

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)**

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département d'Electronique

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Option : ELECTRONIQUE

Par

Mr. : BOULOUDA Abdesselam

Thème

Etude et Caractérisation des Semiconducteurs Ternaires et
Quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par Spectroscopie
Photoacoustique

Soutenue le :.../.../2007 devant la commission d'examen :

A. Khellaf	Président	Prof.	Université F.A de Sétif
A. Zegadi	Directeur de thèse	M. C.	Université F.A de Sétif
K. Djessas	Co-Directeur de thèse	M. C - H. D. R	Université de Perpignan - France
T. Mohamadi	Examineur	Prof.	Université F.A de Sétif
M. Bouchemat	Examineur	Prof.	Université de Constantine
L. Bechiri	Examineur	M. C.	Université d'Annaba

*A ma mère et à mon père,
A ma femme et à mes enfants,
A ma grande famille,
A la mémoire de mon frère.*

REMERCIEMENTS

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie et la patience nécessaires à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans leur quasi-totalité au laboratoire de Mathématiques Et Physique des Systèmes (MEPS) de l'Université de Perpignan - France. Ces travaux se sont déroulés au sein de l'équipe dirigée, dans un premier temps, par le Professeur Georges MASSE puis sous la direction du Docteur Kamal DJESSAS. Je les remercie vivement par leur accueil et pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour la réalisation de ces travaux.

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements à Monsieur Ameur ZEGADI, Maître de Conférences à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, en sa qualité de directeur de thèse, pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Kamal DJESSAS, Maître de conférences HDR, au MEPS Perpignan, co-directeur de thèse, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail et dans la rédaction de ce manuscrit. Ses qualités humaines, son esprit critique et la confiance qu'il m'a témoignée ont apporté beaucoup à l'aboutissement de ce travail. Des souvenirs de nuits blanches et de jours fériés passés ensemble dans le laboratoire restent gravés dans ma mémoire.

Je suis très honoré que Monsieur Abdelhafid KHELLAF, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie aussi Monsieur Mahamed BOUCHEMAT, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, Monsieur Tayeb MOHAMADI, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif et Monsieur Lakhdar BECHIRI, Maître de Conférences à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur Jean-Luc GAUFFIER, Directeur des études et Maître de conférences à l'INSA de Toulouse pour avoir mis à ma disposition les moyens du laboratoire et tout son temps à chaque fois que je l'ai sollicité pour le bon déroulement de mes travaux. Sans que j'oublie aussi Stéphanie et les techniciens de la salle blanche à l'AIME.

Je voudrais aussi remercier l'ingénieur du laboratoire MEPS de l'université de Perpignan Monsieur Emmanuel Hernandez pour sa disponibilité, son savoir faire et son amitié.

RESUME

Ce travail concerne l'optimisation des absorbeurs $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour des applications photovoltaïques. Dans un premier temps, il a été procédé à la simulation des hétérostructures de type CIGS/ In_2S_3 /i-ZnO/ZnO:Al afin d'estimer les paramètres électriques et optiques des différentes couches constituant la cellule. Cette approche permet à l'expérimentateur d'optimiser les conditions d'élaboration des hétérostructures envisagées. Dans un deuxième temps, et en se basant sur les résultats obtenus, des absorbeurs ont été élaborés par une technique de dépôt originale à faible coût. Elle est basée sur le principe de transport chimique en phase vapeur à courte distance dans un réacteur fermé (CSV). Des caractérisations structurales, électriques et optiques ont été réalisées. Des mesures par spectroscopie photoacoustique ont permis d'identifier plusieurs niveaux de défauts discrets présents dans le matériau. Les conditions expérimentales de dépôt ont été optimisées pour une température de substrat de 480 °C et une pression d'iode de l'ordre de 0.03 atm. Pour des applications photovoltaïques, et afin d'élaborer les autres couches, deux techniques d'élaboration ont été utilisées : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) pour la fabrication de la couche tampon In_2S_3 et In_2Se_3 , et la pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnetron sputtering) pour la fabrication de la fenêtre optique i-ZnO et l'électrode transparente ZnO:Al. Les couches obtenues ont été caractérisées et optimisées.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Propriétés fondamentales des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS).

I. Introduction	3
II. Propriétés fondamentales	3
II.1. Structure cristallographique	3
II.2. Structure de bandes d'énergie	5
II.3. Diagrammes compositionnels	9
II.3.1 Le Système ternaire Cu-In-Se	9
II.3.1 Le Système ternaire Cu-(In+Ga)-Se	10
II.4. Diagrammes de phases	11
II.4.1. Le Système ternaire Cu-In-Se	11
II.4.2. Le Système ternaire Cu-Ga-Se	12
II.5. Propriétés optiques	14
II.5.1. Absorption à basse énergie	14
II.5.2. Absorption à moyenne énergie	14
II.5.3. Absorption à haute énergie	15
II.6. Propriétés électriques	18
II.6.1. Les défauts ponctuels	19
II.6.2. Les défauts cristallins	20
II.6.3. Défauts dans le CuInSe_2	20
II.6.4. Relation compositions-propriétés	22
III. Bibliographie	24

Chapitre II : Techniques de dépôt de couches minces.

I. Introduction	27
II. Les méthodes d'élaboration de couches minces.....	27
II.1. Dépôts physiques	27
II.1.1. Evaporation	28
II.1.1.1. Evaporation thermique directe	29

II.1.1.2. Evaporation flash « éclair ».....	31
II.1.1.3. Evaporation multi-sources	32
II.1.2. Pulvérisation	33
II.1.2.1. Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	34
II.1.2.2. Pulvérisation par spray	35
II.1.3. Ablation laser	37
II.1.4. Electrodeposition	37
II.1.5. Epitaxie par jets moléculaires	37
II.2. Dépôts chimiques	38
II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	38
II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organo- métalliques (MOCVD).....	38
II.2.3. Sérigraphie (Screen-printing).....	40
II.2.4. Dépôt chimique en solution.....	40
II.2.5 Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)	40
III. Bibliographie	43

Chapitre III :Les cellules solaires en couches minces.

I. Effet photovoltaïque.....	46
II. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	48
II.1. Principe.....	48
II.2. Absorption optique.....	50
II.3. Séparation des porteurs.....	50
II.3.1. Homojonction.....	50
II.3.2. Hétérojonction.....	51
II.4. Collecte des porteurs.....	52
III. Le rendement quantique, QE.....	53
IV. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque.....	54
IV.1. Polarisation de la jonction p – n sous obscurité.....	54
IV.2. Jonction p – n polarisée sous éclairement.....	55
IV.3. Caractéristique réelle I(V).....	56

V. Filières photovoltaïques en couches minces.....	57
V.1. La filière à base de matériaux organiques.....	58
V.2. La filière E.T.A (Extremely Thin Absorber).....	59
V.3. La filière CdTe.....	60
V.4. Filière Silicium microcristallin et/ou amorphe.....	61
V.5. Filière chalcopyrite Cu-III-VI ₂	62
VI. Cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS.....	63
VI.1. Les éléments de la cellule photovoltaïque.....	63
VI.1.1. Couche absorbante.....	63
VI.1.2. Couche tampon.....	64
VI.1.3. Fenêtre optique.....	64
VI.2. Performances des hétérojonctions à base de CIGS.....	65
VII. Bibliographie.....	69

Chapitre IV : Effet photoacoustique dans les échantillons solides.

I. Historique	71
II. Introduction.....	71
III. Principe de la technique.....	72
IV. Spectromètre photacoustique.....	73
V. Théorie de Rosencwaig et Gersho (modèle – RG).....	73
V.1. Equation du flux de chaleur	73
V.2. Distribution de la température dans la cellule.....	76
V.3. Production du signal acoustique	78
VI. Autres modèles développés : rappels.....	83
VII. Résultats obtenus dans la littérature.....	83
VIII. Bibliographie.....	85

Chapitre V : Résultats de simulation, expérimentaux et discussions.

I. Simulation	87
I.1 Introduction	87
I.2 Modélisation de la cellule	87
I.3 Structure de la cellule et paramètres des matériaux.....	88

I.4 Résultats et discussions	89
I.5 Conclusion.....	92
II. Elaboration	92
II.1 Elaboration du CIGS.....	92
III.1.1 Elaboration du matériau massif.....	92
II.1.1.1 Mode opératoire.....	93
II.1.2 Elaboration de couches minces	97
II.1.2.1 Elaboration de l'absorbeur CIGS	97
II.1.2.2 Elaboration des couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3	99
II.1.2.3 Elaboration des fenêtres optiques (i-ZnO) et des électrodes transparentes (ZnO :Al) par pulvérisation cathodique radiofréquence.....	102
III. Caractérisation des échantillons obtenus.....	106
III.1 Caractérisation du CIGS.....	106
III.1.1 Matériau massif.....	106
III.1.1.1 Mesures structurales.....	106
III.1.1.2 Mesures photoacoustiques.....	107
III.1.2 Matériaux en couches minces.....	110
III.1.2.1 Mesures structurales.....	110
III.1.2.2 Mesures électriques.....	118
III.1.2.3 Mesures optiques.....	122
III.2 Caractérisation des couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3	126
III.2.1 Mesures structurales.....	126
III.2.2 Mesures électriques.....	135
III.2.3 Mesures optiques.....	135
III.3 Caractérisation des fenêtres optiques i-ZnO et des électrodes transparentes ZnO:Al	140
III.3.1 Mesures structurales.....	140
III.3.2 Mesures électriques.....	144
III.3.3 Mesures optiques.....	145
 <i>Conclusion générale.</i>	
Conclusion générale.....	148

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire photovoltaïque est aujourd'hui au carrefour de deux pôles de la société moderne, la science des matériaux et la recherche d'harmonie avec l'environnement. La compréhension des matériaux est une question de physique fondamentale, mais sert aussi à permettre la synthèse qui donne « matière » à la technologie pour qu'elle puisse progresser.

Dans le domaine des composants électroniques, la technologie la plus maîtrisée est celle du silicium. Grâce à ce privilège, ce matériau appartient actuellement à la filière photovoltaïque la mieux développée. Plus de 90 % des cellules solaires commercialisées sur le marché sont à base de plaquettes en silicium cristallin, en y incluant les hétérostructures à base de silicium amorphe sur substrat cristallin. Ce qui freine vraiment le développement à grande échelle des cellules solaires, ce n'est pas tellement le rendement, mais plutôt le prix de revient, la stabilité et le respect de l'environnement. Dans ce type de cellules, le coût est de l'ordre de 4 €/par watt dont la moitié est consommée lors de la fabrication de l'absorbeur seul qui demande une épaisseur importante à cause de son faible coefficient d'absorption.

Les récents développements de la recherche dans le domaine des énergies renouvelables (solaire photovoltaïque) ont permis l'émergence de nouveaux matériaux : les composés à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). En couches minces polycristallines, il est pratiquement incontournable en raison des rendements élevés atteints en laboratoire. Les principaux avantages de ces matériaux consistent en une très bonne stabilité et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique. Quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la partie utile du spectre solaire. Ce qui se répercute de manière significative sur le coût de fabrication. le coût du watt est de l'ordre de 0.5 €. Actuellement, les cellules de type $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$ affichent des rendements de conversion de 19,52 % en petite surface ($< 1 \text{ cm}^2$) et 12 % en grande surface (module $30 \times 30 \text{ cm}^2$), mais malheureusement avec un équipement lourd et à base de couches tampons en CdS, matériau polluant pour l'environnement.

Le but de ce travail est d'explorer cet axe de recherche. Dans un premier temps, nous rechercherons les conditions optimales pour la réalisation de cellules solaires à base de CIGS comme matériau absorbeur, ceci en utilisant un logiciel de simulation puissant et adapté

APMS-1D (Analysis of Photonic and Microelectronic Structures). Dans un deuxième temps, nous procéderons à l'élaboration de l'absorbeur en couches minces à l'aide d'une technique faible coût répondant aux exigences économiques : le transport chimique en phase vapeur à courte distance dans un espace clos (CSVT : Close-Spaced Vapor Transport) sans vide secondaire. Des caractérisations structurales, électriques et optiques seront réalisées, tout en détaillant la procédure utilisée pour la détermination des défauts dus aux transitions non radiatives dans ce type de matériau : la spectroscopie photoacoustique. Enfin, pour des applications photovoltaïques, les autres éléments en couches minces, constituant l'hétérostructure, seront fabriqués à partir de techniques appropriées et caractérisés. Pour la couche tampon, des matériaux alternatifs au CdS et non polluants comme l' In_2S_3 et l' In_2Se_3 seront utilisés. Le ZnO isolant (i-ZnO) et le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) serviront pour la réalisation de la fenêtre optique et de l'électrode transparente.

CHAPITRE I

PROPRIETES FONDAMENTALES DES COMPOSES $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS)

I. Introduction

Un travail fondamental au sujet de la croissance et de la caractérisation structurale des composés de chalcopyrite I-III-VI₂ a été édité par Hahn et al. en 1953 [1]. Le travail postérieur sur les chalcopyrites a été la plupart du temps motivé par des applications photoélectriques, des applications en optique non linéaire et en émission dans le visible [2-5]. Dans les années 70, un premier examen complet sur ces composés a été donné par Shay et Wernick [6]. Plus tard, Pamplin a édité plusieurs revues au sujet de la thermodynamique des changements de phase [7,8]. Ces travaux étaient presque entièrement consacrés aux monocristaux. Des investigations plus récentes (depuis 1980 environ) ont été concentrées sur les matériaux Cu-III-VI₂ en couches minces, notamment sur le CuInSe_2 (CIS) et principalement pour des applications photovoltaïques. Ce n'est qu'à partir de 1990 que la substitution du Ga à la place de l'In a été réalisée, pour former les composés quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) dans le but d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque déjà obtenus.

Pour cela, dans un premier temps, nous présenterons dans ce chapitre une étude bibliographique complète sur les propriétés fondamentales du matériau CIGS.

II. Propriétés fondamentales

Les qualités fondamentales des matériaux chalcopyrites I-III-VI₂ ont été largement étudiées dans la littérature et principalement celles du système ternaire Cu-In-Se qui est connu comme étant la base du système quaternaire Cu-In-Ga-Se. Par contre, il est nécessaire de faire le point sur l'état actuel des connaissances susceptibles d'être utilisées pour la conversion photovoltaïque. Cet état des connaissances portera donc principalement sur les résultats bien établis et pratiquement indiscutables du matériau CuInSe_2 et par conséquent des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Il faut savoir que le Ga et l'In sont chimiquement très similaires, car la substitution du Ga à la place de l'In ne change pas de façon dramatique les paramètres du matériau. Cependant, il y a quelques exceptions à cette règle [9].

II.1. Structure cristallographique

Les matériaux I-III-VI₂ cristallisent sous deux formes allotropiques bien connues, la chalcopyrite et la sphalérite. Cette dernière possède une structure cubique face centrée de

type zinc-blende avec une distribution aléatoire des cations [10]. Pour la chalcopyrite, structure ordonnée et tétragonale, chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium, chacun d'entre eux étant entourés de quatre atomes de sélénium. Il y a des plans d'atomes de cuivre et des plans d'atomes d'indium, alors que pour la sphalérite, il y a des plans de cations, avec des atomes de cuivre et des atomes d'indium distribués aléatoirement. Il a été montré expérimentalement que la structure chalcopyrite est plus intéressante pour la conversion photovoltaïque. Il est nécessaire de l'obtenir en couches minces. La structure cristallographique de cette famille de matériaux leur assure une grande stabilité, leur permettant même de résister aux rayonnements cosmiques très élevés de l'espace [11-13]. Les deux formes allotropiques sont représentées sur la figure 1.

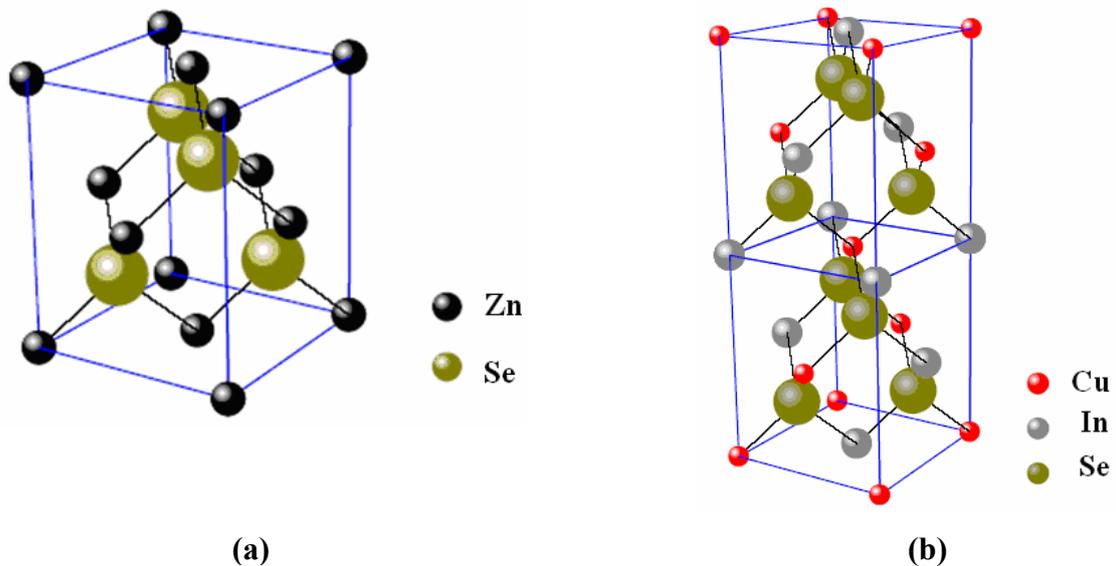


Figure 1 : Mailles primitives des structures (a) sphalérite et (b) chalcopyrite.

Plusieurs éléments peuvent être incorporés dans le système $CuInSe_2$ en tant qu'atomes substitutionnels isovalents et non-isovalents. C'est l'un des moyens de modifier les propriétés électroniques et structurales du matériau en raison des possibilités potentielles de ces éléments supplémentaires. Notamment, on peut modifier la structure électronique de bande, la concentration en porteurs, les réactions chimiques et les mécanismes de croissance. Un des éléments les plus prometteurs à incorporer avec succès au système ternaire $CuInSe_2$ est le gallium.

La figure 2 montre les variations des paramètres de maille **a** et **c** des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ diminuant quasi-linéairement avec la composition x de Ga, suite à la substitution des atomes plus petits de Ga à la place des atomes d'In [14]. Quand cette quasi-linéarité est respectée, on dit que la loi de Vegard [15] est vérifiée et par conséquent ces composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ peuvent être assimilés à des solutions solides.

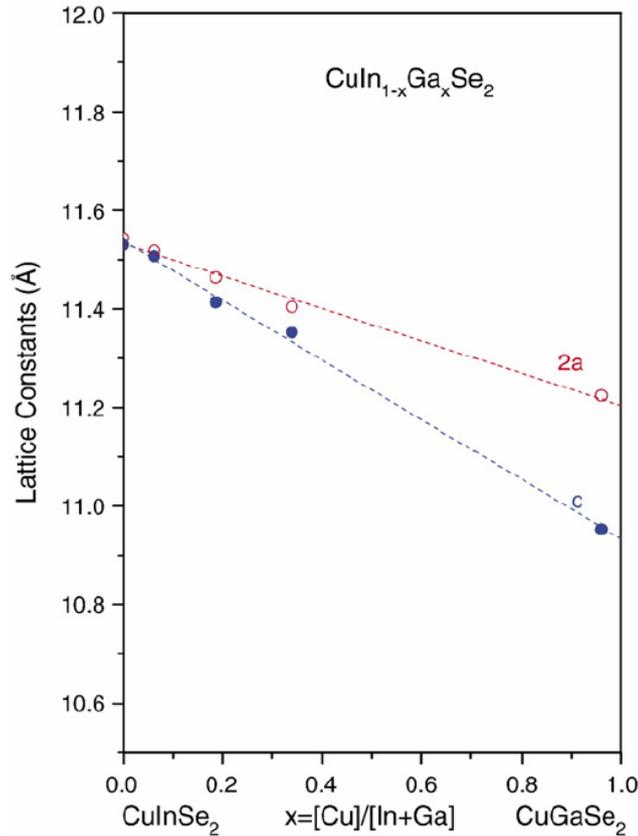


Figure 2 : Variation des paramètres de maille 2a et c du CIGS en couche mince en fonction de la composition x de Ga.

II.2. Structure de bandes d'énergie

La structure électronique de bandes d'un composé chalcopyrite doit en principe dériver de son analogue II-VI par hybridation des orbitales atomiques.

La structure de bandes d'énergie de CuInSe_2 et des composés I-III-VI₂ (formule : ABX_2), se distingue de celle de ZnSe et des analogues binaires II-VI (formule : CX), par deux points principaux [16]:

- La maille élémentaire a une structure plus complexe avec moins d'éléments de symétrie que ses homologues II-VI, avec en particulier une distorsion des tétraèdres.
- L'intervention des orbitales « d » du cuivre dans les liaisons hybrides avec des états « s » et « p » du sélénium.

Les ternaires chalcopyrites sont obtenus en remplaçant le cation C du binaire CX de la structure zinc-blende par les cations A et B. Ceci permet d'associer à chaque ternaire un binaire bien spécifique, l'analogie de $CuInSe_2$ étant $ZnSe$. La maille primitive dans le matériau chalcopyrite ($c=2a$) est deux fois plus grande que celle du matériau zinc-blende puisque alternativement le cuivre et l'indium vont occuper les sites cubiques à faces centrées de la structure zinc-blende. Par conséquent, la première zone de Brillouin de la chalcopyrite est quatre fois plus petite que la première zone de Brillouin de la zinc-blende.

Dans la structure chalcopyrite, les sites des atomes n'ont pratiquement pas changé par rapport aux sites des atomes de la structure zinc-blende. Cependant, Jaffe et Zunger [17] ont calculé la structure électronique de six composés ternaires chalcopyrites: $CuInS_2$, $CuGaS_2$, $CuAlS_2$, $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, et $CuAlSe_2$, et ont montré que la structure chalcopyrite diffère de la structure zinc-blende par trois aspects:

- Les deux types de cations permettent d'avoir deux types de liaisons chimiques entre les premiers proches voisins car l'anion adopte en général une position d'équilibre plus proche d'une paire que de l'autre, d'où deux distances interatomiques différentes ($R_{Cu-Se} \neq R_{Ga-Se}$).
- La maille primitive est distordue tétraгонаlement avec un paramètre de distorsion $\eta=c/2a \neq 1$, en général on a un phénomène de compression et $\eta < 1$.
- Le déplacement de l'anion (Se) de sa position idéale ($1/4, 1/4, 1/4$).

Ainsi, dans une structure chalcopyrite ABX_2 , les anions ne sont donc pas exactement situés sur les sites tétraédriques mais décalés d'une quantité u . le calcul de cette quantité a été effectué par Abrahams et Bernstein [18].

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2\eta^2 - 1)^2$$

Le calcul des distances interatomiques impliquant cette quantité a été appliqué par Garbato et al. [19]. Chaque cation (A et B) possède quatre anions X comme proches voisins et chaque anion a deux cations A et B proches voisins. Ainsi, l'anion X adopte habituellement une position d'équilibre plus proche d'une paire que l'autre d'où $R_{AX} \neq R_{BX}$ avec :

$$R_{AX} = a \left(u^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right)^{1/2}$$

$$R_{BX} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1+\eta^2}{16} \right]^{1/2}$$

Le modèle de structure établi à partir de cette théorie prévoit trois transitions directes de la bande de valence vers la bande de conduction, provenant de la levée de la dégénérescence dans la bande de valence, due à l'action du champ cristallin (Δ_{cf}) et à l'interaction spin-orbite (Δ_{so}) (figure 3) [20].

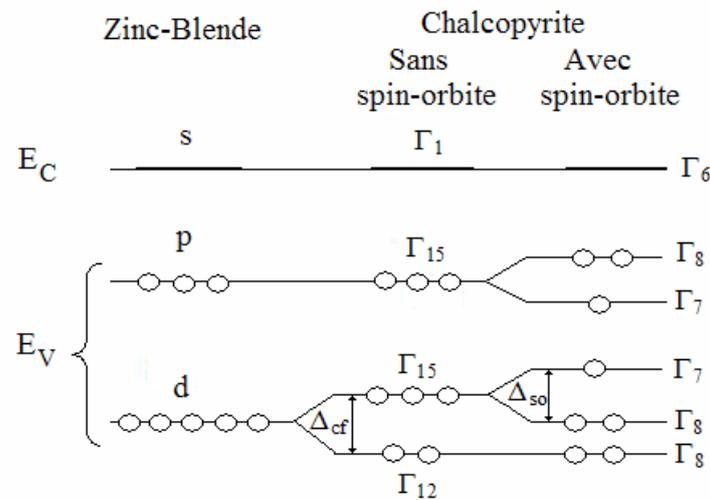


Figure 3 : Structure de bandes d'un composé ternaire I-III-VI₂ de structure chalcopyrite.

Par ailleurs, il a été montré que les bandes de valence les plus élevées d'un composé I-III-VI₂ sont en grande partie influencées par les niveaux d du métal du groupe I dans la bande de valence [20]. Par conséquent la bande de valence est divisée en trois bandes simples dues à l'interaction spin-orbite et en raison du champ cristallin dans la structure tétragonale. Les calculs théoriques menés par Jaffe et Zunger [17] révèlent que la réduction de la bande interdite dans les chalcopyrites peut être expliqué par deux effets : un effet

chimique ΔE_g^{chem} qui est dû aux orbitales hybrides p-d et un effet structural $\Delta E_g^{\text{struc}}$ qui est lié au déplacement d'anion dans la maille chalcopyrite. La première transition directe dans CuGaSe_2 (CGS) se produit à 1,68 eV [21] et dans CuInSe_2 à 1,04 eV [22] (analogue binaire ZnSe , $E_g = 2,40$ eV).

Les interactions spin-orbite expliquent le dédoublement de la bande de valence dans les deux composés. Cependant, le dédoublement additionnel prévu et dû au champ cristallin disparaît dans CuInSe_2 , ce qui mène à une bande de valence doublement dégénérée (Γ_8 sur le schéma, figure 3) qui se trouve au-dessous de la bande non-dégénérée (Γ_7). L'addition du Ga à CuInSe_2 lève la dégénérescence partielle. Selon Shay et al. [21] le champ cristallin responsable du dédoublement dans l'alliage $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ change presque linéairement avec x de zéro dans CuInSe_2 à -233 meV dans CuGaSe_2 .

Le schéma de la figure 4 montre la dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ [23]. Cette variation est presque linéaire.

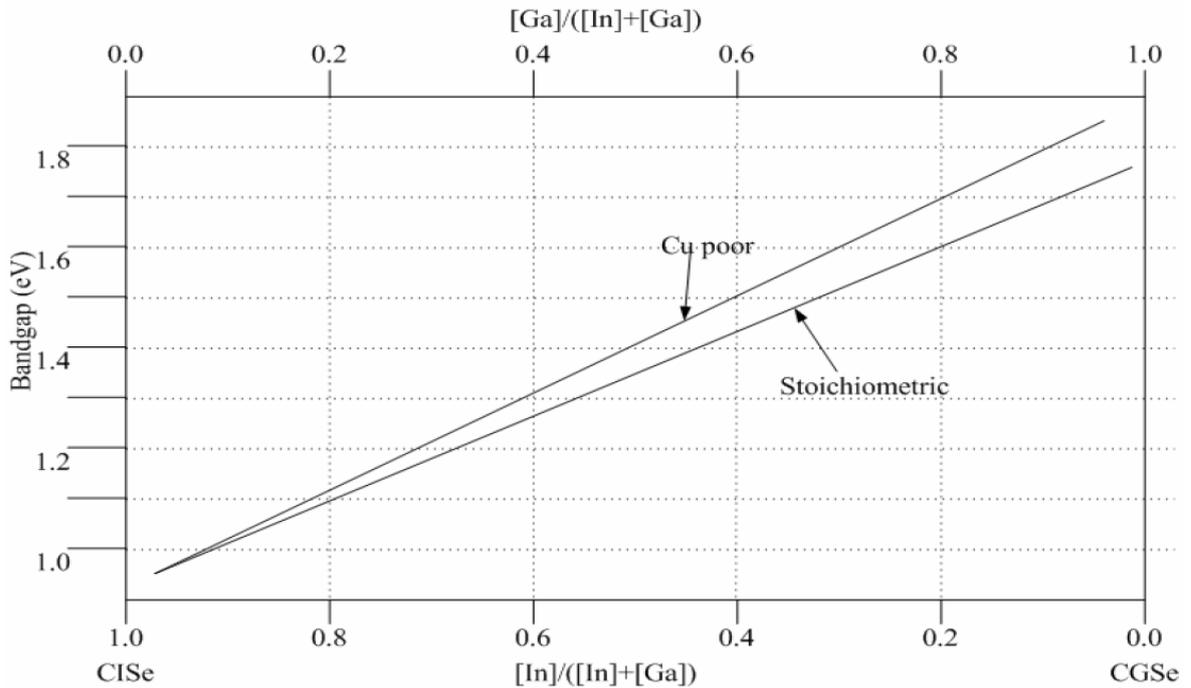


Figure 4 : Dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$.

II.3. Diagrammes compositionnels

II.3.1 Le Système ternaire Cu-In-Se

D'après les travaux effectués par plusieurs auteurs [24,25], un composé formé de N éléments possède (N-1) types d'écart à la stœchiométrie, ainsi un composé ternaire ABX_2 est considéré comme un pseudo-binaire, résultant du mélange de deux composés A_2X et B_2X_3 , le segment joignant ces deux binaires étant la ligne d'attache. Sur le diagramme compositionnel ternaire du système Cu-In-Se (figure 5), un matériau représenté par un point sur la ligne d'attache peut être considéré comme un alliage de $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$; le CuInSe_2 stœchiométrique correspond au cas où $x=0,5$.

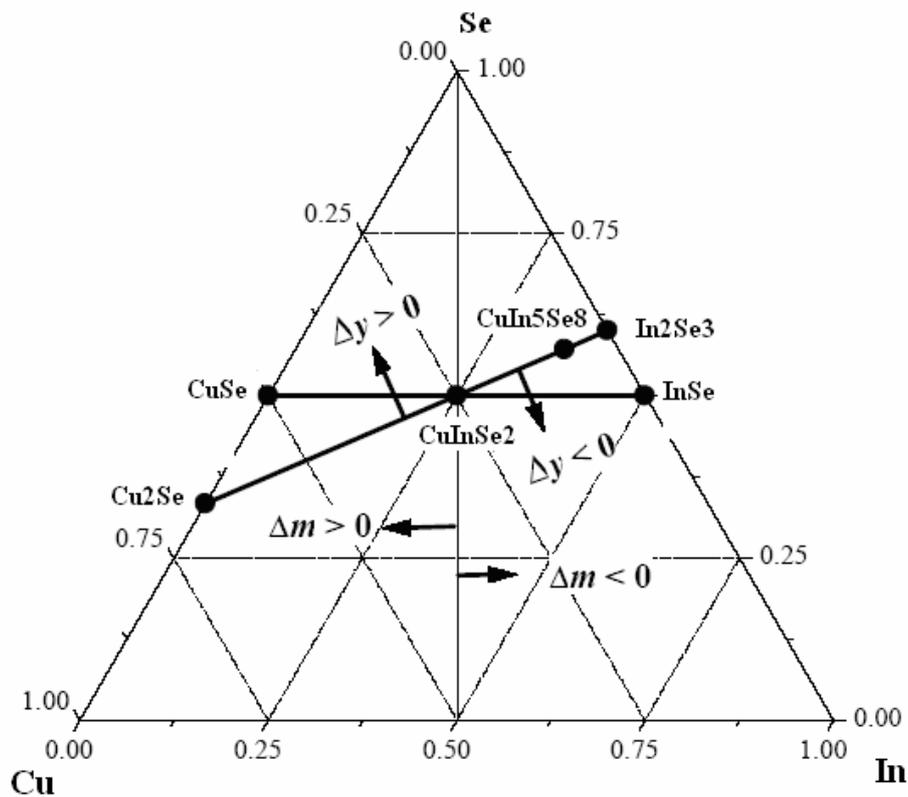


Figure 5 : Diagramme compositionnel ternaire du système Cu-In-Se.

Groenik et Janse [26] ont défini un écart à la molécularité Δm et un écart à la stœchiométrie Δy tels que:

1- L'écart à la molécularité Δm n'implique aucun écart au degré d'oxydation de référence des espèces (dans un modèle ionique, celui-ci est fixé à 1 pour Cu, à 3 pour In et à 2 pour Se) et est relié aux solutions solides de binaires.

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1 \quad (1.1)$$

2- L'écart à la stœchiométrie Δy implique un écart à la règle des quatre électrons par site et à un excès ou un déficit d'électrons pour former les liaisons tétraédriques. Cela s'exprime en considérant un excès (ou un déficit) de l'un des trois éléments par rapport à la ligne pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$.

$$\Delta y = \frac{2[Se]}{[Cu] + 3[In]} - 1 \quad (1.2)$$

Où $[Cu]$, $[In]$ et $[Se]$ sont respectivement les concentrations totales en atomes Cu, In et Se. Δm divise le triangle en deux parties, une région où la composition est riche en cuivre correspondant à $\Delta m > 0$, et une autre où $\Delta m < 0$ qui correspond à la région pauvre en cuivre. L'écart à la stœchiométrie Δy décrit l'écart compositionnel de la pseudo ligne binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ et permet de déterminer s'il y a un excès ($\Delta y > 0$) ou une différence ($\Delta y < 0$) des anions par rapport aux cations.

Comme montré par Binsma [27], le changement de Δm le long de la pseudo ligne $Cu_2Se-In_2Se_3$ ($\Delta y = 0$) joue un rôle important en fixant l'excès ou le défaut chimique des états du composé. Toutefois elle ne change pas le type de conductivité. C'est plutôt Δy qui reflète les propriétés électroniques des Cu-chalcopyrites ainsi que le type de conductivité. En d'autres termes, les propriétés électroniques des Cu-chalcopyrites telles que le type de conductivité, la concentration des porteurs et la mobilité sont principalement déterminés par les défauts intrinsèques. Le type de conductivité est associé à un écart à la règle des quatre électrons par site et à un excès ou un déficit d'électrons pour former les liaisons tétraédriques. Cela s'exprime en considérant un excès (ou un déficit) de l'un des trois éléments par rapport à la ligne pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$.

II.3.1 Le Système ternaire Cu-(In+Ga)-Se

De la même façon ces propriétés s'appliquent à un alliage quaternaire assimilé à une solution solide de type $Cu(In,Ga)Se_2$. Ainsi un composé ternaire $A(B+C)X_2$ est considéré comme un pseudo-binaire, résultant du mélange de deux composés A_2X et $(B+C)_2X_3$. D'après les travaux de Choi et al. [14], le composé $Cu(In,Ga)Se_2$ représenté par un point sur la ligne d'attache peut être considéré comme un alliage $(Cu_2Se)_x((In+Ga)_2Se_3)_{1-x}$ et il est stœchiométrique dans le cas où le rapport

$(Cu/(In+Ga))=1$. Un diagramme compositionnel ternaire du système Cu-(In+Ga)-Se a été donné à partir des compositions de couches minces $Cu(In,Ga)Se_2$ élaborées par MOCVD (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition) (figure 6) [14].

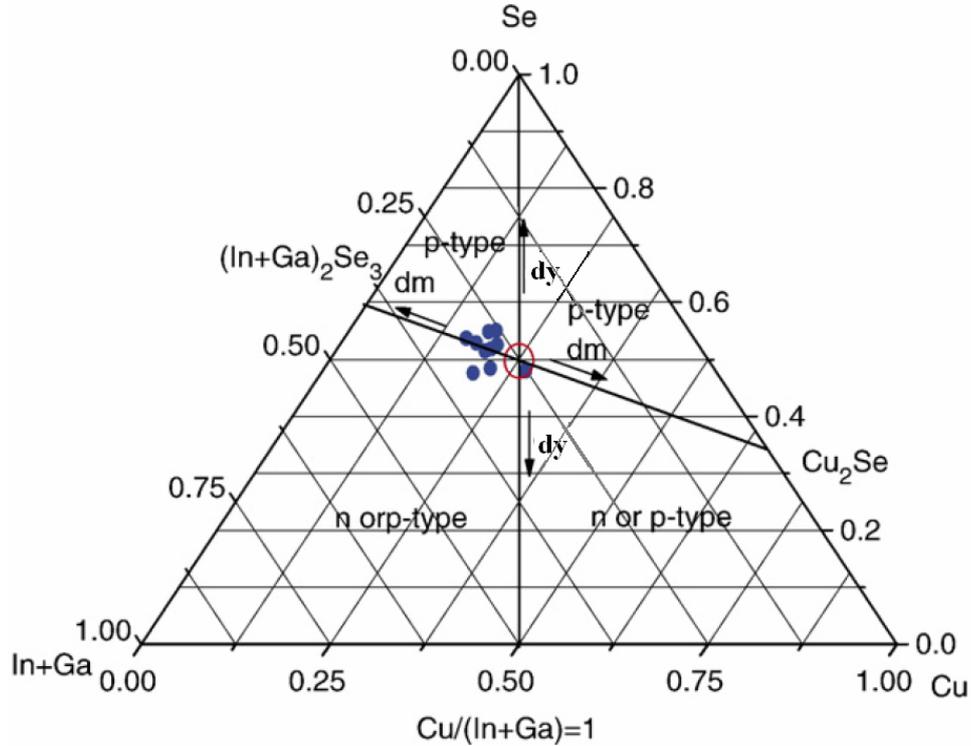


Figure 6 : Diagramme compositionnel ternaire du système Cu-(In+Ga)-Se.

II.4. Diagrammes de phases

II.4.1. Le Système ternaire Cu-In-Se

Afin de comprendre la formation du composé ternaire I-III-VI₂, sa phase d'équilibre peut être discutée en termes de température et de composition. Le diagramme qui illustre la relation température-composition le long de la ligne pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ est représenté par la figure 7 [28]. Lorsque la température induit des changements de compositions, cela mène à un désordre de l'arrangement des cations, les variations de la composition causant la formation de phases secondaires. La phase chalcopyrite du matériau $CuInSe_2$ (α - $CuInSe_2$) existe pour des concentrations atomiques de Cu comprises entre (24 et 24,5) % à la température ambiante (et aux températures situées au dessus de 780 °C). Ainsi, le composé stoechiométrique $CuInSe_2$ à l'équilibre est une mixture d'une forte déficience en Cuivre des deux phases α -CIS et Cu_2Se . Le CIS riche en Cuivre est toujours une mixture de ces deux phases. Par contre, dans le cas du CIS déficient en cuivre, d'autres phases existent et suivant l'estimation de Stanbery [28], on retrouve les phases : β -

CIS ($CuIn_2Se_3$ et $CuIn_3Se_5$), γ -CIS ($CuIn_5Se_8$) et enfin In_2Se_3 . La phase β -CIS est appelé aussi quelques fois "Ordered Vacancy Compound" (OVC) ou "Ordered Defect compound" (ODC).

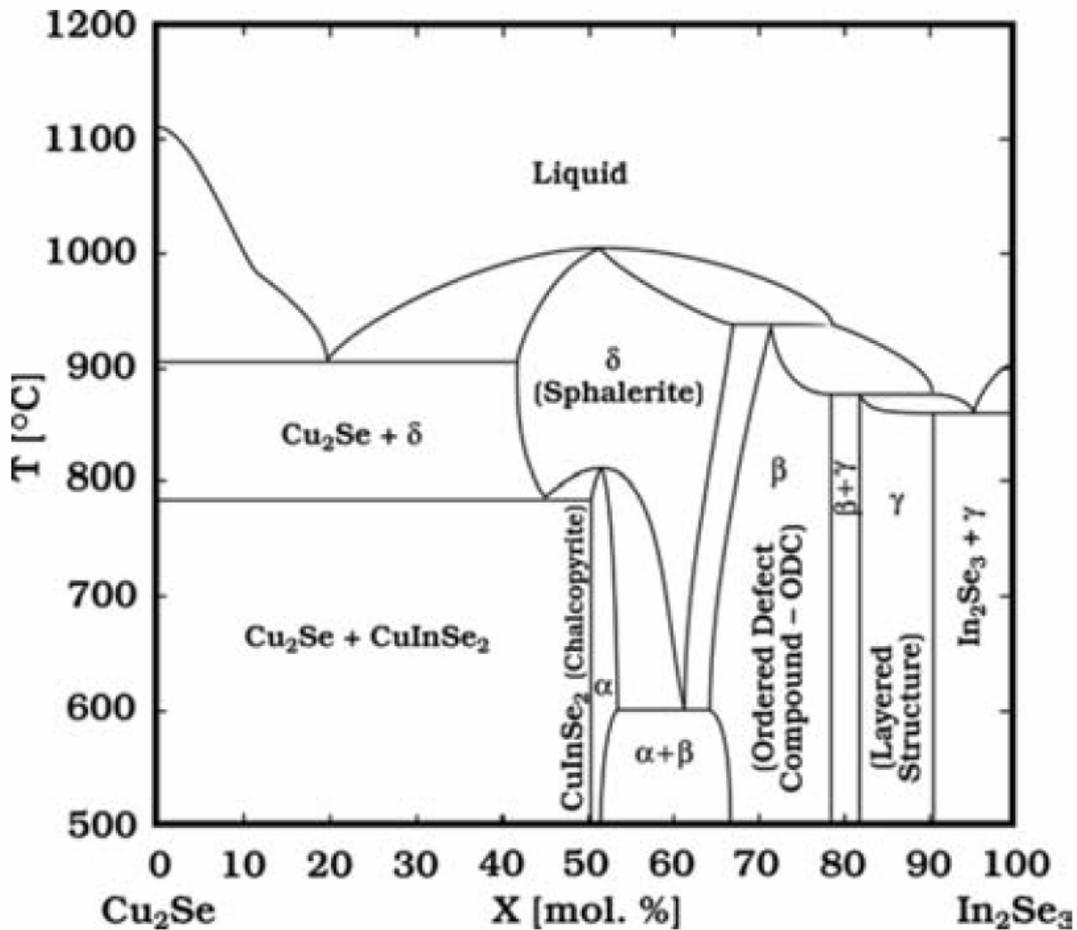


Figure 7 : Diagramme de phase pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ du système Cu-In-Se.

II.4.2. Le Système ternaire Cu-Ga-Se

Le diagramme de phase du système ternaire Cu-In-Ga a été étudié par de nombreux auteurs. Un intérêt particulier a été porté aux phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ pour laquelle la probabilité d'obtenir un échantillon de composition variant le long de cette ligne est la plus forte puisque c'est dans ce domaine que l'énergie de formation du $CuGaSe_2$ à partir de ces deux binaires est minimale. Les diagrammes de phases établis le long de la ligne d'attache par Mikkelsen [29] et Palatnik et al. [30] sont représentés sur la figure 8.

Il est maintenant bien établi que les composés riches en cuivre, sur cette ligne d'attache, présentent les phases CGS et $Cu_{2-x}Se$ où x est en général égal à 0,15. Cependant, pour des films préparés par évaporation flash Leon et al. [31] observent les phases CGS et CuSe.

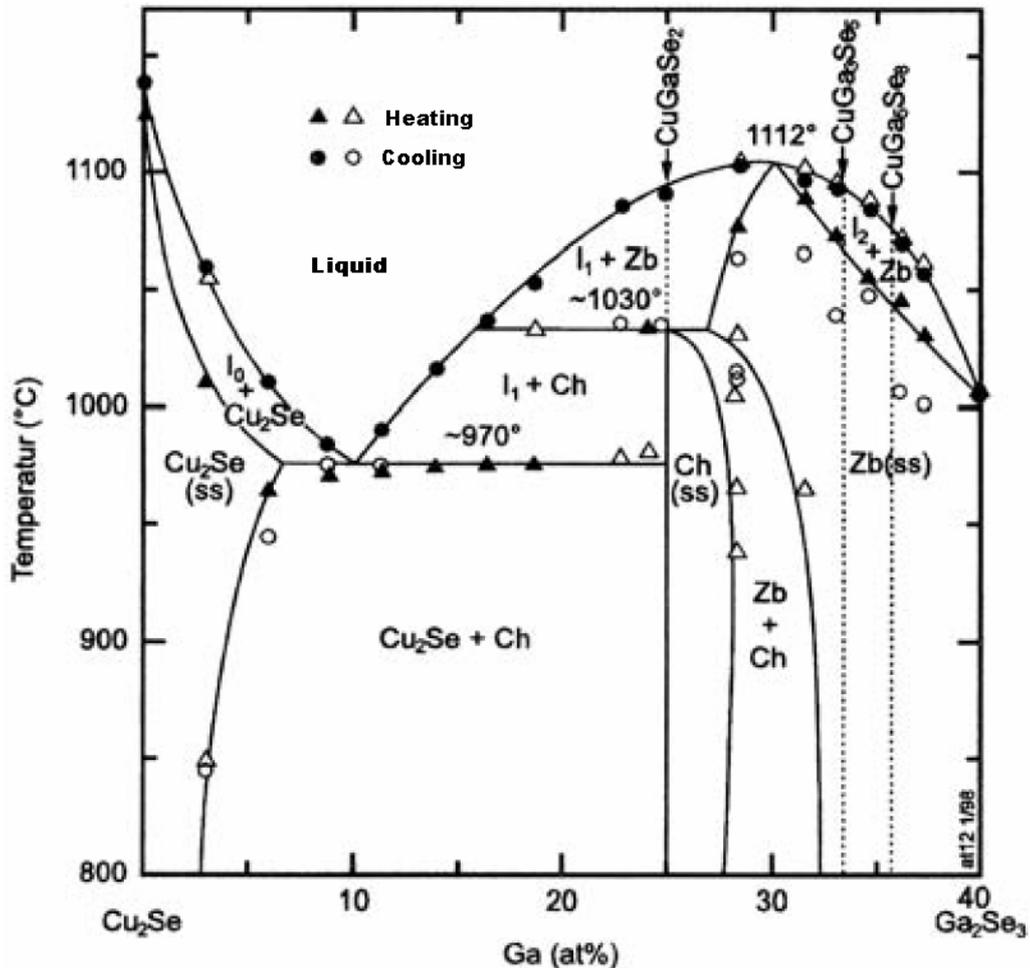


Figure 8 : Diagramme de phase pseudo-binaire

$Cu_2Se-Ga_2Se_3$ du système Cu-Ga-Se.

Par contre, le domaine des compositions riches en gallium semble bien moins étudié et défini en ce qui concerne le nombre et le type de phase ternaires et / ou binaires pouvant exister (ou coexister) avec le CGS dans le matériau final obtenu. Arndt et al. [32] obtiennent, pour des couches minces fabriquées par évaporation sous vide, le mélange des phases $(CGS)_x + (Ga_2Se_3)_{1-x}$. De plus, comme dans le cas du CIS où des études ont montré la présence d'un composé à lacunes ordonnées (OVC) $CuIn_3Se_5$ en surface de films de CIS déposés par PVD [33] (phase étant bénéfique à l'augmentation du rendement des cellules) il est fort probable qu'il existe une phase $CuGa_3Se_5$ coexistant avec la phase CGS pour les échantillons de composition riche en gallium. Par ailleurs, Negami et al. [34] ont

aussi observé la présence d'une phase $Cu(In,Ga)_3Se_5$ en surface des films de $Cu(In,Ga)Se_2$.

II.5. Propriétés optiques

Une absorption maximum de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes que doit posséder un absorbeur. Avec un coefficient d'absorption optique α compris entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} , les chalcopyrites $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ et leurs alliages en couches minces sont des bons absorbeurs pour les cellules solaires, permettant d'obtenir des rendements importants avec une épaisseur de matière minime (1 à 2 μm). Ce coefficient d'absorption a été calculé [35] à partir de l'équation :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$

où : d est l'épaisseur, T la transmission et R la réflectivité de l'échantillon.

Dans les semiconducteurs, l'absorption optique fait intervenir en plus des états délocalisés (bande de valence et de conduction), les états localisés des queues de bandes et de la bande interdite. Les spectres d'absorption présentent alors, en fonction de l'énergie, trois régions :

- une queue de faible absorption à basse énergie
- une queue exponentielle à moyenne énergie
- une composante de forte absorption à haute énergie.

II.5.1. Absorption à basse énergie

Cette absorption résiduelle est en général directement associée à la présence de défauts localisés (impuretés, etc.) qui interviendraient par leur absorption ou leur vibration [36]. Certains auteurs considèrent également la contribution due à la présence d'inhomogénéités macroscopiques qui induiraient des pertes de lumière par diffusion [37].

II.5.2. Absorption à moyenne énergie

Cette absorption varie suivant une lois exponentielle. Elle a été signalé pour la première fois par Urbach [38] et aurait pour origine des transitions qui impliquent les états

localisés des queues de bandes. Il y aurait donc corrélation étroite avec la forme exponentielle de ces queues de bandes. L'absorption est alors donnée par la relation empirique :

$$\alpha = C.\exp\beta(h\nu) \quad (1.3)$$

Où $1/\beta$ est la largeur de la queue exponentielle et C une constante.

II.5.3. Absorption à haute énergie

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du gap et aux énergies des photons incidents, selon les relations établies par Pankove [39] qui permettent de déterminer la nature des transitions qui peuvent exister entre les bandes d'énergies, suivant une loi en puissance de la forme :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^\beta \quad (1.4)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite. A est une constante, h la constante de Planck, et $\beta = 1/2, 3/2$ et 2 , respectivement pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise. Dans le cas des composés ternaires et quaternaires (CIS et CIGS), $\beta = 1/2$. La valeur du gap peut être tirée en extrapolant la partie linéaire de l'expression :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1.5)$$

La figure 9 montre l'extrapolation du gap du CuInSe_2 [40].

