

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF – 1 –
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département d'Electronique

Pour obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Instrumentation

Par

Mr. CHAOUA Makhoulf

THEME

*Effet des couches conductrices et transparentes sur les
performances des cellules solaires $Cu(In,Ga)Se_2$*

Soutenu le 30/12/2014 devant la commission d'examen :

Mr. A. FERHAT HAMIDA	Prof à l'université F. A de Sétif	Président
Mr. F. DJAHLI	Prof à l'université F. A de Sétif	Rapporteur
Mr. N. BOUZIT	Prof à l'université F. A de Sétif	Examineur
Mr. N. AMARDJIA	M.C.A à l'université F. A de Sétif	Examineur

Remerciements

Nous adressons nos remerciements premièrement à **ALLAH** tout puissant pour la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années d'études et de recherche.

Je remercie vivement **Mr. Farid DJAHLI**, Professeur à l'université de Sétif, mon directeur de thèse et pour son suivi et ses conseils avisés.

Je remercie sincèrement **Mr. Abdelhak FERHAT HAMIDA**, Professeur au département d'électronique, à l'université de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait, en acceptant de présider le jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie : **Mr. Nacerdine BOUZIT**, Professeur au département d'électronique, à l'université de Sétif, **Mr. Nourdine AMARDJIA**, maître de conférence au département d'électronique, à l'université de Sétif, Je leur adresse mes vifs remerciements.

Je remercie **Mr. Idris BOUCHAMA**, Docteur au département d'électronique, à l'université de M'sila, pour le temps qu'il a su me consacrer.

Je remercie vivement ma femme pour son encouragement, la confiance et le soutien moral tout au long de ces années de thèse. J'exprime aussi une tendre pensée à mes deux enfants ABDEL DJALIL (daida) et OUSSAMA (samsouma).

Sommaire

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

Chapitre I : Cellules solaires photovoltaïques en couches minces

I.1. Introduction.....	3
I.2. Fonctionnement d'une photopile.....	5
I.2.1. Principe de fonctionnement.....	5
I.2.2. Absorption optique.....	7
I.2.3. Collecte des porteurs.....	7
I.2.4. Schéma électrique d'une photopile réelle.....	10
I.2.5. Le rendement quantique des matériaux CIGS.....	10
I.3. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces.....	12
I.3.1. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe	12
I.3.2. La filière organique.....	14
I.3.3. La filière CdTe.....	15
I.3.4. La filière chalcopyrite Cu-III-VI ₂	16
I.4. Les différentes structures des cellules solaires en couches minces CIGS.....	17
I.4.1. La structure substrate classique.....	17
a) Couche absorbante.....	18
b) Couche tampon (buffer).....	19
c) Fenêtre optique.....	21
I.4.2. La structure superstrate.....	21
I.4.3. Cellule bifaciale.....	22
I.4.4. Cellule tandem.....	23
I.5. Conclusion.....	24

Chapitre II : Propriétés fondamentales des matériaux Cu(In,Ga)Se₂

II.1. Introduction.....	25
II.2. Propriétés fondamentales.....	25

II.2.1. Structure cristallographique.....	26
II.2.2. Structure de bandes d'énergie.....	29
II.2.3. Diagramme de phase.....	33
II.2.4. Propriétés optiques.....	34
II.2.5. Propriétés électriques.....	38
II.3. Conclusion.....	40

Chapitre III : Les Oxydes Transparents Conducteurs TCO

III.1. Introduction	41
III.2. Enjeu économique.....	42
III.3. Définition d'un matériau TCO.....	45
III.4. Critères de choix des TCO.....	45
III.5. Les propriétés des TCO	46
III.5.1. Les propriétés optiques.....	46
III.5.2. Les propriétés électriques.....	47
III.5.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques.....	49
III.6. Présentation des oxydes transparents conducteurs	50
III.6.1. Oxyde de Zinc (ZnO)	51
III.6.2. Dioxyde d'étain (SnO ₂)	51
III.6.3. Oxyde d'indium (In ₂ O ₃).....	52
III.6.4. Autres oxydes transparents conducteurs	52
III.6.4.1. In ₂ O ₃ dopé Sn (ITO).....	52
III.6.4.2. SnO ₂ dopé Sb (ATO)	53
III.6.4.3. SnO ₂ dopé F (FTO).....	53
III.7. Applications des Oxydes transparent conducteurs.....	54
III.7.1. Capteurs à gaz.....	54
III.7.2. Cellules solaires.....	55
III.7.3. Couches protectrices ou intelligentes.....	56
III.7.4. Systèmes optoélectroniques.....	57
III.8. Conclusion	58

Chapitre IV : Résultats de Simulation et Discussions

IV.1. But de la simulation.....	59
IV.2. Aperçu sur l'AMPS-1D.....	60
IV.3. Structure de la cellule solaire et paramètres des matériaux.....	62
IV.4. Résultats et discussions	63
IV.4.1. Cellule solaire standard (Métal/ZnO/CdS/CIGS/Mo/Verre).....	63
IV.4.1.1. Caractéristique J-V.	63
IV.4.1.2. Effet de l'affinité électronique (bande offset) χ_{ZnO}	64
IV.4.1.3. Effet de la concentration N_D de la couche ZnO	65
IV.4.1.4. Effet de l'épaisseur de la couche ZnO	67
IV.4.2. Cellule solaire tandem (double jonction).....	68
IV.4.2.1. Caractéristique J-V	68
IV.4.2.2. Effet de l'affinité électronique (bande offset) χ_{ZnO}	69
IV.4.2.3. Effet de la concentration N_D de la couche ZnO	71
IV.4.2.4. Effet de l'épaisseur de la couche ZnO.....	73
IV.5. Réponse spectrale de la cellule solaire standard et tandem.....	75
IV.6. Effet de température	76
IV.7. Conclusion	76
Conclusion générale	77
Bibliographie	78

Liste des symboles

η : Rendement d'une cellule solaire.

α : Coefficient d'absorption.

ν : Fréquence du photon.

σ : Conductivité électrique.

ρ : Résistivité électrique.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

ϵ_r : Permittivité relative.

c : Vitesse de la lumière.

d : Epaisseur d'une couche mince.

h : Constante de Planck.

q : Charge de l'électron.

φ : Flux lumineux incident.

FF : Facteur de forme.

E_g : Gap optique.

E_{th} : Energie thermique ($E_{th} = KT$).

E_{ph} : Energie du photon.

$P_{incidente}$: Puissance incidente des photons.

$P_{maximum}$: Puissance maximale.

I : Intensité de courant mesurée aux bornes de la cellule.

I_{cc} : courant de court circuit.

I_m : courant maximal.

I_{ph} : Photocourant.

J : Densité du courant.

J_{sat} : Densité du courant de saturation.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

V_m : Tension maximale.

R_s : Résistance série.

R_p : Résistance parallèle (shunt) (R_{sh}).

L_n : Longueur de diffusion des électrons.

L_p : Longueur de diffusion des trous.

D_n : Coefficient de diffusion des électrons.
 D_p : Coefficient de diffusion des trous.
 n_p : Concentration des porteurs minoritaires des électrons.
 p_n : Concentration des porteurs minoritaires des trous.
 R : Coefficient de réflexion.
 T : Coefficient de Transmission.
 λ : Longueur d'onde.
 λ_p : Longueur d'onde de plasma.
 λ_g : Longueur d'onde de gap.
 N_c : Densité effective des états dans la bande de conduction.
 N_v : Densité effective des états dans la bande de valence.
 n_c : Densité des porteurs de charges dans la bande de conduction.
 n_v : Densité des porteurs de charges dans la bande de valence.
 N_A : Densité des accepteurs.
 N_D : Densité des donneurs.
 μ : Mobilité des charges.
 μ_e : Mobilité des électrons.
 μ_h : Mobilité des trous.
 QE : Rendement quantique (Quantum efficiency).
 EQE : Rendement quantique externe.
 IQE : Rendement quantique interne.
 RS : Réponse spectrale.
 Φ_b : Hauteur de la barrière de potentiel ($\Phi_b = \text{PHIBO}/L$).
 (hkl) : Indices de Miller.
 d_{hkl} : Distance interréticulaire.
 n : Indice de réfraction.
 χ : Affinité électronique de semiconducteur.
 m_0 : Masse de l'électron au repos.
 m_e^* : Masse effective de l'électron.
 AM : Air masse.

THESE DE MAGISTER

INTRODUCTION GENERALE

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se_2

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie est un des principaux défis du XXIème siècle. Jusqu'ici les sources d'énergie que l'on emploie le plus régulièrement nous paraissaient infinies, inépuisables, et sans conséquences. Heureusement, depuis une dizaine d'années, ces idées sont remises en cause et même révolues. Aujourd'hui, un intérêt grandissant est porté aux ressources énergétiques renouvelables. Parmi ces ressources, la lumière du soleil et sa conversion en électricité par effet photovoltaïque. C'est une des voies énergétiques les plus séduisantes pour la production de l'énergie, tant dans son principe que pour d'autres raisons telles que son immense et inépuisable disponibilité.

Le développement des énergies renouvelables apparaît comme une technologie prometteuse et répond à l'exigence d'utiliser des énergies compatibles avec l'environnement. Notamment, L'énergie solaire photovoltaïque par son abondance, son aspect inépuisable sur le globe terrestre, offre une solution véritable au problème fondamental de l'humanité qui est l'approvisionnement en énergie. Les orientations actuelles des recherches et développements dans le domaine du photovoltaïque sont basées sur deux axes :

- le premier consiste à développer de nouveaux procédés moins coûteux, d'élaboration des matériaux utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques, de réduire les épaisseurs et d'améliorer les dispositifs,
- Le second axe est orienté vers l'utilisation en couches minces de nouveaux semiconducteurs.

Les matériaux candidats potentiels sont : CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) et Si amorphe. Pour des raisons de stabilité, du respect de l'environnement et des rendements affichés, les composés CIGS sont les plus émergents et prometteurs. Les rendements atteints actuellement en laboratoire pour des cellules classiques de type ZnO:Al/iZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo/Verre, sont très élevés, de l'ordre de 20 %, mais malheureusement, leurs fabrication nécessite l'utilisation d'un matériel très lourd et une couche tampon intermédiaire CdS très polluante pour l'environnement par la présence du cadmium.

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparents Conductives Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique.

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'effet des couches conductrices et transparentes TCO sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS).

Ce manuscrit se présente en quatre chapitres de la façon suivante :

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des généralités concernant les cellules solaires en couches minces. Il y est tout d'abord rappelé l'historique de l'énergie photovoltaïque et les différentes filières technologiques associées.

Le deuxième chapitre résume les propriétés structurales, optiques et électriques des composés du matériau chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS).

Le troisième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique portant sur les propriétés électriques et optiques du TCO, le domaine de son application surtout dans les cellules solaires.

Dans le dernier chapitre, nous décrivons un aperçu sur le logiciel AMPS, utilisé en simulation numérique. Nous présentons les résultats, avec une discussion et interprétation, de simulation de la structure classique ZnO/CdS/CIGS, ainsi, la structure tandem.

Finalement, nous terminons notre travail avec une conclusion générale.

THESE DE MAGISTER

Chapitre I

Les cellules solaires photovoltaïques en couches minces

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se_2

Chapitre I

Cellules solaires photovoltaïques en couches minces

I.1. Introduction

La conversion d'une énergie solaire (énergie du photon) en énergie électrique est appelée L'effet photovoltaïque. Ce dernier a été découvert par Antoine Becquerel [1] en 1839 qui mit en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle. Le tableau (I.1) récapitule les événements notables dans l'histoire du photovoltaïque.

L'énergie photovoltaïque a suscité un intérêt grandissant et de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées jusqu'à présent à travers plusieurs filières technologiques. La production d'électricité d'origine photovoltaïque s'est même accrue de manière exponentielle depuis 2001 et les projections sont assez optimistes pour les années à venir, comme le montre la figure (I.1).

La recherche dans le domaine de l'énergie solaire photovoltaïque est appelée à surmonter le défi suivant : améliorer le rendement de conversion des cellules solaires tout en diminuant le coût de production de l'énergie propre pour assurer une utilisation très large et la rendre accessible à tous.

Le développement de l'énergie photovoltaïque passe obligatoirement par une recherche accentuée pour résoudre cette énigme. Trois axes essentiels doivent être optimisés séparément par un choix déterminant :

- (i) le matériau, (ii) la technique de croissance et (iii) la structure.

En considérant le coût de fabrication, la cellule doit être conçue au moyen de couches minces assurant un gain énorme de matière, ce qui revient à choisir la filière des matériaux photovoltaïques à grand pouvoir d'absorption.

1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque.
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se.
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (<i>Bell Lab.</i> , USA) and Cu ₂ S/CdS (<i>Air Force</i> , USA).
1955	Hoffman electronics (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à \$1500/W.
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh.
1970	Première cellule solaire à hétéro structures GaAs élaborée par Alferov, Andree <i>et al.</i> en URSS.
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware, USA ; à base de Cu ₂ S.
1980	La première cellule à base de Cu ₂ S/CdS délivrant un rendement > 10%.
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules Arco Si.
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20% sous le rayonnement solaire.
1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (<i>NREL</i> , USA).
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (<i>EPFL</i> , Switzerland).
1998	Cellules couches minces Cu(InGa)Se ₂ atteignent un rendement de 19% (<i>NREL</i> , US).
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW.
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (<i>UCSB</i> , USA).
2008	Un rendement homologué de 5,9% sur une surface active de 2 cm ² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne).
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC70BM (<i>UCSB</i> , USA).
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC70BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA).

Tableau (I.1) : Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïque [2].

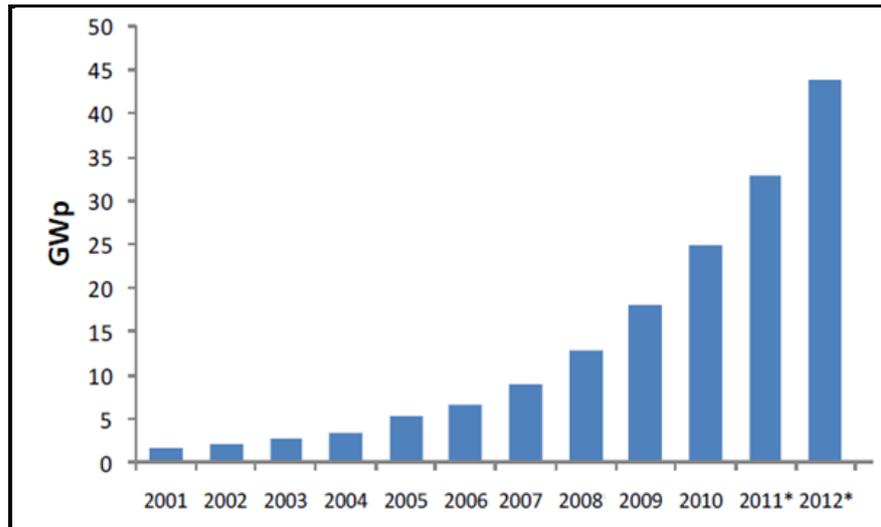


Figure (I.1) : Production mondiale d'électricité d'origine photovoltaïque [3].

I.2. Fonctionnement d'une photopile

I.2.1. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque (cellule solaire ou encore photopile) est basé sur les propriétés des matériaux semiconducteurs. La figure (I.2) montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque [4] 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 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.

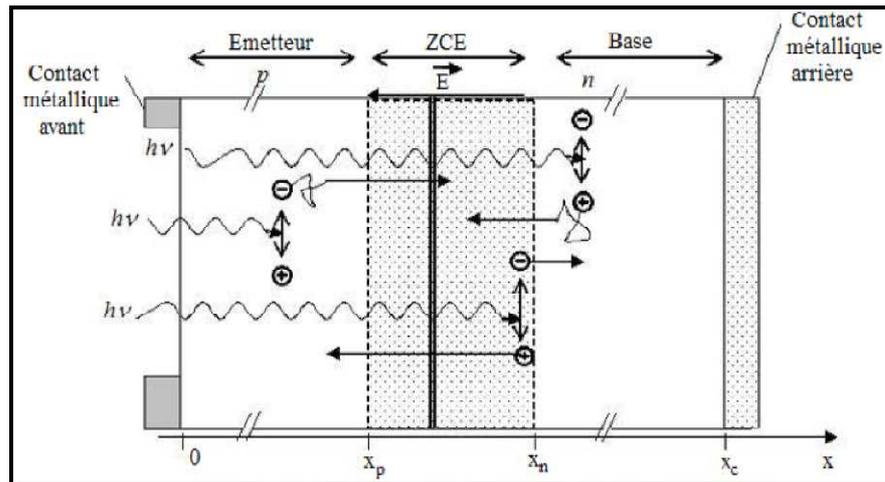


Figure (I.2) : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

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 [5] (Fig. (I.3)). 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 ($P = I V$), 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).

