épaisseur de 15 nm de p et de 14,7% pour une épaisseur de 25 nm. La couche p est la première couche de l'empilement a-Si:H que rencontre le rayonnement incident, ainsi son épaisseur a une grande influence sur l'absorption de l'empilement. De plus, son indice de réfraction intermédiaire entre la couche d'AZO et la couche i (figure 4-4) explique son caractère anti-réfléchissant.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 4-1. Description des empilements simulés où l'épaisseur varie de 5 ou 10 nm avec des indices optiques constants.

Épaisseurs (nm)	**Empilements simulés**						
	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
AZO	250	250	250	250	250	250	250
a-Si:H (p)	**20**	**25**	**15**	20	20	20	20
a-Si:H (i)	200	200	**200**	**210**	**190**	200	200
a-Si:H (n)	15	15	15	15	**15**	**10**	**20**
AZO	250	250	250	250	250	250	250

La variation des épaisseurs de la couche i entraine également des modifications de l'absorption et de la réflexion. Entre 450 et 600 nm, gamme d'absorption efficace du silicium amorphe, l'absorption augmente quand l'épaisseur de i augmente. Ainsi à 525 nm, elle augmente de 71,6% à 79,6% quand l'épaisseur croît de 190 à 210 nm. L'influence de la variation de l'épaisseur de la couche i sur la réflexion est dépendante de la longueur d'onde. Entre 480 et 505 nm puis entre 545 et 635 nm, la réflexion est diminuée par la faible épaisseur de 190 nm. À l'inverse, entre 510 et 545 nm puis entre 635 et 725 nm, elle est diminuée pour une plus forte épaisseur de 210 nm. Ce chassé-croisé se justifie par le système d'interférences optiques de l'empilement a-Si:H.

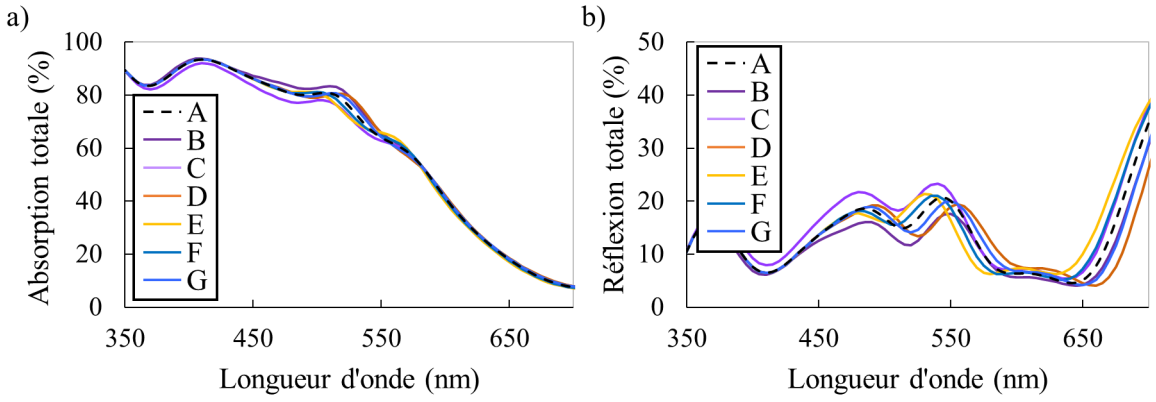


Figure 4-7. Simulation de la variation de a) l'absorption et de b) la réflexion due uniquement aux changements d'épaisseur des couches de silicium amorphe.

Finalement, les simulations de la figure 4-8 permettent de visualiser l'impact des variations d'indices optiques et d'épaisseurs observées précédemment sur la transmission totale. La variation due aux changements d'indices optiques (figure 4-8a) entraine une faible variation de la transmission totale. Le coefficient de semi-transparence varie alors entre 22,6 et 23,7%. La légère variation des indices optiques (n,k) observée par ellipsométrie ne suffit pas à justifier la plage de variation du coefficient de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

semi-transparence observée sur la figure 4-3. Ce sont donc les légères variations d'épaisseur, inhérentes aux dépôts des couches d'AZO et de silicium amorphe qui sont également responsables de la variation du coefficient de semi-transparence (figure 4-8b). Le coefficient de semi-transparence varie alors entre 22,0 et 23,2%. Les faibles variations observées sur la figure 4-3 sont finalement dues à la fois aux variations d'indice optique et surtout à la barre d'erreur due à un contrôle imparfait des épaisseurs de dépôt des couches successives.

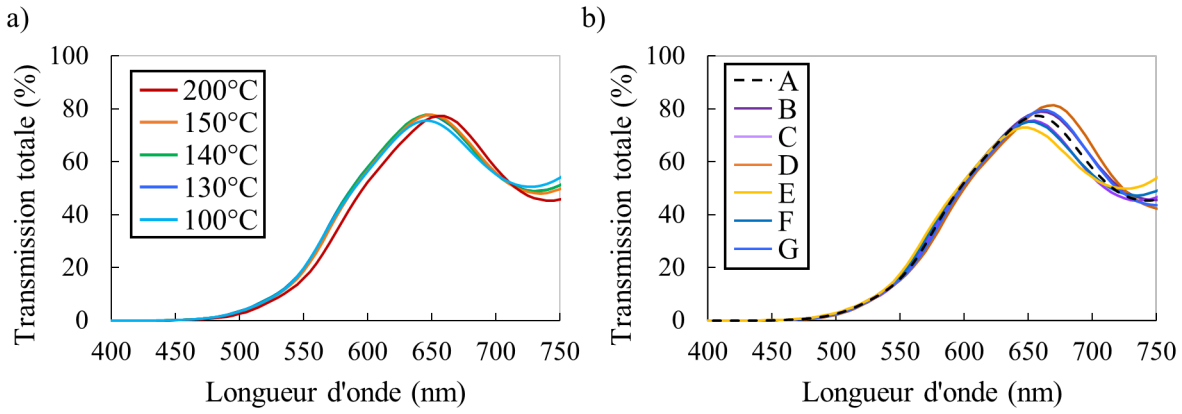


Figure 4-8. Simulation de la variation de la transmission totale due a) aux changements des indices optiques induits par la diminution de la température de dépôt et b) aux changements d'épaisseurs des couches de silicium amorphe.

D'un point de vue optique, la diminution de la température de dépôt ne change pas drastiquement les propriétés optiques de nos dispositifs. Jusqu'à 100°C, le procédé semble donc (optiquement du moins) compatible avec une diminution de température puisque la transparence du dispositif final n'est pas affectée par ce changement.

4.2.2. Influence de la température sur les propriétés électriques

Après l'analyse de leurs réponses optiques, les réponses électriques de ces mêmes cellules PV déposées à différentes températures sont analysées et les graphiques J(V) associés sont représentés sur la figure 4-9. Les valeurs sont reportées dans le tableau 4-2.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

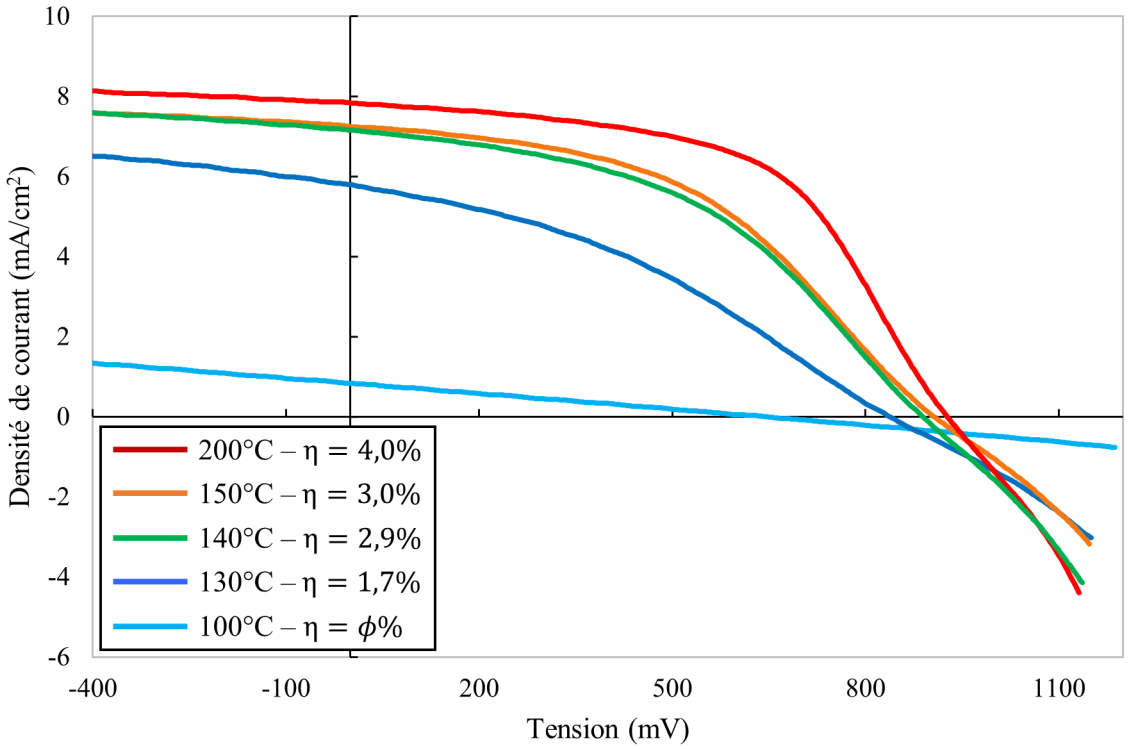


Figure 4-9. Mesure de la variation de la densité de courant en fonction de la tension et valeurs des rendements PV pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe.

La diminution de température de dépôt entraine une forte dégradation des propriétés photovoltaïques. Le rendement photovoltaïque diminue avec la température. Cette baisse est due à une diminution globale des paramètres électriques.

Tableau 4-2. Caractéristiques électriques maximales des différentes cellules PV dont la température de dépôt du silicium amorphe est modifiée.

	Rendement (%)	**Voc (mV)**	**Jsc (mA/cm²)**	**FF (%)**
200°C	4,0	918	7,9	55
150°C	3,0	898	7,3	46
140°C	2,9	880	7,2	45
130°C	1,7	830	5,8	36

Afin de mieux comprendre la diminution des propriétés électriques avec la température, des mesures de rendement quantique interne (IQE) et de photoconductivité complétées par des caractérisations par spectroscopies Raman et infrarouge (FTIR) ont été menées.

La figure 4-10 montre les courbes de rendement quantique interne (cf. 2.3.2.2). À très basse température, 130 et 100°C, la fraction de photons absorbés convertie en paires électrons/trous est bien plus faible. Ainsi, le Jsc à 130°C diminue à 5,8 mA/cm^2. Pour des températures plus élevées comme

Licence CC BY-NC-ND 3.0

140°C, 150°C et 200°C, l'IQE est très similaire. La variation du Jsc est ainsi assez faible. Sa diminution de 7,9 (200°C) à 7,3 (150°C) et 7,2 (140°C) mA/cm^2 ne serait pas due à l'absorption optique seule. D'autres caractérisations sont nécessaires pour expliquer la diminution des caractéristiques électriques. Finalement, à basse température, la quantité de photons absorbés et convertis en électricité diminue, ce qui pourrait expliquer, dans un premier temps, la baisse du rendement observée à 130°C.

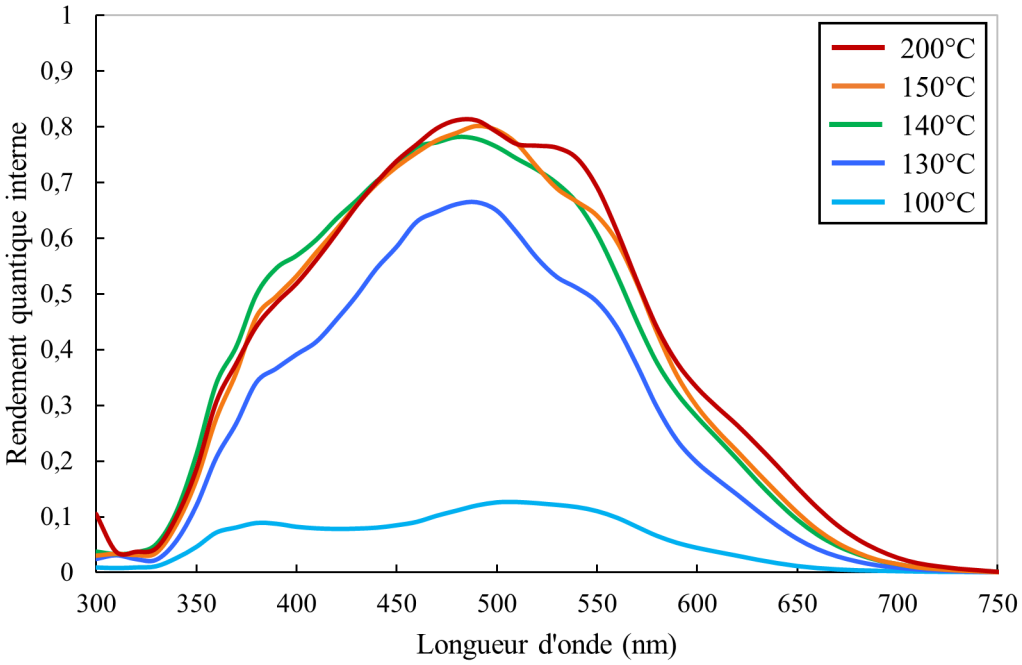


Figure 4-10. Variation du rendement quantique interne pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe.

En complément, une étude des liaisons au sein des couches a-Si:H déposées à différentes températures a été réalisée. Pour cela, des couches de silicium intrinsèque ont été déposées sur un substrat silicium cristallin poli deux faces à différentes températures entre 100 et 200°C. Leurs spectres infrarouges, obtenus par FTIR (principe expliqué en annexe a), sont présentés sur la figure 4-11.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

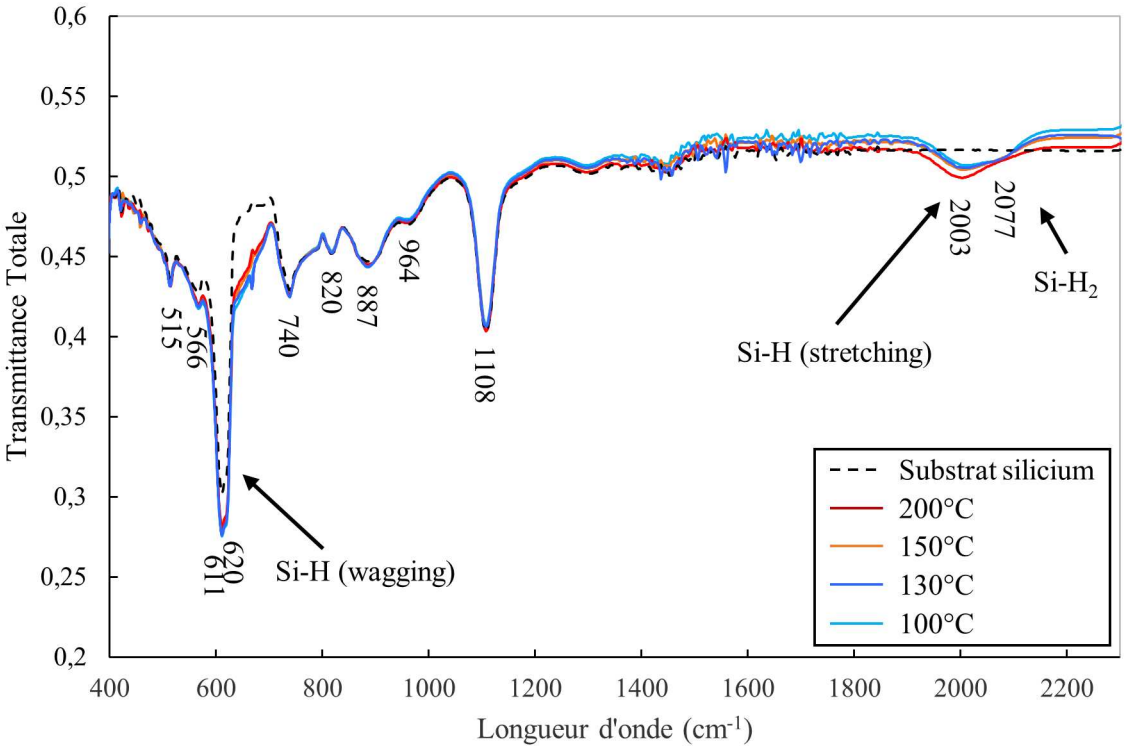


Figure 4-11. Variation des spectres FTIR pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe.

L'annexe h liste les principales bandes qui apparaissent sur les différents spectres. Hormis les bandes liées au substrat de silicium, le spectre FTIR permet notamment de distinguer les contributions du silicium amorphe à 620 cm^{-1} puis à 2003 et 2077 cm^{-1}. La vibration d'élongation (stretching) de la liaison Si-H se situe à 2003 cm^{-1} et les vibrations de déformation hors du plan de type balancement « wagging » à 620 cm^{-1}. La bande à 620 cm^{-1} peut être reliée la densité de l'hydrogène atomique dans le film a-Si:H [255,256]. Il apparaît que la diminution de température n'influence pas ce facteur puisque les courbes sont superposées. Cependant, les bandes de vibration à 2003 et 2077 cm^{-1}, qui elles varient, peuvent être attribuées aux liaisons Si-H et $Si-H_2$ [256,257].

Afin d'étudier l'évolution de cette liaison $Si-H_2$ en fonction de la température, il est nécessaire d'extraire une grandeur commune et intrinsèque aux échantillons qui permette une interprétation la plus quantitative possible. Ainsi, après alignement des lignes de bases des spectres de transmission, les spectres sont convertis en absorption suivant la loi de Beer-Lambert (équation 4-1) où d est l'épaisseur des films, T et T_0 sont respectivement la transmission des couches minces sur substrat et du substrat et α le coefficient d'absorption à la fréquence ω.

$$T = T_0 e^{-\alpha(\omega)d} \qquad \text{Équation 4-1}$$

Ainsi la figure 4-12 montre l'évolution du coefficient d'absorption dans une gamme de nombres d'onde allant de 1800 à 2200 cm^{-1}.

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

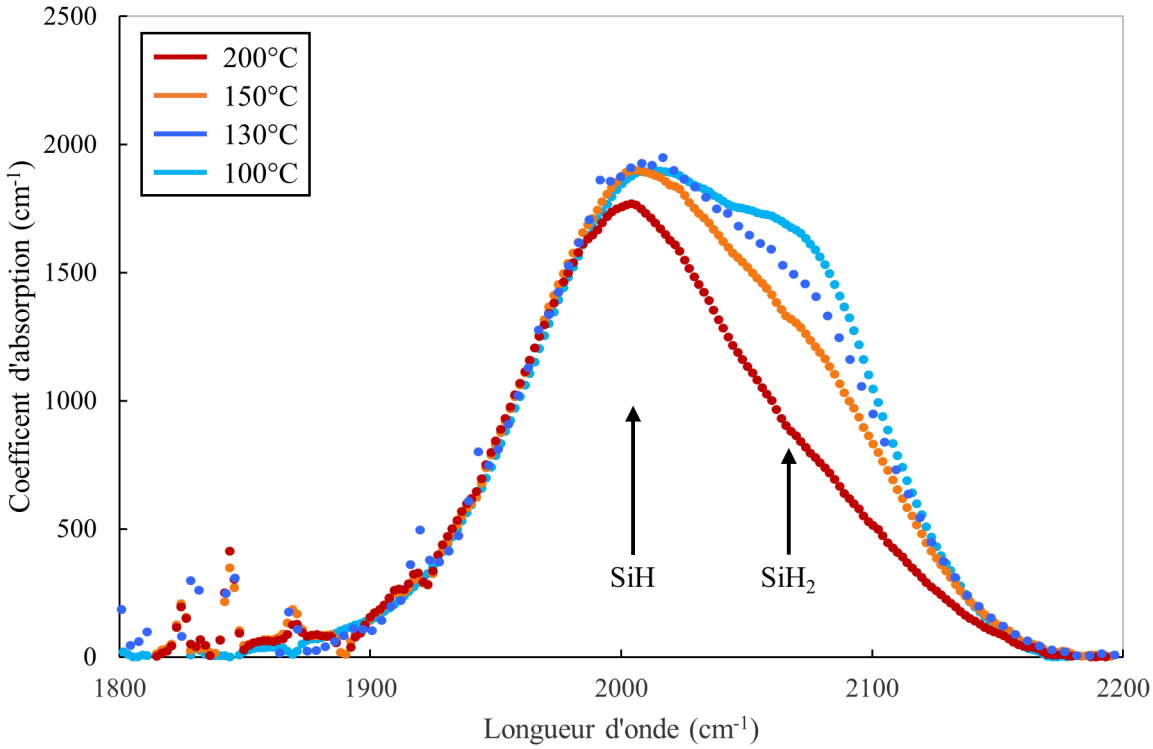


Figure 4-12. Variation du coefficient d'absorption pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe.

Les bandes à 2000 cm^{-1} (Si-H) et 2090 (SiH_2) cm^{-1} diminuent avec l'augmentation des températures du substrat. La bande à 2000 cm^{-1} apparaît pour toutes les températures. Une température de 200°C permettrait une meilleure décomposition du SiH_4 et donc une augmentation de la proportion de Si atomique dans la couche et de H dans la phase gazeuse. Le mode de vibration lié à Si-H_2 à 2090 cm^{-1}, qui est synonyme de défauts dans la couche, n'apparaît que pour des températures inférieures à 150°C. Il serait dû à une diffusion de surface insuffisante des atomes dissociés sur la surface du film en croissance [255]. Des résultats similaires ont été donnés par Jeon *et al.* [258].

La présence de liaisons Si–H_2 à plus basse température implique la formation de joints de grains ou de micro-vides [259,260] qui agissent comme des centres de recombinaison, détériorent les propriétés des couches absorbantes et augmentent la dégradation induite par la lumière [261,262]. En effet, lors d'une exposition à la lumière, des atomes d'hydrogène faiblement liés sont retirés du Si et créent des liaisons pendantes, résultant en une mauvaise stabilité du dispositif. Finalement, l'instabilité dans les couches minces élaborées à basse température, induite par la présence de SiH_2, conduit à des pertes de porteurs de charge ce qui permettrait d'expliquer la diminution du FF et du Jsc [263]. Il est donc possible de supposer que la diminution de la température de dépôt favorise la création de couches de moins bonne qualité avec une densité de défauts plus importante en dessous de 150°C.

Des mesures de conductivité sous pointes à l'obscurité et sous éclairement (annexe e) ont été également menées pour obtenir plus d'informations sur les propriétés conductrices du matériau en fonction de la température d'élaboration. Pour obtenir un bon absorbeur, le photocourant doit être

Licence CC BY-NC-ND 3.0

maximisé. La photoconductivité (figure 4-13) de la couche élaborée à 200°C est plus élevée ($\sigma_{ph,300K} = 3.10^{-6}\, S.cm^{-1}$) que pour les couches élaborées à 150 ($\sigma_{ph,300K} = 1.10^{-6}\, S.cm^{-1}$) et 130°C ($\sigma_{ph,300K} = 9.10^{-7}\, S.cm^{-1}$). Cette baisse de photoconductivité avec la température d'élaboration pourrait s'expliquer par la présence des liaisons SiH_2 observées au FTIR [208]. La capacité du semi-conducteur à 200°C à faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sous éclairement est donc meilleure. La valeur obtenue à 200°C reste pourtant assez faible comparée à la littérature. Or, une photoconductivité élevée $\left(\sigma_{ph} > 10^{-5}\, S.cm^{-1}\right)$ induit un faible taux de recombinaisons [208]. Elle représente des états de défaut remplis de porteurs excédentaires et, par conséquent, davantage de porteurs disponibles pour le transport électrique.

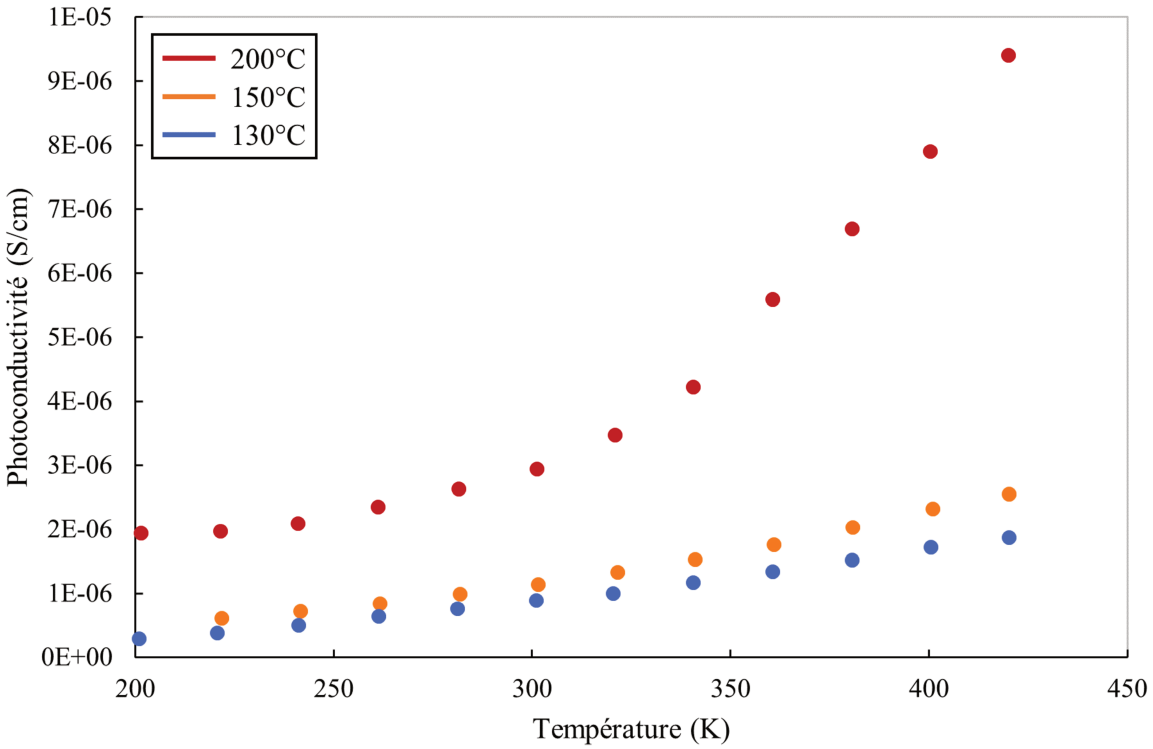


Figure 4-13. Variation de la photoconductivité en fonction de la température pour différentes températures de dépôt du silicium amorphe.

La structure des films a-Si:H déposés sur verre à différentes température (130, 140, 150 et 200°C) a également été évaluée à partir de l'étude des spectres Raman (annexe b) présentés sur la figure 4-14.