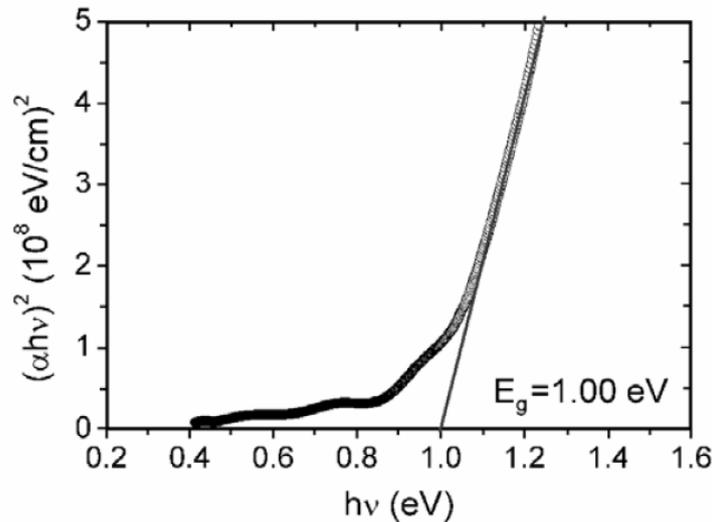


Figure 9 : Estimation du gap du CuInSe_2 .

La figure 10 montre le coefficient d'absorption de quelques matériaux photovoltaïques comparés au coefficient d'absorption des composés Cu-III-VI₂. A titre de comparaison le spectre solaire AM 1,5 est représenté en pointillés sur la même figure [41].

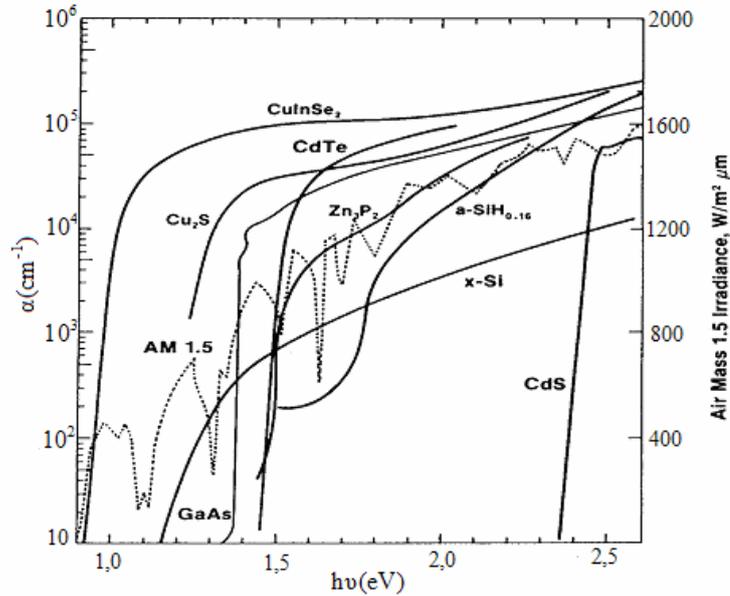


Figure 10 : Spectre d'absorption de plusieurs matériaux photovoltaïques en fonction de l'énergie $h\nu$.

Par ailleurs, Tuttle et al. [42] ont montré qu'à l'instar des propriétés électriques, les propriétés optiques des matériaux Cu-III-VI₂ sont influencées par les écarts à la stœchiométrie. La figure 11 montre l'évolution du coefficient d'absorption du $CuInSe_2$ en fonction des écarts à la stœchiométrie [42].

La bande interdite du CIGS est influencée par le taux de concentration $[Ga]/[In]$ mais aussi par la teneur en Cu. Des mesures effectuées de l'énergie de la bande interdite du $CuInSe_2$ ont montré une valeur autour de 1.01 eV à la température ambiante. La largeur de la bande interdite du $CuGaSe_2$ (CGS) est approximativement de 1.65 eV [43]. Ainsi, la bande interdite du CIGS peut varier entre les valeurs de ces deux composés. La dépendance de l'énergie de la bande interdite du CIGS en fonction de la concentration est donnée par [43,44]:

$$E_g^{CIGS}(x) = (1-x)E_g^{CIS} + xE_g^{CGS} - b(1-x) \quad (1.6)$$

En termes d'énergie :

$$E_g^{CIGS} [eV] \approx 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15x(1-x) \quad (1.7)$$

Où $x = [Ga]/[Ga+In]$, représente la teneur en Gallium du CIGS et $b = 0.15 - 0.24$ eV.

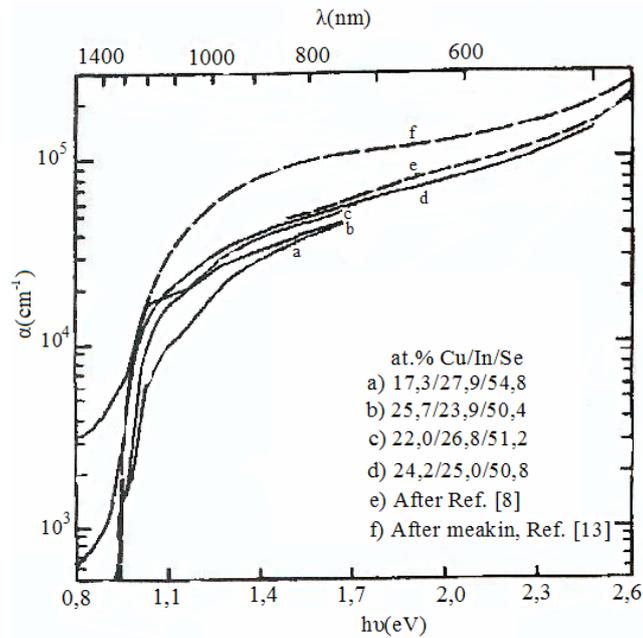


Figure 11 : Evolution du coefficient d'absorption optique de CuInSe_2 en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des écarts à la stoechiométrie.

La figure 12 présente la variation du coefficient d'absorption des couches minces CIGS en fonction des énergies des photons incidents $h\nu$ pour différentes compositions $[\text{Ga}]/[\text{Ga} + \text{In}]$ [45]. Le tableau 1 récapitule les différentes valeurs de l'énergie du gap pour les matériaux Cu-III-VI_2 ainsi que les rendements de conversion obtenus actuellement.

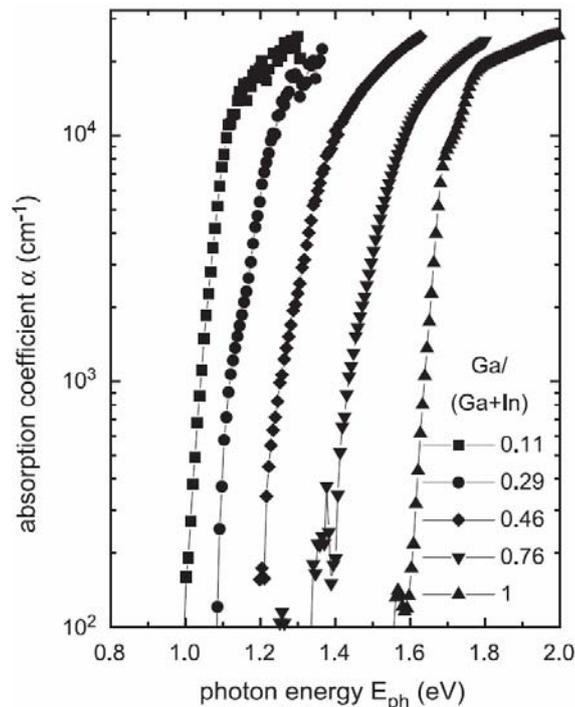


Figure 12 : Evolution du coefficient d'absorption optique de CIGS en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des compositions $[\text{Ga}]/[\text{Ga} + \text{In}]$.

Matériau	Gap (eV)	Rendement théorique η (%)	Rendement expérimental η (%)	Référence
$CuInSe_2$	1,05	25	13,5	[47]
$CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se_2$	1,21	27,5	19,5	[46]
$CuGaSe_2$	1,68	26	8,7	[47]

Tableau 1 : Rendements théoriques et expérimentaux pour les cellules solaires à base de Cu-chalcopyrite.

II.6. Propriétés électriques

Tout écart à la périodicité du réseau ou à la structure est un défaut. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés, les sites vacants du réseau et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau.

Les caractéristiques des matériaux semiconducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

La nature des défauts usuels pour certains solides est assez bien connue. Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature du cristal, qui peut n'intervenir qu'en tant que matrice pour ces défauts. La conductivité de certains semiconducteurs peut être entièrement due aux impuretés chimiques présentes dans le cristal.

Les défauts et les impuretés sont créés à l'intérieur de la bande interdite, ils peuvent être profonds ou peu profonds. Généralement, un état de défaut est dit peu profond si son niveau d'énergie est proche du minimum de la bande de conduction ou du maximum de la bande de valence. Dans le cas contraire, il est appelé niveau profond. Les niveaux peu profonds dopent le matériau, les niveaux profonds sont des pièges de porteurs libres, ils captent les porteurs apportés par le dopage. Il est nécessaire de connaître et contrôler les

défauts et impuretés créant tous ces niveaux d'énergie, pour les introduire dans le matériau dans le cas des niveaux peu profonds, ou pour les éliminer dans le cas des niveaux profonds. L'étude des centres de défauts se fait souvent à partir de la luminescence et de mesures capacitives (deep level transient spectroscopy), celles-ci étant surtout utilisées pour les niveaux profonds. Il existe deux grandes classes de défauts : les défauts ponctuels et les défauts cristallins.

II.6.1. Les défauts ponctuels

a) Les défauts intrinsèques

Ces défauts sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils sont présents dans tous les cristaux quelle que soit la technique employée pour leur croissance. Ils introduisent des niveaux d'énergie peu profonds. Parmi ces défauts on distingue :

• Les lacunes

Les lacunes sont des nœuds du réseau où manquent des atomes. Elles se forment surtout à la surface des cristaux, d'où, grâce aux déplacements des atomes, elles diffusent dans le cristal. Dans les ternaires I-III-IV₂, les lacunes sont présentées par :

- Les vacances de cuivre V_{Cu} de type accepteur,
- Les vacances d'Indium V_{In} de type accepteur,
- Les vacances de sélénium V_{Se} de type donneur (avec une grande énergie de formation).

• Les atomes interstitiels

C'est un défaut dans lequel un atome est transféré d'un site du réseau à une position normalement non occupée par un atome. Dans les ternaires, il est représenté par : Cu_i , In_i ou Se_i .

• Les défauts substitutionnels

Ils correspondent à un échange de position entre deux atomes. Dans les ternaires, ces défauts sont représentés par : Cu_{In} , Cu_{Se} , In_{Cu} , In_{Se} , Se_{Cu} , Se_{In} .

b) Les défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques ou défauts chimiques sont des impuretés pouvant s'introduire soit involontairement pendant la synthèse cristalline ou le recuit, soit occasionnellement pour effectuer des dopages. Leur présence peut induire des modifications de certaines propriétés physiques du cristal. La présence de ces défauts n'est

pas désirable dans le matériau, ils peuvent dégrader ses performances. Leur importance peut être réduite si on utilise des éléments très purs lors de la synthèse cristalline. Les niveaux d'énergie introduits par ces défauts sont profonds.

II.6.2 Les défauts cristallins

Pour ce qui concerne les défauts cristallins, on peut citer : dislocations, défauts d'empilement, macles...etc. Les dislocations contribuent à la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires, mais il faut noter que des dislocations ont été observées sur des couches minces de CuInSe_2 ayant servi de matériaux de base des dispositifs présentant des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 10 % [48].

II.6.3. Défauts dans le CuInSe_2

Le dopage des matériaux Cu-III-VI₂ se fait très facilement par la création de défauts intrinsèques. Il suffit de faire un recuit à une température de l'ordre de 100 ou 200 °C pendant quelques heures pour faire varier la conductivité électrique de ces matériaux. Il est bien admis maintenant que le dopage type p est dû principalement aux lacunes de cuivre, qui introduisent des niveaux peu profonds, vers 40 meV au-dessus de la bande de valence [49]. Tous ces matériaux peuvent être facilement dopés type p par recuit dans l'élément VI ou en agissant sur la proportion des éléments en cours de fabrication.

Par contre, l'origine du dopage type n a longtemps été controversée [49]. On savait, depuis le début des recherches sur ces matériaux, dans les années 70-80, que seuls les composés d'indium pouvaient être dopés type n, mais on ne connaissait pas le défaut responsable du dopage. CuGaSe_2 par exemple, ne pouvait pas être dopé type n, il passait de type p à isolant et restait isolant, même après des traitements thermiques très longs. Généralement, les composés Cu-In-VI₂ sont dopés type n par recuit dans le vide ou sous pression d'indium. On peut remplacer l'indium par d'autres éléments pour le recuit : un recuit sous pression de zinc ou de cadmium les dopent aussi type n. Le dopage par recuit dans le cadmium, par exemple, est très efficace : une couche mince passe de type p à type n en quelques minutes, à une température de l'ordre de 100 °C. Ce dopage n facile par certains éléments chimiques fait que les absorbeurs Cu-In-VI₂ type p ont une couche d'inversion type n à l'interface avec la fenêtre optique dans les cellules solaires, facilitant l'adaptation des bandes d'énergie, ce qui améliore le rendement.

On pensait au début que la lacune de sélénium était responsable du dopage n [49] car son énergie de formation est faible, puis on a attribué le dopage n au défaut substitutionnel In_{Cu} , d'énergie de formation supposée faible [49]. En réalité, ces deux défauts peuvent participer au dopage n, mais cette interprétation n'était pas entièrement satisfaisante. Récemment, Zhang et al. [50] ont montré que l'énergie de formation de In_{Cu} n'est pas faible et que son niveau donneur est en fait donneur profond (250 meV). Les calculs de Zhang ont montré aussi que l'énergie de formation des défauts complexes ($2V_{Cu} + In_{Cu}$) est très faible et même négative pour ($2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{++}$), avec des niveaux donneurs très peu profonds. Cela est dû à une énergie électrostatique très attractive entre les défauts ponctuels V_{Cu} et In_{Cu} . Ces défauts complexes sont très stables et peuvent même être arrangés en un réseau secondaire dans la matrice Cu-In-VI₂ comme l'illustre la figure 13 [50]. Ils entraînent la formation des composés ODC, intrinsèques, généralement de type n (par exemple : $CuIn_3Se_5$, $CuIn_5Se_8$, $Cu_3In_5Se_9$...) [51,52]. Certaines études récentes ont identifiées la présence d'une couche mince (quelques centaines d'angströms) de type n à la surface du CIS. De telles couches ont été attribuées aux ODC [53]. Une particularité intéressante de ces paires de défauts est l'absence de niveaux profonds et le glissement du niveau In_{Cu} vers le minimum de la bande de conduction par la force électrostatique entre les deux composantes de la paire.

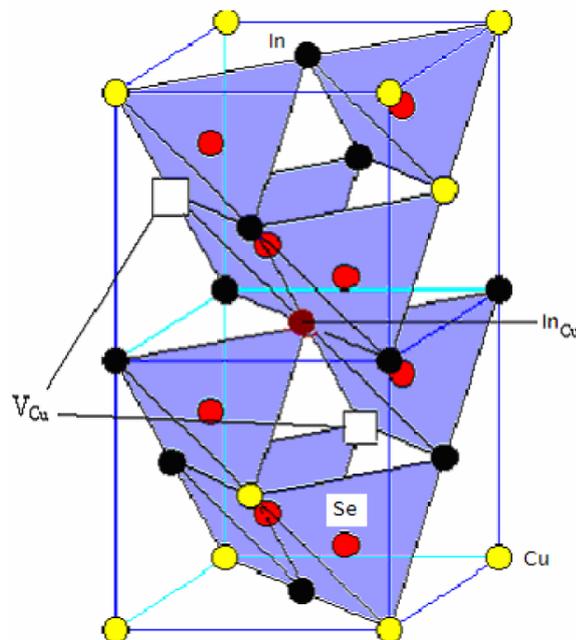


Figure 13 : Maille élémentaire du CIS en présence des défauts V_{Cu} et In_{Cu} .

Il est intéressant de noter que l'une des plus importantes émissions observées dans l'étude de la luminescence des matériaux Cu-In-VI₂ est celle de type donneur-accepteur

dont l'accepteur et le donneur ont été attribués respectivement à V_{Cu} ($E_a=40$ meV) et aux défauts V_{Se} ($E_d=80$ meV) [54,55] et pourraient être attribués à ($V_{Cu}+In_{Cu}$) [50].

II.6.4. Relation compositions-propriétés

Le CIS est un matériau auto-dopé (intrinsèquement dopé), c'est-à-dire quand le composé est formé, il est automatiquement de type p ou n dépendant de la composition. Dépendant du rapport Cu/In, le matériau CIS peut être soit riche en Cu ou riche en In. D'un côté, le CIS riche en Cu est fortement conducteur. Il est généralement de type p dû à la grande concentration des défauts Cu_{In} . Les performances des cellules solaires sont ainsi réduites. De l'autre côté, le matériau CIS riche en In peut être de type p ou n. Souvent, les défauts In_{Cu} et V_{Cu} sont présent dans le matériau en même temps, réduisant ainsi la conductivité du matériau (effet de compensation). La capacité du pouvoir d'autodopage du CIS est attribué exceptionnellement à la faible énergie de formation des lacunes de Cu et à l'existence d'un niveau superficiel de la vacance de type accepteur [56,57]. Comme cela apparaît dans le tableau 2 [58], on constate que les défauts les plus probables (énergie de formation la plus faible) sont In_{Cu} , Cu_{In} , V_{Cu} , V_{In} , ou V_{Se} .

Défauts intrinsèques	Energies de formation (eV)	Type de défauts
In_{Cu}	1.4	donneur
Cu_{In}	1.5	accepteur
V_{Se}	2.4	donneur
V_{Cu}	2.6	accepteur
V_{In}	2.8	accepteur
Cu_i	4.4	donneur
In_{Se}	5	donneur
Se_{In}	5.5	accepteur
Cu_{Se}	7.5	accepteur
Se_{Cu}	7.5	donneur
In_i	9.1	donneur
Se_i	22.4	accepteur

Tableau2 : Nature des défauts intrinsèques d'après Neumann.

CHAPITRE I : Propriétés fondamentales des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS)

Le tableau 3 résume les valeurs des grandeurs électriques usuellement rencontrées dans la littérature dans le cas des monocristaux de CuInSe_2 . Les paramètres fournis ici ont été mesurés à température ambiante.

Matériau	Type	Conductivité ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Mobilité ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Densité de porteurs (cm^{-3})	Référence
CuInSe_2	p	0,02–0,3	10–100	10^{14} – 10^{18}	[59,60]
	n	0,1–5	300–800	$5\cdot 10^{15}$ – 10^{17}	

Tableau 3 : Paramètres électriques de CuInSe_2 .

III. Bibliographie

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Meyer, and G. Störger, *Z. anorg. allg. Chemie*, 271 (1953) 153.
- [2] S. Wagner, J. L. Shay, B. Tell, and H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, 22(8) (1973) 351.
- [3] R. C. Smith. *Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, Tome 36:C3* (1975) 89.
- [4] S. Wagner, J. L. Shay, and H. M. Kasper. *Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, Tome 36:C3* (1975) 101.
- [5] P. M. Bridenbaugh and P. Migliorato, *Appl. Phys. Lett.*, 26(8) (1975) 459.
- [6] J. L. Shay and J. H. Wernick, Pergamon Press, Oxford, (1975).
- [7] B. R. Pamplin, *Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, Tome 36:C3* (1975) 53.
- [8] B.R. Pamplin, *Progress in Crystal Growth Charact.*, 1 (1979) 331.
- [9] D. Rudmann, thèse de PhD, Suisse Federal Institute of Technology Zurich, Suisse (2004).
- [10] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ed. Pergamon Press, (1975) 3.
- [11] M. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 1476.
- [12] L. L. Kazmerski and K. A. Emery, *Proceedings of the 2nd World Renewable Energy Congress UK.*, 1 (1992).
- [13] H. W. Schock and K. Bogus, *2nd world Conf. And Exhi. on PV. Sol. Ener. Conver.*, Vienna, (1998) 3586.
- [14] I. H. Choi and D. H. Lee, *Thin Solid Films*, Article In Press (2007).
- [15] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, in German, 5(1) (1921) 17.
- [16] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ed. Pergamon Press, (1975) 3.
- [17] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Review B*, 29 (1984) 1882.
- [18] C. Abrahams and J. L. Bernestein, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 5415.
- [19] L. Garbato, F. Ledda, and A. Rucci, *Crystal Growth and Caract.*, 15 (1987).
- [20] J. L. Shay, *Journal de Physique, Colloque C3, supplément au n° 9, 36:C3* (1975) 109.
- [21] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors; Growth, Electronic properties and Applications*, Ed. Pergamon Press, (1975).
- [22] M. Varela, E. Bertran, M. Manchon and J. Esteve, *J. Phys. D :Appl. Phys.*, 19 (1986) 127.

- [23] W. S. Chen et al., IEEE, Proceedings of the 23rd Photovoltaics Specialist Conference, 577, (1993).
- [24] F. A. Kroger, 2nd Ed. North Holland Pub. Comp., Amsterdam, (1974).
- [25] J. Vedel, J. of Electroana. Chem., 412 (1996) 95.
- [26] A. J. Groenink and P. Janse, J. Phys. Chem., 110 (1978) 17.
- [27] J. J. M. Binsma, Thèse de doctorat, Katholieke Universiteit te Nijmegen, (1981).
- [28] B. J. Stanbery, Crit. Rev. Solid State, (27) (2002) 73.
- [29] J. C. Mikkelsen, J. Electronic Materials, 10(3) (1981) 541.
- [30] L. S. Palatnik and E. K. Belova, Azv. Acad. Nauk SSSR, Neorgan, Mater 3 (1976) 2194.
- [31] M. Leon, R. Diaz, F. Rueda and M. Berghol, Solar Energy Materials and Solar Cells, 26 (1992) 295.
- [32] W. Arndt, H. Dittrich and H. W. Schock, Thin Solid Films, 130 (1985) 209.
- [33] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H. W. Schock, J. Appl. Phys., 73 (6) (1993) 2902.
- [34] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani and T. Hirao, Appl. Phys. Lett., 67 (6) (1995) 825.
- [35] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, W. Moller and G. Kuhn, Solid State Comm., 27 (1978) 449.
- [36] G. Modell, D. A. Anderson and W. Paul, Phys. Rev., B22 (1980) 1918.
- [37] P. Bouchut and A. Chenevas-Paule, J. de Phys., suppl. n° 1, 42 (1981) C1-439.
- [38] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [39] J. I. Pankove, Prentice-Hall Inc. Englewood N.J., (1971) 36.
- [40] R. Caballero and C. Guillén, Thin Solid Films, 431-432 (1) (2003) 200.
- [41] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann and G. Kühn, Thin Solid Films, 48 (1978) 67.
- [42] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, J. Appl. Phys., 66 (9) (1989) 4408.
- [43] B. J. Stanbery, Crit. Rev. Solid State, 27 (2002) 73.
- [44] M. V. Yakushev, A.V. Mudryib, V. F. Gremenokb, E. P. Zaretskayab, V. B. Zalesskib, Y. Feofanova and R. W. Martina, Thin Solid Films, 451–452 (2004) 133.
- [45] G.H. Bauera, R. Brqggemanna, S. Tardona, S.Vignolib,R. Kniesec, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 410.
- [46] M. A. Contreras, M. J. Romero and R. Noufi, Thin Solid Films, 511 – 512 (2006) 51.
- [47] O. Tesso, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2000) 36.

- [48] B. H. Tseng, A. Rockett, T. C. Lommason, L. C. Yang, C. A. Wert and J. A. Thornton, *J. Appl. Phys.*, 67 (1990) 2637.
- [49] G. Massé and K. Djessas, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6985.
- [50] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 9642.
- [51] S. B. Zhang, S. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 21(1997) 4059.
- [52] S. B. Zhang and S. Wei, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 081402-1.
- [53] P. Panse, PhD Thesis, University of South Florida, (2003).
- [54] A. Poure, G. Agüero, G. Massé and J. P. Aicardi, *J. Phys.*, 41 (1980) 707.
- [55] G. Massé and E. Redjai, *J. Appl. Phys.* 56, (1984) 1154.
- [56] M. Venkatesh, PhD Thesis, University of South Florida, (2004).
- [57] S. Zhang, S. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 9642.
- [58] H. Neumann, Seminar, Centro de Estudios de Semiconductors, Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela, (1984).
- [59] S. M. Wasim, *Solar Cells*, 16 (1986) 289.
- [60] Taizo Irie, Saburo Endo and Shigeo Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18(7) (1979) 1303.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DE DEPOT DE COUCHES MINCES

I. Introduction

En général, les couches minces sont des polycristaux et doivent avoir une bonne adhérence avec la surface sur laquelle elles sont déposées. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent des grains de matière constituant la couche. Ces grains peuvent être amorphes, ou cristallisés, et leurs dimensions varient de l'ordre du nanomètre au micromètre, ou plus. On peut obtenir des couches minces amorphes, cristallisées nanométriques ou cristallisées micrométriques. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour recouvrir différents substrats par des couches minces. Le choix d'un procédé doit tenir compte de nombreuses exigences fixées par le substrat, le matériau, le prix et le temps requis. Ainsi, il existe des techniques sophistiquées d'un coût très élevé par rapport aux applications photovoltaïques terrestres, et des techniques simples à faibles coûts.

Dans ce chapitre, nous rappelons pratiquement toutes méthodes existantes pour déposer les matériaux I-III-VI₂. Les méthodes qui font appel à un gaz porteur pour transporter un matériau d'une source à un substrat, et celles qui utilisent un environnement à pression très réduite pour lesquelles le transport sera réalisé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

Cela dit, il existe deux grandes catégories de méthodes de dépôt: les dépôts physiques et les dépôts chimiques.

II. Les méthodes d'élaboration de couches minces

II.1. Dépôts physiques

Il existe trois méthodes principales de dépôt physique en phase vapeur. Elles comportent trois étapes majeures : la création de la phase gazeuse, le transport de la source au substrat, le dépôt sur le substrat avec croissance de la couche. La manière de produire la vapeur, l'état électrique du substrat et les gaz constituant le milieu différencient ces techniques.

II.1.1. Evaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Le matériau peut être chauffé à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, d'un faisceau d'électrons intense et énergétique (5 à 10 keV) ou d'un laser. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve

que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. L'obstacle peut être une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte), un atome, ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le premier cas, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si celle-ci est sensiblement plus froide que l'atome, il y a condensation définitive.

Les principales techniques d'évaporations se distinguent de la façon suivante :

- l'évaporation thermique directe, méthode simple et très répandue pour déposer les matériaux binaires généralement à partir d'un seul creuset;
- l'évaporation flash qui consiste à laisser tomber du matériau à évaporer sur un creuset préalablement chauffé à haute température, réalisant une évaporation complète et simultanée des composés;
- l'évaporation multi-sources qui sert à former certains alliages de métaux, placés dans des creusets séparés. Si l'évaporation est simultanée, c'est une co-évaporation et si elle est alternative, c'est un dépôt séquentiel.

II.1.1.1. Évaporation thermique directe

La vapeur du matériau à déposer en couche mince est produite thermiquement, par chauffage. Celui-ci peut se réaliser de diverses façons, notamment par résistance, mettant à profit l'effet Joule : un creuset dans lequel est placé le matériau à évaporer, porté à incandescence par un courant électrique important et le fait fondre (figure1).

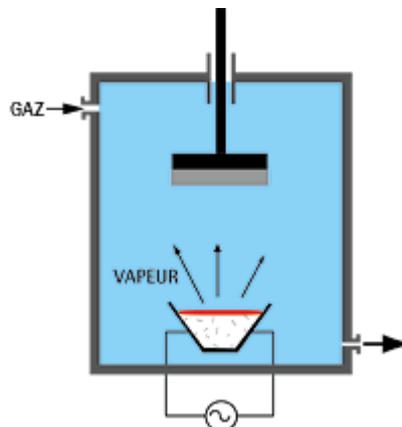


Figure 1 : Évaporation thermique sous vide [1].

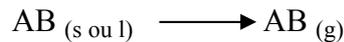
II.1.1.2. Evaporation flash « éclair »

En raison de la différence des tensions de vapeur entre les éléments chalcogènes (S, Se, Te) et les métaux (Cu, In, Ga) et entre les éléments de même nature entre eux-mêmes, la fabrication des couches minces des composés I-III-VI₂ (I=Cu, Ag), (III=In, Ga) et (VI=S, Se, Te) par évaporation congruente de ces matériaux, à partir d'une source unique, n'est pas possible. Des méthodes spéciales doivent être utilisées, avec de grandes précautions, si l'on veut obtenir des couches de bonne qualité cristallographique (donc électrique et optique) et surtout si l'on veut contrôler la composition de ces lames [2].

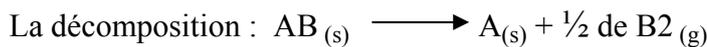
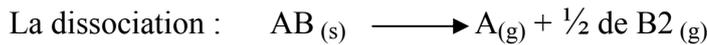
La technique de l'évaporation flash est bien adaptée à l'élaboration de ce type de matériaux du fait de la relative simplicité de sa mise en œuvre.

a) Principe de la technique

L'évaporation d'un composé binaire AB dans le cas idéal devrait se faire suivant la relation [2]:



L'indice s indique l'état solide, l'indice l l'état liquide et l'indice g l'état gazeux. Ceci dit, en pratique cette évaporation peut s'accompagner de deux phénomènes :



L'évaporation flash consiste à alimenter le creuset, avec un débit régulier R, par de petits grains de même calibre (2r) du matériau ayant la composition désirée. La température T_c du creuset doit être suffisamment élevée pour permettre l'évaporation de l'élément le moins volatil.

Une dissociation peut se produire durant l'évaporation de chaque grain mais on peut espérer que l'effet de recombinaison au niveau du substrat, dont la température T_s joue naturellement un rôle primordial, restaure la composition initiale du matériau évaporé [2].

Pour déterminer les conditions optimales afin d'obtenir une bonne cristallinité de la couche et un bon contrôle de sa composition, il est nécessaire de maîtriser l'ensemble des paramètres suivants :

- Débit d'alimentation du creuset : R
- Diamètre des grains : $2r$
- Température de creuset : T_c
- Température de substrat : T_s

Un exemple de ce type d'étude est donné par H. L. Wang et al. [3] où les conditions de dépôt du CuInS_2 sont citées, dont les principales sont :

1. La température de substrat doit être telle que :

$$T_c \geq \frac{4}{3} \pi r^3 D M^{-1} N_0 / [4 \pi r^2 P_{ra} / (2 \pi m_r k T_c)^{1/2}]$$

où :

P_{ra} : Pression de vapeur de l'élément le moins volatil à la température T_c .

m_r : Masse de la molécule du composant le moins volatil.

D : Masse spécifique du matériau déposé.

k : Constante de Boltzmann.

P_{ra} : Pression de vapeur du composant le moins volatil.

N_0 : Nombre d'Avogadro.

2. Le débit d'alimentation du creuset R doit être tel que :

$$RT_c \leq 2D\pi h^2 a$$

où :

h : Distance entre le creuset et le substrat.

a : Dimension de la cellule de base du matériau déposé.

3. La température du substrat T_s doit satisfaire la relation :

$$P_{ib} / T^{1/2} \leq (P_{ia} A / T_c^{1/2} h^2) \cdot 10^{-6}$$

où :

P_{ib} : Tension de vapeur des molécules ré-évaporées par la surface du substrat.

P_{ia} : Pression de vapeur des molécules arrivant sur la surface du substrat à partir d'une température de creuset T_c .

A : Surface du substrat.

Aux paramètres cités, s'ajoutent d'autres telles que la qualité du vide, la distance du substrat par rapport au creuset, la nature et la forme de ce dernier.

Donc, pour contrôler une évaporation flash, il est nécessaire d'ajuster systématiquement ces paramètres pour chaque matériau étudié.

II.1.1.3. Evaporation multi-sources

Elle consiste à placer des sources distinctes à une certaine distance du substrat. Ces sources sont portées à une température spécifique optimisée de façon à éviter la formation de phases secondaires. Cette méthode permet d'effectuer une évaporation simultanée (co-évaporation) ou alternative (dépôts séquentiels).

La co-évaporation à plusieurs creusets et la méthode des dépôts séquentiels, compliquées, mais couramment utilisées pour élaborer les matériaux ternaires et quaternaires en couches minces tels que Cu(In,Ga)Se_2 pour la réalisation de cellules solaires à haut rendement.

Dans le procédé de la co-évaporation (figure 2) les éléments sont évaporés simultanément à partir de différents creusets [4-12]. La procédure a été initiée chez Boeing [13], où la croissance de la couche CuInSe_2 démarre dans des conditions riches en cuivre pour finir avec un excès d'indium par un phénomène d'interdiffusion. Il en résulte une couche homogène de composition quasi-stœchiométrique.

Dans le cas du dépôt séquentiel il est possible de débiter la croissance par une couche de précurseur de cuivre ou de séléniure du groupe III. Zweigart et al. [14] ont étudié deux séquences : $\text{GaSe}_x/\text{Cu}/\text{InSe}_x$ et $\text{Cu}/\text{InSe}_x/\text{GaSe}_x$, ainsi ils ont observé que les propriétés d'adhérence de la couche étaient bien meilleures dans le premier cas.

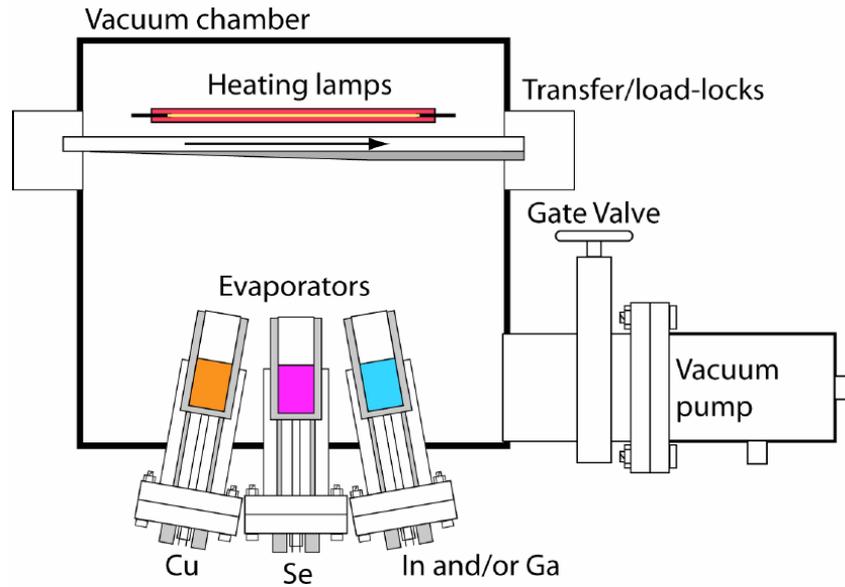


Figure 2 : Evaporation multi-sources (co-évaporation)

A partir de dépôts séquentiels, Gabor et al. [15] ont montré qu'il était possible d'obtenir des cellules de rendement allant jusqu'à 14,4 % en débutant par le dépôt de $(\text{In,Ga})\text{Se}_3$. Ensuite, le cuivre diffusait dans la couche sous atmosphère de sélénium jusqu'à une composition riche en cuivre puis l'ajout d'une quantité de (In,Ga) permettait d'atteindre la composition quasi-stœchiométrique. Zweigart et al. [16] ont développé un procédé où après l'évaporation de $(\text{In,Ga})\text{Se}$ à 250 °C, la diffusion du cuivre et du sélénium dans la couche s'effectuait à 600 °C; des cellules de rendement 15,5 % ont été obtenues.

II.1.2. Pulvérisation

Le bombardement de la surface d'une cible solide par un faisceau de particules neutres ou chargées conduit à l'éjection de constituants de la cible sous forme d'atomes, d'ions et d'agrégats neutres ou chargés. Pour caractériser le phénomène donnant lieu à l'éjection d'espèces constituées d'atomes de la cible uniquement, on utilise le terme de sputtering ou pulvérisation physique. Notons que les espèces produites sont en majorité neutres. En effet quelques pour-cent des espèces éjectées le sont sous forme d'ions. Cependant sous certaines conditions expérimentales, des réactions entre les atomes de la cible et les atomes ou les ions composant le faisceau mais également avec les molécules de l'environnement gazeux peuvent avoir lieu. Ce phénomène se traduit par l'éjection

d'espèces composées soit d'atomes de la cible et du faisceau soit d'atomes et de l'environnement gazeux. On parle alors de la pulvérisation chimique.

II.1.2.1. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide d'environ 10^{-5} mbar. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, autrement dit on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 (figure 3). Dans les deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Pour l'élaboration de $CuInSe_2$, le sputtering peut être effectué à partir de cibles élémentaires ou de cibles constituées de composés [17]. Dans le premier cas, la méthode met en jeu la formation, à faible température de croissance, d'un précurseur In_2Se_3 suivi de celle de Cu et Se à des températures plus élevées pour obtenir le matériau $CuInSe_2$ final. Par contre, le sputtering à partir de cibles constituées de composés (binaires, ternaires ou quaternaires), toujours à faibles températures de substrat ($T_c < 200$ °C) est suivi d'une recristallisation par sélénisation à des températures élevées (≈ 500 °C). Les meilleurs résultats ont été obtenus sur des couches minces élaborées à partir d'un mélange de cibles $Cu(In,Ga)Se_2$ et Cu_2Se .

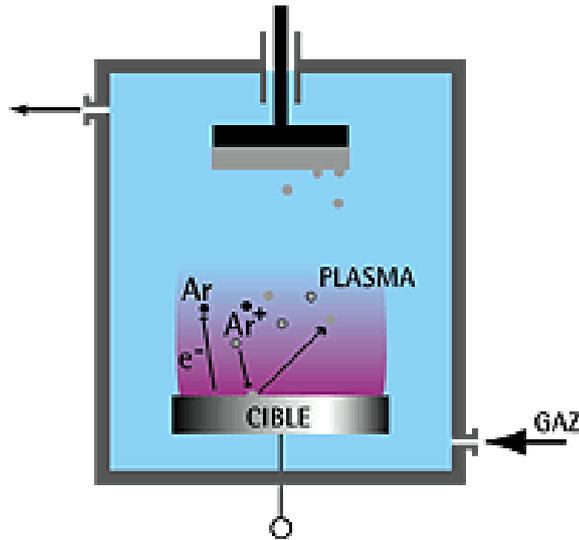
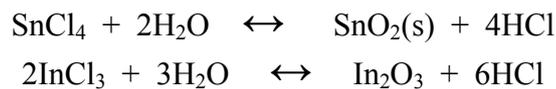


Figure 3 : Pulvérisation cathodique simple.

II.1.2.2. Pulvérisation par spray

C'est une technique qui consiste à pulvériser sur un substrat chaud une solution contenant les divers éléments du matériau à déposer [18,19]. Dans cette technique très simple et peu coûteuse, les rendements de conversion sont faibles. Duchemin et al. se sont intéressés à cette technique pour réaliser des cellules solaires de type CdS/CuInSe₂ [20]. Cette technique est aussi intéressante pour déposer en couche mince des électrodes transparentes conductrices notamment des films d'ITO (oxyde d'indium dopé étain).

La procédure est la suivante : Une solution de chlorure d'indium (InCl₃) et de chlorure d'étain hydraté (SnCl₄, 5H₂O) est vaporisée, puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat préalablement chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre ces deux composés. Elle est comprise entre 300 et 500 °C. La solution d'InCl₃ et de SnCl₄, 5H₂O est dissoute dans un mélange d'eau désionisée et de l'alcool éthanoïque. On obtient les réactions d'hydrolyse endothermique et réversibles suivantes :



Le détail du montage expérimental est représenté sur la figure 4. Ce montage comprend :

- une plaque chauffante,

- un système de vaporisation comprenant un pulvérisateur (gicleur) où arrivent la solution et le gaz porteur (exemple l'azote gazeux), et un mécanisme d'entraînement pouvant balayer de grandes surfaces,
- une pompe péristaltique à une ou deux voies permettant d'acheminer les solutions vers le gicleur.

La température durant le spray est contrôlée à partir d'un thermocouple. L'ensemble, plaque chauffant et système de vaporisation est placée sous une hotte aspirante afin d'évacuer les gaz toxiques issus des réactions chimiques au cours de la pulvérisation.

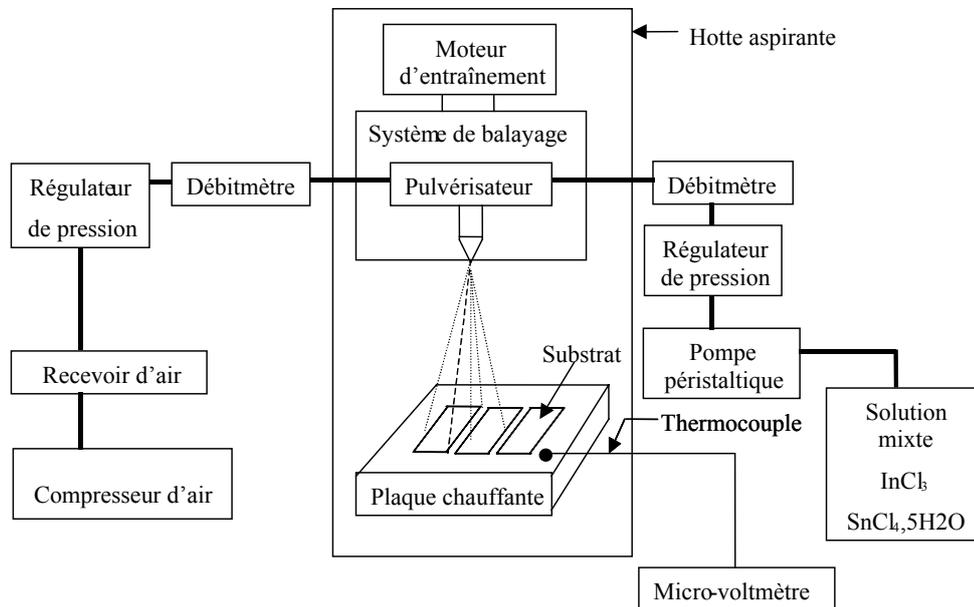


Figure 4 : Montage expérimental pour la fabrication de couches minces d'ITO par pulvérisation spray.

II.1.3. Ablation laser

L'ablation laser consiste à vaporiser, sous vide en présence d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné (figure 5) avec un faisceau laser à impulsion nano-, pico- ou femtoseconde, de très forte intensité (10⁸ à 10¹⁵ W/cm²). Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible, sous la forme d'un panache lumineux. Il est constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats, etc.) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat de

dépôt, enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant. Sous vide, les films obtenus présentent généralement une composition identique ou proche de celle de la cible irradiée. En présence d'un gaz réactif, le plasma laser peut interagir de manière complexe avec le milieu ambiant et conduire à la formation de couches présentant des propriétés très diversifiées, en terme de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie (ablation laser réactive) [21-25].

A. Yoshida et al. [26,27] ont déposé du CuInSe_2 par ablation laser (longueur d'onde : 308 nm, largeur de l'impulsion : 17 ns, énergie de l'impulsion : 120 mJ, un vide de 10^{-3} Torr, distance cible-substrat variable entre 15 à 60 mm et une température de substrat de 550 °C). Ils ont obtenu des couches chalcopyrites sans phases secondaires et quasi-stoechiométriques. P. Victor et al. [28] ont obtenu des compositions proches de celles de la cible. La conductivité varie entre 10^{-5} et $40 (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Les couches ont montré une transition de type n au type p lorsqu'elles deviennent riches en Se.

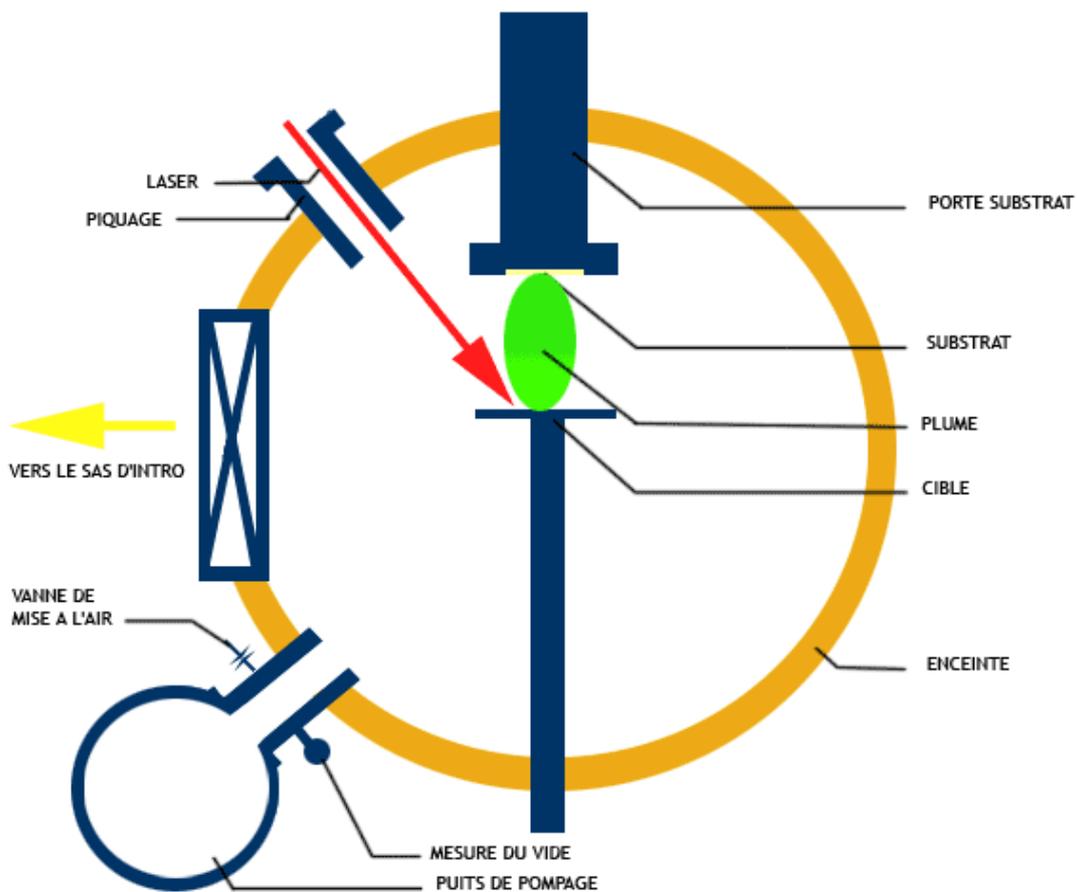


Figure 5 : Montage d'un système de vaporisation par ablation laser.

II.1.4. Electrodeposition

L'électrodeposition repose sur l'élaboration du matériau à partir de bains électrolytiques contenant les éléments simples sous forme de sels. Les cations se déchargent dans un premier temps sur la surface de la cathode et lorsque ceux-ci sont assez nombreux, le germe se met à croître pour former le cristal selon des directions privilégiées [29-35]. Lincot et al. de l'Ecole de Chimie de Paris (ENSCP) ont étendu cette méthode depuis quelques années à la croissance de matériaux Cu(In,Ga)Se_2 [36]. Les principales difficultés rencontrées sont liées à la complexité du matériau et du système électrochimique. En effet, de nombreuses réactions parallèles peuvent se produire conduisant à la formation de phases secondaires indésirables de type Cu-Se, In-Se, Cu, Se.... Le plus souvent, les couches minces CuInSe_2 présentaient la phase Cu_{2-x}Se et la composition quasi-stœchiométrique était obtenue par un recuit sous atmosphère de sélénium [36,37], avec un rendement de cellules de 6,5 %.

Le problème de l'électrodeposition concerne les faibles propriétés de surface des couches minces après l'étape de recuit avec notamment l'introduction de nombreux défauts à l'interface. Une restructuration de ces propriétés est possible en utilisant une étape supplémentaire de PVD qui a permis à Bhattacharya et al. d'obtenir non seulement la composition adéquate mais aussi un rendement de 9,4 % pour le CuInSe_2 [38] et 12 % pour le Cu(In,Ga)Se_2 [39].

II.1.5. Epitaxie par jets moléculaires

C'est un procédé dans lequel un ou des jets thermiques d'atomes ou de molécules réagissent sur la surface propre d'un substrat monocristallin, maintenu à haute température et sous ultravide, pour former un film épitaxié. Le vide doit être de l'ordre de 10^{-10} Torr pour permettre la croissance d'un film de haute pureté et d'excellente qualité cristalline à des températures de substrat relativement basses. De plus l'environnement ultravide permet l'étude en temps réel de la surface, de l'interface et des propriétés de masse du film en cours de croissance en utilisant diverses sondes structurales et analytiques. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent. Cette méthode présente des avantages très intéressants, mais malheureusement, deux points essentiels freinent le développement industriel de cette technique. C'est un système très sophistiqué et de coût très élevé.

II.2. Dépôts chimiques

II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase gazeuse est une méthode très importante dans l'élaboration des composants à semiconducteurs. Il consiste à former un film solide non volatil à la surface du substrat par décomposition et/ou réaction chimique en phase gazeuse d'espèces chimiques (réactifs) qui contiennent les constituants voulus [34]. D'une façon générale, les étapes physico-chimiques pouvant intervenir au cours d'un dépôt CVD sont résumées par :

- Le transport de masse des gaz depuis l'entrée du réacteur jusqu'au voisinage de la zone de dépôt;
- La réaction chimique en phase gazeuse donnant lieu à la formation du produit précurseur et secondaire;
- La diffusion des espèces vers la surface;
- L'adsorption des espèces sur la surface;
- La diffusion des espèces sur la surface jusqu'à un site préférentiel;
- La réaction d'incorporation des constituants du film issus de ces espèces;
- La désorption et diffusion des produits secondaire hors de la zone de dépôt;
- Le transport des gaz issus des réactions vers la sortie du réacteur.

Il existe toutefois des limitations à l'emploi de la CVD, la plus importante est la limite de température que peut supporter un substrat. En effet pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise selon les matériaux à déposer entre 500 et 2000°C. Cependant, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer, ou subir des modifications importantes de caractéristiques. De plus, le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement.

II.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD)

L'utilisation de composés organométalliques dans les procédés CVD permet d'une part d'abaisser très significativement les températures de dépôt et d'autre part d'élargir considérablement la gamme des matériaux qui peuvent être déposés, offrant ainsi des

perspectives prometteuses d'applications de ces procédés OMCVD, par exemple dans le domaine des revêtements métallurgiques (figure 6).