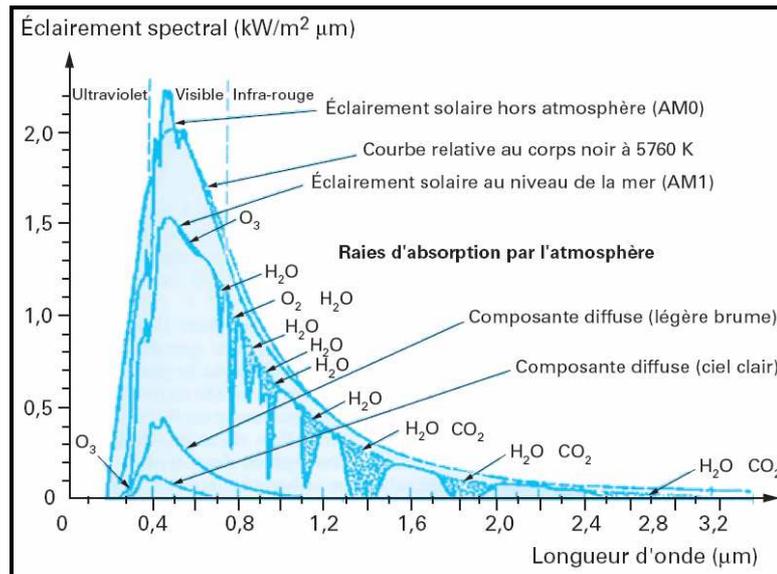


Figure (I.3) : Spectre solaire hors atmosphère et au niveau de la mer.

I.2.2. Absorption optique

L'absorption des photons est la première étape nécessaire au processus de conversion photovoltaïque. La plus élémentaire est celle d'un photon d'énergie $h\nu$ qui excite un électron d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie. Ainsi, l'une des propriétés d'un matériau photovoltaïque est son coefficient d'absorption (α). L'exploitation du spectre d'absorption permet de calculer toutes les transitions que peut subir un électron et ainsi accéder à la distribution des niveaux énergétiques dans le semi-conducteur. Ce coefficient est donc lié à l'énergie du gap en fonction des énergies des photons incidents, d'après les relations établies par Pankove [6] et qui permettent de déterminer la nature des transitions existantes entre les bandes d'énergies.

Le spectre solaire s'étend de l'ultra-violet à l'infrarouge lointain en passant par le domaine visible. La partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la Terre concerne le domaine du visible (390-780 nm) et du proche infrarouge (Fig. (I.3)).

I.2.3. Collecte des porteurs

Les porteurs créés par les photons doivent être collectés et envoyés dans le circuit extérieur. Mais tous ces porteurs n'arrivent pas dans le circuit extérieur, certains sont piégés avant d'y arriver. Les principales causes de disparition des porteurs libres sont les impuretés,

les recombinaisons dues aux états d'interface et les courbures de bandes non appropriées. Les états d'interfaces sont constitués par l'ensemble des défauts de la structure du matériau.

Ces états d'interface jouent un rôle très important, ils introduisent des niveaux d'énergie permis dans le gap, donc piégeage des porteurs libres et par conséquent apportent une modification des populations dans les bandes permises.

Le piégeage des porteurs libres se traduit par l'augmentation de la résistance série R_s et la diminution de la résistance shunt R_{sh} . La résistance série est formée par la résistance électrique du semiconducteur dans la zone extérieure à la zone de charge d'espace et par la résistance de contact entre le semiconducteur et le métal qui assure le contact électrique avec le circuit extérieur. La résistance shunt est due à des impuretés ou défauts qui court-circuitent le courant entre les deux électrodes. On annule l'effet de la résistance shunt en formant une couche tampon, c'est-à-dire une couche isolante très mince ($<500 \text{ \AA}$) entre les régions p et n de la jonction, ce qui empêche les courts-circuits et de plus augmente la largeur de la zone de charge d'espace, d'où une augmentation du nombre de porteurs libres créés et du photocourant de la zone de charge d'espace [7].

Dans le cas idéal, on suppose que la résistance série R_s est nulle et que la résistance shunt R_{sh} est infinie. Dans le cas réel, le rendement est diminué par l'augmentation de R_s et la diminution de R_{sh} . Le rendement se calcule à partir de la relation :

$$\eta = \frac{P_{maximum}}{P_{incidente}} = \frac{V_{co} I_{cc} FF}{P_{incidente}} \quad (1.1)$$

Où V_{co} est la tension en circuit-ouvert, I_{cc} est le courant de court-circuit, $P_{maximum}$ est la puissance maximale, $P_{incidente}$ est la puissance incidente des photons et FF est le facteur de forme. Le FF est donné par :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} \quad (1.2)$$

La caractéristique I(V) de la cellule à l'obscurité et sous illumination est présentée sur la figure (I.4). On peut déduire les ordres de grandeur de la résistance série et de la résistance shunt. R_s est l'inverse de la pente de la partie linéaire passant par V_{co} et R_{sh} est l'inverse de la pente de la partie linéaire passant par I_{cc} .

Le phénomène de transport des porteurs à travers une jonction p-n est assuré par deux courants : un courant de dérive qui doit son origine au champ électrique qui règne dans la zone de charge d'espace et le courant de diffusion, de sens contraire, qui provient du gradient

de concentration des porteurs tout le long de la jonction. Sans aucune perturbation ou excitation extérieure, chaque courant annule en fait l'autre.

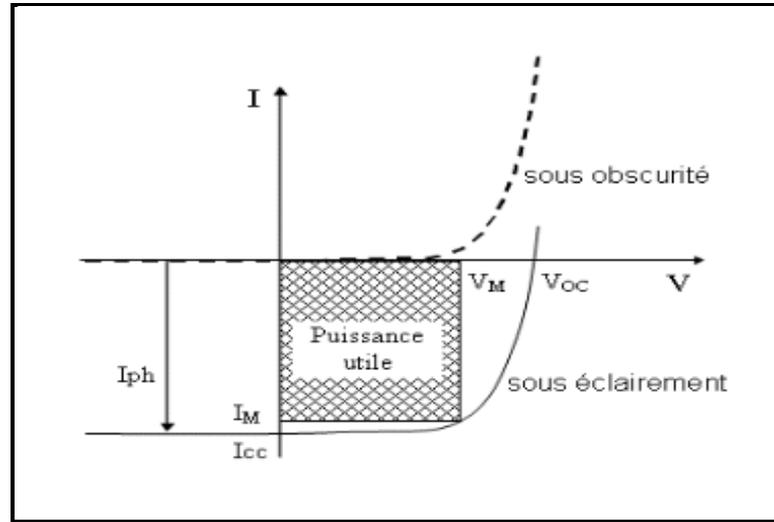


Figure (I.4) : Caractéristique $I(V)$ d'une photodiode à l'obscurité et sous éclairage.

Sous une polarisation extérieure, la caractéristique $I(V)$ de la jonction est décrite par une solution analytique donnée par Shockley en 1949 [5], connue comme étant l'équation de la diode idéale :

$$J(V) = J_{sat} \left[\exp \left(\frac{qV}{kt} \right) - 1 \right] \quad (1.3)$$

J_{sat} désigne la densité du courant de saturation qui dépend directement des propriétés des matériaux en question, c'est-à-dire, des concentrations de porteurs minoritaires n_p et p_n et des coefficients de diffusion des électrons (D_n) et des trous (D_p).

$$J_{sat} = \left[\frac{qD_p}{L_p} p_n + \frac{qD_n}{L_n} n_p \right] \quad (1.4)$$

Dans le cas d'une jonction idéale, la résistance série R_s et la résistance shunt R_{sh} ne sont pas prises en considération.

Dans le cas réel, l'expression de densité de courant s'écrit :

$$J(V) = J_{sat} \left[\exp \left(\frac{q(V + R_s I)}{nKT} \right) - 1 \right] + \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (1.5)$$

I.2.4. Schéma électrique d'une photopile réelle

La figure (I.5) montre le circuit électrique équivalent d'une cellule solaire. L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclairement et celui d'un générateur de courant, produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule.

En plus de la diode réelle, on retrouve bien la résistance série R_s , qui prend en compte la conduction à travers toute la cellule, et la résistance R_{sh} (ou R_p), qui reflète les divers chemins conducteurs à travers la cellule, tels que les chemins de court-circuit qu'on appelle shunts.

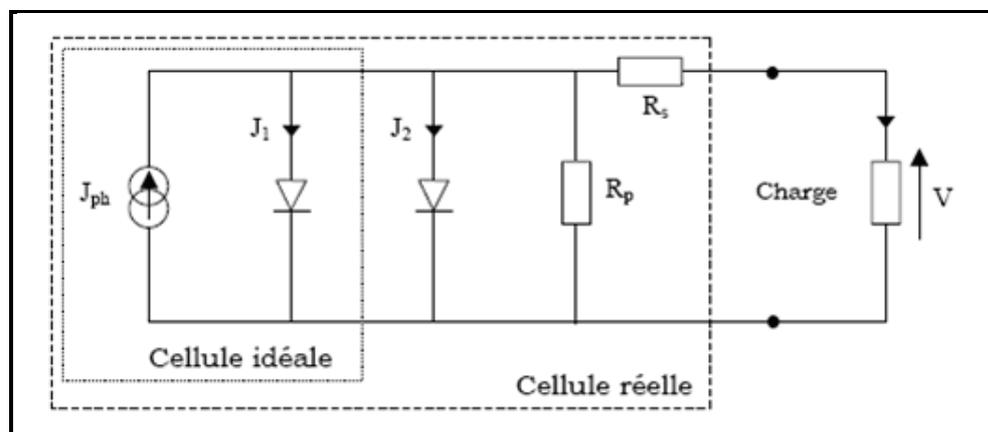


Figure (I.5) : Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.

I.2.5. Le rendement quantique des matériaux CIGS

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) [8].

Le rendement quantique est défini comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} * \frac{E_{ph}(\lambda)}{q} \quad (I.6)$$

Où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, ϕ le flux lumineux incident, q 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 $J_{cc}(\lambda)/\phi(\lambda)$ 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 comme :

$$EQE = SR(\lambda) \frac{hc}{q\lambda} \quad (1.7)$$

Le rendement quantique externe tient compte des pertes optiques comme la réflexion ou la transmission à travers la cellule. En corrigeant les pertes optiques, on obtient le rendement quantique interne IQE qui tient compte des caractéristiques propres de la cellule (longueur de diffusion, recombinaison en surface et en volume) :

$$IQE = \frac{EQE}{1-R} \quad (1.8)$$

A titre indicatif, la figure (I.6) montre les rendements quantiques externes de photopiles élaborées à partir de CIGS.

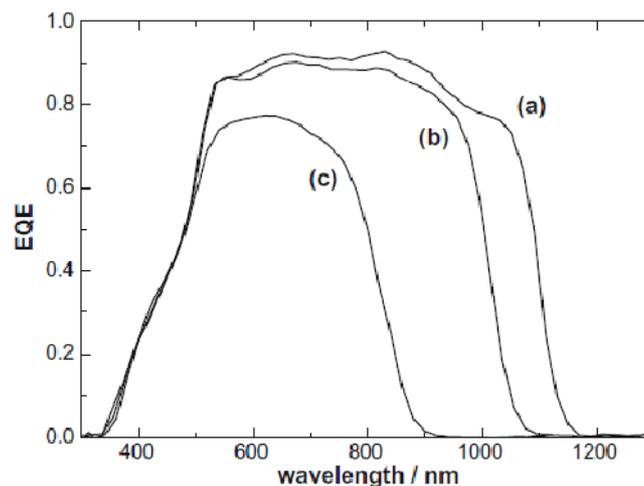


Figure (I.6) : Le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde, pour les cellules solaires CIGS en couches minces, pour différentes concentrations de Ga dans l'alliage, avec $[Ga] / [In+Ga] =$ (a) 0.18, (b) 0.34, (c) 0.78 [7].

I.3. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces

Bien que le rendement de la cellule soit important, la principale exigence de l'industrie reste le faible coût. Donc, une très bonne sélection du matériau et du procédé de sa fabrication est de rigueur. Il s'agit de déterminer le meilleur couple (matériau, technique de croissance) qui assure la réalisation du meilleur rapport coût/rendement. Obtenir de bons rendements de conversion est une étape déjà franchie par les industriels notamment pour le spatial, mais diminuer le prix du watt solaire pour des applications terrestres reste actuellement la première préoccupation des chercheurs qui travaillent dans ce domaine. Une des solutions pour la concrétisation de cet enjeu est le recours aux cellules solaires en couches minces. Cette classe de cellules offre de grandes opportunités, à savoir un minimum de consommation de matière, le dépôt en grande surface et par conséquent une diminution du coût de production. Plusieurs études ont prévu que le coût d'industrialisation sera de moins de 1\$ /W_p si les modules photovoltaïques à couches minces sont produits à raison de 10 MW_p/an. Cependant, plusieurs exigences doivent être bien accomplies :

- Un matériau stable à fort coefficient d'absorption, pour lequel l'épaisseur requise est réduite à quelques micromètres,
- Une technique de croissance adaptée permettant une croissance à grande échelle,
- Une bonne reproductibilité.

Dans ce qui suit, nous exposerons les principales filières photovoltaïques utilisées pour la réalisation de cellules solaires en couches minces.

I.3.1. La filière silicium microcristallin/silicium amorphe

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21,5% a en effet été obtenu par l'équipe de Zhao [9] sur une cellule de 47 μm d'épaisseur. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% obtenu avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses [7]. D'autres résultats sont venus par la suite confirmer la viabilité de cette voie technologique.

Dans un premier temps, la recherche s'est orientée vers la fabrication de cellules photovoltaïques basées sur du silicium microcristallin (μc-Si), avec une taille de grains inférieure à 1μm, élaborées sur verre. Les rendements de conversion obtenus sont voisins de 10%. Puis les études se sont dirigées, dans un second temps, vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à large grain déposé sur des substrats résistants à haute température

(graphite ou céramique). Les rendements de conversion sont alors de l'ordre de 15% (16,6% par exemple, pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower [10]). Ces substrats permettent, en effet, une plus haute température de dépôt donc une plus grande taille des grains.

Il faut noter, dans ce cas, que l'utilisation du silicium sous sa forme cristalline en couches minces a relevé un handicap majeur, à savoir son faible coefficient d'absorption optique dû à son gap indirect. Sous cette forme, il ne se prête pas à jouer un rôle concurrentiel. C'est sous sa forme amorphe, que le silicium est généralement utilisé en couches minces. Néanmoins, il faut noter que le silicium cristallin n'a jamais été délaissé. En effet, plusieurs travaux de recherche ont succédé pour surmonter ses handicaps. On cite par exemple, les travaux de Redfield, Spitzer et al. et Barnett [7] qui se sont basés sur le principe des pièges de la lumière à travers la structure pour compenser la faible absorption optique de ce dernier. Malheureusement, ces méthodes alourdissent la conception et la réalisation des cellules solaires à faible coût.

Le silicium amorphe (a-Si) a été déposé pour la première fois par Chittik *et al.* [11] en 1969 par décharge du silane. Ses propriétés optoélectroniques ont été révélées par les travaux de Carlson et al. [12] qui ont enregistré un premier rendement de conversion de 2% en 1976. Très rapidement, le rôle bénéfique de l'hydrogène pour améliorer les propriétés photovoltaïques de l'a-Si a été mis en évidence. L'énergie de gap est ainsi modelée par l'intermédiaire de la proportion d'hydrogène incorporé. Dans le même contexte, la réussite de l'incorporation du carbone et du germanium a permis l'élaboration des structures tandem qui ont offert des rendements de conversion de 15,2 % [13].

Les progrès enregistrés, aujourd'hui, doivent leur réussite essentiellement aux progrès intensifs effectués sur les techniques de croissances et essentiellement la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui a permis le dépôt de couches de a-Si de haute qualité sur des surfaces qui atteignent 1 m^2 . Par ailleurs, d'autres améliorations ont été réalisées, notamment la gravure par laser qui a conduit au développement de modules photovoltaïques en connectant un ensemble de cellules solaires a-Si [7].

Plusieurs structures ont été étudiées dès la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe, mais la cellule solaire la plus commercialisée est la structure p-i-n soit en une seule, double ou triple jonctions. La plupart des compagnies industrielles commercialisent la cellule à multi-jonctions puisque qu'elle offre un bon rendement de conversion de 8 % avec une bonne stabilité. En petites surfaces ($0,25 \text{ m}^2$), United Solar a enregistré un rendement de

conversion de 13 %. Les structures à triple jonctions montrent une dégradation sous l'effet de la lumière de 10 à 15 %. Les structures tandem affichent une dégradation de 12 à 20% tandis que pour les structures à une seule jonction la dégradation atteint les 18 à 30 % [14].

I.3.2. La filière organique

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie faible, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de ne pourraient dépasser les 1 % [15], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (0,95 %) [16]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [17], 3,6 % avec ceux de Peumans [18] sous éclairage AM 1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [19]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5 % [20]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type «Tandem». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies. En effet, les cellules organiques peuvent être mises en forme facilement, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures (Fig. (I.7)) telles que la structure monocouche (jonction Schottky) et la structure bicouches (hétérojonction PN). Les structures monocouches sont formées d'un polymère conjugué unique, déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Fig. (I.7) (a)), tandis que la structure bicouche est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Fig. (I.7) (b)).

De plus, les quantités des matériaux utilisés sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet, en outre, d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie.

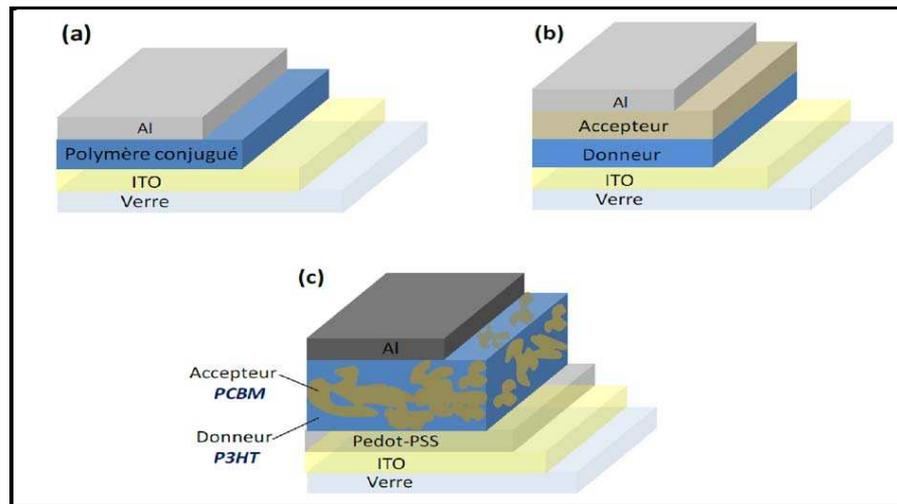


Figure (I.7) : Structure d'une cellule de type Schottky (a), d'une cellule à hétérojonction PN (b) et d'une cellule à hétérojonction en volume (c) [7].