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

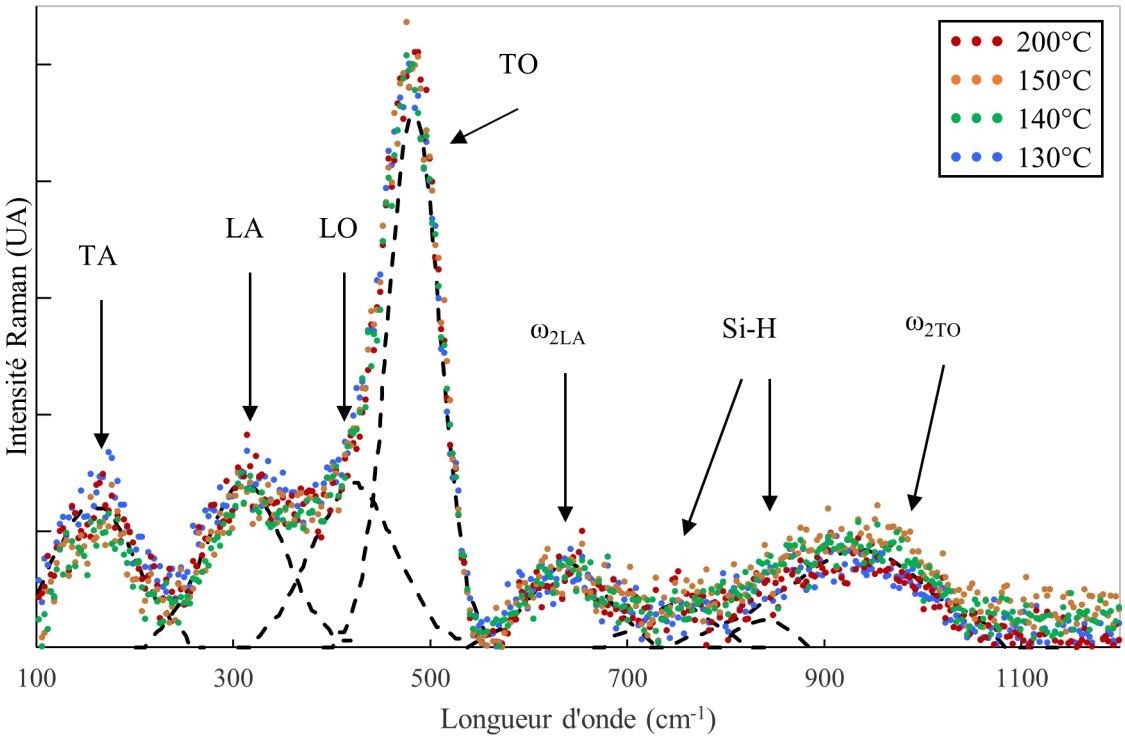


Figure 4-14. Variation de l'intensité Raman pour différentes températures de dépôt des couches de silicium amorphe. Les courbes en pointillés représentent un exemple de déconvolution du spectre Raman par des pics gaussiens [264].

Sur ces spectres apparaissent différentes contributions. Les bandes sont attribuées suivant Brodsky *et al.* [265] : la bande à ~190 cm^{-1} correspond au mode transversal (TA), la bande à ~300 cm^{-1} au mode acoustique longitudinal LA, la bande à ~410 cm^{-1} au mode optique longitudinal LO, et la bande à ~480 cm^{-1} au mode transverse optique TO. Cette dernière bande TO est typique d'un matériau amorphe qui est également confirmé par l'absence d'une bande à 520 cm^{-1} qui témoignerait d'une structure cristalline. La bande à ~610 cm^{-1} est une harmonique de la structure principale de a-Si, ω_{LA} et la bande observée à ~760 cm^{-1}, conséquence de la présence d'hydrogène, serait dû à la vibration des liaisons Si–H. Enfin, la bande ω_{2TO} (960 cm^{-1}) est un harmonique du principal a-Si, ω_{TO}. Les caractéristiques vibratoires Si–Si dans la gamme 600–1200 cm^{-1} ne seront pas discutées en raison de leur superposition aux vibrations Si–H.

Le spectre Raman est déconvolué par des fonctions gaussiennes afin de remonter aux positions et aux largeurs à mi-hauteur (FWHM pour full width at half maximum) des différentes contributions le composant (tableau 4-3) .

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 4-3. Influence de la température sur la position des bandes TA, LA, LO, TO et largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande TO.

Température de dépôt du a-Si:H	**200°C**	**150°C**	**140°C**	**130°C**
Position TA (cm^{-1})	162	163	165	163
Position LA (cm^{-1})	312	317	312	312
Position LO (cm^{-1})	423	432	422	429
Position TO (cm^{-1})	483	484	483	483
FWHM TO (cm^{-1})	62,2	63,1	63,6	64,6
$\Delta\theta$ (°)	7,9	8,0	8,1	8,3

Les modes de vibration (TO) présentent une asymétrie due à la région LO qui témoigne de la présence de liaisons SiH_2 dans la couche mince [266]. La largeur à mi-hauteur et le décalage de position de cette bande TO sont associés au désordre local dans le réseau atomique de Si [267]. La bande TO est positionné à 483 cm^{-1}, elle ne présente pas de décalage de position avec la baisse de température. L'ordre structural à courte distance des couches minces ne semble donc pas impacté par la diminution de température. La FWHM de la bande TO diminue avec l'augmentation de température passant de 64,6 cm^{-1} pour 130°C à 62,2 cm^{-1} pour 200°C. Cette variation de largeur à mi-hauteur correspond à une modification des angles de liaisons moyens comme l'indique l'équation de Beeman *et al.* [268] (équation 4-2).

$$FWHM(TO) = 15 + 6\,\Delta\theta$$

Équation 4-2

La diminution de l'angle observée lors de l'augmentation de température, indique que les films a-Si:H sont plus ordonnés et stables. Ce résultat est probablement dû à la relaxation du réseau amorphe au cours de laquelle la fluctuation de l'angle de liaison diminue [269].

La présence du désordre dans la matrice amorphe crée des états de défauts dans la bande interdite. Ces défauts sont à l'origine de l'apparition des queues dans la bande interdite. Les états des queues de bandes ont un rôle fondamental dans le transport électronique des porteurs de charge (hopping). Les changements d'angle de liaison Si – Si et de longueur de liaison dans un réseau a-Si:H influencent l'état de ces queues de bande. Or, les propriétés de transport dans la cellule solaire se détériorent lorsque l'élargissement de la queue de bande se produit. Les défauts agissent comme un piège pour les porteurs de charge.

Ces observations montrent que les couches minces déposées à plus haute température présentent une structure plus ordonnée. La diminution de la longueur de liaison s'accompagne de la croissance de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

la masse volumique des films en accord avec les indices de réfraction (figure 4-4) qui diminuent également avec la température. Les couches minces déposées à plus basses températures sont moins denses et plus désordonnées [270] ce qui entraine une augmentation des états de défauts et donc des recombinaisons. Ces mesures permettraient d'expliquer la dégradation des propriétés photovoltaïques des cellules réalisées à basse température.

En conclusion, le changement de température n'influence que légèrement les propriétés optiques. La diminution de la température est cependant responsable de la détérioration des propriétés électriques des couches en silicium amorphe et donc du rendement PV. L'IQE montre une baisse de l'absorption efficace des photons pour les très basses températures (130 et 100°C) qui explique en partie la diminution du Jsc pour ces températures. La spectroscopie FTIR met en évidence la présence de liaisons Si-H_2 pour des températures inférieures à 150°C. Ces liaisons impliquent la formation de joints de grains ou de micro-vides, qui détériorent les propriétés des couches absorbantes en agissant comme des centres de recombinaison de manière similaire aux liaisons pendantes. Ces défauts sont probablement à l'origine de la diminution de la photoconductivité observée. La spectroscopie Raman apporte des informations sur le désordre de la structure qui augmente quand la température diminue. Les états de défauts, centres de recombinaison, sont plus importants et justifient la baisse du Voc observée sur les courbes J(V). Ces caractérisations permettent d'établir que déposer le silicium amorphe à 140 ou 150°C semble être un bon compromis aux 200°C utilisés jusqu'ici.

4.2.3. Pistes d'amélioration des propriétés électriques

Partie centrale de la cellule photovoltaïque, la couche intrinsèque de 200 nm déposée à 200°C ne semblent pas de bonne qualité. Le taux de liaison SiH n'est pas très élevé et la photoconductivité n'est pas au niveau de l'état de l'art. Par ailleurs, la diminution de température dégrade encore plus ces propriétés. Différentes pistes d'améliorations pourraient être explorées.

Une première piste concerne le taux de dilution du silane par l'hydrogène pendant la croissance des films de a-Si:H [255,271–275]. Cette dilution améliore la stabilité sous lumière grâce à une meilleure distribution d'hydrogène à la surface de la couche [214]. De plus, l'hydrogène vient passiver les liaisons pendantes et donc réduire la densité de défauts. En effet, pendant la formation du film, l'hydrogène atomique permet de graver la surface de la couche et ainsi d'éliminer les liaisons faibles [208]. Les couches préparées à partir de silane dilué avec de l'hydrogène améliorent l'ordre structural et présentent une stabilité plus élevée lors d'une exposition à la lumière [276]. Cette dilution d'hydrogène permet donc d'améliorer le Voc grâce à la diminution des densités de défauts et à l'élargissement de la bande interdite [277]. Dans notre étude, le taux de dilution à l'hydrogène est de 69% pour la couche p, 93% pour la couche i et de 97% pour la couche n. La dilution du silane lors des dépôts de nos couches est donc très importante. Or, certaines études [255,274,278] tendent à prouver qu'il existe un maximum de dilution au-dessus duquel, une dilution plus importante n'apporte rien ou peut même dégrader certains

Licence CC BY-NC-ND 3.0

paramètres comme la densité des liaisons pendantes ou l'organisation au sein du film. Des taux de dilution plus faibles pourraient donc être testés.

Pour cette étude, une technique PECVD avec une chambre de dépôt unique a été utilisée. Or, un inconvénient majeur des processus à chambre unique est la contamination croisée par des atomes de dopage [209–212]. En particulier, lors du dépôt de la couche p, le silicium dopé au bore vient couvrir la chambre. Lors du dépôt suivant, celui de la couche i, ce bore peut être gravé par l'hydrogène et venir contaminer la couche i et l'interface p/i ce qui affaiblit la force du champ électrique à l'interface p/i. Cela provoque une séparation des charges moins efficace et conduit à une efficacité de collecte réduite, entraînant une détérioration des performances finales de la cellule solaire. Avec une importante dilution à l'hydrogène lors du dépôt de la couche i, ce phénomène est pleinement favorisé. Afin d'obtenir des rendements PV plus proches de l'état de l'art, une telle contamination devrait être évitée. Une voie possible est d'utiliser un traitement de la chambre avec un plasma de CO_2 (ex situ) après le dépôt de la couche p et avant celui de la couche i. Cependant, cette méthode requiert une longue durée de traitement induite par la nécessité de sortir le substrat hors de la chambre. Afin de conserver le substrat dans la chambre, un court traitement in-situ à la vapeur d'eau [279] ou à l'ammoniac [210] après le dépôt de la couche p pourrait également être utilisé. Merdzhanova *et al.* [212] comparent différents traitements à l'interface p/i : un dépôt en continu, une évacuation de la chambre (in-situ), un traitement à la vapeur d'eau (in-situ) et un traitement au CO_2 (ex-situ). Seul le dépôt en continu montre une contamination de la couche i. Les autres traitements semblent l'atténuer. Une étape d'évacuation de la chambre, qui consiste à pomper l'enceinte à environ $7x10^{-7}$ torr après le dépôt de la couche p-a-Si:H, permettrait de conserver le substrat dans la chambre de dépôt et de produire des résultats aussi bons qu'un traitement au CO_2 ou à la vapeur d'eau. Les cellules fabriquées sont de type p–i_1–i_2-n (dilution d'hydrogène dans i_1 >> i_2).

Il serait aussi possible de faire un traitement CO_2 entre le TCO et le dépôt de la couche p [280]. L'objectif de ce traitement serait de nettoyer la surface du TCO grâce à la gravure des liaisons faibles et des défauts, centres potentiels de recombinaison, tout en facilitant la croissance d'une couche p plus couvrante avec moins de vides interstitiels.

Une modification du procédé PECVD est aussi envisageable. Étant donné que les liaisons SiH_2 sont responsables de la dégradation des cellules PV à la lumière, une façon de contrôler la densité de ces liaisons consisterait à utiliser un système PECVD triode (figure 4-15) où une grille est utilisée pour contrôler la diffusion des radicaux SiH_4 [281,282]. En effet, la concentration en SiH_2 est liée à la densité des radicaux de silane d'ordre supérieur (SiH_n n>2) pendant la croissance du film [283]. Une grille polarisée négativement est introduite entre la cathode et l'anode et permet de supprimer les radicaux silane d'ordre supérieur dans le plasma.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

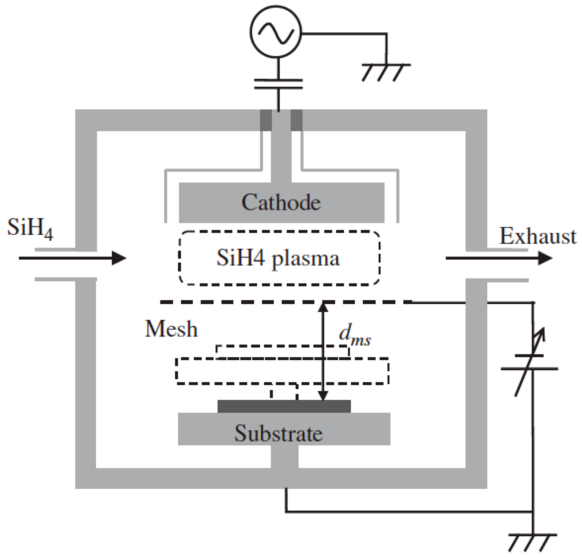


Figure 4-15. Schéma d'un système PECVD triode où un maillage est installé entre la cathode et l'anode (substrat) [281]. Un plasma de silane est généré et confiné entre la cathode et la maille polarisée négativement.

Enfin, une autre façon d'améliorer la stabilité du dépôt serait d'utiliser un recuit sous un gaz inerte comme l'hélium [284]. Dans ce procédé, une première couche de silicium amorphe très fine de quelques nanomètres est déposée puis soumise à un recuit d'hélium afin de réorganiser la structure et réduire les liaisons SiH_2. Puis le cycle est répété. Il semblerait également qu'un recuit de la cellule photovoltaïque complète permettrait de diminuer le taux de SiH_2 [285] et de diminuer le désordre local [286] des couches de silicium amorphe.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes particulièrement attardés sur la couche intrinsèque i, mais il pourrait être intéressant de faire une étude comparative sur les couches p et n. Optimiser les conditions de dépôt de la couche p permettrait de contrer les effets néfastes de la diminution de température [187].

Il y aurait donc de nombreuses études à mener pour optimiser les propriétés électriques des cellules PV à plus basse température de dépôt. De notre point de vue, il pourrait être intéressant de chercher à optimiser dans un premier temps la dilution du silane puis dans un second temps de tester des recuits sous hélium ou sous air.

4.3. Obtention de cellules PV fonctionnelles sur substrat souple

La diminution de la température de dépôt du silicium amorphe a un fort impact sur les dispositifs déposés sur verre. S'il serait intéressant d'améliorer les caractéristiques de ces couches minces, ce paragraphe a pour but de démontrer qu'il est possible d'obtenir des cellules fonctionnelles sur substrat souple. Des valeurs de rendement de 8,8% ont déjà été atteintes pour une cellule solaire a-Si:H non transparente sur PEN par Söderström *et al.* [185]. Dans l'objectif d'application en face de photobioréacteur, l'empilement semi-transparent obtenu précédemment sera conservé et déposé sur substrat souple. Dans un premier temps, le type de substrat et la température de dépôt adéquats pour les

Licence CC BY-NC-ND 3.0

cellules PV sont définis. Puis, des dispositifs sont réalisés et caractérisés et des axes d'amélioration sont proposés.

4.3.1. Choix du substrat et de la température de travail

Le dépôt de cellules est possible sur des substrats flexibles variés allant des métaux comme l'aluminium [189,287] aux polymères résistants à des températures relativement élevées (polyimide Kapton®) dont la température de transition vitreuse (Tg) permet le dépôt du silicium à 200°C. Cependant, ces polymères et métaux sont peu transparents voire réfléchissants et ne peuvent donc pas être utilisés sur des photobioréacteurs. Ce sont alors les substrats moins chers mais aussi moins résistants aux températures tels que le polycarbonate (PC) [288], le polyéthersulfone (PES), le polyethylene terephthalate (PET) [186,289] ou encore le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) [185] qui nous intéressent pour cette étude.

Dans un premier temps, définissons le substrat le plus intéressant pour l'application visée. Le tableau 4-4 présente quelques propriétés thermiques pour le PET, PEN et le PC.

Tableau 4-4. Propriétés thermiques [290] et contraintes résiduelles estimées pour différents substrats. Les valeurs entre parenthèses sont des projections à partir des valeurs sur silicium et de la plage de CTE.

	Silicium	**PEN**	**PET**	**PC**
T° maximale d'utilisation (°C)		155	115 – 170	115 – 130
CTE (x10^{-6} K^{-1})	2,6	20 – 21	20 – 80	66 – 70
Contrainte résiduelle (MPa)	143	(-62) – (-74)	(-62) – (-770)	(-605) – (-652)

Pendant le dépôt des couches minces, des problèmes liés aux contraintes résiduelles en tension ou en compression peuvent apparaitre. Elles peuvent provoquer une déformation de la structure globale voire une détérioration des couches (fissuration, cloquage, délamination). Ces contraintes dépendent des conditions de dépôt et de la nature du substrat. Afin de minimiser la contribution des contraintes thermiques, le coefficient de dilatation thermique (CTE) du substrat flexible doit être dans la même gamme que celui de la couche déposée. Le CTE de l'AZO est de 3 – 4,7 × 10^{-6} K^{-1} [291] et celui du silicium amorphe hydrogéné est de 4,4 × 10^{-6} K^{-1} [292,293]. Nous avons réalisé une estimation des contraintes résiduelles développées dans ces différents substrats en ne considérant que la couche de silicium amorphe.

Pour cela, les contraintes intrinsèques au sein du a-Si:H ont été déduites d'une mesure du rayon de courbure (annexe g), sur substrat de silicium avant et après dépôt en utilisant la formule de Stoney [294]. Environ 200 nm ont été déposées à 140°C sur un substrat en silicium de forme rectangulaire 20x5 mm et de 150 µm d'épaisseur. La valeur obtenue de contrainte résiduelle (σ_r) est de 143 ± 1 MPa et conduit à une valeur de contraintes intrinsèque de 122 MPa. En supposant ces contraintes intrinsèques identiques

Licence CC BY-NC-ND 3.0

quel que soit le substrat (l'organisation du silicium amorphe n'est pas affectée par le substrat), une projection théorique de l'évolution de ces contraintes résiduelles en fonction du substrat polymère est proposée dans le tableau 4-4. Elles sont toutes négatives. Les couches minces seraient donc en compression. Pour les substrats PET ou PC, les contraintes résiduelles seraient même très élevées, du fait du coefficient de dilatation thermique du substrat élevé. Ceci expliquerait la délamination observée pour les couches déposées sur le PC (figure 4-16).

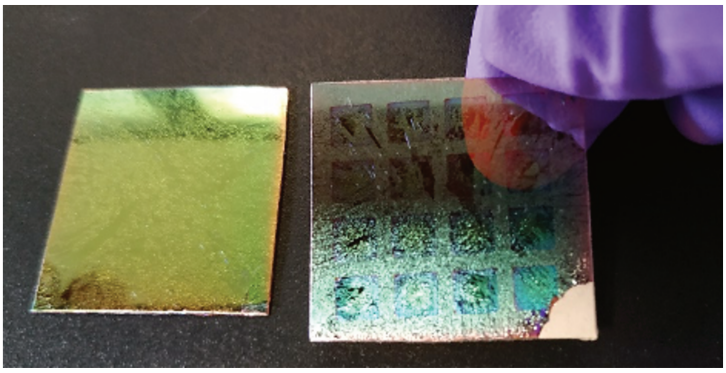


Figure 4-16. Cellules PV en silicium amorphe hydrogéné déposées sur un substrat en polycarbonate.

Le substrat PEN est celui qui conduit aux contraintes résiduelles les plus faibles. Sa gamme d'utilisation en température (< 155°C d'après la documentation technique [201], Tg à 120°C) semble également compatible avec nos conditions de dépôt. C'est également le substrat privilégié dans la littérature [136,182,185,186,188,255,295]. Au regard des conclusions de la partie 4.2.2, les cellules PV ont donc été déposées à 140°C sur substrat de PEN. Les dispositifs ont été réalisés et conduisent à de faibles rendements, dus aux faibles températures de dépôt.

4.3.2. Dépôt de cellules PV en silicium amorphe sur PEN

Des cellules solaires en silicium amorphe ont été déposées sur un substrat PEN de 125 µm suivant l'empilement présenté sur la figure 4-17a. Les électrodes transparentes en AZO ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron sans chauffage du substrat. Les couches de silicium amorphes PIN ont été déposées à 140°C par PECVD. Finalement, l'empilement est le même que sur substrat verre. Les épaisseurs des couches sont conservées à savoir : 250 nm d'AZO / 20 nm de a-Si:H (p) / 200 nm de a-Si:H (i) / 15 nm de a-Si:H (n) / 250 nm d'AZO.

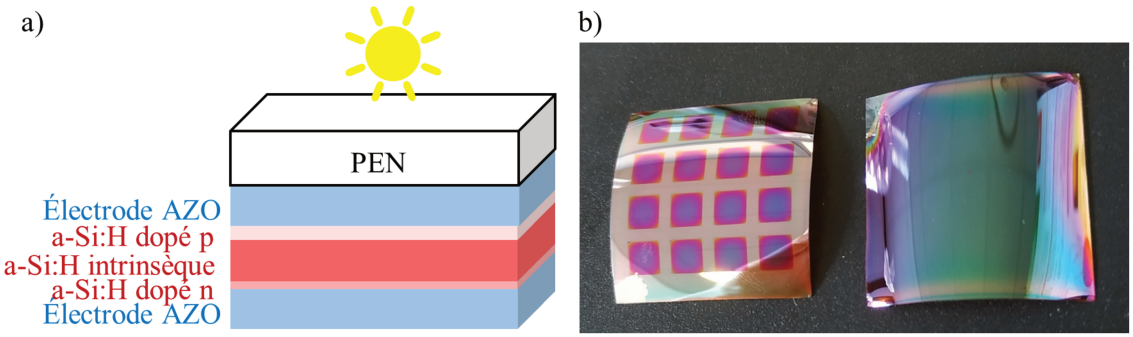


Figure 4-17. Empilement photovoltaïque sur PEN : a) schéma et b) photo de ces cellules PV une fois réalisées.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

La figure 4-17b présente des photos de ces cellules PV. La déformation du substrat de PEN est due à des contraintes de compression d'après le sens de la courbure. Ces contraintes de compression peuvent s'expliquer par les contraintes thermiques dues au dépôt de silicium amorphe comme vu précédemment. Les couches minces déposées à la surface de l'échantillon ne semblent cependant pas présenter de cloquage ou délamination. Les caractérisations optiques et électriques de ces dispositifs sont présentées sur la figure 4-18.

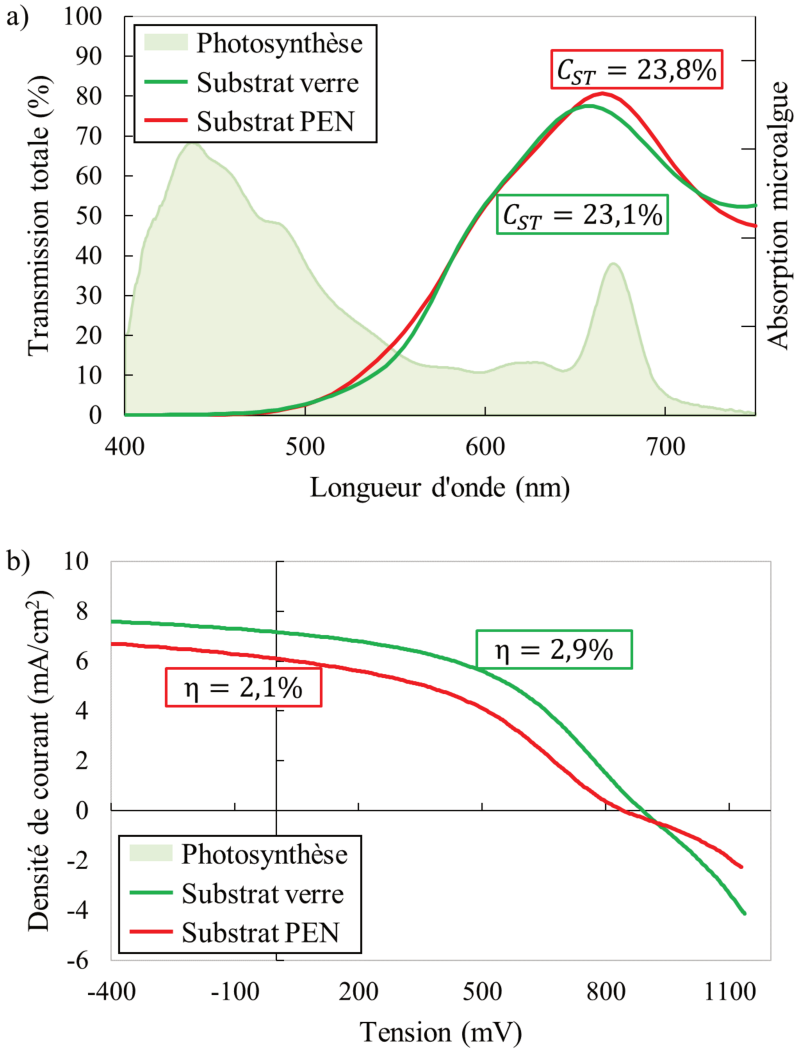


Figure 4-18. Comparaison des cellules PV déposées sur verre et PEN : a) transmissions totales et valeurs des critères de semi-transparence et b) densité de courant en fonction de la tension et rendements PV.

La figure 4-18a compare une cellule PV en silicium amorphe déposée sur verre et sur PEN à 140°C. Le substrat PEN ne semble pas avoir d'incidence sur la transmission totale. Le C_{ST} est de 23,1% sur verre et 23,8% sur PEN.

Les caractéristiques électriques sont présentées dans le tableau 4-5. Le nombre de cellules fonctionnelles sur PEN (30%) est très faible comparé au verre (94%). La figure 4-18b montre une baisse globale de tous les facteurs, Voc, Jsc et FF, ce qui explique la baisse de rendement de 2,9% sur verre à

Licence CC BY-NC-ND 3.0

2,1% sur PEN. Cette figure permet de mettre en évidence une contre-diode qui pourrait venir d'un contact résistif entre l'AZO et le silicium amorphe dont les travaux de sortie ne seraient pas adaptés. Cela pourrait notamment s'expliquer par le fait que le substrat se déforme lors du premier dépôt d'AZO, modifiant l'interface entre le TCO et le silicium amorphe.

Tableau 4-5. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV déposées sur substrat verre et PEN.

	Rendement (%)	**Voc (mV)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**FF (%)**	**Cellules fonctionnelles**
Substrat verre	2,9	880	7,2	45	94%
Substrat PEN	2,1	840	6,1	40	30%

Au final, une cellule solaire en silicium amorphe hydrogénée a été déposée sur un substrat de PEN. Les caractéristiques optiques restent proches de celles obtenues sur verre mais les caractéristiques électriques subissent notamment la présence d'une contre-diode qui diminue le rendement électrique.

4.3.3. Perspectives d'amélioration

Ce type de substrat pose un défi pour fabriquer des couches semi-conductrices de qualité. Un dispositif comportant quelques cellules fonctionnelles dont le rendement est de 2,1% a été obtenu. L'adaptation des paramètres procédés des cellules PV aux exigences du substrat PEN est une étape cruciale pour atteindre des rendements photovoltaïques plus important. Quelques pistes ont été initiées.

4.3.3.1. Utilisation d'une couche tampon

Pour lutter contre la dégradation du rendement photovoltaïque, il est possible d'utiliser une couche tampon située entre la couche p et la couche i. Cette couche tampon permet d'améliorer le Voc car elle réduit l'accumulation des charges à l'interface p/i, elle permet également de contrôler la recombinaison des porteurs de charge et d'empêcher la diffusion non voulue des électrons dans la couche p et des trous dans la couche n. Il est possible d'utiliser différentes sortes de couche tampon : du silicium microcristallin µc-Si:H [296,297], du silicium nanocristallin nc-Si:H [298] ou encore un oxyde de silicium nanocristallin hydrogéné nc-SiOx:H [299]. Une autre possibilité est de créer une couche tampon qui passe progressivement de la composition de la couche p-a-SiC:H à celle de la couche i a-Si:H [208,289,298,300]. La couche p-a-SiC:H à 140°C a une bande interdite à 2,05 eV et la couche intrinsèque à 1,78 eV. Une couche tampon dont la bande interdite est intermédiaire et progressive a été réalisée entre ces deux couches en contrôlant les teneurs en carbone et en bore via les régulateurs de débit massique pour les gaz de TMB et de méthane après le dépôt de la couche de p-a-SiC:H (vanne fermée soudainement puis dépôt de 15 s). L'insert de la figure 4-19 schématise cette cellule solaire et la figure 4-19 montre l'impact de cette couche tampon sur les propriétés électriques de la cellule PV (tableau 4-6).