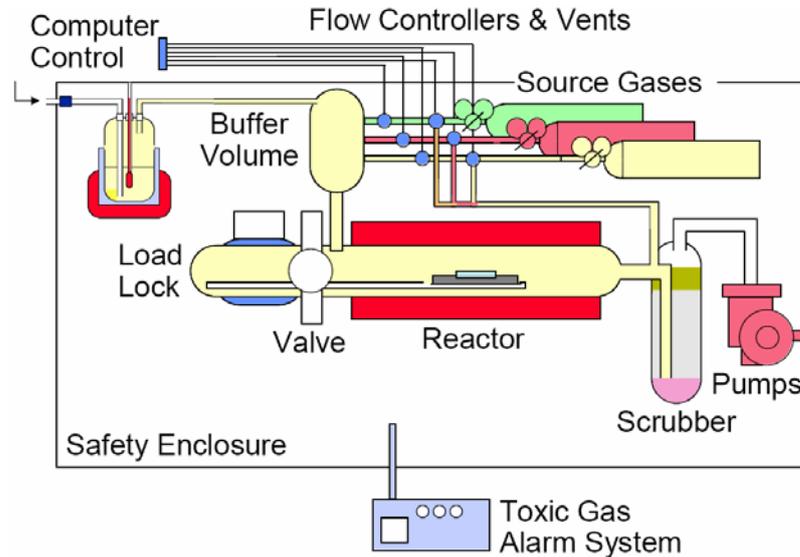


Figure 6 : Schéma de principe de la technique de dépôt chimique en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques (MOCVD).

Cette technique consiste à décomposer thermiquement un mélange de composés organométalliques (et d'hydrure) en libérant les éléments intervenant dans la croissance cristalline de la couche mince [41]. Duchemin et al. sont parmi les premiers qui ont montré la faisabilité de cette méthode pour la croissance des couches polycristallines de CuInSe_2 [42], à partir de deux organométalliques ($(\text{Cu}(\text{hfa})_2, \text{NHEt}_2)$ et TMIIn) et d'un hydrure de sélénium (H_2Se) sur des substrats de pyrex et de molybdène. Cette méthode de croissance a été ensuite appliquée avec succès au matériau CuGaSe_2 à partir de trois organométalliques ($(\text{Cu}(\text{hfa})_2, \text{NEt}_3)$, TEGa et DTBSe) sur des substrats de pyrex, de molybdène [43,44] et de ZnO [45].

Cette méthode présente des avantages comme :

- la souplesse dans le réglage des débits et les proportions des différentes espèces dans le réacteur,
- la possibilité de réaliser des empilements de couches minces avec des transitions de composition ou de dopage extrêmement abruptes.

Elle a en revanche des inconvénients tels que :

- La toxicité et les dangers liés aux produits utilisés, étant donné que les organométalliques sont très inflammables au contact de l'air.
- La variation de la pureté des sources d'organométalliques d'un lot à un autre, dans la mesure où elles ne sont pas commercialisées.
- La contamination éventuelle par des atomes de carbone ou d'oxygène provenant de la décomposition des organométalliques lorsqu'on utilise des températures de pyrolyse élevées.

II.2.3. Sérigraphie (Screen-printing)

Le principe de la méthode consiste à faire une pâte à partir du matériau réduit en poudre et d'agents de liaison organiques volatils. Cette pâte est sérigraphiée sur le substrat (selon une méthode analogue à celle utilisée en imprimerie), puis séchée vers 50 à 100°C et recuite entre 500 et 1000 °C [46]. On ajoute dans la pâte des agents de recristallisation tels que CuCl_2 ou Se dont on a constaté qu'ils améliorent la coalescence des grains. Les processus de transport invoqués sont soit la dissolution du matériau dans la phase liquide formée par ces additifs, soit la formation de phases gazeuses. L'épaisseur des couches obtenues ne peut être inférieure à 20 μm à cause des contraintes inhérentes à la méthode. Cette méthode est peu adaptée à CuInSe_2 .

II.2.4. Dépôt chimique en solution

Cette technique consiste à faire croître des cristallites du composé à partir d'une solution sursaturée (phénomène de précipitation). La sursaturation de la solution est contrôlée par la formation in-situ du composé insoluble. Son dépôt sur le substrat est assuré par le choix des conditions expérimentales qui conduisent à une germination plus aisée sur la surface de dépôt par rapport à la formation de germes dans la solution. Cette technique conduit généralement à la formation de dépôts proches de la stœchiométrie. L'un des problèmes non encore surmonté est la bonne adhésion des couches sur le substrat. La solution adéquate pour CuInSe_2 n'est pas encore connue.

II.2.5 Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVV)

La technique de dépôt de couches minces par CSVV (Close-Spaced Vapor Transport), connue depuis une trentaine d'années, a été utilisée d'abord sur Si, puis d'autres matériaux ont été testés, entre autres GaAs, CdTe, et, plus récemment, les

matériaux I-III-VI₂. Pour ce qui concerne les matériaux I-III-VI₂, des travaux ont été faits par Chu et al. (1985) sur le CuInSe₂ [47-50], Jäger-Waldau et al. (1998) sur le CuGaSe₂ [51] ainsi que par Massé et al. depuis 1990 à ce jour sur Cu(In,Ga)(Se,S)₂ [52-55].

Le principe de la méthode CSVT est similaire à celui de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. La différence entre les deux méthodes réside dans la distance qui sépare la source du substrat, qui est de l'ordre du millimètre pour la CSVT et de quelques centimètres pour la CVD. Cette différence est un avantage qui se traduit par un taux de dépôt élevé et une perte réduite de matière.

Une méthode de dépôt n'étant pas en général universelle, il faut choisir celle qui est adaptée à l'application que l'on veut développer et au matériau choisi. La réalisation de cellules solaires nécessite une méthode à faible coût et potentiellement grande surface, avec des températures de substrat inférieures à 600 °C pour pouvoir utiliser des substrats de verre. Ainsi, la méthode de dépôt par CSVT obéit à ces critères, et c'est cette méthode que nous avons choisie pour élaborer des couches minces, en utilisant comme source le matériau synthétisé à partir des éléments. Le premier dispositif expérimental utilisant le principe de la CSVT, avec de l'iode solide comme agent de transport en réacteur vertical et fermé, a été mis au point par G. Massé et al. pour la réalisation d'absorbeurs CIGS en couches minces est présenté sur la figure 7.

Nous allons rappeler rapidement le principe de ce réacteur déjà existant au laboratoire MEPS (Mathématiques Et Physique des Systèmes) de l'université de Perpignan-France.

Le réacteur déjà existant au laboratoire MEPS est un tube de quartz dont le diamètre peut être choisi à la dimension des composants à fabriquer. Pour les études en laboratoire, un diamètre de 25 mm a été fixé. Le réacteur est utilisé en position verticale et sa hauteur est choisie entre quelques centimètres et 20 cm suivant les cas. La source et le substrat sont placés face à face et séparés par une entretoise de 0,5 à quelques mm d'épaisseur. De l'iode solide en petite quantité est ajouté comme agent de transport à l'intérieur du réacteur, puis celui-ci est fermé sous vide ($\approx 10^{-4}$ mbar) à l'aide d'un robinet. Le réacteur est équipé d'un enroulement chauffant, qui permet de chauffer préalablement le substrat avant le dépôt de la couche mince. Un pyromètre infra-rouge (IR) placé au-dessus du réacteur permet de

détecter le rayonnement issu du substrat pour mesurer la température à laquelle il est porté pendant le dépôt et piloter un régulateur de température qui commande le chauffage de la source. C'est la température du substrat qui commande le dépôt. La réaction commence lorsque l'iode se vaporise et envahit le tube. La pression d'iode est déterminée à partir de la température la plus faible dans le réacteur, qui est la partie supérieure de celui-ci où existe un équilibre liquide-vapeur d'iode. La source est une pastille de poudre comprimée à 270 bars/cm², provenant d'un matériau de composition quasi-stoechiométrique.

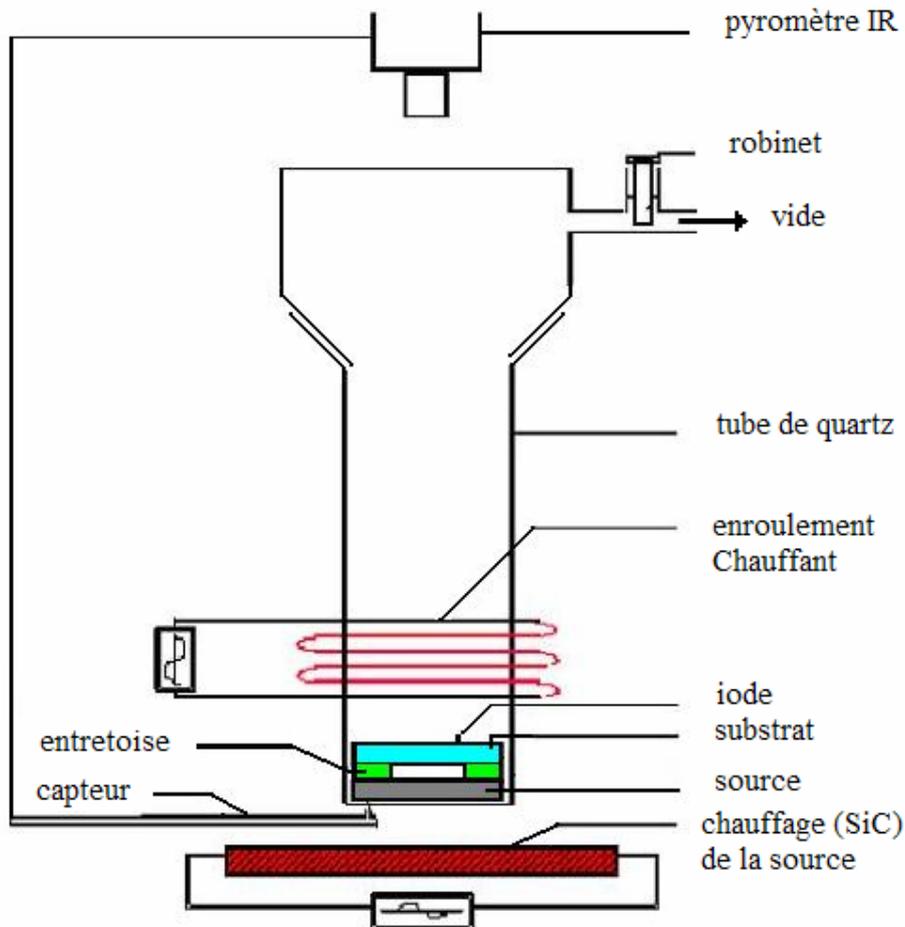


Figure 7 : Schéma du réacteur vertical déjà existant au laboratoire MEPS (Université de Perpignan , France).

Dans le but d'élaborer des couches minces de CIGS pour réaliser des cellules solaires, nous avons mis au point au laboratoire MEPS de l'université de Perpignan un nouveau système simple basé sur le même principe mais n'utilisant plus de vide secondaire. Ce procédé de dépôt sera décrit et développé au chapitre V.

III. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Richardt and I. Richardt, *Les évaporations sous vide*, Éditions In Fine, Paris, (2000).
- [2] M. Berghol, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (1991) 36.
- [3] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa and C. Y. Sun, *Sol. Energy Mat.*, 2 (1980) 433.
- [4] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwal and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.*, 73 (1983) 2902.
- [5] J. R. Tuttle, D. S. Albin and R. Noufi, *Solar Cells*, (1993) 30.
- [6] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D. W. Niles and R. Noufi, *Proc. 12th European photov. Sol. Energ. Conf. Amsterdam*, (1994) 939.
- [7] C. Chityuttakan, P. Chinvetkitvanich, K. Yoodee and S. Chatraphorn, *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 90 (2006) 3124.
- [8] M. Lammer, R. Kniese and M. Powalla, *Thin Solid Films*, 451–452 (2004) 175.
- [9] L. Assmann, J.C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand and M. Morsli, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 159
- [10] G. Voorwinden, R. Kniese and M. Powalla, *Thin Solid Films*, 431–432 (2003) 538.
- [10] M. Lammer, U. Klemm, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 33.
- [12] M. Powalla and B. Dimmler, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 251.
- [13] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Proc. 16th IEEE Photov. Sol. En. Conf.*, New York, (1983) 781.
- [14] S. Zweigart, G. Bilger and H. W. Schock, *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice*, (1995) 1991.
- [15] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, A. Franz, D.W. Niles and R. Noufi, *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam*, (1994) 939.
- [16] S. Zweigart, Th. Walter, Ch. Köble, S. M. Sun, U. Rühle and H. W. Schock, *IEEE*, (1994) 60.
- [17] M. A. Contreras, T. J. Gillespie, C. H. Marshall, T. Berens, R. N. Bhattacharya, D. L. Schulz, C. J. Curtis, D. S. Ginley, K. Ramanathan and R. Noufi, *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone*, (1997) 2354.
- [18] J. A. Hollingsworth, K. K. Banger, M. H. -C. Jin, J. D. Harris, J. E. Cowen, E. W.
- [19] Bohannon, J. A. Switzer, W. E. Buhro and A. F. Hepp, *Thin Solid Films*, (431-432) (2003) 63.
- [20] S. Duchemin, J. Bougnot, A. El Ghzizal, K. Belghit, *9th Europ. Photov. Solar Ener. Conf. Fribourg*, (1989) 476.
- [21] D. Ruthe, K. Zimmer and T. Höche, *Applied Surface Science*, 247(1-4) (2005) 447.

- [22] J. Hermann, M. Benfarah, G. Coustillier, S. Bruneau, E. Axente, J.-F. Guillemoles, M. Sentis, P. Alloncle and T. Itina, *Applied Surface Science*, 252(13) (2006) 4814.
- [23] A. Tverjanovich, E. N. Borisov, E. S. Vasilieva, O. V. Tolochko, I. E. Vahhi, S. Bereznev and Yu. S. Tveryanovich, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(20) (2006) 3624.
- [24] V. F. Gremenok, R. W. Martin, I. V. Bodnar, M. V. Yakushev, W. Schmitz, K. Bente, I. Martil, F. L. Martinez, E. P. Zaretskaya and I. A. Victorov, *Thin Solid Films*, 394 (1-2) (2001) 23.
- [25] V. F. Gremenok, I. A. Victorov, I. V. Bodnar, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson and M. V. Yakushev, *Materials Letters*, 35(1-2) (1998) 130.
- [26] A. Yoshida, N. Tanahashi, T. Tanaka, Y. Demizu, Y. Yamamoto and T. Yamaguchi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50 (1-4) (1998) 7.
- [27] S. Kuranouchi and A. Yoshida, *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 123.
- [28] P. Victor, J. Nagaraju and S. B. Krupanidhi, *Solid State Communications*, 116(12) (2000) 649.
- [29] D. D. Shivagan, P.J. Dale, A. P. Samantilleke and L. M. Peter, *Thin Solid Films*, Article In Press, (2007).
- [30] M. Ganchev, J. Kois, M. Kaelin, S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva and A. Tiwari, *Thin Solid Films*, 511-512(26) (2006) 325.
- [31] A. M. Fernández and R. N. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, 474(1-2) (2005) 10.
- [32] L. Zhang, F. D. Jiang and J. Y. Feng, *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 80(4) (2003) 483.
- [33] A. Kampmann, V. Sittinger, J. Rechid and R. Reineke-Koch, *Thin Solid Films*, 361-362(21) (2000) 309.
- [34] M. E. Calixto, P. J. Sebastian, R. N. Bhattacharya and Rommel Noufi, *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 59(1-2) (1999) 75.
- [35] R. Friedfeld, R. P. Raffaele and J. G. Mantovani, *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 58(4) (1999) 375.
- [36] J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lussion, K. Fezzaa, F. Boision, J. Vedel and D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7293.
- [37] A. M. Hernandez, P. J. Sebastian, M. E. Calixto, S. A Gamboa and O. Solorza, *Thin Solid Films*, 298 (1997) 92.

- [38] R. N. Bhattacharya, A. M. Hernandez, M. A. Contreras, J. Keane, A. L. Tennant, K. Ramanathan, J. R. Tuttle, R. Noufi and A. M. Hermann, *J. Electrochem Soc.*, 143 (1996) 854.
- [39] N. Bhattacharya, H. Weisner, T. A. Berens, R. J. Matson, J. Keane, K. Ramanathan, A. Swartzlander, A. Mason and R. Noufi, *J. Electrochem Soc.*, 144 (1997) 1376.
- [40] F. Kessler, D. Herrmann and M. Powalla, *Thin Solid Films*, 480-481 (1) (2005) 491.
- [41] S. H. Yoon, K. W. Seo, S. S. Lee and W. Shim, *Thin Solid Films*, 515(4) (2006) 1544.
- [42] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin and S. Duchemin, *Thin Solid Films*, 324 (1-2) (1998) 115.
- [43] G. Orsal, N. Romain, M. C. Artaud and S. Duchemin, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(10) (1999) 2098.
- [44] N. Romain, G. Orsal, M. C. Artaud and S. Duchemin, *Solid State Phenomena*, 67-68 (1999) 373.
- [45] G. Orsal, N. Romain, M. C. Artaud, S. Rushworth and S. Duchemin, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000) 135.
- [46] A. Vervaet and M. Burgelman, 10th European Photovo. Solar Energy. Conf., Lisbonne, (1991) 900.
- [47] T. L. Chu, Shirley S. Chu, C. P. Chien and D. H. Lo, *J. Electrochem. Soc.*, 132(8) (1985) 2020.
- [48] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, *Sol. Energy Mat.s and Sol. Cells*, 81(3) (2004) 379.
- [49] A. Zouaoui, M. Lachab, M. L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinarès and N. Kesri, *Thin Solid Films*, 339(1-2) (1999) 10.
- [50] O. Tesson, M. Morsli, A. Bonnet, V. Jousseau, L. Cattin and G. Masse, *Optical Materials*, 9(1-4) (1998) 511.
- [51] A. Jäger-Waldau, N. Meyer, T. Weiss, S. Fiechter, M. Ch. Lux-Steiner, K. Tempelhoff and W. Richter, *Jpn. Appl. Phys.*, 37 (1998) 1617.
- [52] G. Massé and K. Djessas, *Thin Solid Films*, 226 (1993) 254.
- [53] G. Massé, K. Djessas, K. Guenoun and A. Smiyh, *Thin Solid Films*, 278 (1996) 82.
- [54] K. Djessas, A. Abatchou and G. Massé, *J. Appl. Phys.*, 88(11) (2000) 5710.
- [55] G. Massé, L. Yarzhou and K. Djessas, *J. Phys. III. France* 3 (1993) 2087.

CHAPITRE III

LES CELLULES SOLAIRES EN COUCHES MINCES

I. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque transforme l'énergie lumineuse en électricité. Il fut découvert par Antoine Becquerel en 1839 [1], qui constata que le rayonnement lumineux produit sur certains matériaux une étincelle, preuve d'un phénomène électrique.

Ce phénomène se produit dans les semiconducteurs. Ceci est dû à leur structure énergétique. Un électron lié à l'atome se trouve dans la bande de valence; un électron libre se situe, lui, dans la bande de conduction: c'est lui qui, par son déplacement, permet la conduction du courant électrique. Les métaux présentent une forte concentration en électrons libres, ils conduisent très bien le courant. Les isolants qui au contraire n'en possèdent pas, tous les électrons étant liés dans la bande de valence, ne conduisent pas le courant électrique. Quant aux semi-conducteurs, ils sont intermédiaires entre ces deux comportements : ils possèdent une très faible concentration en électrons libres, mais si on leur apporte de l'énergie, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction, et participer à un courant électrique dans le matériau. Si on les éclaire avec un rayonnement électromagnétique, par exemple de la lumière visible, les semiconducteurs sont capables de conduire un courant électrique.

La figure 1 montre les structures de bande de trois types de matériaux : isolants, métaux, et semiconducteurs. On voit sur cette figure que la différence réside au niveau de l'éloignement des bandes de valence et de conduction. Dans les isolants, cette différence est assez importante, de l'ordre d'une dizaine d' eV. Chez les métaux par contre, elle est inexistante, les bandes de valence et de conduction se chevauchent, permettant un passage aisé des électrons, dont la circulation induit un courant électrique. Chez les semiconducteurs enfin, ce passage d'électrons entre les bandes de valence et de conduction n'est possible que si l'on fournit une certaine quantité d'énergie, par exemple sous forme de photons, pour franchir la bande interdite, aussi appelée gap, dont la largeur va de 0,6 à 4 eV, selon le matériau.

C'est ce phénomène qui rend possible l'effet photovoltaïque. Lorsqu'un photon atteint le matériau, il transmet intégralement son énergie à un électron qui, excité, peut se libérer de la bande de valence où une liaison chimique le retient, et passer dans la bande de conduction, si le niveau énergétique final est permis.

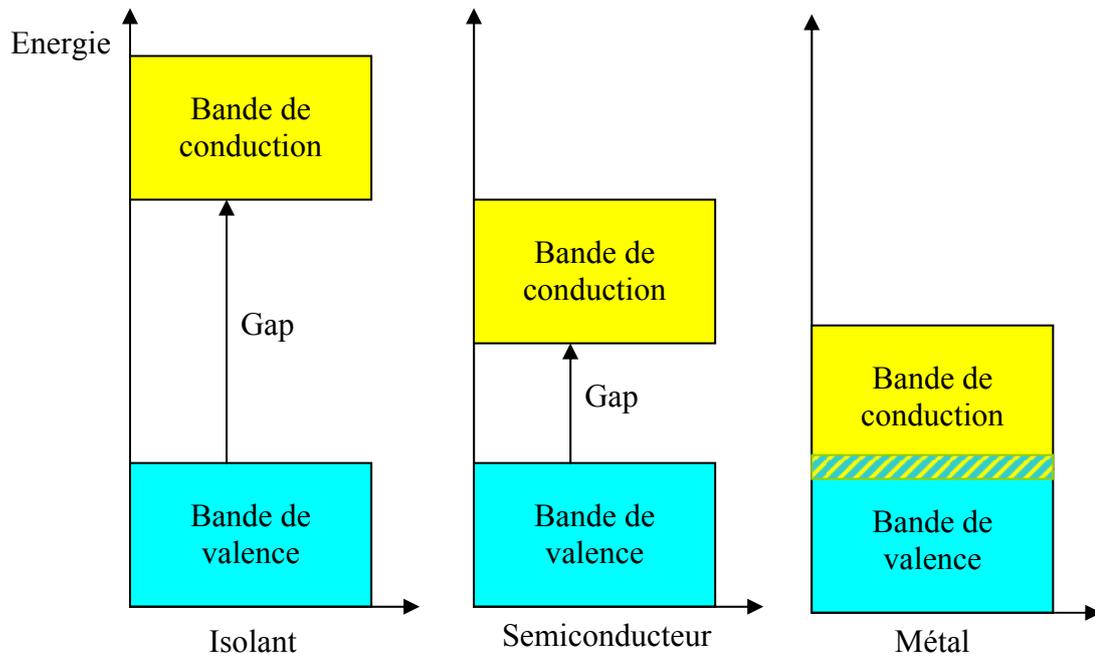


Figure 1 : Structure de bande des trois catégories de matériaux.

Un métal peut absorber tout rayonnement qu'il reçoit, mais l'électron ainsi excité revient immédiatement dans son état initial, ne pouvant donc participer à un courant électrique. L'énergie du photon est ensuite cédée au réseau sous forme thermique.

Le rayonnement n'agira sur un isolant que si son énergie dépasse la largeur de la bande interdite, ce qui correspond à une énergie grande, située au delà du spectre solaire.

Par contre, dans un semiconducteur, le gap étant plus étroit, l'énergie à fournir pour exciter un électron est plus basse, un photon dont l'énergie appartient au spectre solaire peut donc interagir sur lui.

La transition de l'électron vers un niveau plus énergétique génère deux types de porteurs de charge, des électrons de conduction, de charge $-e$, et des trous, particules fictives de charge $+e$ correspondant à l'absence d'un électron. Pour chaque absorption d'un photon, apparaît ainsi une paire électron-trou, comme illustré sur la figure 2.

La durée de vie des porteurs de charge dans un semiconducteur est un million de fois plus grande que dans un métal. Il est donc possible de séparer les électrons des trous, avant qu'ils ne se recombinent pour se neutraliser, si le matériau est soumis à un champ électrique interne. Les charges de signes opposés seront collectées par ce champ, les charges négatives repoussées vers une face et les charges positives vers l'autre face, une

pile étant ainsi créée. Une différence de potentiel se formera alors, induisant l'apparition d'un courant électrique, appelé “**photocourant**”, puisque ce sont les photons qui ont permis sa création.

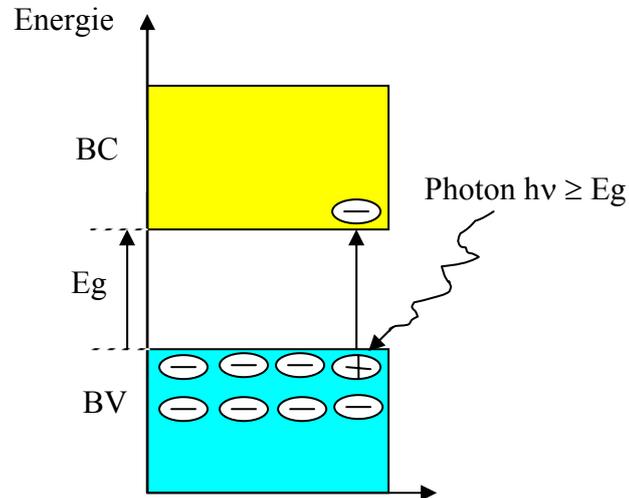


Figure 2 : Création d'une paire électron-trou dans un semiconducteur.

II. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, ou encore photopile, est basé sur les propriétés des matériaux semiconducteurs.

II.1. Principe

La figure 3 montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque [2] avec les principales régions (Emetteur, Zone de Charge d'Espace et Base) dans lesquelles les photons incidents peuvent créer des porteurs libres. Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant la région de leur création. Dans les zones électriquement neutres (p) et (n), les porteurs minoritaires générés par les photons diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) sont propulsés par le champ électrique \vec{E} vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs de charges contribuent donc au courant de la cellule photovoltaïque par leurs diffusions, cette composante est appelée courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p, donnant naissance à un courant de génération.

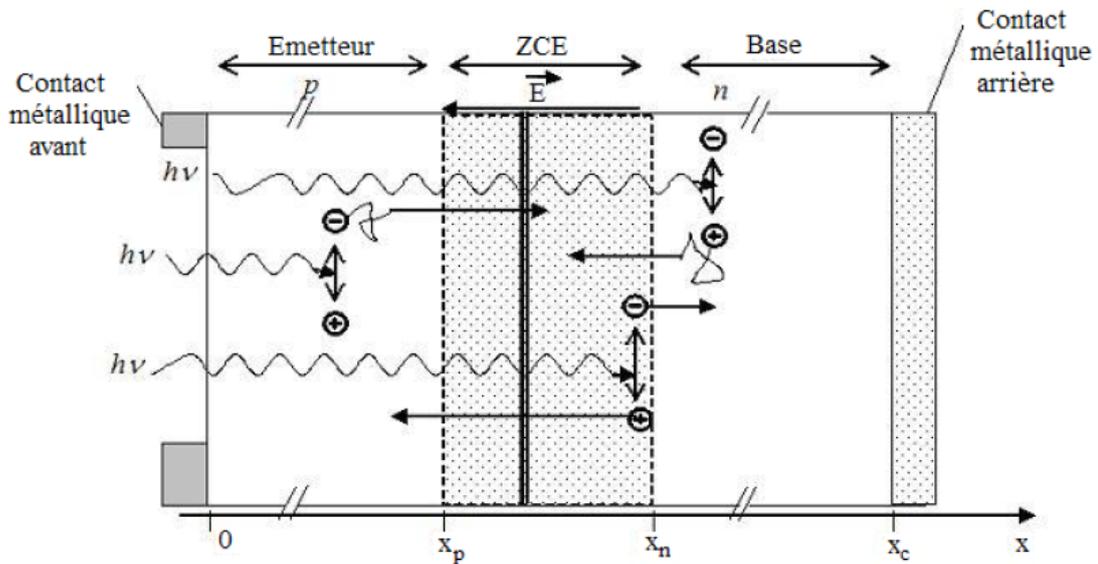


Figure 3 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Il convient donc de noter que la conversion de l'énergie solaire en électricité est possible si et seulement si trois phénomènes physiques de base ont lieu quasi simultanément :

- l'absorption d'un maximum de photons possible,
- la transformation de l'énergie ainsi absorbée en charges électriques libres,
- la collecte sans perte de ces derniers vers un circuit électrique extérieur.

Le premier phénomène est l'absorption optique de photons par un matériau semiconducteur approprié dans la partie la plus intense du spectre solaire [3] (figure 4). Si l'on prend un semiconducteur à grand gap, l'absorption sera limitée aux petites longueurs d'onde, dans l'ultra-violet, alors que la partie la plus importante du spectre solaire se situe dans le visible et le proche infra-rouge. Pour absorber un maximum de photons, il faudrait donc un semiconducteur possédant un petit gap. Mais alors la tension de sortie, proportionnelle au gap, et donc la puissance de la photopile ($P = I \cdot V$), seraient trop faibles pour exploiter cette pile. La valeur optimale du gap du matériau utilisé comme absorbeur se situe vers 1,5 eV.

Le second, c'est la séparation rapide des électrons et des trous avant leur recombinaison. Quant au troisième, c'est l'entraînement des électrons et des trous vers les électrodes collectrices (collecte des porteurs).

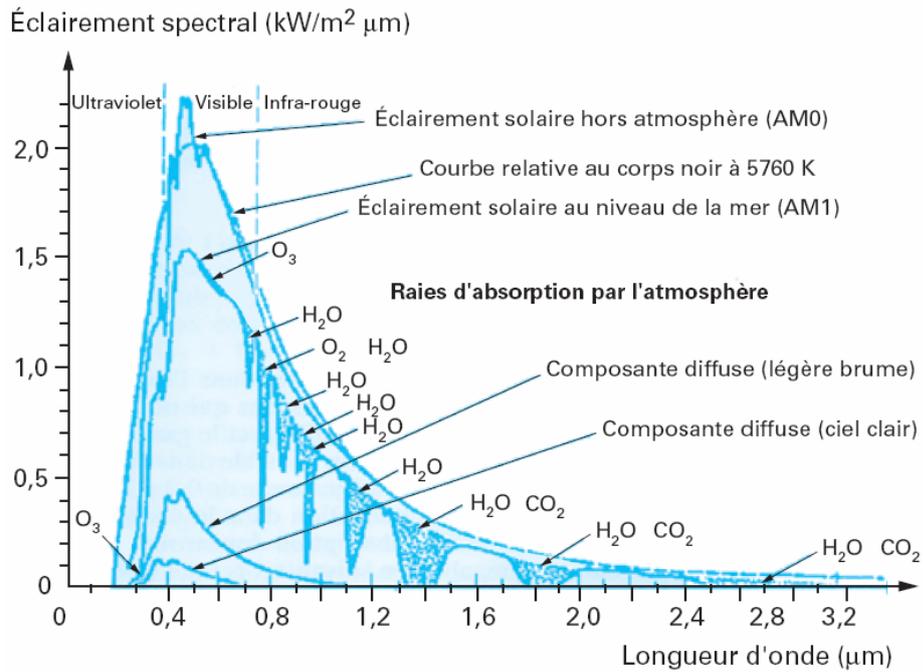


Figure 4 : Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.

II.2. Absorption optique

L'absorption des photons constitue la première étape nécessaire dans le processus de conversion photovoltaïque. La plus élémentaire est celle d'un photon d'énergie $h\nu$ (eV) qui excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau d'énergie plus élevé. Ainsi, une des principales grandeurs physiques d'un matériau semiconducteur photovoltaïque est son coefficient d'absorption α (cm^{-1}). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, ce coefficient est lié à l'énergie du gap E_g (eV) en fonction des énergies des photons incidents.

II.3. Séparation des porteurs

Le phénomène de séparation des porteurs a lieu grâce à un champ électrique permanent et indestructible. Le plus souvent, il est généré à l'interface de deux zones d'un même semiconducteur dont les concentrations en porteurs libres sont différentes (Homojonction) ou de deux semiconducteurs de nature et de type différents (Hétérojonction).

II.3.1. Homojonction

Elle résulte de la juxtaposition de deux zones dans un même matériau semiconducteur. Une zone de type p (majoritaire en trous, minoritaire en électrons) et une

de type n (majoritaire en électrons, minoritaire en trous) dont les concentrations en porteurs libres sont différentes.

II.3.2. Hétérojonction

Une hétérojonction est réalisée entre deux semiconducteurs de nature et de type différents. Pour avoir une bonne hétérojonction, il est nécessaire que le désaccord des paramètres cristallins entre les deux semiconducteurs soit inférieur à 5 %. Généralement, les matériaux semiconducteurs utilisés ont des gaps différents tels que E_{g1} (gap du premier semiconducteur) soit inférieur à E_{g2} (gap du deuxième semiconducteur) (figure 5). Les photons d'énergies inférieures à E_{g2} traversent le semiconducteur frontal sans être absorbés. On dit que celui-ci agit comme une fenêtre optique. Les discontinuités de bandes (effets de pics) gênent le passage des porteurs en créant une barrière de potentiel et un champ électrique antagoniste. Mais souvent, ces barrières très minces peuvent être franchies par effet tunnel.

En général, la tension délivrée par une cellule photovoltaïque croît avec l'énergie du gap E_g , tandis que le courant diminue lorsque E_g augmente. Dans le cas des hétérojonctions, la tension est imposée par le semiconducteur qui a le plus petit gap. Le courant de court-circuit est dû aux photons d'énergies correspondant à la différence des énergies de gap $E_{g2} - E_{g1}$.

Dans la conversion photovoltaïque, il est important de noter que l'hétérojonction est nettement plus avantageuse que l'homojonction. L'avantage des hétérojonctions se manifeste surtout pour les faibles longueurs d'onde, puisque celles-ci sont absorbées dans la zone de charge d'espace où le rendement quantique est maximal. Elles améliorent le courant de court-circuit et la tension en circuit-ouvert d'une cellule photovoltaïque car la majeure partie de la lumière est absorbée dans la région de la jonction, où la collecte est très efficace. Alors que dans une homojonction, la majeure partie de la lumière est absorbée à la surface de l'absorbeur où la vitesse de recombinaison des porteurs est très grande. De plus, dans le cas de l'hétérojonction, si l'on veut optimiser la structure de la photopile, il est avantageux de séparer les fonctions d'absorption des photons, d'injection des charges et de collecte rapide des charges entre les différents semiconducteurs, chacun étant optimisé pour sa propre fonction. Enfin, pour les semiconducteurs qui ne peuvent être dopés de type p ou de type n, l'hétérojonction est la seule solution pour réaliser une cellule

photovoltaïque. Par exemple, le CuGaSe_2 généralement de type p ne peut être dopé de type n ou difficilement [4].

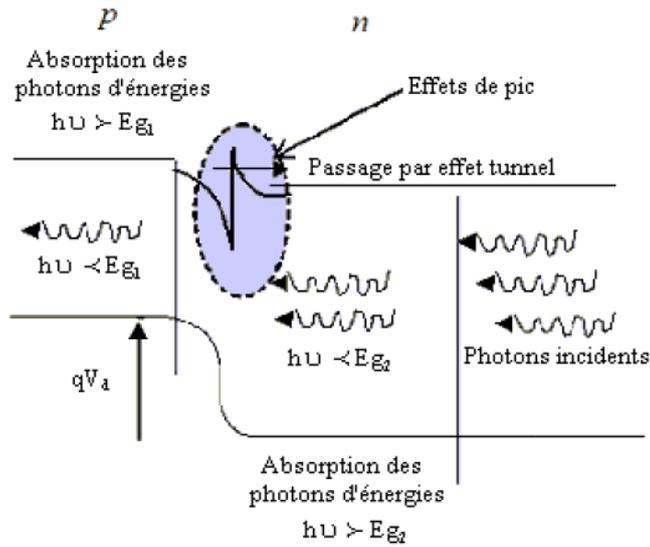


Figure 5 : Diagramme de bandes d'énergie pour une hétérojonction.

II.4. Collecte des porteurs

Tout porteur de charge mobile ayant pu diffuser (par effet d'un gradient de concentration) jusqu'à la zone de charge d'espace sera vigoureusement drainé vers le côté n pour les électrons et le côté p pour les trous. Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone de leur type, ils ne risquent plus de se recombiner autrement que par les défauts du réseau ou de la surface. Ils sont alors collectés par une grille métallique où ils peuvent circuler sans contrainte.

Pendant la collecte, des courants de diffusion de trous et d'électrons se développent autour de la jonction et créent, au voisinage immédiat de celle-ci, une barrière de potentiel V_d qui s'oppose aux courants de diffusion des porteurs majoritaires de chaque zone. Cette barrière de potentiel est définie par la relation [2] :

$$V_d = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A \times N_D}{n_i^2} \quad (3.1)$$

où N_A , N_D et n_i sont respectivement le nombre d'atomes accepteurs, donneurs et intrinsèques exprimés en (cm^{-3}) ; q la charge du porteur en (C), k la constante de Boltzmann et T la température en (K). Lorsque l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des

porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires, ce qui conduit à un courant global de diffusion nul.

III. Le rendement quantique, QE

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne, IQE (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (external quantum efficiency) [5]. Le rendement quantique est défini comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (3.2)$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph}=hc/\lambda$, h étant la constante de Plank, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde).

Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelé "la réponse spectrale" de la cellule, elle est notée $SR(\lambda)$. Cette dernière représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. Elle est souvent utilisée dans le marché de l'électronique comme caractéristique des photodiodes. EQE peut s'écrire suivant l'expression :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (3.3)$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, de l'énergie d'ionisation, de la largeur de la zone de déplétion et de l'efficacité de collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100 % dans le cas idéal (sans pertes) correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

A titre indicatif, les figures 6 et 7 montrent les rendements quantiques externes de photopiles élaborées à partir de CIGS.

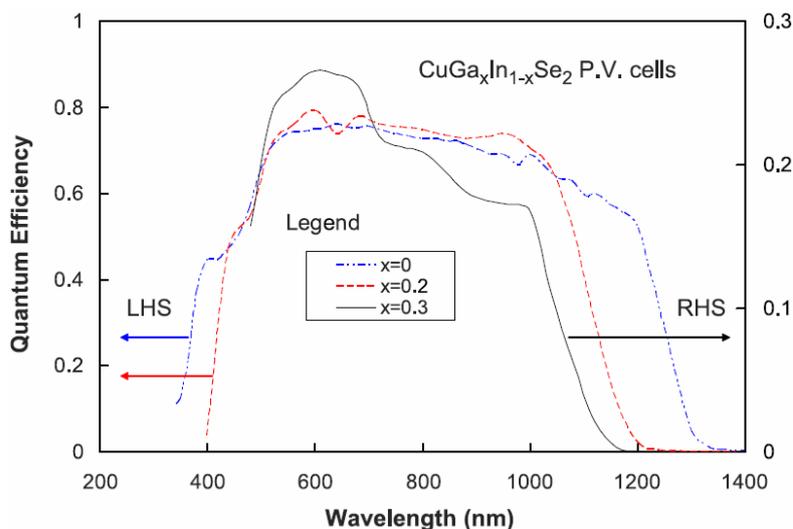


Figure 6 : Rendements quantiques externes de cellules solaires à base de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ pour différentes valeurs de x [6].

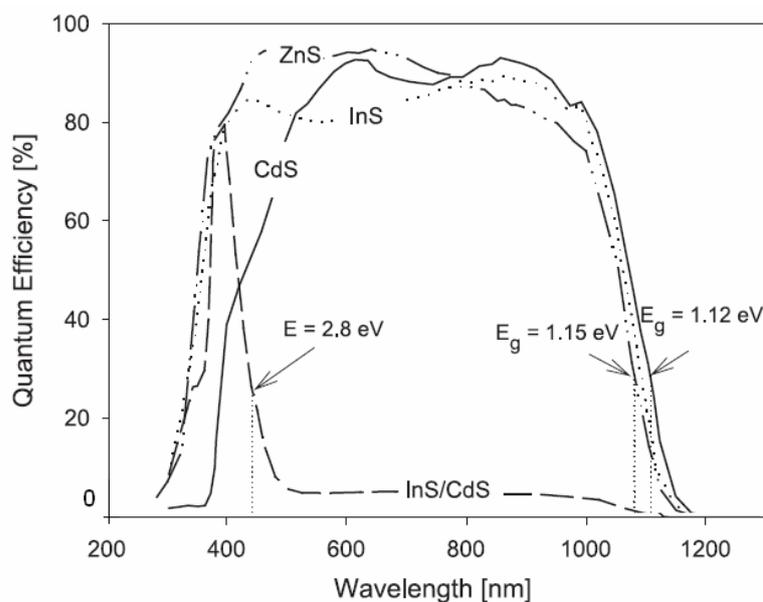


Figure 7 : Rendements quantiques externes de cellules solaires à base de CIGS et fabriquées pour différentes couches tampons (InS, CdS, ZnS, InS/CdS) [7].

IV. Caractéristiques de la cellule photovoltaïque

IV.1. Polarisation de la jonction p – n sous obscurité

Si l'on polarise une jonction p–n à l'obscurité, la caractéristique $I(V)$ est donnée par la figure 8.

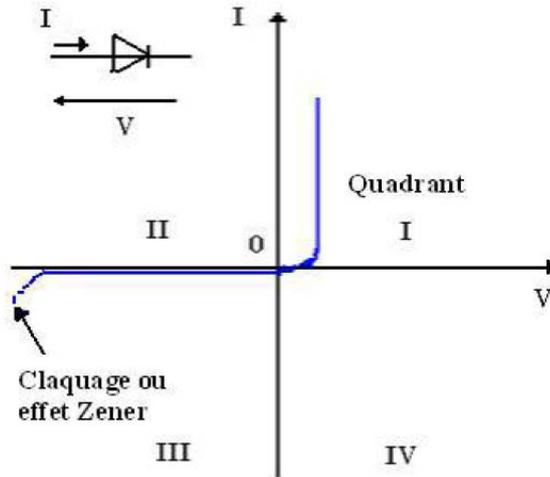


Figure 8 : Caractéristique d'une jonction p – n polarisée à l'obscurité.

En polarisation directe, la barrière de potentiel est abaissée et un courant de porteurs majoritaires (courant de diffusion) important peut se développer. En polarisation inverse, le courant de porteurs minoritaires (courant de conduction) est très faible et varie très peu avec la tension appliquée tant que cette tension est inférieure à la tension de claquage (effet Zener).

IV.2. Jonction p – n polarisée sous éclairage

Si l'on soumet un flux lumineux à une jonction p – n polarisée, des paires électrons-trous sont créées par les photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau semiconducteur. Il en résulte une augmentation du courant inverse de saturation proportionnelle au flux lumineux. Physiquement, cet effet se traduit de deux manières selon le quadrant de fonctionnement du dispositif. Dans le 3^{ème} quadrant, le système fonctionne en récepteur dont la résistance varie fortement avec l'éclairage, c'est la photorésistance. Dans le cas du 4^{ème} quadrant, le système fonctionne en générateur dont le courant de court-circuit est proportionnel à l'éclairage et dont la tension à vide est celle de la diode en polarisation directe. Les caractéristiques $I(V)$ sont données par la figure 9.

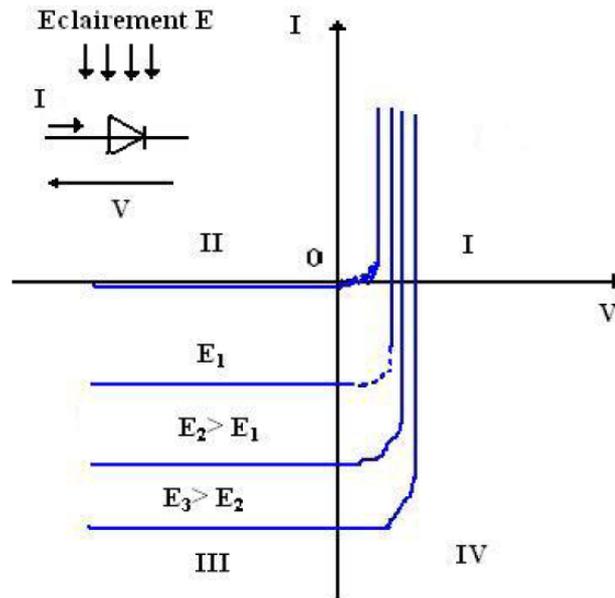


Figure 9 : Caractéristiques d'une jonction p-n polarisée sous divers éclairagements E.

IV.3. Caractéristique réelle I(V)

La figure 10 montre le schéma électrique équivalent du modèle à deux diodes pour une cellule photovoltaïque réelle. Ce schéma tient compte des effets résistifs parasites dus à la fabrication et sont représentés par les résistances R_s et R_{sh} . R_s est une résistance série représentant les diverses résistances de contacts et de connexions. R_{sh} (shunt) est une résistance en parallèle sur le générateur de courant qui caractérise les divers courants de fuite dus à la diode et aux effets de bords de la jonction. Les valeurs respectives des divers éléments du schéma électrique équivalent déterminent les performances de la cellule réelle.

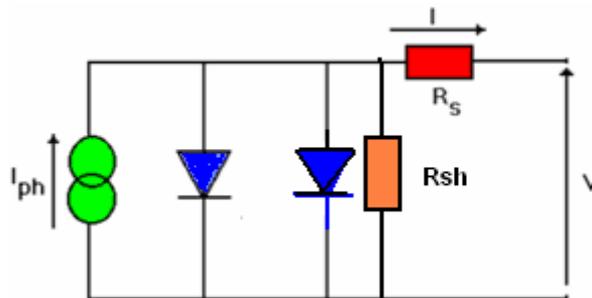


Figure 10 : Schéma électrique équivalent du modèle à une diode.

La caractéristique $I(V)$ (figure 11) correspondant au schéma électrique équivalent (figure 10) se met sous la forme mathématique suivante [8] :

$$J = -J_{01} \left\{ \exp \left[\frac{q(V - R_s J)}{n_1 k T} \right] - 1 \right\} - J_{02} \left\{ \exp \left[\frac{q(V - R_s J)}{n_2 k T} \right] - 1 \right\} - \frac{(V - R_s I)}{R_{sh}} + J_{ph} \quad (3.4)$$

Dans cette équation, J_{ph} correspond au photocourant généré par le rayonnement, J_{01} , J_{02} les densités de courants de saturation, n_1 et n_2 les facteurs d'idéalité de la cellule. La caractéristique $I(V)$ permet de déterminer les paramètres électriques photovoltaïques suivants : le facteur de forme (FF) en %; le courant au point de puissance optimum (I_{opt}); la tension au point de puissance optimum (V_{opt}); le courant de court-circuit (I_{cc}) ; la tension en circuit ouvert (V_{oc}). Le rendement de conversion η de la cellule photovoltaïque se déduit de cette caractéristique et se calcul à partir de la relation :

$$\eta = \frac{P_{maximale}}{P_{incidente}} = \frac{I_{opt} \times V_{opt}}{P_{incidente}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{incidente}} \quad (3.5)$$

où $P_{maximale}$ est la puissance maximale et $P_{incidente}$ est la puissance incidence des photons. Le facteur de forme se traduit par le rapport entre les aires $OI_{cc}NV_{oc}$ et $OI_{opt}MV_{opt}$ (figure 11).

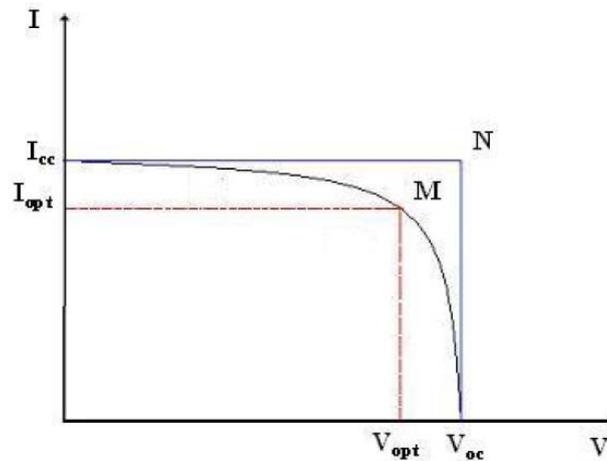


Figure 11 : Caractéristique $I(V)$ pour une cellule photovoltaïque réelle sous éclairage.

V. Filières photovoltaïques en couches minces

Qu'elles soient amorphes ou polycristallines, les couches minces de matériaux semiconducteurs destinées à la conversion photovoltaïque présentent des avantages certains dans la course à la production solaire à grande échelle. Ceci se traduit par la capacité de produire de grandes surfaces, une consommation très réduite de la matière et une faible consommation énergétique durant le cycle de production. Cependant, il existe un

spectre très étendu de matériaux semiconducteurs (inorganiques et organiques) présentant les critères requis pour la conversion photovoltaïque.

Dans le domaine des couches minces, les principales filières photovoltaïques existantes sont les suivantes :

- la filière à base de matériaux organiques,
- la filière E.T.A (Extremely Thin Absorber),
- la filière Tellure de Cadmium,
- la filière Silicium microcristallin et/ou amorphe,
- la filière des composés chalcopyrites basée sur le CuInSe_2 (CIS).

A côté de celles-ci, s'ajoute la filière à base de composé III-V (principalement GaAs) qui ne sera pas mentionnée ici du fait de son coût très élevé et qui est principalement utilisé en technologie spatiale.

V.1. La filière à base de matériaux organiques

L'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans. Les matériaux organiques sont généralement classés en deux catégories selon la valeur de leur masse moléculaire (figure 12).