I.3.3. La filière CdTe

Le CdTe est un matériau bien adapté aux couches minces pour son utilisation dans la conversion photovoltaïque en raison de ses propriétés :

- Une énergie de gap de 1,45 eV, très bien adaptée au spectre solaire,
- Un gap énergétique direct assurant une grande absorption optique,
- Adapté aux techniques de croissances simples et à faible coût.

Le CdTe est naturellement de type n, sa conversion vers une conductivité p est assurée par un recuit à 400 °C. Cette dernière opération génère plusieurs problèmes d'interdiffusion et d'apparition de défauts à l'interface qui sont des centres de recombinaison pour les porteurs photogénérés. Pourtant, le CdTe est doté d'une forte absorption optique qui est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} pour des radiations de longueurs d'onde proches de 800 nm, et pour des raisons purement expérimentales, l'épaisseur déposée est de 3 – 7 μm , sachant que l'épaisseur optimale est de l'ordre de 3 μm . Le rendement de conversion est de l'ordre de 16 % en laboratoire alors que les modules industriels ont des rendements de l'ordre de 10 %. La figure (I.8) illustre la structure type de la cellule solaire à base de CdTe. La jonction est assurée par une couche de CdS. Les meilleurs modules solaires sont industrialisés par *BP Solar*, ils affichaient, en 2002, des rendements dépassant les 10 %.

Pour des raisons environnementales, cette filière est toujours prise avec beaucoup de précaution car l'utilisation du cadmium pour la réalisation de la photopile est toujours la cible de plusieurs critiques. En effet, le Cd est un matériau polluant pour l'environnement.

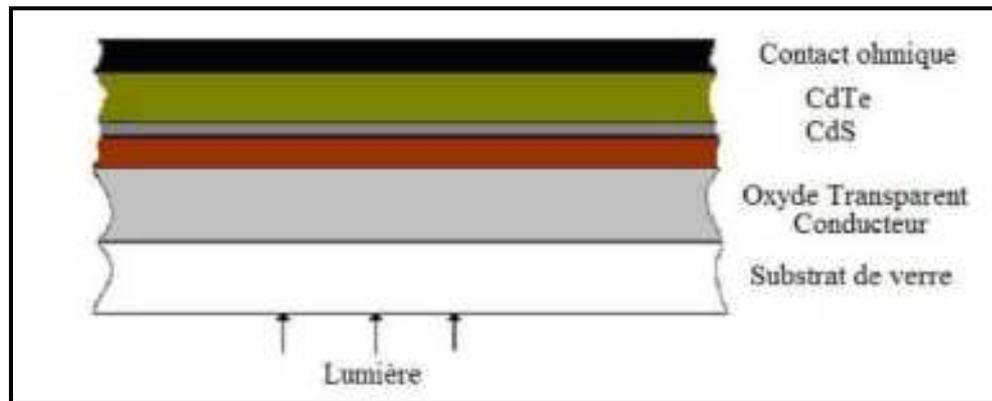


Figure (I.8) : Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe [21].

I.3.4. La filière chalcopyrite Cu-III-VI₂

La filière chalcopyrite engendre deux avantages essentiels pour la conversion photovoltaïque terrestre car elle répond exactement aux critères définis par cette dernière, à savoir son application en couches minces, sa tenue aux impuretés et sa stabilité à l'éclairement et même à l'effet des rayonnements cosmiques.

Cette filière regroupe deux aspects : la possibilité de faire croître des couches minces polycristallines moins coûteuses et la stabilité des propriétés de conversion. Les points clés de cette filière se résument comme suit :

- Haute efficacité,
- Meilleure stabilité,
- Faible coût,
- Adaptation aux différents procédés de dépôt.

La filière chalcopyrite est considérée comme étant le marché d'avenir le plus prometteur pour la fabrication de modules photovoltaïques. Les rendements enregistrés en laboratoire ont atteint les 20 % alors qu'en module ils affichent 13 % [22].

Pour la matière première, l'équivalent de 0,5 à 1 kg par m² de silicium est nécessaire pour réaliser un module photovoltaïque conventionnel, alors que pour le CuInSe₂, la somme de 1,5 à 4 g de cuivre, 3 à 9 g d'indium et 7 à 20 g de sélénium est suffisante pour réaliser l'équivalent du silicium. Cette quantité est inférieure à la quantité de matière nécessaire pour la métallisation dans le cas des modules de silicium.

Les principaux matériaux de cette filière sont le CuInSe₂, CuInS₂, CuGaSe₂ d'énergies de gap respectives 1, 1.5 et 1.7 eV. Contrairement au silicium amorphe, les cellules à base de

CIGS ne montrent aucune dégradation sous l'effet de l'exposition continue à la lumière. Pour augmenter la valeur de l'énergie du gap du CuInSe_2 , qui reste un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire, le gallium a été substitué à l'indium pour modifier l'énergie pour se situer à une énergie de gap entre celle du CuInSe_2 et du CuGaSe_2 . On parle ainsi de composés Cu(In,Ga)Se_2 qui sont devenus, de nos jours, les matériaux les plus prometteurs de cette filière.

I.4. Les différentes structures des cellules solaires en couches minces CIGS

Les composés Cu(In,Ga)Se_2 sont dotés d'un fort coefficient d'absorption ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ce qui réduit l'épaisseur de toute la cellule à 2 à 4 μm . En plus, il a été montré que l'écart à la stoechiométrie n'altère pas leurs propriétés d'absorption, ce qui rend possible leurs utilisations sous forme de couches minces polycristallines en grandes surfaces et leur obtention à partir de techniques de croissance simples et non sophistiquées contrairement au cas de la croissance cristalline. C'est l'un des critères essentiels du photovoltaïque terrestre.

Les performances des cellules solaires dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion des porteurs, les états d'interfaces, etc. Le choix des matériaux constituant les couches et les électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des absorbeurs ayant un coefficient d'absorption élevé. Le rendement de la cellule dépend en outre de la structure élaborée et de la qualité de diverses couches, autrement dit des divers procédés de croissance.

Nous citons dans ce qui suit les différentes structures existantes dans la fabrication des cellules solaires à base de CIGS en couches minces.

I.4.1. La structure substrate classique

La figure (I.9) montre la structure de la cellule solaire classique à base de CIGS qu'on appelle aussi structure standard. La structure substrate classique est composée de :

- Une électrode métallique arrière en Molybdène déposée sur substrat de verre,
- Une couche absorbante Cu(In,Ga)Se_2 dont l'épaisseur peut varier de 1 à 3 μm ,
- Une couche tampon (CdS, ZnO) d'épaisseur de 10 à 100 nm chacune, assurant respectivement la jonction et l'absence de courts circuits,
- Une fenêtre optique de ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) qui doit combiner deux propriétés essentielles, à savoir la conductivité électrique et la transparence optique.
- Une grille métallique avant 'aluminium-nickel' nécessaire pour la collecte de courant.

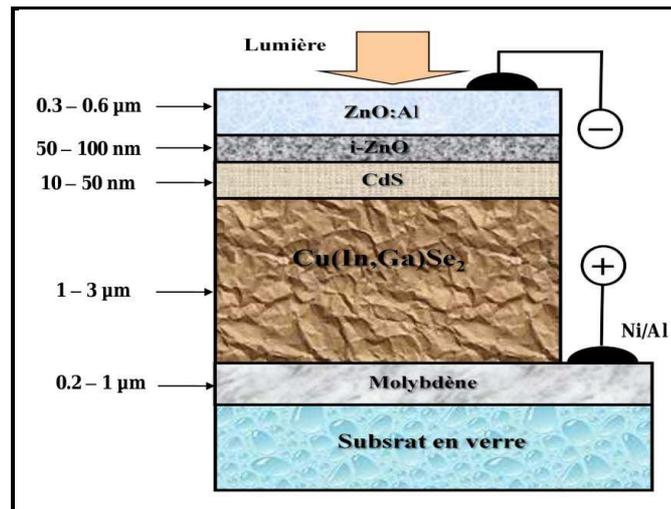


Figure (I.9) : Structure de la cellule substrate à base de CIGS [7].

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 (p-Cu(In,Ga)Se₂), une couche tampon (n-CdS, i-ZnO) et une fenêtre optique ZnO dopé aluminium (ZnO:Al). La déposition de la couche tampon entre l'absorbeur et la fenêtre optique sert à éviter un éventuel court-circuit dû à l'interconnexion entre les couches. Elle doit être très fine ($< 0.1 \mu\text{m}$) pour ne pas gêner le passage des porteurs de charge. Elle sert aussi à adapter les bandes d'énergie de l'absorbeur et de la fenêtre optique, pour éviter les discontinuités dues aux différences de gaps des composants et faciliter le passage des porteurs (Fig. (I.10)).

Nous présenterons brièvement les principaux éléments de la cellule photovoltaïque en couches minces à base de CIGS.

a) 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 $1 \text{ à } 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

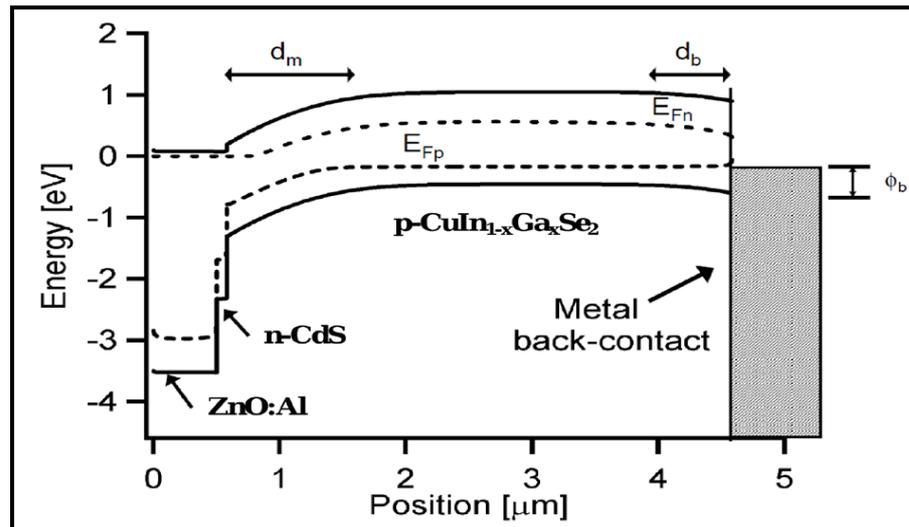


Figure (I.10) : Structure de bandes d'énergie pour ZnO:Al/n-CdS/ p-CuIn_{1-x}Ga_xSe₂/Métal d'une cellule solaire en couches minces [21].

b) Couche tampon (buffer)

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 fuite 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.

Le tableau (I.2) donne les principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés. On remarque bien, en comparant les différents rendements, que la couche tampon de CdS est la plus appropriée. Cependant, comme nous l'avons déjà dit,

le CdS est considéré comme un matériau dangereux et la communauté scientifique évite son utilisation à cause de sa toxicité et ses effets néfastes sur l'environnement.

Parmi les matériaux couches tampons présentés dans ce tableau, seul le matériau ZnS a pu montrer 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 et K. Djessas [23] qui ont énormément contribué à améliorer les performances des hétérojonctions $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CIGS}$.

	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
$(\text{Zn,In})\text{Se}$	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_2S_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 (I.2) : Récapitulatif des principaux matériaux utilisés comme couche tampon et les meilleurs rendements enregistrés [21].

c) 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 couches minces, de telles propriétés sont obtenues en utilisant des composés appartenant à la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC) dont les plus usuels sont : SnO_2 , $SnO_2:F$, $In_2O_3:Sn$ (ITO) et $ZnO:Al$ (ZAO). Leur transparence est liée à la valeur de leur Gap 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 de ZnO ou d'ITO. La couche ZnO (non-conductrice) peut être évitée si l'on dépose une couche tampon plus épaisse.

I.4.2. La structure superstrate

La figure (I.11) montre la structure d'une cellule superstrate à base de CIGS en opposition à la cellule substrate classique. En effet, jusqu'à présent, les rendements élevés mentionnés dans le tableau précédent, ont été obtenus sur des cellules standards nécessitant l'utilisation d'une couche tampon intermédiaire contenant du cadmium, élément nocif pour l'environnement. Le rendement de conversion affiché actuellement en laboratoire pour une cellule superstrate classique est de 12.8 % [24].

La cellule dans la configuration superstrate est constituée des différentes couches semi-conductrices suivantes : substrat de verre (SLG)/couche oxyde conductrice et transparente (OTC)/couche tampon (i-ZnO)/absorbeur CIGS/contact arrière. Cette configuration a des avantages par rapport à la configuration substrate classique [25] :

- Elle permet d'éliminer la couche tampon de CdS, c'est d'abord la fenêtre transparente et conductrice jouant le rôle d'émetteur de type n/n+ (le plus souvent constituée par un oxyde : OTC) qui sera déposée sur le substrat de verre, suivie du dépôt de l'absorbeur (de type p) tandis qu'un contact métallique (Ag) sera déposé à l'arrière (Fig. (I.11)).
- Elle offre une encapsulation plus aisée de la cellule. Le substrat de verre agit non seulement comme un support de la cellule mais aussi comme une partie de l'encapsulation, conduisant à une réduction du coût de module par rapport à ceux des cellules de type substrate.
- Elle a un mérite dans la fabrication d'une structure tandem plus avancée, à savoir, les cellules solaires à jonctions multiples, dans lequel il agit comme une cellule supérieure

pour la partie courte longueur d'onde du rayonnement solaire.

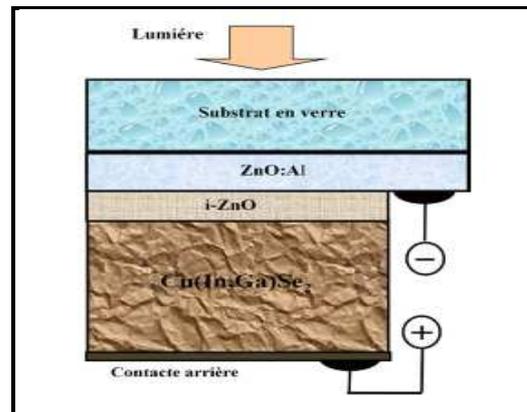


Figure (I.11) : Structure de la cellule superstrate à base de CIGS [7].

I.4.3. Cellule bifaciale

Dans le cas de la cellule bifaciale (Fig. (I.12)), on peut éclairer la cellule des deux faces. Les performances pour un éclairage à partir de la face arrière, sont moins bonnes que celles obtenues en éclairant à travers la face avant. Cette observation a toujours été mentionnée dans la bibliographie et son explication a été donnée par le fait que les porteurs photo-générés par l'éclairage de la face arrière ont des difficultés pour atteindre la jonction.

Le tableau (I.3) montre les performances des cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CIGS : (a) semi-transparente et (b) bifaciale.

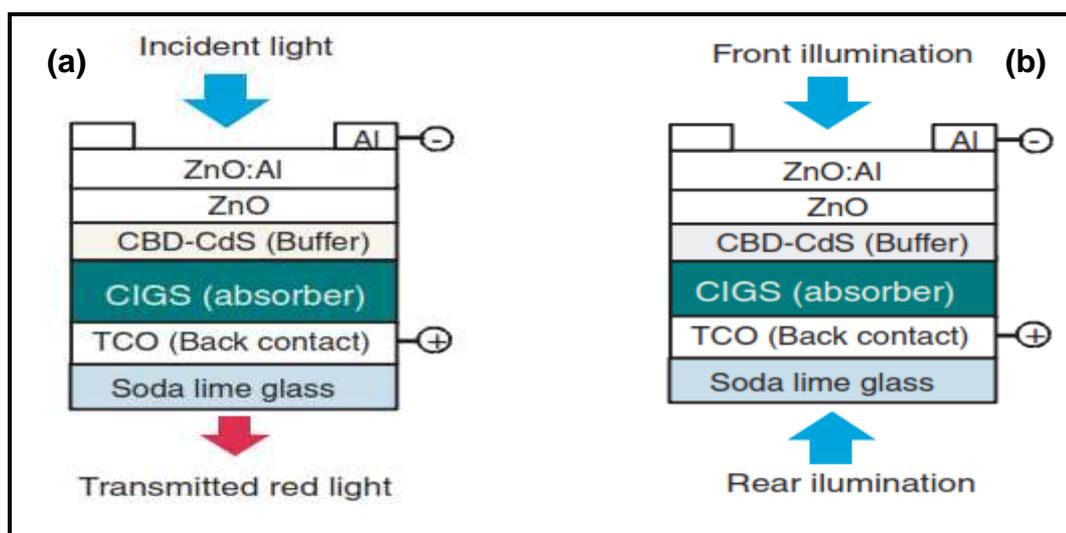


Figure (I.12) : Cellule solaire : (a) semi-transparente et (b) bifaciale à base de CIGS [24].

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

Tableau (I.3) : Performances des cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux CIGS : (a) semi-transparente et (b) bifaciale [24].