Licence CC BY-NC-ND 3.0

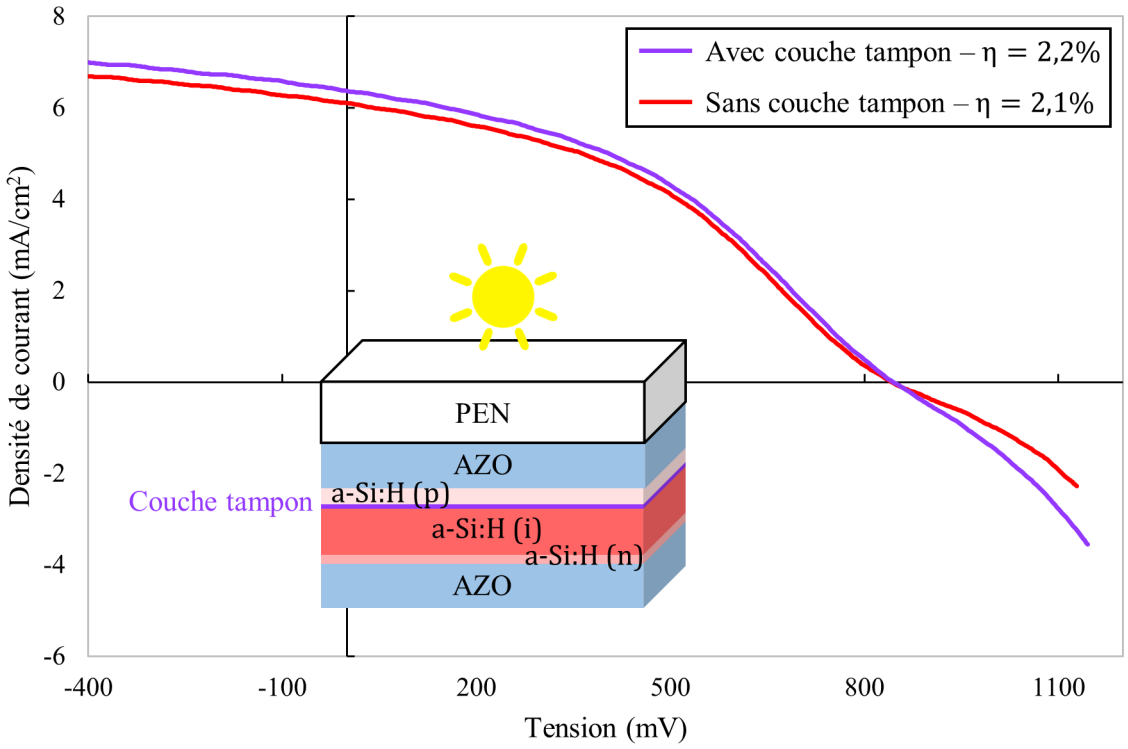


Figure 4-19. Densités de courant en fonction de la tension et rendement PV pour des cellules PV avec et sans couche tampon à l'interface p/i. En insert : schéma représentant l'empilement de la cellule PV muni d'une couche tampon à l'interface p/i sur PEN.

Le Jsc est très légèrement amélioré, il passe de 6,1 mA/cm^2 à 6,4 mA/cm^2 avec l'application d'une couche tampon. Le Voc, contrairement à ce qui était attendu, n'est pas impacté et le rendement n'augmente donc que très légèrement de 2,1 à 2,2%. La figure montre également que la contre-diode, même si elle est toujours présente, est diminuée grâce, peut-être, à une meilleure circulation des charges. La configuration avec une couche tampon ne permet pas non plus d'améliorer le nombre de cellules fonctionnelles.

Tableau 4-6. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV avec et sans couche tampon présente à l'interface p/i.

	Rendement (%)	**Voc (mV)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**FF (%)**	**Cellules fonctionnelles**
Sans couche tampon	2,1	840	6,1	40	30%
Avec couche tampon	2,2	843	6,4	40	37%

4.3.3.2. Changement d'électrode

Pour les cellules solaires organiques flexibles, des électrodes organiques peuvent également être utilisées [301]. Il existe aussi des électrodes multicouches qui sont spécialement conçues pour les substrats souples [130,133,302–304]. Une très fine couche de métal entre deux couches d'oxyde permet d'apporter de la flexibilité à l'électrode transparente.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Une électrode tricouches AZO/Ag/AZO (AMA) a alors été testée comme schématisé sur la figure 4-20. Cette électrode tricouches est déposée par pulvérisation cathodique magnétron dans une même enceinte. Elle est composée de 59 nm d'AZO/ 9 nm d'Ag / 42 nm d'AZO et sa résistivité est de 9 Ω/□.

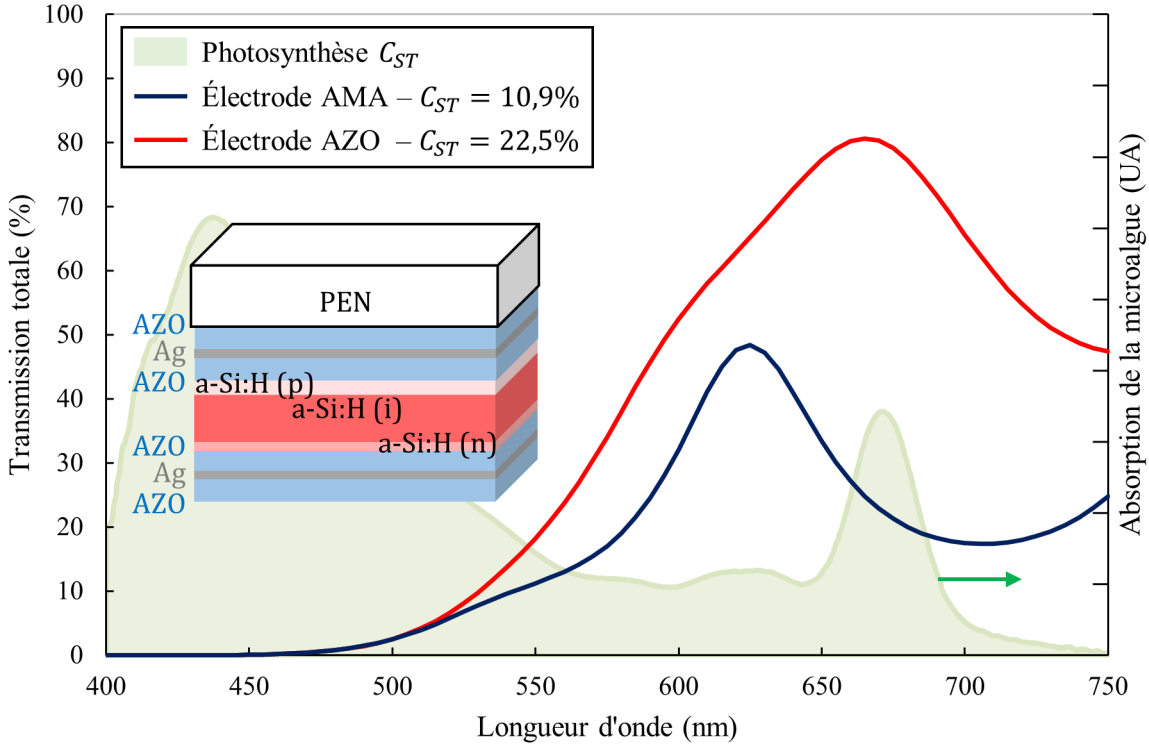


Figure 4-20. Transmissions totales et critères de semi-transparence des cellules PV avec des électrodes AZO ou AZO/Ag/AZO. En insert : schéma représentant l'empilement de la cellule PV munie d'électrodes en AZO/Ag/AZO.

La figure 4-20 présente la transmission totale à travers ce nouvel empilement et le tableau 4-7 reporte ses caractéristiques électriques. Le critère de semi-transparence passe de 22,5% pour deux électrodes en AZO à 10,9% pour celles en tricouches. Cette baisse de transparence induit une baisse du Jsc qui passe de 6,1 mA/cm^2 pour l'AZO à 5,1 pour l'AMA puisqu'une plus faible partie du rayonnement atteint la couche i. Le Voc est légèrement amélioré. L'interface avec la couche p est peut-être de meilleure qualité grâce à la faible résistivité de l'AMA. Enfin, cette affinité avec les substrats flexibles se retrouve essentiellement dans le fort taux de cellules fonctionnelles disponibles avec cette électrode (94%) comparé à l'AZO (30%). Afin de conserver cet avantage tout en préservant la transparence de la cellule PV, il serait intéressant de n'utiliser l'AZO/Ag/AZO que pour l'électrode en contact avec le substrat.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Tableau 4-7. Caractéristiques électriques maximales des cellules PV munis d'électrodes AZO ou AZO/Ag/AZO.

	Rendement (%)	**Voc (mV)**	**Jsc (mA/cm^2)**	**FF (%)**	**Cellules fonctionnelles**
Électrode AZO	2,1	840	6,1	40	30%
Électrode AZO/Ag/AZO	1,9	854	5,1	44	94%

4.3.3.3. Autres perspectives d'amélioration

Dans l'objectif d'élever le rendement des cellules solaires à des valeurs plus proches de l'état de l'art, de nombreuses études [136,186,255,305] insistent, une fois encore, sur l'importance d'optimiser la dilution du silane par l'hydrogène pour améliorer le rendement des couches minces déposées à basse température sur un substrat souple.

L'auteur Rath *et al*. [186] propose également d'adapter les conditions de dépôt du TCO aux substrats souples. En effet, c'est à cette étape que le substrat PEN subit une forte déformation. Afin de diminuer les contraintes, l'auteur propose de réduire la puissance RF et d'augmenter la pression. Il utilise une puissance RF de 125 W et une pression de 2 mbar. Dans les conditions standards utilisées dans notre étude, une puissance de 1000 W et une pression de $2x10^{-3}$ mbar sont utilisées. Dans le même objectif, Yang *et al.* [136] propose d'ajouter une couche de 50 nm de SiO_xN_y directement sur le substrat PEN, avant de déposer la couche d'AZO. Cette nouvelle couche barrière située cette fois-ci entre le TCO et le substrat permet de non seulement de supprimer les contraintes thermiques mais également d'améliorer l'adhérence du TCO sur le substrat. De plus, cette couche permet d'améliorer la transmission optique à travers le PEN en jouant le rôle d'un gradient d'indice. Enfin, la couche en SiO_xN_y répond aussi à un autre inconvénient des substrats polymères non évoqué jusqu'ici : leur perméation à la vapeur d'eau. Cette présence d'humidité induite peut entraîner une dégradation des performances PV et de la durée de vie. Pour contrer cette humidité, des couches inorganiques à base de silicium, telles que l'oxyde de silicium (SiO_x), le nitrure de silicium (SiN_x) et l'oxynitrure de silicium (SiO_xN_y) sont utilisées [188,306,307].

L'adhérence entre le substrat polymère et cette couche barrière ou directement avec le TCO est souvent mauvaise. Un traitement au plasma N_2 ou Ar peut être une méthode efficace pour améliorer l'adhérence [308]. De manière générale, la fonctionnalisation du substrat PEN semble être une voie intéressante. Un traitement plasma permet de modifier efficacement la surface du polymère de différentes manières, par exemple, en changeant la rugosité de la surface, en améliorant la mouillabilité ou en nettoyant la surface. Pour Lo *et al.* [306], un plasma d'O_2 vient graver chimiquement la plupart des polymères organiques. La température élevée ou le rayonnement ultraviolet provoqué par le plasma O_2 induisent une dégradation de la surface des polymères et des caractéristiques de la cellule PV. Les traitements au plasma Ar et N_2 permettent d'obtenir une surface plus intéressante que celle du substrat

Licence CC BY-NC-ND 3.0

de parylène d'origine. D'après l'étude de Lo *et al.*, le plasma de N_2 sur parylène améliore les caractéristiques électriques de la cellule PV alors que celui d'argon n'apporte pas de changement.

Il est aussi intéressant de se pencher sur la préparation du substrat avant de le chauffer à 140°C pour le dépôt du silicium amorphe. En effet, quand le substrat chauffe, il désorbe de l'humidité et les gaz adsorbés comme l'oxygène, l'hydrogène ou surtout la vapeur d'eau. Les couches en silicium amorphe sont dégradées par l'incorporation de ces molécules d'oxygène. Un préchauffage du substrat en dehors de la chambre jusqu'à une température proche de la Tg permet de limiter ce phénomène. La mesure de la pression permet de suivre le procédé, elle augmente lors du dégazage et diminue quand c'est terminé [305].

Il est également possible de texturer les substrats souples pour essayer d'obtenir les mêmes résultats d'amélioration présentés sur verre dans le chapitre 3. Le management de la lumière permet d'améliorer l'absorption de la lumière dans une couche relativement mince de matériaux actifs. Cependant, les nanostructures développées sont généralement utilisées pour des substrats non flexibles comme le verre ou le silicium. De plus, les dispositifs de texturation s'utilisent à des températures généralement beaucoup plus élevées que la déformation du substrat. Pour éviter d'avoir recours à ces hautes températures, il est possible d'utiliser le gaufrage à chaud [295], la nano-lithographie [309] ou encore la nano-impression couplée à une anodisation chimique [287]. Il est également possible d'adapter les paramètres de dépôt du TCO, afin de déposer un TCO texturé directement sur le substrat [185]. Un autre procédé, schématisé sur la figure 4-21, propose de déposer un film de polyimide sur un substrat en verre texturé qui sert de substrat modèle. Puis, le film est décollé pour devenir le substrat texturé flexible. La morphologie de surface du substrat flexible reproduit fidèlement le modèle en verre [310].

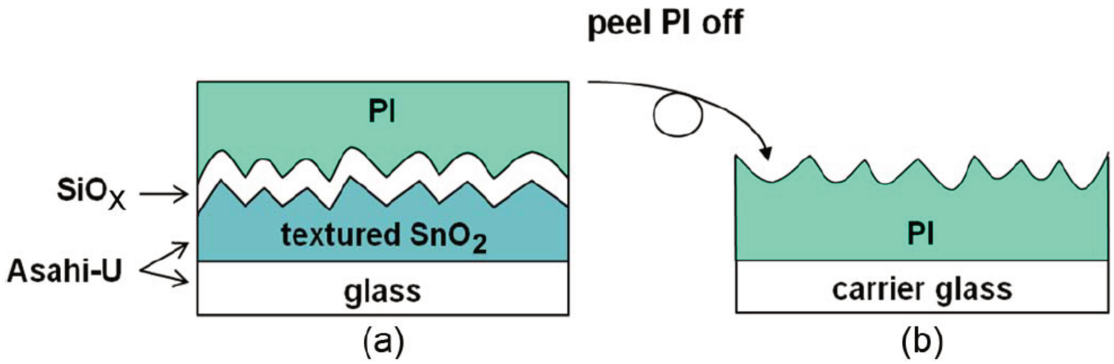


Figure 4-21. Processus de fabrication d'un substrat polyimide texturé : a) le substrat de polyimide est déposé sur un dispositif SiO_x + verre texturé et b) décollement du polyimide qui est collé sur un verre porteur [310].

Certaines études [255,311] proposent également de remplacer le procédé de PECVD classique utilisé pour les couches de silicium amorphe par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur à fil chaud (HWCVD) qui est un processus sans ions produisant un flux d'hydrogène atomique intrinsèquement important, essentiel à un dépôt de silicium de qualité à basse température [312].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Söderström *et al.* [185] proposent finalement de coupler une partie de ces idées. La cellule PV est déposée sur un substrat texturé pour augmenter l'absorption et ainsi améliorer le Jsc. Une couche n carbonée (n-SiC) est utilisée pour améliorer le Voc. Un traitement d'interface est utilisé entre la couche n et le TCO en ZnO pour surmonter le problème de résistance de contact entre ces deux couches. Puis une couche tampon est appliquée entre la couche n et la couche i pour réduire les discontinuités de bandes entre la couche de n-SiC et la couche intrinsèque. La configuration de cette cellule PV en configuration NIP sur un substrat non transparent permet aux auteurs d'obtenir le plus haut rendement pour une cellule solaire en silicium amorphe sur PEN, 8,8%.

De nombreuses pistes sont donc encore à explorer afin d'améliorer les propriétés électriques des cellules PV déposées sur PEN. De notre point de vue, il aurait été intéressant de travailler sur l'adhérence entre le substrat et les empilements de couches minces par l'utilisation d'un plasma de N_2 ou la texturation du substrat PEN.

4.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'adapter la technologie photovoltaïque en silicium amorphe développée dans le chapitre précédent sur un substrat souple. En effet, les cellules solaires proposées doivent pouvoir s'adapter à tous les types de photobioréacteur, plans ou tubulaires. Nous avons choisi de fabriquer ces cellules solaires par la méthode de dépôt direct. Cette méthode suppose donc que les températures de dépôt soient adaptées aux basses températures de travail des substrats polymères.

Si les électrodes transparentes en AZO sont déjà déposées à température ambiante, le silicium amorphe est quant à lui déposé, dans le chapitre précédent, sur un substrat à 200°C. Cette température est trop élevée pour des substrats souples transparents. L'impact de la diminution de la température de dépôt du silicium amorphe sur les propriétés optiques et électriques des cellules PV a été dans un premier temps quantifié. Pour cela, l'étude a été menée sur un substrat verre afin de s'affranchir des possibles problèmes de contraintes des substrats souples. Mise à part la température de dépôt du silicium amorphe, toutes les conditions et épaisseurs de dépôt sont constantes. La diminution de la température de dépôt du silicium amorphe n'influence pas les propriétés optiques des cellules PV : la semi-transparence des dispositifs n'est donc pas affectée. Cependant, la diminution de cette température est responsable de la détérioration des propriétés photovoltaïques des couches de silicium amorphe et donc du rendement final des cellules PV. Des caractérisations structurales ont permis de mettre en évidence certaines causes de la diminution du rendement. Dans un premier temps, elles ont permis de relever la présence de liaisons Si-H_2 pour les températures de dépôt inférieures à 150°C. Ces liaisons impliquent la création de joins de grains et de micro-vides qui agissent comme centres de recombinaison. De plus, les caractérisations montrent que le désordre de la structure augmente quand la température diminue. Ce désordre crée une fois encore des défauts qui vont agir comme centre de recombinaison. Ainsi, la diminution de la température de dépôt du silicium amorphe entraine une diminution du rendement de

Licence CC BY-NC-ND 3.0

4,0% pour 200°C à 1,7% pour 130°C. Un compromis entre basse température de dépôt et rendement de cellule serait alors à 140-150°C puisque les rendements sont de 2,9 et 3% respectivement.

Par la suite, afin de limiter les contraintes mécaniques des couches minces, nous avons choisi de travailler sur un substrat polymère en PEN. Le coefficient de dilation du PEN est le plus compatible à notre empilement photovoltaïque. Sa température maximale d'utilisation est de 155°C. La température de 140°C est donc retenue comme température de dépôt du silicium amorphe. Des cellules photovoltaïques à 140°C ont donc été réalisées. La semi-transparence des dispositifs n'est pas impactée par le changement de substrat. En revanche, le rendement PV diminue de 2,9% pour le substrat verre à 2,1% pour le substrat PEN.

La finalité de la thèse est l'application de ces cellules solaires développées sur verre et PEN en façade d'un photobioréacteur pour produire à la fois de la biomasse et de l'électricité. L'intégration de cellules solaires sur PBR est donc abordée dans le chapitre final.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Chapitre 5. Intégration de cellules solaires sur photobioréacteur

Table des matières

5.1. Introduction 123
5.2. Consommation énergétique des PBR 123
5.3. Étude de cas théorique : intégration double, PV / PBR / Bâtiment 126
5.3.1. Synthèse des cellules PV développées et application sur le système PV/PBR/Bâtiment 127
5.3.2. Perspectives d'amélioration du système PV / PBR / Bâtiment 129
5.4. Conclusion 130

5.1. Introduction

Nous avons développé dans les deux chapitres précédents des cellules PV sur substrats rigides et souples dont la transparence est adaptée à la culture des microalgues. L'idée avec ces cellules est de créer un dispositif de cogénération pour produire à la fois des microalgues et de l'électricité. Cela permet de répondre à la demande énergétique de certaines régions isolées mais surtout de réduire les coûts associés au fonctionnement des photobioréacteurs. L'objectif de ce dispositif est finalement de répondre à une double attente pour l'utilisation sur PBR. La première est d'acquérir une meilleure gestion de la lumière et ainsi profiter de la même surface utile pour produire à la fois de la biomasse et de l'électricité. La seconde est de répondre aux besoins énergétiques conséquents des PBR. Il nous reste maintenant à savoir dans quelles mesures les cellules solaires que nous avons développées peuvent répondre à ces attentes.

5.2. Consommation énergétique des PBR

Pour aborder la consommation énergétique des photobioréacteurs, il faut différencier les types de photobioréacteurs : plats et tubulaires (figure 1-8). La consommation énergétique est dépendante de la forme, du volume du PBR mais aussi de l'épaisseur de la culture et des technologies utilisées pour l'agitation et la régulation de température. Cette consommation énergétique résulte de la consommation nécessaire à la production (gestion thermique et agitation du PBR) et de la consommation périphérique [51] qui comprend : l'acheminement de l'eau, la récolte, la séparation microalgues/eau, la déshumidification de la biomasse, l'extraction des substances recherchées ou encore les capteurs de suivi de production comme la température ou le pH. Un schéma résume ces dépenses énergétiques sur la figure 5-1. La demande d'une énergie auxiliaire est un des problèmes majeurs de l'utilisation des photobioréacteurs. Cette consommation peut être si importante qu'elle augmente le coût de production de manière non négligeable [58,313] et c'est pourquoi seules les applications à haute valeur ajoutée autorisent une culture en PBR.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

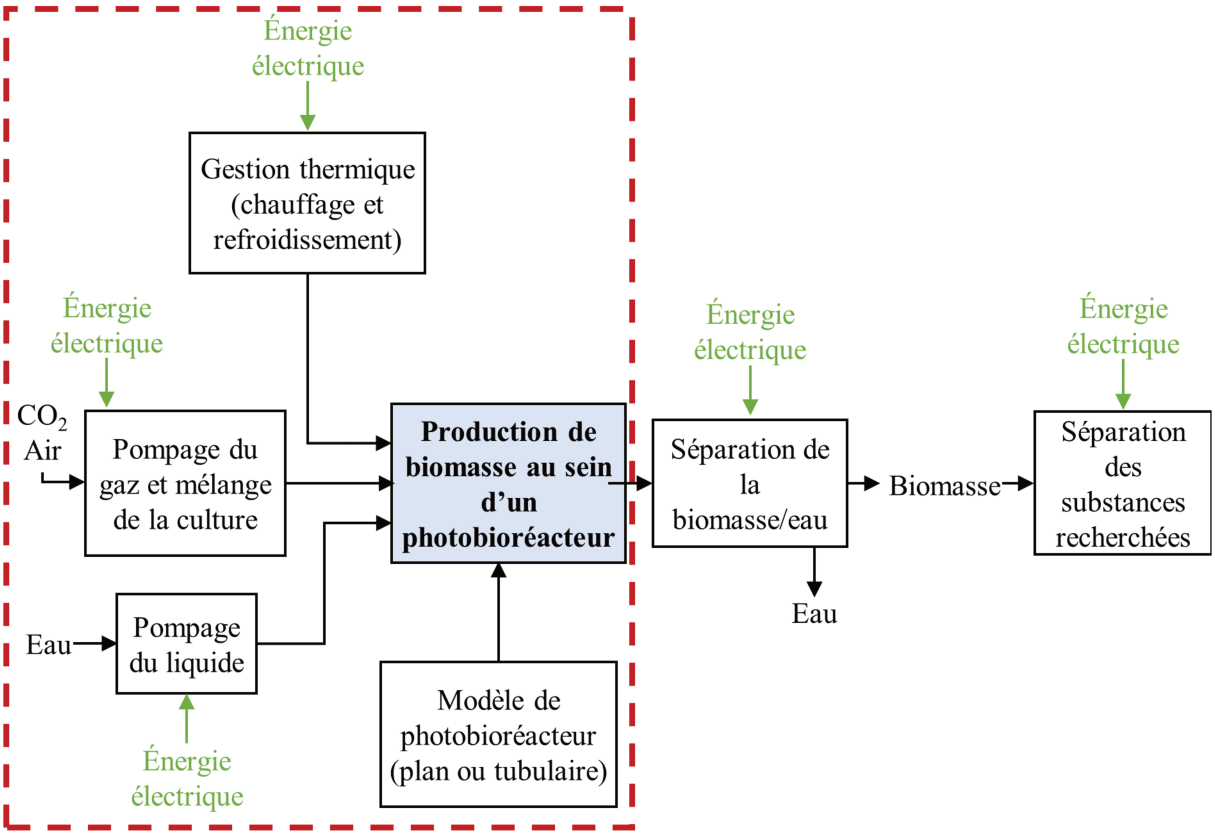


Figure 5-1. Schéma simplifiant les entrées et sorties de chaque étape de production pour mettre en valeur la consommation énergétique du procédé. Le cadre rouge indique l'étape de production pure qui nous intéresse dans la suite de l'étude. Inspiré de [314].

L'étape de production pure (cadre rouge figure 5-1) est la plus énergivore pour une culture en photobioréacteur [51]. Tous systèmes confondus, les systèmes de régulation thermique (chauffage et refroidissement) et d'agitation de la culture sont principalement à l'origine de cette demande d'énergie [315].

La consommation énergétique des PBR en utilisation extérieure classique est très importante et atteint par exemple environ 420 $kWh.m^{-2}.an^{-1}$ pour un système tubulaire [316,317] et plus de 860 $kWh.m^{-2}.an^{-1}$ pour un système plan [58]. Les auteurs [58,314,317–319] s'accordent à dire que la demande d'énergie auxiliaire des PBR, quelles que soient leurs formes, est très élevée par rapport à la biomasse obtenue convertible.

Pour répondre à cette constatation, des systèmes PBR couplés aux bâtiments sont proposés [320,321]. Leur demande énergétique est alors bien moins importante grâce à des échanges thermiques entre le bâtiment, le photobioréacteur et l'environnement. Pour un PBR plan classique, Pruvost *et al.* [320] calculent une demande totale d'énergie d'environ 1,2 $MWh.an^{-1}.m^{-2}$ pour produire une tonne de biomasse. Pour un système PBR de façade mince (0,02 m) avec un mélange limité aux périodes de jour et une symbiose thermique parfaite, la consommation énergétique totale est alors de 50 $kWh.an^{-1}.m^{-2}$. L'intégration des PBR sur la façade des bâtiments est également un moyen de réduire les coûts d'exploitation des technologies tout en apportant de la valeur ajoutée aux bâtiments. Le projet

Licence CC BY-NC-ND 3.0

SymbBIO$_2$, qui s'appuie sur ces résultats, propose également l'amélioration des performances énergétiques du bâtiment. En hiver, la biofaçade se comporte comme une serre et en été, elle joue le rôle de pare-soleil et met le bâtiment à l'ombre. Ce système permet ainsi 50% de réduction des consommations énergétiques pour le chauffage et le refroidissement du bâtiment [322].