Les premières cellules présentaient des rendements de conversion extrêmement faibles. Dès 1978, Merritt [9] prévoyait que les rendements de conversion pouvaient dépasser les 1 %, mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang [10] (0,95 %). Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents [11], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début des années 2000 que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen et al. [12], 3,6 % avec ceux de Peumans et al. [13] sous éclairage avec une puissance lumineuse de 1000 W.m^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de fullerène et de phthalocyanine de cuivre [14]. Aujourd'hui, le record est détenu par les chercheurs de Siemens en Allemagne avec un rendement qui dépasse les 5%.

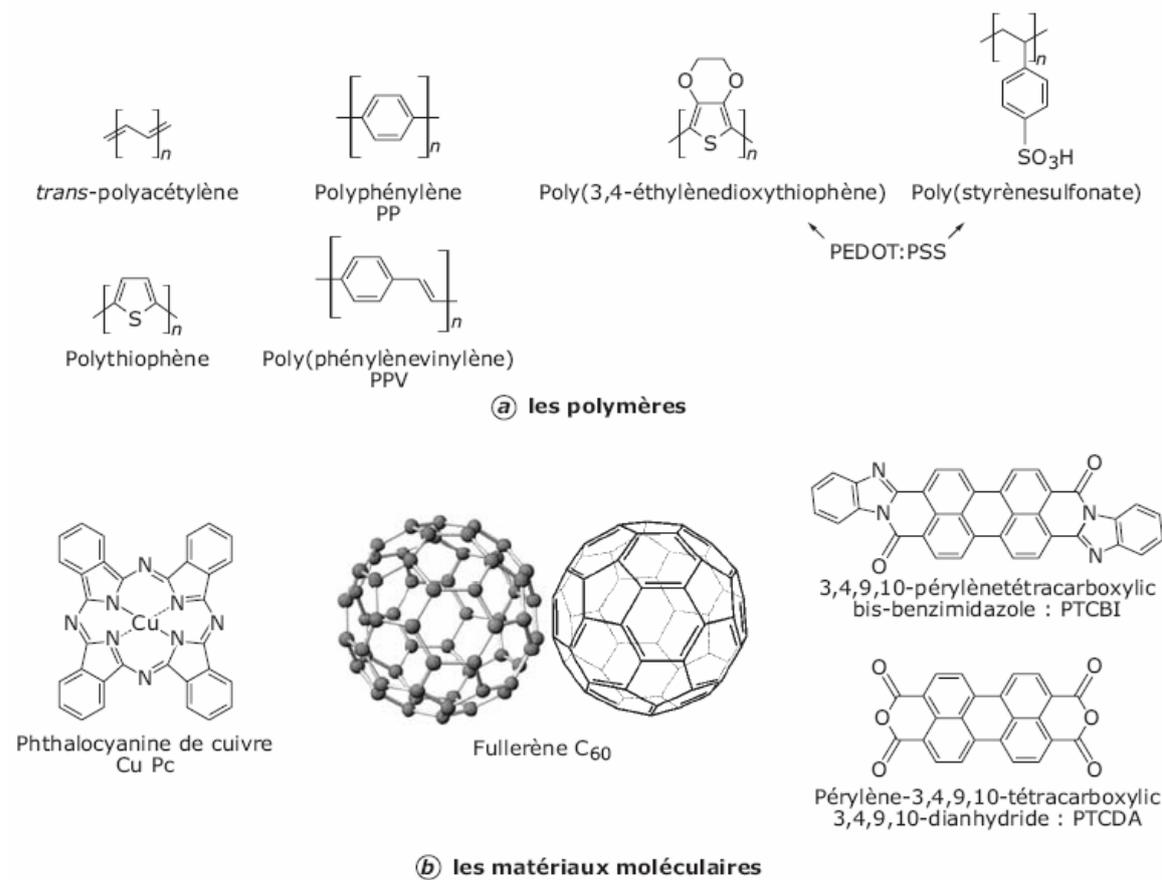


Figure 12 : Polymères semiconducteurs (a) et matériaux moléculaires (b) les plus utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques.

V.2. La filière E.T.A (Extremely Thin Absorber)

Il s'agit d'une récente filière qui utilise une nouvelle structure de cellules photovoltaïques à absorbeur ultra-mince (40-100 nm). Cette structure est constituée de deux semiconducteurs à grand gap ($E_g > 3 \text{ eV}$) de type n et p, entre lesquels est inséré un semiconducteur de grande surface développée absorbant la lumière visible ($1,1 \text{ eV} < E_g < 1,8 \text{ eV}$) (figure 13). L'intérêt d'une telle structure est multiple. En effet, le champ électrique entre les semiconducteurs transparents est très élevée et la grande surface développée permet au semiconducteur de très faible épaisseur d'absorber la lumière de manière extrêmement efficace. Basée sur le principe d'une jonction p-i-n, les problèmes de recombinaisons aux interfaces sont considérablement réduits.

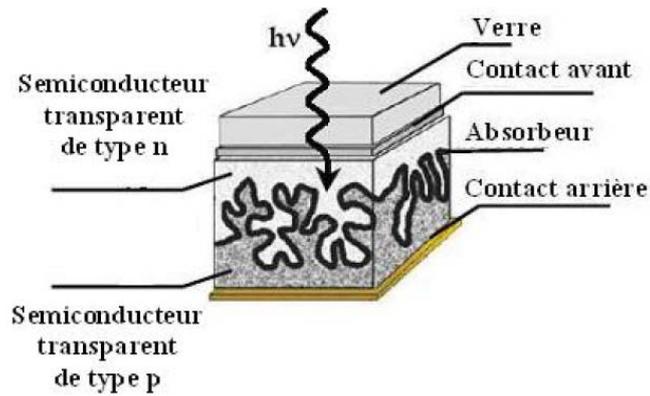


Figure 13 : Schéma de principe d'une cellule solaire E.T.A.

Jusqu'à présent, les cellules photovoltaïques ETA telles que ZnO/CdTe/CuSCN et ZnO/CdSe/CuSCN présentent des rendements faibles. Celles qui sont réalisées à partir de CdSe électrodéposé ont des densités de courant beaucoup plus élevées. Une tension de plusieurs centaines de millivolts et une densité de courant de court-circuit de quelques mA/cm² sont observés [15]. En ce qui concerne la cellule TiO₂/CdTe/ZnTe, Ernst et al. [16] ont obtenu des rendements de 4,5 %.

Pour remplacer le CdTe et le CdSe, des matériaux chalcopyrites tel que CuInS₂ ont été employés et les rendements affichés sont très faibles [17] et [18].

V.3. La filière CdTe

Du fait de ses propriétés optiques optimales, le CdTe présente une bande interdite directe de l'ordre de 1,45 eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire ($> 10^4$ cm⁻¹) [19]. Cette filière a été l'une des premières étudiées (1960). En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe date de 1972.

Malgré des rendements excédant les 16,5 % obtenus sur des substrats de silicate de bore très coûteux [20], des problèmes non négligeables se posent : difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables, effet négatif de la diffusion du sodium sur la durée de vie des porteurs minoritaires, sensibilité de la cellule à la vapeur d'eau et enfin la présence du Cadmium qui est toxique et polluant pour l'environnement.

La structure d'une cellule à base de CdS/CdTe est présentée par la figure 14. La couche de CdS est de type n et possède un grand gap (2,4 eV) lui permettant d'agir comme fenêtre optique.

Le CdTe étant naturellement n, son dopage p n'est pas encore totalement maîtrisé. Un recuit à 400 °C est en tout cas indispensable pour le convertir de n à p. Les principaux inconvénients de ce recuit sont : la recristallisation des deux couches [21], [22] et la présence d'une zone d'interdiffusion, principale responsable des centres de recombinaison à l'interface [23], mais aussi la réduction et l'augmentation de la réponse spectrale respectivement aux faibles et aux grandes longueurs d'onde [24], [25].

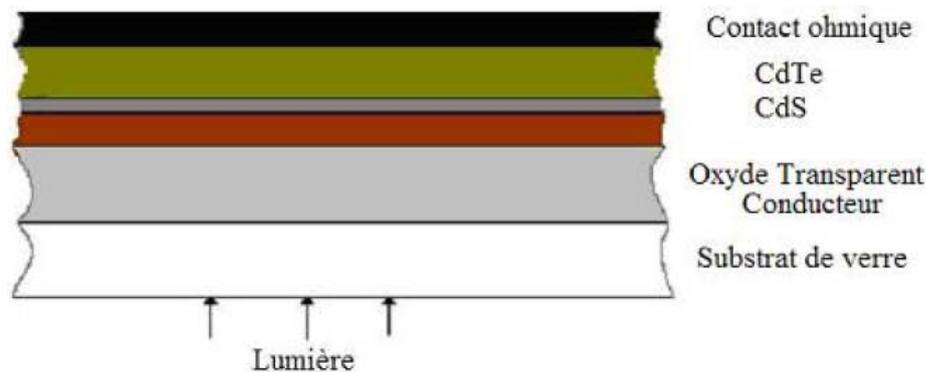


Figure 14 : Structure d'une cellule photovoltaïque à base de CdS-CdTe [26].

V.4. Filière Silicium microcristallin et/ou amorphe

Depuis 1975, des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, à l'état amorphe, dont les liaisons pendantes sont saturées par hydrogénation. Le silicium amorphe a-Si possède une bande interdite de l'ordre de 1,8 eV, diminuée de quelques dixièmes d'électron-volts par l'hydrogénation. Ce matériau présente trois avantages majeurs : un fort coefficient d'absorption (100 fois supérieur à celui du monocristal) qui autorise de très faibles épaisseurs de l'ordre du micromètre, une faible consommation énergétique durant le cycle de production avec un temps de retour énergétique inférieur à un an et une aptitude à être déposé en grandes surfaces de l'ordre du mètre carré d'un seul tenant.

Par contre, ses points faibles sont la faible mobilité des porteurs qui limite le rendement de conversion et la dégradation à l'éclairement (instabilité dite de Staebler-Wronski). Ces inconvénients sont de mieux en mieux surmontés par des artifices

technologiques. Par exemple, une superposition de deux structures p-i-n en "tandems" ou de trois couches actives très minces. On peut réduire ainsi la dégradation de 30 à 10 %. La structure la plus simple d'une cellule en silicium amorphe se compose de trois zones (une dopée bore, une intrinsèque et une dopée phosphore (p-i-n) (figure 15). Bien que les rendements en laboratoire aient atteint les 20 % en double ou triple p-i-n, les rendements industriels stagnent depuis des années sous la barre des 10 %, de sorte que des études très prometteuses ont été reprises dans le domaine des matériaux nano ou micro-cristallins et même presque amorphes (micro-morphe) avec des rendements de conversion déjà supérieurs à la barre des 10 %.

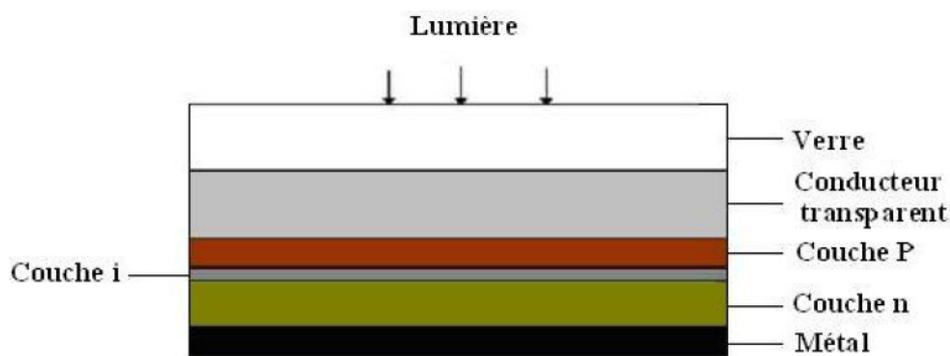


Figure 15 : Cellule photovoltaïque à base de silicium amorphe à structure p-i-n.

V.5. Filière chalcopyrite $Cu-III-VI_2$

Les matériaux absorbeurs chalcopyrites $Cu-III-VI_2$ en couche mince polycristalline émergents et destinés à la réalisation de cellules photovoltaïques sont principalement les composés $Cu(In,Ga)Se_2$. Ils possèdent un fort coefficient d'absorption optique de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . Une épaisseur de quelques microns suffit pour absorber la partie utile du spectre solaire contre $100 \mu\text{m}$ pour le silicium. Ces composés requièrent une stabilité remarquable, même sous l'effet des rayonnements cosmiques. Les deux principales méthodes pour sa préparation en couche mince de modules à hauts rendements sont la co-évaporation et le dépôt séquentiel des différents constituants suivi d'un recuit.

Cependant, d'autres procédés de dépôt sont utilisés telle que la méthode CSVT (Close-Spaced Vapor Transport). Ce procédé est très prometteur car il permet d'obtenir un absorbeur en couche mince de bonne qualité cristalline et donne la possibilité de réaliser en grandes surfaces des cellules solaires faibles coûts.

Faisant le choix de matériaux stables à fort coefficient d'absorption, depuis quelques années la filière CIS se détachent nettement des autres par ses performances et souvent sa simplicité de mise en oeuvre. Les performances de ces matériaux en couches minces polycristallines sont étroitement liées à la croissance cristalline (taille, orientation des cristallites, etc.). Le type de conductivité est généralement gouverné par la composition chimique, notamment l'écart à la stoechiométrie. Par conséquent, un dopage des couches n'est pas souvent nécessaire.

La cellule photovoltaïque en couches minces à base de ces matériaux a atteint les plus hauts rendements de conversion comparés aux filières citées précédemment. Les rendements de conversion avoisinent les 19 % [27] en petite surface et 12 % en modules [28], malgré une compréhension relativement incomplète des mécanismes et des défauts électroniques qui contrôlent le comportement du composant. C'est pourquoi une meilleure analyse du mode opératoire de la cellule est en train d'émerger ces dernières années. Ceci devrait permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus et trouver le processus à suivre pour les améliorer davantage.

VI. Cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS

Nous présenterons brièvement les principaux éléments de la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS et les performances obtenues à ce jour.

VI.1. Les éléments de la cellule photovoltaïque

Comme le montre la figure 16, outre les électrodes métalliques (contact ohmique inférieur (molybdène) et contact ohmique supérieur (Ni/Al)), la cellule photovoltaïque est constituée principalement de trois éléments : une couche absorbante (Cu(In,Ga)Se_2), une couche tampon (CdS, ZnO) et une fenêtre optique ZnO dopé aluminium (ZnO : Al).

VI.1.1. Couche absorbante

La couche absorbante est de type p et a un fort coefficient d'absorption de l'ordre de 10^{-5}cm^{-1} dans le domaine du visible. Le gap est par conséquent direct mais avec une valeur optimale de 1,5 eV . Sa conductivité doit être de l'ordre de $1 \text{ à } 10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$.

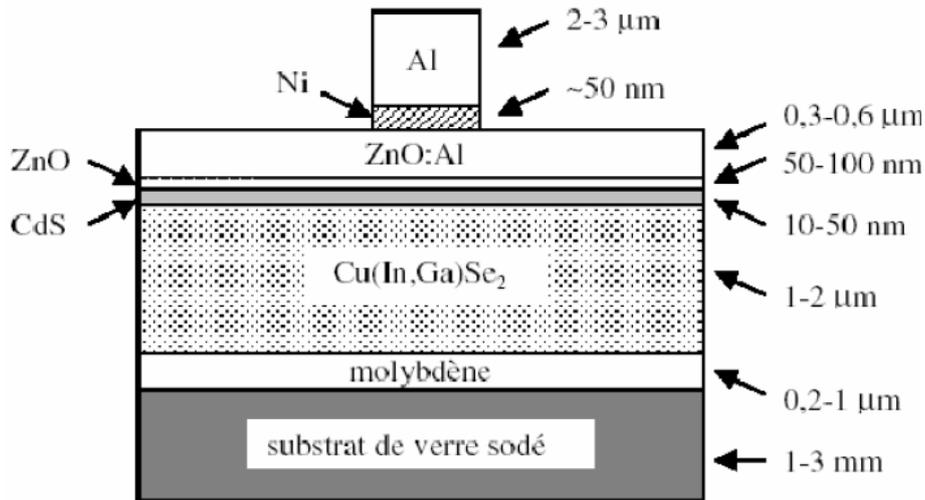


Figure 16 : Schéma simplifié de la cellule photovoltaïque classique en couches minces à base d'absorbeur CIGS [27].

VI.1.2. Couche tampon

La couche tampon est située entre la couche absorbante et la fenêtre optique. Si un contact couche absorbante/fenêtre optique est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister. En revanche, son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition "souple" entre celle de l'absorbeur et de la fenêtre optique dont la valeur est comprise entre 2,4 et 3,2 eV.
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante. De plus, pour éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre de $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$.
- Elle doit être morphologiquement très homogène et compacte pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.

VI.1.3. Fenêtre optique

La fenêtre optique doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80 % et la conductivité supérieure à $10^4 (\Omega.cm)^{-1}$.

En couche mince, de telles propriétés sont obtenues en utilisant des composés appartenant à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) dont les plus usuelles sont : SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{F}$ (SFO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) et $\text{ZnO}:\text{Al}$ (ZAO). Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches (écart ou non à la stoechiométrie) et d'un éventuel dopage. Généralement, on dépose une première couche non dopée de ZnO puis une deuxième couche soit du ZnO soit de l'ITO. La couche ZnO (non-conductrice) peut être évitée si l'on dépose une couche tampon plus épaisse.

VI.2. Performances des hétérojonctions à base de CIGS

Les performances réalisés ces dernières années en laboratoire sur les hétérojonctions à base de CIGS sont résumées dans le tableau I [29].

Types de cellules	E_g (eV)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Laboratoires
$\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$	1,02	519	41,2	75	16,1	RIT/ML/IPE
$\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$	1,17	641	35,8	73	16,9	RIT/ML/IPE
$\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$		660	31,5	79	16,4	NREL
$\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$		558	41,10	71	16,2	Siemens
$\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$	1,12	613	33,5	74	15,2	IPE
$\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInS}_2$	1,45	715	23,7	71	12,0	IPE
$\text{ZnO}/(\text{Zn,Cd})\text{S}/\text{CuGaSe}_2$	1,70	756	13,7	60	6,2	IPE

Tableau I : Performances des meilleures cellules CIGS de laboratoires.

Récemment de nouvelles cellules photovoltaïques à base de matériaux Cu(In,Ga)Se_2 sont étudiées par T. Nakada et al. [30]. Il s'agit de cellules qu'on appelle semi-transparentes et bifaciales. Elles utilisent des oxydes transparents conducteurs (OTC) comme électrodes avant et arrière (figure 17). Le tableau II montre les résultats de ces structures.

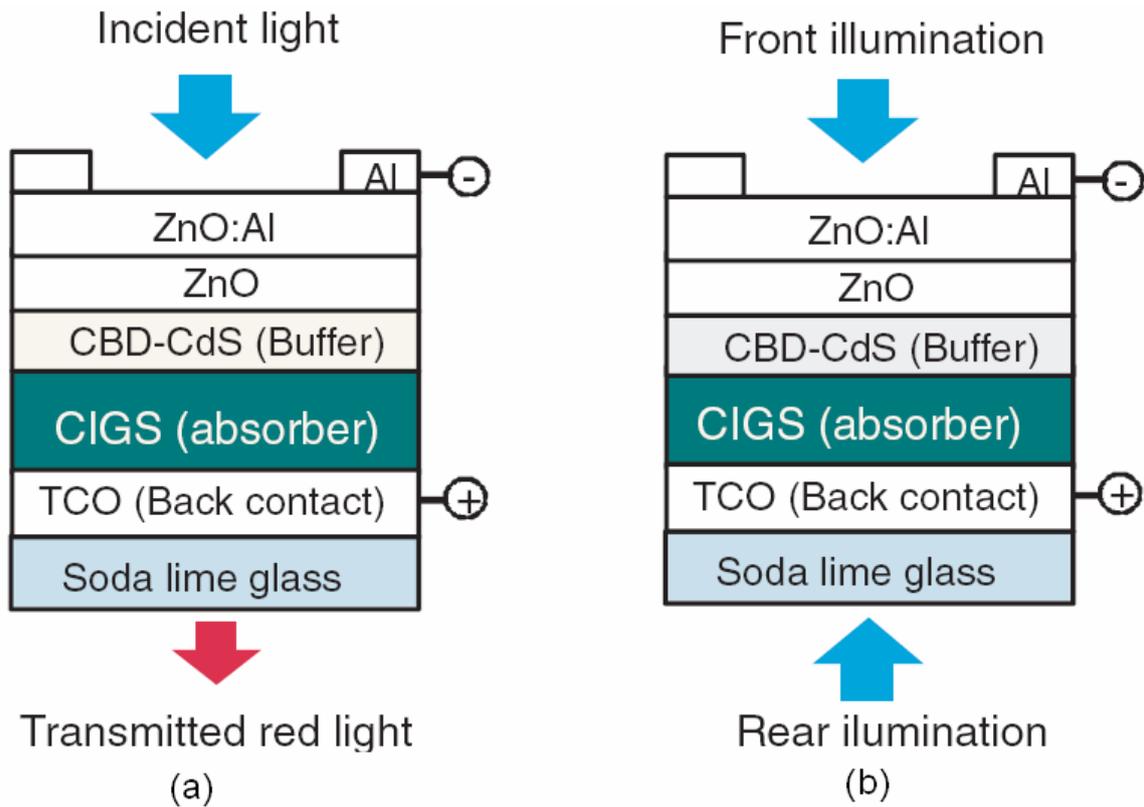


Figure 17 : Cellules photovoltaïques en couches minces à base de CIGS utilisant des oxydes transparents conducteurs (OTC) comme électrodes :
 (a) Semi-transparente et (b) Bifaciale.

A cause des problèmes d'environnement suscités par la présence même du Cadmium dans la couche tampon, la communauté des chercheurs est en quête de matériaux inoffensifs. Le tableau III résume l'ensemble des performances des cellules solaires et des modules solaires réalisés à base d'absorbeurs $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, utilisant différents matériaux pour les couches tampons [31].

Parmi les matériaux couches tampons présentés dans le tableau III, seul le matériau ZnS a démontré un rendement de conversion de 18,6 % proche de celui du CdS. Néanmoins, d'autres matériaux semiconducteurs ont été largement utilisés. Par exemple, le matériau In_2Se_3 a été utilisé comme couche tampon par G. Gordillo [32] et G. Massé et al. [33] qui ont énormément contribué à améliorer les performances des hétérojonctions $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$. Les rendements de conversion affichés sont respectivement 7,5 et 9 %. Actuellement, ces rendements de conversion restent toujours faibles devant ceux des hétérojonctions CdS/CIGS.

Absorbeur		Contact arrière	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
(a)	CIGS	SnO ₂	608	36,1	62,6	13,7
	CIGS	ITO	682	34,4	68,2	15,2
	CIGS	ZnO :Al	267	0,45	26,9	0,04
	CIGS	ITO	564	33,7	51,8	9,6
	CIGS	Mn/ITO	546	34,5	67,8	12,8
	CIGS	SnO ₂	528	14,0	44,6	3,3
	CGS	ITO	673	13,4	43,8	4,0
(b) CIGS	Face illuminée					
	Avant		0,552	36,4	62,6	12,6
	Arrière		0,510	20,3	47,4	4,9

Tableau II : Performances de cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CIGS : (a) Semi-transparentes et (b) Bifaciale [30].

	E_{Gap} (eV)	Méthode de dépôt	Absorbeur	Résultats des cellules solaires				
				η (%)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	Aire (cm ²)
CdS	2,4	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	19,2	35,5	0,689	78	<1
			CuInS ₂	11,4	21,8	0,729	72	<1
ZnS	3,8	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	18,6	36,1	0,661	78	<1
			Cu(In,Ga)Se ₂	12,9	33,9	30,2	65	module 30 x 30
			Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,4	34,2	0,578	73	<1
		ILGAR	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,2	35,9	0,559	71	<1
		CBD	CuInS ₂	10,7	25,7	0,679	61	<1
Zn(O,S)	3,0	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	16,0	32,0	0,684	73	<1
ZnSe	2,7	CBD	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	13,6	34,4	0,554	73	<1
			Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	11,7	36,5	6,1	63	20
		MOCVD	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	13,4	34,3	0,551	71	<1
		CBD	CuInS ₂	10,1	23,7	0,713	60	<1
(Zn,In)Se	2,0	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,1	30,4	0,652	76	<1
In(OH,S)	2,0-3,7	CBD	Cu(In,Ga)Se ₂	15,7	35,5	0,594	75	<1
			CuInS ₂	11,4	23,2	0,735	67	<1
			CuInS ₂	9,1	10,7	0,685	62	<1
In ₂ S ₃	2,7	ALD	Cu(In,Ga)Se ₂	16,4	31,5	0,665	78	<1
			Cu(In,Ga)Se ₂	10,8	29,5	24,8	62	module 30 x 30
	2,8	PVD	Cu(In,Ga)Se ₂	8,2	20,0	0,661	62	<1
Sans Couche Tampon		Electrolyse partielle	Cu(In,Ga)Se ₂	15,7	34,6	0,636	72	<1
		ILGAR-i- ZnO	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	14,5	34,9	0,581	71	<1
		i-ZnMgO traité au Zn	Cu(In,Ga)Se ₂	16,2	40,2	0,587	69	<1
		i-ZnMgO non traité	Cu(In,Ga)(Se,S) ₂	12,5	33,2	0,544	69	<1

Tableau III : Performances des cellules solaires et des modules solaires à base d'absorbeurs CIGS, utilisant différents matériaux pour les couches tampons.

VII. Bibliographie

- [1] A. E. Becquerel, Comt. Rend. Acad. Sci., 9 (1839) 561.
- [2] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Ed. Masson, Paris (1987).
- [3] A. Ricaud – Photopiles solaires « De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [4] G. Massé and K. Djessas, J. Appl. Phys., 94 (2003) 6985.
- [5] M. Oukachmih, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, (2003) 19.
- [6] H. Du, C. H. Champness, I. Shih and T. Cheung, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 42.
- [7] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, T. Nakada and H. W. Schock, Thin Solid Films, 480-481 (2005) 273.
- [8] M. Saad and A. Kassis, Solar Energy Materials & Solar Cells, 77 (2003) 422.
- [9] V. Y. Merritt, IBM Journal of Research and Development, 22 (1978) 353.
- [10] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 183.
- [11] D. Wöhrle and D. Meissner, Organic Solar Cells Advanced Materials, 3 (1991) 129.
- [12] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J. C. Hummelen, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 841.
- [13] P. Peumans and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 126.
- [14] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 3013.
- [15] C. Lévy-Clément, A. katty and al., Physica E, 14 (2002) 229.
- [16] K. Ernst, I. Sieber, M. Neumann-Spallart, M. Ch. Lux-Steiner and and R. Konenkamp, Thin Solid Films, 361 (2000) 213.
- [17] I. Kaiser, K. Ernst, Ch. H. Fischer, R. Konenkamp, C. Rost, I. Sieber and M. Ch. Lux-Steiner, Solar Energy Materials and Solar Cells, 67 (2001) 89.
- [18] C. Grasso and M. Burgelman, Thin Solid Films, 451 (2004) 156.
- [19] J. V. Gheluwe, J. Versluys, D. Poelman and P. Clauws, Thin Solid Films, 480 (2005) 264.
- [20] X. Wu, High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells, Preprint of Proceedings of the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting, Lakewood, Colorado (2001).
- [21] J. M. Woodcock, M. E. Ozsan, A. K. Turner, D. W. Cunningham, D. R. Johnson and J. R. Marshall, 12th European Photovoltaic, Amsterdam, 948 (1994).

- [22] M. E. Ozsan, D. R. Johnson, D. W. Lane and K. D. Rogers, Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1600 (1994).
- [23] J. S. Lee and H. B. Im, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 980.
- [24] H. Ohyama, T. Aramoto and S. Kumazawa, Proceedings 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, 343 (1997).
- [25] D. Bonnet, B. Henrichs and H. Richter, Proceedings 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, 1165 (1991).
- [26] A. Ricaud, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 292 (1997).
- [27] M. A. Contreras, B. Egass, K. Bamanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hassoon and R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 7, 311 (1999).
- [28] K. Zweibel, Measurements on Siemens 3651 cm² panels, National Renewable Energy Laboratory, European MRS symposium, Strasbourg (1999).
- [29] W. H. Bloss, F. Pfisterer, M. Schuber and T. Walter, *Thin films Solar Cells*, 3, 3 (1995).
- [30] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori and T. Mise, *Solar Energy*, 77, 739 (2004).
- [31] S. Siebentritt, *Solar Energy*, 77, 767 (2004).
- [32] G. Gordillo, *Surface Review and Letters*, 9, 1675 (2002).
- [33] G. Massé and K. Djessas, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1169 (1998).

CHAPITRE IV

EFFET PHOTOACOUSTIQUE DANS DES ECHANTILLONS SOLIDES

I. Historique

L'effet photoacoustique a été découvert par A.G. Cloche en 1880. Il a trouvé que des disques minces émettent un son quand ils sont exposés au rayonnement solaire interrompu brutalement [1,2]. D'autres travaux ont été menés par Tyndall [3] et Röntgen [4] ainsi que quelques applications durant la période de 1930 à 1940 [5,6]. Ensuite, l'effet photoacoustique a été délaissé dans les décennies qui suivirent.

Les premières applications de l'effet photoacoustique pour la détection de traces de gaz ont été rapportées à la fin des années 60 et au début des années 70 [7-9]. Suite à la découverte du laser comme source de lumière intense, d'importantes étapes ont été franchies. Notamment, le développement de détecteurs de son de haute sensibilité (microphones et transducteurs piézoélectriques) et le premier modèle théorique complet de l'effet photoacoustique dans les solides proposé par Rosencwaig et Gersho en 1976.

Pour des échantillons semiconducteurs, plusieurs modèles théoriques qui tiennent compte de l'effet de la durée de vie des porteurs de charge, du coefficient de diffusion et des transitions non radiatives sur le signal PA ont été proposés. Le modèle le plus complet est celui de Sablikov et al [10] présenté en 1980.

II. Introduction

Durant ces dernières années, la spectroscopie photoacoustique (PAS) a émergé comme un outil précieux pour la caractérisation optique et thermique d'une grande variété d'échantillons. Elle offre des améliorations considérables (meilleure sensibilité et précision) comparativement aux méthodes classiques. Fondamentalement, la technique PAS est basée sur le principe de la détection de l'énergie de relaxation non radiative, résultant d'une absorption périodique de radiation en excitant les molécules de l'échantillon des états bas aux états de hautes énergies [11].

Les techniques spectroscopiques conventionnelles sont basées sur la détection des photons émis et absorbés par les atomes (ou molécules) d'un matériau, où la dispersion et la diffusion de la réflexion sont des problèmes majeurs. Tandis que dans la technique photoacoustique (PA), on ne rencontre pas ce types de contraintes du fait qu'elle est basée sur la détection du signal acoustique produit par l'absorption des photons par l'échantillon à étudier. Cette technique est d'autant plus avantageuse qu'elle est non destructive et peut

être utilisée indépendamment de l'état physique des échantillons, qu'ils soient solides, semi-solides, liquides, gels, poudres, etc. [12]. De nombreuses applications ont été citées dans divers domaines [12-16]. Ainsi, elle a la capacité d'examiner des matériaux très délicats comme la glace [17]. Elle peut aussi être appliquée pour des échantillons opaques ou transparents [18]. Récemment, son émergence fait d'elle un outil précieux pour l'étude des échantillons en biologie, en chimie et même en géologie. Il est important de noter que les spectres d'absorption obtenus à partir de mesures (PA) sont très semblables à ceux déjà réalisés par d'autres techniques.

III. Principe de la technique

Le principe de cette technique est basé sur l'absorption de la lumière modulée par un échantillon logé dans une cellule fermée. La source de chaleur provoque des variations de température et de pression de la couche superficielle de l'échantillon. Ces fluctuations sont générées par une expansion thermique qui peut être détectée sous forme d'ondes acoustiques ou ultrasoniques (figure 1) [19].

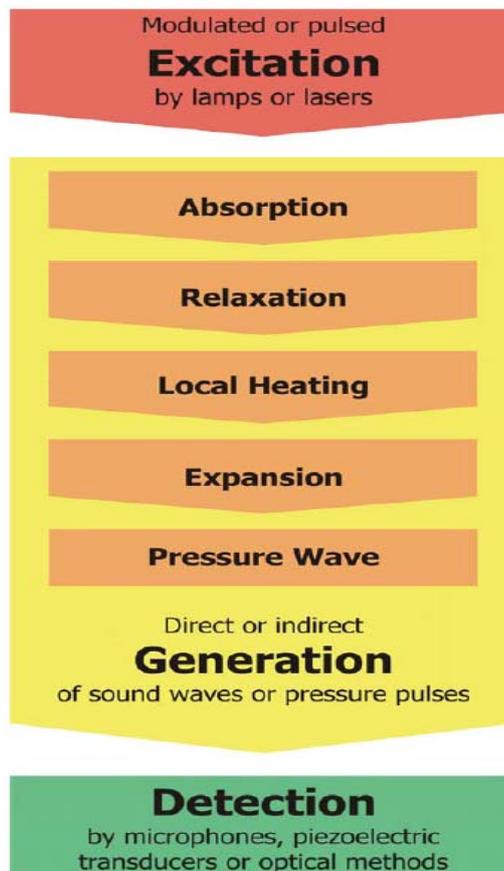


Figure 1 : Principe d'excitation, génération et détection du signal en spectroscopie photoacoustique [19].

IV. Spectromètre photoacoustique

La figure 2 montre les principaux éléments constituant un spectromètre photoacoustique. Il est constitué de différents éléments.

- Une source de radiation périodique (onde modulée ou à impulsion),
- Une cellule contenant l'échantillon,
- détecteur de signal photoacoustique, exemple : microphone,
- Amplificateur Lock-In,
- Un équipement d'acquisition et de traitement du signal photoacoustique.

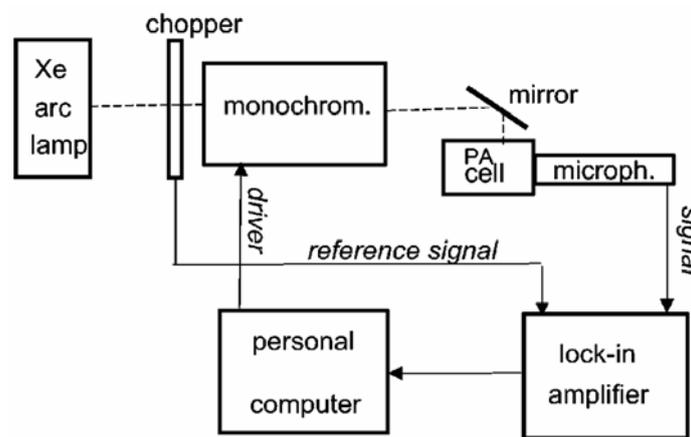


Figure 2 : Schéma synoptique d'un spectromètre photoacoustique.

V. Théorie de Rosencwaig et Gersho (modèle – RG)

Dans le modèle de Rosencwaig et Gersho [20], l'origine principale du signal acoustique dans une cellule photoacoustique est produite par un flux de chaleur périodique qui est acheminé du solide (sa couche superficielle) vers le gaz (l'air dans la cellule) lorsque ce premier est périodiquement chauffé par une lumière modulée. Seule une couche fine du gaz qui remplit la cellule, située à l'interface échantillon-gaz, réagit (2 mm pour une fréquence de modulation de 100 Hz dans le cas où le gaz étant de l'air). Son principe de fonctionnement peut être assimilé à un piston. Le signal photoacoustique est ainsi généré et peut être détecté par un microphone.

V.1. Equation du flux de chaleur

Considérons le cas d'une cellule photoacoustique de forme cylindrique (figure 3) ayant un diamètre D et une longueur l . On supposera que la longueur l est petite par rapport

à la longueur d'onde du signal acoustique et que le microphone doit avoir une sensibilité suffisante pour détecter la pression moyenne produite dans la cellule.

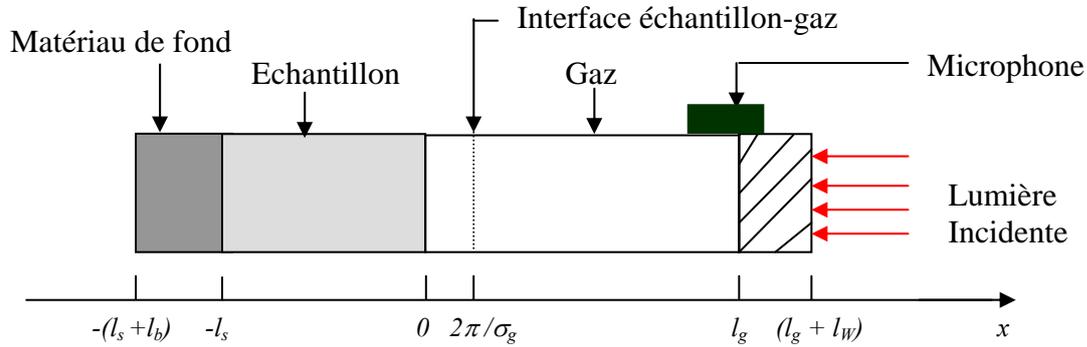


Figure 3 : Cellule photoacoustique cylindrique renfermant l'échantillon.

L'échantillon est considéré comme un disque ayant un diamètre D et une épaisseur l_s . Sa face avant est exposée au gaz et sa face arrière est en contact avec un matériau de fond de faible conductivité thermique. Dans ce modèle, il est supposé que le gaz et le matériau de fond n'absorbent pas de lumière et les grandeurs physiques utilisées sont définies par les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i (cal/cm.s.°C).

ρ_i : la densité du matériau i (g/cm³).

C_i : la chaleur spécifique du matériau i (cal/g.°C).

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$: la diffusivité thermique du matériau i (cm²/s)

$a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_i}}$: le coefficient de diffusion thermique du matériau i (cm⁻¹)

$\mu_i = l/a_i$: la longueur de diffusion thermique du matériau i (cm)

$i = (s, g \text{ et } b)$ représente respectivement l'échantillon, le gaz et le matériau de fond.

ω : la pulsation de modulation du faisceau lumineux incident (rd/s).

La source de lumière utilisée est monochromatique, de longueur d'onde λ , sinusoïdale et modulée avec une fréquence angulaire ω . L'intensité de la lumière incidente sur le solide est donnée par :

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + \cos \omega t) \quad (4.1)$$

avec I_0 le flux incident de la lumière monochromatique (W/cm^2).

α est le coefficient d'absorption de l'échantillon en cm^{-1} pour une longueur d'onde donnée λ . La densité de chaleur produite en tout point x , due à l'absorption de la lumière par l'échantillon, est donnée par :

$$\frac{\alpha I_0}{2} e^{\alpha x} (1 + \cos \omega t) \quad (4.2)$$

Où x prend des valeurs négatives lorsque l'échantillon s'étend de $x = 0$ à $x = -l_s$ avec une lumière incidente en $x = 0$. Les valeurs de x sont comprises entre $x = 0$ et $x = l_g$ pour la colonne de gaz, et entre $x = -l_s$ et $x = -(l_s + l_b)$ pour le matériau de fond.

Compte tenue de la distribution de la chaleur, l'équation de diffusion thermique dans le solide peut être écrite sous la forme [13, 20, 21] :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A e^{\alpha x} (1 + e^{j\omega t}) \quad \text{pour} \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (4.3)$$

avec :

$$A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2k_s}$$

où ϕ est la température et η le coefficient d'efficacité pour lequel la lumière absorbée est convertie en chaleur par des processus de désexcitation non radiatifs. η est supposé égal à 1 pour la plupart des solides à la température ambiante.

Pour le matériau de fond et le gaz, les équations de diffusion de la chaleur sont respectivement données par:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{pour} \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{B_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{pour} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (4.5)$$

La partie réelle de la solution complexe $\phi(x, t)$ des équations (4.3) à (4.5) présente un intérêt physique. Elle exprime la température dans la cellule par rapport à la température ambiante comme une fonction dépendant de la position et du temps. Donc, la température réelle dans la cellule est donnée par :

$$T(x, t) = \text{Re} [\phi(x, t)] + \Phi \quad (4.6)$$

où Φ est la température ambiante.

Afin de déterminer les solutions des équations (4.3), (4.4) et (4.5), les conditions aux limites appropriées sont obtenues par la condition de continuité de la température et du flux de chaleur aux limites $x = 0$ et $x = -l_s$. Aux limites : $x = -(l_s + l_b)$ et $x = l_g$, la cellule est supposée à température ambiante. Cette dernière condition est une hypothèse valable dans le cas où les parois sont métalliques et n'affecte en aucun cas la solution qui détermine la pression acoustique.

V.2. Distribution de la température dans la cellule

Les solutions des trois équations $\phi(x, t)$ proposées par Rosencwaig et Gersho [12] sont données comme suit :

$$\phi(x, t) = \begin{cases} \frac{1}{l_b}(x + l_b + l_s)W_0 + We^{\sigma_b(x+l_s)+j\omega t} & -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \\ e_1 + e_2x + de^{\alpha x} + [Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\alpha x}]e^{j\omega t} & -l_s \leq x \leq 0 \\ (1 - \frac{x}{l_g}) + \theta_0 + \theta e^{-\sigma_g x + j\omega t} & 0 \leq x \leq l_g \end{cases} \quad (4.7)$$

où W , U , V , E et θ sont des grandeurs complexes constantes et e_1 , e_2 , d , W_0 et θ_0 sont des grandeurs réelles constantes, et $\sigma_i = (1 + j)a_i$.

θ et W représentent respectivement les amplitudes complexes des températures à l'interface échantillon-gaz ($x = 0$) et à l'interface matériau de fond-échantillon ($x = -l_s$). Les quantités d et E sont déterminées par la substitution de l'équation (4.7) dans (4.3) et sont données par les relations suivantes:

$$d = - \frac{A}{\alpha^2} \quad (4.8a)$$

$$E = \frac{A}{(\alpha^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\alpha I_o}{2k_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \quad (4.8b)$$

Les conditions de continuité de la température et du flux de chaleur aux deux extrémités de l'échantillon sont données explicitement par:

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t) \quad (4.9a)$$

$$\phi_b(-l_s, t) = \phi_s(-l_s, t) \quad (4.9b)$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g(0, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x} \quad (4.9c)$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b(-l_s, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \phi_s(-l_s, t)}{\partial x} \quad (4.9d)$$

Ces conditions s'appliquent séparément à la composante continue et à la composante sinusoïdale de la solution. A partir des équations (4.9), il est obtenu pour les composantes continues de la solution:

$$\theta_o = e_1 + d \quad (4.10a)$$

$$W_o = e_1 - e_2 l_s + d e^{-\alpha l_s} \quad (4.10b)$$

$$-\left(\frac{k_g}{l_g}\right) \theta_o = k_s e_2 + k_s \alpha d \quad (4.10c)$$

$$\left(\frac{k_g}{l_b}\right) W_o = k_s e_2 + k_s \alpha d e^{-\alpha l_s} \quad (4.10d)$$

De même, pour la composante sinusoïdale de la solution:

$$\theta = U + V - E \quad (4.11a)$$

$$W = U e^{-\sigma_s l_s} + V e^{\sigma_s l_s} - E e^{-\alpha l_s} \quad (4.11b)$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \alpha E \quad (4.11c)$$

$$k_b \sigma_b W = k_s \sigma_s U e^{-\sigma_s l_s} - k_s \sigma_s V e^{\sigma_s l_s} - k_s \alpha E e^{-\alpha l_s} \quad (4.11d)$$

Les solutions des équations (4.10) et (4.11) permettent d'évaluer la distribution de la température dans la cellule en fonction des paramètres optiques, thermiques et géométriques du système. La solution explicite de θ donne l'amplitude complexe de la température à la limite échantillon-gaz ($x=0$). Elle est donnée par :

$$\theta = \frac{\alpha I_o}{2 \kappa_s (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\alpha l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (4.12)$$

où :

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

L'équation (4.12) peut être évaluée pour des valeurs spécifiques des paramètres donnant un nombre complexe dont sa partie réelle est θ_1 et sa partie imaginaire est θ_2 . Ces dernières déterminent les composantes en phase et en quadrature de la variation périodique de la température à la surface ($x=0$). La température en $x=0$ est donnée par :

$$T(0, t) = \Phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t \quad (4.14)$$

Où θ_0 est l'augmentation en température due à la composante stationnaire de la chaleur absorbée.

V.3. Production du signal acoustique

L'origine principale du signal acoustique provient du flux de chaleur périodique transmis du solide au gaz qui l'entoure. Le processus de diffusion périodique produit une variation périodique de la température dans le gaz, donnée par la composante sinusoïdale de la solution de l'équation (4.7) :

$$\phi_{ac}(x,t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (4.15)$$

En considérant la partie réelle de l'équation (4.19), la variation de la température physique réelle dans le gaz est donnée par :

$$T_{ac}(x,t) = e^{-a_g x} [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (4.16)$$

où θ_1 et θ_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'équation (4.12).

La figure 4 montre la dépendance spatiale de la température le long de la colonne de gaz à partir de la surface de l'échantillon jusqu'au microphone. Les paramètres utilisés pour l'échantillon sont ceux du semiconducteur ternaire CuInSe₂, ceux du plexiglas pour le matériau de fond et ceux de l'air pour le gaz.

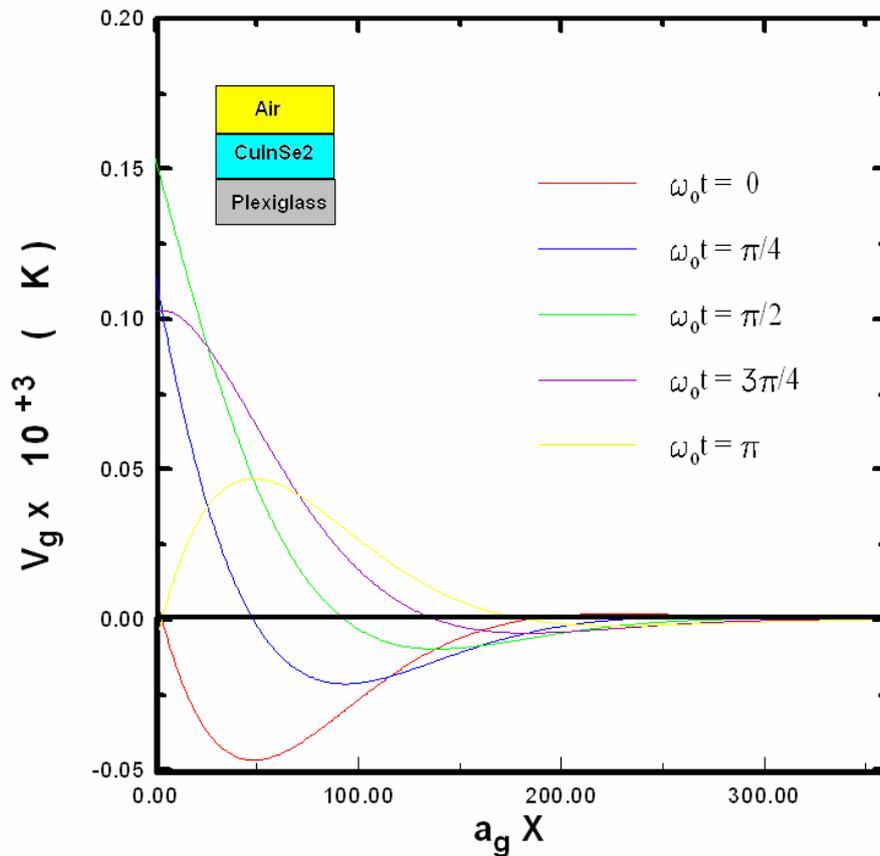


Figure 4 : Distribution spatiale de la température en fonction du temps à l'interface échantillon-gaz pour $f_0 = 112$ Hz et $l_s = 1$ μm .

On remarque que la distribution spatiale de température dans le gaz en fonction du temps décroît rapidement à zéro lorsque la distance à partir de la surface de l'échantillon augmente. Rosencwaig et Gersho ont défini une couche limite d'épaisseur $2\pi\mu_g$ qui est la seule à réagir thermiquement aux variations périodiques de la température à la surface de l'échantillon.

La température spatiale moyenne du gaz dans cette couche limite en fonction du temps peut être déterminée en évaluant l'intégrale:

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad (4.17)$$

En utilisant l'approximation ($e^{-2\pi} \ll 1$) dans le développement de l'équation (4.15), il s'en déduit :

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (4.18)$$

En raison de l'échauffement périodique de la couche limite du gaz, celle-ci se comprime et se dilate périodiquement. Elle agit comme un piston sur le reste du volume de gaz produisant ainsi un signal de pression acoustique qui se propage le long de la colonne du gaz. Le déplacement de ce piston de gaz dû au chauffage périodique peut être estimé en utilisant la loi d'un gaz idéal :

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}_{ac}(t)}{T_o} = \frac{\theta\mu_g}{T_o\sqrt{2}} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (4.19)$$

En supposant que le reste de la colonne de gaz répond à l'action de ce piston de façon adiabatique, donc la pression acoustique dans la cellule due au déplacement du piston à gaz est déduite de la loi adiabatique du gaz :

$$PV^\gamma = \text{constante},$$

Où P est la pression, V est le volume du gaz dans la cellule et γ est le rapport des chaleurs spécifiques. Ainsi l'accroissement de la pression est donné par :

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{L_g} \delta x(t) \quad (4.20)$$

Où P_0 et V_0 sont respectivement la pression et le volume à température ambiante, et δV est l'accroissement du volume. Alors on aura :

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad (4.21)$$

où :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (4.22)$$

La variation de la pression physique, $\Delta P(t)$, est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$ comme:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad (4.23)$$

ou

$$\Delta P(t) = P_g \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}) \quad (4.24)$$

Où Q_1 et Q_2 sont les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et ψ sont respectivement l'amplitude (figure 5) et la phase (figure 6) de Q , avec : $Q = Q_1 + jQ_2 = qe^{-j\psi}$.