I.4.4. Cellule tandem

La structure tandem à base de CuInSe₂ est formée par plusieurs photopiles, généralement les gaps sont décroissants vers le substrat. Ainsi, en combinant la cellule solaire petit gap ($E_g \approx 1,1$ eV) à base de CuInSe₂ (configuration classique) et la cellule grand gap ($E_g \approx 1,7$ eV) à base de CuGaSe₂) empilées (Fig. (I.13)) le rendement théorique pourrait approcher 36 % [7]. Le gap élevé de CuGaSe₂ permet d’augmenter la tension en circuit-ouvert en minimisant la densité de courant ce qui réduit les pertes dans les modules photovoltaïques.

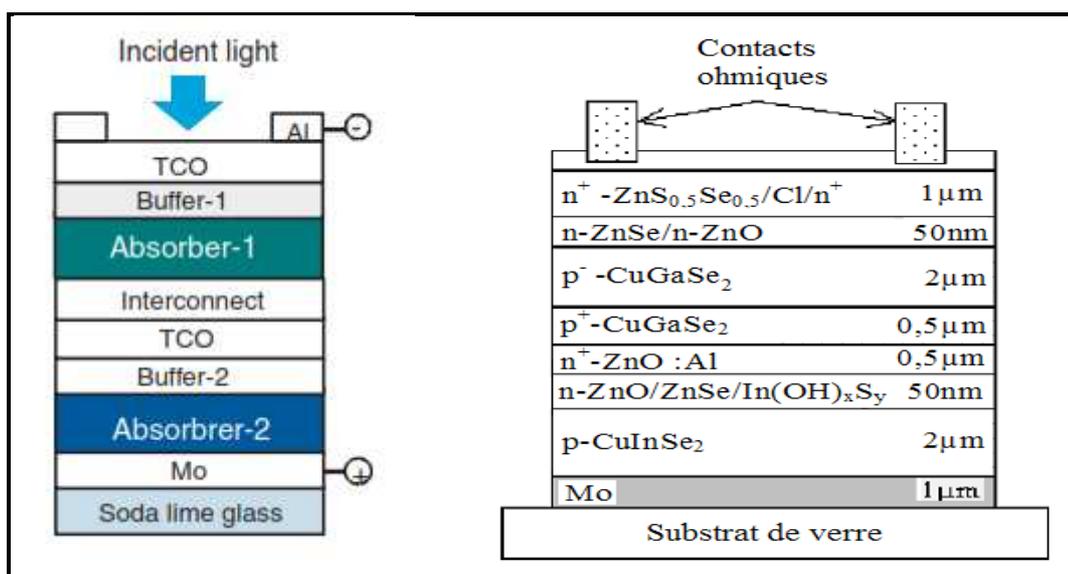


Figure (I.13) : Cellule tandem à base de CIS et CGS [24].

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les événements notables dans l'histoire du photovoltaïque, puis le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, la caractéristique $I(V)$ de la cellule pour calculer ses différents paramètres physiques et les différentes filières photovoltaïques en couches minces. Enfin, nous avons donné les différentes structures existantes dans la fabrication des cellules solaires à base de CIGS en couches minces et leurs principaux éléments constitués.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons brièvement les propriétés fondamentales du matériau CIGS.

THESE DE MAGISTER

Chapitre II

Propriétés fondamentales des matériaux $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS)

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Chapitre II

Propriétés fondamentales des matériaux Cu(In,Ga)Se_2

II.1. Introduction

Les recherches actuelles menées sur les composés Cu(In,Ga)Se_2 révèlent que le matériau Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) est le plus émergent. En couches minces polycristallines, il est pratiquement incontournable en raison des rendements élevés atteints en laboratoire et de la stabilité remarquable qu'il assure dans le temps. Les matériaux Cu(In,Ga)Se_2 appartiennent à la filière de matériaux chalcopyrites. Cette nomination "chalcopyrite" a été attribuée pour la première fois en 1725 par les chercheurs d'Or au CuFeS_2 .

Le premier matériau étudié de cette filière est le CuInSe_2 . Il a été synthétisé pour la première fois en 1953 par Hahn [26]. Ce n'est qu'en 1974 qu'il a été proposé pour des applications photovoltaïques [27]. C'est dans ces mêmes années 70, qu'un premier examen complet sur ces composés a été donné par Shay et Wernick [28]. Plus tard, Pamplin a édité plusieurs revues au sujet de la thermodynamique des changements de phase [29]. Ces travaux étaient presque entièrement consacrés aux monocristaux. Il a été élaboré sous forme de couches minces poly-cristallines comme couche active en 1983. Les premiers rendements obtenus étaient de l'ordre de 10%, enregistrés par la société Boeing Corp, en utilisant le procédé de la co-évaporation à trois creusets. En 1987, la société *Arco Solar* a donné un rendement de 10.1%. Ce n'est qu'à partir de 1990 que la substitution du Gallium par l'Indium 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. Il a fallu presque dix ans pour que ce résultat soit concrétisé dans la production industrielle des modules solaires. L'année 1998 marque la date du premier module solaire industrialisé à base de Cu(In,Ga)Se_2 [7].

II.2. Propriétés fondamentales

Pour étudier les matériaux CuInSe_2 et par conséquent les composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, il faut savoir que la substitution du Ga à la place de l'In pour former les composés quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ne change pas de façon dramatique les paramètres du matériau, car le Ga et l'In sont chimiquement très similaires. Cependant, il y a quelques exceptions à cette règle [30].

II.2.1. 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 à faces centrées de type zinc-blende avec une distribution aléatoire des cations. La première structure, ordonnée et tétragonale, est caractérisée par un arrangement bien ordonné des cations. Chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de cuivre et deux atomes d'indium, chacun d'entre eux étant entouré de quatre atomes de sélénium. Deux plans spécifiques, respectivement de cuivre et d'indium peuvent être ainsi bien identifiés. La sphalérite, à l'opposé, se caractérise par un arrangement aléatoire. Il a été montré expérimentalement que la structure chalcopyrite est plus intéressante pour la conversion photovoltaïque. 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 [7]. Les deux formes allotropiques sont représentées sur la figure (II.1). La structure du CuInSe_2 est obtenue à partir de la structure cubique zinc blende du matériau II-VI tel que ZnSe en remplaçant les atomes de zinc alternativement par Cu et In. La figure (II.2) présente la structure chalcopyrite pour l'alliage $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ pour $x = 0.25$ [31].

L'identification de la structure cristallographique est déterminée à travers l'étude de la diffraction des rayons X. Jaffee et al. [32] ont classifié les raies de diffraction en trois groupes :

- (i) **Groupe 1** : les raies sont caractérisées par les indices de Miller $(h, k, \ell/2)$ tous pairs ou tous impairs. Cet ensemble de raies est observable pour la chalcopyrite et la sphalérite.
- (ii) **Groupe 2** : les indices de Miller correspondants sont de la forme (h, k) pairs et $(\ell/2)$ impair ou l'inverse.
- (iii) **Groupe 3** : spécifique de la structure chalcopyrite et d'intensité faible. De ce fait, il faut que la quantité de matière étudiée soit assez importante. Les indices de Miller de la forme h pair et (k, ℓ) impairs ou k pair et (h, ℓ) impairs.

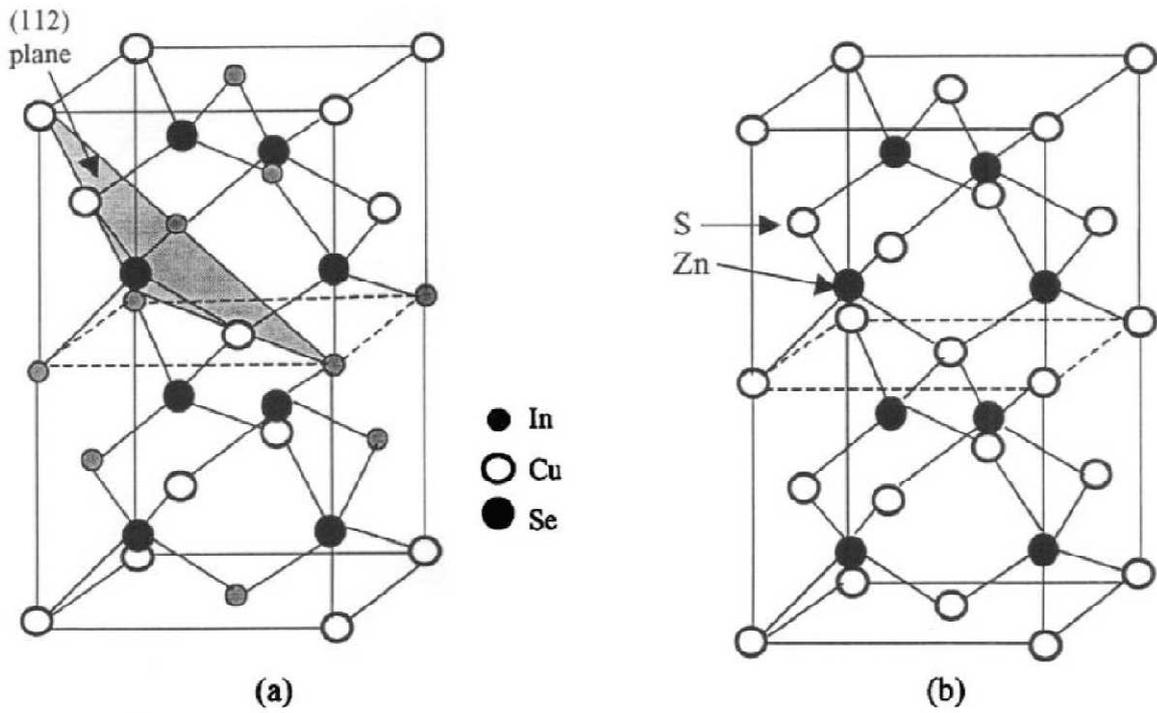
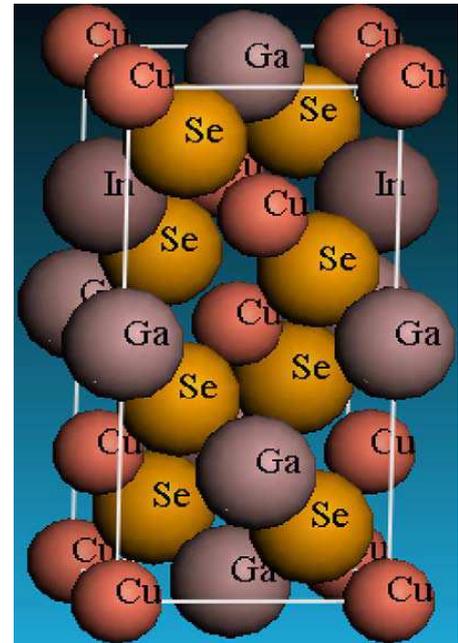


Figure (II.1) : Structures du cristal : (a) chalcopyrite et (b) zinc blende.

Figure (II.2) : Structure chalcopyrite du matériau $\text{CuIn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{Se}_2$ [31].



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 pour 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 (II.3) 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.

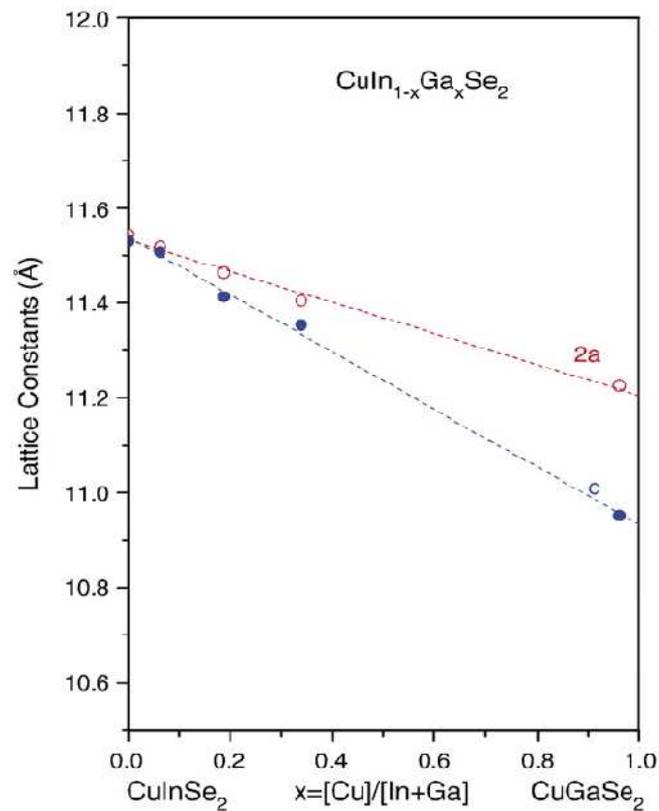


Figure (II.3) : Variation des paramètres de maille $2a$ et c du CIGS en couche mince en fonction de la composition x de Ga.

II.2.2. Structure de bandes d'énergie

La structure de bandes d'énergie de CuInSe_2 et des composés I-III-VI₂ représentés par la formule ABX_2 , se distingue de celle de ZnSe et des analogues binaires II-VI (Formule : CX), par deux points principaux [7] :

- 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 donc obtenus en remplaçant le cation X 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'analogue de CuInSe_2 étant le $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Se}$. La maille primitive dans le matériau chalcopyrite ($c/a=2$) 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 [32] ont calculé la structure électronique de six composés ternaires chalcopyrites : CuInSe_2 , CuAlS_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_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 ($R_{\text{Cu-Se}} \neq R_{\text{Ga-Se}}$).
- La maille primitive est distordue tétraгонаlement avec un paramètre de distorsion $\eta=c/2a$ différent de l'unité. 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, les anions ne sont donc pas exactement situés sur les sites tétraédriques mais décalés d'une quantité u . Abrahams et Bernestein [33] ont proposé la relation suivante pour le calcul de la quantité u :

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2\eta^2 - 1)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Le calcul des distances interatomiques impliquant cette quantité a été appliquée par Garbato et al. [34]. 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 :

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

$$R_{BX} = a \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1 + \eta^2}{16} \right]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Le modèle de structure établi à partir de cette théorie prévoit trois transitions directes A, B, et C 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}) (Fig. (II.4)).

Une étude de CuInSe faite par électrorélectance avait prévu l'existence de ces trois niveaux et certaines valeurs des énergies de transition ont été obtenues. Une première transition directe permise (A et B) correspond à E_g variant de 0,98 à 1,04 eV. Dans plusieurs articles [7], il a été fait mention de la seconde transition (C) à des énergies plus élevées, entre 1,17 et 1,22 eV. Ces valeurs correspondent à $\Delta_{so} = 0,233 \text{ eV}$ et $\Delta_{cf} = 0,06 \text{ eV}$. La valeur de Δ_{cf} est faible, car la compression tétragonale ($2-c/a$) est également faible.

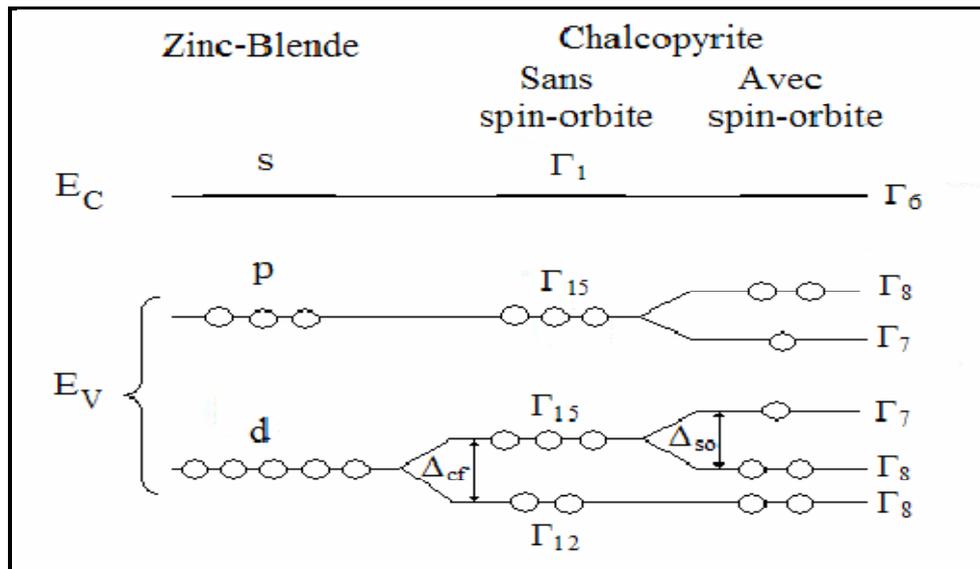


Figure (II.4) : Structure de bandes d'un composé ternaire I-III-VI_2 de structure chalcopyrite.

Les matériaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ présentent tous un gap énergétique direct, dont la valeur est modifiée par la proportion de gallium dans le composé. L'ajoute de gallium a permis de surmonter l'handicap de la faiblesse de l'énergie de gap du CuInSe_2 qui limite son absorption optique. Le schéma de la figure (II.5) montre la dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ [35]. Cette variation est stipulée linéaire.