Le système d'intégration des PBR « SolarLeaf » en façade du bâtiment BIQ-House est celui qui va le plus loin en termes de symbiose et qui consomme donc le moins d'énergie extérieure (2,7 MWh.an^{-1}). Le système présente trois avantages principaux : a) il génère de la biomasse de haute qualité convertie en méthane dans une usine externe et utilisée pour fournir de l'énergie à la ville, b) il produit de l'énergie thermique solaire utilisée pour chauffer le bâtiment et préchauffer l'eau chaude [323], et c) il peut être utilisé comme ombrage dynamique et éclairage naturel, diminuant encore la consommation globale du bâtiment. La figure 5-2 résume les échanges entre le bâtiment, la bio-façade et la ville

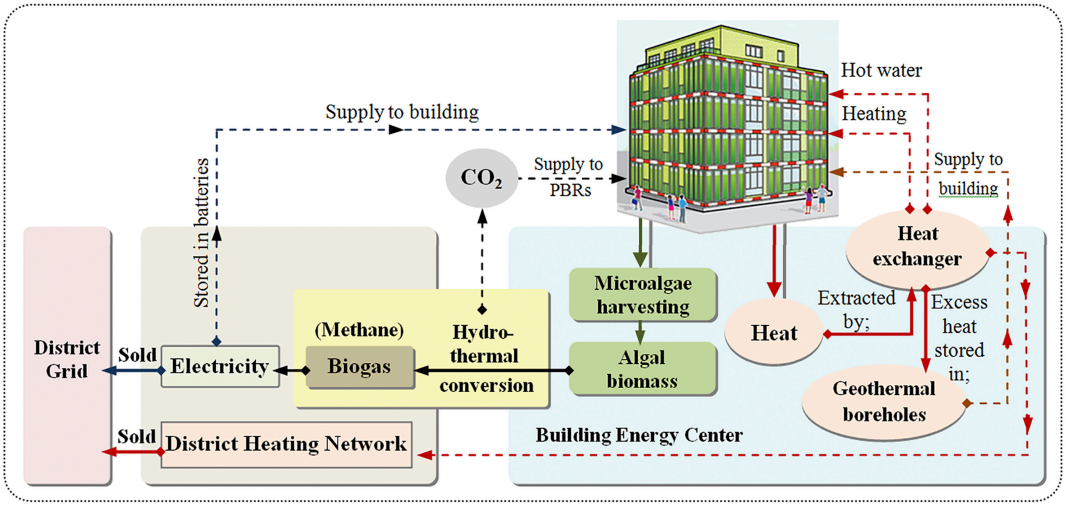


Figure 5-2. Chemin énergétique de la BIQ-House représentant la parfaite symbiose entre le bâtiment, la façade en bioréacteur et la ville [324].

Pour résumer, les photobioréacteurs présentent une forte consommation énergétique totale. Cette consommation est principalement due à la gestion thermique et à l'agitation des PBR. L'utilisation de microalgues en façade de bâtiment est devenue une solution de pointe ces dernières années pour une architecture autonome en énergie car elle crée une véritable symbiose entre les deux systèmes. Les PBR peuvent absorber efficacement les rayonnements solaires et ainsi participer à la régulation thermique des bâtiments [325]. Cette application bâtiment pour les microalgues convient également pour les sites industriels où la fumée, les vapeurs du bâtiment et les eaux usées peuvent être recyclées pour cultiver les algues. Ce couplage PBR/bâtiment est un concept que l'on retrouve pour différentes applications et différentes formes de PBR [324,326–331]. Pour la suite de la discussion, nous allons donc nous concentrer sur les biofaçades et particulièrement sur les projets BIQ-House et SymBIO$_2$ en proposant une étude théorique où les cellules photovoltaïques développées dans les chapitres précédents sont appliquées sur la surface de ces photobioréacteurs intégrés au bâtiment et le gain énergétique possible est calculé.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

5.3. Étude de cas théorique : intégration double, PV / PBR / Bâtiment

Le couplage PBR/bâtiment semble pertinent pour réduire à la fois la forte consommation énergétique des bâtiments et des photobioréacteurs. La plus faible consommation énergétique (2,7 MWh.an^{-1}) est celle du bâtiment BIQ house à Hambourg. Cette donnée provient cependant du diagramme figure 5-3 qui n'est qu'un bilan énergétique prévisionnel comprenant par exemple l'usage de panneaux photovoltaïques déposés sur le toit qui apportent au centre énergétique 9,1 MWh.an^{-1}. Or l'utilisation de ces panneaux PV sur le toit n'a finalement pas été mise en œuvre pour des raisons économiques. Par conséquent, toute l'électricité requise est fournie par le réseau. Sur la base des valeurs données dans le diagramme prédictif, le couplage PBR/bâtiment nécessite alors 14,2 MWh.an^{-1} en provenance du réseau électrique public dont 2,7 MWh.an^{-1} nécessaires à l'alimentation de la façade PBR. Cette valeur de consommation est finalement bien plus faible que celle observée sur le projet SymBio2 qui est de 17 MWh.an^{-1}. En effet, dans la BIQ-House, lorsque la température à l'intérieur des bioréacteurs est trop élevée, la culture est rentrée dans le centre de services du bâtiment, où la biomasse est collectée et la chaleur retirée (à travers un échangeur de chaleur). Finalement, cette biofaçade n'a pas besoin de gestion thermique supplémentaire, ce qui explique donc la valeur plus faible de consommation. Néanmoins, A. Lucchetti [319] montre que la régulation en température est obligatoire pour des PBR fixes en façade de bâtiment. Les variations de températures journalières et saisonnières sont trop stressantes pour la culture d'algues et nuisent à leur productivité. Toutefois, le contrôle de la température a un coût énergétique important que ce soit pour chauffer ou refroidir la culture, ce qui explique la demande énergétique plus importante dans l'étude de Pruvost *et al.* [320]. L'auteur montre que même l'optimisation maximale de cette demande énergétique des PBR fixes à 17 MWh.an^{-1} est toujours trop importante pour obtenir un bilan énergétique positif.

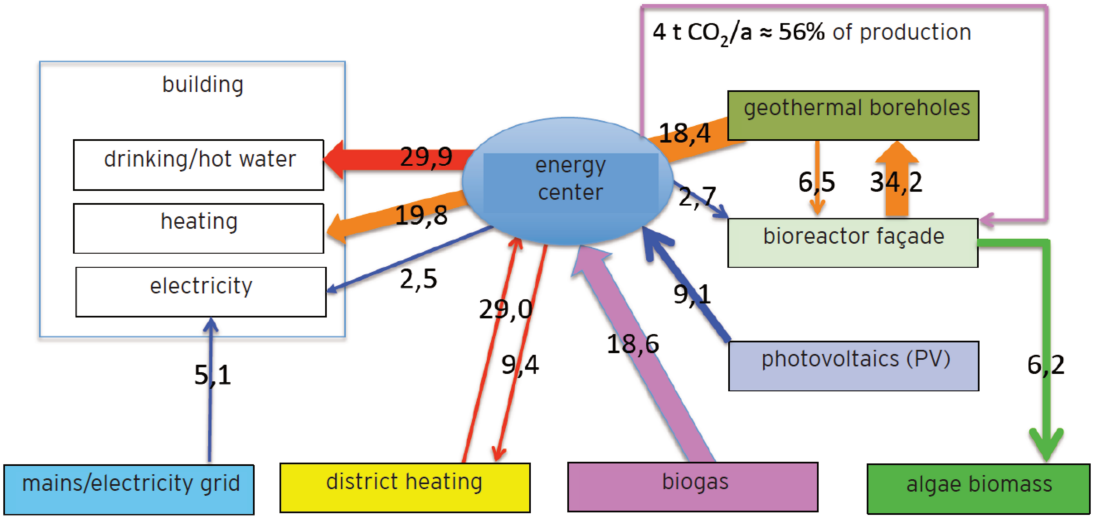


Figure 5-3. Diagramme de prévision du bilan énergétique annuel de la BIQ-House en MWh.an^{-1} [321].

L'utilisation de panneaux photovoltaïques sur les toits en support à la biofaçade n'est pas toujours possible (espace déjà utilisé, règles locales d'urbanisme, climat). L'idée avancée dans cette thèse est

Licence CC BY-NC-ND 3.0

d'appliquer cette fonctionnalité photovoltaïque directement sur la surface éclairée du photobioréacteur. Cette idée de coupler la surface fonctionnelle d'un photobioréacteur avec une technologie PV a déjà été proposée (cf. 1.2.2) par Moheimani *et al.* [104], Sforza *et al.* [192], Barbera *et al.* [109], Cho *et al.* [127], Nwoba, *et al*. [144] ainsi que par l'université de Calhary [126] mais l'application de ce couple PV/PBR en façade de bâtiment n'est pas évoquée. L'idée est proposée pour le projet de rénovation de l'immeuble de bureaux GSA à Los Angeles propose d'appliquer ce couplage PV/PBR sur la façade du bâtiment. La forme de PBR utilisée est tubulaire et un système photovoltaïque en couches minces est utilisé comme ombrage pour protéger les tubes de bioréacteur en verre et éviter la surexposition [324].

Le paragraphe suivant propose une étude théorique de l'application des cellules solaires développées au cours des chapitres précédents directement sur la surface éclairée des photobioréacteurs spécifiques intégrés au bâtiment comme la BIQ-House à Hambourg ou le projet SymBIO_2 à Nantes.

5.3.1. Synthèse des cellules PV développées et application sur le système PV/PBR/Bâtiment

Le chapitre 3 et le chapitre 4 présentent des pistes de réalisations pour des cellules solaires en silicium amorphe adaptées à la croissance des microalgues. Plus précisément, nous avons dans le chapitre 3 obtenu une cellule a-Si:H dont le critère de semi-transparence (C_{ST}) est de 22,6% et un rendement PV de 5,2%. Une étude menée dans un multicultivateur a permis de confirmer que l'utilisation de cellules a-Si:H dont la transparence est comprise entre 20,4 et 23,3% n'affecte pas la croissance des microalgues. De plus, les systèmes PBR de façade demandent des matériaux durables, légers avec des coûts réduits. Nous avons donc cherché dans le chapitre 4 à adapter la technologie sur un substrat souple en PEN. La cellule PV obtenue possède un C_{ST} de 22,5% et un rendement PV de 2,1%. Les calculs proposés ci-après sont détaillés dans le tableau 5-1.

À partir de l'illumination annuelle de la ville d'Hambourg et de la surface éclairée de 200 m^2 disponible des PBR, il est possible de calculer que des cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné déposées sur cette surface peuvent théoriquement produire 8,1 $MWh.an^{-1}$ pour la technologie verre et 3,6 $MWh.an^{-1}$ pour celle sur PEN soit respectivement 300% et 132% de l'énergie nécessaire au fonctionnement de la biofaçade de la BIQ house. De plus, le bâtiment total n'est pas autonome et nécessite encore une alimentation supplémentaire du réseau urbain. Au total, le couplage PBR/bâtiment nécessite 14,2 $MWh.an^{-1}$ du réseau électrique public. L'utilisation de cellules PV permettrait alors de répondre en partie à cette demande à hauteur de 57% pour la technologie sur verre et 25% pour celle sur PEN. Dans le cadre du projet SymBIO_2 à Nantes, il est possible de la même façon de calculer l'énergie théorique produite par les cellules solaires intégrées sur la surface illuminée du PBR. Les cellules déposées sur substrat verre peuvent produire 17,3 $MWh.an^{-1}$ soit 102% de la consommation énergétique totale de la façade. Pour la technologie sur PEN, les cellules peuvent produire 7,7 $MWh.an^{-1}$ soit 45,5% de la consommation totale.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Pour la BIQ-House, les PBR en façade ont un rendement de 48% pour convertir l'énergie solaire en autre énergie, 10% grâce à une conversion de lumière en biomasse par procédé biochimique et 38% pour une conversion de lumière en chaleur par procédé solaire thermique [332]. L'application de technologies photovoltaïques sur la surface éclairée du PBR permet d'augmenter encore ce rendement de conversion puisque la lumière incidente est utilisée pour produire à la fois de la biomasse et de la chaleur mais également de l'électricité. Dans l'étude SymBIO$_2$, Pruvost *et al.* [320] ne communiquent pas le rendement de conversion de leur biofaçade puisque leur étude porte essentiellement sur l'optimisation des échanges thermiques. Néanmoins, la bibliographie s'accorde à dire qu'en pratique les valeurs de rendement photosynthétique pour les culture extérieures, se situent entre 1,5 et 2% [65]. L'algue utilisée dans l'étude de Pruvost *et al.* est de type *Chlorella vulgaris*, son absorption se situe dans les gammes 400 – 525 nm et 600 – 700 nm [333]. L'utilisation de cellules photovoltaïques en façade de ce PBR permet d'élargir l'absorption du couple PBR/PV de 350 à 700 nm.

Tableau 5-1. Calcul de l'impact du couplage PV/PBR sur la consommation énergétique dans le cas des projets BIQ-House et SymBIO$_2$.

		Unité	**BIQ-House** [321]	**SymBIO$_2$** [320]
Localisation		-	Hambourg, Allemagne	Nantes, France
Inclinaison du PBR		-	90°	90°
Illumination annuel[7] [334]		kWh.m^{-2}.an^{-1}	861	1053
Surface éclairée		m^2	200	350
Rendement de conversion de l'énergie solaire par la biofaçade		%	48 (10% → biomasse 38% → chaleur)	1,5 – 2 [65]
Consommation énergétique de la façade PBR		MWh.an^{-1}	2,7	17
Substrat verre	**Rendement cellule PV**	%	5,2	5,2
	Énergie PV produite	kWh.m^{-2}.an^{-1}	44,8	54,8
	Énergie PV produite si intégration PBR	MWh.an^{-1}	9,0	19,2
	Consommation alimentée par le PV	%	333,3	112,9
Substrat PEN	**Rendement cellule PV**	%	2,1	2,1
	Énergie PV produite	kWh.m^{-2}.an^{-1}	18,1	22 ,1
	Énergie PV produite si intégration PBR	MWh.an^{-1}	3,6	7,7
	Consommation alimentée par le PV	%	133,9	45,5

[7] Moyenne sur la période 2005-2016 qui tient compte de l'inclinaison et de la position géographique du système.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Finalement, appliquer des cellules photovoltaïques sur la surface d'un PBR lui-même intégré à la façade d'un bâtiment répond à une double demande. La première est d'apporter un support énergétique permettant l'utilisation de ces façades dans le contexte des bâtiments « zéro énergie » demandés par le parlement européen. Pour répondre à cette demande, l'utilisation de cellules PV adaptées à la croissance des microalgues développées dans les chapitres précédents permet d'apporter une autonomie aux biofaçades qui ne nécessitent plus d'apport énergétique extérieur. Une intégration en symbiose avec le bâtiment permet également de réduire cette demande énergétique en limitant sa demande de gestion thermique. La seconde problématique à laquelle répond le couplage PV/PBR sur bâtiment est celle du rendement de conversion de la biofaçade. En effet, sur l'intégralité du spectre lumineux arrivant sur la biofaçade, une partie est convertie en électricité via les cellules PV, une autre est convertie en biomasse via la croissance de microalgues en photobioréacteur et la dernière est convertie en chaleur via l'échauffement du photobioréacteur. Le rendement global de photoconversion « énergie solaire » est donc bien optimisé.

5.3.2. Perspectives d'amélioration du système PV / PBR / Bâtiment

La symbiose issue de l'ensemble PV/PBR/bâtiment envisagée dans cette thèse permet de réduire la quantité d'énergie nécessaire à leur fonctionnement et d'améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie solaire. Les cellules photovoltaïques viennent faire office d'écran ce qui permet également de réduire la mortalité en cas de forte exposition lumineuse. En changeant quelques paramètres dans la composition ou l'utilisation des cellules solaires, il serait possible de continuer l'amélioration du système PV/PBR/bâtiment.

Ainsi, il est encore possible d'adapter la technologie photovoltaïque proposée pour faire de la gestion thermique ou de la gestion de lumière. En effet, l'utilisation d'une électrode tri couches de type AZO/Ag/AZO (AMA) dans la composition de la cellule solaire peut être une piste à développer pour faire écran aux infrarouges et réduire le recours à une régulation thermique. De plus, il est possible de modifier la transparence de la cellule PV en silicium amorphe en décalant son spectre d'absorption vers de plus basses longueurs d'onde grâce à l'augmentation du gap du silicium [335–338].

Les calculs ont montré que le couplage PV/PBR permet de fournir davantage d'énergie que demandé par les biofaçades étudiées le demandent. Ils ont cependant été menés sur la base de rendements de cellules et non pas de modules. Toutefois, il serait possible de ne couvrir qu'une partie du PBR avec les cellules PV et d'utiliser l'autre partie pour faire de la gestion thermique passive ou pour essayer d'optimiser la production des microalgues. Rappelons que les technologies en silicium amorphe coupent une partie du spectre habituellement absorbé par les microalgues (400 – 550 nm), ces zones non recouvertes fourniraient l'ensemble des longueurs d'onde dont les algues ont besoin. Elles peuvent de plus être modifiées par des antireflets ou des diffuseurs permettant d'augmenter la quantité de lumière disponible pour les algues. Il serait également intéressant de recouvrir le reste du PBR avec des

Licence CC BY-NC-ND 3.0

matériaux capables de bloquer le rayonnement UV et IR et ainsi d'assurer une gestion thermique tout en conservant une lumière visible non atténuée (figure 5-4a) [57,58,144]. Néanmoins, si ces filtres permettent de réduire la dépense énergétique de 1700 kWh.m^{-2}.an^{-1} (sans filtre) à 490 kWh.m^{-2}.an^{-1} (avec), ils peuvent avoir un effet négatif sur la productivité du système [58]. De même, ces surfaces libres sans cellules PV peuvent être recouvertes de verre photochromique, électrochromique [59] ou encore thermochromique [60,61] pour optimiser l'éclairage lumineux et éviter de stresser ou d'endommager les microalgues en cas de forte irradiance. Cette idée d'alterner deux régions distinctes sur la surface éclairée d'un PBR se retrouve dans l'étude de Iluz *et al.* [193]. Elle présente un photobioréacteur tubulaire à lumière combinée illustré sur la figure 5-4b. Grâce à ce système, qui alterne 100% et 30% d'intensité totale successivement, le taux de doublement des cellules et la productivité de la biomasse ont augmenté de 55% tout en évitant les phénomènes de photoinhibition.

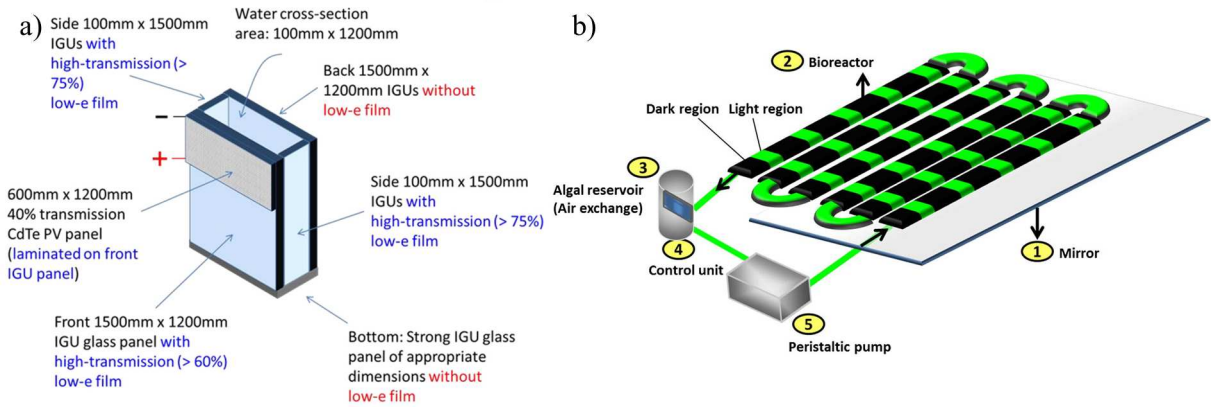


Figure 5-4. Schéma de a) une culture de microalgues derrière un PBR photovoltaïque CdTe à vitrage isolant [144] et b) d'un photobioréacteur tubulaire à lumière combinée [193].

5.4. Conclusion

Les photobioréacteurs présentent deux limitations importantes : un faible rendement de conversion de l'énergie solaire et une forte consommation énergétique nécessaire à la régulation thermique et au mélange de la culture. À cause de ces limitations, la production de microalgues au sein des photobioréacteurs est limitée aux produits à forte valeur ajoutée. En effet, même en optimisant les paramètres de culture des photobioréacteurs et en les intégrants au bâtiment pour limiter leur consommation énergétique, le coût énergétique reste trop élevé comparé à la quantité de biomasse produite.

Dans ce contexte, ajouter des cellules PV en silicium amorphe hydrogéné sur la façade des photobioréacteurs intégrés aux bâtiments permettrait de répondre à cette problématique. Les technologies développées lors des chapitres précédents permettent de répondre en intégralité à la demande énergétique des biofaçades sans potentiellement dégrader la croissance des microalgues. Elles présentent même l'avantage de limiter la dégradation des algues par photoinhibition et de limiter l'échauffement de la culture en jouant le rôle d'écran.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Le rendement des cellules PV sur verre est supérieur à la demande de la biofaçade. Ainsi, il serait alors possible de ne recouvrir que partiellement le photobioréacteur et de fonctionnaliser la partie restante pour faire de la gestion thermique ou optimiser la transmission de lumière.

L'intégration de photobioréacteurs sur les parois d'un bâtiment permettrait de répondre à la fois aux défis de l'exploitation industrielle des microalgues (coûteuse et nécessite de l'espace) et à celui de l'impact environnemental des bâtiments (forte consommation énergétique et émission de gaz à effet de serre). Le système PV/PBR/bâtiment fonctionnerait donc en parfaite symbiose et permettrait d'obtenir un bilan énergétique positif. Il permettrait un traitement des eaux usées et du CO_2 du bâtiment mais aussi une gestion thermique optimale.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de valider le couplage d'une cellule photovoltaïque en silicium amorphe hydrogéné et d'un photobioréacteur puisque les microalgues ne nécessitent pas l'intégralité du spectre solaire AM1.5 pour croître. Cette thèse propose alors d'appliquer des cellules photovoltaïques a-Si:H directement sur la surface illuminée du photobioréacteur. Les longueurs d'onde non nécessaires à la croissance de microalgues sont ainsi converties en électricité grâce aux cellules PV. Ce couplage permet de répondre à une double limitation du PBR, dont l'utilisation est pour le moment limitée à la production de produits à forte valeur ajoutée. Dans un premier temps, il permet d'augmenter le rendement de conversion des microalgues puisqu'il permet la cogénération de deux énergies : biomasse et électrique à partir du spectre solaire incident. Ce couplage permet également d'apporter un support énergétique aux PBR dont la consommation énergétique est élevée et dont la balance énergétique est souvent négative.

La technologie photovoltaïque choisie est en silicium amorphe hydrogéné. Dans un premier temps, la **transparence** du a-Si:H a été **adaptée** au spectre d'absorption des algues. Pour cela, une étude par plan d'expériences a été menée et une cellule a-Si:H à transparence maximale de 23,3% a été obtenue (contre 20,4% pour une cellule de référence). Elle est constituée de 250 nm d'AZO / 20 nm de a-Si:H (p) / 200 nm de de a-Si:H (i) / 15 nm de a-Si:H (n) / 250 nm d'AZO. Un banc de test a permis de vérifier que le filtrage du rayonnement incident par la cellule a-Si:H permettait toujours la croissance des microalgues. Ainsi, le taux de croissance spécifique est de 0,7 d^{-1} pour une lumière filtrée par du silicium amorphe et de 0,8 d^{-1} pour une lumière incidente non filtrée. En cas d'exposition prolongée, il permet également de limiter le stress des algues et donc de potentiellement améliorer le rendement de production du PBR. Cette caractérisation permet de confirmer que l'utilisation de cellules a-Si:H pour la croissance de microalgues *G. sulphuraria* est pertinente.

Le **rendement PV** des cellules a-Si:H semi-transparentes a ensuite été optimisé grâce à des **traitements optiques**. Une texturation à la fois anti-réfléchissante et légèrement diffusante, en forme de pics de 200 nm de hauteur et 100 nm de largeur, a été développée sur substrat verre. Appliquée sur la face supérieure du substrat, une cellule PV constituée de 370 nm d'AZO / 238 nm de a-Si:H (PIN) / 237 nm d'AZO a été ensuite déposée sur la face inférieure de ce substrat. Cette texturation a permis d'obtenir un rendement PV de 5,2% (+1,4% absolu par rapport à la référence) tout en conservant une semi-transparence adaptée aux microalgues de 22,6%.

Nous nous sommes concentrés dans la suite de l'étude sur le transfert de la technologie a-Si:H sur un **substrat polymère** afin de correspondre à toutes les géométries de photobioréacteurs. Les substrats polymères nécessitent de faibles températures de dépôt. Ainsi, l'étape de dépôt du silicium amorphe a dû être adaptée à ces nouvelles conditions. Une étude pour quantifier l'impact de la diminution de la

Licence CC BY-NC-ND 3.0

température de dépôt du silicium amorphe sur les propriétés optiques et électriques des cellules PV a d'abord été menée sur verre. D'un point de vue optique, la diminution de la température de dépôt du silicium amorphe n'influence pas les propriétés optiques des cellules PV. Cependant, la diminution de cette température de dépôt est responsable de la détérioration des propriétés électriques des couches de silicium amorphe. Des caractérisations structurales ont permis de mettre en évidence la présence de liaisons Si-H_2 qui agissent comme centres de recombinaisons et dégradent le rendement final des cellules PV. Les températures de 140 et 150°C semblent néanmoins un bon compromis. Elles permettent de conserver des rendements respectifs de 2,9 et 3%.

Par la suite, afin de limiter les contraintes mécaniques des couches minces, nous avons choisi de travailler sur un substrat polymère en PEN et de déposer le silicium amorphe à 140°C. La semi-transparence des dispositifs photovoltaïques réalisés n'est pas impactée par le changement de substrat et le coefficient C_{ST} est de 23,8%. En revanche, le rendement PV diminue de 2,9% pour le substrat verre à 2,1% pour le substrat PEN et peu de cellules fonctionnelles ont pu être obtenues. Des pistes d'amélioration ont ainsi été évoquées comme la texturation du substrat PEN ou l'utilisation de plasma de N_2 permettant l'amélioration de l'adhérence entre le substrat et les couches minces.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude d'un cas théorique sur **l'intégration** des cellules solaires a-Si:H développées dans les chapitres 3 et 4 sur des photobioréacteurs intégrés aux bâtiments. Les calculs de performances ont été réalisés à partir de cas concrets d'intégration de PBR au bâtiment. Les technologies développées dans ce travail permettraient de répondre en intégralité à la demande énergétique des biofaçades sans dégrader la croissance des microalgues. Elles présentent même l'avantage de limiter la dégradation des algues par photoinhibition et de limiter l'échauffement de la culture en jouant le rôle d'écran.

Finalement, ce travail a permis de positionner la technologie silicium amorphe pour une application microalgues. Cette technologie photovoltaïque semble tout aussi adaptée que les cellules PV organiques à une application photobioréacteur. Il serait néanmoins intéressant de mesurer l'élévation de la température de la culture afin de déterminer l'apport des cellules PV en termes de gestion thermique. L'utilisation d'une autre technologie organique avec une couche active en PTB7-Th:IDTBR ou pérovskite avec une autre couche active en PBDTT-DPP serait aussi une piste à explorer. Il est également possible d'optimiser encore la cellule PV et d'y intégrer des technologies permettant la gestion des UV et IR, néfastes à la croissance des algues, comme par exemple un film basse émissivité. De plus, dans le cas concret d'une intégration bâtiment, il n'est pas nécessaire de recouvrir l'intégralité de la surface du PBR pour répondre à sa demande énergétique. Des technologies photochromiques ou thermochromiques pourraient alors être utilisées sur cette surface libre et permettre ainsi d'optimiser l'éclairage lumineux et la gestion de température.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Références bibliographiques

[1] J. Stanzel, C. David, N. Thomas, Les panneaux photovoltaïques à couche mince de silicium d'Inventux: Une alternative intéressante pour les pays du Maghreb, (n.d.). https://www.cder.dz/vlib/bulletin/pdf/bulletin_024_06.pdf.