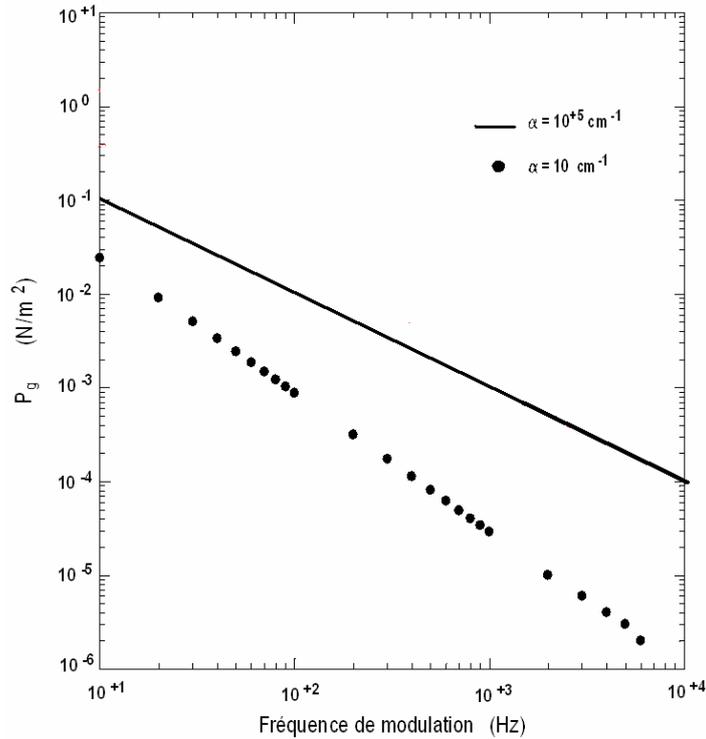


Figure 5 : Variation de l'amplitude du signal photoacoustique en fonction de la fréquence de modulation [21].

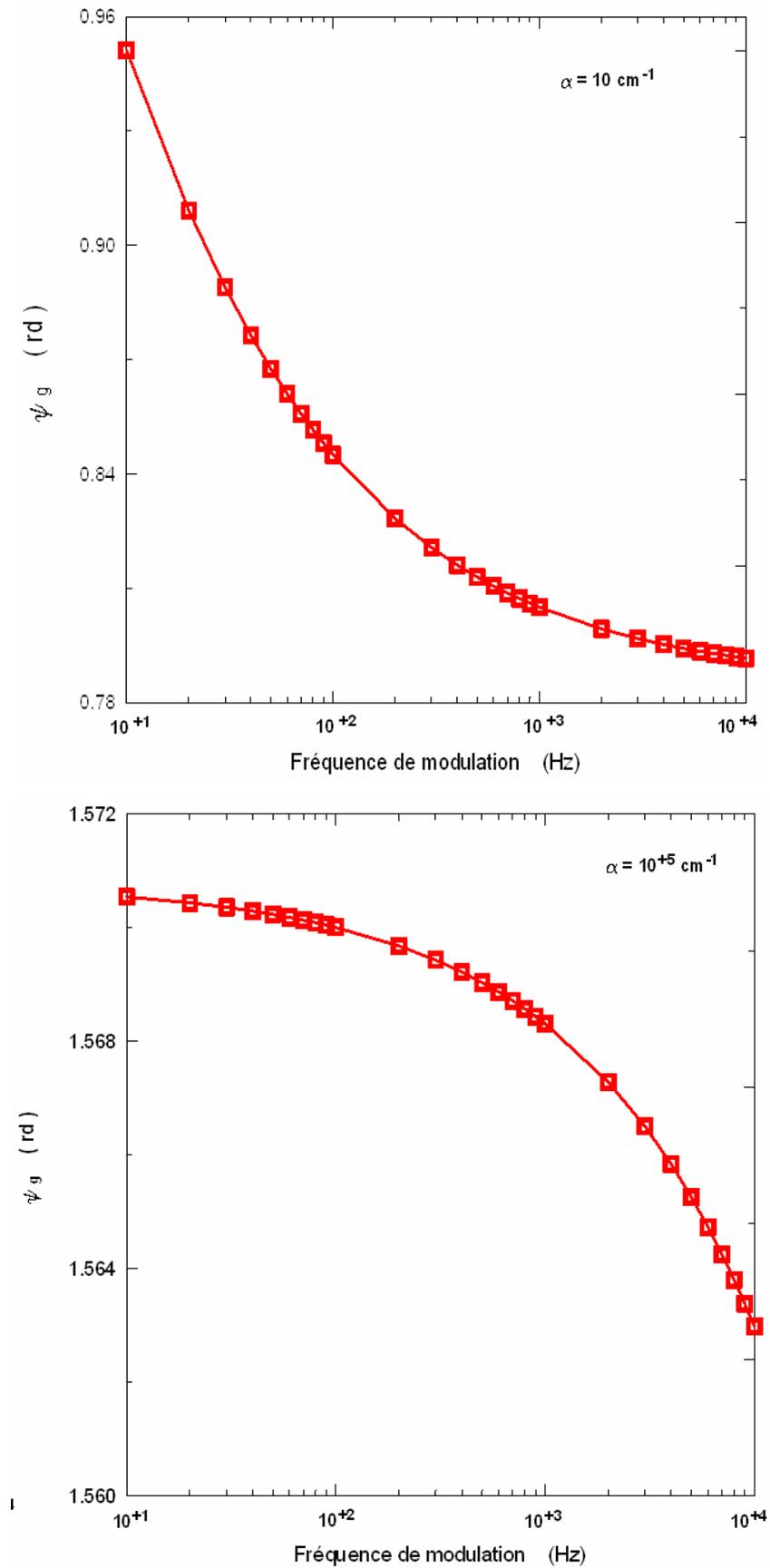


Figure 6 : Variation de la phase du signal photoacoustique en fonction de la fréquence de modulation pour différents coefficients d'absorption [21].

VI. Autres modèles développés : rappels

D'autres modèles ont été développés par plusieurs auteurs. On citera essentiellement deux modèles : celui de Bandeira et al. [22] et celui de Sablikov et al. [10].

Dans le premier modèle, le signal photoacoustique n'est pas analysé, mais il tiens compte de l'influence d'un champ électrique externe. Bandeira et al. ont conclu que les variations de la phase sont importantes et sont dues aux phénomènes de transport dans les semiconducteurs. Ce modèle ne peut pas être utiliser pour l'analyse de la réponse PA, mais peut étudier l'influence de la composante du champ électrique constant perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière sur la réponse d'amplitude. Ainsi, les mesures de la réponse d'amplitude du signal PA sont exploitées pour l'étude de la photoconductivité du composant. Sablikov et al. ont fait une lecture critique de ce modèle du fait que la comparaison de la théorie proposée avec les résultats expérimentaux citée par Bandeira et al. n'est pas convaincante, étant donné qu'ils ont utilisé l'approximation de quasi-neutralité et n'ont pas tenu compte des centres de recombinaisons dans leurs calculs alors qu'ils sont indispensables dans l'étude expérimentale appliquée dans le cas du CdS. Donc les processus du transport supposés dans leurs calculs ne correspondent pas à la réalité.

Le deuxième modèle a été développé dans le cas d'un semiconducteur bipolaire qui tiens compte des processus réels de l'absorption de la lumière et de la génération de la chaleur, qui conduisent à des résultats qui sont qualitativement différents de la théorie conventionnelle de RG, notamment sur la réponse de la phase. Dans ce modèle, ils tiennent compte des phénomènes de génération-recombinaison, de diffusion des paires électron-trou. Les mesures du signal photoacoustique permettent, en utilisant ce modèle, de déterminer la longueur de diffusion, la vitesse de recombinaison en surface et la durée de vie des porteurs en fonction du coefficient d'absorption.

VII. Résultats obtenus dans la littérature

Plusieurs auteurs ont utilisé la spectroscopie photoacoustique pour la caractérisation des matériaux de différentes natures. Dans notre cas, nous nous limiterons aux résultats publiés sur les matériaux chalcopyrites ternaires et quaternaires tels que : CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInTe₂ et CIGS.

E. Ahmed et al. [23-28] ont déterminé les propriétés des couches minces de $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ obtenues par flash évaporation et la dépendance spectrale du coefficient d'absorption calculé directement à partir du spectre PA. Le spectre PA leur a permis de remonter au gap du matériau (1,197 eV) et de donner les énergies d'ionisation des défauts présents dans la queue d'absorption. Ils ont rapporté aussi que le recuit dans le sélénium à 300 °C pendant 2 heures réduit considérablement le nombre de défauts superficiels et leurs concentrations. Enfin, ils ont étudié l'influence des effets d'interférence sur le spectre PA, et montré qu'elles offrent un moyen rapide dans la détermination de l'épaisseur ou de l'indice de réfraction de la couche.

A. Zegadi et al. [29-35] ont rapporté les résultats obtenus par la technique PA sur des échantillons de CuInSe_2 et CuInTe_2 massifs, ainsi que sur les composés CIGS en couche mince élaborées par flash évaporation. De même, ils ont présenté l'effet de l'implantation ionique de divers ions sur les spectres PA obtenus à partir de ces échantillons. Ils ont montré aussi qu'après implantation, les principaux changements induits dans le spectre PA sont observables près du bord fondamental et dans la queue d'absorption. En plus de la détermination du gap et des énergies d'ionisation des défauts, ils ont proposé la nature de ces défauts (donneur ou accepteur) présents dans la queue d'absorption et étudié l'effet des recuits effectués à différentes atmosphères sur les propriétés optiques.

Par ailleurs, des mesures de PA piézoélectrique (PAP) ont été réalisées par K. Yoshino et al. [36] sur des couches minces de CuGaSe_2 élaborées par épitaxie à différentes températures de substrat. En utilisant cette technique, le signal a été détecté par un transducteur piézoélectrique afin de déterminer l'énergie de gap de ces échantillons.

VIII. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. G. Bell, *Am. J. Sc.*, 20 (1880) 305.
- [2] A. Zegadi, thèse de PhD, Université de Salford, U. K., (1992).
- [3] L. B. Kreuzer, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 2934.
- [4] Y. Fujii, A. Moritani. And J. Nakia, *J. Appl. Phys.*, 20 (1981) 361.
- [5] L. Rayleigh, *Nature* 23 (1881) 274.
- [6] M. A. Afromowitz, P-J. Yeh and S. Yee, *J. Appl. Phys.*, 48(1) (1977) 209.
- [7] L. C. Aamodt, J. C. Murphy and J. G. Parker, *J. Appl. Phys.*, 48(3) (1977) 927.
- [8] F. A. McDonald and G. C. Westel, *J. Appl. Phys.*, 49(4) (1978) 2313.
- [9] F. Z. Sattour, Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie, (2007).
- [10] V. A. Sablikov and V. B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 120 (1983) 471.
- [11] Shiwani Pandhija, Nilesh K. Rai, A. K. Singh, A. K. Rai and R. Gopal, *Progress in Cryst. Growth and Charact. of Mat.*, 52 (2006) 53.
- [12] A. Rosencwaig, John Wiley and Sons, 93 (1980).
- [13] Danuta Wrobel and Andrzej Graja, *J. of Photochem. and Photobio. A: Chem.*, 183 (1-2) (2006) 79.
- [14] Kirk H. Michaelian, Robert H. Hall and Kimberly I. Kenny, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy*, 64 (3) (2006) 703.
- [15] A. C. Oliveira, A. L. Tronconi, N. Buske and P. C. Morais, *J. of Magnetism and Magnetic Mat.*, 252 (2002) 56.
- [16] J. Irudayaraj, H. Yang and S. Sakhamuri, *J. of Mol. Struct.*, 606, 1-3, 27 (2002) 181.
- [17] K. Klein, J. Pelzl and H. Futterer, *Proceedings of the First International Conf. on the Photoacoustic Effect in Germany*, 23-26 Feb. (1981).
- [18] L. C. Aamodt, J. C. Murphy and J. G. Parker, *J. Appl. Phys.*, 48(3) (1977) 927.
- [19] T. Schmid, *Analyt. and Bioanalyt. Chem.*, 384 (2006) 1071.
- [20] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 64.
- [21] F. Z. Sattour, Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie, (2007).
- [22] I. N. Bandeira, H. Closs and C. C. Chizoni, *J. Photoacoustics*, 1 (1982) 275.
- [23] E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson, *Thin Solid Films*, 268 (1995) 144.
- [24] E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson and W. Ahmed, *of Mat. Proc. Tech.*, 77 (1998) 260.
- [25] E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson and W. Ahmed, *Proc. of the Third Int. Symp. on Adv. Mat.*, Islamabad, Pakistan, (1993) 475.

- [26] E. Ahmed, A. Zegadi, A. E. Hill, R. D. Pilkington, R. D. Tomlinson, A. A. Dost, W. Ahmed, S. eppavouri, J. Levoska and O. Kusmartseva, *J. Mater. Sci. Mater. Elect.*, 7 (1996) 213.
- [27] E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Pilkington and R. D. Tomlinson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 26 (1993) 1787.
- [28] E. Ahmed, R. D. Pilkington, A. E. Hill, N. Ali, W. Ahmed and I. .U. Hassan, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 239.
- [29] A. Zegadi, H. Neumann, M. A. Slifkin and R. D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.*, 28 (1993) 83.
- [30] A. Zegadi, D. M. Bagnall, A. E. Hill, M. A. Slifldn, H. Neumann and R. D. Tomlinson, 12th EC Photovoltaic Sol. Energy Conf., Amsterdam, The Netherlands, (1994) 1576.
- [31] A. Zegadi, M. A. Slifkin, M. Djamin, R. D. Tomlinson and H. Neumann, *Solid State Commun.*, 83 (1992) 587.
- [32] A. Zegadi, M. V. Yakushev, E. Ahmed, R. D. Pilkington, A. E. Hill and R. D. Tomlinson, *Sol. Energy. Mat. and Sol. Cells*, 41/42 (1996) 295.
- [33] A. Bouloufa, A. Messous, M. V. Yakushev, R. D. Tomlinson and A. Zegadi, *J. Elec. Dev.*, 2 (2003) 34.
- [34] A. Zegadi, A. Bouloufa, M. Rouha and A. Messous, 17th Europ. Photovolt. Sol. Energy Conf., (2001) 1062.
- [35] A. Zegadi, A. Bouloufa, N. Mazouz, B. Barka, E. Ahmed, A. E. Hill, R. D. Plikingtin and R. D. Tomlinson, *PV in Europe from PV Tech. to Energy Sol. Conf.*, Italy, (2002) 83.
- [36] K. Yoshino, N. Mitani, T. Ikari, P. J. Fons, S. Niki and A. Yamada, *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 67 (2001) 173.

CHAPITRE V

RESULTATS DE SIMULATION, EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

I. Simulation

Avant de fabriquer une cellule solaire, il est utile de connaître au préalable l'ordre de grandeur des paramètres électriques et optiques des différentes couches la constituant, pour lesquelles on peut obtenir les meilleures performances, c'est à dire, une conversion maximale d'énergie. Par ailleurs, cette démarche permettra ainsi à l'expérimentateur, dans la mesure du possible, d'agir sur les conditions expérimentales pour la réaliser.

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de la simulation d'une cellule de type Mo/CIGS/In₂S₃/i-ZnO/ZnO:Al par le logiciel AMPS (Analyse of Microelectronic and Photonic Structures).

I.1 Introduction

Dans ce travail, le logiciel de simulation unidimensionnel est utilisé pour l'analyse des structures microélectroniques et photoniques (AMPS-1D) pour la conception des cellules solaires basées sur le CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) comme matériau absorbant et l'étude de ses performances. En considérant une cellule solaire de type ZnO/In₂S₃/CIGS, une couche à inversion de surface et une zone de charge d'espace graduelle (SCR) ont été prise en considération. La couche de l'absorbant utilisé améliore la tension de circuit ouvert (V_{oc}) sans sacrifier considérablement la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). Leurs paramètres photovoltaïques ont été déterminés en utilisant la caractéristique densité de courant-tension ($J-V$). Le rendement quantique (QE) est de l'ordre de 94% dans la gamme du visible. L'In₂S₃ est utilisé comme couche tampon, matériau alternatif et compétitif au CdS.

I.2 Modélisation de la cellule

Les calculs de simulation discutés dans cette partie utilisent le logiciel AMPS-1D. Il estime le diagramme de bandes, le profil de recombinaison et le transport des porteurs à une dimension. Ils sont basés sur l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous. Les courants de recombinaison sont calculés en utilisant le modèle de Shockley-Read-Hall (SRH) pour les défauts présents dans l'absorbant. Une extension du modèle SRH aux défauts à l'interface a été prise en compte.

I.3 Structure de la cellule et paramètres des matériaux

Dans ce travail, nous avons considéré une cellule à base de CIGS dont les différentes couches la constituant sont les suivantes: n-ZnO:Al, i-ZnO, In₂S₃, p-CIGS absorbeur et Mo sur substrat de verre. Une couche à inversion de surface, connue comme composé à lacunes ordonnées (OVC) tels que le CuIn₃Se₅ ou le CuIn₅Se₈ est située entre les couches de l'In₂S₃ et du CIGS. Cette dernière est considérée comme bénéfique pour améliorer les performances des cellules à base de CIGS.

La structure de la cellule est représentée sur la figure V.1.

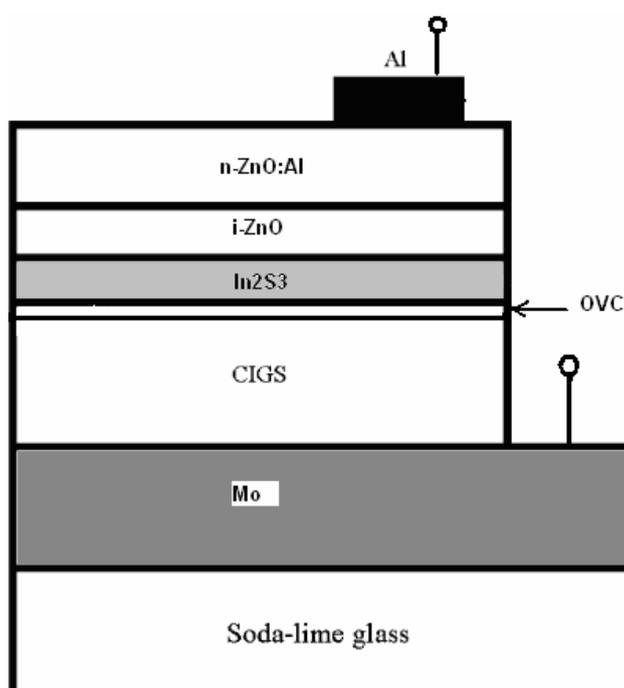


Figure V.1 : Structure de la cellule choisie à base de CIGS.

Dans la simulation, les paramètres de la couche à inversion de surface ont été choisis comme suit : une épaisseur de 30 nm, une mobilité d'électrons $\mu_n = 10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, une densité de porteurs $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et un gap $E_g = 1,3 \text{ eV}$. Pour l'absorbeur CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, nous avons choisi une composition $x = 0.3$ qui donne un gap optimal pour la conversion photovoltaïque ($E_g=1.18 \text{ eV}$). Dans le but de modéliser un centre de recombinaison, un défaut de niveau profond est considéré au milieu de la bande interdite des couches suivantes: In₂S₃, couche à inversion de surface et la zone de charge d'espace de l'absorbeur CIGS.

Les paramètres de chaque couche de la cellule ont été introduits dans le logiciel de simulation AMPS-1D. Un exemple indiquant les paramètres de l'électrode transparente n-ZnO:Al est illustré sur la figure V.2.

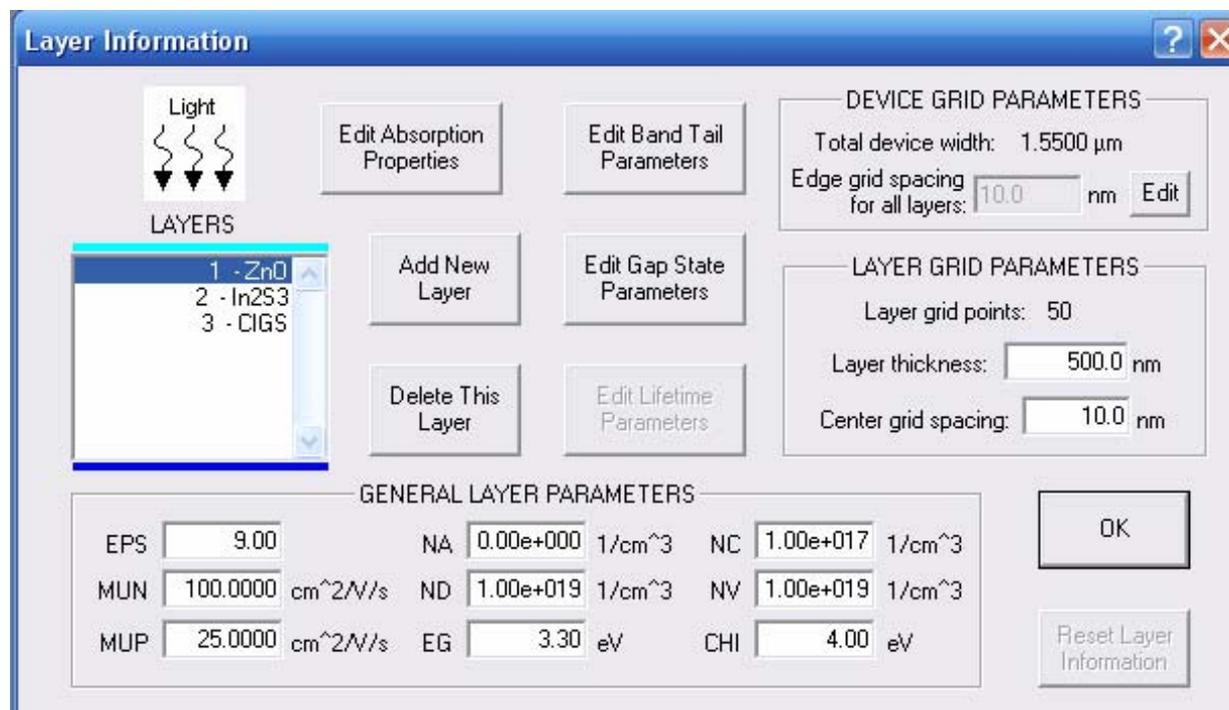


Figure V.2 : Fenêtre dans l'AMPS-1D pour introduire tous les paramètres de n-ZnO:Al.

I.4: Résultats et discussions

La figure V.3 montre la caractéristique J-V obtenue sous illumination AM 1.5G. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) est réduite par rapport aux cellules utilisant le CdS comme couche tampon. Ceci est dû au pic de la barrière des électrons photogénérés (≈ 0.3 eV) et à la recombinaison à l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIGS}$.

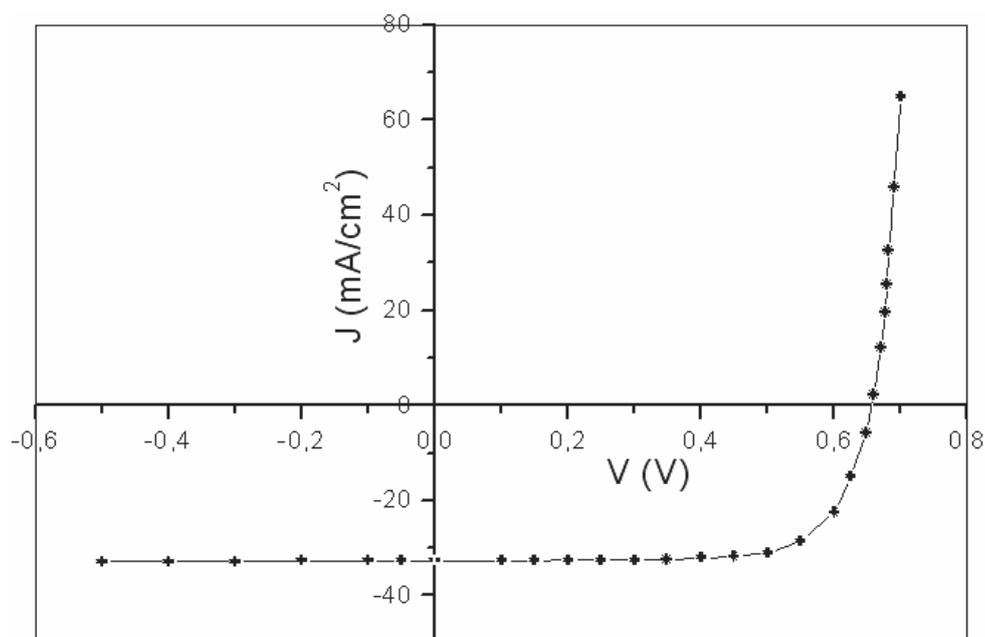


Figure V.3 : Densité de courant en fonction de la tension pour la cellule solaire choisi à base de CIGS.

La comparaison des paramètres photovoltaïques et électriques obtenus par la simulation avec l' In_2S_3 et le CdS^* sont illustrés dans le tableau V.1. Nous avons conclu que l' In_2S_3 peut être considéré comme couche tampon alternative au CdS . Les résistances série et parallèle ont été estimées en calculant la pente au voisinage de $V=0$ et de $V=V_{OC}$ respectivement.

	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sh} ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)
In_2S_3	0,655	32,57	75,2	16	0,96	3,24
CdS	0,689	35,7	78	19,2	/	/

Tableau V.1: Paramètres photovoltaïques déduits de la simulation d'une cellule solaire à base de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$.

La figure V.4 montre le diagramme de la bande de conduction sous illumination et avec une tension de polarisation de 0 V et de 0,54 V. Une différence des affinités électroniques génère une barrière à l'interface In_2S_3 -CIGS. Le décalage de bandes génère une barrière qui agit comme une deuxième jonction avec une même polarité que la première. Sous polarisation $V=0,54$ V, la barrière n'est pas haute pour affecter de manière significative le flux de courant normal. Les photons sont absorbés dans l'absorbeur près de la jonction. Les

* S. Siebentritt, Sol. Energy 77 (2004) 767.

électrons accumulés dans cette région surmonte la barrière ou se recombine à l'interface. Si la barrière est plus haute que ce que nous avons supposé, cela peut diminuer le courant.

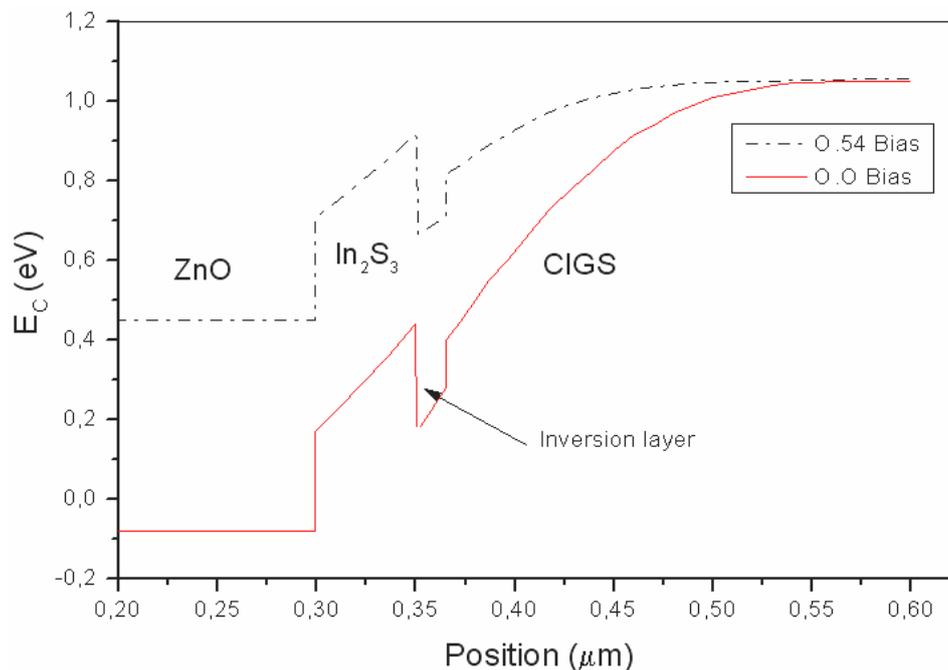


Figure V.4 : Diagramme de la bande de conduction de la cellule solaire choisie à base de CIGS à 0 V et 0,54 V sous illumination.

Le rendement quantique est illustré sur la figure V.5. Il montre un pic de réponse proche de 94% et chute dans la gamme en dessous de 520 nm. Cela est dû à l'absorption et à la recombinaison dans la couche d' In_2S_3 .

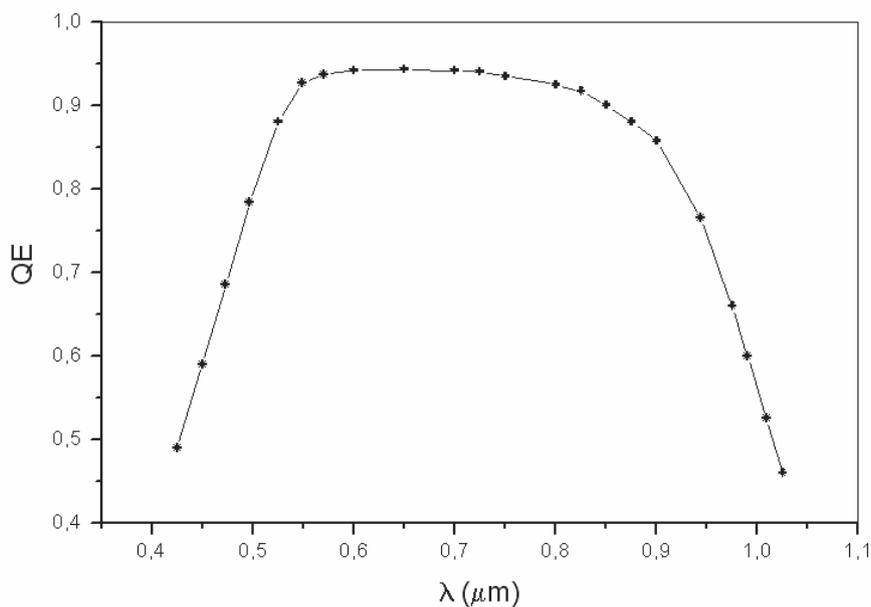


Figure V.5: Rendement quantique de la cellule solaire choisie à base de CIGS.

I.5 Conclusion

Un modèle de simulation numérique pour une cellule solaire à base d'une structure de type ZnO/In₂S₃/CIGS, avec une couche à inversion en surface et utilisant In₂S₃ comme couche tampon a été caractérisée avec un programme de simulation AMPS-1D du composant. Les résultats montrent que V_{oc} est contrôlée par le taux de recombinaison dans la zone de charge d'espace (ZCE). Cela peut être réduit en augmentant la hauteur de la barrière en fonction de l'augmentation du gap dans la ZCE. Ils montrent aussi qu'en utilisant l'In₂S₃, un rendement de 16% sous illumination (AM 1.5G) est obtenu.

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec l'In₂S₃ comme couche tampon en substitution du CdS nous permettent de conclure que l'In₂S₃ peut être utilisé comme matériau alternatif au CdS. Ce dernier présente de sérieux problèmes à l'environnement.

II. Elaboration

II.1 Elaboration du CIGS

Introduction

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses. En pratique on peut distinguer deux grandes familles. Les méthodes qui font appel à un gaz porteur pour transporter un matériau d'une source à un substrat, et celles qui utilisent un environnement à pression très réduite pour lesquelles le transport sera réalisé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique. Avant d'exposer la méthode que nous avons utilisé pour le dépôt de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂, il est indispensable de synthétiser le matériau en massif sous forme de lingot.

II.1.1 Elaboration du matériau massif

Introduction

Le matériau que l'on souhaite déposer en couches minces n'existe pas dans le commerce. Il faut donc le fabriquer à partir des éléments chimiques purs, à savoir le cuivre, l'indium et le soufre. Pour synthétiser ce matériau, nous avons utilisé une méthode simple : le refroidissement lent programmé du bain fondu.

II.1.1.1 Mode opératoire

Afin d'obtenir la formule exacte du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, il faut étudier la stoechiométrie du matériau, et considérer les quantités correctes de chacun des éléments. Pour ce faire, on choisit arbitrairement une masse de cuivre, et on calcule les quantités des autres constituants en fonction de cette masse. Pratiquement, le cuivre se présente sous forme de petites barrettes cylindriques pesant entre 3 et 4 grammes, et une seule de ces barrettes suffit à synthétiser une quantité satisfaisante de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$. Les matériaux utilisés sont quasiment purs, à 0,001 % près, afin de synthétiser un composé non contaminé. Le cuivre subit de plus un traitement préalable : on le nettoie par électrolyse pour éliminer la couche d'oxyde de cuivre qui se forme en surface, au contact de l'air, et donne la coloration rouge. La barrette de cuivre trempe dans un électrolyte d'acide phosphorique H_3PO_4 dilué à 10 %, et sert de cathode, l'anode étant une plaque de cuivre quelconque. La plaque de cuivre est alors le siège d'une réduction du Cu en $\text{Cu}^{2+} + e^-$, du Cuivre se déposant sur la barrette par la réaction inverse. La surface de la barre prend une coloration plus claire et mate, celle du cuivre pur. Une fois l'opération terminée, on rince le cuivre à l'eau désionisée. La formule $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ indique la composition en moles du composé. Le sélénium est deux fois plus présent que les autres éléments, il représente 50% (en moles) de la structure. Le cuivre a une molarité de 1, il est présent à 25%. Le gallium et l'indium représentent à eux deux 25% du composé : le gallium prend 30% de ces 25%, soit 7, 5%. La proportion d'indium est alors de 17, 5%. Pour réaliser un lingot de matériaux $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ stoechiométrique, il faut donc respecter l'égalité en nombre molaire :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Ga}}}{x} = \frac{n_{\text{In}}}{1-x} = \frac{n_{\text{Se}}}{2}$$

Les masses de chaque élément chimique sont liées les unes aux autres par la relation :

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Ga}}}{xM_{\text{Ga}}} = \frac{m_{\text{In}}}{(1-x)M_{\text{In}}} = \frac{m_{\text{Se}}}{2M_{\text{Se}}}$$

m : masse de l'élément chimique

M : masse molaire de l'élément chimique.

Le tableau V.2 résume les valeurs des masses des éléments chimiques entrant dans la composition du matériau massif. La pesée de quantités aussi précises étant délicate, nous avons fait figurer également les valeurs réellement prises pour l'expérience.

Elément	Cuivre	Gallium	Indium	Sélénium
Proportion (% mol)	25	7,5	17,5	50
Masse molaire (g/mol)	63,55	69,72	114,82	78,96
Masse théorique (g)	-	1,1707	4,4988	8,8393
Masse mesurée (g)	3,5571	1,1720	4,4964	8,8313
Pureté (%)	99,999	99,999	99,999	99,999

Tableau V.2 : Données sur les constituants utilisés pour la synthèse du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

Une fois les constituants du matériau pesés, on les introduit délicatement dans un tube en quartz préalablement nettoyé, de 10 cm de longueur et 9 mm de diamètre environ, dont l'une des extrémités est scellé au chalumeau. Un vide primaire est rapidement établi dans le tube au moyen d'une pompe à palettes, suivi par un vide secondaire assuré par une pompe turbo moléculaire. La pression est vérifiée par une jauge Penning, qui indique $4 \cdot 10^{-5}$ torrs en fin d'opération. Lorsque le vide secondaire est atteint, l'autre extrémité du tube est fermée au chalumeau.

Le tube est ensuite introduit dans un four, constitué essentiellement d'un tube chauffant en carbure de silicium à l'intérieur duquel est logé un tube de céramique (figure V.6-a). Pour l'isolation, le tube SiC est recouvert d'une masse métallique résistant aux hautes températures. Le four est contrôlé par un régulateur PID (Proportionnelle Intégrale et Différentielle) lui-même commandé par un programmeur. La température est quant à elle, suivie à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié placé au centre du four. La somme de la tension délivrée par le programmeur et de celle fournie par le thermocouple est maintenue constante à chaque instant par l'action du régulateur. Un thyristor est également associé au four pour lui fournir la puissance nécessaire au chauffage. A l'aide d'un enregistreur relié au thermocouple, la température est évaluée. Le montage du four est représenté sur la figure V.6-b. A cause de la forte pression de vapeur du soufre, pour éviter une éventuelle explosion, dès la mise en marche du four nous procédons à une montée très lente et régulière en température. Au bout de quelques jours la température à l'intérieur du

four avoisine 1200 °C, le composé est maintenu à cette température pendant deux jours afin que les éléments en fusion aient le temps de réagir, de s'homogénéiser et donner la stœchiométrie recherchée. Le tube est ensuite refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Le matériau massif de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ se présente sous la forme de lingot bien cristallisé, constitué de multiples cristaux.



Figure V.6-a : Four à refroidissement lent programmé du bain fondu.

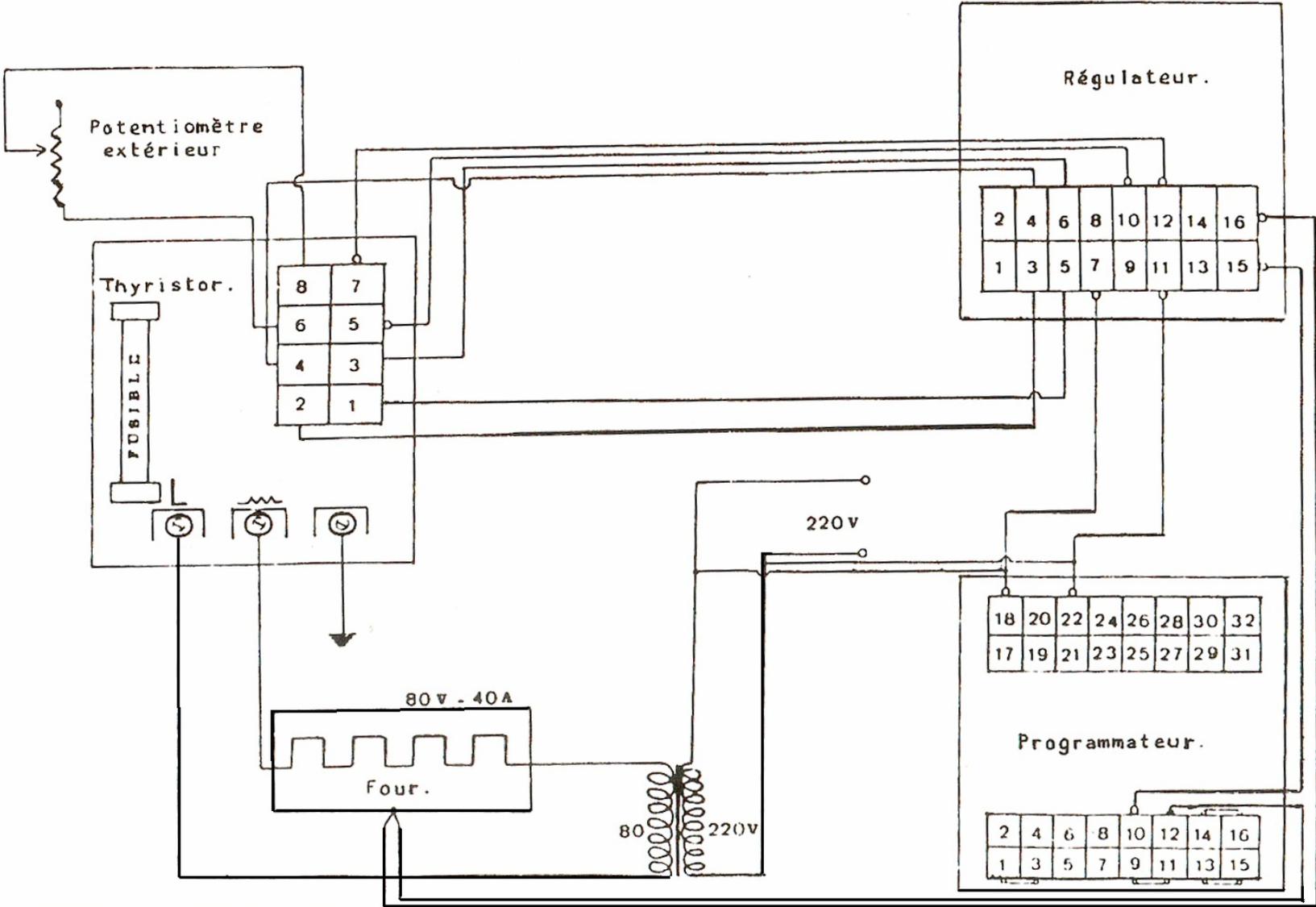


Figure V.6-b : Montage du four.

II.1.2 Elaboration de couches minces

II.1.2.1 Elaboration de l'absorbeur CIGS

Pour pouvoir déposer le matériau $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ en couches minces par la méthode choisie (CSVT), il faut tout d'abord réaliser la source à évaporer. Pour ce faire, à l'aide d'un broyeur, le lingot obtenu est réduit en poudre fine (nous avons utilisé des sources formées de grains $< 40 \mu\text{m}$), qui par la suite est comprimée à partir d'une presse hydraulique à 250 bars. Cette opération nous a permis de réaliser une pastille plane de 1 mm d'épaisseur, appelée "source".

a) Introduction

L'adaptation de la méthode CSVT à un matériau donné se fait tout d'abord par le choix de l'agent de transport. Pour les matériaux I-III-VI₂, le meilleur moyen connu est le transport par iode à partir d'une source constituée par le matériau déjà synthétisé. L'iode étant solide à la température ambiante, son transport nécessiterait des canalisations chauffées, ce qui compliquerait la méthode. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un réacteur fermé sous vide dans lequel est introduit préalablement de l'iode solide en très petite quantité (développé par K. Djessas et G. Massé à l'université de Perpignan depuis 1990).

Le grand avantage du réacteur utilisé réside dans la suppression de l'appareillage de vide secondaire. Cet appareillage est remplacé par un balayage, de l'enceinte du réacteur, de gaz : l'argon dans notre cas. Le système de pompage primaire est maintenu et sert à ajuster la pression d'argon, par conséquent celle de l'iode à l'intérieur du réacteur.

Le processus de balayage d'argon chasse l'air qui réside dans l'enceinte du réacteur, ensuite la pression à l'intérieur du réacteur est ajustée entre quelques millibars et la pression atmosphérique à l'aide de la pompe primaire. L'intérêt est que, même si le vide n'est que primaire, il ne peut rester dans l'enceinte du réacteur que des molécules d'argon. Un gaz inerte qui ne présente aucun danger de contamination du dépôt, même si sa présence influence la structure de la couche.

L'appareillage de vide secondaire devient inutile, diminuant le coût de l'expérience, mais aussi le temps de démarrage et le temps de manipulation. Une simplification non négligeable et très appréciable pour la procédure de dépôt.

b) Description du réacteur CSVT

Le dispositif expérimental (figure V.7) est composé essentiellement d'un tube en quartz muni de rodages et robinets : deux pour faire circuler le gaz, et un autre pour réaliser le pompage primaire. Ce tube est posé horizontalement sur un socle de béton réfractaire, supportant des températures jusqu'à 1200 °C, dans lequel est installée une barre de carbure de silicium SiC. La température du substrat est contrôlée par un pyromètre IR. La source est placée dans un creuset de quartz et le substrat au-dessus de celle-ci. La source et le substrat sont séparés par une entretoise de quartz de 1 mm d'épaisseur. Le creuset est introduit à l'intérieur du réacteur avec de l'iode solide (quelques mg). Le réacteur est fermé après avoir évacué l'air par le balayage d'argon et la pression est ajustée jusqu'à une valeur choisie entre quelques mbar et la pression atmosphérique. Ensuite, l'ensemble est chauffé par la résistance SiC dont l'alimentation est régulée par un thermocouple. Le gradient thermique est établi au moyen de briques réfractaires disposées autour du réacteur.

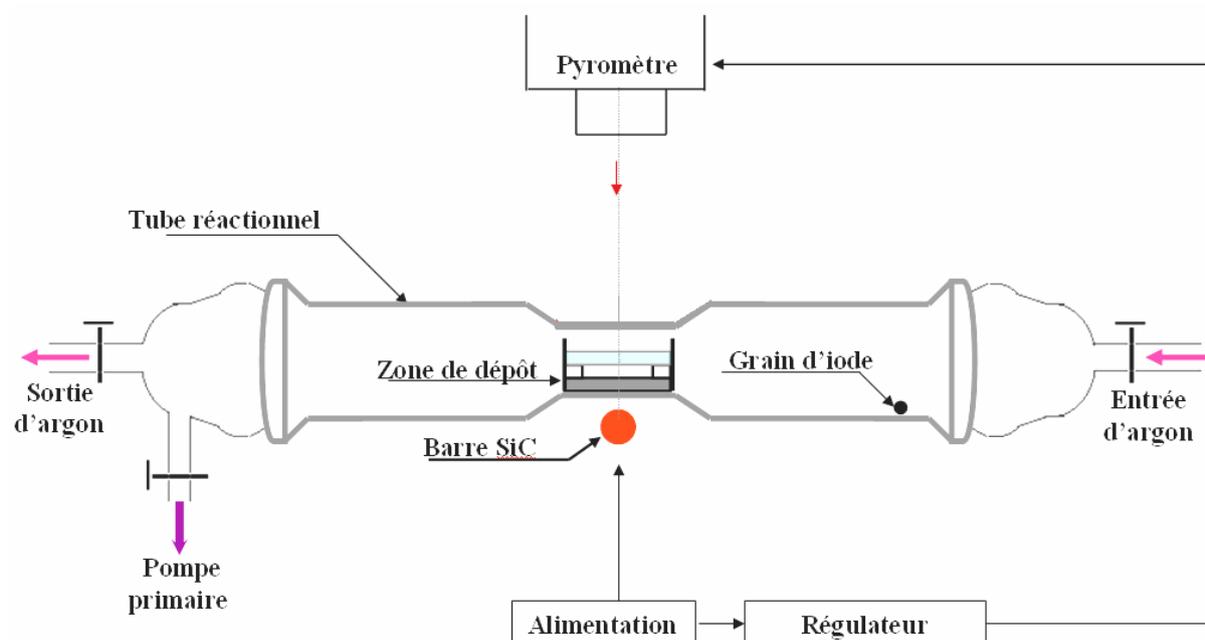


Figure V.7 : Schéma du dispositif expérimental.

La figure V.8 montre le schéma de la zone de réaction. Un calcul des flux de chaleur permettra d'atteindre les températures réelles de la source et du substrat, T_s et T_d , à partir des températures T_1 et T_2 , où T_1 est déterminée au moyen d'un thermocouple placé sous le réacteur et T_2 à partir du pyromètre, T_{12} représente la température de la partie inférieure de la

source. Il suffit pour cela de déterminer l'expression du flux dans chaque région, et d'appliquer le principe de continuité aux limites entre ces régions.

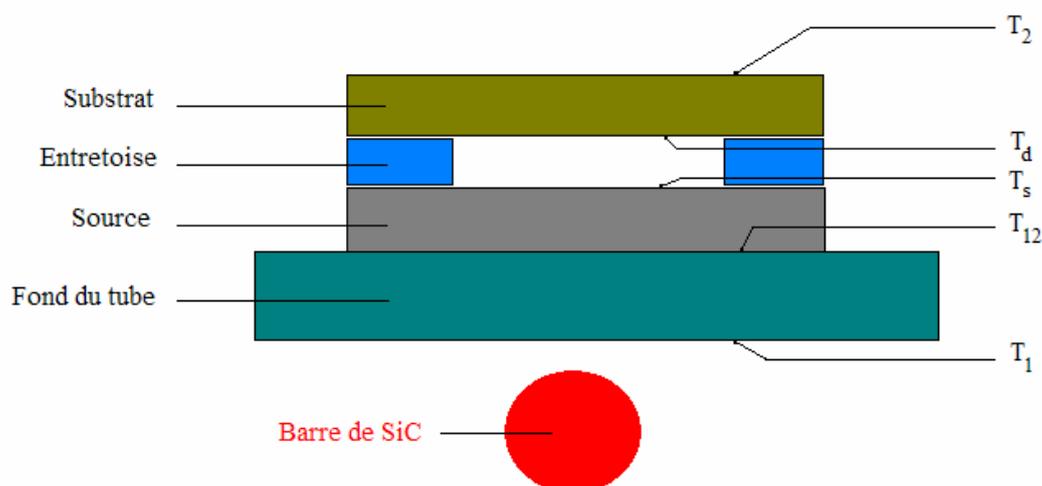


Figure V.8 : Zone de réaction.

Les couches ont été élaborées sur différents substrats : isolant (verre) et électrode transparente (SnO_2). Avant les dépôts, ces derniers ont subi un nettoyage à l'acide chlorhydrique et un rinçage à l'eau distillée désionisée suivi d'un séchage. La pression d'argon dans le réacteur est maintenue à environ 0.01 atmosphère. Les températures de substrat varient entre 400 °C et 530 °C et la durée de dépôt est de 30 mn. Le temps de dépôt est choisi afin d'obtenir des absorbeurs dont l'épaisseur des couches est de l'ordre de 2 à 3 μm (épaisseur optimale pour un absorbeur CIGS en couche mince)

II.1.2.2 Elaboration des couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3

a) Introduction

La couche tampon est située entre la couche absorbante et la fenêtre optique. Si on met en contact une couche absorbante et une fenêtre optique, une jonction photovoltaïque peut prendre naissance. En revanche, son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

– Une bande interdite intermédiaire permettant une transition "souple" entre celle de l'absorbeur et de la fenêtre optique dont la valeur est comprise entre 2,4 et 3,2 eV .

– Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante. De plus, pour éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante de l'ordre de $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$.

– Elle doit être morphologiquement très homogène et compacte pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.

Ces couches sont réalisées par évaporation thermique sous vide secondaire.

b) Mode opératoire de l'évaporation thermique sous vide (effet Joule)

La méthode la plus courante pour l'obtention d'une couche mince sous vide consiste à chauffer le matériau jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passage par la phase liquide. Cette dernière méthode est alors appelée sublimation sous vide.

En effet, la manière dont un corps chauffé s'évapore sous vide dépend de plusieurs facteurs : la température, la pression ambiante, et d'un paramètre intrinsèque qui est sa pression de vapeur.

Si, à la température de fusion du corps (laquelle évolue en fonction de la pression ambiante), cette pression ambiante est largement inférieure à la pression de vapeur du corps, alors celui-ci passe directement de l'état solide à l'état gazeux sans passer par une phase liquide. Il y a sublimation, ce qui est particulièrement pratique pour certains métaux qui peuvent ainsi être évaporés en les chauffant directement par effet Joule, sans avoir à faire appel à un creuset.