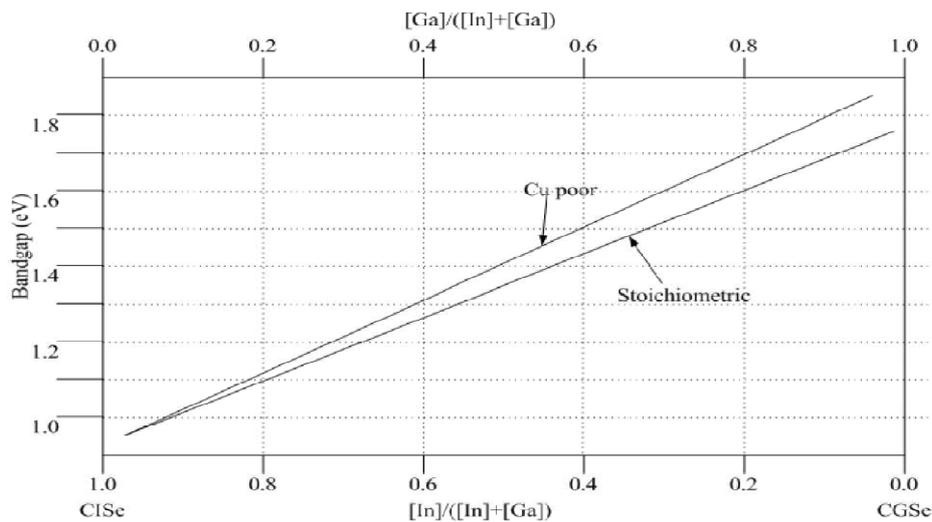


Figure (II.5) : Dépendance en composition des énergies de transition dues à la première bande interdite directe dans l'alliage $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

La bande interdite du CIGS est influencée par le taux de concentration $[\text{Ga}]/[\text{In}]$ 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. 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 [36] :

$$E_g^{\text{CIGS}}(x) = (1-x)E_g^{\text{CIS}} + xE_g^{\text{CGS}} - b(1-x) \quad (\text{II.4})$$

Soit :

$$E_g^{\text{CIGS}}[\text{eV}] \approx 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15x(1-x) \quad (\text{II.5})$$

où $x = [\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{In}]$, représente la teneur en Gallium du CIGS et b un facteur de désordre compris entre 0.15 et 0.24 eV.

Dans la littérature, on retrouve les valeurs des différentes énergies de gap pour les composés Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , qui sont résumées dans le tableau (II.1).

Composé	Energie de gap (eV)
CuInSe_2	1,04
CuGaSe_2	1,68
CuInS_2	1,53
CuGaS_2	2,76
$\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$	1,0 – 1,7
$\text{CuIn(S}_x\text{Se}_{1-x})_2$	1,0 – 1,5

Tableau (II.1) : Energies de gap des composés Cu(In,Ga)(S,Se)_2 [37].

II.2.3. Diagramme de phase

Les diagrammes de phases du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par nombreux auteurs. Mais l'attention a été orientée vers le diagramme de phase des composés binaires Cu_2Se et In_2Se_3 développé par Stanbery [38], car il y a un intérêt particulier sur les phases existantes à la température ambiante le long de la ligne d'attache $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. La 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 $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ est représenté par la figure (II.6). 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 ($\alpha\text{-CuInSe}_2$) 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 $\alpha\text{-CIS}$ 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 [38], on retrouve les phases : $\beta\text{-CIS}$ ($\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ et CuIn_3Se_5) $\gamma\text{-CIS}$ (CuIn_5Se_8) et enfin In_2Se_3 . La phase $\beta\text{-CIS}$ est appelée aussi quelques fois 'Ordered Vacancy Compound' (OVC) ou 'Ordered Defect compound' (ODC).

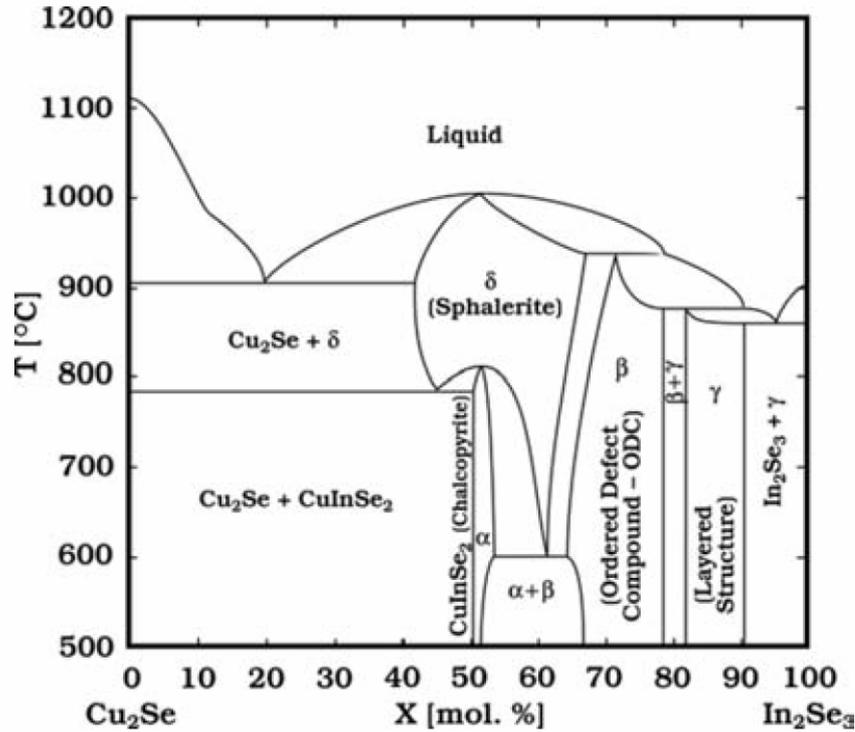


Figure (II.6) : Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ du système Cu-In-Se.

II.2.4. Propriétés optiques

Une absorption maximale 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 peuvent être utilisés comme de bons absorbeurs pour réaliser des cellules solaires et par conséquent obtenir des rendements élevés avec une épaisseur de 2 à 3 μm . Ce coefficient d'absorption a été calculé à partir de l'équation [39] :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{II.6})$$

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \quad (\text{II.7})$$

Où d est l'épaisseur, T est la transmittance, R est le coefficient de réflexion et n_R est l'indice de réfraction, il est égal à 2.8 pour la CuInSe₂ [7].

Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du gap et aux énergies des photons incidents, selon les relations établies par Pankove [6] qui permettent de déterminer la nature des transitions qui peuvent exister entre les bandes d'énergie, suivant une loi en puissance de la forme :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^\beta \quad (\text{II.8})$$

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 obtenue en extrapolant la partie linéaire de l'expression :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.9})$$

La figure (II.7) montre les coefficients d'absorption des matériaux photovoltaïques Cu(In,Ga)Se₂ et CdTe.

Par ailleurs, Tuttle et al. [40] 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 (II.8) montre l'évolution du coefficient d'absorption du CuInSe₂ en fonction des écarts à la stœchiométrie.

La figure (II.9) présente la variation du coefficient d'absorption des couches minces CIGS en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ pour différentes compositions [Ga]/[Ga + In]. Le tableau (II.2) récapitule les différentes valeurs de l'énergie du gap pour les matériaux Cu-III-VI₂ ainsi que les rendements de conversion affichés à ce jour.

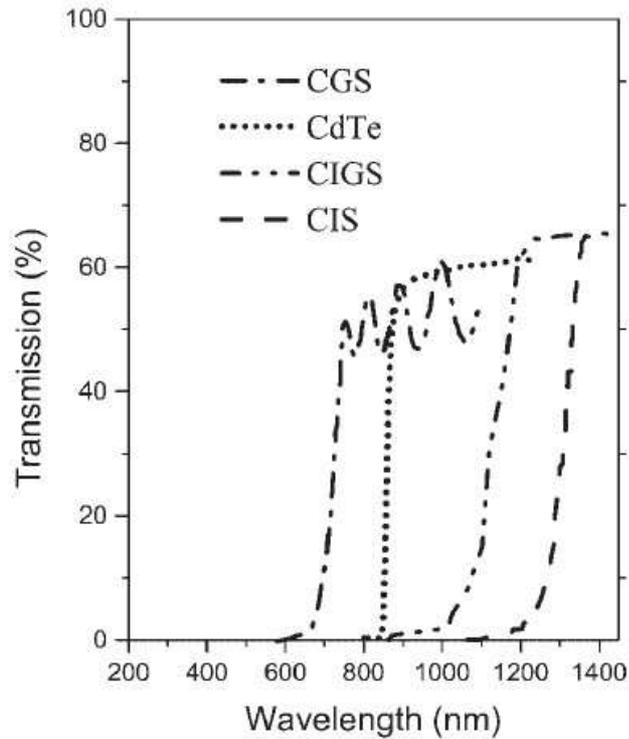


Figure (II.7) : Transmissions optiques des différents absorbeurs [6].

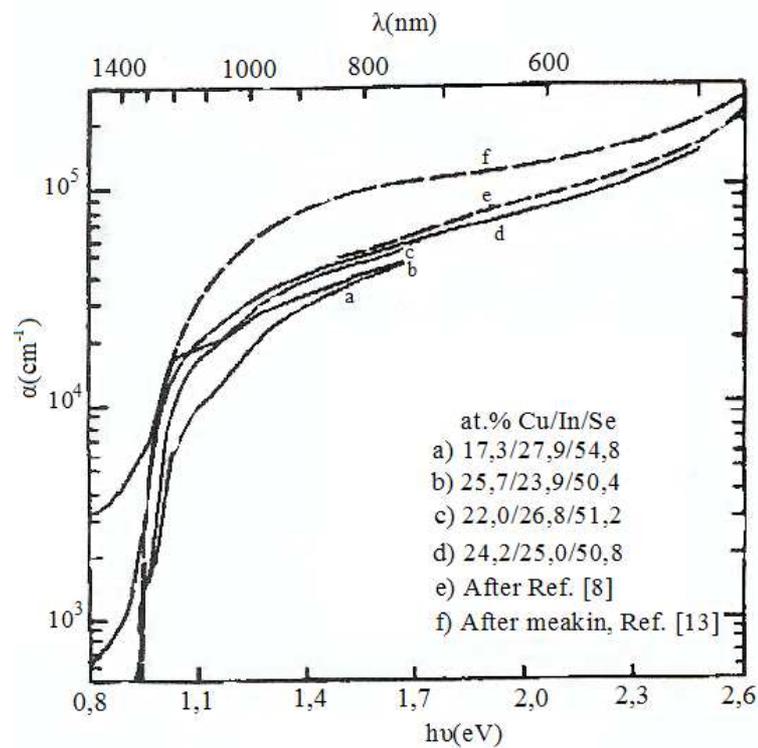


Figure (II.8) : Evolution du coefficient d'absorption optique de CuInSe_2 en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des écarts à la stœchiométrie.

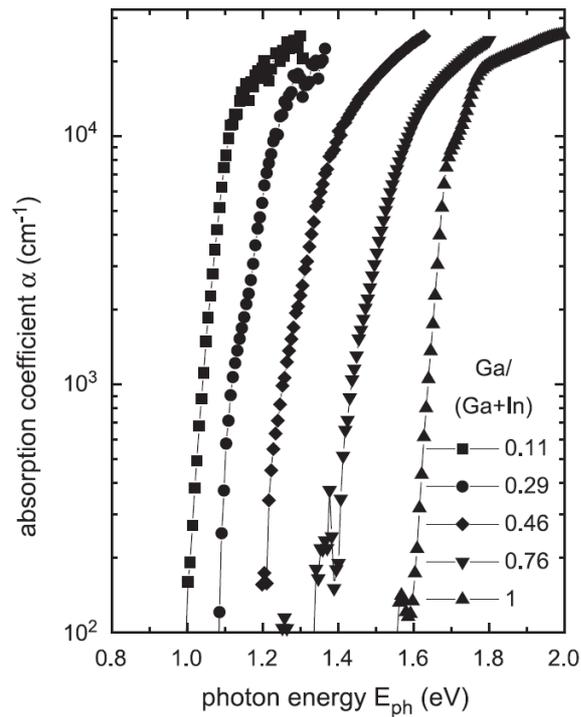


Figure (II.9) : Evolution du coefficient d'absorption optique de CISG en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et des compositions $[\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{In}]$.

Matériau	Gap (eV)	Rendement théorique η (%)	Rendement expérimental η (%)
CuInSe_2	1,05	25	13,5
$\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$	1,20	27,5	20
CuGaSe_2	1,68	26	8,7

Tableau (II.2) : Rendements théoriques et expérimentaux affichés en laboratoire, pour de petites surfaces, dans le cas des cellules solaires à base de Cu-chalcopyrite [7].

II.2.5. 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 (lacune) et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (interstitiels).

Les propriétés des matériaux semiconducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont généralement introduits intentionnellement pour assurer une bonne conductivité électrique ou de manières non intentionnelles telles que les défauts intrinsèques et les impuretés résiduelles.

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 ne peut intervenir qu'en tant que matrice pour ces défauts. La conductivité pour certains semiconducteurs peut être entièrement due aux défauts chimiques présents dans le cristal.

Les impuretés et les défauts introduisent des niveaux énergétiques permis dans la bande interdite et peuvent être soit superficiels (proche d'un extremum de l'une des bandes) ou profonds. Ces derniers sont le siège des recombinaisons et de piégeage des photo-porteurs. Ce sont des centres avec des effets néfastes sur le rendement de la cellule. Il est alors nécessaire de contrôler l'opération de dopage pour la couche active CIGS.

L'introduction de défauts dans les matériaux CIGS est possible sans avoir recours à des atomes étrangers. En effet, l'opération est purement intrinsèque. Ce sont les défauts intrinsèques qui sont responsables du dopage du matériau. Ils peuvent être des lacunes, des substitutions, ou des défauts complexes résultant de la présence de plusieurs types de défauts en attraction électrostatique. La formation des défauts intrinsèques est fonction des conditions de croissance. Contrairement aux autres semiconducteurs ordinaires tels que le silicium, les matériaux CIGS présentent des propriétés électriques importantes, même sous la forme polycristalline, ce qui explique en partie sa forte potentialité pour la réalisation de cellules solaires à bas prix. Par ailleurs, l'écart à la stœchiométrie permet un grand nombre de possibilités de défauts qui peuvent se former et leur présence ne modifie pas les propriétés électriques. C'est l'une des particularités les plus intéressantes de ce matériau. D'ailleurs, c'est à partir de cette propriété que les matériaux CIGS sont dits à « matrice douce ». En d'autres termes, les matériaux CIGS sont trop désordonnés mais de façon que la plupart des défauts intrinsèques qui se présentent n'agissent pas comme des centres de piégeage des porteurs photo-générés.

Généralement, ils sont rapidement comblés par la présence du cuivre. Vu sa grande mobilité (coefficient de diffusion, à température ambiante, est de 10^{-13} - 10^{-10} cm² / s [41]), l'atome de cuivre assure la passivation des divers centres de recombinaison à travers la couche CIGS. L'atome de cuivre est considéré comme élément clé dans ces matériaux. Cette particularité a offert aux matériaux CIGS une grande stabilité aux rayonnements cosmiques.

Les défauts intrinsèques sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils introduisent des niveaux d'énergie peu profonds. Les principaux défauts intrinsèques qui sont généralement présents dans les ternaires CuInSe₂ se divisent en trois parties :

- Les lacunes : ce défaut est caractérisé par l'absence d'un atome en un site normalement occupé. Ce type de défaut est présenté dans le composé ternaire ABC₂ par V_A, V_B, V_C.
- Les interstitiels : les atomes se logent dans les sites normalement interdits. Ce type de défauts est présenté par A_i, B_i, C_i.
- Les antisites (substitutionnels) : sont les atomes qui occupent les places des autres atomes. Ces défauts sont présentés par ABAC, BABC, CACB.

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 figure (II.10) montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B. La présence des défauts cristallins (dislocations, défauts d'empilement, les macles, etc.) n'est pas désirable dans le matériau, ils peuvent dégrader les performances des dispositifs photovoltaïques.

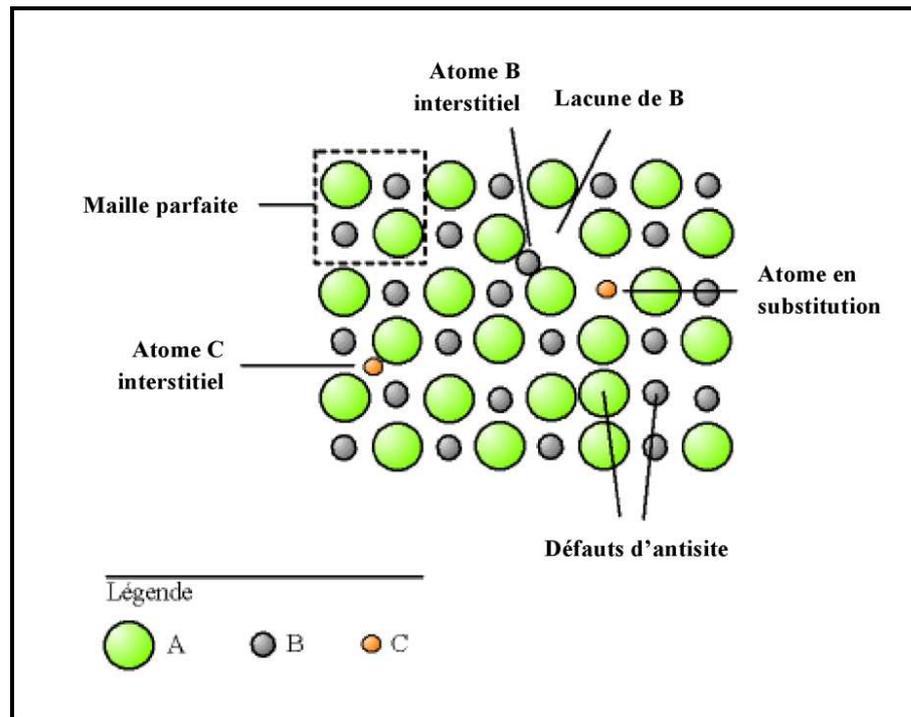


Figure (II.10) : Défauts ponctuels dans le réseau cristallin.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude simple bibliographique sur les propriétés fondamentales du matériau Cu(In,Ga)Se_2 , à savoir sa structure cristalline, son diagramme d'équilibre et ses propriétés électrique et optique. Nous avons ensuite donné de brèves définitions des différents défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels, défauts substitutionnels, impuretés, etc.).