[2] E.J. Lee, M.H. Choi, D.K. Moon, Enhanced Photovoltaic Properties of Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices by an Addition of a Low Band Gap Conjugated Polymer, Materials. 9 (2016) 996. https://doi.org/10.3390/ma9120996.

[3] Ifremer, Rapport annuel, 2015.

[4] O. Pulz, W. Gross, Valuable products from biotechnology of microalgae, Appl. Microbiol. Biotechnol. 65 (2004) 635–648. https://doi.org/10.1007/s00253-004-1647-x.

[5] La rédaction des Techniques de l'Ingénieur, Les biocarburants de troisième génération, Tech. Ing. (n.d.). https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-biocarburants-de-troisieme-generation-6831/.

[6] M. Anwar, S. Lou, L. Chen, H. Li, Z. Hu, Recent advancement and strategy on bio-hydrogen production from photosynthetic microalgae, Bioresour. Technol. 292 (2019) 121972. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121972.

[7] B. Tartakovsky, F. Matteau-Lebrun, P.J. McGinn, S.J.B. O'Leary, S.R. Guiot, Methane production from the microalga Scenedesmus sp. AMDD in a continuous anaerobic reactor, Algal Res. 2 (2013) 394–400. https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.07.002.

[8] M.-Y. Choo, L.E. Oi, P.L. Show, J.-S. Chang, T.C. Ling, E.-P. Ng, S.M. Phang, J.C. Juan, Recent progress in catalytic conversion of microalgae oil to green hydrocarbon: A review, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 79 (2017) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.028.

[9] IFP énergies nouvelles, Quel avenir pour les biocarburants ?, IFP Energ. Nouv. (n.d.). http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-grands-debats/Quel-avenir-pour-les-biocarburants.

[10] W. Zhou, J. Wang, P. Chen, C. Ji, Q. Kang, B. Lu, K. Li, J. Liu, R. Ruan, Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives, Renew. Sustain. Energy Rev. 76 (2017) 1163–1175. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.065.

[11] K.-D. Sung, J.-S. Lee, C.-S. Shin, S.-C. Park, M.-J. Choi, CO2 fixation by Chlorella sp. KR-1 and its cultural characteristics, Bioresour. Technol. 68 (1999) 269–273. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00152-7.

[12] S.R. Chae, E.J. Hwang, H.S. Shin, Single cell protein production of Euglena gracilis and carbon dioxide fixation in an innovative photo-bioreactor, Bioresour. Technol. 97 (2006) 322–329. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.037.

[13] S. Basu, A.S. Roy, K. Mohanty, A.K. Ghoshal, CO2 biofixation and carbonic anhydrase activity in Scenedesmus obliquus SA1 cultivated in large scale open system, Bioresour. Technol. 164 (2014) 323–330. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.017.

[14] F. Guiné, Pollution de l'air : Paris va tester une colonne Morris dépolluante, Le Monde. (2017). http://www.lemonde.fr/planete/article/2017/04/15/pollution-de-l-air-paris-va-tester-une-colonne-morris-depolluante_5111649_3244.html.

[15] H.-W. Chen, T.-S. Yang, M.-J. Chen, Y.-C. Chang, C.-Y. Lin, E.I.-C. Wang, C.-L. Ho, K.-M. Huang, C.-C. Yu, F.-L. Yang, S.-H. Wu, Y.-C. Lu, L.K.-P. Chao, Application of power plant flue gas in a photobioreactor to grow Spirulina algae, and a bioactivity analysis of the algal water-soluble polysaccharides, Bioresour. Technol. 120 (2012) 256–263. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.106.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[16] C.-Y. Kao, T.-Y. Chen, Y.-B. Chang, T.-W. Chiu, H.-Y. Lin, C.-D. Chen, J.-S. Chang, C.-S. Lin, Utilization of carbon dioxide in industrial flue gases for the cultivation of microalga Chlorella sp., Bioresour. Technol. 166 (2014) 485–493. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.094.

[17] B. Zhao, Y. Su, Y. Zhang, G. Cui, Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae, Energy. 89 (2015) 347–357. https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.123.

[18] M. Negoro, A. Hamasaki, Y. Ikuta, T. Makita, K. Hirayama, S. Suzuki, Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler, Appl. Biochem. Biotechnol. 39 (1993) 643–653. https://doi.org/10.1007/BF02919025.

[19] A.F.M. Udaiyappan, H.A. Hasan, M.S. Takriff, S.R.S. Abdullah, A review of the potentials, challenges and current status of microalgae biomass applications in industrial wastewater treatment, J. Water Process Eng. 20 (2017) 8–21. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.006.

[20] E.W. Wilde, J.R. Benemann, Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae, Biotechnol. Adv. 11 (1993) 781–812. https://doi.org/10.1016/0734-9750(93)90003-6.

[21] Y. Andrès, C. Faur-Brasquet, C. Gérente, P. Le Cloirec, Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, Tech. Ing. Technologies de l'eau (2007). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/elimination-des-ions-metalliques-et-des-metalloides-dans-l-eau-w8000/.

[22] G. Louyot, Photobioréacteur, de l'innovation technique et énergétique à l'intégration architecturale, Mémoire de master, Ecole d'architecture de la ville et des territoires, 2013.

[23] M.C. Pina-Pérez, A. Rivas, A. Martínez, D. Rodrigo, Antimicrobial potential of macro and microalgae against pathogenic and spoilage microorganisms in food, Food Chem. 235 (2017) 34–44. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.033.

[24] S. (Malis) Arad, A. Yaron, Natural pigments from red microalgae for use in foods and cosmetics, Trends Food Sci. Technol. 3 (1992) 92–97. https://doi.org/10.1016/0924-2244(92)90145-M.

[25] A. Muller-Feuga, The role of microalgae in aquaculture: situation and trends, J. Appl. Phycol. 12 (2000) 527–534. https://doi.org/10.1023/A:1008106304417.

[26] A.P. Batista, L. Gouveia, N.M. Bandarra, J.M. Franco, A. Raymundo, Comparison of microalgal biomass profiles as novel functional ingredient for food products, Algal Res. 2 (2013) 164–173. https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.01.004.

[27] Conseil économique et Social des Nations unis, Lettre datée du 21 novembre 2001, adressée au Président du Conseil économique et social par le Secrétaire général de l'Institution intergouvernementale pour l'utilisation de la microalgue spiruline contre la malnutrition, 2001.

[28] R.T. Lorenz, G.R. Cysewski, Commercial potential for *Haematococcus* microalgae as a natural source of astaxanthin, Trends Biotechnol. 18 (2000) 160–167. https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)01433-5.

[29] A. Chetsumon, I. Maeda, F. Umeda, K. Yagi, Y. Miura, T. Mizoguchi, Antibiotic production by the immobilized cyanobacterium, *Scytonema* sp. TISTR 8208, in a seaweed-type photobioreactor, J. Appl. Phycol. 6 (1994) 539–543. https://doi.org/10.1007/BF02182408.

[30] C.E.C.C. Ejike, S.A. Collins, N. Balasuriya, A.K. Swanson, B. Mason, C.C. Udenigwe, Prospects of microalgae proteins in producing peptide-based functional foods for promoting cardiovascular health, Trends Food Sci. Technol. 59 (2017) 30–36. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.026.

[31] Sorbonne Universités, L'expérience d'Engelman, Ressour. Numér. En Biol. (n.d.). https://rnbio.upmc.fr/physio_veg_photosynthese_page_engelman.

[32] A. Villay, Production en photobioréacteurs et caractérisation structurale d'un exopolysaccharide produit par une microalgue rouge, Rhodella violacea : application à l'obtention d'actifs

Licence CC BY-NC-ND 3.0

antiparasitaires, PhD Thesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01135135/document.

[33] T. Katsuda, A. Lababpour, K. Shimahara, S. Katoh, Astaxanthin production by *Haematococcus pluvialis* under illumination with LEDs, Enzyme Microb. Technol. 35 (2004) 81–86. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.03.016.

[34] D.G. Kim, C. Lee, S.-M. Park, Y.-E. Choi, Manipulation of light wavelength at appropriate growth stage to enhance biomass productivity and fatty acid methyl ester yield using *Chlorella vulgaris*, Bioresour. Technol. 159 (2014) 240–248. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.078.

[35] Z. Perrine, S. Negi, R.T. Sayre, Optimization of photosynthetic light energy utilization by microalgae, Algal Res. 1 (2012) 134–142. https://doi.org/10.1016/j.algal.2012.07.002.

[36] M.-É. Tousignant, M. Delorme, Connaître le fonctionnement de la plante pour mieux gérer son environnement, Qué. Vert. (2006) 3.

[37] H. Bonnefond, N. Moelants, A. Talec, O. Bernard, A. Sciandra, Concomitant effects of light and temperature diel variations on the growth rate and lipid production of Dunaliella salina, Algal Res. 14 (2016) 72–78. https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.018.

[38] M.E. Salvucci, S.J. Crafts-Brandner, Relationship between the Heat Tolerance of Photosynthesis and the Thermal Stability of Rubisco Activase in Plants from Contrasting Thermal Environments, Plant Physiol. 134 (2004) 1460–1470. https://doi.org/10.1104/pp.103.038323.

[39] A. Dauta, J. Devaux, F. Piquemal, L. Boumnich, Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature, Hydrobiologia. 207 (1990) 221–226. https://doi.org/10.1007/BF00041459.

[40] CRIGEN de GDF SUEZ, Biométhane de microalgues - Evaluation du potentiel de production en France aux horizons 2020 et 2050, 2013.

[41] N.T. Eriksen, Production of phycocyanin—a pigment with applications in biology, biotechnology, foods and medicine, Appl. Microbiol. Biotechnol. 80 (2008) 1–14. https://doi.org/10.1007/s00253-008-1542-y.

[42] Varicon AquaSolutions, Phyco-Flow photobioreactor, Varicon Aqua - Algal Photobioreactor Des. Aquac. Supply Spec. (n.d.). http://www.variconaqua.com/products-services/phyco-flow/.

[43] Colt UK, The world's first algae bioreactor façade, Colt. (n.d.). https://www.coltinfo.co.uk/newsreader/the-worlds-first-algae-bioreactor-facade-183.html.

[44] M. Plouviez, A. Shilton, M.A. Packer, B. Guieysse, N_2O emissions during microalgae outdoor cultivation in 50L column photobioreactors, Algal Res. 26 (2017) 348–353. https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.08.008.

[45] X. Gao, B. Kong, R.D. Vigil, Multiphysics simulation of algal growth in an airlift photobioreactor: Effects of fluid mixing and shear stress, Bioresour. Technol. 251 (2018) 75–83. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.014.

[46] A. Sánchez Mirón, F. García Camacho, A. Contreras Gómez, E.M. Grima, Y. Chisti, Bubble-column and airlift photobioreactors for algal culture, AIChE J. 46 (2004) 1872–1887. https://doi.org/10.1002/aic.690460915.

[47] R. Qiu, S. Gao, P.A. Lopez, K.L. Ogden, Effects of pH on cell growth, lipid production and CO_2 addition of microalgae *Chlorella sorokiniana*, Algal Res. 28 (2017) 192–199. https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.11.004.

[48] P. Spolaore, C. Joannis-Cassan, E. Duran, A. Isambert, Commercial applications of microalgae, J. Biosci. Bioeng. 101 (2006) 87–96. https://doi.org/10.1263/jbb.101.87.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[49] M.A. Borowitzka, High-value products from microalgae—their development and commercialisation, J. Appl. Phycol. 25 (2013) 743–756. https://doi.org/10.1007/s10811-013-9983-9.

[50] Q. Béchet, A. Shilton, B. Guieysse, Modeling the effects of light and temperature on algae growth: State of the art and critical assessment for productivity prediction during outdoor cultivation, Biotechnol. Adv. 31 (2013) 1648–1663. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.08.014.

[51] M.R. Tredici, N. Bassi, M. Prussi, N. Biondi, L. Rodolfi, G. Chini Zittelli, G. Sampietro, Energy balance of algal biomass production in a 1-ha "Green Wall Panel" plant: How to produce algal biomass in a closed reactor achieving a high Net Energy Ratio, Appl. Energy. 154 (2015) 1103–1111. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.086.

[52] A. Scoma, L. Giannelli, C. Faraloni, G. Torzillo, Outdoor H_2 production in a 50-L tubular photobioreactor by means of a sulfur-deprived culture of the microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, J. Biotechnol. 157 (2012) 620–627. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.06.040.

[53] B. Tamburic, F.W. Zemichael, P. Crudge, G.C. Maitland, K. Hellgardt, Design of a novel flat-plate photobioreactor system for green algal hydrogen production, Int. J. Hydrog. Energy. 36 (2011) 6578–6591. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.091.

[54] L.H. Kochem, N.C. Da Fré, C. Redaelli, R. Rech, N.R. Marcílio, Characterization of a Novel Flat-Panel Airlift Photobioreactor With an Internal Heat Exchanger, Chem. Eng. Technol. 37 (2013) 59–64. https://doi.org/10.1002/ceat.201300420.

[55] S.S. Kanu, R. Binions, Thin films for solar control applications, Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 466 (2009) 19–44. https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0259.

[56] E.G. Nwoba, D.A. Parlevliet, D.W. Laird, K. Alameh, N.R. Moheimani, Sustainable phycocyanin production from Arthrospira platensis using solar-control thin film coated photobioreactor, Biochem. Eng. J. 141 (2019) 232–238. https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.024.

[57] E.G. Nwoba, D.A. Parlevliet, D.W. Laird, A. Vadiveloo, K. Alameh, N.R. Moheimani, Can solar control infrared blocking films be used to replace evaporative cooling for growth of *Nannochloropsis* sp. in plate photobioreactors?, Algal Res. 39 (2019) 101441. https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101441.

[58] A. Artu, Etude et optimisation de la culture de microalgues en photobioréacteurs solaires, PhD Thesis, Université Bretagne Loire, 2016. http://www.theses.fr/2016NANT4019.

[59] A. Kraft, M. Rottmann, Properties, performance and current status of the laminated electrochromic glass of Gesimat, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 2088–2092. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.010.

[60] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing, Nano Energy. 1 (2012) 221–246. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002.

[61] DUCROS Cédric, Photobioreactor, EP3666879 A1 2020-06-17 [EP3666879]-US20200181557 A1 2020-06-11 [US20200181557]-FR3089521 A1 2020-06-12 [FR3089521], n.d. https://permalink.orbit.com/RenderStaticFirstPage?XPN=AeQcDi6gxBI1zTc2PWcWRHfDUqlXTJ5uwQdFuycu4uk%3D%26n%3D1&id=0&base=.

[62] M.D. Ooms, C.T. Dinh, E.H. Sargent, D. Sinton, Photon management for augmented photosynthesis, Nat. Commun. 7 (2016). https://doi.org/10.1038/ncomms12699.

[63] X.-G. Zhu, S.P. Long, D.R. Ort, What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass?, Curr. Opin. Biotechnol. 19 (2008) 153–159. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.02.004.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[64] K.M. Weyer, D.R. Bush, A. Darzins, B.D. Willson, Theoretical Maximum Algal Oil Production, BioEnergy Res. 3 (2009) 204–213. https://doi.org/10.1007/s12155-009-9046-x.

[65] A.P. Carvalho, S.O. Silva, J.M. Baptista, F.X. Malcata, Light requirements in microalgal photobioreactors: an overview of biophotonic aspects, Appl. Microbiol. Biotechnol. 89 (2011) 1275–1288. https://doi.org/10.1007/s00253-010-3047-8.

[66] S.F. Siqueira, M.M. Maroneze, R.R. Dias, R.G. Vendruscolo, R. Wagner, C.R. de Menezes, L.Q. Zepka, E. Jacob-Lopes, Mapping the performance of photobioreactors for microalgae cultivation: geographic position and local climate, J. Chem. Technol. Biotechnol. 95 (2020). https://doi.org/10.1002/jctb.6423.

[67] F.G. Acién Fernández, F. García Camacho, J.A. Sánchez Pérez, J.M. Fernández Sevilla, E. Molina Grima, A model for light distribution and average solar irradiance inside outdoor tubular photobioreactors for the microalgal mass culture, Biotechnol. Bioeng. 55 (1997) 701–714. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19970905)55:5<701::AID-BIT1>3.0.CO;2-F.

[68] J.U. Grobbelaar, N. Kurano, Use of photoacclimation in the design of a novel photobioreactor to achieve high yields in algal mass cultivation, J. Appl. Phycol. 15 (2003) 121–126. https://doi.org/10.1023/A:1023802820093.

[69] S. Hindersin, M. Leupold, M. Kerner, D. Hanelt, Irradiance optimization of outdoor microalgal cultures using solar tracked photobioreactors, Bioprocess Biosyst. Eng. 36 (2012) 345–355. https://doi.org/10.1007/s00449-012-0790-5.

[70] C.-H. Hsieh, W.-T. Wu, A novel photobioreactor with transparent rectangular chambers for cultivation of microalgae, Biochem. Eng. J. 46 (2009) 300–305. https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.06.004.

[71] C.U. Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, Photobioreactors for mass cultivation of algae, Bioresour. Technol. 99 (2008) 4021–4028. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.046.

[72] T. Matsunaga, H. Takeyama, H. Sudo, N. Oyama, S. Ariura, H. Takano, M. Hirano, J.G. Burgess, K. Sode, N. Nakamura, Glutamate production from CO_2 by Marine Cyanobacterium *Synechococcus* sp., Appl. Biochem. Biotechnol. 28 (1991) 157–167. https://doi.org/10.1007/BF02922597.

[73] J.C. Ogbonna, T. Soejima, H. Tanaka, An integrated solar and artificial light system for internal illumination of photobioreactors, J. Biotechnol. 70 (1999) 289–297. https://doi.org/10.1016/S0168-1656(99)00081-4.

[74] M. Heining, A. Sutor, S.C. Stute, C.P. Lindenberger, R. Buchholz, Internal illumination of photobioreactors via wireless light emitters: a proof of concept, J. Appl. Phycol. 27 (2015) 59–66. https://doi.org/10.1007/s10811-014-0290-x.

[75] Y. Sun, Q. Liao, Y. Huang, A. Xia, Q. Fu, X. Zhu, Y. Zheng, Integrating planar waveguides doped with light scattering nanoparticles into a flat-plate photobioreactor to improve light distribution and microalgae growth, Bioresour. Technol. 220 (2016) 215–224. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.063.

[76] Q. Liao, Y. Sun, Y. Huang, A. Xia, Q. Fu, X. Zhu, Simultaneous enhancement of *Chlorella vulgaris* growth and lipid accumulation through the synergy effect between light and nitrate in a planar waveguide flat-plate photobioreactor, Bioresour. Technol. 243 (2017) 528–538. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.091.

[77] Y. Sun, Y. Huang, Q. Liao, Q. Fu, X. Zhu, Enhancement of microalgae production by embedding hollow light guides to a flat-plate photobioreactor, Bioresour. Technol. 207 (2016) 31–38. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.136.

[78] M. Castrillo, R. Díez-Montero, I. Tejero, Model-based feasibility assessment of a deep solar photobioreactor for microalgae culturing, Algal Res. 29 (2018) 304–318. https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.12.004.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[79] M.D. Ooms, Y. Jeyaram, D. Sinton, Wavelength-selective plasmonics for enhanced cultivation of microalgae, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 1–4. https://doi.org/10.1063/1.4908259.

[80] S. Torkamani, S.N. Wani, Y.J. Tang, R. Sureshkumar, Plasmon-enhanced microalgal growth in miniphotobioreactors, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 043703. https://doi.org/10.1063/1.3467263.

[81] L. Wondraczek, E. Tyystjärvi, J. Méndez-Ramos, F.A. Müller, Q. Zhang, Shifting the Sun: Solar Spectral Conversion and Extrinsic Sensitization in Natural and Artificial Photosynthesis, Adv. Sci. 2 (2015) 1500218. https://doi.org/10.1002/advs.201500218.

[82] Y.H. Seo, Y. Lee, D.Y. Jeon, J.-I. Han, Enhancing the light utilization efficiency of microalgae using organic dyes, Bioresour. Technol. 181 (2015) 355–359. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.031.

[83] H. Delavari Amrei, B. Nasernejad, R. Ranjbar, S. Rastegar, Spectral shifting of UV-A wavelengths to blue light for enhancing growth rate of cyanobacteria, J. Appl. Phycol. 26 (2014) 1493–1500. https://doi.org/10.1007/s10811-013-0187-0.

[84] L. Wondraczek, M. Batentschuk, M.A. Schmidt, R. Borchardt, S. Scheiner, B. Seemann, P. Schweizer, C.J. Brabec, Solar spectral conversion for improving the photosynthetic activity in algae reactors, Nat. Commun. 4 (2013) 1–6. https://doi.org/10.1038/ncomms3047.

[85] T. de Mooij, G. de Vries, C. Latsos, R.H. Wijffels, M. Janssen, Impact of light color on photobioreactor productivity, Algal Res. 15 (2016) 32–42. https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.01.015.

[86] L. Dall'Osto, S. Cazzaniga, Z. Guardini, S. Barera, M. Benedetti, G. Mannino, M.E. Maffei, R. Bassi, Combined resistance to oxidative stress and reduced antenna size enhance light-to-biomass conversion efficiency in *Chlorella vulgaris* cultures, Biotechnol. Biofuels. 12 (2019) 1–17. https://doi.org/10.1186/s13068-019-1566-9.

[87] Y. Nakajima, R. Ueda, The effect of reducing light-harvesting pigment on marine microalgal productivity, J. Appl. Phycol. 12 (2000) 285–290. https://doi.org/10.1023/A:1008108500409.

[88] T. de Mooij, M. Janssen, O. Cerezo-Chinarro, J.H. Mussgnug, O. Kruse, M. Ballottari, R. Bassi, S. Bujaldon, F.-A. Wollman, R.H. Wijffels, Antenna size reduction as a strategy to increase biomass productivity: a great potential not yet realized, J. Appl. Phycol. 27 (2015) 1063–1077. https://doi.org/10.1007/s10811-014-0427-y.

[89] A. Goetzberger, A. Zastrow, On the Coexistence of Solar-Energy Conversion and Plant Cultivation, Int. J. Sol. Energy. 1 (1982) 55–69. https://doi.org/10.1080/01425918208909875.

[90] J.E. Macknick, Co-Location of Agriculture and Solar: Opportunities to Improve Energy, Food, and Water Resources, in: NRELPR-6A50-73696, United States, 2019. https://www.osti.gov/servlets/purl/1512073.

[91] J. Pérez-Alonso, M. Pérez-García, M. Pasamontes-Romera, A.J. Callejón-Ferre, Performance analysis and neural modelling of a greenhouse integrated photovoltaic system, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 4675–4685. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.002.

[92] E.H. Adeh, S.P. Good, M. Calaf, C.W. Higgins, Solar PV Power Potential is Greatest Over Croplands, Sci. Rep. 9 (2019) 1–6. https://doi.org/10.1038/s41598-019-47803-3.

[93] G.A. Barron-Gafford, M.A. Pavao-Zuckerman, R.L. Minor, L.F. Sutter, I. Barnett-Moreno, D.T. Blackett, M. Thompson, K. Dimond, A.K. Gerlak, G.P. Nabhan, J.E. Macknick, Agrivoltaics provide mutual benefits across the food–energy–water nexus in drylands, Nat. Sustain. 2 (2019) 848–855. https://doi.org/10.1038/s41893-019-0364-5.

[94] US department of energy, Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, NREL Transform. Energy. (n.d.). https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html.

[95] S. Astier, Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule, Tech. Ing. Optique Photonique (2008) 20.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[96] D.H.W. Li, T.N.T. Lam, K.L. Cheung, Energy and cost studies of semi-transparent photovoltaic skylight, Energy Convers. Manag. 50 (2009) 1981–1990. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.04.011.

[97] P. Heinstein, C. Ballif, L.-E. Perret-Aebi, Building Integrated Photovoltaics (BIPV): Review, Potentials, Barriers and Myths, Green. 3 (2013) 125–156. https://doi.org/10.1515/green-2013-0020.

[98] B.P. Jelle, C. Breivik, H. Drolsum Røkenes, Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 100 (2012) 69–96. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.12.016.

[99] T. Miyazaki, A. Akisawa, T. Kashiwagi, Energy savings of office buildings by the use of semi-transparent solar cells for windows, Renew. Energy. 30 (2005) 281–304. https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.05.010.

[100] C.S.P. López, M. Sangiorgi, Comparison Assessment of BIPV Façade Semi-transparent Modules: Further Insights on Human Comfort Conditions, Energy Procedia. 48 (2014) 1419–1428. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.160.

[101] D.H.W. Li, T.N.T. Lam, W.W.H. Chan, A.H.L. Mak, Energy and cost analysis of semi-transparent photovoltaic in office buildings, Appl. Energy. 86 (2009) 722–729. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.08.009.

[102] Nursery +E In Marburg / Opus Architekten, ArchDaily. (2015). https://www.archdaily.com/641051/nursery-e-in-marburg-opus-architekten.

[103] M. van Aubel, Current Window, Marjan Van Aubel. (2016). https://marjanvanaubel.com/dev/current-window-2/.

[104] N.R. Moheimani, D. Parlevliet, Sustainable solar energy conversion to chemical and electrical energy, Renew. Sustain. Energy Rev. 27 (2013) 494–504. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.006.

[105] D. Parlevliet, N.R. Moheimani, Efficient conversion of solar energy to biomass and electricity, Aquat. Biosyst. 10 (2014) 1–9. https://doi.org/10.1186/2046-9063-10-4.

[106] L.M. Wheeler, D.T. Moore, R. Ihly, N.J. Stanton, E.M. Miller, R.C. Tenent, J.L. Blackburn, N.R. Neale, Switchable photovoltaic windows enabled by reversible photothermal complex dissociation from methylammonium lead iodide, Nat. Commun. 8 (2017) 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-017-01842-4.

[107] H. Park, J.-H. Lee, S. Lee, S.Y. Jeong, J.W. Choi, C.-L. Lee, J.-H. Kim, K. Lee, Retarding Ion Exchange between Conducting Polymers and Ionic Liquids for Printable Top Electrodes in Semitransparent Organic Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 2276–2284. https://doi.org/10.1021/acsami.9b15617.

[108] M.H. Kang, D.K. Heo, D.H. Kim, M. Lee, K. Ryu, Y.H. Kim, C. Yun, Fabrication of Spray-Coated Semitransparent Organic Solar Cells, J. Electron Devices Soc. 7 (2019) 1129–1132. https://doi.org/10.1109/JEDS.2019.2949685.

[109] E. Barbera, E. Sforza, A. Guidobaldi, A. Di Carlo, A. Bertucco, Integration of dye-sensitized solar cells (DSC) on photobioreactors for improved photoconversion efficiency in microalgal cultivation, Renew. Energy. 109 (2017) 13–21. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.013.

[110] G. Kim, M. Shin, J.W. Lim, Investigation of transparent electrodes and transparent/opaque a-Si:H solar cells for indoor photovoltaics, in: 2018 IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Convers. WCPEC Jt. Conf. 45th IEEE PVSC 28th PVSEC 34th EU PVSEC, 2018: pp. 338–340. https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547590.

[111] C. Heisler, C.S. Schnohr, M. Hädrich, M. Oertel, C. Kraft, U. Reislöhner, H. Metzner, W. Wesch, Transparent CdTe solar cells with a ZnO:Al back contact, Thin Solid Films. 548 (2013) 627–631. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.087.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[112] S. Nair, S.B. Patel, J.V. Gohel, Recent trends in efficiency-stability improvement in perovskite solar cells, Mater. Today Energy. 17 (2020) 100449. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100449.