Pour obtenir une vitesse d'évaporation suffisante, le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que sa pression de vapeur atteigne environ 1 Pa. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface du creuset transitent ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent.

La figure V.9 décrit le principe d'une installation d'évaporation par sublimation thermique, ou thermoévaporation.

La qualité du dépôt est d'autant meilleure que le chemin à parcourir est plus direct et plus court. Un vide suffisant dans l'enceinte (10^{-2} à 10^{-5} Pa) garantit un libre parcours moyen suffisamment important pour éviter toute collision intermédiaire et pour limiter au maximum

les chocs entre molécules de gaz résiduel et particules évaporées. Ainsi, à 10^{-6} torr, le libre parcours moyen est de l'ordre de 50 nm, ce qui permet à un maximum de particules de se déposer sur le substrat avant d'avoir été entrechoquées.

Le chauffage direct par effet Joule nécessite l'usage d'un creuset. Dans notre cas, on a utilisé des creusets en Molybdène.

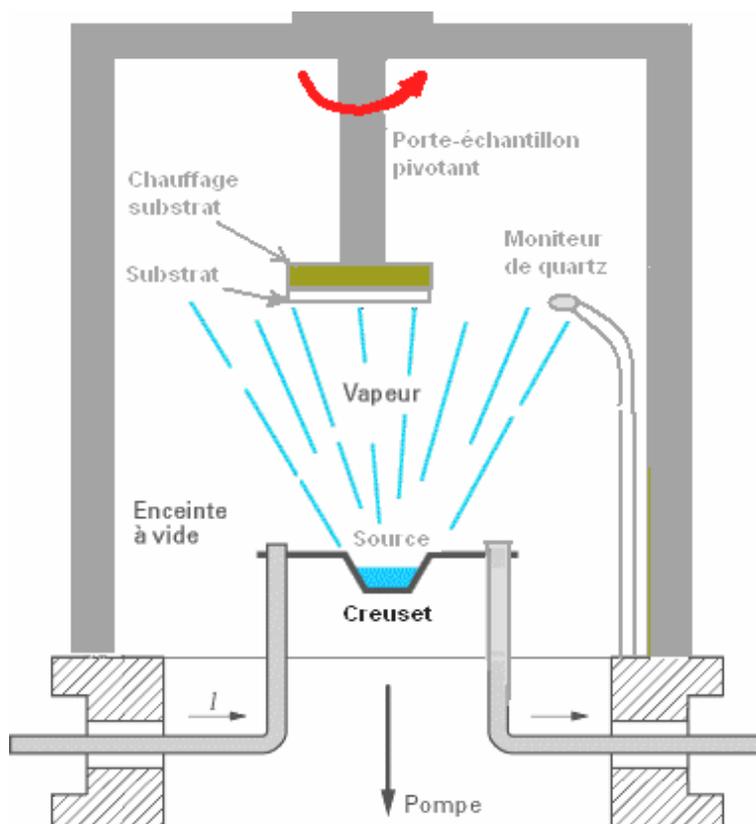


Figure V.9 : Dépôt par thermoévaporation sous vide.

Après avoir obtenu un vide secondaire dans la cloche de l'ordre de 4.10^{-5} mbar, le substrat est porté à la température de dépôt désirée (dans notre cas les températures utilisées sont : l'ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C) au moyen d'un filament de chauffage en thermocoax, logé dans du graphite pour homogénéiser de la température sur toute la surface de substrat. On fait passer un fort courant électrique dans le creuset, où est placé le matériau à évaporer (In_2S_3 ou In_2Se_3), jusqu'à ce que la température de fusion du matériau à déposer soit atteinte. Un moniteur en quartz permet d'obtenir de mesurer en cours de dépôt l'épaisseur souhaitée. La distance source-substrat est maintenue constante et elle est de 13 cm.

II.1.2.3 Elaboration des fenêtres optiques (i-ZnO) et des électrodes transparentes (ZnO :Al) par pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnetron sputtering)

a) Description générale

Le matériau à déposer appelé matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) portée à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte substrat, elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement. Il existe un seuil d'énergie au dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas. Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide. Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique. Le taux de

pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin. Le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible.

Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie. Le processus de pulvérisation peut donc se quantifier en terme de rendement de pulvérisation. Il est défini comme étant le nombre d'atomes éjectés par particule incidente.

Ce rendement va dépendre :

- de la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- de la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif);
- de l'énergie des ions incidents;
- de l'angle d'incidence.

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes expulsés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

b) Effet magnétron

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique \vec{B} , perpendiculairement à celui ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode (figure V.10).

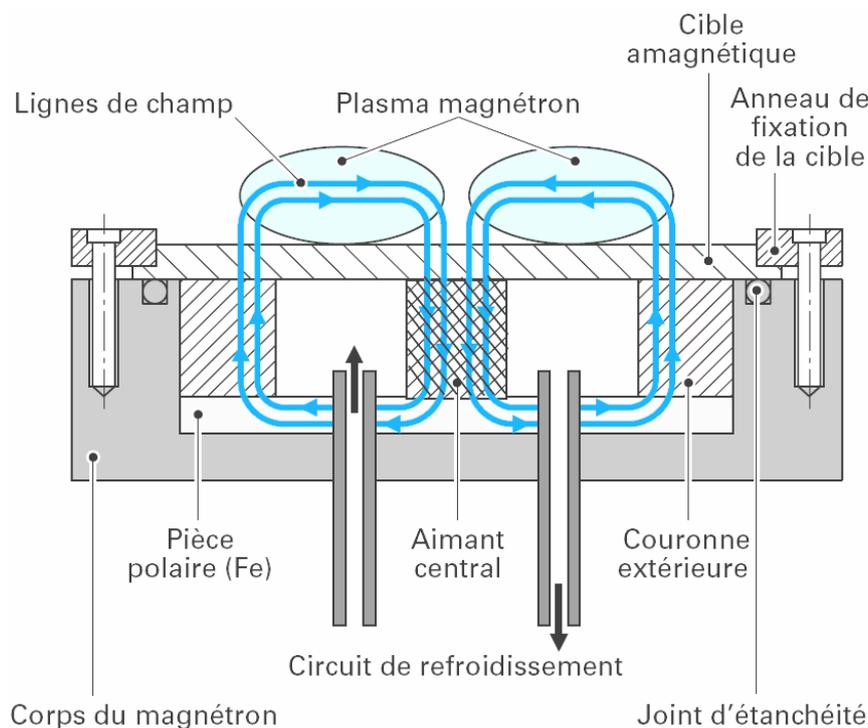


Figure V.10 : Schéma de principe du dispositif magnétron.

b1) Principe

La décharge luminescente est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense ; il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde déflexion à l'aplomb de l'anneau luminescent. La cathode magnétron existe sous deux formes principales : planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

b2) Propriétés des cathodes magnétron

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon).

La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^{-3} Torr à quelques 10^{-4} Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

c) Dispositif expérimental

Le schéma du sputtering utilisé pour l'élaboration des fenêtres optiques et des électrodes transparentes (couches i-ZnO et ZnO :Al) est représenté par la figure V.11. Le dispositif expérimental est montré sur la figure V.12.

Les cibles industrielles utilisées, ZnO pur et ZnO dopée Aluminium (3%), sont circulaires dont le diamètre est de 5 cm et l'épaisseur de 4 mm. Tous les échantillons ont été élaborés à la température ambiante. La distance entre la cible et le substrat a été fixée à 6,5 cm.

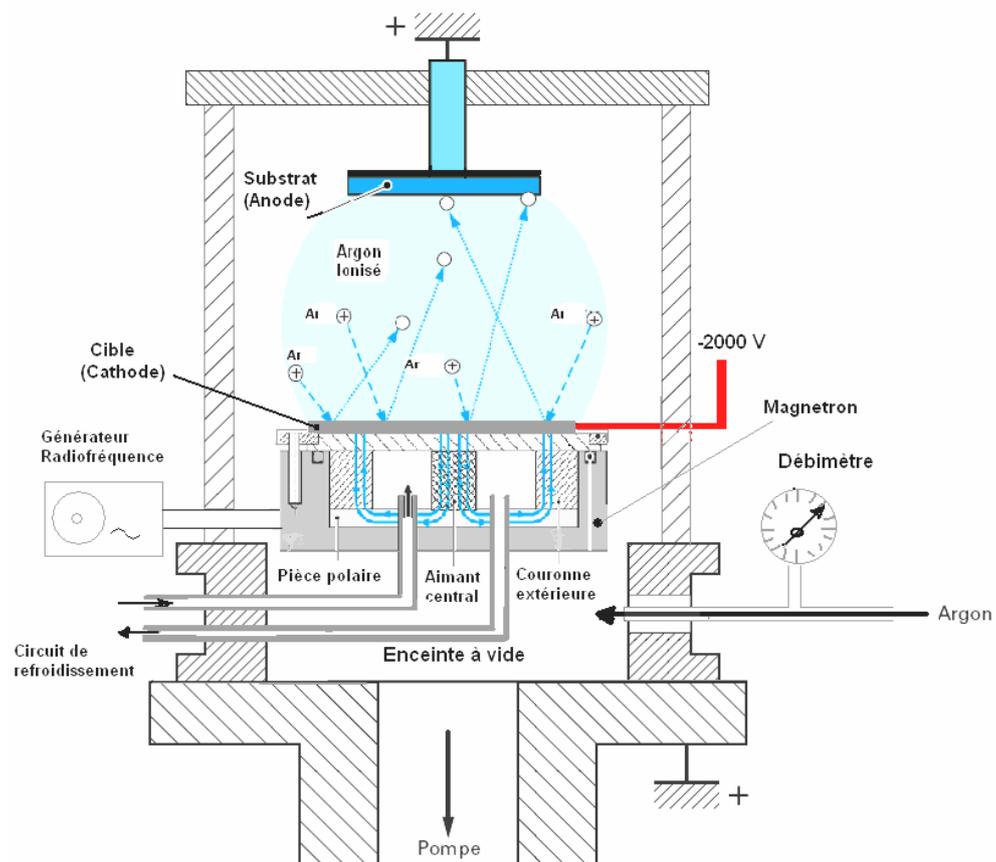


Figure V.11 : Schéma de principe du pulvérisateur cathodique.



Figure V.12 : Dispositif expérimental du pulvérisateur cathodique.

III. Caractérisation des échantillons obtenus

III.1 Caractérisation du CIGS

III.1.1 Matériau massif

Les lingots de CIGS sont obtenus à partir d'un mélange stœchiométrique des éléments Cu, In, Ga et Se de pureté 6N. Ces éléments sont choisis pour une composition en gallium $x=0.3$. D'après certains travaux [6], c'est la valeur optimale pour réaliser des cellules solaires avec les meilleurs rendements de conversion. Pour synthétiser le matériau $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, massif nous avons utilisé la procédure du refroidissement lent programmé du bain fondu.

III.1.1.1 Mesures structurales

a) RX

L'analyse aux rayons X a été effectuée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. L'appareillage utilisé est un diffractomètre de marque Phillips, à géométrie horizontale dans une configuration $\theta-2\theta$, utilisant les raies K_α du cuivre de longueur d'onde moyenne $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$.

Le lingot obtenu est caractérisé aux rayons X et les raies de diffraction montrent la présence d'une phase unique, celle correspondant au matériau souhaité (figure V.13).

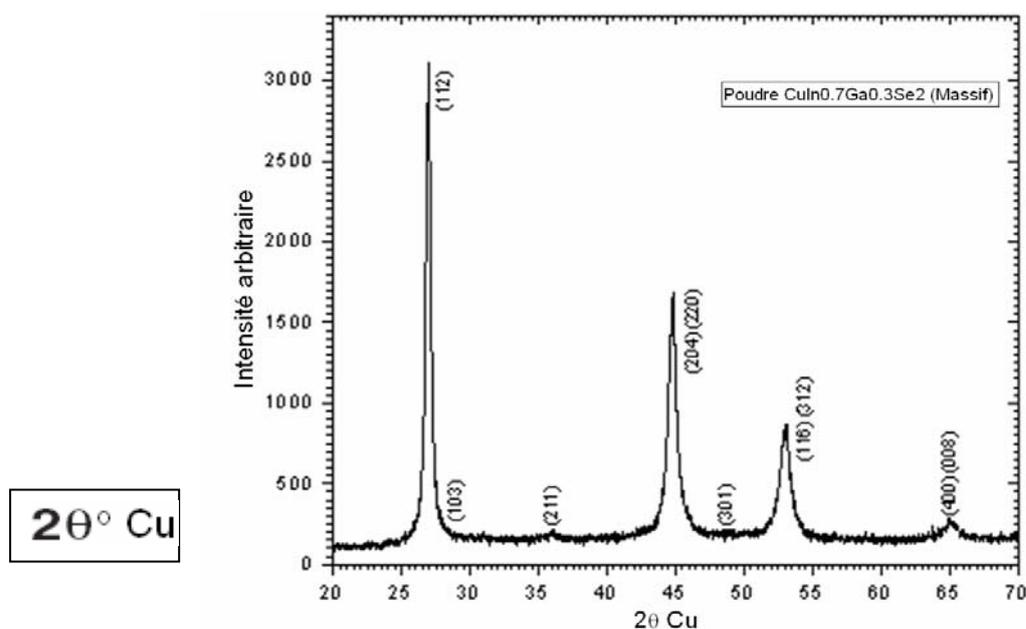


Figure V.13 : Spectre de diffraction de rayons-X du matériau massif $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.

b) EDS

Les analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) confirment le résultat précédent. Le matériau massif CIGS fabriqué est très homogène et quasi-stoechiométrique (tableau V.3).

Régions	Cu	In	Ga	Se
1	26,10	18,34	9,03	46,52
2	26,09	19,45	7,41	47,05

Tableau V.3 : Compositions chimiques du matériau massif CIGS (% atomique).

III.1.1.2 Mesures photoacoustiques

a) Mesure du spectre photoacoustique PA

Le spectromètre photoacoustique est constitué essentiellement de (figure V.14):

- Une lampe au Xénon de 300 W, utilisée comme source de radiation.
- Un chopper auto-contrôlé pour moduler la lumière.
- Un monochromator.
- Un miroir elliptique pour focaliser la lumière sur l'échantillon à l'intérieur de la cellule photoacoustique.
- Une cellule photoacoustique, de type gaz-microphone, fabriquée en aluminium. Elle est composée d'un microphone, type BT 1753, lui même est connecté sur la paroi de la cellule le long d'un canal pour la detection du signal photoacoustique généré. Le signal, dans un premier temps, est amplifié par un amplificateur de grande sensibilité, puis la phase est détectée en utilisant un amplificateur lock-in.
- Un système d'acquisition de données et de contrôle automatique du système.

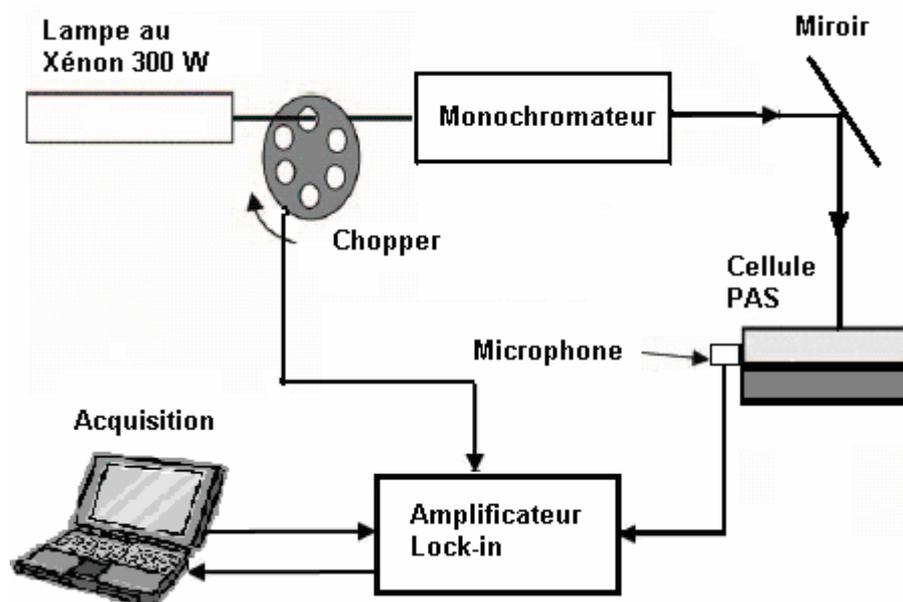


Figure V.14 : Schéma synoptique du spectromètre photoacoustique.

Avant d'effectuer des mesures, les échantillons ont été préalablement polis avec de la poudre d'alumine dont la taille de grains est de $0.05 \mu\text{m}$ et ont subi un nettoyage chimique dans une solution brome-méthanol (1% - 9 %).

Le spectre photoacoustique PA est mesuré en normalisant la réponse par rapport à celle de la poudre du carbone noir. Le spectre a été obtenu à la température ambiante avec une fréquence de modulation de 112 Hz (la longueur de diffusion est $\mu_s = 120 \mu\text{m}$).

b) Résultats et discussion

Le spectre photoacoustique en fonction de l'énergie des photons est illustré sur la figure V.15. Pour des énergies de photons dans la queue d'absorption du matériau, le spectre montre cinq pics ($E_1 \rightarrow E_5$) qui peuvent être attribués à des transitions de bandes : niveau d'impureté-bande de conduction ou bande de valence-niveau d'impureté. Dans le front d'absorption, deux niveaux peuvent être observés (E_6 et E_7). Les énergies de défauts E_n ont été évaluées avec une erreur de $\pm 0.009 \text{ eV}$.

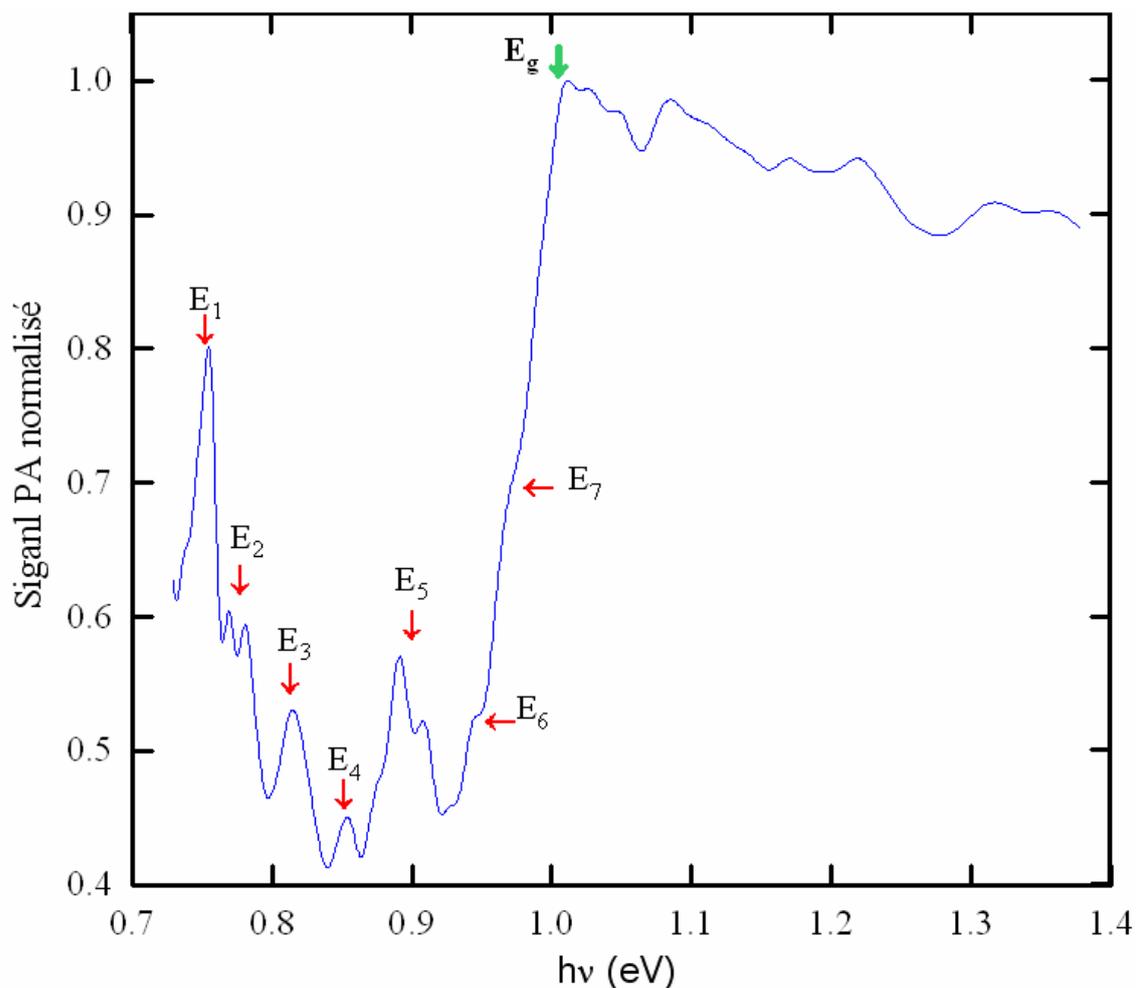


Figure V.15 : Variation de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé PA en fonction de l'énergie des photons.

Les énergies de défauts observées sur la figure V.15 qui résultent de l'analyse du spectre PA, mesuré à la fréquence de modulation de 112 Hz, sont données dans le tableau V.4. A et D représentent l'activité accepteur et donneur respectivement des défauts.

Paramètres	Energie (meV)	Activité proposée
E ₁	119	D, A
E ₂	149	A
E ₃	189	D, A
E ₄	232	D
E ₅	258	A

Tableau V.4 : Energies des défauts E_n mesurées par la PAS.

Ces cinq niveaux (E_1 à E_5) sont présents dans le matériau massif indépendamment du type de conductivité et ils sont caractéristiques de la déviation spécifique de la stoechiométrie idéale. Ils sont pratiquement les mêmes dans les échantillons de type n et de type p.

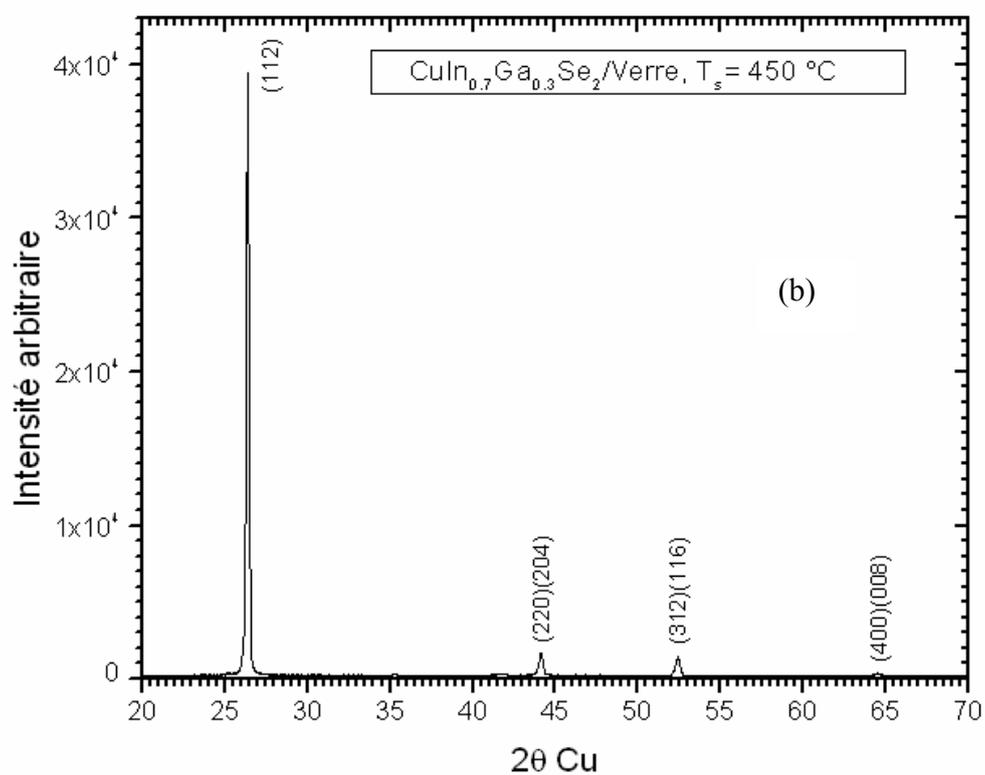
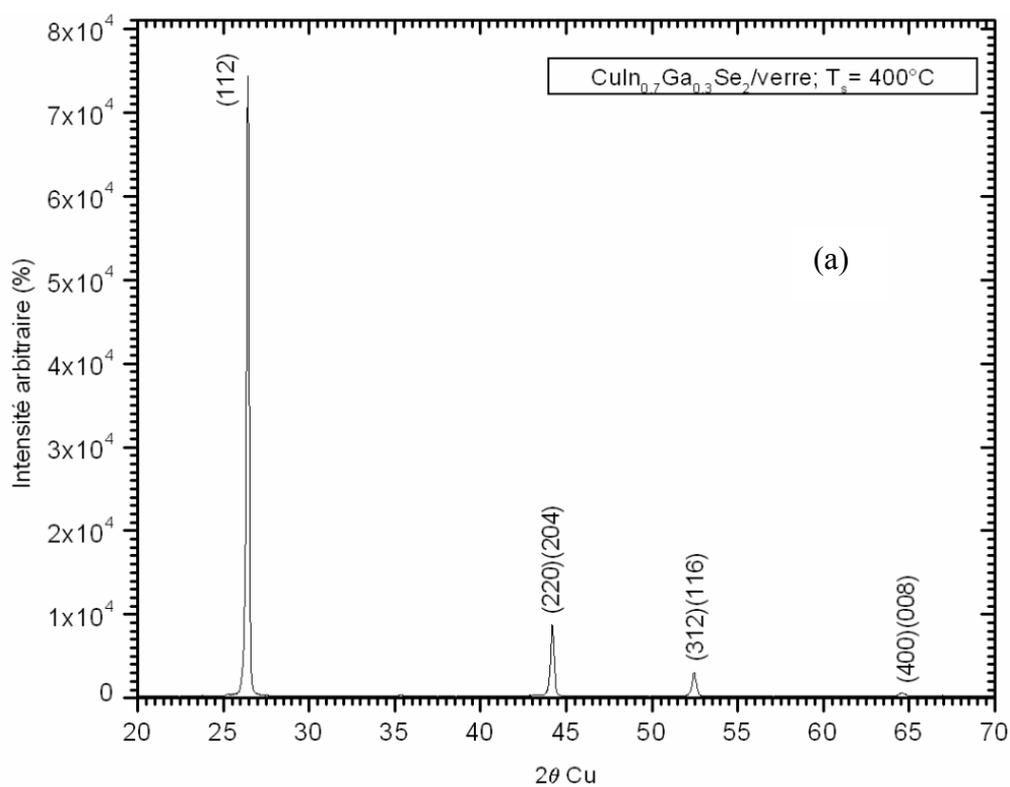
III.1.2 Matériaux en couches minces

III.1.2.1 Mesures structurales

a) RX

Comme nous l'avons déjà précisé précédemment au paragraphe II.1.1, le matériau source, en poudre, est tout d'abord analysé pour vérifier sa qualité et servir de point de repère pour l'analyse des couches déposées. En effet, ce dernier présente tous les plans réticulaires possibles pour le matériau utilisé, parfois non observables sur les couches. Le spectre RX de la poudre sert de «catalogue» des positions des pics de diffraction.

Les figures V.16-a à d montrent les spectres RX des couches de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ déposées sur des substrats de verre (1 mm d'épaisseur). Elles ont été élaborées à des températures de substrats de 400 °C, 450 °C, 480 °C et 500 °C. On y retrouve presque tous les pics de diffraction observés pour le matériau poudre, avec une orientation préférentielle selon le plan (112), confirmant ainsi l'absence de toutes phases secondaires dans les échantillons obtenus. Cette prépondérance de l'orientation (112) masque presque la présence des autres pics et on constate qu'il n'y a pas de variation caractéristique des spectres RX. On retrouve pratiquement les mêmes pics avec des intensités relatives variables. La présence des pics (103), (211) et (213)/(105) sont caractéristiques de la sous-structure chalcopyrite qui est le cas de la couche mince déposée à 480 °C. En l'absence de cette sous-structure, on aurait la structure sphalérite, qui donne de moins bons résultats en conversion photovoltaïque.



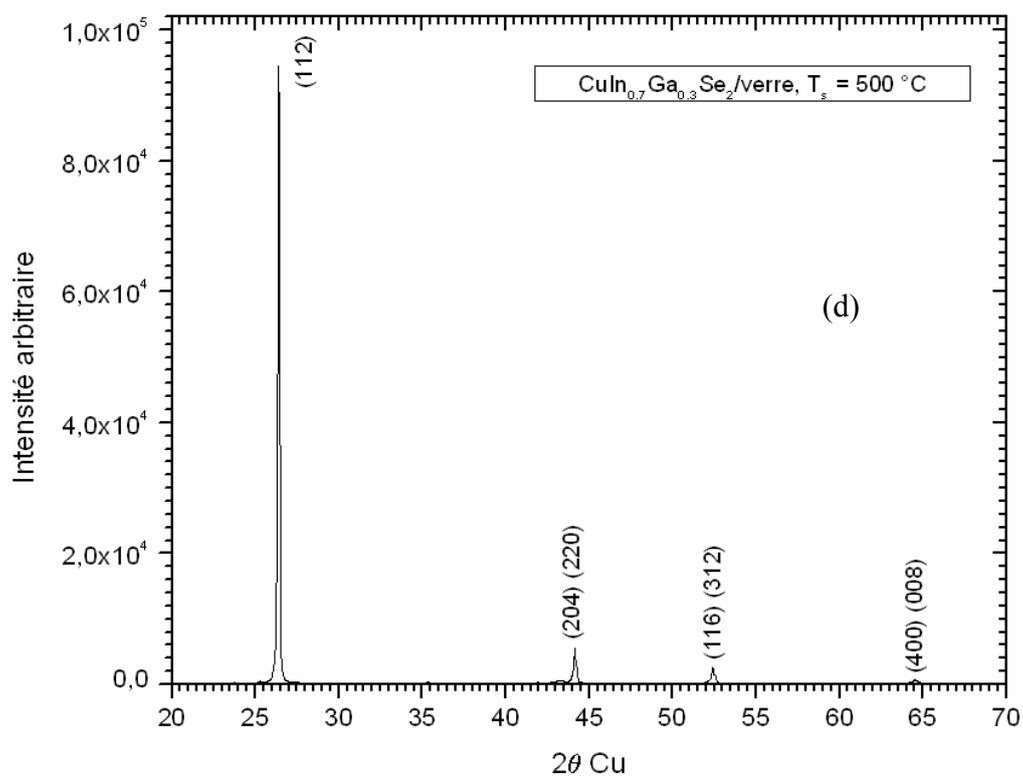
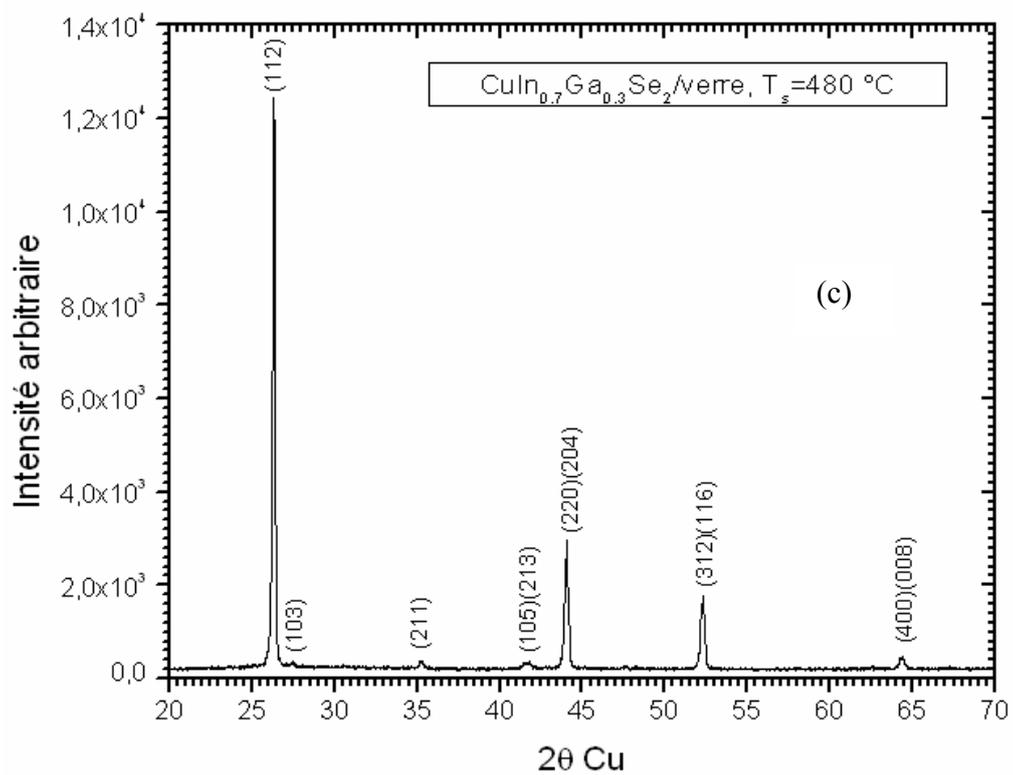


Figure V.16 : Spectres de diffraction X des couches minces de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ déposées à différentes températures de substrat.

Par ailleurs, il n'est pas rare de trouver des traces d'un composé CuI (iodure de cuivre) sur les dépôts, qui peut se former accidentellement à la fin de la manipulation, si on laisse s'établir dans le réacteur une température favorable à son apparition. Un nettoyage à l'acide chlorhydrique fait disparaître généralement la couche de CuI qui s'y est déposée de façon superficielle.

b) EDS

Les analyses des compositions chimiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 840 équipé d'une sonde. Dans le cas des matériaux que nous avons élaboré, le plus souvent la tension accélératrice du faisceau d'électrons incident est de l'ordre de 20 keV.

Dans un domaine de températures comprises entre 400 °C et 530 °C, les couches obtenues sont quasi-stoechiométriques. Les compositions, déterminées par EDS, sont proches des valeurs de stoechiométrie à quelques % atomiques près. L'erreur de l'appareillage utilisé est de 2%.

Si la température de la source est < 400 °C, on peut observer des traces de CuI sur les couches car il est solide à ces températures. Par contre, si elle est > 600 °C, la source peut être le siège d'une transition de phase $I\text{-III-VI}_2 \longrightarrow \text{III}_2\text{-VI}_3$ et la couche sera très déficiente en cuivre.

Les mesures à l'EDS nous ont permis de déterminer les compositions. Le tableau V.5 résume ces résultats. De ce tableau ressort l'un des points forts de la CSVT, à savoir, malgré la déficience en sélénium dans le matériau massif, on obtient des couches quasi-stoechiométriques.

c) Morphologie

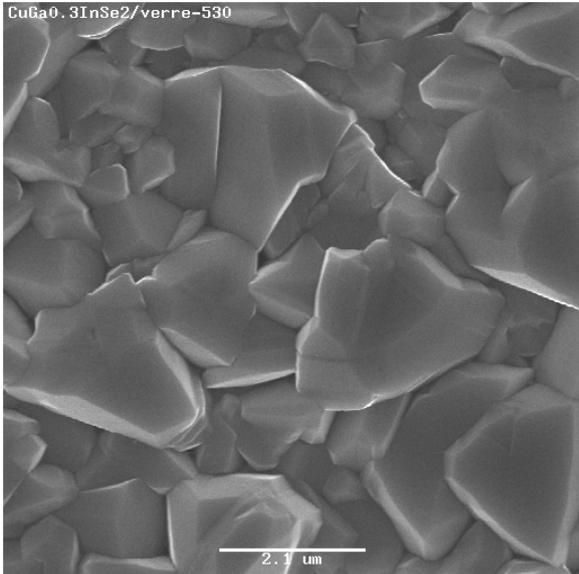
Les analyses morphologiques ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type Hitachi.

N° Echantillon	Taille des poudres	Nature du substrat	Température substrat (°C)	Composition (%) atm.			
				Cu	In	Ga	Se
1	< 40µm	Verre	400	27,21	19,11	8,67	45,01
2	//	//	430	26,52	21,95	5,51	46,03
3	//	//	480	26,29	20,18	7,06	46,47
4	//	//	510	26,71	20,63	5,93	46,73
5	> 40 µm	SnO ₂	450	26,01	14,50	3,95	55,54
6	//	//	480	26,80	18,83	8,05	46,31

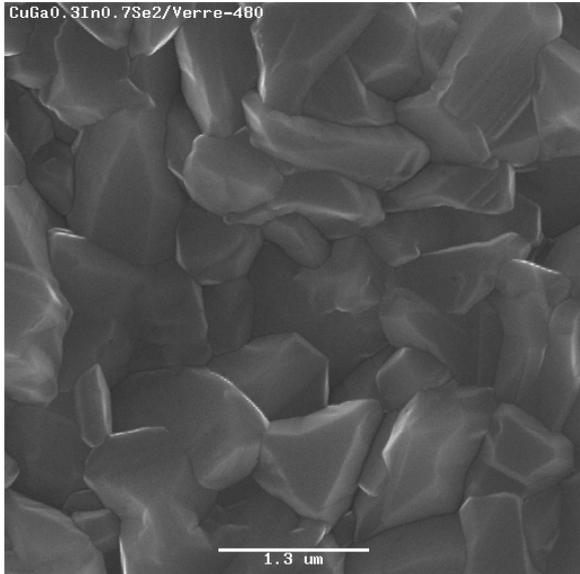
Tableau V.5 : Composition chimique des couches minces de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ en fonction des températures et de la nature du substrat.

La morphologie en surface des films élaborés sur différents substrats (verre, molybdène et SnO₂) en fonction de la température de croissance et de la taille des grains a été observée (figure V.17). On remarque que les cristallites sont soudées et leurs tailles peuvent être estimées. Une morphologie assez particulière a été observée pour les dépôts de CIGS réalisés sur des substrats de molybdène. Elles sont disposées en stratification entrecroisée pour des tailles de grains inférieures à 40 µm (figure V.17-g).

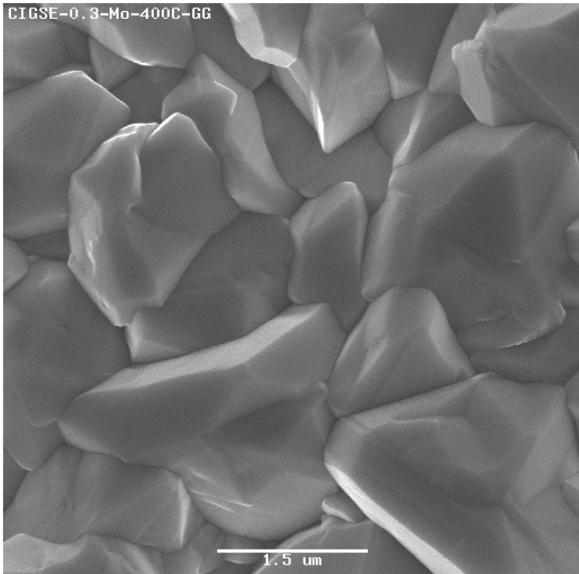
De plus, l'observation directe de la tranche (figure V.17-j) a permis d'estimer la taille des cristallites et d'observer certaines structures colonnaires typiques au dépôt par notre technique CSVT. L'épaisseur des couches minces a été également déterminée par observation directe de la tranche.



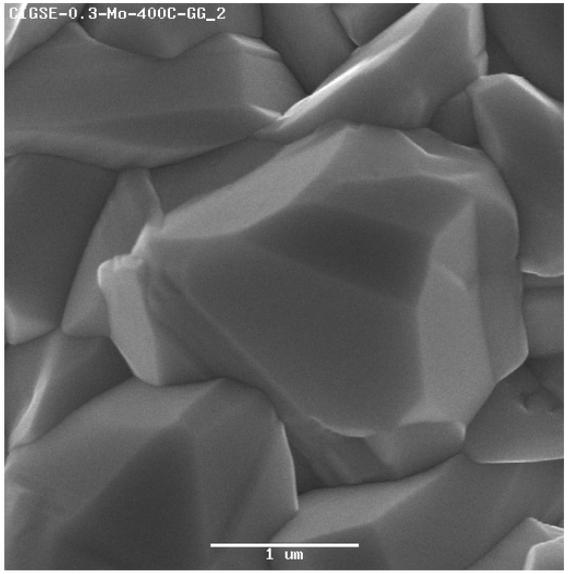
(a)



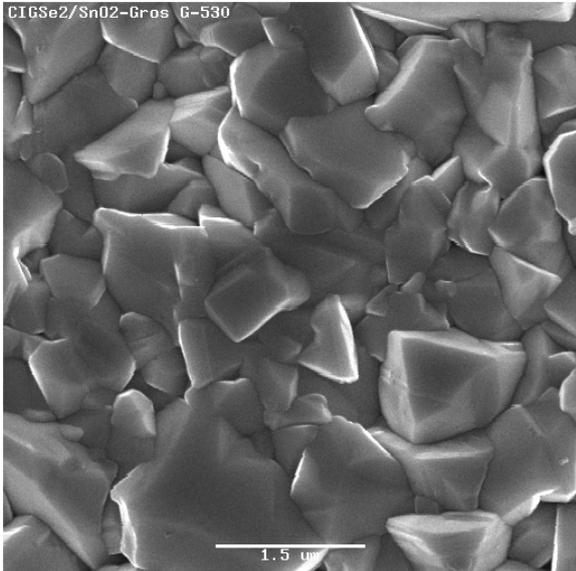
(b)



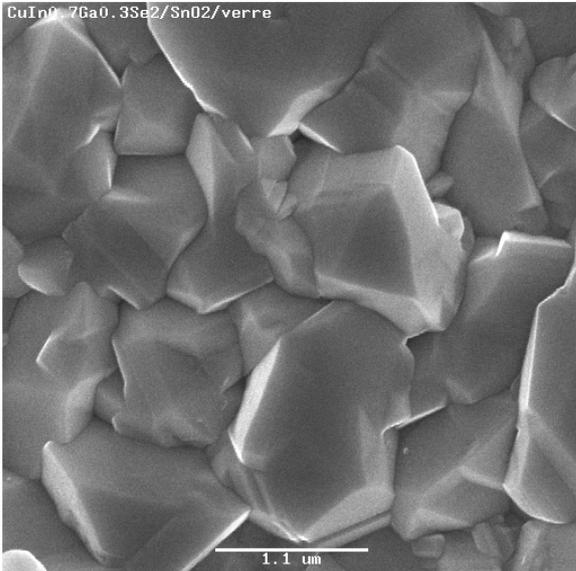
(c)



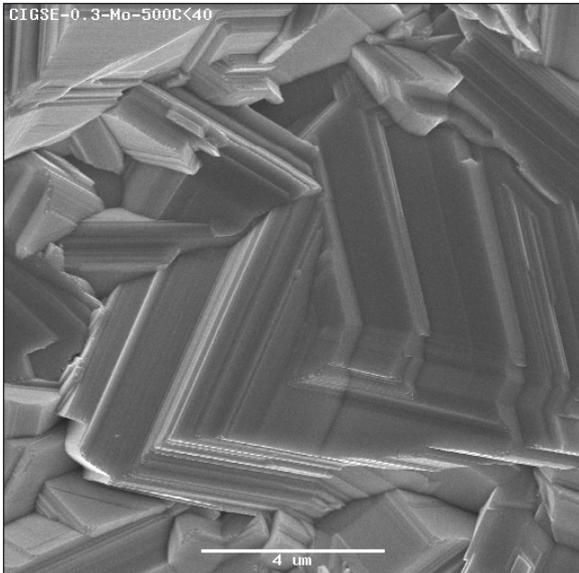
(d)



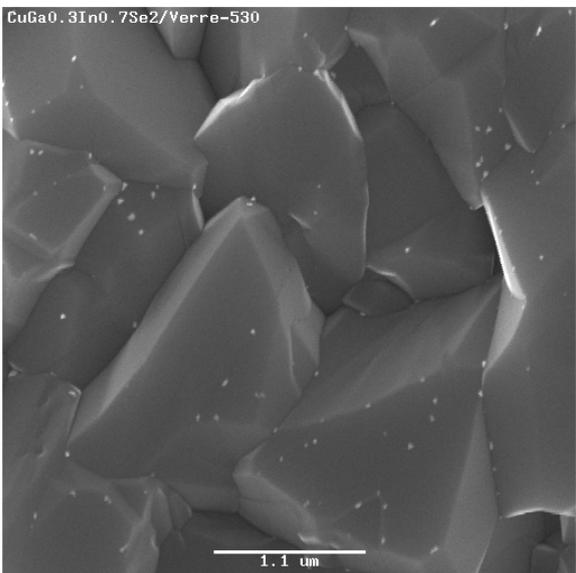
(e)



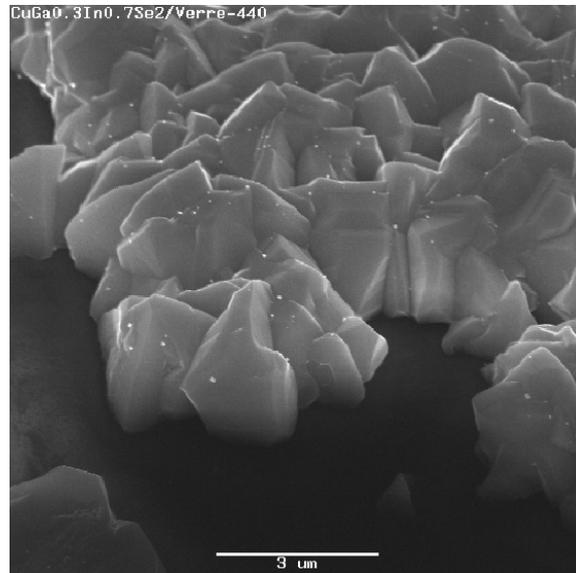
(f)



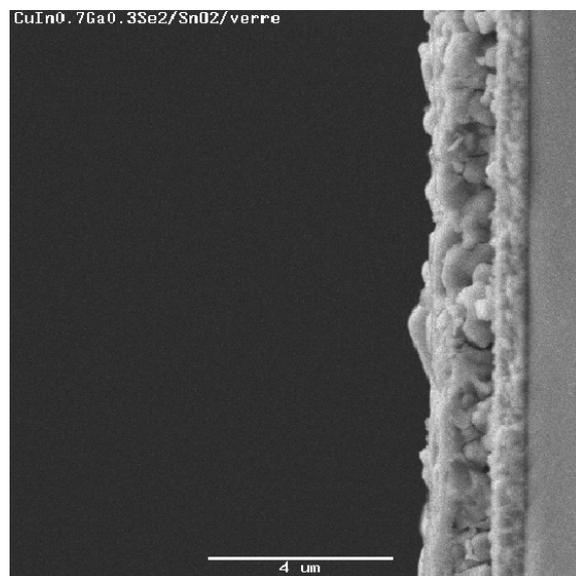
(g)



(h)



(i)



(j)

Figure V.17 : Morphologie en surface et en coupe des couches minces de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ déposées sur différents substrats et à différentes températures de substrat.

III.1.2.2 Mesures électriques

Les mesures “classiques” de conductivité, d’effet Hall permettent d’avoir accès aux paramètres extrinsèques clés des semiconducteurs que sont la concentration et le type des porteurs, leur mobilité et leur durée de vie ainsi que la résistivité.

a) Conductivité

La conductivité électrique σ est une grandeur clé pour les semiconducteurs. Elle peut varier de plusieurs dizaines d’ordre de grandeur selon le niveau de dopage et la température de l’échantillon. A température ambiante, les semiconducteurs ont typiquement une conductivité de l’ordre de 10^{-8} à 10^4 $(\Omega.m)^{-1}$, plus élevée que celle des isolants (10^{-16} pour le verre) et plus faible que celle des métaux ($\sim 10^8$ pour le cuivre). Pour un semiconducteur où la conduction est assurée par un type de porteur majoritaire, σ est proportionnel à la charge q , à la concentration p et à la mobilité μ des porteurs: $\sigma = qp\mu$.

Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d’un semiconducteur par une augmentation de la conductivité, suite à l’ionisation d’impuretés donneurs ou accepteurs, ou suite à la création thermique de paires électron-trou.

a1) Principe de la mesure

La conductivité électrique σ est obtenue par la mesure de son inverse, la résistivité ρ , selon la méthode de van der Pauw.

La figure V.18 montre une forme simplement connexe d’un échantillon, d’épaisseur W constante et de résistivité homogène ρ . Elle est contactée par 4 barrettes aux points A, B, C et D. Lorsqu’un courant I_{AB} est appliqué entre A et B, une tension V_{DC} apparaît entre D et C (figure V.19). De même lorsque un courant I_{BC} est appliqué entre B et C, une tension V_{AD} apparaît entre A et D. Cela permet de définir deux résistances R_1 et R_2 par :

$$R_1 = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} ; \quad R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}$$

Van der Pauw a démontré que sous les conditions précitées, la résistivité est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot W}{\ln 2} \left(\frac{R_1 + R_2}{2} \right) \cdot F$$

où F est une fonction de $\left(\frac{R_1}{R_2} = Q \right)$, donnée sous forme implicite par :

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{F}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{F} \right].$$

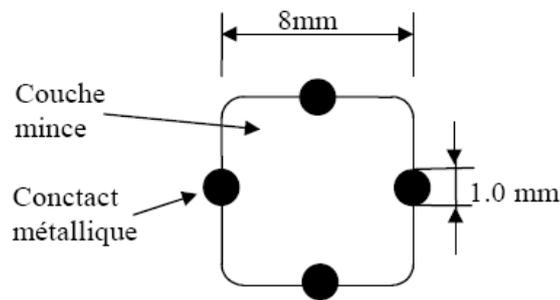


Figure V.18 : Géométrie pour la mesure de la résistivité des couches minces (méthode des quatre points).

b) Mesures d'effet Hall

b1) Principe de la mesure

Sous l'influence d'un champ magnétique, les porteurs de charge en mouvement subissent une force $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$, ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée effet Hall. Il est possible d'effectuer des mesures par effet Hall sur des couches en utilisant la méthode de Van der Paw (figure V.19). Lorsqu'un champ magnétique d'intensité B est appliqué perpendiculairement à la couche, le coefficient de Hall R_H est donné par:

$$R_H = \frac{W}{B} \Delta R_3.$$

Comme pour les mesures de résistivités, W est l'épaisseur de la couche mince et R_3 est défini par $R_3 = V_{BD}/I_{AC}$, avec le courant I_{AC} appliqué entre A et C et V_{BD} la tension mesurée entre B et D. ΔR_3 est la variation de R_3 lorsque le champ magnétique est appliqué. La mobilité de Hall est définie par :

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (\rho = \text{résistivité}).$$

On vérifie aisément que μ_H est indépendant de l'épaisseur de la couche mince.