Grace à ces caractéristiques, le matériau CIGS est devenu un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériaux de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons une étude générale sur les oxydes transparents conducteurs TCO.

THESE DE MAGISTER

Chapitre III

Les oxydes transparents conducteurs TCO

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂

Chapitre III

Les oxydes transparents conducteurs TCO

III.1. Introduction

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO), déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse, étaient à la fois conductrices et transparentes [42]. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure, après un siècle, un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdInO_x , etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure (III.1) montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008 [43]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

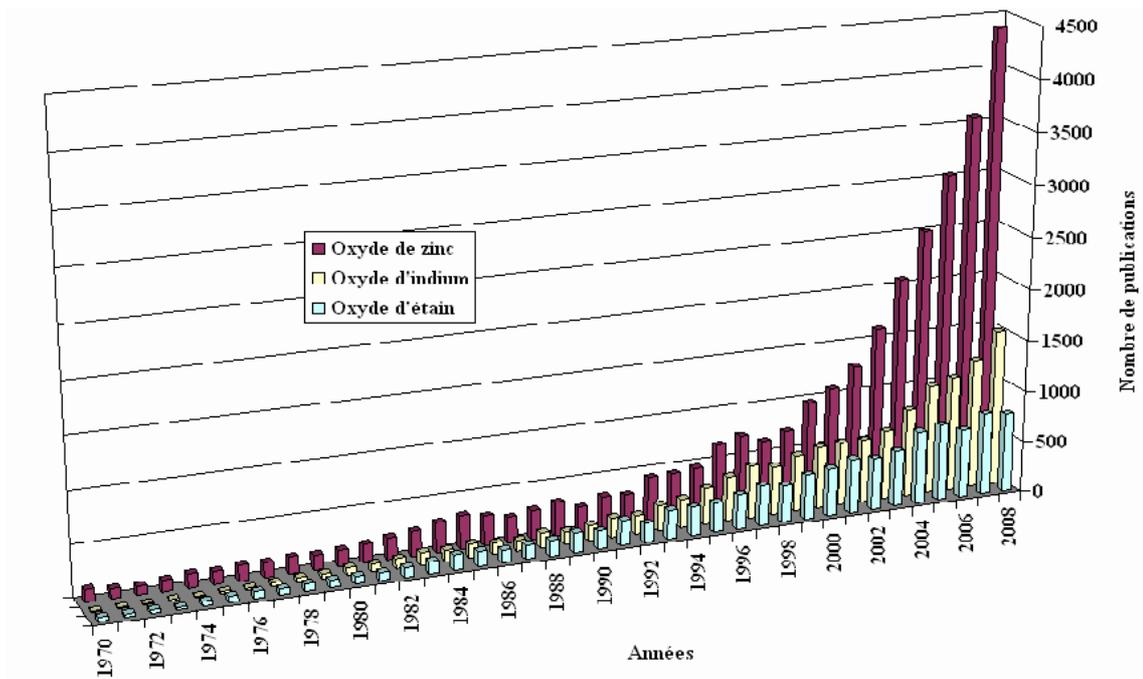


Figure (III.1) : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 [44].

III.2. Enjeu économique

Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents conducteurs dans un futur proche selon NanoMarkets [45], une firme d'analyses d'industrielles. Les revenus de la part de ces industries devraient passer de 3.2 milliards de dollars en 2009 à plus de 8.3 milliards de dollars en 2014. Le revenu des entreprises du photovoltaïque est également englobé dans ces chiffres.

L'utilisation de l'ITO peut être hésitante au vu de l'instabilité de son prix d'achat. En conséquence, un regain d'effort est entrepris pour obtenir un conducteur transparent compétitif pouvant égaliser ou surpasser les performances de l'ITO. Cependant les analyses de NanoMarkets ne prévoient pas l'arrivée d'un challenge dominant de l'ITO sur le marché avant 2015. En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont [46]:

- Indium : 250 µg/kg.
- Etain : 2 300 µg/kg.
- Zinc : 70 000 µg/kg.

De part sa rareté, son prix d'achat n'était pas très élevé car la demande du marché était très faible. Le prix de l'indium était de 70 \$/kg en 2001. Désormais, la grande demande de l'industrie des écrans plats a fait envoler son prix, en quatre ans, jusqu'à 1000 \$/kg en 2005. Cette flambée a créé un regain d'intérêt pour trouver des remplaçants à l'ITO. Mais depuis cette hausse, son prix ne fait que diminuer au point d'atteindre une baisse récente de plus de 70% par rapport à son ancien maximum de 1000 \$. En effet, en novembre 2008, le kilogramme d'indium s'achetait à 540 \$ et atteint en août 2009, le prix de 362 \$/kg.

Les fabricants de système à écran plat ne montrent aucun signe de changement dans l'utilisation de l'ITO. Sachant que ce secteur d'activité est le plus grand consommateur d'ITO, rien ne suggère le développement de solutions sans ce matériau. Seuls de nouveaux développements chez les fabricants sont recherchés pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Néanmoins, quelques signes de changement apparaissent. NanoMarkets ne souligne que le développement de produits tels que les OLED (Organic LED) ou les cellules solaires photovoltaïques favorise la recherche d'une alternative sérieuse à l'utilisation de l'ITO. Ils prévoient même un marché de plus de 567 millions de dollars pour 2014. A cela s'ajoute, les nanotechnologies qui, par le développement de nouveaux matériaux nanostructures, vont pouvoir surpasser les performances de l'ITO non seulement de part sa conduction électrique et sa transparence mais également de part son coût. Un tel marché de 331 millions de dollars de ces nouveaux matériaux est prévu pour 2014.

L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Avec les enjeux environnementaux actuels, la recherche dans la conversion de l'énergie solaire en électricité s'intensifie. Le graphique de la figure (III.2) montre l'évolution du rendement pour différents types de cellules depuis plusieurs décennies. Grâce à des technologies telles que la triple jonction absorbant tout le spectre solaire, des rendements de plus de 35% peuvent être atteints. Des chercheurs à l'institut Fraunhofer des systèmes à énergie solaire ont obtenu l'un des plus hauts records : un rendement de 41.1%. Leur système associe un concentrateur solaire d'un facteur de 454 qui concentre la lumière sur une cellule multi-jonction de 5 mm² de surface. Les couches actives sont composées de la superposition de GaInP/GaInAs sur substrat de germanium. Depuis quelques décennies, l'industrie solaire est très active. Par exemple en 2006, l'industrie photovoltaïque en Allemagne a réalisé un chiffre d'affaires de l'ordre de 4 milliards d'euros et emploie près de 40 000 personnes.

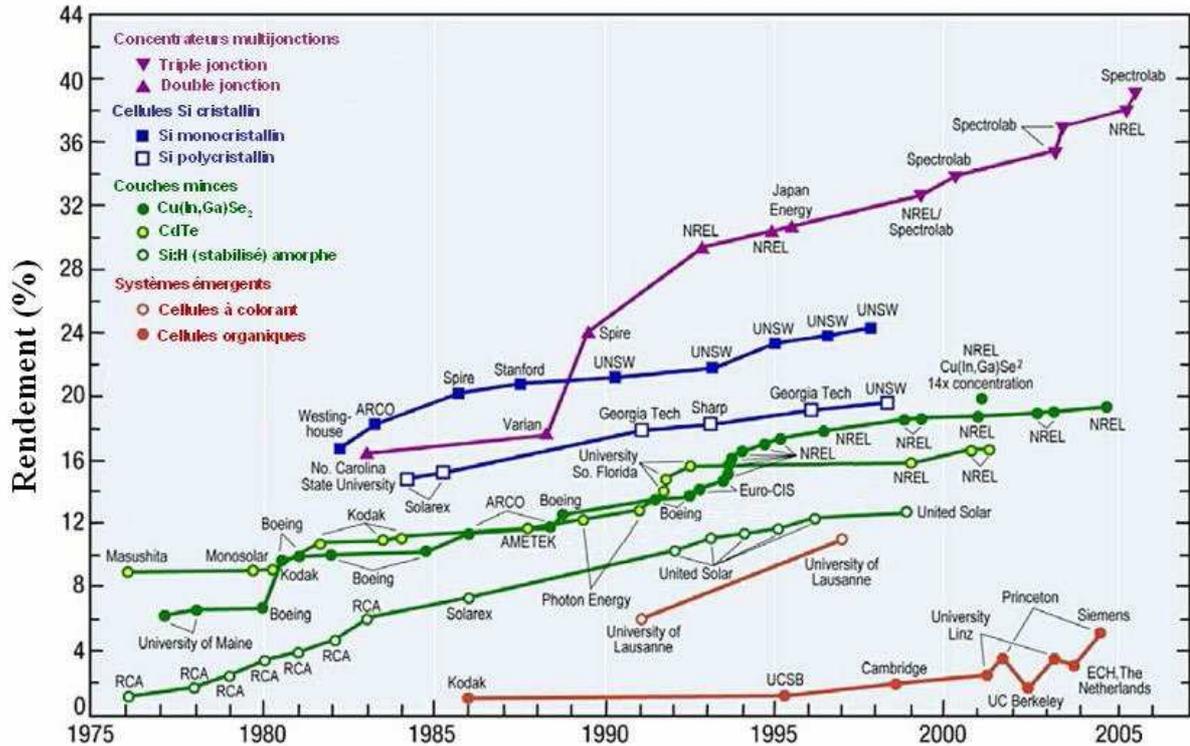


Figure (III.2) : Evolution du rendement de différentes cellules solaires au cours des dernières années [47].

Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants du point de vue de l'industriel, des phénomènes physiques et du consommateur :

- Le coût de fabrication.
- Le rendement.
- La longévité.

Selon ces trois paramètres, les modules à base de silicium sont, de nos jours, les plus rentables et les plus commercialisés. En effet, avec un rendement de 15% à 18% et un coût abordable pour le grand public, ils possèdent une longévité de 15 à 20 ans. De nombreuses recherches se tournent vers la courbe en rond plein orange, en bas à droite de la figure (III.2) les cellules solaires organiques. L'utilisation de molécules ou polymères comme couches actives pouvant être déposées par spin-coating ou jet d'encre en font la technologie la moins coûteuse. Cependant, des efforts doivent être fournis en ce qui concerne le rendement qui est de 5% pour les meilleures cellules avec une longévité faible due à l'oxydation des couches par l'oxygène de l'air.

L'amélioration de conducteurs transparents est une des nombreuses voies pour améliorer les cellules solaires organiques. Cette contribution permettra éventuellement l'accès à une énergie propre pour un coût compétitif.

III.3. Définition d'un matériau TCO

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction.

III.4. Critères de choix des TCO

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite Fm) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport de la conductivité électrique σ sur l'absorbance optique dans le visible A .

$$Q = \sigma/A = - [r \ln(T + R)]^{-1} = T. \sigma. d \quad (\text{III.1})$$

Où σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] est la conductivité électrique, A [cm^{-1}] le coefficient d'absorption.

r [Ω/\square] la résistance carrée, T [%] la transmission totale dans le visible, R [%] la réflectivité totale dans le visible et d [cm] l'épaisseur du film.

Le tableau (III.1) donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature, pour des TCO obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO : F	5	0.03	7
Cd ₂ SnO ₄	7.2	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO ₂ : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau (III.1) : Facteurs de qualité Q pour quelques TCO [48].

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des TCO.

III.5. Les propriétés des TCO

III.5.1. Les propriétés optiques

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est caractéristique des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO₂:F, est représenté à la figure (III.3) par une courbe noire. Ces courbes sont tirées des travaux d'Elangovan et al. [49]. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission et de réflexion se trouvant dans les travaux d'Elangovan. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) où des défauts présents dans le matériau déposé comme des niveaux d'impuretés dans le gap, ne sont pas pris en compte ici. Ce phénomène réduirait énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible. Il y aurait néanmoins peu de changement pour le pic situé à λ_p , qui est dû à l'absorption des électrons libres.

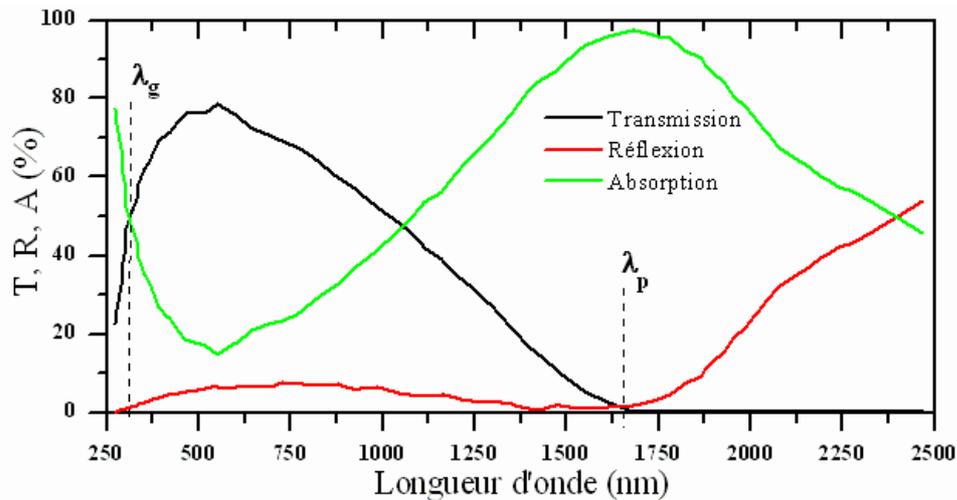


Figure (III.3) : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂:F de 1.14µm d'épaisseur [49].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec, pour chaque zone, un phénomène différent. A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. A haute longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. λ_p , qui est appelée longueur d'onde de plasma, nous donne la fréquence de plasma :

$$\omega_p = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda_p} \quad (\text{III.2})$$

Où c est la célérité de la lumière.

III.5.2. Les propriétés électriques

- Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n_v en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (Formule (III.3)). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III.3})$$

Une propriété électrique de surface, importante dans le domaine des TCO, est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité ρ à l'épaisseur de la couche d suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{III.4})$$

Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium, déposés en couche mince, présentent une structure sub-stœchiométrique. Des vacances d'oxygène notées V_O apparaissent pendant la croissance de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{\text{SnO}_2} \approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ et $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. De plus, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [50] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour l'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que du niveau de V_O .

- Dopage type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane. Cependant, énormément de travaux se tournent vers la recherche et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats. Notons ainsi le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé

étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que Al, Ga, In, etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels que Sb, Nb, Ta, ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni, etc.

La liste des éléments n'est pas exhaustive et il existe de nombreux travaux sur beaucoup de sortes de dopage. Des exemples d'étude sur le co-dopage se trouvent dans la littérature comme par exemple le co-dopage Al-Ti du ZnO.

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂. Pour ZnO, des recherches ont été menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore ou encore au lithium [46].

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

- Dopage type p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme nous l'avons vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. [51] confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO:N, ZnO:Al-N, SnO₂:Sb, etc. L'avènement de TCO de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut être celle des TCO à structure de la fossile comme CuAlO₂, une découverte de l'équipe d'Hosono [46].

III.5.3. Corrélations des propriétés optiques et électriques

Les paramètres optiques des TCO sont affectés par les propriétés électriques du matériau. En effet, la fréquence de plasma présentée ci-dessus n'a pas une valeur fixe mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie suivant la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot m^*}} \quad \text{(III.5)}$$

A cette fréquence, les valeurs du coefficient de transmission et de réflexion sont égales. Ainsi, la réflexion infrarouge peut être ajustée selon la demande de l'application.

Pour un TCO typique tel que l'oxyde d'étain, la fréquence de plasma a été calculée avec une concentration de porteurs moyenne de $n_v = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. La masse effective de l'électron m^* vaut $0.3m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos. La permittivité relative de SnO_2 vaut $\epsilon_r = 9.6$ d'après Batzill [52]. Le calcul donne une longueur d'onde de plasma de $\lambda_p = 5.67 \text{ }\mu\text{m}$, pour SnO_2 .

De même, l'indice de réfraction est lié aux propriétés électriques et plus précisément à la concentration des porteurs. En combinant la relation de la fréquence de plasma et celle de l'indice de réfraction, nous obtenons la relation reliant les deux paramètres optiques et électriques soit $n^2 \propto (n_v/\omega^2)$. En général, l'indice de réfraction des TCO est compris entre 1.7 et 2.2 pour les longueurs d'onde du visible. Par exemple, $n = 2.1$ (à 500 nm) pour du SnO_2 non dopé déposé à 450°C [53].

Pour des TCO dopés, un changement apparaît dans la valeur de λ_g . En effet, pour de fortes concentrations de dopage, les spectres de transmission sont décalés vers les énergies les plus hautes du spectre électromagnétique, soit vers des longueurs d'onde plus basses. Ce décalage se traduit par une augmentation de la valeur du gap. Cette différence est exprimée sur la figure (III.4) par la valeur de ΔE_g et s'exprime suivant la relation :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} (3n/\pi)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III.6})$$

Ce décalage vers les hautes longueurs d'onde est connu sous le nom d'effet Moss-Burstein.

III.6. Présentation des oxydes transparents conducteurs

Dans le tableau (III.2), nous présentons les propriétés fondamentales des trois oxydes les plus utilisés, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde d'indium (In_2O_3).