[113] K.-T. Lee, L.J. Guo, H.J. Park, Neutral- and Multi-Colored Semitransparent Perovskite Solar Cells, Molecules. 21 (2016) 475. https://doi.org/10.3390/molecules21040475.

[114] Y. Dou, Z. Liu, Z. Wu, Y. Liu, J. Li, C. Leng, D. Fang, G. Liang, J. Xiao, W. Li, X. Wei, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, Self-augmented ion blocking of sandwiched 2D/1D/2D electrode for solution processed high efficiency semitransparent perovskite solar cell, Nano Energy. 71 (2020) 104567. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104567.

[115] S. Gharibzadeh, I.M. Hossain, P. Fassl, B.A. Nejand, T. Abzieher, M. Schultes, E. Ahlswede, P. Jackson, M. Powalla, S. Schäfer, M. Rienäcker, T. Wietler, R. Peibst, U. Lemmer, B.S. Richards, U.W. Paetzold, 2D/3D Heterostructure for Semitransparent Perovskite Solar Cells with Engineered Bandgap Enables Efficiencies Exceeding 25% in Four-Terminal Tandems with Silicon and CIGS, Adv. Funct. Mater. 30 (2020) 1909919. https://doi.org/10.1002/adfm.201909919.

[116] J.C. Yu, J. Sun, N. Chandrasekaran, C.J. Dunn, A.S.R. Chesman, J.J. Jasieniak, Semi-transparent perovskite solar cells with a cross-linked hole transport layer, Nano Energy. 71 (2020) 104635. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104635.

[117] G.E. Eperon, V.M. Burlakov, A. Goriely, H.J. Snaith, Neutral Color Semitransparent Microstructured Perovskite Solar Cells, ACS Nano. 8 (2014) 591–598. https://doi.org/10.1021/nn4052309.

[118] E. Della Gaspera, Y. Peng, Q. Hou, L. Spiccia, U. Bach, J.J. Jasieniak, Y.-B. Cheng, Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells, Nano Energy. 13 (2015) 249–257. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.028.

[119] G.M. Kim, T. Tatsuma, Semi-transparent Perovskite Solar Cells Developed by Considering Human Luminosity Function, Sci. Rep. 7 (2017) 10699. https://doi.org/10.1038/s41598-017-11193-1.

[120] L. Shen, H. Yip, F. Gao, L. Ding, Semitransparent perovskite solar cells for smart windows, Sci. Bull. 65 (2020) 980–982. https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.014.

[121] H. Zhang, Y. Zhang, G. Yang, Z. Ren, W. Yu, D. Shen, C.-S. Lee, Z. Zheng, G. Li, Vacuum-free fabrication of high-performance semitransparent perovskite solar cells via e-glue assisted lamination process, Sci. China Chem. 62 (2019) 875–882. https://doi.org/10.1007/s11426-019-9481-3.

[122] Q. Wali, F.J. Iftikhar, M.E. Khan, A. Ullah, Y. Iqbal, R. Jose, Advances in stability of perovskite solar cells, Org. Electron. 78 (2020) 105590. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105590.

[123] X. Ren, X. Li, W.C.H. Choy, Optically enhanced semi-transparent organic solar cells through hybrid metal/nanoparticle/dielectric nanostructure, Nano Energy. 17 (2015) 187–195. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.014.

[124] C.-C. Chueh, S.-C. Chien, H.-L. Yip, J.F. Salinas, C.-Z. Li, K.-S. Chen, F.-C. Chen, W.-C. Chen, A.K.-Y. Jen, Toward High-Performance Semi-Transparent Polymer Solar Cells: Optimization of Ultra-Thin Light Absorbing Layer and Transparent Cathode Architecture, Adv. Energy Mater. 3 (2013) 417–423. https://doi.org/10.1002/aenm.201200679.

[125] K.-S. Chen, J.-F. Salinas, H.-L. Yip, L. Huo, J. Hou, A.K.-Y. Jen, Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 9551–9557. https://doi.org/10.1039/C2EE22623E.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[126] University of Calgary, The Global Research Initiative : fueling a clean energy future, (2019). https://research.ucalgary.ca/sites/default/files/Energy/19-UNV-51920-GRI-publication-10x10-low%20res.pdf.

[127] C. Cho, K. Nam, G.-Y. Kim, Y.H. Seo, T.G. Hwang, J.-W. Seo, J.P. Kim, J.-I. Han, J.-Y. Lee, Multi-bandgap Solar Energy Conversion via Combination of Microalgal Photosynthesis and Spectrally Selective Photovoltaic Cell, Sci. Rep. 9 (2019) 18999. https://doi.org/10.1038/s41598-019-55358-6.

[128] S. Kolemen, Y. Cakmak, S. Erten-Ela, Y. Altay, J. Brendel, M. Thelakkat, E.U. Akkaya, Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Red and Near-IR Absorbing Bodipy Sensitizers, Org. Lett. 12 (2010) 3812–3815. https://doi.org/10.1021/ol1014762.

[129] G. Kim, J.W. Lim, J. Kim, S.J. Yun, M.A. Park, Transparent Thin-Film Silicon Solar Cells for Indoor Light Harvesting with Conversion Efficiencies of 36% without Photodegradation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 27122–27130. https://doi.org/10.1021/acsami.0c04517.

[130] J. Park, S.-W. Choi, S. Lee, J. Lee, M. Shin, J.-D. Kwon, Optimization of laser-patterning process and module design for transparent amorphous silicon thin-film module using thin OMO back electrode, Sol. Energy. 201 (2020) 75–83. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.092.

[131] Y.T. Chae, J. Kim, H. Park, B. Shin, Building energy performance evaluation of building integrated photovoltaic (BIPV) window with semi-transparent solar cells, Appl. Energy. 129 (2014) 217–227. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.106.

[132] J.W. Lim, G. Kim, M. Shin, Infrared blocking and bifacial transparent a-Si:H solar cells, in: 2018 IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Convers. WCPEC Jt. Conf. 45th IEEE PVSC 28th PVSEC 34th EU PVSEC, 2018: pp. 350–352. https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547276.

[133] D.J. Lee, J.W. Lim, M. Shin, G. Kim, S.J. Yun, Improved adhesion of multi-layered front electrodes of transparent a-Si:H solar cells for varying front colors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 183 (2018) 92–100. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.011.

[134] J.W. Lim, G. Kim, M. Shin, S.J. Yun, Colored a-Si:H transparent solar cells employing ultrathin transparent multi-layered electrodes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 163 (2017) 164–169. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.01.017.

[135] J.W. Lim, D.J. Lee, S.J. Yun, Semi-Transparent Amorphous Silicon Solar Cells Using a Thin p-Si Layer and a Buffer Layer, ECS Solid State Lett. 2 (2013) Q47–Q49. https://doi.org/10.1149/2.009306ssl.

[136] R. Yang, C.-H. Lee, B. Cui, A. Sazonov, Flexible semi-transparent a-Si:H pin solar cells for functional energy-harvesting applications, Mater. Sci. Eng. B. 229 (2018) 1–5. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.005.

[137] J. Wang, H. Wang, J. Du, R. Sun, C. Xu, Y. Zhang, D. Wang, T. Liu, Y. Huang, H. Jia, Y. Mai, Performance improvement of amorphous silicon see-through solar modules with high transparency by the multi-line ns-laser scribing technique, Opt. Lasers Eng. 51 (2013) 1206–1212. https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2013.04.015.

[138] S.Y. Myong, S.W. Jeon, Efficient outdoor performance of esthetic bifacial a-Si:H semi-transparent PV modules, Appl. Energy. 164 (2016) 312–320. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.063.

[139] J.N. Bullock, C. Bechinger, D.K. Benson, H.M. Branz, Semi-transparent a-SiC:H solar cells for self-powered photovoltaic-electrochromic devices, J. Non-Cryst. Solids. 198–200 (1996) 1163–1167. https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00105-6.

[140] J.W. Lim, M. Shin, D.J. Lee, S. Hyun Lee, S. Jin Yun, Highly transparent amorphous silicon solar cells fabricated using thin absorber and high-bandgap-energy n/i-interface layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 128 (2014) 301–306. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.041.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[141] R. Ureña-Sánchez, Á.J. Callejón-Ferre, J. Pérez-Alonso, Á. Carreño-Ortega, Greenhouse tomato production with electricity generation by roof-mounted flexible solar panels, Sci. Agric. 69 (2012) 233–239. https://doi.org/10.1590/S0103-90162012000400001.

[142] S. Choi, T. Ishii, R. Sato, Y. Chiba, A. Masuda, Performance degradation due to outdoor exposure and seasonal variation in amorphous silicon photovoltaic modules, Thin Solid Films. 661 (2018) 116–121. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.017.

[143] S. Kichou, S. Silvestre, G. Nofuentes, M. Torres-Ramírez, A. Chouder, D. Guasch, Characterization of degradation and evaluation of model parameters of amorphous silicon photovoltaic modules under outdoor long term exposure, Energy. 96 (2016) 231–241. https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.054.

[144] E.G. Nwoba, D.A. Parlevliet, D.W. Laird, K. Alameh, N.R. Moheimani, Pilot-scale self-cooling microalgal closed photobioreactor for biomass production and electricity generation, Algal Res. 45 (2020) 101731. https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101731.

[145] E.G. Nwoba, D.A. Parlevliet, D.W. Laird, K. Alameh, J. Louveau, J. Pruvost, N.R. Moheimani, Energy efficiency analysis of outdoor standalone photovoltaic-powered photobioreactors coproducing lipid-rich algal biomass and electricity, Appl. Energy. 275 (2020) 115403. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115403.

[146] B. Burger, K. Kiefer, C. Kost, S. Nold, R. Preu, J. Rentsch, T. Schlegl, G. Stryi-Hipp, H. Wirth, W. Warmuth, Photovoltaics Report - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, n.d. https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf.

[147] L. Duan, A. Uddin, Progress in Stability of Organic Solar Cells, Adv. Sci. 7 (2020) 1903259. https://doi.org/10.1002/advs.201903259.

[148] M.L. Brongersma, Y. Cui, S. Fan, Light management for photovoltaics using high-index nanostructures, Nat. Mater. 13 (2014) 451–460. https://doi.org/10.1038/nmat3921.

[149] H. Sai, T. Matsui, K. Saito, M. Kondo, I. Yoshida, Photocurrent enhancement in thin-film silicon solar cells by combination of anti-reflective sub-wavelength structures and light-trapping textures, Prog. Photovolt. Res. Appl. 23 (2015) 1572–1580. https://doi.org/10.1002/pip.2594.

[150] C. Ulbrich, A. Gerber, K. Hermans, A. Lambertz, U. Rau, Analysis of short circuit current gains by an anti-reflective textured cover on silicon thin film solar cells, Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) 1672–1681. https://doi.org/10.1002/pip.2249.

[151] P. Yu, C.-H. Chang, C.-H. Chiu, C.-S. Yang, J.-C. Yu, H.-C. Kuo, S.-H. Hsu, Y.-C. Chang, Efficiency Enhancement of GaAs Photovoltaics Employing Antireflective Indium Tin Oxide Nanocolumns, Adv. Mater. 21 (2009) 1618–1621. https://doi.org/10.1002/adma.200802563.

[152] A. Chowdhury, D.-W. Kang, P. Sichanugrist, M. Konagai, Performance improvement of amorphous silicon solar cell by SiO_x:H based multiple antireflection coatings, Thin Solid Films. 616 (2016) 461–465. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.007.

[153] P. Lord Rayleigh, On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the Transition is Gradual, Proc. Lond. Math. Soc. s1-11 (1879) 51–56. https://doi.org/10.1112/plms/s1-11.1.51.

[154] S.Kh. Suleimanov, V.G. Dyskin, M.U. Dzhanklych, N.A. Kulagina, Effective antireflection coating based on TiO_2-SiO_2 mixture for solar cells, Tech. Phys. Lett. 39 (2013) 305–307. https://doi.org/10.1134/S1063785013030267.

[155] J. Cai, L. Qi, Recent advances in antireflective surfaces based on nanostructure arrays, Mater. Horiz. 2 (2015) 37–53. https://doi.org/10.1039/C4MH00140K.

[156] K. Nakata, M. Sakai, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi, A. Fujishima, Antireflection and Self-Cleaning Properties of a Moth-Eye-Like Surface Coated with TiO_2 Particles, Langmuir. 27 (2011) 3275–3278. https://doi.org/10.1021/la200438p.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[157] C. Ducros, A. Brodu, G. Lorin, F. Emieux, A. Pereira, Optical performances of antireflective moth-eye structures. Comparison with standard vacuum antireflection coatings for application to outdoor lighting LEDs, Surf. Coat. Technol. 379 (2019). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125044.

[158] S.J. Wilson, M.C. Hutley, The Optical Properties of "Moth Eye" Antireflection Surfaces, Opt. Acta Int. J. Opt. 29 (1982) 993–1009. https://doi.org/10.1080/713820946.

[159] K.-S. Han, J.-H. Shin, H. Lee, Enhanced transmittance of glass plates for solar cells using nano-imprint lithography, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94 (2010) 583–587. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.12.001.

[160] J.W. Leem, S. Kim, S.H. Lee, J.A. Rogers, E. Kim, J.S. Yu, Efficiency Enhancement of Organic Solar Cells Using Hydrophobic Antireflective Inverted Moth-Eye Nanopatterned PDMS Films, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301315. https://doi.org/10.1002/aenm.201301315.

[161] J. Zhu, Z. Yu, G.F. Burkhard, C.-M. Hsu, S.T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, Y. Cui, Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays, Nano Lett. 9 (2009) 279–282. https://doi.org/10.1021/nl802886y.

[162] S. Jeong, E.C. Garnett, S. Wang, Z. Yu, S. Fan, M.L. Brongersma, M.D. McGehee, Y. Cui, Hybrid Silicon Nanocone–Polymer Solar Cells, Nano Lett. 12 (2012) 2971–2976. https://doi.org/10.1021/nl300713x.

[163] L.-K. Yeh, K.-Y. Lai, G.-J. Lin, P.-H. Fu, H.-C. Chang, C.-A. Lin, J.-H. He, Giant Efficiency Enhancement of GaAs Solar Cells with Graded Antireflection Layers Based on Syringelike ZnO Nanorod Arrays, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 506–510. https://doi.org/10.1002/aenm.201100025.

[164] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO_2 Nanotubes Arrays, Nano Lett. 7 (2007) 69–74. https://doi.org/10.1021/nl062000o.

[165] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells, Adv. Mater. 21 (2009) 4087–4108. https://doi.org/10.1002/adma.200803827.

[166] C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 3157–3171. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03245.x.

[167] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells, Thin Solid Films. 351 (1999) 247–253. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00085-1.

[168] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, TCO and light trapping in silicon thin film solar cells, Sol. Energy. 77 (2004) 917–930. https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.015.

[169] O. Sanchez-Sobrado, M.J. Mendes, T. Mateus, J. Costa, D. Nunes, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, Photonic-structured TCO front contacts yielding optical and electrically enhanced thin-film solar cells, Sol. Energy. 196 (2020) 92–98. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.051.

[170] O. Sanchez-Sobrado, M.J. Mendes, S. Haque, T. Mateus, A. Araujo, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, Colloidal-lithographed TiO_2 photonic nanostructures for solar cell light trapping, J. Mater. Chem. C. 5 (2017) 6852–6861. https://doi.org/10.1039/C7TC01756A.

[171] G. Kang, H. Park, D. Shin, S. Baek, M. Choi, D.-H. Yu, K. Kim, W.J. Padilla, Broadband Light-Trapping Enhancement in an Ultrathin Film a-Si Absorber Using Whispering Gallery Modes and Guided Wave Modes with Dielectric Surface-Textured Structures, Adv. Mater. 25 (2013) 2617–2623. https://doi.org/10.1002/adma.201204596.

[172] A. Mihi, M. Bernechea, D. Kufer, G. Konstantatos, Coupling Resonant Modes of Embedded Dielectric Microspheres in Solution-Processed Solar Cells, Adv. Opt. Mater. 1 (2013) 139–143. https://doi.org/10.1002/adom.201200015.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[173] J. Grandidier, R.A. Weitekamp, M.G. Deceglie, D.M. Callahan, C. Battaglia, C.R. Bukowsky, C. Ballif, R.H. Grubbs, H.A. Atwater, Solar cell efficiency enhancement via light trapping in printable resonant dielectric nanosphere arrays, Phys. Status Solidi A. 210 (2013) 255–260. https://doi.org/10.1002/pssa.201228690.

[174] M.J. Mendes, S. Haque, O. Sanchez-Sobrado, A. Araújo, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, Optimal-Enhanced Solar Cell Ultra-thinning with Broadband Nanophotonic Light Capture, IScience. 3 (2018) 238–254. https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.04.018.

[175] J. Yin, Y. Zang, C. Yue, X. He, J. Li, Z. Wu, Y. Fang, Self-assembled hollow nanosphere arrays used as low Q whispering gallery mode resonators on thin film solar cells for light trapping, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 16874–16882. https://doi.org/10.1039/C3CP53162G.

[176] P. Campbell, M.A. Green, Light trapping properties of pyramidally textured surfaces, J. Appl. Phys. 62 (1987) 243. https://doi.org/10.1063/1.339189.

[177] A.W. Smith, A. Rohatgi, Ray tracing analysis of the inverted pyramid texturing geometry for high efficiency silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 29 (1993) 37–49. https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90090-P.

[178] T.E. Scheul, E. Khorani, T. Rahman, M.D.B. Charlton, S.A. Boden, Wavelength and angle resolved reflectance measurements of pyramidal textures for crystalline silicon photovoltaics, Prog. Photovolt. Res. Appl. (2020) 1–10. https://doi.org/10.1002/pip.3319.

[179] G. Kang, J. Yoo, J. Ahn, K. Kim, Transparent dielectric nanostructures for efficient light management in optoelectronic applications, NanoToday. 10 (2015) 22–47. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.01.008.

[180] Y.-G. Bi, J. Feng, J.-H. Ji, F.-S. Yi, Y.-F. Li, Y.-F. Liu, X.-L. Zhang, H.-B. Sun, Nanostructures induced light harvesting enhancement in organic photovoltaics, Nanophotonics. 7 (2017) 371–391. https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0060.

[181] H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna, Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3779–3804. https://doi.org/10.1039/C1EE01297E.

[182] L.R. Dahal, Z. Huang, C. Salupo, N.J. Podraza, S. Marsillac, R.W. Collins, Mapping amorphous silicon p-type layers in roll-to-roll deposition: Toward spatially resolved PECVD phase diagrams, in: 2011 37th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 2011: pp. 000182–000187. https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6185876.

[183] J.-W. Jeon, Y.H. Hong, J.-S. Im, S. Park, Y. Lee, J. Jin, J.-H. Ko, S. Yang, B.-S. Bae, K.S. Lim, Flexible amorphous silicon solar cells on surface-textured glass-fabric reinforced composite films, in: 2011 37th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 2011: pp. 000626–000629. https://doi.org/10.1109/PVSC.2011.6186031.

[184] Y. Ichikawa, T. Yoshida, T. Hama, H. Sakai, K. Harashima, Production technology for amorphous silicon-based flexible solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 66 (2001) 107–115. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00163-X.

[185] T. Söderström, F.-J. Haug, V. Terrazzoni-Daudrix, C. Ballif, Optimization of amorphous silicon thin film solar cells for flexible photovoltaics, J. Appl. Phys. 103 (2008) 114509. https://doi.org/10.1063/1.2938839.

[186] J.K. Rath, M. Brinza, Y. Liu, A. Borreman, R.E.I. Schropp, Fabrication of thin film silicon solar cells on plastic substrate by very high frequency PECVD, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94 (2010) 1534–1541. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.01.013.

[187] K. Wilken, V. Smirnov, O. Astakhov, F. Finger, Thin-film silicon solar cells fabricated at low temperature: A versatile technology for application on transparent flexible plastic substrates and in integrated photoelectrochemical water splitting modules, in: 2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC, 2014: pp. 3051–3054. https://doi.org/10.1109/PVSC.2014.6925579.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[188] M. Fernandes, Y. Vygranenko, M. Vieira, A. Sazonov, R. Yang, A. Khosropour, Characterization of a-Si:H Solar Cell Modules on Plastic Substrates by High Resolution LBIC Technique, Energy Procedia. 84 (2015) 93–98. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.300.

[189] H. Xiao, J. Wang, H. Huang, L. Lu, Q. Lin, Z. Fan, X. Chen, C. Jeong, X. Zhu, D. Li, Performance optimization of flexible a-Si:H solar cells with nanotextured plasmonic substrate by tuning the thickness of oxide spacer layer, Nano Energy. 11 (2015) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.006.

[190] C.H. Lee, D.R. Kim, X. Zheng, Transfer Printing Methods for Flexible Thin Film Solar Cells: Basic Concepts and Working Principles, ACS Nano. 8 (2014) 8746–8756. https://doi.org/10.1021/nn5037587.

[191] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi, D.K. Sadana, Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics, Nat. Commun. 4 (2013) 1577. https://doi.org/10.1038/ncomms2583.

[192] E. Sforza, E. Barbera, A. Bertucco, Improving the photoconversion efficiency: An integrated photovoltaic-photobioreactor system for microalgal cultivation, Algal Res. 10 (2015) 202–209. https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.05.005.

[193] D. Iluz, S. Abu-Ghosh, A novel photobioreactor creating fluctuating light from solar energy for a higher light-to-biomass conversion efficiency, Energy Convers. Manag. 126 (2016) 767–773. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.045.

[194] M.D. Baker, C.D. Himmel, G.S. May, In-situ prediction of reactive ion etch endpoint using neural networks, IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A. 18 (1995) 478–483. https://doi.org/10.1109/95.465140.

[195] X. Ye, T. Shao, L. Sun, J. Wu, F. Wang, J. He, X. Jiang, W.-D. Wu, W. Zheng, Plasma-Induced, Self-Masking, One-Step Approach to an Ultrabroadband Antireflective and Superhydrophilic Subwavelength Nanostructured Fused Silica Surface, ACS Appl. Mater. Interfaces. 10 (2018) 13851–13859. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01762.

[196] A. Sankaran, M.J. Kushner, Fluorocarbon plasma etching and profile evolution of porous low-dielectric-constant silica, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1824–1826. https://doi.org/10.1063/1.1562333.

[197] X. Ye, X. Jiang, J. Huang, F. Geng, L. Sun, X. Zu, W. Wu, W. Zheng, Formation of broadband antireflective and superhydrophilic subwavelength structures on fused silica using one-step self-masking reactive ion etching, Sci. Rep. 5 (2015). https://doi.org/10.1038/srep13023.

[198] C.V. Cushman, J. Zakel, B.S. Sturgell, G.I. Major, B.M. Lunt, P. Brüner, T. Grehl, N.J. Smith, M.R. Linford, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry of wet and dry chemically treated display glass surfaces, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 4770–4784. https://doi.org/10.1111/jace.14967.

[199] E.E. Tamayo R, T. Hoshii, R. Tamaki, K. Watanabe, M. Sugiyama, Y. Okada, K. Miyano, Maskless fabrication of broadband antireflection nanostructures on glass surfaces, J. Opt. 18 (2016) 064008. https://doi.org/10.1088/2040-8978/18/6/064008.

[200] M. Schaepkens, G.S. Oehrlein, A Review of SiO_2 Etching Studies in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C211. https://doi.org/10.1149/1.1348260.

[201] Polyethylene naphthalate Film ES361090 - Goodfellow Catalogue, (n.d.). http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=dBIDaTxbWmYSiLqzVYphtp2bX5v8WV&n=X8tMrZeAaNwSNFUIRJkZ9SNqOvM0hT&ewd_urlNo=GFCat411&Catite=ES361090&CatSearNum=1 (accessed February 24, 2020).

[202] E. Fortunato, C.N. Carvalho, A. Bicho, R. Martins, Effect of different TCO interfaces on the performances presented by hydrogenated amorphous silicon p-i-n solar cells, in: Proc. 1994 IEEE

Licence CC BY-NC-ND 3.0

1st World Conf. Photovolt. Energy Convers. - WCPEC Jt. Conf. PVSC PVSEC PSEC, 1994: pp. 646–649 vol.1. https://doi.org/10.1109/WCPEC.1994.520044.

[203] T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, Reduction of Optical Loss in Hydrogenated Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells by High-Mobility Hydrogen-Doped In_2O_3 Transparent Conductive Oxide, Appl. Phys. Express. 1 (2008) 041501. https://doi.org/10.1143/APEX.1.041501.

[204] K. Tabuchi, W.W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, Optimization of ZnO Films for Amorphous Silicon Solar Cells, Jpn. J. Appl. Phys. 32 Part 1 (1993) 3764. https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3764.

[205] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO_2 and indium tin oxide, Thin Solid Films. 176 (1989) 277–282. https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90100-4.

[206] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. A. 21 (2003) S117–S128. https://doi.org/10.1116/1.1601610.

[207] Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Properties and structure of a-SiC:H for high-efficiency a-Si solar cell, J. Appl. Phys. 53 (1982) 5273–5281. https://doi.org/10.1063/1.331363.

[208] J. Ramanujam, A. Verma, Photovoltaic Properties of a-Si:H Films Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: yangA Review, Mater. Express. 2 (2012) 177–196. https://doi.org/10.1166/mex.2012.1073.

[209] R. Platz, D. Fischer, S. Dubail, A. Shah, a-Si:H/a-Si:H stacked cell from VHF-deposition in a single chamber reactor with 9% stabilized efficiency, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 46 (1997) 157–172. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00008-1.

[210] J. Ballutaud, C. Bucher, Ch. Hollenstein, A.A. Howling, U. Kroll, S. Benagli, A. Shah, A. Buechel, Reduction of the boron cross-contamination for plasma deposition of p–i–n devices in a single-chamber large area radio-frequency reactor, Thin Solid Films. 468 (2004) 222–225. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.034.

[211] T. Merdzhanova, T. Zimmermann, U. Zastrow, A. Gordijn, W. Beyer, a-Si:H/μc-Si:H solar cells prepared by the single-chamber processes—minimization of phosphorus and boron cross contamination, Thin Solid Films. 540 (2013) 251–255. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.06.016.

[212] T. Merdzhanova, J. Woerdenweber, T. Zimmermann, U. Zastrow, A.J. Flikweert, H. Stiebig, W. Beyer, A. Gordijn, Single-chamber processes for a-Si:H solar cell deposition, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 98 (2012) 146–153. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.022.

[213] A. Matsuda, Control of plasma and surface conditions for low defect density a-Si:H at high growth rates, in: Conf. Rec. Twenty Fifth IEEE Photovolt. Spec. Conf. - 1996, Washington DC, 1996: pp. 1029–1034. https://doi.org/10.1109/PVSC.1996.564306.

[214] S. Guha, J. Yang, Progress in amorphous and nanocrystalline silicon solar cells, J. Non-Cryst. Solids. 352 (2006) 1917–1921. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.048.

[215] A. Matsuda, Formation kinetics and control of microcrystallite in μc-Si:H from glow discharge plasma, J. Non-Cryst. Solids. 59-60 Part 2 (1983) 767–774. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90284-3.

[216] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, B. Boher, J.-L. Stehlé, Ellipsométrie Théorie, Tech. Ing. Métrologie optique et photonique (2003). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-optique-et-photonique-42143210/ellipsometrie-r6490/.

[217] G.E. Jellison, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371–373. https://doi.org/10.1063/1.118064.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[218] D. Patel, D. Shah, J. Hilfiker, M. Linford, A Tutorial on Spectroscopic Ellipsometry (SE), Using the Tauc-Lorentz and Cody-Lorentz Models to Describe the Absorption features of Amorphous Silicon (a-Si), Vac. Technol. Coat. (2019) 34–37.

[219] Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics, Springer Berlin Heidelberg, New York, NY, 2018.

[220] R. Madaka, V. Kanneboina, P. Agarwal, Raman and spectroscopic ellipsometry studies of a-Si:H thin films on low-cost photo paper substrate, Mater. Today Proc. 4 (2017) 12666–12670. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.080.