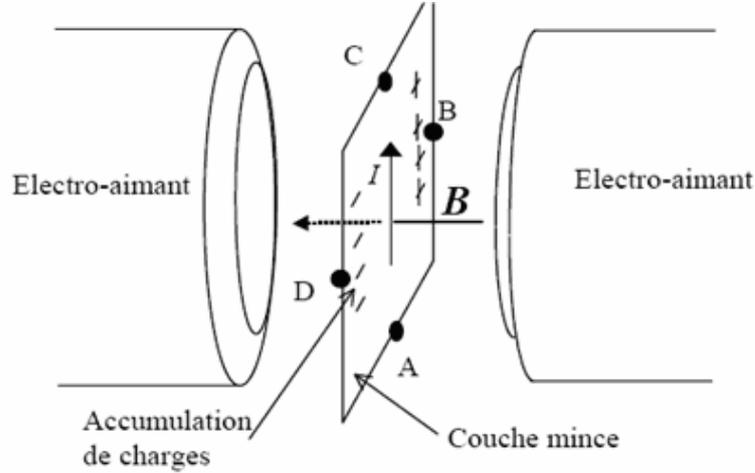


Figure V.19: Géométrie pour les mesures d'effet Hall.

Dans le cas d'un monocristal où le courant est transporté par un type de porteur majoritaire, le signe de R_H indique le signe de la charge de ces porteurs (électrons ou trous), et la mesure de ρ et de R_H permet de calculer leur mobilité de dérive μ et leur concentration p :

$$p = \frac{r}{qR_H}$$

$$\mu = \frac{1}{r} \mu_H = \frac{1}{r} \left| \frac{R_H}{\rho} \right|.$$

r est le facteur de diffusion de Hall, qui trouve son origine dans le fait que les porteurs n'ont pas tous la même vitesse. Il est compris entre 1 et 2.

Contrairement aux monocristaux, l'interprétation des mesures de Hall dans le cas de matériaux polycristallins est plus délicate. Les valeurs données dans ce travail sont aussi déduites des équations (V.1) et (V.2), en posant $r = 1$.

b2) Dispositif expérimental

Le signal de Hall est mesuré à partir d'un champ magnétique de 0,326 Tesla (figure V.20-a). Différentes configurations sont utilisées afin de minimiser les erreurs. Le champ magnétique B et le signe du courant appliqué à l'échantillon sont inversés et les mesures

CHAPITRE V: Résultats de simulation, expérimentaux et discussion

sont répétées en appliquant le courant soit entre B et D, soit entre A et C. L'invariance du coefficient de Hall R_H en fonction du champ et du courant appliqué est également vérifiée. Les paramètres électriques mesurés et la caractéristique courant-tension des contacts sont affichées sur l'écran du système d'acquisition automatique (figure V.20-b)



(a)

Mesures sans champ magnétique



Mesures avec champ magnétique



(b)

Affichage des mesures

Figure V.20 : Appareillage des mesures électriques par effet Hall (a) et affichage des résultats (b).

Température substrat (°C)	Type	Résistivité ($\Omega.cm$)	Mobilité ($cm^2/V.s$)	Densité (cm^{-3})
400	p	5	3,76	$3,5.10^{17}$
450	p	65	3,92	$3,9.10^{16}$
480	p	90	2,98	$1,9.10^{16}$
510	p	220	1,73	$1,15.10^{17}$

Tableau V.6 : Mesures d'effet Hall en fonction des températures de substrat.

III.1.2.3 Mesures optiques

La détermination des énergies de gap et des coefficients d'absorption optiques des dépôts de $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ /Verre a été réalisée à partir des mesures de transmission sur une gamme de longueur d'onde variant de 720 nm à 1400 nm. Le détecteur utilisé est une cellule photovoltaïque au germanium de grande sensibilité. Le monochromateur infrarouge couvre la gamme 200 nm - 3250 nm.

a) Coefficient d'absorption

La figure V.21 représente la variation du coefficient d'absorption des couches CIGS en fonction de l'énergie des photons pour différentes températures de substrat.

On remarque que les fronts d'absorptions sont abruptes, signe d'une très bonne cristallisation des couches élaborées.

b) Détermination du gap

L'interpolation linéaire des courbes $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv permet d'extraire l'énergie de gap du matériau qui dépend de la température de dépôt. Il est clair à partir des figures V.22-a et b que le gap augmente en fonction de la température de dépôt et que la valeur optimale (1,15 eV) est obtenue pour une température de substrat de 480 °C.

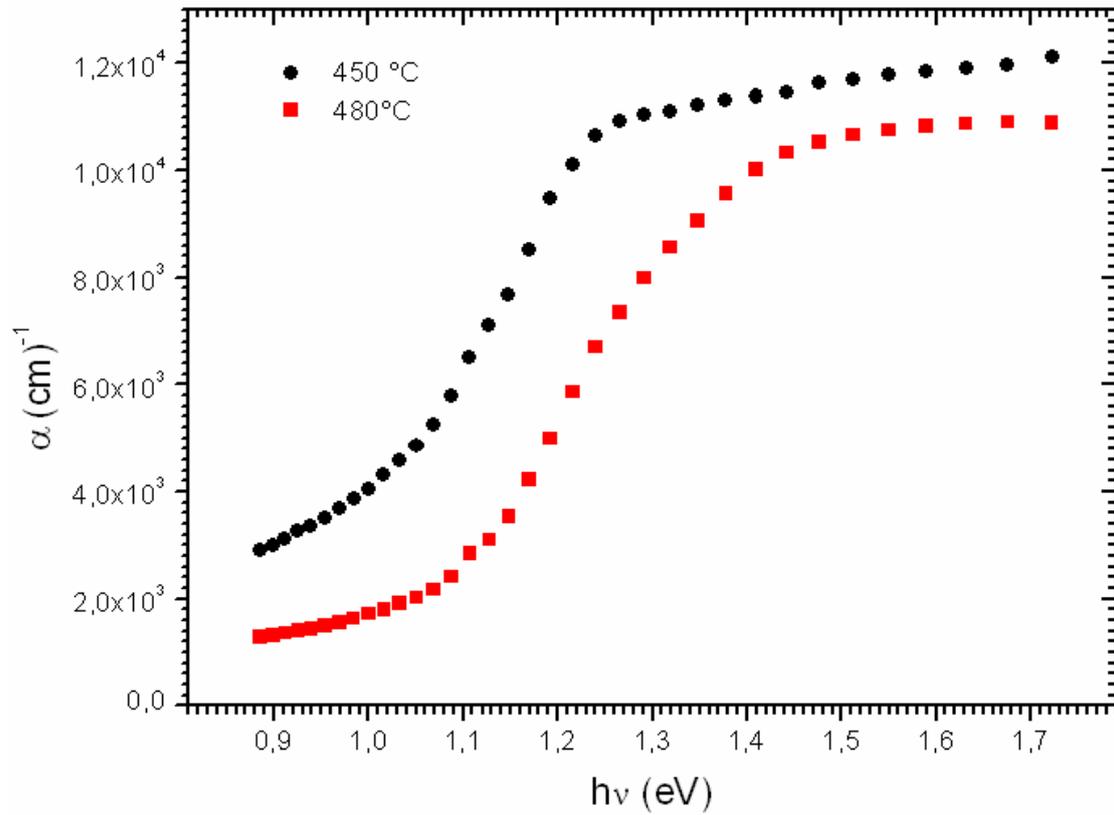
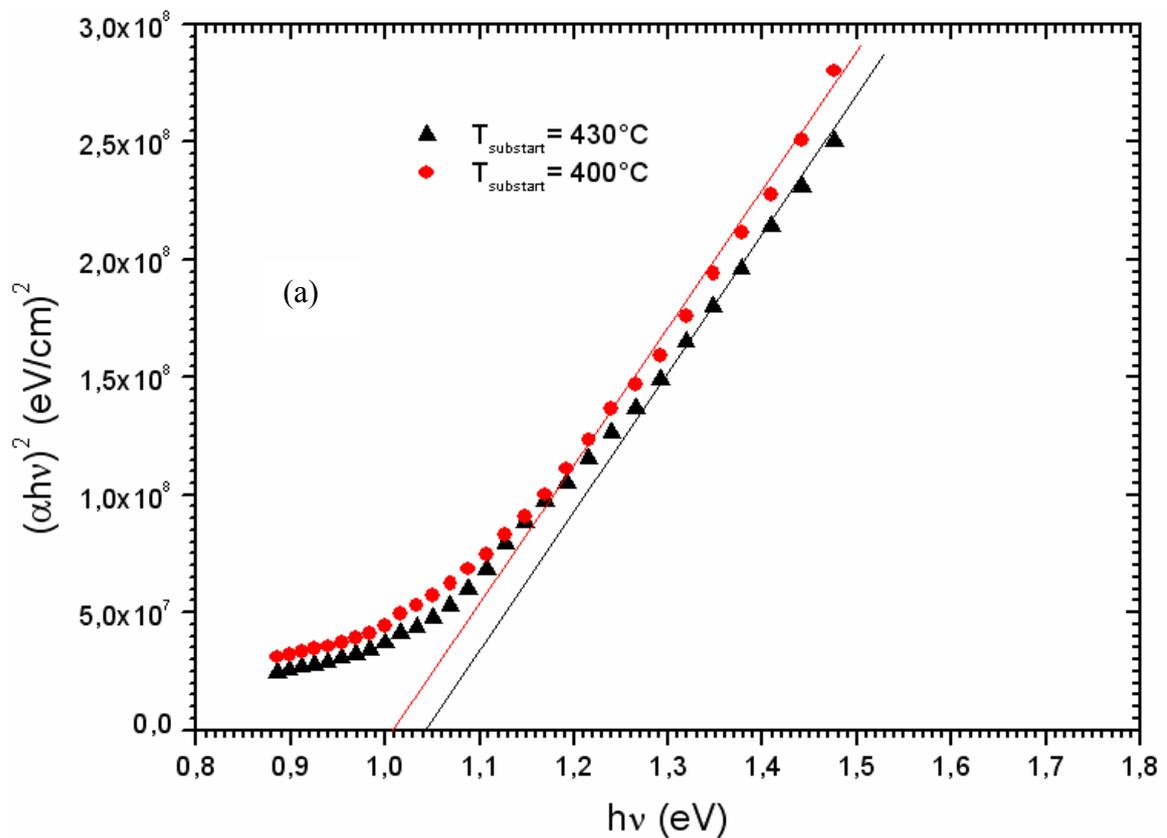


Figure V.21 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour deux températures de substrat.



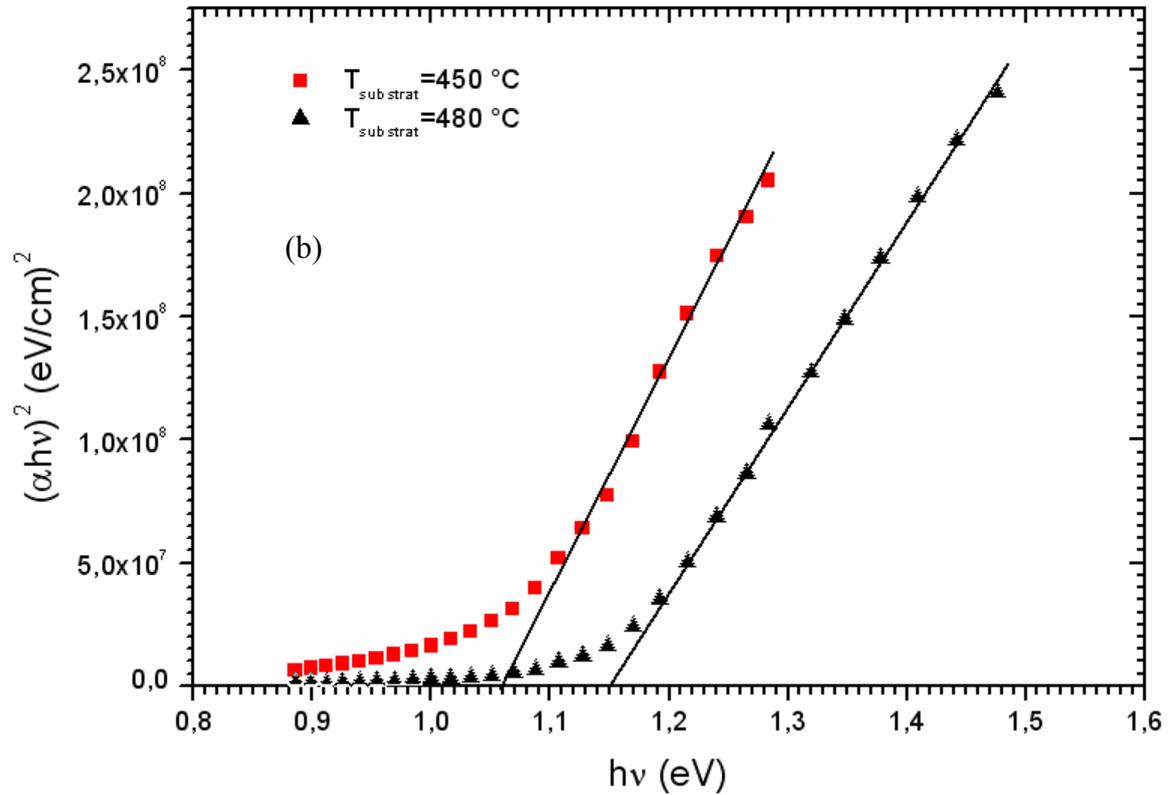


Figure V.22 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv . (a) $T_s = 400$ °C et 430 °C ;
 (b) $T_s = 450$ °C et 480 °C.

Le tableau V.7 résume la largeur de la bande interdite du matériau en fonction de la température de substrat.

Echantillon	Température de substrat (°C)	Gap (eV)
1	400	1,01
2	430	1,04
3	450	1,06
4	480	1,15

Tableau V.7 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la température de substrat.

c) Mesures photoacoustiques

Dans cette partie, nous présenterons le changement des propriétés optiques près des fronts d'absorption du CIGS en utilisant la spectroscopie photoacoustique. Les films ont été examinés près du bord du front d'absorption à température ambiante. L'effet de recuit des couches dans différentes atmosphères a été étudié.

c1) Résultats et discussion

La figure V.23 montre le spectre typique PA pour deux couches minces de CIGS polycristallines. La nature de la transition fondamentale bande à bande est difficile à constater due au fait que cette région du spectre est très large, couvrant approximativement une gamme d'énergie des photons de 300 meV. Ceci est dû à la présence de plusieurs niveaux de défauts peu profonds qui apparaissent sous forme d'épaulement. Des transitions profondes sont aussi observées dans les queues du spectre PA. Elles sont attribuées aux transitions entre les bandes des défauts d'impuretés et la bande de conduction ou à celles entre la bande de valence et les bandes des états de défauts. Dans cette partie du spectre PA, les niveaux sont observés à la même énergie des photons que ceux observés dans le cas du CIS. Cela veut dire qu'ils ont sûrement la même origine (en particulier E_1 à E_5).

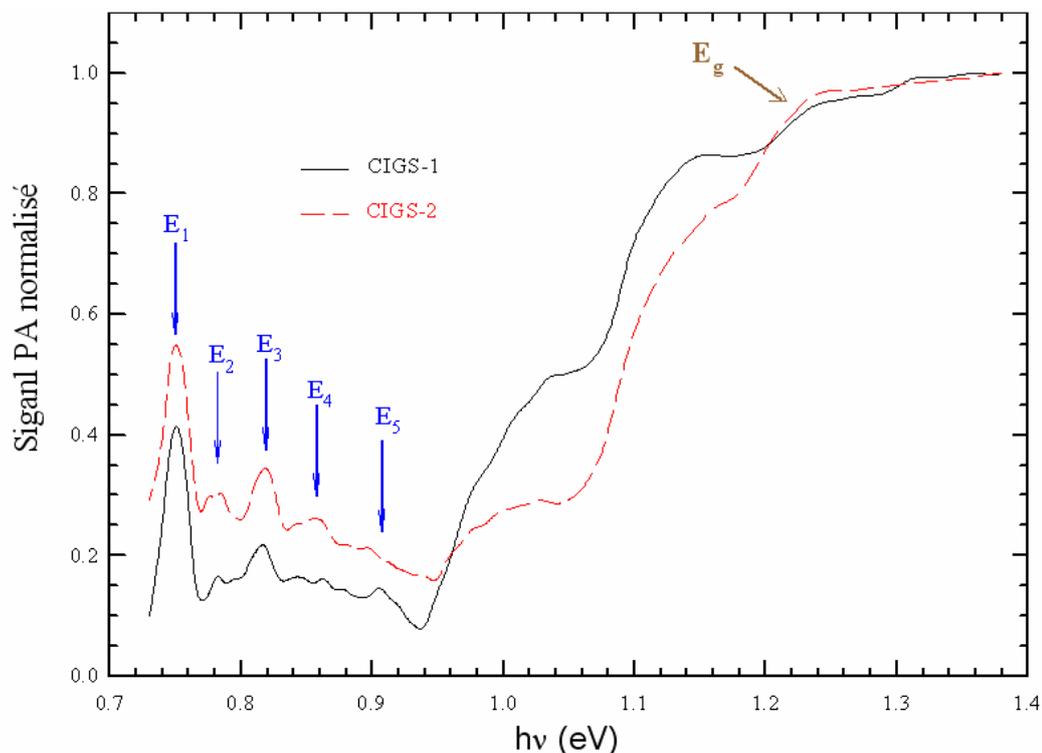


Figure V.23 : Variation de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé PA des couches minces de CIGS en fonction de l'énergie des photons.

c2) Effet de recuit sur les couches de CIGS

Les traitements thermiques après déposition peuvent améliorer considérablement les propriétés des couches minces et donc les paramètres photovoltaïques des dispositifs à base de ces couches. La figure V.24 illustre le spectre PA normalisé de l'échantillon CIGS-3 avant et après recuit dans une atmosphère de sélénium à 300 °C pendant deux heures. Un changement significatif est observé en particulier près du front fondamental. Il est le signe d'une bonne cristallisation. De plus, un changement dans le minimum du signal PA est observé dû au changement du rendement quantique non radiatif. Les positions des niveaux profonds (E_1 to E_5) ne sont pas affectées par le processus de recuit. Ce changement important dans le spectre peut être attribué à un changement dans la composition atomique après recuit.

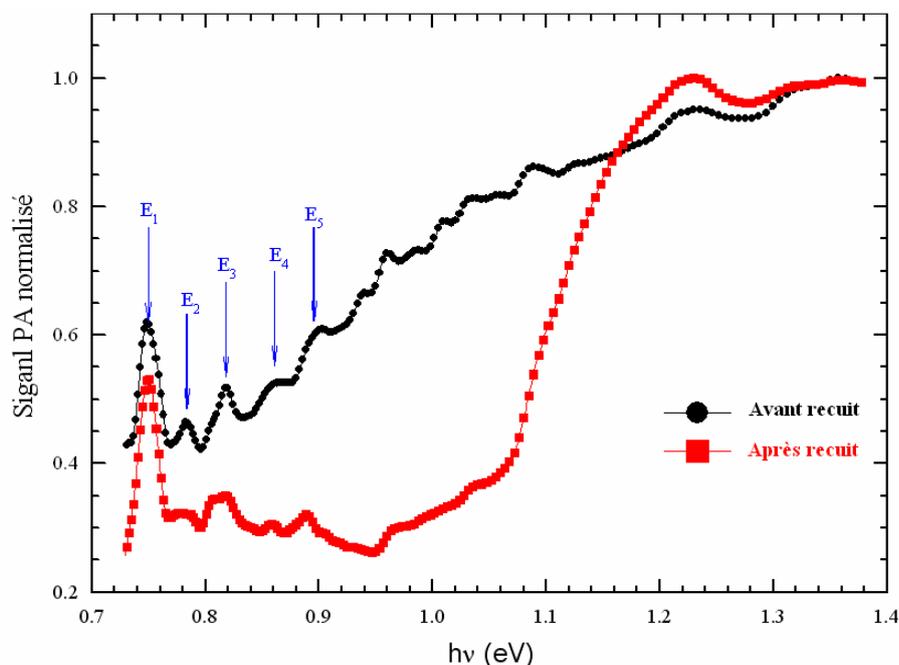


Figure V.24: Variation de l'amplitude du signal photoacoustique normalisé PA des couches minces de CIGS avant et après recuit en fonction de l'énergie des photons.

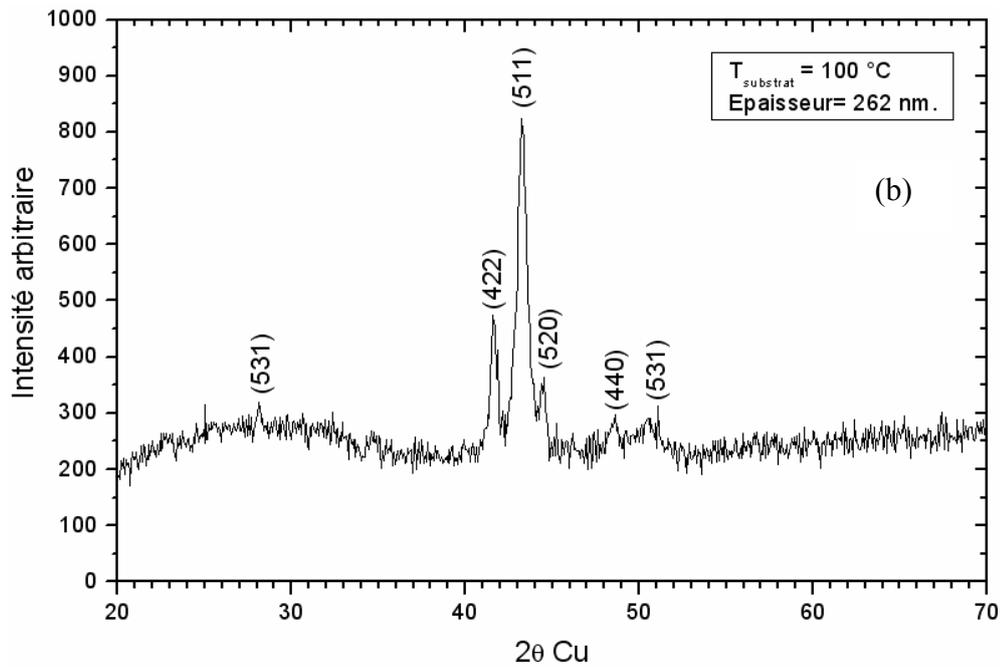
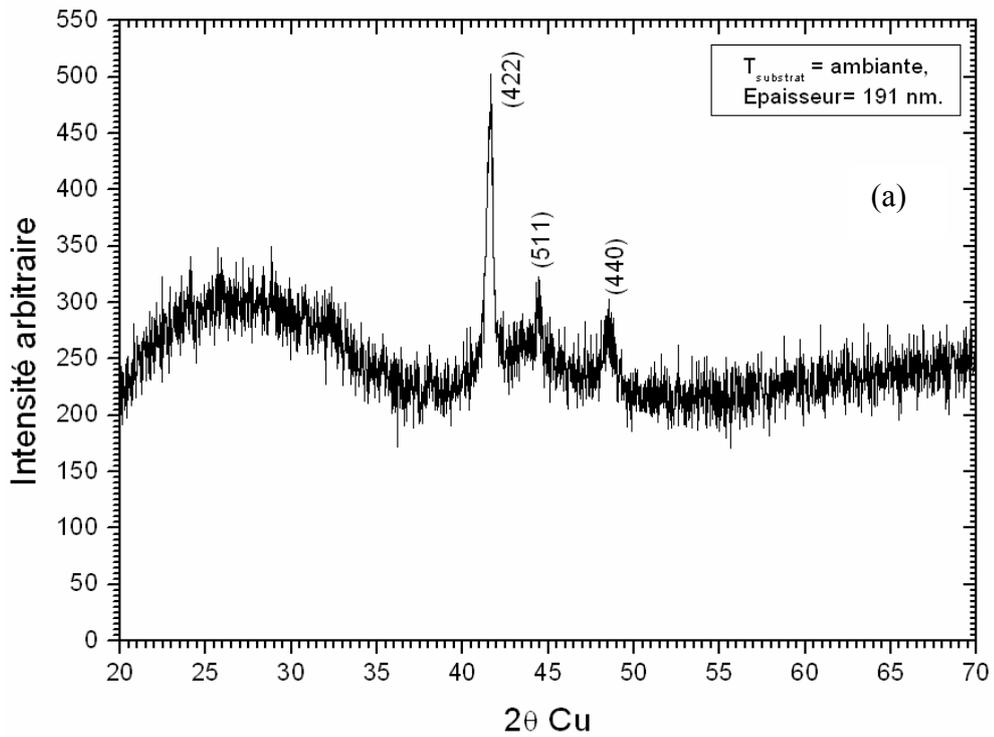
III.2 Caractérisation des couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3

III.2.1 Mesures structurales

a) RX

Les figures V.25-a à d montrent les spectres de diffraction aux rayons X des couches d' In_2S_3 obtenues à différentes températures de substrat pour pratiquement la même épaisseur (environ 260 nm). Les raies de diffraction observées sont typiques de la

phase β de In_2S_3 . Aucune autre phase n'est détectée, sauf celle du matériau à évaporer. De même pour les couches d' In_2Se_3 , les raies de diffraction observées sur les figures V.26-a à c sont typiques de la phase β de In_2Se_3 avec une orientation préférentielle suivant la direction (511). Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 300 °C (figure V.26-d), on constate l'apparition d'une autre phase qui correspond à la phase α .



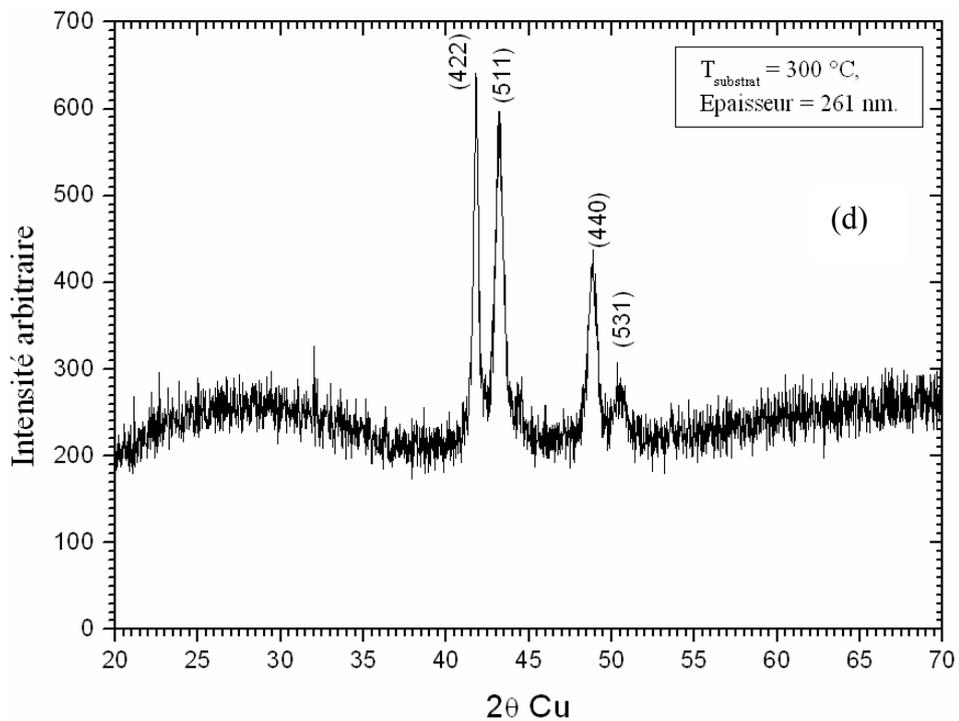
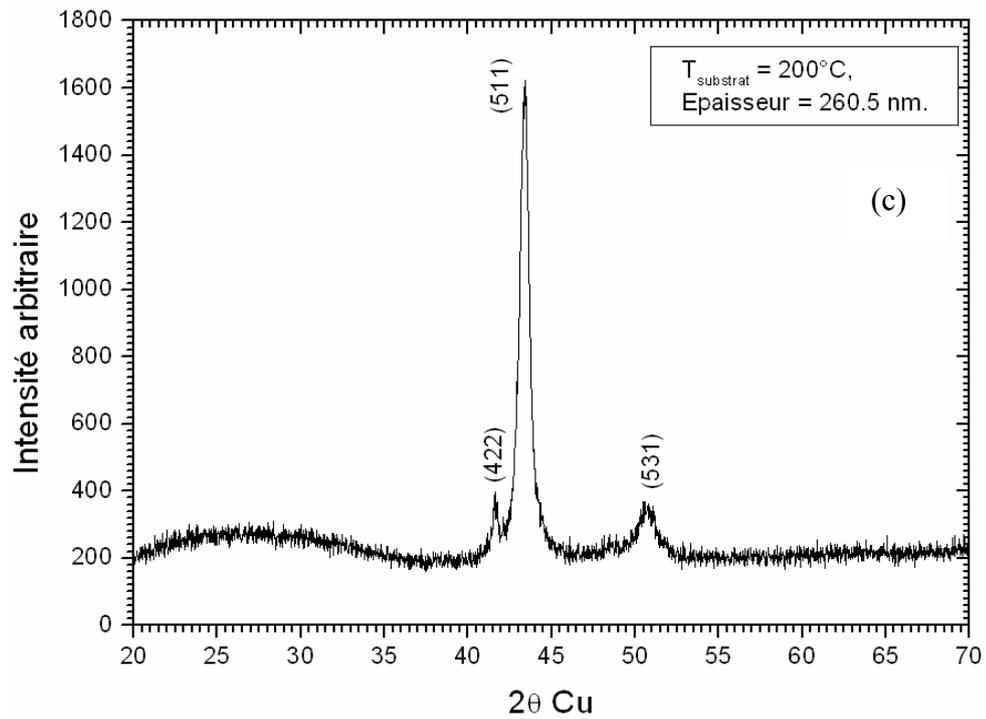
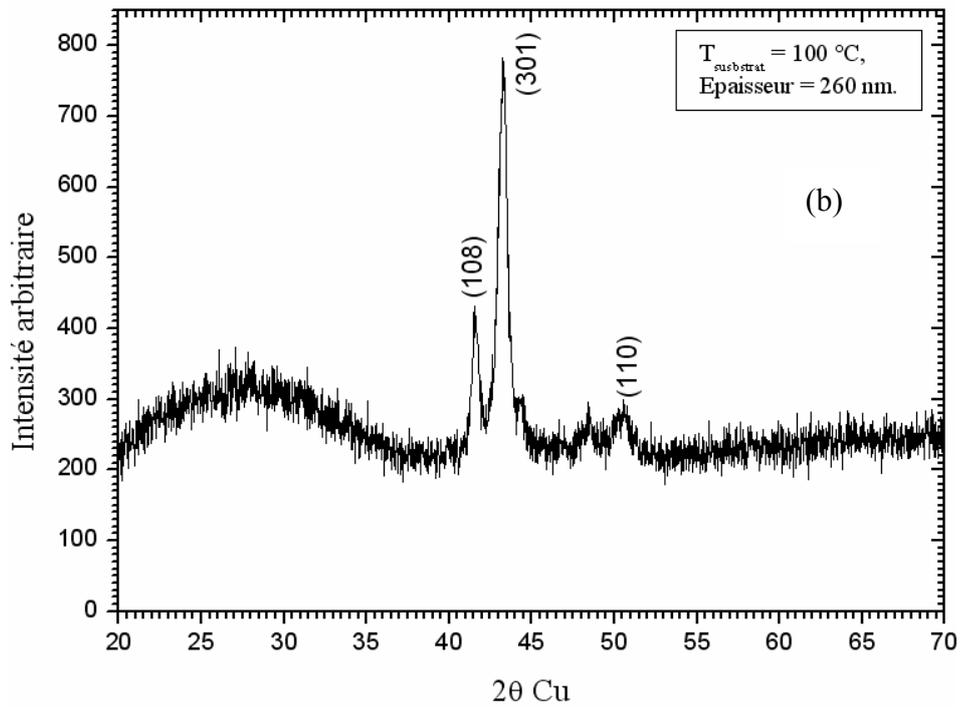
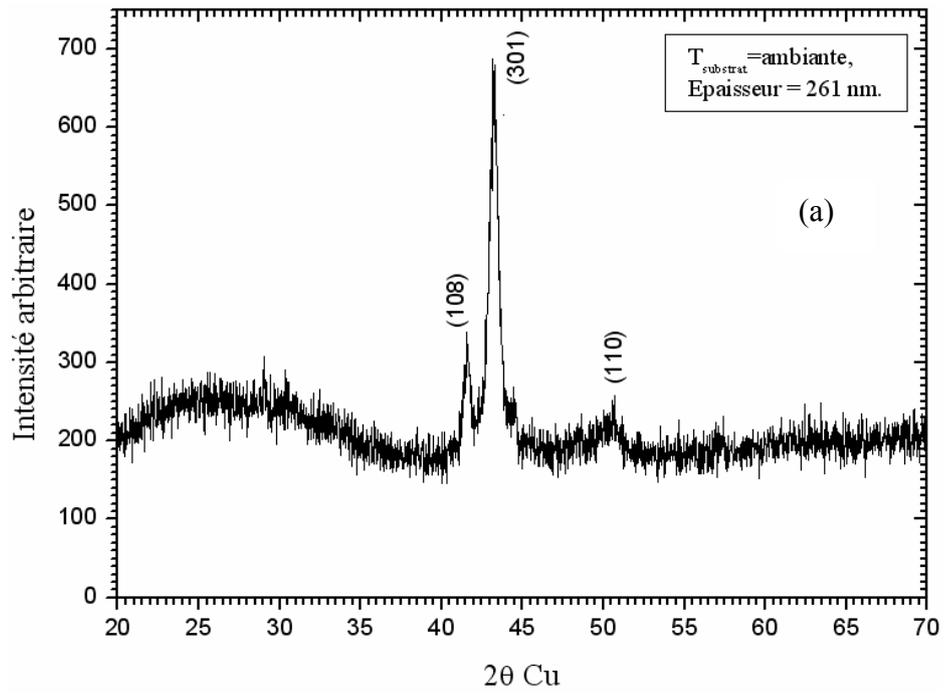


Figure V.25 : Spectres de diffraction aux rayons X des couches d' In_2S_3 à différentes températures de substrat.



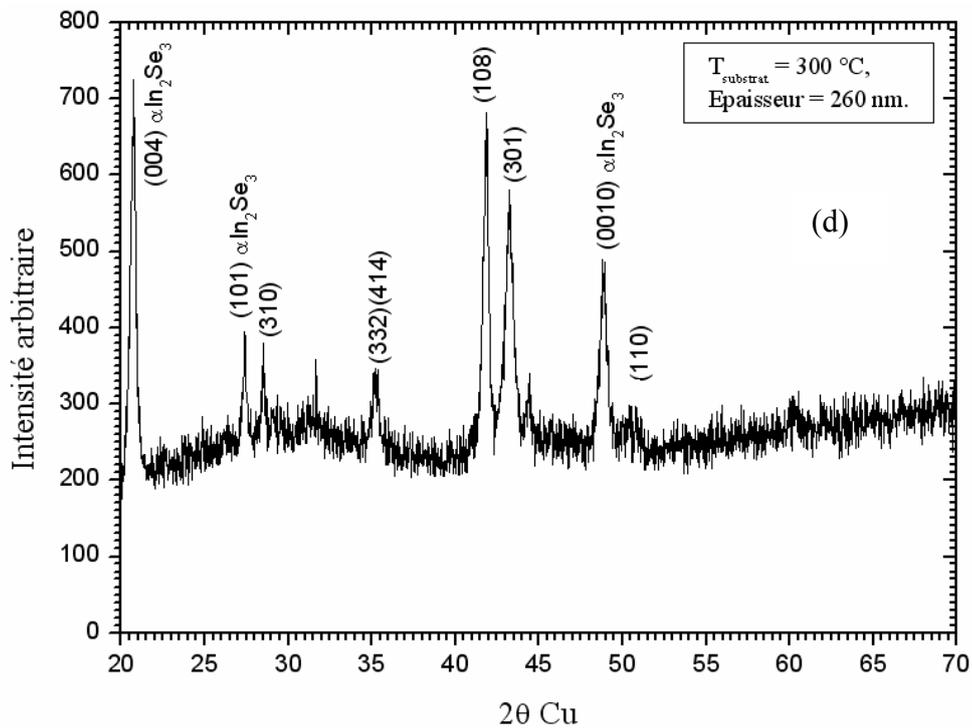
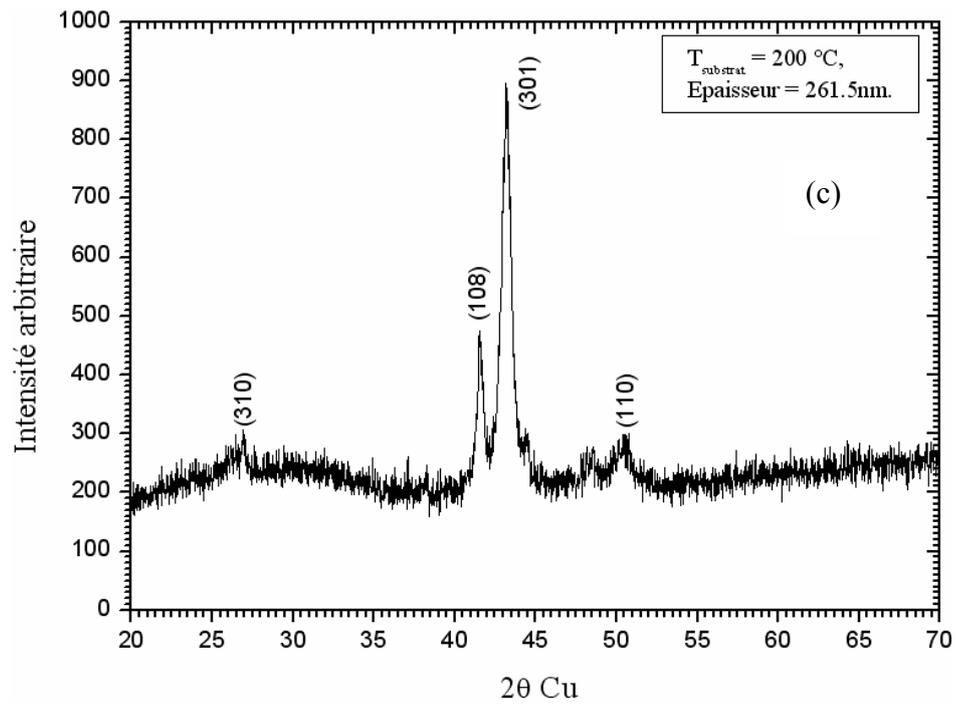


Figure V.26 : Spectres de diffraction aux rayons X des couches d' In_2Se_3 à différentes températures de substrat.

b) EDS

Les mesures des compositions atomiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une sonde de type JEOL JSM 840 (figure V.27) et sont résumées dans le tableau V.8. Toutes les couches sont quasi-stoechiométriques.



Figure V.27 : Appareillage utilisé pour les mesures EDS.

Matériau	Température de Substrat (°C)	Composition Atomique(%)		
		In	S	Se
In₂S₃	ambiante	37.09	62.91	
//	100	39.33	60.67	
//	200	41.35	58.65	
//	300	43.98	56.02	
In₂Se₃	Ambiante	36.63		63.37
//	100	29.89		70.11
//	200	33.07		66.93
//	300	35.4		64.60

Tableau V.8 : Composition atomique des couches tampons In₂S₃ et In₂Se₃ Déposées pour différentes températures de substrat.

c) Morphologie

Les figures V.28-a et b montrent la morphologie en surface et en tranche de la couche In_2S_3 déposée à température ambiante. On remarque qu'elle est très compacte et la taille de grains est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre. De même pour la couche In_2Se_3 (figures V.29-c et d).

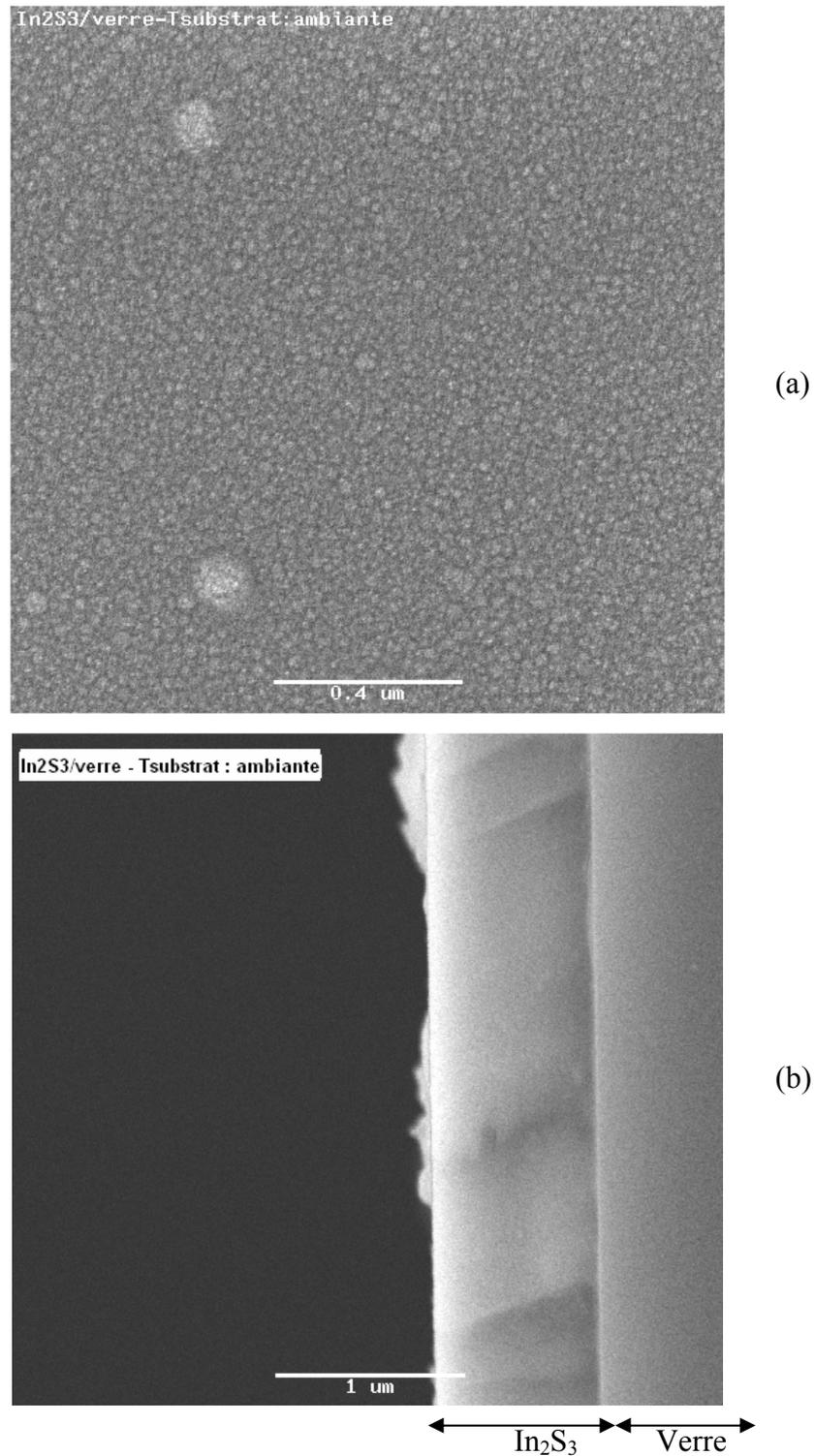


Figure V.28 : Morphologie de la couche In_2S_3 . (a) en surface et (b) en tranche.

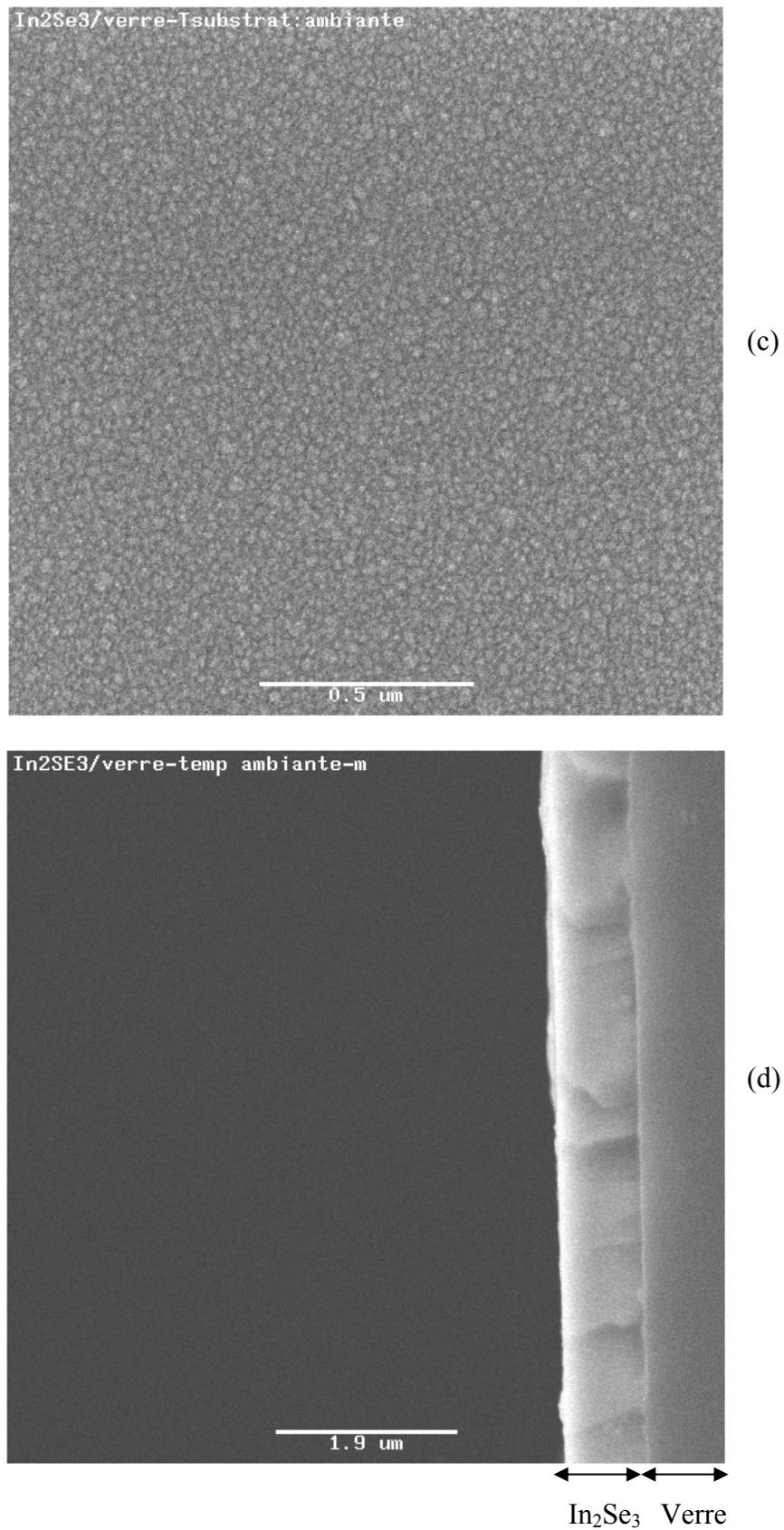


Figure V.29 : Morphologie de la couche In₂Se₃. (c) en surface et (d) en tranche.

d) Epaisseurs

En ce qui concerne les mesures des épaisseurs de couches, elles étaient effectuées en salle blanche à l'aide d'un profilomètre TENCOR (figure V.30) à l'AIME de l'INSA de Toulouse. Avant d'entamer les mesures, il est indispensable de créer une "marche" sur les couches minces fabriquées. Pour cela, on dilue de la cire à piézon dans du trichloréthylène jusqu'à obtention d'un liquide visqueux. On l'étale ensuite sur une grande partie de la surface de l'échantillon pour la protéger et on procède à l'attaque chimique à l'aide de l'acide chlorhydrique de la partie non couverte. A la fin, on effectue un rinçage à l'aide du trichloréthylène pour enlever la couche protectrice suivi de l'alcool et de l'eau désionisée. L'échantillon est fixé sous un stylet à pointe diamantée qui se déplace horizontalement. Les translations traduisant le profil du dépôt sont visualisées sur un écran sur lequel l'épaisseur de l'échantillon correspond à la hauteur de la marche avec une précision de 10 Å.

Il est important de noter que cet appareil permet en plus de mesurer la rugosité de surface des films étudiés.



Figure V.30 : Appareillage de mesure des épaisseurs (Profilomètre TENCOR).

Les épaisseurs mesurées de couches élaborées sur verre à différentes températures de substrat sont résumées dans le tableau V.9.

Température de substrat (°C)	Epaisseur mesurée (nm)	
	In ₂ S ₃	In ₂ Se ₃
Ambiante	58	60
100	52	55
200	48	70
300	56	62

Tableau V.9 : Epaisseurs des couches tampons In₂S₃ et In₂Se₃ mesurées au profilomètre.