Paramètre	Unité	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂
Minérale	-	Zincite		Cassitérite
E _g	eV	3,4 (direct)	3,6 (direct)	3,6 (direct)
Réseau	-	Hexagonal	Cubique	Tétragonal
Structure	-	Wurtzite	Bixbyite	Rutile
Espace de groupe	-	P6 ₃ mc	Ia3	P42/nmm
a, c	nm	0,325 ; 0,5207	1,012	0,474 ; 0,319
Densité	g cm ⁻³	5,67	7,12	6,99
Mohs Hardness	[50]	4	≈5	6,5
T _{vp} (à 10 ⁻³ Pa)	°C	208	670	882
ΔH _f	eV	3,6	4,8	6,0
Dopants extrinsèque commun type-N	-	B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Y, Sc, Ti, Zr, Hf, F, Cl	Sn, Ti, Zr, F, Cl, Sb, Ge, Zn, Pb, Si	Sb, F, Cl

Tableau (III.2): Propriétés fondamentales des trois oxydes, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde d'étain (SnO₂) et l'oxyde d'indium (In₂O₃) [54].

III.6.1. Oxyde de Zinc (ZnO)

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches, en optoélectronique, suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

III.6.2. Dioxyde d'étain (SnO₂)

Le dioxyde d'étain (SnO₂) est sans doute le plus utilisé des oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Il présente, en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables.

L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C [55].

III.6.3. Oxyde d'indium (In_2O_3)

En raison de ses propriétés optiques, chimiques, et électroniques distinctives, l'oxyde d'indium attire de plus en plus l'attention dans les applications s'étendant des dispositifs optoélectroniques aux sondes chimiques. Ces sondes chimiques peuvent détecter plusieurs gaz toxiques et non toxiques tels que : O_3 , Co , H_2 , NH_3 , NO_2 et Cl_2 [46].

III.6.4. Autres oxydes transparents conducteurs

III.6.4.1. In_2O_3 dopé Sn (ITO)

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré à bande interdite directe (gap direct) variant entre 3.5 et 4.3 eV selon les auteurs, offrant ainsi une bonne transmission dans le domaine spectral du visible. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction (niveau E_c), son comportement est alors quasi métallique [56]. Deux causes sont à l'origine de cette dégénérescence : les lacunes d'oxygène et l'étain en substitution. La concentration des porteurs de charges d'un TCO performant est comprise entre 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} . La figure (III.4) montre la structure parabolique des bandes d'énergie de l'oxyde d'indium non dopé et dopé à l'étain.

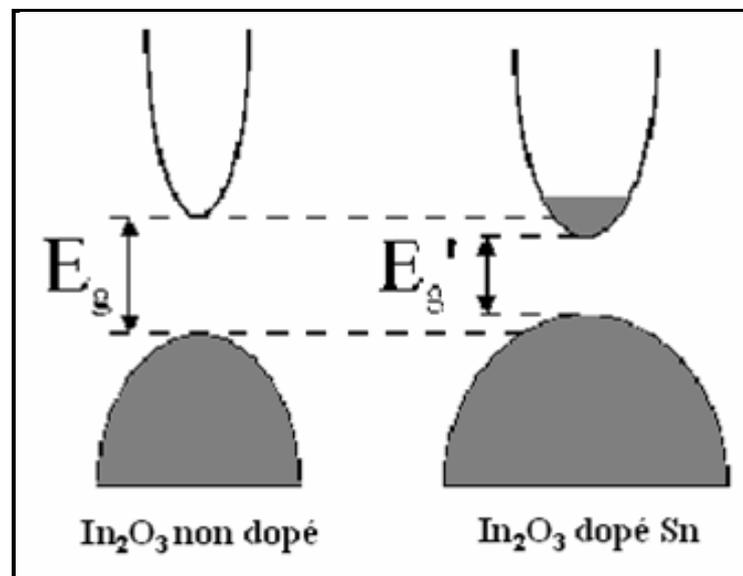


Figure (III.4) : Structure de bandes paraboliques de In_2O_3 non dopé et effet du dopage par l'étain (d'après Gupta et al. [56]).

Après dopage, la densité des porteurs de charge augmente avec l'apparition de nouveaux niveaux dans la bande interdite, élevant le niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de conduction et diminuant le gap E_g (Fig. (III.4)). L'ITO présente, généralement, une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-4} \Omega.cm$. Cette faible résistivité électrique est due à une importante concentration de porteurs. La conductivité électrique σ ($\sigma = N.e.\mu$) dépend de la concentration N des porteurs libres et de leur mobilité μ , e étant la charge de l'électron.

Dans les TCO, N dépend d'une part de l'état d'oxydation du métal (stœchiométrie de l'oxyde) et d'autre part de la nature et de la quantité des atomes dopants introduits dans le film. Les oxydes de $E_g > 3eV$, parfaitement stœchiométriques et non dopés, se comportent comme des isolants ou alors des conducteurs ioniques.

III.6.4.2. SnO₂ dopé Sb (ATO)

SnO₂ dopé Sb a une plus grande taille de grain ($\approx 600^\circ A$) sans changement dans les paramètres de maille. Il est clair que Sb est incorporé substitutionnellement. Le dopage également affecte l'orientation préférentielle des cristallites.

Typiquement, les films d'ATO ont une concentration de porteurs $N \geq 10^{20} cm^{-3}$, une mobilité $\mu \approx 15-30 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et une résistivité $\rho \approx 10^{-3} \Omega.cm$ ($R_{sh} \approx 20-100 \Omega$) avec $T \approx 80\%-90\%$. On note que Randhawa et al. [57] ont rapporté de meilleurs résultats pour ces films ($\rho \approx 5 \times 10^{-4} \Omega.cm$, $T \approx 95\%$). D'autre part, Shanthi et al. [58] ont observé un comportement de recuit semblable à celui des films SnO₂ purs, sauf que les changements des paramètres électriques interviennent au-dessus d'une échelle beaucoup plus petite.

III.6.4.3. SnO₂ dopé F (FTO)

Les films de SnO₂ dopé fluor sont polycristallins (taille de grain $\approx 400^\circ A$) et cristallisés suivant la structure rutile sans aucun changement dans le paramètre de maille. La diffraction des rayons X pour des films de SnO₂:F déposés par spray pyrolyses, à différentes températures, montre une orientation préférentielle (200) parallèles au substrat.

Ces films ont généralement une plus haute mobilité (environ $25-50 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) que SnO₂ ou ATO. Manificier et al. [59] ont rapporté une légère diminution de μ quand SnO₂ est dopé au fluor. N est typiquement environ $5 \times 10^{20}-10^{21} cm^{-3}$ avec $\rho \approx 4.6 \times 10^{-4} \Omega.cm$ et $T \approx 80\% - 90\%$. Il n'y a aucun changement de μ pour un traitement thermique dans de l'argon ou de l'air à $400^\circ C$, mais pour un traitement thermique à vide à $400^\circ C$ une grande diminution de μ a été rapportée. En général, le recuit à l'air a produit seulement des changements marginaux de N , de μ et de ρ .

III.7. Applications des Oxydes transparent conducteurs

Les propriétés essentielles des TCO permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

III.7.1. Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la figure (III.5) pour la détection du monoxyde de carbone CO . Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

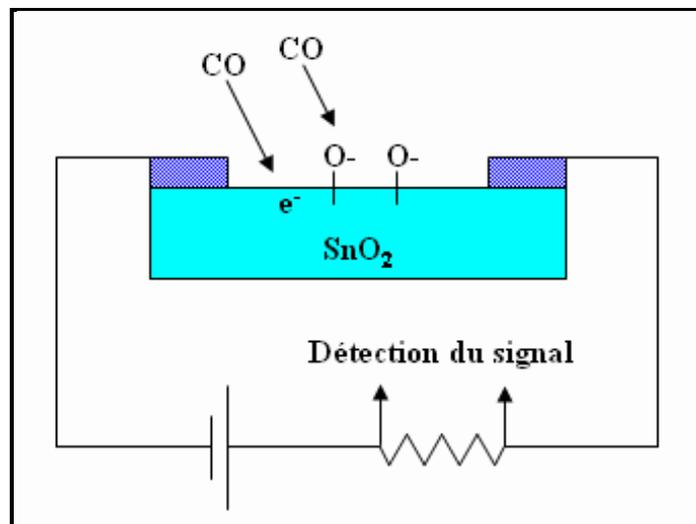


Figure (III.5) : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2 [43].

Les TCO ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO . Leur sensibilité est accrue grâce au dopage au lanthane. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Le dopage joue également un rôle important, Shishiyanu et al. [60] montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparé

aux dopages Al, Cu ou Pd. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité comme, par exemple, le dopage à l'indium de couche de SnO₂ pour détecter du CO. En associant des TCO à multi éléments tels que Zn₂In₂O₅-MgIn₂O₄, l'équipe de T. Minami [61] a obtenu un capteur à Cl₂ d'une très grande sensibilité (7 ppm).

Les capteurs à gaz sont plus sensibles si l'on augmente leur surface active. Plusieurs solutions existent comme, par exemple, l'augmentation de la porosité du SnO₂, ou l'utilisation de nanostructures telles que des nanofils de ZnO.

III.7.2. Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique (afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active) et une bonne conductivité électrique (pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées). Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_v : la transmission est inversement proportionnelle à n_v et la conductivité est proportionnelle à n_v . Une concentration élevée, par exemple, augmente la conductivité électrique mais diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_v dépend du rendement quantique de la couche active.

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de conserver ses propriétés optico-électriques pendant au moins quinze ans.

Les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un TCO à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Dans la référence, Fortunado et al. [62] dressent un panorama des différentes utilisations des TCO pour les cellules solaires transparentes.

Principalement deux types de structures sont déposés :

- L'homojonction : deux couches distinctes en contact.
- L'hétérojonction : un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

III.7.3. Couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi [63] présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. A basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température du film dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage, comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde, permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante. Des couches de revêtement à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans l'industrie de l'automobile comme revêtement chauffant, par l'effet Joule, des rétroviseurs extérieurs.

Les oxydes métalliques sont utilisés dans le domaine des fenêtres électro-chromiques. Ces films peuvent être de plusieurs types. Une fenêtre électro-chromique est constituée de la superposition de plusieurs couches comprises entre deux plaques de verre. Deux couches de TCO y assurent les contacts électriques. Au centre, une solution d'électrolyte permet le passage des ions d'une électrode électro-chromique à l'autre. Avec le passage d'un courant, la première couche électro-chromique libère un ion qui se dirige vers l'autre couche par l'intermédiaire de l'électrolyte. Cet ion réagit avec la seconde couche électro-chromique et le produit devient alors absorbant dans le domaine du visible. L'équipe de Granqvist [64] a

étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO₃. Un exemple de cellule est donné à la figure (III.6).

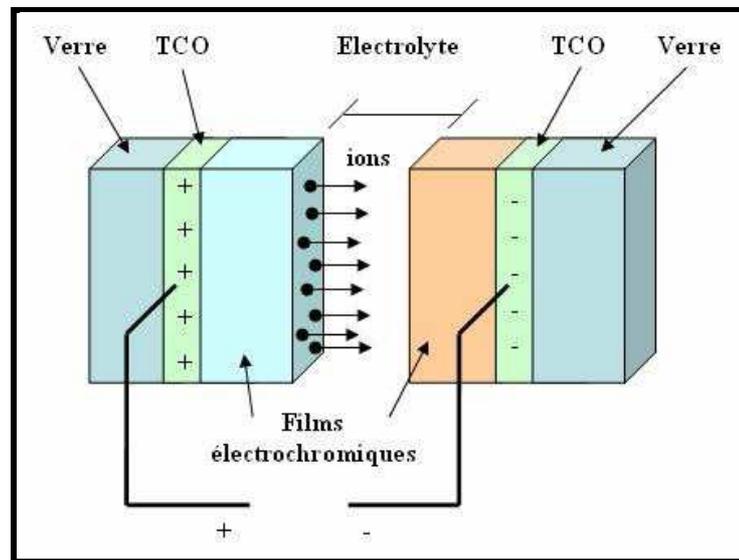


Figure (III.6) : Exemple d'une fenêtre électro-chromique avec les différentes couches qui la composent [65].

III.7.4. Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction $n\text{-ZnO}/p\text{-GaN}$. Grâce à l'émergence de TCO de type p , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente.

Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction $p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/n\text{-ZnO}$ pour construire une LED. L'oxyde de zinc peut être un semi-conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian [66] montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible. De nombreuses recherches sont menées sur $p\text{-ZnO}$ pour des applications en tant que LED.

Pour chacune de ces applications, un TCO particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application (Fig. (III.7)).

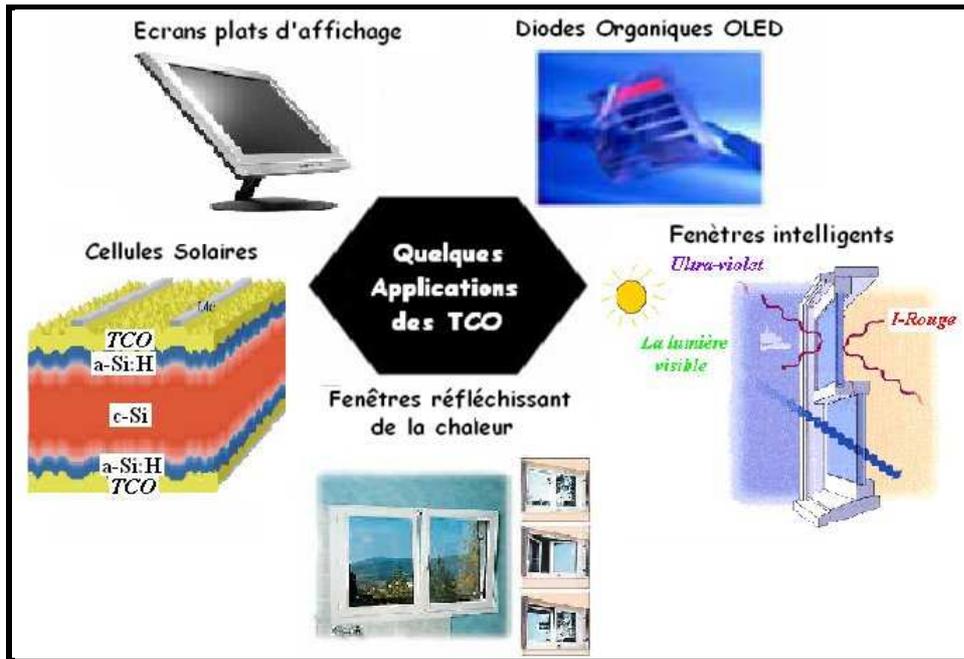


Figure (III.7) : Quelques Applications des TCO [67].

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude bibliographique générale sur les oxydes transparents et conducteurs TCO.

Nous avons donné une explication sur les propriétés optiques et électriques des TCO. Puis, nous avons fait une présentation sur les oxydes les plus utilisés dans les différents domaines d'applications, tels que : les capteurs à gaz, les cellules solaires, les couches protectrices ou intelligentes et les systèmes optoélectroniques, etc.

D'après cette étude bibliographique, nous avons souligné le rôle important des oxydes transparents et conducteurs TCO dans tous les domaines d'applications.

Dans le chapitre suivant, nous exposerons l'effet des couches TCO sur les performances des cellules solaires à base de CIGS, qui est l'objet de notre travail.

THESE DE MAGISTER

Chapitre IV

Résultats de Simulation et Discussions

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Chapitre IV

Résultats de Simulation et Discussions

IV.1. But de la simulation

Pour avoir un bon rendement d'une cellule solaire, une optimisation des paramètres est nécessaire. Habituellement, les paramètres à optimiser sont l'épaisseur de la cellule, les niveaux et les profils de dopage, la configuration des contacts et le confinement optique. Les valeurs des paramètres optimaux dépendent, bien sur, de la structure de la cellule solaire, de la qualité du matériau du substrat (duré de vie, mobilité), de la qualité des contacts ohmiques, de la vitesse de recombinaison en surface, etc. L'optimisation de la cellule solaire comprend donc l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum.

La simulation numérique est couramment utilisée pour l'optimisation des cellules solaires. En effet, elle présente les avantages suivants :

- Elle permet d'éviter la fabrication de plusieurs prototypes de cellules avec des paramètres différents,
- Elle est indépendante de la technologie utilisée (on peut donc faire varier largement les paramètres),
- On peut séparer l'influence de chaque zone de la cellule dans le cas de paramètres interdépendants (par exemple : mobilité, longueur de diffusion et durée de vie).

La simulation a été largement utilisée dans le cadre de ce travail afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum. La difficulté majeure réside dans le grand nombre de paramètres influencent sur le rendement de ce type de structure. En effet, notre cellule solaire est décrite par les paramètres suivants :

- ✓ Les dimensions géométriques des contacts et des régions diffusées,
- ✓ L'épaisseur du substrat,
- ✓ Les niveaux de dopage,
- ✓ Les paramètres qui interviennent dans les modèles de recombinaison (vitesse de recombinaison, durée de vie des porteurs minoritaires),
- ✓ Les paramètres optiques pour chaque couche de la cellule (les coefficients d'absorption pour chaque longueur d'onde, énergie de gap, etc.).

Les logiciels les plus utilisés pour la simulation numérique sont PC1D, SCAPS, Pour la simulation des cellules solaires étudiées, nous avons utilisé le logiciel à une dimension AMPS, il a été développé à l'université de la Pennsylvanie en Australie par S. Fonash et autres. Son développement a été soutenu par l'institut de recherche d'énergie électrique [68].