[221] J. Merten, J.M. Asensi, C. Voz, A.V. Shah, R. Platz, J. Andreu, Improved equivalent circuit and analytical model for amorphous silicon solar cells and modules, IEEE Trans. Electron Devices. 45 (1998) 423–429. https://doi.org/10.1109/16.658676.

[222] W. Gross, C. Schnarrenberger, Heterotrophic Growth of Two Strains of the Acido-Thermophilic Red Alga *Galdieria sulphuraria*, Plant Cell Physiol. 36 (1995) 633–638. https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a078803.

[223] C. Oesterhelt, E. Schmälzlin, J.M. Schmitt, H. Lokstein, Regulation of photosynthesis in the unicellular acidophilic red alga Galdieria sulphuraria, Plant J. Cell Mol. Biol. 51 (2007) 500–511. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2007.03159.x.

[224] G. Schönknecht, W.-H. Chen, C.M. Ternes, G.G. Barbier, R.P. Shrestha, M. Stanke, A. Bräutigam, B.J. Baker, J.F. Banfield, R.M. Garavito, K. Carr, C. Wilkerson, S.A. Rensing, D. Gagneul, N.E. Dickenson, C. Oesterhelt, M.J. Lercher, A.P.M. Weber, Gene Transfer from Bacteria and Archaea Facilitated Evolution of an Extremophilic Eukaryote, Science. 339 (2013) 1207–1210. https://doi.org/10.1126/science.1231707.

[225] J.K. Sloth, M.G. Wiebe, N.T. Eriksen, Accumulation of phycocyanin in heterotrophic and mixotrophic cultures of the acidophilic red alga *Galdieria sulphuraria*, Enzyme Microb. Technol. 38 (2006) 168–175. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.05.010.

[226] D.Y. Rahman, A.M. Syafindra, N. Rosananda, A. Sasongko, D. Susilaningsih, The effect of different concentrations of ammonium sulfate and pH extraction on the production of phycocyanin from *Galdieria* sp, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 457 (2020) 012034. https://doi.org/10.1088/1755-1315/457/1/012034.

[227] O. Cagnac, R. Lannig, J. Labro, Novel method for the culture of unicellular red algae, WO2017/050917, 2015. https://permalink.orbit.com/RenderStaticFirstPage?XPN=QefsZOFjIwIG2jx%252BcfwpkJNXe7dphUsu7KxJINoFg8I%3D%26n%3D1&id=0&base=.

[228] S.M. Henkanatte-Gedera, T. Selvaratnam, N. Caskan, N. Nirmalakhandan, W. Van Voorhies, P.J. Lammers, Algal-based, single-step treatment of urban wastewaters, Bioresour. Technol. 189 (2015) 273–278. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.120.

[229] M.B. Allen, Studies with cyanidium caldarium, an anomalously pigmented chlorophyte, Arch. Für Mikrobiol. 32 (1959) 270–277. https://doi.org/10.1007/BF00409348.

[230] N.R. Baker, Chlorophyll fluorescence: a probe of photosynthesis in vivo., Annu. Rev. Plant Biol. 59 (2008) 89–113. https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.59.032607.092759.

[231] Multi-Cultivators, Photon Syst. Instrum. (n.d.). http://photo-bio-reactors.com/products/multi-cultivators/#versions.

[232] J. Chen, Y. Sun, X. Lv, D. Li, L. Fang, H. Wang, X. Sun, C. Huang, H. Yu, P. Feng, Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature, Appl. Surf. Sci. 317 (2014) 1000–1003. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.051.

[233] W. Yang, Z. Liu, D.-L. Peng, F. Zhang, H. Huang, Y. Xie, Z. Wu, Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 5669–5673. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.021.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[234] S. Tüzemen, A. Yenisoy, Anti-reflector Coating on the Bases of Detecting High Temperature Black Body Radiators, in: 2019 IEEE Reg. Symp. Micro Nanoelectron. RSM, 2019: pp. 9–11. https://doi.org/10.1109/RSM46715.2019.8943556.

[235] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt, AFORS-HET, Version 2.2, a Numerical Computer Program for Simulation of Heterojunction Solar Cells and Measurements, in: 2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conf., 2006: pp. 1350–1353. https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279681.

[236] R. Stangl, C. Leendertz, J. Haschke, Numerical Simulation of Solar Cells and Solar Cell Characterization Methods: the Open-Source on Demand Program AFORS-HET, Sol. Energy. (2010). https://doi.org/10.5772/8073.

[237] R. Stangl, C. Leendertz, General Principles of Solar Cell Simulation and Introduction to AFORS-HET, in: W.G.J.H.M. van Sark, L. Korte, F. Roca (Eds.), Phys. Technol. Amorph.-Cryst. Heterostruct. Silicon Sol. Cells, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 445–458. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22275-7_13.

[238] F. Louvet, L. Delplanque, Les plans d'expériences: une approche pragmatique et illustrée = Design of experiments : the French touch, Expérimentique, Orléans, 2005.

[239] A.W.F. Edwards, Chapter 67 - R.A. Fischer, statistical methods for research workers, first edition (1925), in: I. Grattan-Guinness, R. Cooke, L. Corry, P. Crépel, N. Guicciardini (Eds.), Landmark Writ. West. Math. 1640-1940, Elsevier Science, Amsterdam, 2005: pp. 856–870. https://doi.org/10.1016/B978-044450871-3/50148-0.

[240] O. Tosoni, Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques., PhD Thesis, Université de Grenoble, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00955867.

[241] A. Richmond, Q. Hu, eds., Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology, John Wiley & Sons, Ltd, Oxford, UK, 2013. https://doi.org/10.1002/9781118567166.

[242] S. Baer, M. Heining, P. Schwerna, R. Buchholz, H. Hübner, Optimization of spectral light quality for growth and product formation in different microalgae using a continuous photobioreactor, Algal Res. 14 (2016) 109–115. https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.01.011.

[243] G.K. Şimşek, A.K. Cetin, Effect of Different Wavelengths of Light on Growth, Pigment Content and Protein Amount of Chlorella vulgaris, Fresenius Environ. Bull. 26 (2017) 7974–7980.

[244] D. Fozer, B. Kiss, L. Lorincz, E. Szekely, P. Mizsey, A. Nemeth, Improvement of microalgae biomass productivity and subsequent biogas yield of hydrothermal gasification via optimization of illumination, Renew. Energy. 138 (2019) 1262–1272. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.122.

[245] C. Gatzert, A.W. Blakers, P.N.K. Deenapanray, D. Macdonald, F.D. Auret, Investigation of reactive ion etching of dielectrics and Si in CHF_3/O_2 or CHF_3/Ar for photovoltaic applications, J. Vac. Sci. Technol. A. 24 (2006) 1857–1865. https://doi.org/10.1116/1.2333571.

[246] C. Steinbrüchel, H.W. Lehmann, K. Frick, Mechanism of Dry Etching of Silicon Dioxide : A Case of Direct Reactive Ion Etching, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 180–186. https://doi.org/10.1149/1.2113757.

[247] L. Hu, L. Zhao, Z. Tan, The Application of Reactive Ion Etching (RIE) in Texturing of Multicrystalline Silicon Wafers for Solar Cells, ECS Trans. 27 (2010) 1093–1098. https://doi.org/10.1149/1.3360755.

[248] S.H. Wang, Y.J. Hsiao, T.H. Fang, L.W. Ji, M.H. Lin, S.H. Kang, Y.C. Lee, A textured SiO_2 antireflection layer for efficient organic solar cells, Surf. Topogr. Metrol. Prop. 2 (2014) 035005. https://doi.org/10.1088/2051-672X/2/3/035005.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[249] S.H. Zaidi, D.S. Ruby, J.M. Gee, Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells, IEEE Trans. Electron Devices. 48 (2001) 1200–1206. https://doi.org/10.1109/16.925248.

[250] C. Barugkin, T. Allen, T.K. Chong, T.P. White, K.J. Weber, K.R. Catchpole, Light trapping efficiency comparison of Si solar cell textures using spectral photoluminescence, Opt. Express. 23 (2015) A391–A400. https://doi.org/10.1364/OE.23.00A391.

[251] S.Q. Hussain, N. Balaji, S. Kim, J. Raja, S. Ahn, H. Park, A.H.T. Le, J. Kang, J. Yi, A. Razaq, Plasma Textured Glass Surface Morphologies for Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells-A review, Trans. Electr. Electron. Mater. 17 (2016) 98–103. https://doi.org/10.4313/TEEM.2016.17.2.98.

[252] I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dörfel, E. Schierhorn, F. Fenske, W. Fuhs, Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels, Thin Solid Films. 330 (1998) 108–113. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00608-7.

[253] M. Python, O. Madani, D. Dominé, F. Meillaud, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, Influence of the substrate geometrical parameters on microcrystalline silicon growth for thin-film solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 1714–1720. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.05.025.

[254] W. Yu, L. Meng, J. Yuan, H. Lu, S. Wu, G. Fu, Influence of substrate temperature on growth of a-Si:H films by reactive facing target sputtering deposition, Sci. China Phys. Mech. Astron. 53 (2010) 807–811. https://doi.org/10.1007/s11433-010-0193-z.

[255] N.A. Wadibhasme, R.O. Dusane, Low temperature deposition of device-quality silicon thin films for flexible PV application, in: 2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC, 2014: pp. 3060–3064. https://doi.org/10.1109/PVSC.2014.6925581.

[256] E.C. Freeman, W. Paul, Infrared vibrational spectra of rf-sputtered hydrogenated amorphous silicon, Phys. Rev. B. 18 (1978) 4288–4300. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.4288.

[257] S. Banerjee, K.L. Narasimhan, A. Sardesai, Role of hydrogen- and oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon, Phys. Rev. B. 49 (1994) 2915–2918. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.2915.

[258] M. Jeon, K. Kawachi, P. Supajariyawichai, M. Dhamrin, K. Kamisako, Characterization of the Intrinsic Amorphous Silicon (a-Si:H) Layer Prepared by Remote-PECVD for Heterojunction Solar Cells: Effect of the Annealing Treatment on Multi-crystalline Si Wafer, E-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 6 (2008) 124–129. https://doi.org/10.1380/ejssnt.2008.124.

[259] A.M. Ali, Origin of photoluminescence in nanocrystalline Si:H films, J. Lumin. 126 (2007) 614–622. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.016.

[260] U. Kroll, J. Meier, P. Torres, J. Pohl, A. Shah, From amorphous to microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution using the VHF (70 MHz) GD technique, J. Non-Cryst. Solids. 227-230 Part 1 (1998) 68–72. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00329-9.

[261] E.V. Johnson, S. Hoogland, E. Klem, N. Kherani, S. Zukotynski, Physical, electrical, and optical properties of SF-PECVD-grown hydrogenated microcrystalline silicon with growth surface electrical bias, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 17 (2006) 789–799. https://doi.org/10.1007/s10854-006-0025-0.

[262] G.G. Qin, G.L. Kong, Silicon-hydrogen bonds and microvoids in hydrogenated amorphous silicon and Staebler-Wronski effect, Solid State Commun. 71 (1989) 41–43. https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90168-3.

[263] H. Sonobe, A. Sato, S. Shimizu, T. Matsui, M. Kondo, A. Matsuda, Highly stabilized hydrogenated amorphous silicon solar cells fabricated by triode-plasma CVD, Thin Solid Films. 502 (2006) 306–310. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.300.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[264] V.A. Volodin, D.I. Koshelev, Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy, J. Raman Spectrosc. 44 (2013) 1760–1764. https://doi.org/10.1002/jrs.4408.

[265] M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering, Phys. Rev. B. 16 (1977) 3556–3571. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3556.

[266] S.T. Kshirsagar, R.O. Dusane, V.G. Bhide, Dopant-atom-induced disorder in hydrogenated amorphous silicon: Raman studies, Phys. Rev. B. 40 (1989) 8026–8029. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.8026.

[267] D. Han, J.D. Lorentzen, J. Weinberg-Wolf, L.E. McNeil, Q. Wang, Raman study of thin films of amorphous-to-microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition, J. Appl. Phys. 94 (2003) 2930–2936. https://doi.org/10.1063/1.1598298.

[268] D. Beeman, R. Tsu, M.F. Thorpe, Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon, Phys. Rev. B. 32 (1985) 874–878. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.874.

[269] R. Reitano, M.G. Grimaldi, P. Baeri, E. Bellandi, S. Borghesi, G. Baratta, Transition from relaxed to derelaxed amorphous silicon: Optical characterization, J. Appl. Phys. 74 (1993) 2850–2855. https://doi.org/10.1063/1.354637.

[270] W. Beyer, Microstructure characterization of plasma-grown a-Si:H and related materials by effusion of implanted helium, J. Non-Cryst. Solids. 338–340 (2004) 232–235. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.02.060.

[271] W. Beyer, Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 78 (2003) 235–267. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00438-5.

[272] M. Park, C.W. Teng, V. Sakhrani, M.B. McLaurin, R.M. Kolbas, R.C. Sanwald, R.J. Nemanich, J.J. Hren, J.J. Cuomo, Optical characterization of wide band gap amorphous semiconductors *(a-Si:C:H)*: Effect of hydrogen dilution, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1130–1137. https://doi.org/10.1063/1.1332421.

[273] C. Koch, M. Ito, M. Schubert, Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 68 (2001) 227–236. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00249-X.

[274] J.K. Rath, R.E.I. Schropp, P. Roca i Cabarocas, F.D. Tichelaar, Thin film silicon devices deposited at 100°C: A study on the structural order of the photoactive layer, J. Non-Cryst. Solids. 354 (2008) 2652–2656. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.066.

[275] P. Alpuim, V. Chu, J.P. Conde, Amorphous and microcrystalline silicon films grown at low temperatures by radio-frequency and hot-wire chemical vapor deposition, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3812–3821. https://doi.org/10.1063/1.371292.

[276] W.A. Nevin, H. Yamagishi, M. Yamaguchi, Y. Tawada, Correlation of light-induced changes with hydrogen content in hydrogenated amorphous silicon films, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2669–2671. https://doi.org/10.1063/1.104802.

[277] B. Yan, J. Yang, S. Guha, Effect of hydrogen dilution on the open-circuit voltage of hydrogenated amorphous silicon solar cells, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 782–784. https://doi.org/10.1063/1.1595153.

[278] D. Girginoudi, C. Tsiarapas, N. Georgoulas, Properties of a-Si:H films deposited by RF magnetron sputtering at 95°C, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3898–3903. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.115.

[279] U. Kroll, C. Bucher, S. Benagli, I. Schönbächler, J. Meier, A. Shah, J. Ballutaud, A. Howling, Ch. Hollenstein, A. Büchel, M. Poppeller, High-efficiency p-i-n a-Si:H solar cells with low boron cross-contamination prepared in a large-area single-chamber PECVD reactor, Thin Solid Films. 451–452 (2004) 525–530. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.036.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[280] J. Bauer, H. Calwer, P. Marklstorfer, P. Milla, F.W. Schulze, K.-D. Ufert, Manufacturing of large area single junction a-Si:H solar modules with 10.7% efficiency, J. Non-Cryst. Solids. 164-166 Part2 (1993) 685–688. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91090-P.

[281] S. Shimizu, A. Matsuda, M. Kondo, Stability of thin film solar cells having less-hydrogenated amorphous silicon *i*-layers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 92 (2008) 1241–1244. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.04.017.

[282] C. Niikura, A. Matsuda, Growth of stable amorphous silicon films by gas-flow-controlled RF plasma-enhanced chemical vapor deposition, Phys. Status Solidi A. 207 (2010) 521–524. https://doi.org/10.1002/pssa.200982844.

[283] T. Nishimoto, M. Takai, H. Miyahara, M. Kondo, A. Matsuda, Amorphous silicon solar cells deposited at high growth rate, J. Non-Cryst. Solids. 299-302 Part 2 (2002) 1116–1122. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)00942-0.

[284] N. Wang, V.L. Dalal, Improving stability of amorphous silicon using chemical annealing with helium, J. Non-Cryst. Solids. 352 (2006) 1937–1940. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.033.

[285] M. Jeon, S. Yoshiba, K. Kamisako, Hydrogenated amorphous silicon film as intrinsic passivation layer deposited at various temperatures using RF remote-PECVD technique, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) S237–S240. https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.11.059.

[286] N.M. Liao, W. Li, Y.D. Jiang, Y.J. Kuang, K.C. Qi, Z.M. Wu, S.B. Li, Raman study of a-Si:H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge, Appl. Phys. A. 91 (2008) 349–352. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4413-6.

[287] S.-F. Leung, K.-H. Tsui, Q. Lin, H. Huang, L. Lu, J.-M. Shieh, C.-H. Shen, C.-H. Hsu, Q. Zhang, D. Li, Z. Fan, Large scale, flexible and three-dimensional quasi-ordered aluminum nanospikes for thin film photovoltaics with omnidirectional light trapping and optimized electrical design, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 3611–3616. https://doi.org/10.1039/C4EE01850H.

[288] M.M. de Jong, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, Very Thin Micromorph Tandem Solar Cells Deposited at Low Substrate Temperature, MRS Online Proc. Libr. Arch. 1426 (2012) 45–49. https://doi.org/10.1557/opl.2012.860.

[289] J. Ni, J. Zhang, Y. Cao, X. Wang, X. Chen, X. Geng, Y. Zhao, Low temperature deposition of high open-circuit voltage (>1.0V) p–i–n type amorphous silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95 (2011) 1922–1926. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.021.

[290] Catalogue Goodfellow, Liste des Matériaux, (n.d.). http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat11.php?ewd_token=Qj9TRYVlmJQXAydmLsETk1ZToGjrjW&n=4kAIFHVdE09HKr0LKx7hXpUBAsVj0Z (accessed April 24, 2020).

[291] U.N. Roy, G.S. Camarda, Y. Cui, R. Gul, A. Hossain, G. Yang, R.M. Mundle, A.K. Pradhan, R.B. James, Assessment of a new ZnO:Al contact to CdZnTe for X- and gamma-ray detector applications, AIP Adv. 7 (2017) 095216. https://doi.org/10.1063/1.5001701.

[292] A.S. Korhonen, P.L. Jones, F.H. Cocks, On the thermoelastic properties of hydrogenated amorphous silicon, Mater. Sci. Eng. 49 (1981) 127–132. https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90147-6.

[293] F. Jansen, M.A. Machonkin, Summary Abstract: Thermomechanical properties of glow discharge deposited silicon and silicon oxide films, J. Vac. Sci. Technol. A. 6 (1988) 1696–1698. https://doi.org/10.1116/1.575314.

[294] G. Stoney, The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, R. Soc. Lond. 82 (1909) 172–175.

[295] F.-J. Haug, T. Söderström, M. Python, V. Terrazzoni-Daudrix, X. Niquille, C. Ballif, Development of micromorph tandem solar cells on flexible low-cost plastic substrates, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 884–887. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.018.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[296] Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, L. Houben, X. Geng, F. Finger, Improvement of open circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells using hot wire buffer layers, J. Non-Cryst. Solids. 352 (2006) 1859–1862. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.116.

[297] F. Smole, M. Topič, J. Furlan, Advances in amorphous silicon solar cells, in: MELECON 98 9th Mediterr. Electrotech. Conf. Proc. Cat No98CH36056, Tel-Aviv, Israel, 1998: pp. 335–339 vol.1. https://doi.org/10.1109/MELCON.1998.692415.

[298] K. Tao, D. Zhang, Y. Sun, L. Wang, J. Zhao, Y. Xue, Y. Jiang, H. Cai, Y. Sui, J. Wang, Boron doped hydrogenated nanocrystalline silicon thin films prepared by layer-by-layer technique and its application in n-i-p flexible amorphous silicon thin film solar cells, in: 2009 4th IEEE Int. Conf. NanoMicro Eng. Mol. Syst., Shenzhen, China, 2009: pp. 327–330. https://doi.org/10.1109/NEMS.2009.5068588.

[299] A. Belfar, M. Belmekki, F. Hammour, H. Ait-Kaci, The Simultaneous Impacts of the p nc-SiOx:H Window Layer Band Gap and the Back Reflection on the Performances of a-Si:H Based Solar Cells, J. Nano- Electron. Phys. 11 (2019) 02025-1-02025–5. https://doi.org/10.21272/jnep.11(2).02025.

[300] K. Rajeev Kumar, M. Zeman, Simulation studies on the effect of a buffer layer on the external parameters of hydrogenated amorphous silicon p-i-n solar cells, Bull. Mater. Sci. 31 (2008) 737–739. https://doi.org/10.1007/s12034-008-0116-z.

[301] M. Toivola, J. Halme, K. Miettunen, K. Aitola, P.D. Lund, Nanostructured dye solar cells on flexible substrates—Review, Int. J. Energy Res. 33 (2009) 1145–1160. https://doi.org/10.1002/er.1605.

[302] F. Di Giacomo, V. Zardetto, A. D'Epifanio, S. Pescetelli, F. Matteocci, S. Razza, A. Di Carlo, S. Licoccia, W.M.M. Kessels, M. Creatore, T.M. Brown, Flexible Perovskite Photovoltaic Modules and Solar Cells Based on Atomic Layer Deposited Compact Layers and UV-Irradiated TiO_2 Scaffolds on Plastic Substrates, Adv. Energy Mater. 5 (2015) 1401808. https://doi.org/10.1002/aenm.201401808.

[303] H. Xie, X. Yin, Y. Guo, J. Liu, W. Que, G. Wang, Recent Progress of Flexible Perovskite Solar Cells, Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett. 13 (2019) 1800566 1–23. https://doi.org/10.1002/pssr.201800566.

[304] C. Guillén, J. Herrero, TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics, Thin Solid Films. 520 (2011) 1–17. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091.

[305] A. Al Tarabsheh, Amorphous Silicon Based Solar Cells, PhD Thesis, Université de Stuttgart, 2007.

[306] S. Lo, D. Wuu, C. Chang, C. Wang, S. Lien, R. Horng, Fabrication of Flexible Amorphous-Si Thin-Film Solar Cells on a Parylene Template Using a Direct Separation Process, IEEE Trans. Electron Devices. 58 (2011) 1433–1439. https://doi.org/10.1109/TED.2011.2116793.

[307] M.-C. Lin, C.-H. Tseng, L.-S. Chang, D.-S. Wuu, Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 515 (2007) 4596–4602. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.039.

[308] T.N. Chen, D.S. Wuu, C.C. Wu, C.C. Chiang, H.B. Lin, Y.P. Chen, R.H. Horng, Effects of plasma pretreatment on silicon nitride barrier films on polycarbonate substrates, Thin Solid Films. 514 (2006) 188–192. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.039.

[309] V.E. Ferry, M.A. Verschuuren, H.B.T. Li, R.E.I. Schropp, H.A. Atwater, A. Polman, Improved red-response in thin film a-Si:H solar cells with soft-imprinted plasmonic back reflectors, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 183503. https://doi.org/10.1063/1.3256187.

[310] C. Yang, C. Hsueh, D. Yeh, C. Ho, C. Leu, Y. Yeh, S. Lee, Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cells on Textured Flexible Substrate Copied From a Textured Glass Substrate Template, IEEE Electron Device Lett. 32 (2011) 1254–1256. https://doi.org/10.1109/LED.2011.2159259.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[311] J.K. Rath, M. de Jong, R.E.I. Schropp, Low temperature (<100 °C) fabrication of thin film silicon solar cells by HWCVD, Thin Solid Films. 516 (2008) 751–754. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.059.

[312] H. Seitz, S. Bauer, R.O. Dusane, B. Schröder, Influence of atomic hydrogen on the growth kinetics of a-Si:H films and on the properties of silicon substrates, Thin Solid Films. 395 (2001) 116–120. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01226-3.

[313] Y. Chisti, Biodiesel from microalgae beats bioethanol, Trends Biotechnol. 26 (2008) 126–131. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.12.002.

[314] O. Jorquera, A. Kiperstok, E.A. Sales, M. Embiruçu, M.L. Ghirardi, Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors, Bioresour. Technol. 101 (2010) 1406–1413. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.038.

[315] A.P. Carvalho, L.A. Meireles, F.X. Malcata, Microalgal Reactors: A Review of Enclosed System Designs and Performances, Biotechnol. Prog. 22 (2006) 1490–1506. https://doi.org/10.1021/bp060065r.

[316] C.J. Hulatt, D.N. Thomas, Energy efficiency of an outdoor microalgal photobioreactor sited at mid-temperate latitude, Bioresour. Technol. 102 (2011) 6687–6695. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.098.

[317] F.G. Acién, J.M. Fernández, J.J. Magán, E. Molina, Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it, Biotechnol. Adv. 30 (2012) 1344–1353. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.005.

[318] E. Sierra, F.G. Acién, J.M. Fernández, J.L. García, C. González, E. Molina, Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae, Chem. Eng. J. 138 (2008) 136–147. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.004.

[319] Aurélie Lucchetti, Modélisation et conception d'un système de culture de microalgues, PhD Thesis, École nationale supérieure des mines de Paris, 2014. https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01141894.

[320] J. Pruvost, B. Le Gouic, O. Lepine, J. Legrand, F. Le Borgne, Microalgae culture in building-integrated photobioreactors: Biomass production modelling and energetic analysis, Chem. Eng. J. 284 (2016) 850–861. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.118.

[321] IBA Hamburg GmbH, Christian Roedel, Jens-Phillip Petersen, Smart Material House BIQ - White paper, (2013).

[322] XTU Architects, Dossier de Presse SymBIO$_2$, 2016. http://bit.ly/symbio2-presskit.

[323] M. Kerner, T. Gebken, I. Sundarrao, S. Hindersin, D. Sauss, Development of a control system to cover the demand for heat in a building with algae production in a bioenergy façade, Energy Build. 184 (2019) 65–71. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.11.030.

[324] G.M. Elrayies, Microalgae: Prospects for greener future buildings, Renew. Sustain. Energy Rev. 81 Part 1 (2018) 1175–1191. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.032.

[325] E.S. Umdu, İ. Kahraman, N. Yildirim, L. Bilir, Optimization of microalgae panel bioreactor thermal transmission property for building façade applications, Energy Build. 175 (2018) 113–120. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.07.027.

[326] S.Ş. Öncel, A. Köse, D.Ş. Öncel, 11 - Façade integrated photobioreactors for building energy efficiency, in: F. Pacheco-Torgal, E. Rasmussen, C.-G. Granqvist, V. Ivanov, A. Kaklauskas, S. Makonin (Eds.), Start- Creat., Woodhead Publishing, 2016: pp. 237–299. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100546-0.00011-X.

[327] M. Talaei, M. Mahdavinejad, R. Azari, Thermal and energy performance of algae bioreactive façades: A review, J. Build. Eng. 28 (2020) 101011. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101011.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

[328] S.L. Pagliolico, V.R.M. Lo Verso, M. Zublena, L. Giovannini, Preliminary results on a novel photo-bio-screen as a shading system in a kindergarten: Visible transmittance, visual comfort and energy demand for lighting, Sol. Energy. 185 (2019) 41–58. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.095.

[329] A. Elnokaly, I. Keeling, An Empirical Study Investigating the Impact of Micro-algal Technologies and their Application within Intelligent Building Fabrics, Procedia - Soc. Behav. Sci. 216 (2016) 712–723. https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.12.067.

[330] E. Negev, A. Yezioro, M. Polikovsky, A. Kribus, J. Cory, L. Shashua-Bar, A. Golberg, Algae Window for reducing energy consumption of building structures in the Mediterranean city of Tel-Aviv, Israel, Energy Build. 204 (2019) 109460. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109460.

[331] S.S. Oncel, D. Şenyay Öncel, Bioactive Façade System Symbiosis as a Key for Eco-Beneficial Building Element, in: I. Dincer, C.O. Colpan, M.A. Ezan (Eds.), Environ.-Benign Energy Solut., Springer International Publishing, 2020: pp. 97–122. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-030-20637-6_5.