II.2.2 Mesures électriques

Les paramètres électriques ont été mesurés par la même méthode de Van der Paw que celle utilisée pour les absorbeurs CIGS. On a constaté que toutes les couches élaborées à différentes températures (ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C) étaient isolantes. D'où la nécessité de faire des recuits dans l'air pendant quinze minutes afin d'améliorer les propriétés électriques. Les résultats obtenus (tableau V.10) confirment cela. Toutes les couches deviennent de type n, ce qui permettrait la réalisation de la jonction à l'interface In₂S₃ (ou In₂Se₃)/CIGS. Aux RX, aucune phase secondaire n'a été détectée sauf celle du matériau avant recuit.

Matériau	Température substrat (°C)	Température de recuit (°C)	Type	Résistivité (Ω.cm)	Mobilité (cm ² /V.s)	Concentration (cm ⁻³)
In ₂ S ₃	Ambiante	150	n	0,1195	11,9	4,39.10 ¹⁸
In ₂ S ₃	200	150	n	11,07	268	2,1.10 ¹⁵
In ₂ Se ₃	Ambiante	150	n	0,1358	7,26	6,33.10 ¹⁸
In ₂ Se ₃	200	150	n	0,0973	9,82	6,53.10 ¹⁸

Tableau V.10 : Mesures d'effet Hall en fonction des températures de substrat.

III.2.3 Mesures optiques

a) Transmission

Les mesures de transmission des couches sans recuit ont révélées que ces dernières ont une transmission moyenne de 70 % pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

Pour les longueurs d'onde inférieures à 500 nm, la transmission est limitée par l'absorption dans la couche (figures V.31-a et b).

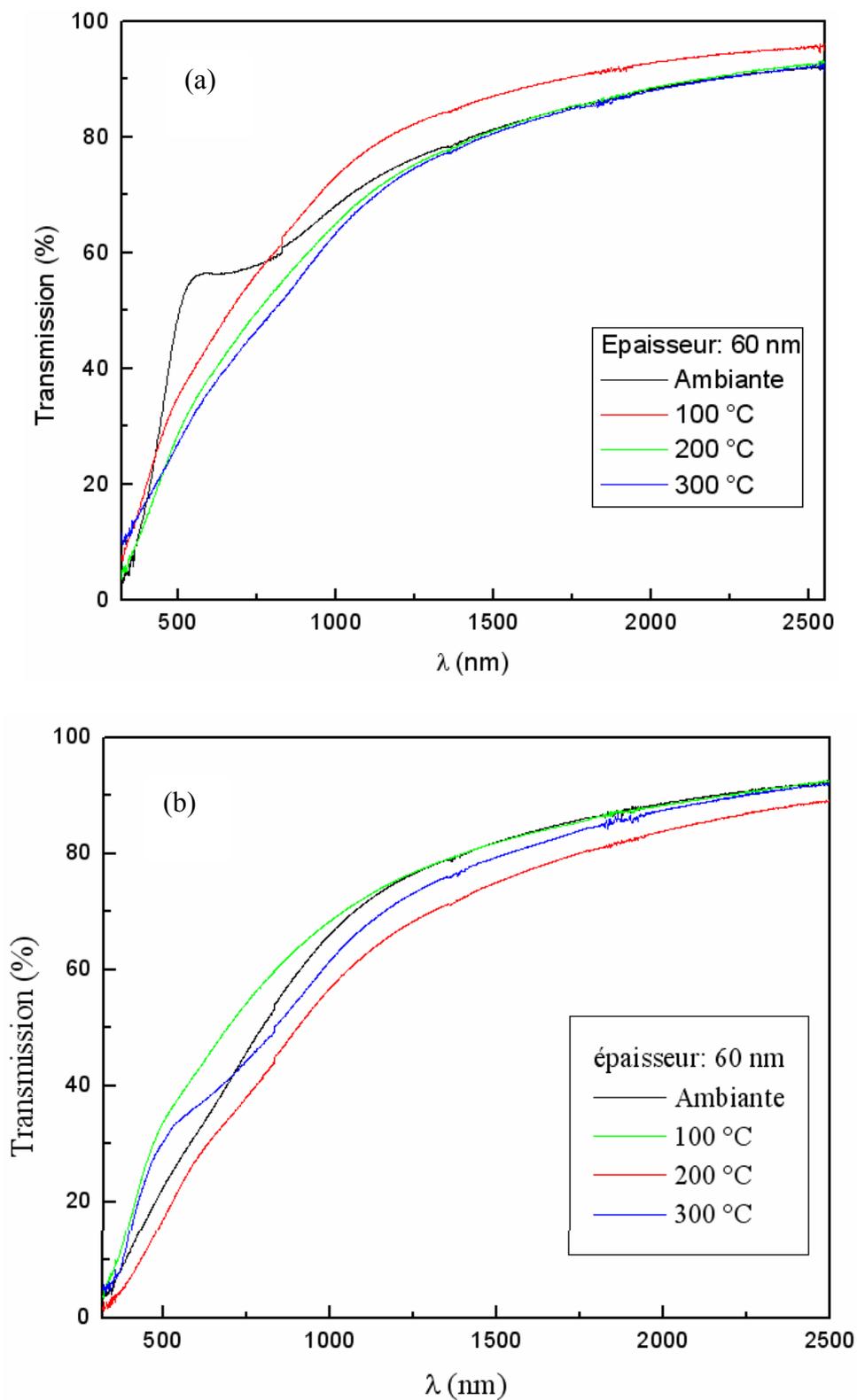


Figure V.31 : Transmission des couches tampons pour différentes températures de substrat. (a) In₂S₃ et (b) In₂Se₃.

Les recuits dans l'air pendant quinze minutes ont permis d'améliorer les propriétés optiques des couches avec des transmissions de l'ordre de 80 % (figure V.32-a et b). Ce qui permettrait une génération plus importante de paires électron-trou.

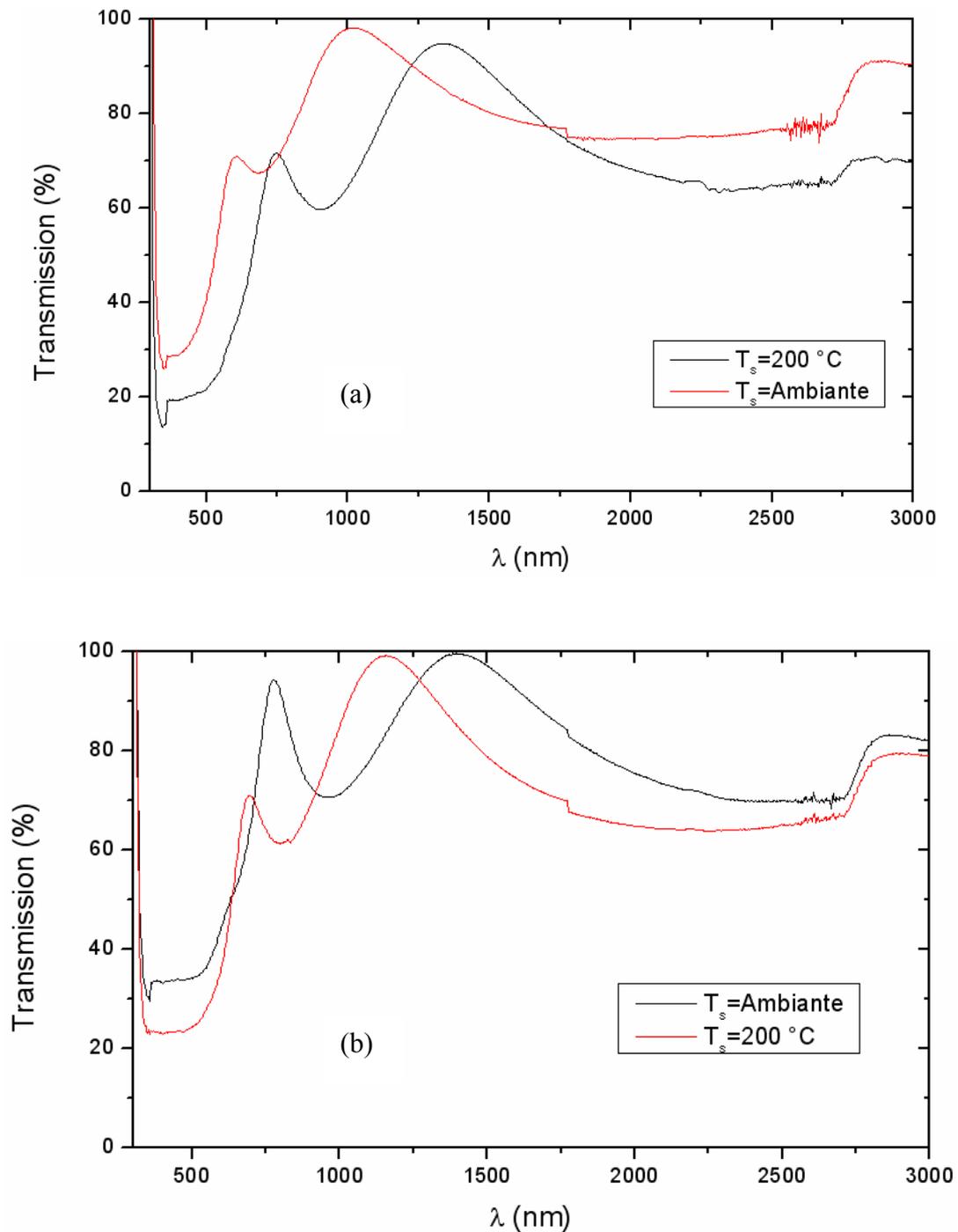


Figure V.32 : Transmission des couches tampons après recuit pour deux températures de substrat. (a) In₂S₃ et (b) In₂Se₃.

c) Gap

La figure V.33 montre que le gap du matériau In_2S_3 diminue quand la température de substrat augmente. Les températures optimales des couches tampons se situent entre l'ambiante et 200 °C.

A la différence des couches d' In_2S_3 , la figure V.34 montre que le raisonnement précédent est respecté pour des couches In_2Se_3 élaborées à des températures inférieures à 300 °C. Au-delà, le gap remonte. Cela est dû au changement de phase comme le confirme le spectre de diffraction aux rayons X pour des échantillons déposés à 300 °C (figure V.26).

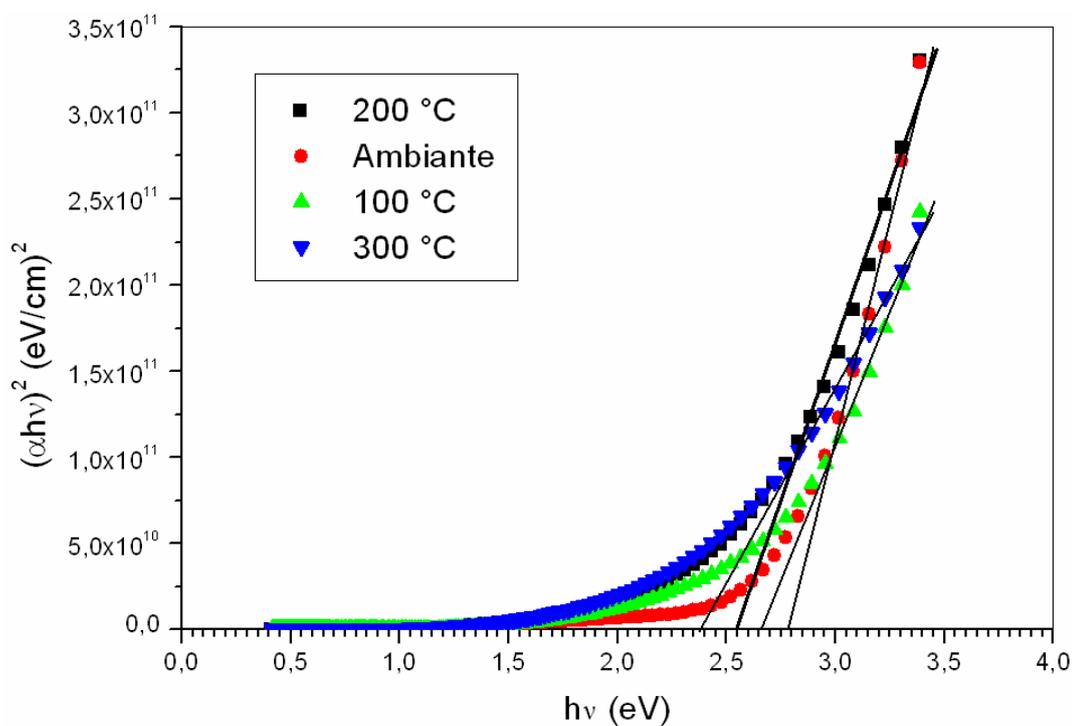


Figure V.33 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches In_2S_3 .

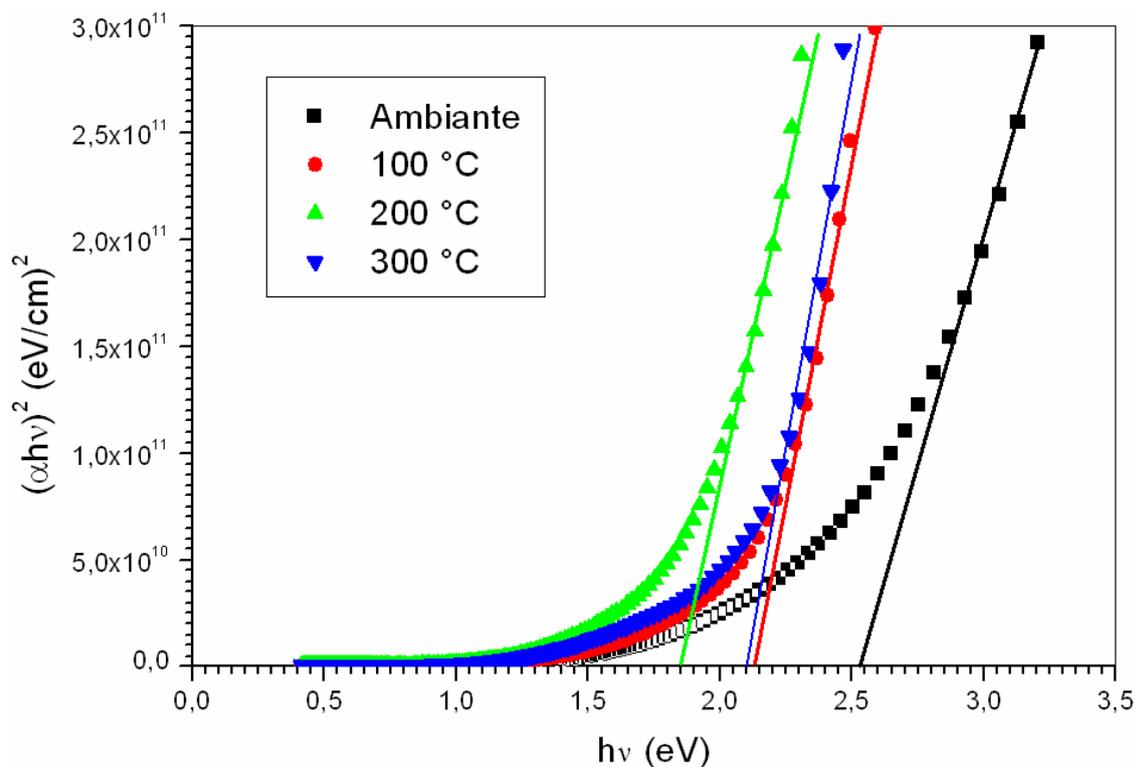


Figure V.34 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches In_2Se_3 .

Le tableau V.11 résume les valeurs du gap des couches tampons en fonction de la température.

Température (°C)	Valeur du gap (eV)	
	In_2S_3	In_2Se_3
Ambiante	2,80	2,53
100	2,67	2,13
200	2,55	1,85
300	2,38	2,10

Tableau V.11 : Résultats de mesure des énergies de gap des couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3 .

En conclusion, les conditions optimales de fabrication de couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3 pour la réalisation de cellules solaires à base de CIGS correspondent à des températures d'élaboration allant de l'ambiante jusqu'à 200 °C et des épaisseurs de l'ordre de 50 nm.

III.3 Caractérisation des fenêtres optiques i-ZnO et des électrodes transparentes

ZnO:Al

Les échantillons de i-ZnO déposés en couches minces ont été élaborés par pulvérisation réactive à différentes conditions expérimentales. Un débit d'argon de 30% correspondant à 1 l/h et un débit d'oxygène de 5 % correspondant à 0,167 l/h ont été utilisés. La puissance est variable (20 W, 30 W et 40 W). La température de substrat est maintenue à l'ambiante (sans chauffage) et la distance cible-substrat est de 6,5 cm. Le temps de dépôt limite l'épaisseur de la couche. Pour les deux échantillons de ZnO:Al (dont le pourcentage atomique de Al est de 3%), la puissance utilisée est maintenue à 50 W avec seulement un débit d'argon de 15% (0,5 l/h) pendant vingt minutes pour le premier échantillon. Par contre, pour l'échantillon n° 2, la puissance a été réduite de moitié (25 W) et le débit d'argon a été doublé (30 %) afin de maintenir le plasma entre la cible et le porte substrat, à savoir à l'intérieur de la cloche.

Le tableau V.12 résume les conditions d'élaboration des échantillons fabriqués par rf-magnetron sputtering.

N° Echantillon	Matériau	Puissance (W)	Pression d'Argon (l/h)	Pression d'Oxygène (l/h)	Temps de dépôt (mn)	Epaisseur (µm)
1	i-ZnO	20	1	0,167	120	0,47
2	//	30	1	0,167	120	1,13
3	//	40	1	0,167	120	2,30
4	ZnO:Al	50	0,5	0	20	0,256
5	//	25	1	0	120	1,22
6	//	50	0,5	0	120	2,54

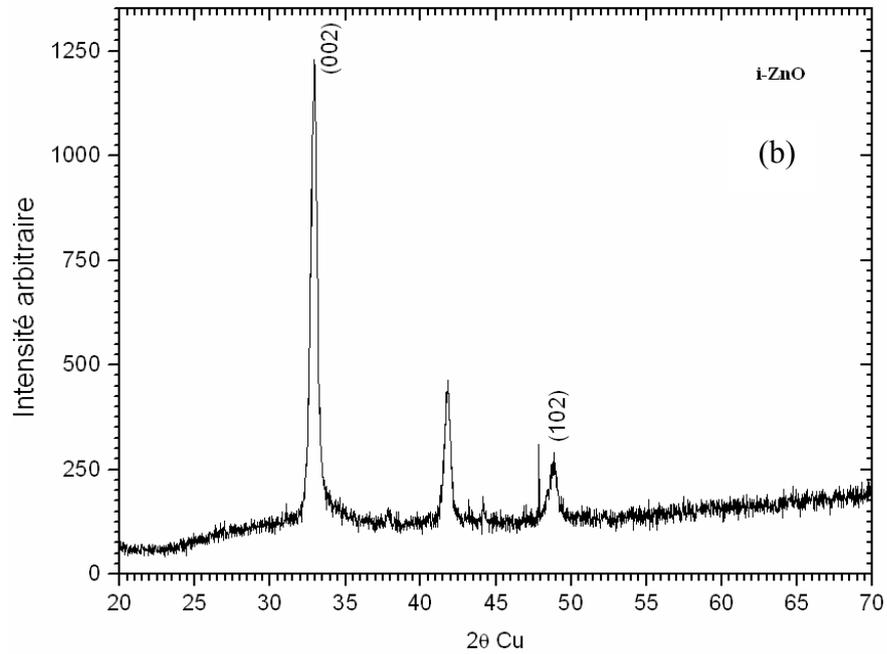
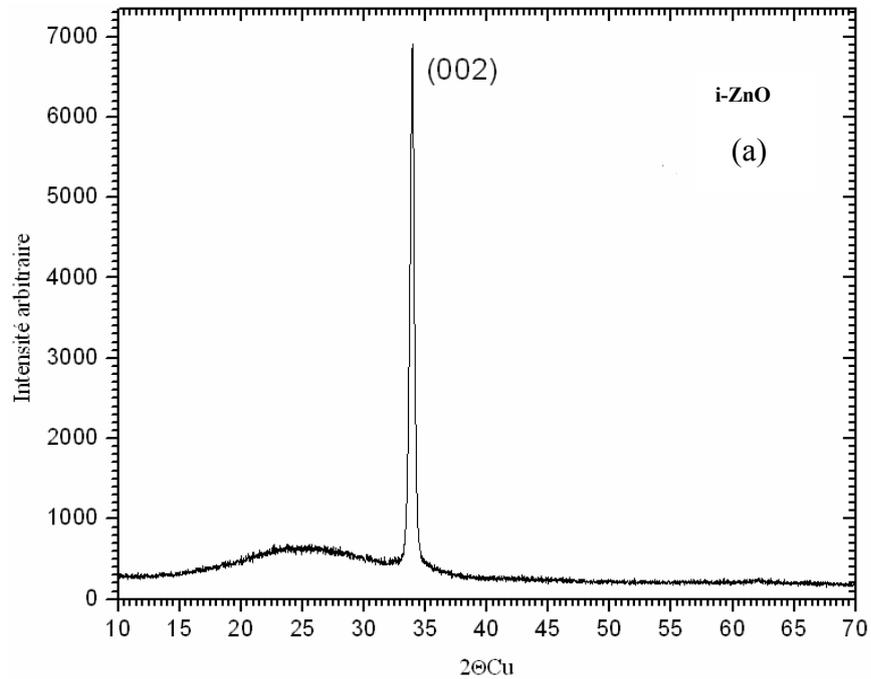
Tableau V.12 : Conditions d'élaboration des couches minces de i-ZnO et ZnO:Al.

III.3.1 Mesures structurales

a) RX

Les figures V.35-a à c montrent les spectres de diffraction aux rayons X des fenêtres optiques i-ZnO et des électrodes transparentes ZnO:Al respectivement, avec une

orientation préférentielle correspondant au pic le plus intense (002). L'échantillon 2 montre une orientation préférentielle unique, preuve d'une bonne cristallisation et d'un motif régulier observé même en surface au MEB.



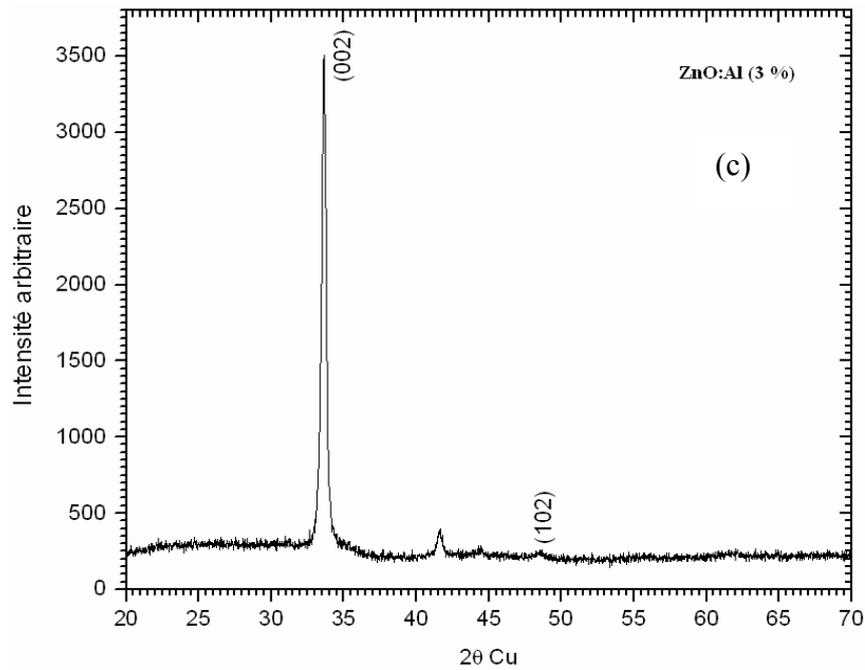
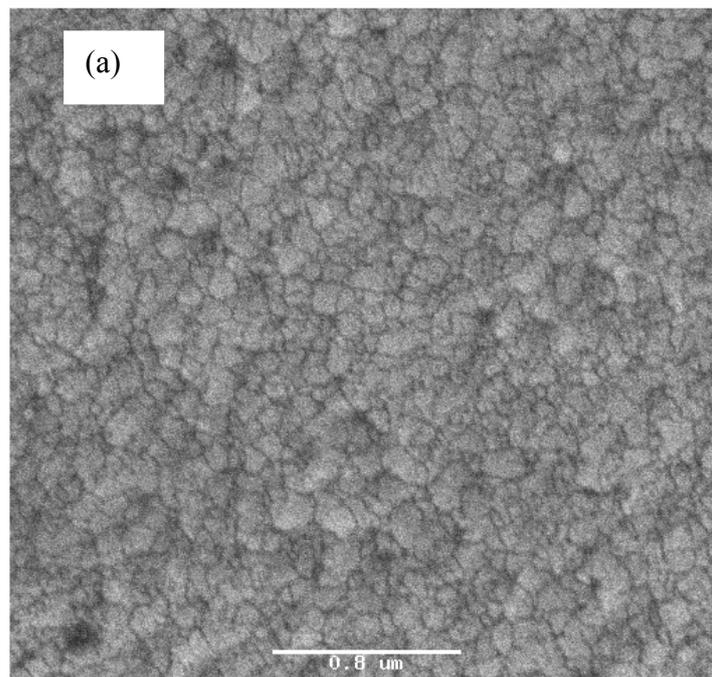


Figure V.35 : Spectre de diffraction aux rayons X des films i-ZnO et ZnO:Al (3%).
(a) échantillon 2, (b) échantillon 3 et (c) échantillon 5.

b) Morphologie

Les figures V.36 et V.37 montrent les morphologies en surface et en tranche des couches de i-ZnO et de ZnO :Al (3%) déposées. Les cristallites sont soudées et très fines (quelques dizaines de nanomètres). Elles sont assez homogènes avec l'absence de fissures.



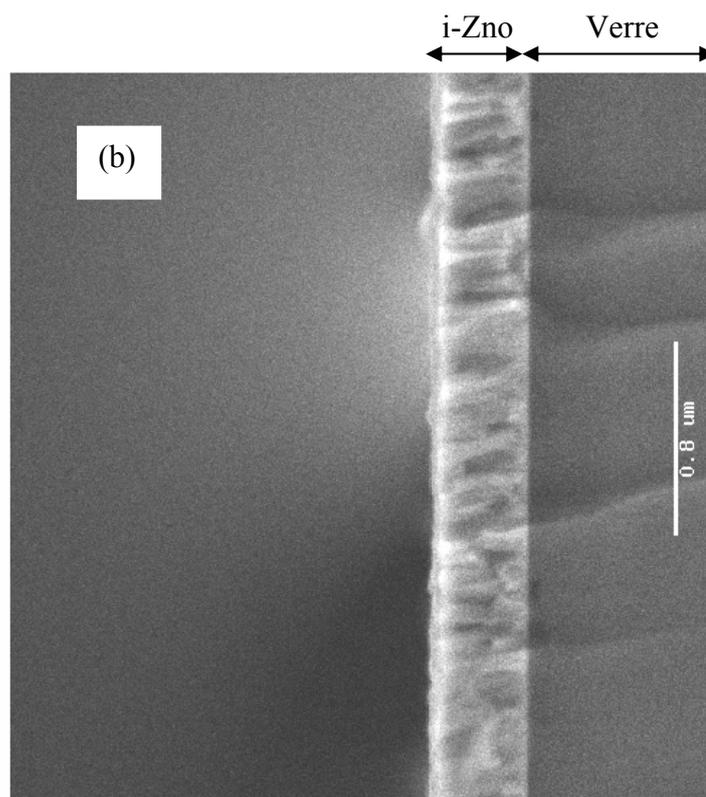
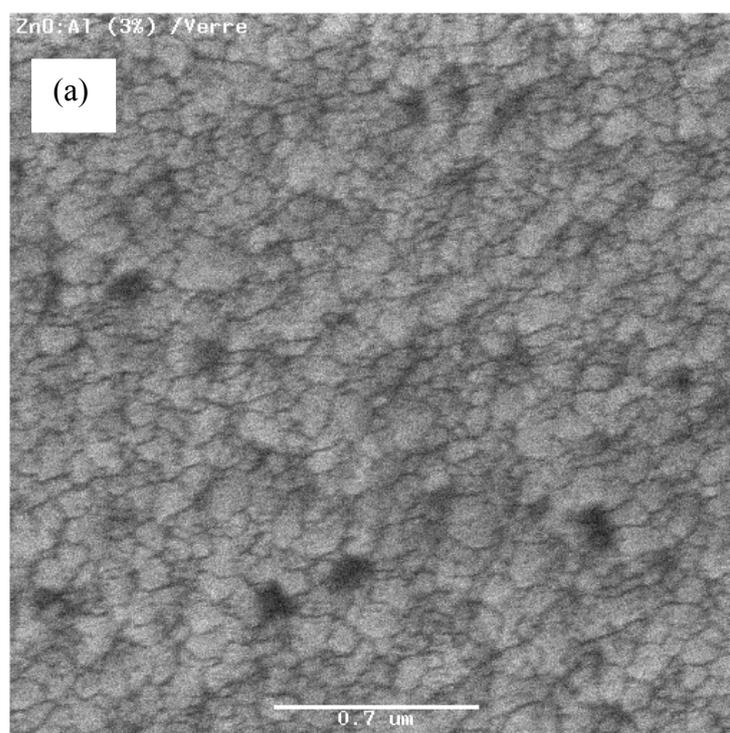


Figure V.36 : Morphologie de i-ZnO de l'échantillon 2. (a) en surface et (b) en tranche.



ZnO:Al

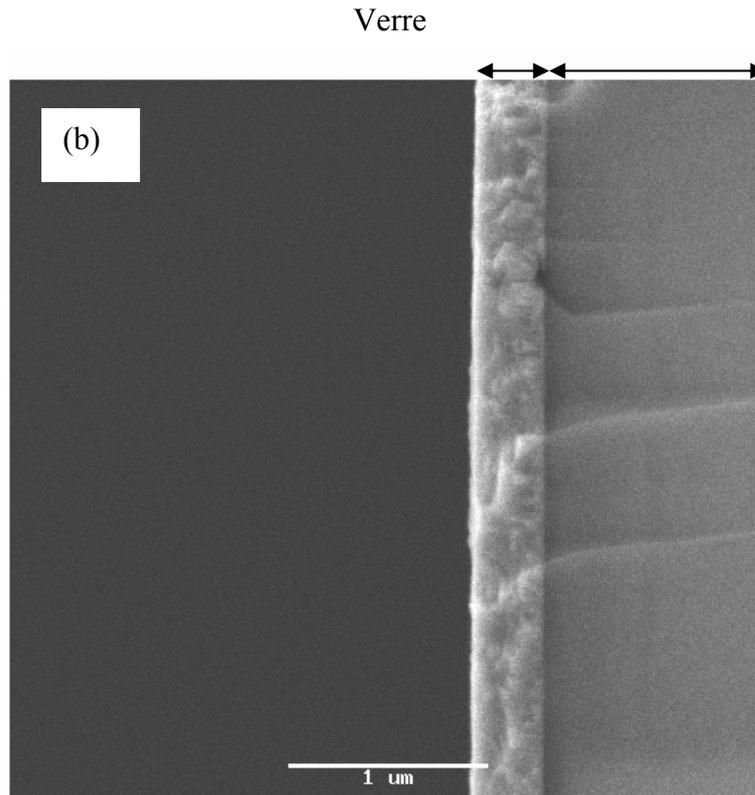


Figure V.37 : Morphologie de ZnO:Al de l'échantillon 5. (a) en surface et (b) en tranche.

III.3.2 Mesures électriques

Les fenêtres optiques i-ZnO sont parfaitement isolantes avec des résistances carrées supérieures à 10 M Ω . C'est le but recherché. Par contre les électrodes transparentes ZnO:Al, ont de très faibles résistivités et sont dégénérées. Cela nous permettra d'avoir des contacts ohmiques sur la face éclairée de la cellule. Le tableau V.13 résume les mesures électriques effectuées par effet Hall.

N° Echantillon	Température de substrat (°C)	Type	Résistivité ($\Omega.cm$)	Mobilité ($cm^2/V.s$)	Concentration (cm^{-3})
4	Ambiante	n	$7,64.10^{-2}$	0,249	$3,48.10^{21}$
5	//	n	$1,81.10^{-2}$	0,311	$1,11.10^{21}$

Tableau V.13 : Paramètres électriques des couches de ZnO:Al.

III.3.3 Mesures optiques

Les figures V.38-(a) et (b) montrent que les transmissions sont pratiquement de l'ordre de 90 %, convenable à la transmission de la presque totalité du spectre solaire.

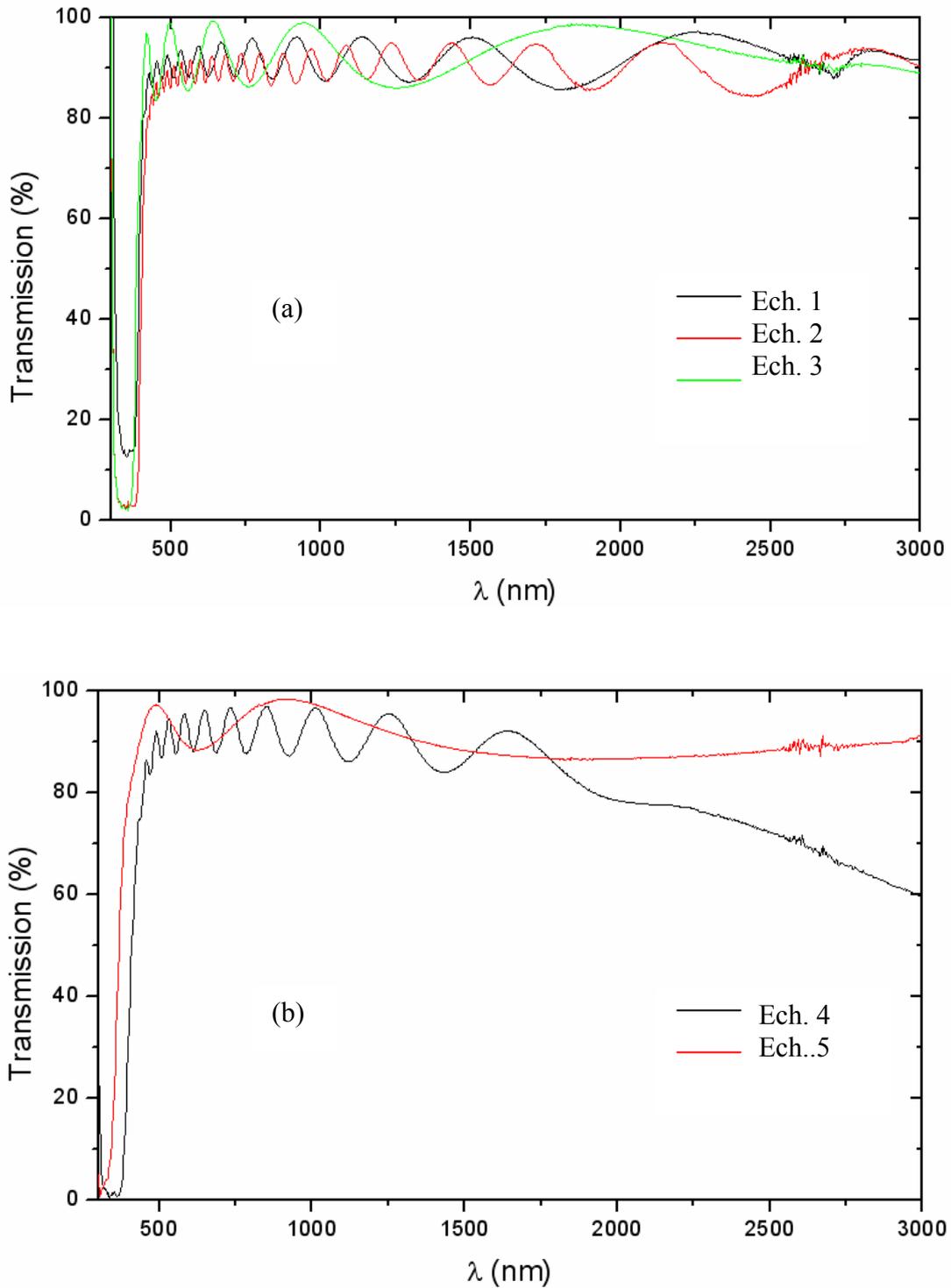


Figure V.38 : Transmission en fonction de la longueur d'onde. (a) i-ZnO et (b) : ZnO:Al.

L'extrapolation linéaire à partir des courbes des figures V.39-a et b permettent de déterminer l'énergie de gap des fenêtres optiques des couches de i-ZnO élaborées dans les différentes conditions. Il se situe entre 3,18 et 3,22 eV.

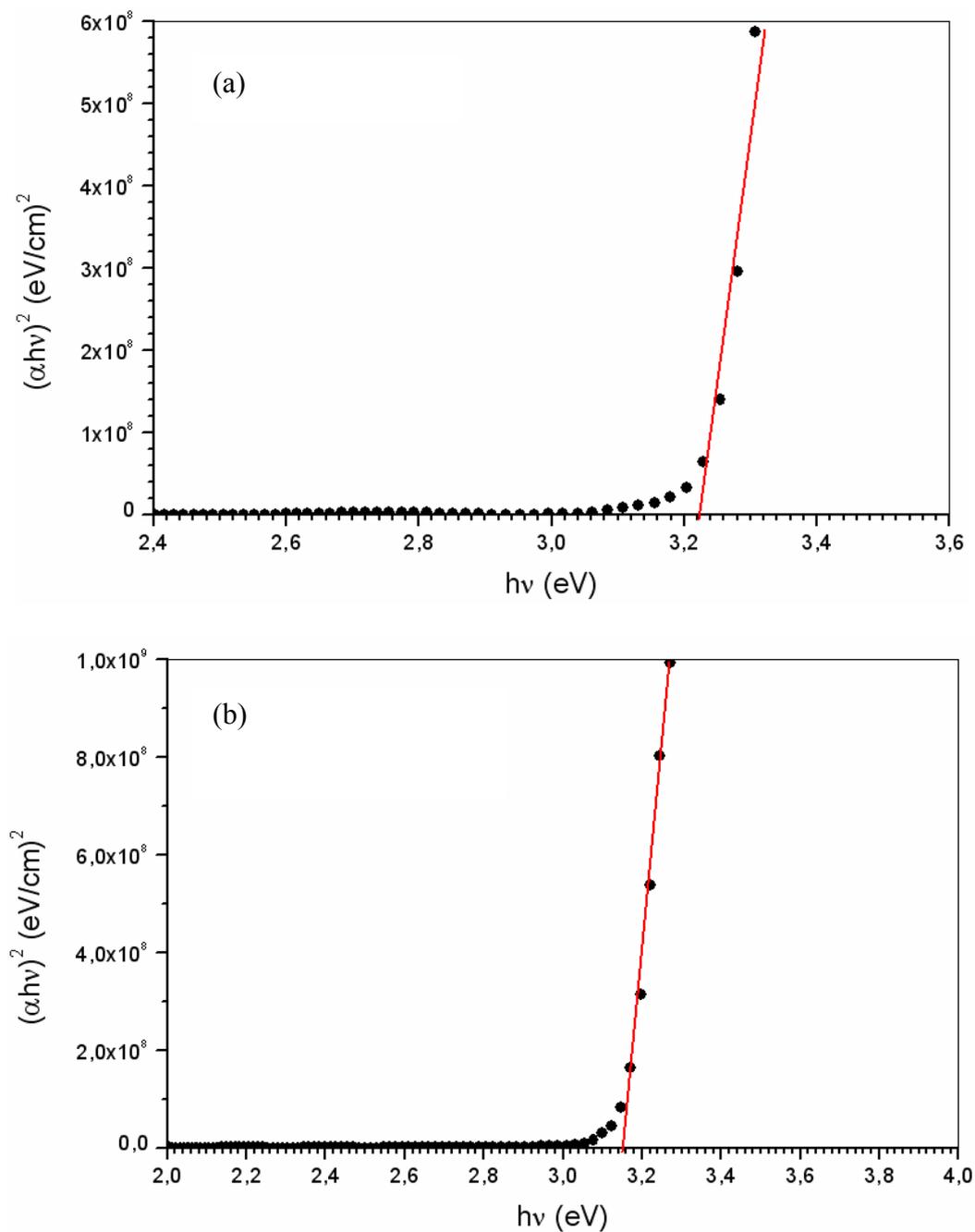


Figure V.39 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$ des fenêtres optiques de i-ZnO. (a) échantillon 2 et (b) échantillon 3.

De la même manière, le gap des électrodes transparentes ZnO:Al élaborées dans les différentes conditions se situe entre 3,18 et 3,44 eV (figure V.40-a et b).

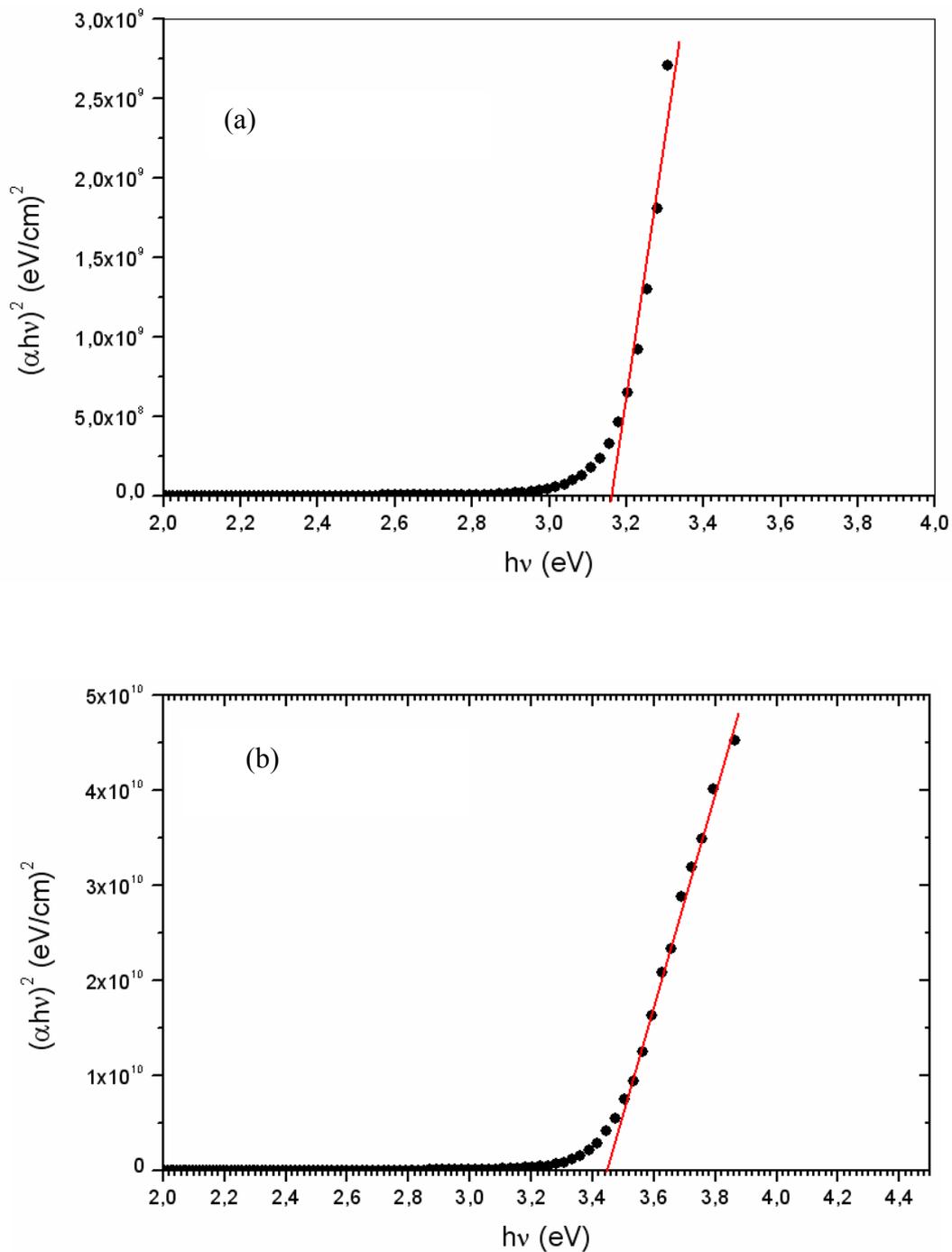


Figure V.40 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des fenêtres optiques de ZnO:Al. (a) échantillon 4 et (b) échantillon 5.

En conclusion, les conditions favorables pour l'élaboration des fenêtres optiques et des électrodes transparentes sont réunies respectivement pour les échantillons 2 et 5.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé au cours de cette thèse a été guidé par deux idées principales : d'une part la modélisation de cellules solaires ayant pour absorbeur un matériau $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ à gap adapté au spectre solaire à l'aide d'un logiciel de simulation AMPS-1D et ayant comme couche tampon un matériau non polluant, d'autre part l'élaboration des différentes couches de la cellule par différentes techniques ayant comme matériau absorbeur le CIGS.

L'absorbeur CIGS est déposé sur des substrats (isolants : verre et électrodes transparentes conductrices : SnO_2 dopé fluor sur verre) à partir de sources en pastilles constituées de poudre dont la taille de grains est $< 40 \mu\text{m}$. Le matériau de départ est un lingot massif obtenu par refroidissement lent du bain fondu. La technique de dépôt utilisée est originale et à faible coût, elle est basée sur le principe de la CSVT en réacteur horizontal conçu au laboratoire MEPS (Université de Perpignan). Pour obtenir des épaisseurs de films de l'ordre de 2 à 3 μm (épaisseur optimale pour un absorbeur), les températures de substrat varient entre 400 °C et 530 °C et la durée de dépôt est de 30 mn.

Les couches tampons In_2S_3 et In_2Se_3 ont été élaborées par PVD (Physical Vapor Deposition) à différentes températures de substrat : ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C. Leurs épaisseurs sont contrôlées au moyen d'un détecteur microbalance à quartz.

La fenêtre optique i-ZnO et l'électrode transparente conductrice ZnO:Al ont été fabriquées par pulvérisation cathodique radiofréquence (rf-magnetron sputtering) en variant la puissance et pour différents débits de gaz.

Les résultats de simulation des cellules solaires de type CIGS/ In_2S_3 /i-ZnO/ZnO:Al ont permis d'estimer les différents paramètres (électriques et optiques) de chaque élément constituant ces dernières en couche mince. Ainsi, cette approche permet à l'expérimentateur d'optimiser les conditions d'élaboration des hétérostructures envisagées.

La caractérisation du matériau massif absorbeur par des mesures structurales (RX et EDS) et des mesures photoacoustiques qui ont révélé plusieurs niveaux de défauts discrets présents dans le matériau. Par ailleurs, les différentes couches constituant la cellule solaire à

base de CIGS ont été caractérisées par des mesures structurales (RX, EDS et MEB), électriques (effet Hall) et optiques (transmission et photoacoustiques). Les épaisseurs des couches tampons et des fenêtres optiques ont été mesurées par profilométrie en salle blanche.

Les résultats obtenus montrent que les couches minces de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ sont très homogènes et de bonne qualité cristalline. On distingue principalement une orientation préférentielle suivant la direction (112) observée par diffraction aux rayons X. Les compositions chimiques sont très proches de la stœchiométrie, malgré la déficience en sélénium de la source évaporée. Ceci démontre bien un des points forts de cette technique de dépôt. Ainsi, dans le cas de l'absorbeur, les conditions expérimentales de dépôt ont été optimisées pour une température de substrat de 480 °C et une pression d'iode de l'ordre de 0.03 atm. Concernant les couches tampons de In_2S_3 et In_2Se_3 , les mesures électriques ont révélées que ces dernières sont pratiquement isolantes et les mesures optiques montrent que la transmission aux faibles longueurs d'onde sont inférieures à 60 %, ce qui limiterait la collecte du courant fournie par la cellule. Afin d'améliorer les performances électriques et optiques de ces couches, des recuits dans l'air pendant 15 mn ont été réalisés. D'après les résultats obtenus, une nette amélioration de la transmission et des propriétés électriques a été observée. Pour ce qui est de la fenêtre optique (couche de ZnO isolante), les transmissions optiques sont supérieures à 80 % et les valeurs des résistivités mesurées sont très élevées. Celles-ci correspondent parfaitement aux résultats souhaités. Pour obtenir ces dernières, sans chauffer le substrat, une puissance de 20 W/cm^2 et un débit d'argon de 5l/h associé à un débit d'oxygène de 5 % ont été utilisés. Les mêmes conditions expérimentales sans présence d'oxygène ont été employées pour élaborer des électrodes transparentes conductrices de ZnO:Al (98 % : 2 %). Les conductivités et les transmissions obtenues sont tout à fait adaptées. Les épaisseurs optimales des couches tampons, des fenêtres optiques et des électrodes transparentes conductrices ont été estimées par le simulateur AMPS-1D et elles sont de l'ordre de 50 nm pour InS_3 , In_2Se_3 et i-ZnO et de 500 nm pour ZnO:Al.

En perspective, la cellule solaire de type CIGS/ In_2S_3 /i-ZnO/ZnO:Al est en cours de réalisation et nous comptons aussi de développer des cellules bifaciales à base de ce même matériau qui permettent d'atteindre des rendements plus importants.

ABSTRACT

This work concerns the optimization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ absorbers for photovoltaic applications. Firstly, we have modelled heterostructures of the type CIGS/ In_2S_3 /i-ZnO/ZnO:Al in order to estimate the electrical and optical parameters of the different cell layers. Secondly, based on the results obtained, absorbers have been grown by an improved version of the technique of close-spaced vapour transport with the deposition at short distances (CSVST). Structural, electrical and optical characterizations have been performed. Measurements using photoacoustic spectroscopy have shown several defect levels in the absorber. Experimental conditions of deposition have been optimized for a substrate temperature of 480 °C and a pressure of iodine of 0,03 atm. For photovoltaic applications, and in order to grow the other layers, two other techniques have been used: physical vapour deposition (PVD) for the deposition of the buffer layer of the kind In_2S_3 and In_2Se_3 , and reactive pulverization (rf-magnetron sputtering) for the growth of the optical window i-ZnO and the transparent electrode ZnO:Al. Layers obtained have been characterized and optimised.