[332] Jan Wurm, Worldwide first façade system to cultivate micro-algae to generate heat and biomass as renewable energy sources., ARUP. (2013). https://www.arup.com/projects/solar-leaf.

[333] A.C. Ley, D.C. Mauzerall, Absolute absorption cross-sections for Photosystem II and the minimum quantum requirement for photosynthesis in *Chlorella vulgaris*, Biochim. Biophys. Acta BBA - Bioenerg. 680 (1982) 95–106. https://doi.org/10.1016/0005-2728(82)90320-6.

[334] European Commission, JRC Photovoltaic Geographical Information System (PVGIS), (2020). https://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/fr/tools.html.

[335] D. Das, S.M. Iftiquar, D. Das, A.K. Barua, Improvement in the optoelectronic properties of a-SiO:H films, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1051–1054. https://doi.org/10.1023/A:1004500229385.

[336] D.Y. Kim, E. Guijt, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman, Hydrogenated amorphous silicon oxide (a-SiO_x:H) single junction solar cell with 8.8% initial efficiency by reducing parasitic absorptions, J. Appl. Phys. 121 (2017) 133103. https://doi.org/10.1063/1.4979690.

[337] H. Kurata, M. Hirose, Y. Osaka, Wide Optical-Gap, Photoconductive a-Si_xN_{1-x}:H, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L811. https://doi.org/10.1143/JJAP.20.L811.

[338] D.J. Wolford, B.A. Scott, J.A. Reimer, J.A. Bradley, Efficient visible luminescence from hydrogenated amorphous silicon, Phys. BC. 117–118 (1983) 920–922. https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90694-0.

[339] LOT-Oriel Group Europe, SPEQUEST: Quantum Efficiency and Spectral Response, (n.d.). http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/LQ_Spequest_eu_1_.pdf.

[340] F. Shimura, Semiconductor Silicon Crystal Technology, Elsevier, 1989. https://www.sciencedirect.com/book/9780126400458/semiconductor-silicon-crystal-technology.

[341] T.F. Young, C.P. Chen, J.F. Liou, Y.L. Yang, T.C. Chang, Study on the Si–Si Vibrational States of the Near Surface Region of Porous Silicon, J. Porous Mater. 7 (2000) 339–343. https://doi.org/10.1023/A:1009622601723.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexes

Annexe A. La spectrométrie UV/VIS/NIR et infra-rouge à transformée de Fourier 157
Annexe B. La spectroscopie Raman..... 159
Annexe C. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)..... 160
Annexe D. Rendement quantique externe (EQE – External Quantum Efficiency)..... 161
Annexe E. Mesure de conductivité 162
Annexe F. Mesure de résistance carré 164
Annexe G. Méthode du rayon de courbure 165
Annexe H. Fréquences d'absorption vibrationnelles observées lors de la mesure FTIR sur des films a-Si:H..... 166

Annexe A. La spectrométrie UV/VIS/NIR et infra-rouge à transformée de Fourier

Spectrophotomètre ultraviolet, visible et proche infrarouge

La spectrophotométrie permet de caractériser optiquement les dispositifs et de déterminer leurs transparences, réflectances et absorbances. Le spectrophotomètre utilisé est de type Perkin Elmer 950 lambda à double faisceau. Le principe repose sur une séparation de la lumière en deux faisceaux. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse un « blanc » d'absorbance nulle ou connue, l'autre passe par l'échantillon (figure 0-1). Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc. Ce système comporte deux lampes couvrant un large spectre (tungstène pour $\lambda > 320$ nm et deutérium pour $\lambda < 320$), un monochromateur et deux détecteurs (PMT pour $\lambda < 860$ nm et GaAsp pour $\lambda > 860$ nm). Il est également muni d'un module sphère dans lequel le rayonnement transmi ou réfléchi dans n'importe quelle direction est recueilli par une sphère d'intégration en Spectralon (réflecteur Lorentzien). L'échantillon peut quant à lui être placé à deux endroits différents autour de cette sphère et sur le parcours optique du faisceau lumineux suivant que la mesure concerne la transmission ou la réflexion (figure 2-12).

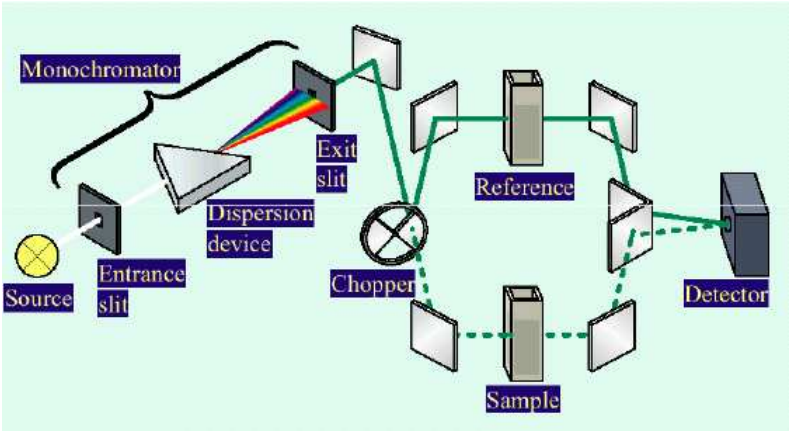


Figure 0-1. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. Issu de la documentation technique de Perkin Elmer.

R et T étant des rapports d'intensité (équation 2-4), un étalonnage est nécessaire avant chaque série de mesure et en l'absence d'échantillon. Il consiste à parcourir l'ensemble de la gamme de longueurs d'onde nécessaire à la mesure, deux fois : une première pour un point à 100%, où le faisceau monochromatique est dirigé directement dans la sphère et se réfléchit sur le Spectralon pour donner l'intensité totale, une deuxième fois pour le point à 0% où la lampe est obturée pour obtenir une mesure d'éclairement qui représente le fond lumineux. La différence de ces deux valeurs donne l'intensité de référence I_0.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une méthode non destructive basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et un matériau. Cette interaction va permettre la détection de certaines liaisons ou groupes chimiques. En effet, chacune des liaisons vibre à une fréquence propre dépendant aussi bien de la nature des liaisons atomiques que de leur environnement fonctionnel. Si l'énergie émanant de la longueur d'onde d'irradiation est proche de l'énergie de vibration d'une liaison chimique dans l'échantillon, elle est absorbée. En raison de la fluctuation continue des positions relatives des atomes dans une molécule, une même liaison/groupe atomique peut avoir différents types de vibration :

- élongation (stretching) : caractéristique d'une déformation symétrique ou asymétrique de la distance interatomique ;
- flexion (bending) : caractéristique d'une déformation angulaire entre deux liaisons d'une même molécule.

La bande d'absorption est alors à une fréquence différente en fonction du type de vibration. De plus, l'intensité de cette bande renseigne sur la concentration du groupe chimique concerné.

Le FTIR utilisé dans cette thèse est de marque Brucker (modèle Equinox 55). Il comporte un interféromètre de Michelson où le rayonnement IR émis par un laser interfère avec lui-même au moyen d'un miroir mobile. La lumière obtenue est alors dirigée vers l'échantillon et le traverse. La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu donne directement le spectre de transmission de l'échantillon. Il est à noter que la zone de mesure se trouve sous un balayage d'azote, pour supprimer les pics qui correspondent à l'humidité de l'air. Après avoir placé l'échantillon, 5 minutes d'attente sont nécessaires avant de réaliser la mesure. Une mesure de référence, sans échantillon est effectuée avant toute série de mesures.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe B. La spectroscopie Raman

L'interprétation de spectres Raman permet d'identifier un grand nombre de vibrations caractéristiques des matériaux et de les attribuer à des conformations spécifiques afin de caractériser les liaisons qui le composent. Ce sont des caractérisations non destructives, rapides et sans contact. La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière dans la matière. Lorsqu'un faisceau laser de fréquence υ_0 éclaire un matériau, les photons sont diffusés à la même fréquence υ_0, ce phénomène qui n'implique pas de perte d'énergie est appelé diffusion élastique (ou diffusion de Rayleigh). Cependant, dans 1 cas sur 10^8, les photons sont réémis à une fréquence différente υ_1. Ce phénomène de diffusion inélastique (ou de diffusion de Raman) caractérise un transfert d'une partie de l'énergie d'un photon incident à un état vibrationnel du matériau (phonon). S'il y a création d'un phonon durant le processus, c'est-à-dire qu'il y une perte d'énergie du photon incident, la diffusion est appelée Raman-Stockes. Si le phonon est au contraire annihilé, c'est-à-dire qu'il y un gain d'énergie, la diffusion est de type Raman anti-Stockes. Les spectres de Raman présentent le nombre de photons diffusés de façon inélastique en fonction du décalage en fréquence ($\upsilon_0 - \upsilon_1$) entre le phonon, annihilé ou créé, et la source d'excitation.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe C. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microstructure des couches minces et du verre est observée par microscopie électronique à balayage avec un microscope Zeiss LEO 1530, équipé d'un canon à électron à effet de champ (Field Effect Gun, FEG). Un MEB permet d'aller jusqu'à des résolutions de quelques nanomètres grâce à la très courte longueur d'onde du faisceau d'électrons utilisé. Ainsi, dans le cas d'un FEG, une pointe de tungstène facettée est chauffée à 1700K à haute tension afin d'extraire les électrons. Ce faisceau d'électrons bombarde la surface de l'échantillon, des interactions successives entre l'échantillon et les électrons entraînent l'émission de différents signaux. Si les électrons émis interagissent avec les atomes de l'échantillon de façon quasi élastique, on parle d'électrons rétrodiffusés. Ils donnent des informations sur le contraste chimique des éléments. Les électrons émis peuvent aussi avoir une interaction importante avec le matériau, ils ionisent une couche de la matière qui émet des électrons secondaires. Ces électrons secondaires ont une faible énergie puisque le faisceau primaire a perdu une partie de son énergie pour exciter les atomes. Ce sont ces électrons secondaires qui nous intéressent pour accéder à la topographie de l'échantillon. Ils sont récoltés grâce à deux détecteurs, un à la verticale dans la colonne et un sur le côté.

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons sont observés à 45°.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe D. Rendement quantique externe (EQE – External Quantum Efficiency)

L'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde. Le rendement quantique externe des cellules permet alors d'obtenir une mesure du rapport entre le nombre de charges collectées participant au courant délivré par la cellule et le nombre de photons incidents (c'est-à-dire la fraction de photons incidents convertis en électrons) en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

Les mesures d'EQE sont réalisées sur un banc Spequest (figure 0-2). L'éclairage de la cellule PV provient d'une lampe à filament en tungstène, cet éclairage est haché par un hacheur mécanique et filtré par un monochromateur. La zone d'éclairement est une zone circulaire de 2 mm de diamètre. Deux pointes mesurent le courant délivré par la cellule pour une gamme de longueurs d'onde 300-750 nm avec un pas de 10 nm. Pour augmenter le rapport signal/bruit de la mesure de courant, un amplificateur à détection synchrone est utilisé. Il est modulé à la fréquence de hachage de la lumière. L'EQE de la zone éclairée est calculé à partir du courant mesuré et du courant délivré par une diode de calibration éclairée dans les mêmes conditions et de réponse spectrale connue. Les mesures sont effectuées à 25 ˚C et à tension nulle.

L'IQE (déduit de l'EQE, équation 2-10) donne la fraction de photons absorbés, convertie en électrons.

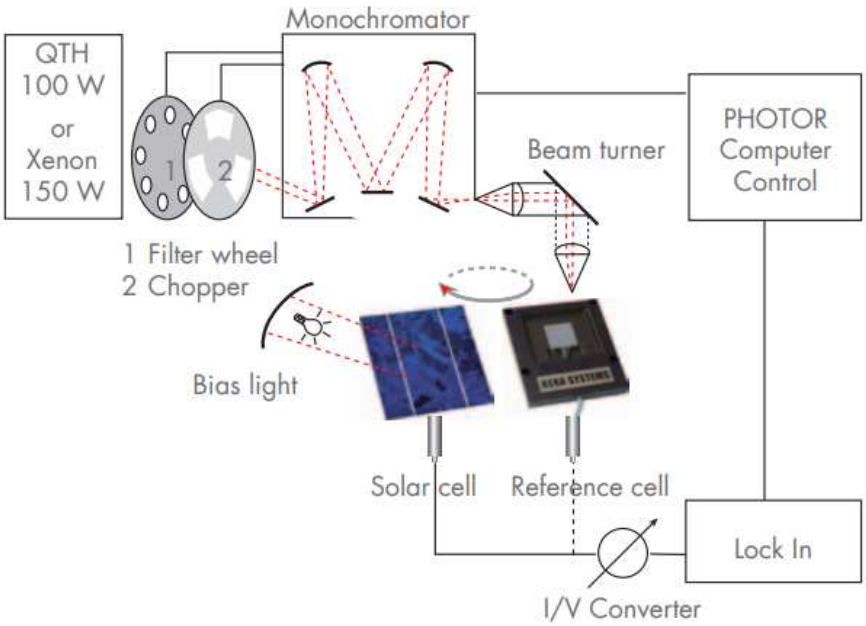


Figure 0-2. Schéma d'un système de caractérisation de réponse spectrale SPEQUEST [339].

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe E. Mesure de conductivité

La conductibilité des semi-conducteurs augmente lorsqu'ils sont soumis à un éclairement, c'est la photoconductivité. Une mesure sous obscurité et sous éclairement permet de mettre en évidence l'influence de la température de dépôt sur les propriétés photoconductrices des couches minces de silicium amorphe. De plus, effectuer ces mesures en fonction de la température permet de remonter à une énergie d'activation liée à la position du niveau de Fermi dans le gap.

Pour réaliser ces mesures, une couche mince en silicium amorphe intrinsèque est déposée sur un substrat isolant en verre. Des électrodes métalliques en aluminium (contact ohmiques) sont ensuite ajoutées à la surface par évaporation. L'échantillon est placé sous vide (10^{-5} mbar), et constamment polarisé. La température est dans un premier temps maintenue à 450K pendant 30 minutes afin de désorber les impuretés pouvant être présentes à la surface de l'échantillon. Par la suite, la température varie de 300 à 440 K puis 440 à 200 K. Un champ électrique est appliqué entre les électrodes à la surface de l'échantillon. Les porteurs sont alors accélérés dans la couche mince et circulent dans la section définie par la hauteur des électrodes et l'épaisseur de la couche (figure 0-3a).

a) b)

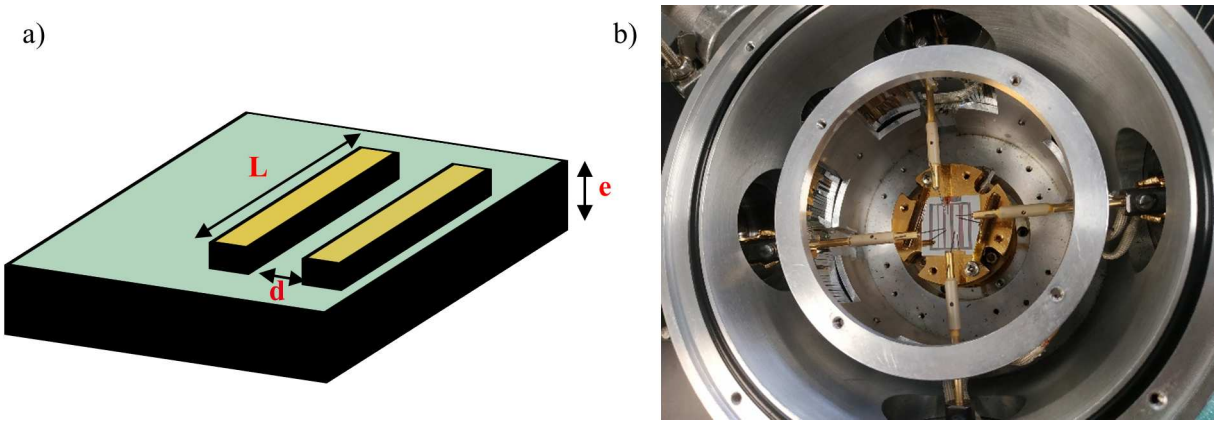


Figure 0-3. Mesure de photoconductivité : a) schéma de la couche mince et des électrodes métalliques et b) photo du montage de la mesure.

À chaque palier de 20 K, le courant est mesuré par une mesure quatre pointes (figure 0-3b), à l'obscurité puis sous éclairement (après 2 minutes d'excitation lumineuse) grâce à une multimètre Keithley 617.

La densité de courant J est reliée à la conductivité et au champ appliqué ξ par l'équation 0-1 où $qn\mu_n$ est la conductivité des électrons et $qp\mu_p$ celle des trous.

$$J = \sigma\xi = q(\mu_n n + \mu_p p)\xi \qquad \text{Équation 0-1}$$

Il est alors possible de calculer la conductivité de la couche à partir de la mesure du courant I suivant l'équation 0-2 où V est la tension de polarisation.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

$$\sigma = \frac{Id}{LeV}$$ Équation 0-2

À partir de cette équation, les conductivités à l'obscurité (σ_{dark}) et sous illumination (σ_{LED}) sont calculées à partir respectivement des courants mesurés à l'obscurité et sous éclairement. La photoconductivité est ensuite obtenue par la soustraction des deux suivant l'équation 0-3.

$$\sigma_{ph} = \sigma_{LED} - \sigma_{dark}$$ Équation 0-3

Il existe généralement deux types de mécanismes de transport dans un semi-conducteur dans lequel se trouve une densité d'états importante dans le gap. Le premier est le transport des charges dans les états étendus (électrons dans BC et trous dans BV) avec des phénomènes multiples de piégeages/dépiégeages. Le transport d'un électron dans la BC est interrompu par sa capture par un état du gap proche de la bande. Si la température le permet, le porteur de charge peut avoir assez d'énergie pour sortir de ce piège et regagner la bande de conduction. Ce phénomène peut se répéter plusieurs fois lors du déplacement. Le second mécanisme de transport concerne celui des états localisés. Le déplacement se fait dans le gap de mobilité du matériau souvent avec l'assistance de phonons. Le porteur de charge va « sauter » d'un état du gap à un autre, on parle alors de hopping. Ce deuxième mécanisme est généralement plus faible et ne se détecte qu'à de très faibles valeurs de température.

Le comportement de la conductivité d'obscurité σ_{obs} (sans hopping) suit la loi d'Arrhenius en fonction de la température T. Si les électrons sont les porteurs majoritaires, il suit l'équation 0-4 où Ea est l'énergie d'activation de la conductivité et k la constante de Boltzmann. La constante σ_0 est peu dépendante de la température.

$$\sigma_{obs}(T) = \sigma_0 e^{-\frac{Ea}{kT}}$$ Équation 0-4

L'énergie d'activation déterminée par cette méthode donne la distance entre le niveau de Fermi et la bande de mobilité à T=0K.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe F. Mesure de résistance carré

L'objectif d'une électrode transparente est d'être à la fois transparente et conductrice. La résistance par carré (R□) permet de quantifier la résistance d'une couche mince. Il s'agit de la résistance d'une portion carrée de cette couche de taille quelconque parcourue par une nappe homogène de courant entre deux arêtes opposées. La résistance carré s'écrit alors suivant l'équation 0-5 où ρ est la résistivité du matériau et d l'épaisseur de la couche mince. Ainsi R□ ne dépend pas de la taille du carré et désigne le transport transversal dans la couche.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \qquad \text{Équation 0-5}$$

Les mesures de résistance carré (R□) sont effectuées sur un équipement Veeco/Miller Design FPP5000. Il comporte quatre pointes alignées et équidistantes qui sont mises en contact avec la couche mince d'AZO (figure 0-4). Les deux pointes extérieures injectent alors un courant connu tandis que les deux pointes intérieures recueillent la valeur de la tension générée par le passage du courant. Le rapport de ces deux valeurs donne la résistance au carré qui s'exprime en Ω/□

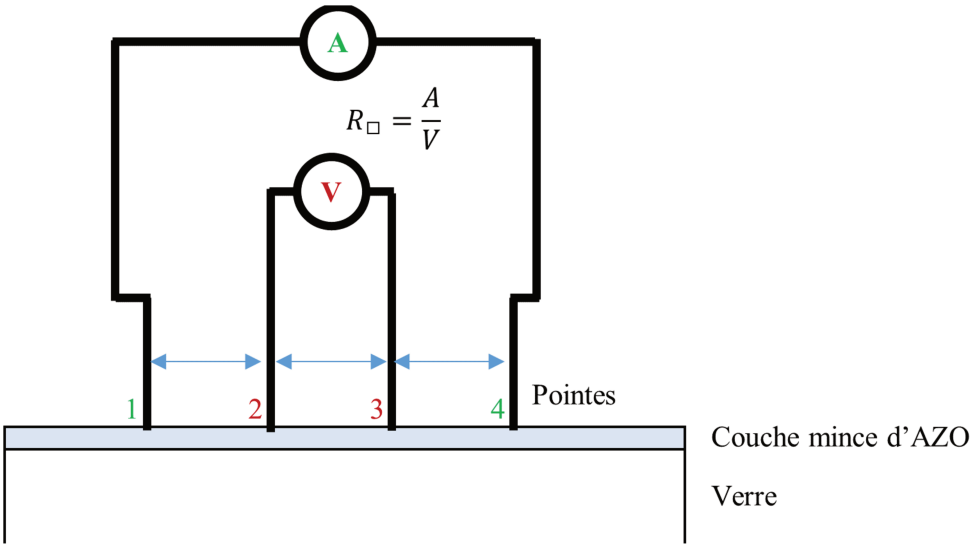


Figure 0-4. Détermination de la résistance carrée par une mesure quatre pointes.

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe G. Méthode du rayon de courbure

Après un dépôt, les couches minces possèdent des contraintes résiduelles dont l'origine peut être liée à une différence de dilatation thermique entre la couche et le substrat, à un désaccord de maille cristalline, à la microstructure des couches ou encore à des défauts cristallins. Ces contraintes dépendent des conditions de dépôt et peuvent être des contraintes de tension ou de compression.

La méthode du rayon de courbure est utilisée afin de déterminer les contraintes résiduelles des couches minces de silicium amorphe déposées à différentes températures sur un substrat en silicium cristallin. Pour appliquer la méthode du rayon de courbure, les substrats peuvent être de forme rectangulaires. La valeur moyenne des contraintes résiduelles de la couche est alors déterminée en appliquant la formule de Stoney [294] rappelée dans l'équation 0-6 où R_0 et R représentent respectivement les rayons de courbures avant et après le dépôt de la couche mince. Le substrat silicium a une épaisseur (h_{Si}) de 150 µm. L'épaisseur de la couche mince de silicium amorphe ($h_{a\text{-}Si:H}$) est mesurée par ellipsométrie. Les valeurs de 130 GPa pour le module d'Young (E_{Si}) du silicium et de 0,28 pour le coefficient de Poisson (υ_{Si}) sont les valeurs pour le silicium monocristallin orienté (100).

$$\sigma_{\text{résiduelles}} = \frac{E_{Si}}{1-\upsilon_{Si}} \times \frac{h_{Si}^2}{6 \times h_{a-Si:H}} \times \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \qquad \text{Équation 0-6}$$

Un profilomètre à stylet Dektak 8 (Veeco) est utilisé pour déterminer les valeurs des rayons de courbure. Le profilomètre mesure le profil de hauteur de l'échantillon le long d'un segment de longueur L et la flèche (f) est ainsi mesurée le long de ce segment. Le rayon de courbure (R) est ensuite calculé suivant la formule de l'équation 0-7.

$$R = \frac{1}{2f} \times \left(\frac{L^2}{4} + f^2\right) \qquad \text{Équation 0-7}$$

Licence CC BY-NC-ND 3.0

Annexe H. Fréquences d'absorption vibrationnelles observées lors de la mesure FTIR sur des films a-Si:H

Liaisons	Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Référence
Si-O-Si	Élongation (symétrique)	515	[340]
Si-Si	Élongation	611	[341]
Si-H	Déformation (balancement)	620	[341]
$Si-CH_3$ ou Si-C	-	740	[289]
SiH_n	Déformation	820	[256,265]
SiH_2	Déformation	887	[265]
Si-O-Si	Élongation (asymétrique)	1108	[341]
H_2O		1450-1650	
Si-H	Élongation	2003	[257]
$Si-H_2$	Élongation	2077	[256,257]

Agathe Brodu | Thèse de doctorat | Université de Limoges
Licence CC BY-NC-ND 3.0

Optimisation de cellules solaires en silicium amorphe hydrogéné pour intégration sur photobioréacteurs

L'une des principales limites à la culture des microalgues est leur faible efficacité de conversion de la lumière du soleil. Si la culture prend place au sein d'un photobioréacteur, une autre limitation est alors sa consommation énergétique. Certaines technologies de cellules solaires n'absorbent qu'une partie de la lumière incidente pour produire de l'électricité, leur transparence dans une certaine gamme de longueurs d'onde pourrait permettre la photosynthèse. Pour améliorer le rendement global de photoconversion et apporter un support énergétique, un système couplé photobioréacteur (PBR)/photovoltaïque (PV) peut être développé. Cette thèse propose d'appliquer une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) directement sur la surface illuminée des PBR. Pour être compatible avec la croissance des microalgues, la transparence des cellules a-Si:H est, dans un premier temps, améliorée de 3% grâce à un plan d'expériences qui permet d'optimiser les épaisseurs des couches minces. Le montage d'un test de croissance avec une algue *G. sulphuraria* permet de confirmer que la filtration de la lumière incidente par la cellule PV n'influence pas la croissance des algues. Le rendement PV de ces cellules est ensuite amélioré grâce à des traitements optiques du substrat obtenu par gravure sèche réactive. Une texturation à la fois anti-réfléchissante et légèrement diffusante est développée et permet d'augmenter le rendement jusqu'à 5,2%. Dans un second temps, la technologie est adaptée sur un substrat souple. Un travail d'optimisation du dépôt de a-Si:H a été mené pour obtenir des cellules solaires sur PEN dont le rendement PV est de 2,1%. Une dernière partie de l'étude porte sur l'analyse des résultats obtenus dans cette thèse à partir de cas concrets de PBR intégrés aux bâtiments afin de calculer les performances d'un système PV/PBR/Bâtiment. Les technologies développées dans cette thèse permettraient de répondre en intégralité à la demande énergétique des biofaçades sans dégrader le rendement global des photobioréacteurs.

Mots-clés : photobioréacteur, photovoltaïque, silicium amorphe, texturation optique RIE, PECVD

Optimisation of semi-transparent hydrogenated amorphous silicon solar cells for photobioreactor application

One of the main limitations of microalgae culture is the low efficiency of sunlight conversion. If the culture takes place in a closed medium, a photobioreactor, another limitation is the energy consumption. Semi-transparent solar cells technologies only absorb a part of the incident light to produce electricity while being transparent in a specific wavelength range. This will allow the photosynthesis needed for microalgae growth. To improve the overall photoconversion efficiency and provide energy support, a photobioreactor (PBR) and photovoltaic technology (PV) coupled system can be developed. Thin film solar cells based on hydrogenated amorphous silicon technology could be directly placed on the PBR surface. The first step to reach this objective is to enhance the solar cell transparency by 3% by means of a design of experiment which redefine the thicknesses of thin layers. A homemade growing test of *G. sulphuraria* shows that PV optical filtering does not influence the growth rate. The PV efficiency of these cells is then improved by means of optical treatments of substrates surfaces obtained by reactive ion etching. An antireflection texture with light scattering effect gives better results and the efficiency increases to 5.2 %. In a second step, the technology is adapted to a flexible substrate. The deposition step of amorphous silicon was optimized in order to obtain solar cells on PEN with a PV efficiency of 2.1%. The final part of this study focuses on the analysis of the results obtained in this thesis from concrete cases of PBR integrated into buildings in order to calculate the performance of a PV/PBR/Building system. The technologies developed in this work would make it possible to fully meet the energy demand of biofacades without damaging the growth of microalgae.

Keywords: photobioreactor, photovoltaic, amorphous silicon, optical texturing, RIE, PECVD