Dans un premier paragraphe, on donne un aperçu sur le fonctionnement de l'AMPS, ensuite nous présenterons la structure et les paramètres utilisés pour la simulation et nous terminerons par les résultats obtenus et discussions.

IV.2. Aperçu sur l'AMPS-1D

L'AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-One Dimensional) est un logiciel de simulation pour l'analyse et la conception des phénomènes de transport en microélectronique et dans les structures photoniques. Il diffère des autres logiciels d'analyse du transport tel que SPICE et SCAPS dans un nombre de voies. Parmi elles, sa capacité de manière tout type de défaut, l'énergie de gap et la distribution spéciales, son incorporation de la recombinaison SRH et bande à bande, son incorporation des statistiques de Boltzmann et de Fermi-Dirac, sa capacité de manière les propriétés variables des matériaux, son traitement très général des contacts et sa capacité de manier le transport dans les dispositifs sous polarisation, sous éclairage ou les deux à la fois.

Ce logiciel est un programme informatique unidimensionnel (AMPS-1D) pour simuler la physique du transport dans les dispositifs à l'état solide d'une manière générale. Il résout numériquement les trois équations gouvernantes le dispositif (l'équation de Poisson, l'équation de continuité pour les trous libres et les électrons libres) sans faire à priori des suppositions à propos des mécanismes de transport dans ce dispositif. Il est élaboré pour analyser, concevoir et optimiser des structures projetées pour les applications de l'AMPS avec les autres programmes connus montre que l'AMPS est le seul programme disponible qui incorpore toutes la physique suivante [69] :

- Un traitement du contact qui permet à l'émission thermoionique et la recombinaison d'avoir lieu aux contacts du dispositif,
- Un modèle très généralisé d'état de la bande interdite d'intervalle qui s'adapte à n'importe quelle densité de distribution des états dans la couche ou à l'interface,
- Les deux recombinaisons : bande à bande et Shockley-Read-Hall (SRH), la statistique complète de Fermi-Dirac et pas seulement celle de Boltzmann,
- Un modèle de la charge piégée qui explique la charge dans n'importe quelle distribution d'état du gap,
- La mobilité des porteurs qui peut varier avec la position,

- Les affinités des électrons et des trous qui peuvent varier avec la position,
- La capacité de calculer les caractéristiques du dispositif sous tension directe et inverse aussi bien qu'avec ou sans illumination,
- La capacité d'analyser des structures du dispositif fabriqué en utilisant des matériaux à un cristal seul, poly-cristallin, ou amorphes ou tous les trois à la fois.

Les figures (IV.1) et (IV.2) représentent une liste des paramètres d'entrée que l'AMPS a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et des conditions aux limites.

En général, cette liste s'appliquera à toutes les versions du programme en cours, à quelques exceptions mineures.

Les paramètres peuvent se trouver dans l'une des trois catégories suivantes :

1. paramètres qui s'appliquent au dispositif entier,
2. paramètres qui s'appliquent à une région particulière du dispositif,
3. paramètres qui définissent le spectre d'illumination.

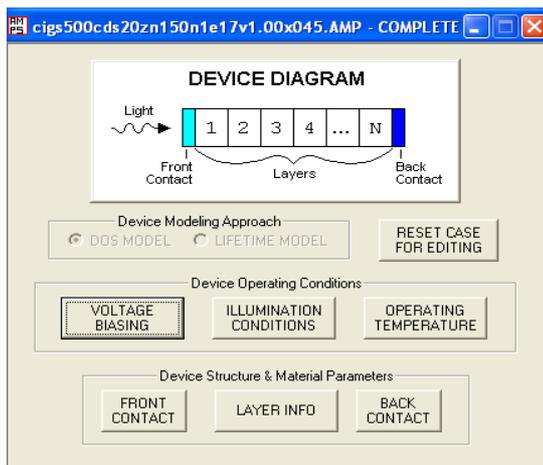


Figure (IV.1) : Différentes fenêtres pour introduire les paramètres.

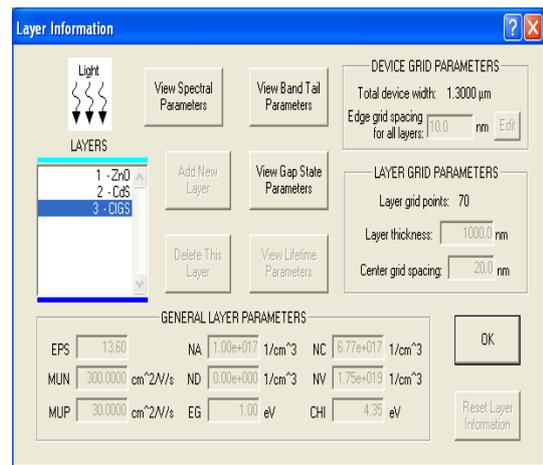


Figure (IV.2) : Différents paramètres pour la couche de la structure simulée.

IV.3. Structure de la cellule solaire et paramètres des matériaux

Dans ce travail, le logiciel d'analyse numérique unidimensionnel, analyse microélectronique et photonique des structures (AMPS-1D) a été utilisé pour modéliser et analyser les deux cellules montrées dans la figure (IV.3) suivante :

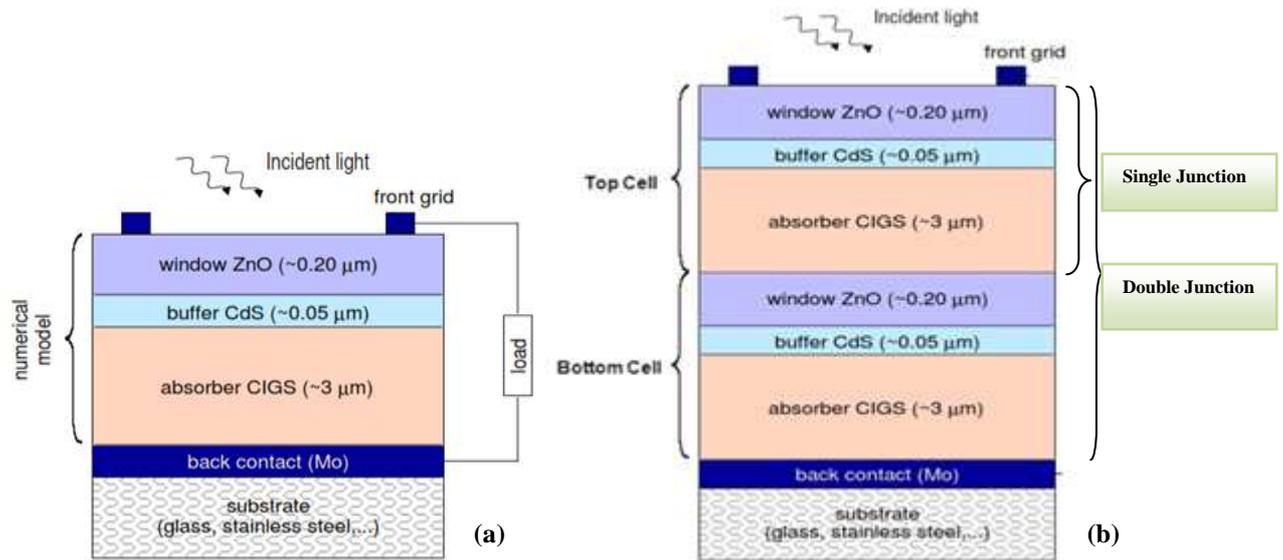


Figure (IV.3) : Structure de la cellule solaire à base de CIGS

(a) Standard et (b) Tandem.

Les valeurs de différents paramètres de la cellule solaire utilisées dans AMPS pour la simulation sont données dans les tableaux suivants [68] :

- **Propriétés de dispositif**

	surface avant	surface arrière
PHIBO/L (eV)	0	0.90
Vitesse de recombinaison des électrons (cm/s)	1×10^7	1×10^7
Vitesse de recombinaison des trous (cm/s)	1×10^7	1×10^7
Coefficient de réflexion	0.05	0.8

- **Propriétés de différentes couches**

propriétés du matériau.	ZnO	CdS	CIGS
X couche (nm)	50	50	3000
Constante diélectrique	9	10	13.6
mobilité des électrons (cm ² /Vs)	100	100	100
mobilité des trous (cm ² /Vs)	25	25	25
densité d'état effective des électrons (cm ⁻³)	2.22×10^{18}	2.22×10^{18}	2.22×10^{18}
densité d'état effective des trous (cm ⁻³)	1.78×10^{19}	1.78×10^{19}	1.78×10^{19}
bande interdite (eV)	3.30	2.40	1.12
l'affinité d'électron (eV)	4.0	3.8	4.1

- **Etats de défaut**

niveaux Gaussiens	Zn0	CdS	CIGS
densité d'état de donneurs Gaussiens expose (cm^{-3})	$N_{\text{DG}}=10^{17}$	$N_{\text{AG}}=10^{18}$	$N_{\text{DG}}=10^{14}$
écart standard (eV)	0.1	0.1	0.1
section droite de capture pour les électrons (cm^2).	1.2×10^{-12}	10^{-17}	5.3×10^{-13}
section droite de capture pour les trous (cm^2).	10^{-17}	9.8×10^{-13}	10^{-18}

IV.4. Résultats et discussions

Dans ce travail, nous avons analysé l'effet de couches conductrices et transparentes TCO sur performances des cellules solaires à base de CIGS, pour déterminer les meilleurs paramètres de chaque cellule standard ou tandem.

Donc, à partir de la structure des cellules solaires de référence décrivent au-dessus. Nous avons fait varier l'affinité électronique, le dopage et la largeur de la couche ZnO. Puis on donne la courbe de rendement quantique et enfin on verra l'effet de la température.

IV.4.1. Cellule solaire standard (Métal/ZnO/CdS/CIGS/Mo/Verre)

IV.4.1.1. Caractéristique J-V

La figure (IV.4) montre la variation de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation obtenue sous illumination AM1.5G.

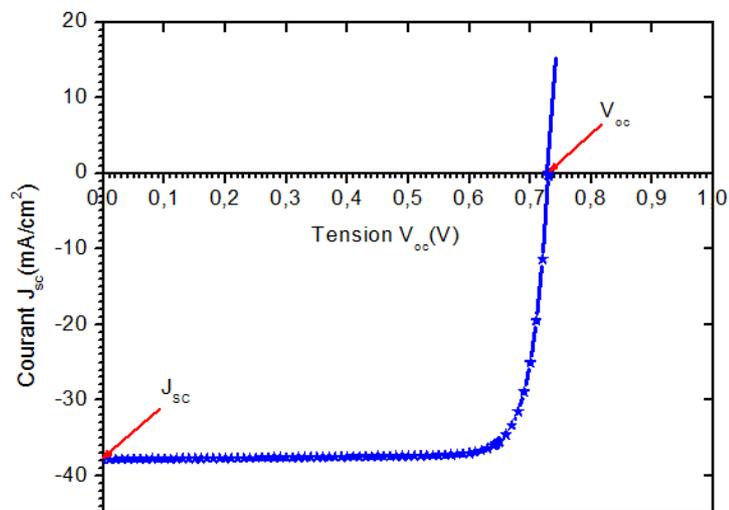


Figure (IV.4) : Caractéristique J-V de la cellule standard.

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	rendement (%)
Cellule standard	37,86	0,73	83,50	23,06

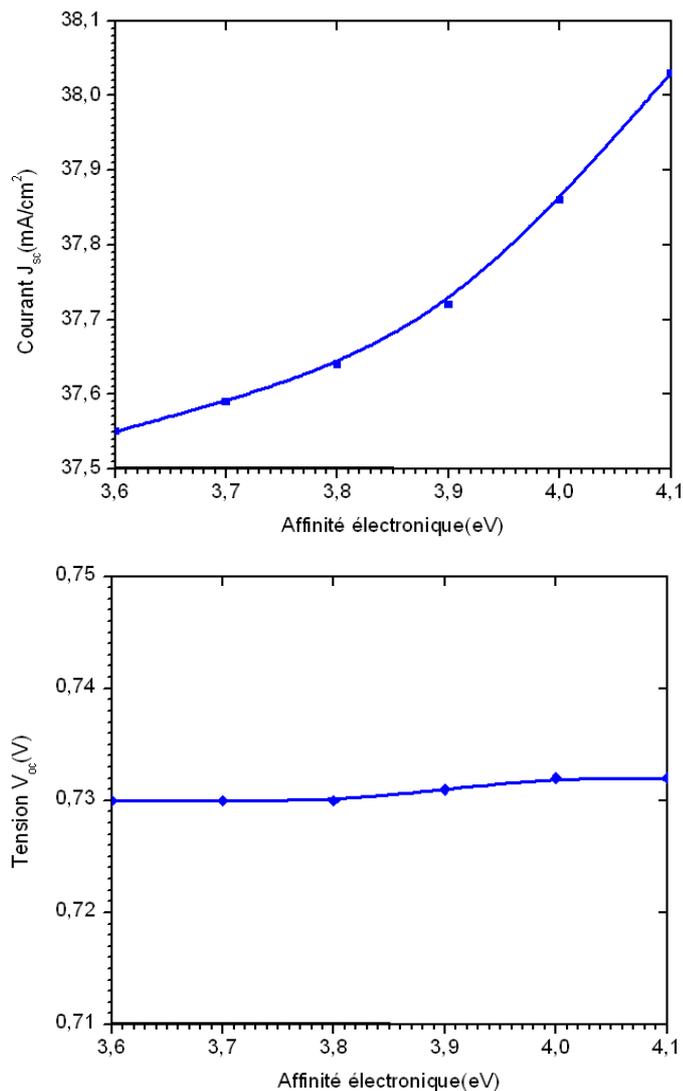
Tableau (IV.1) : Paramètres photovoltaïques déduits de la simulation de la cellule standard.

IV.4.1.2. Effet de l'affinité électronique (bande offset) χ_{ZnO}

Les différences entre les valeurs des gaps et les affinités électroniques engendrent une discontinuité au niveau du raccordement des bandes de conduction et de valence (en anglais : Spike). Donc, pour examiner l'influence de l'affinité électronique de la couche ZnO (χ_{ZnO}) dans la cellule solaire standard, on agit sur la variation de ΔE_{c1} .

$$\Delta E_{c1} = q (\chi_{\text{CdS}} - \chi_{\text{ZnO}}) \quad (\text{IV.1})$$

Où q est la charge de l'électron, χ_{ZnO} et χ_{CdS} sont les affinités électroniques des matériaux et ΔE_{c1} est la différence d'énergie dans la bande de conduction. La figure (IV.5) montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement dans la cellule standard avec le changement de l'affinité électronique de la couche ZnO (χ_{ZnO}). On remarque que J_{sc} et le rendement augmentent avec l'augmentation de χ_{ZnO} , mais V_{oc} et FF restent presque inchangés.



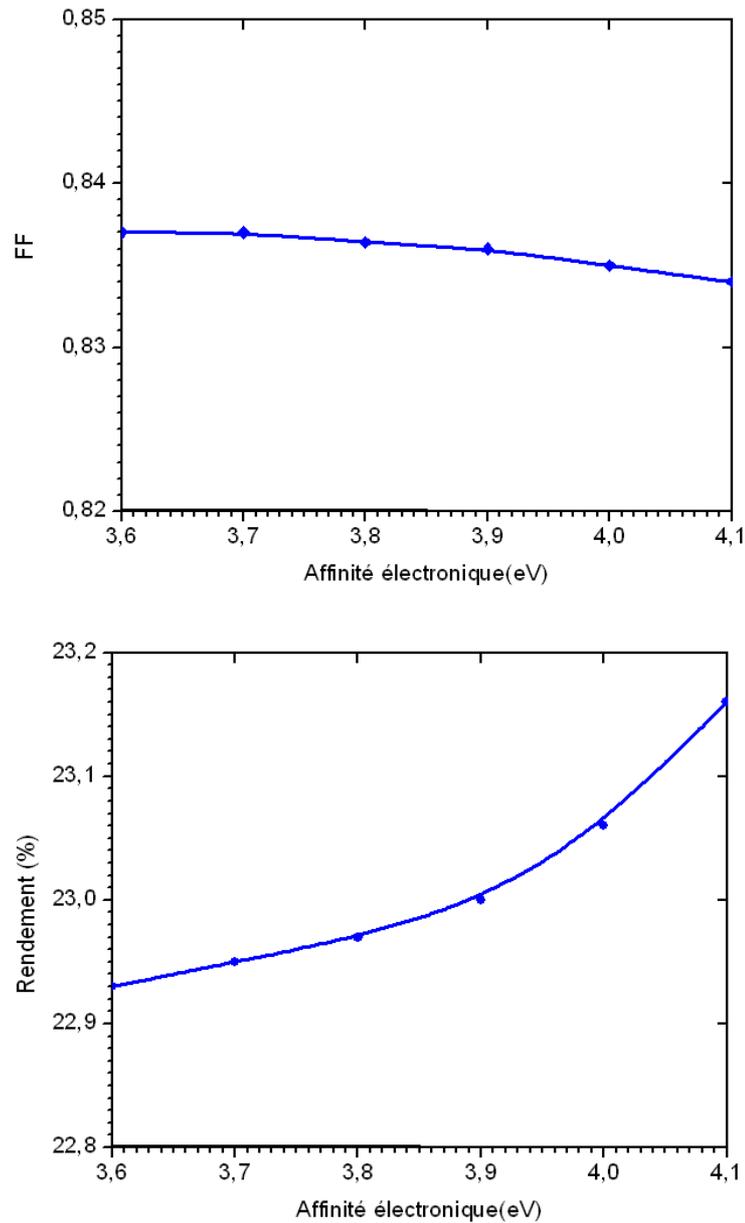
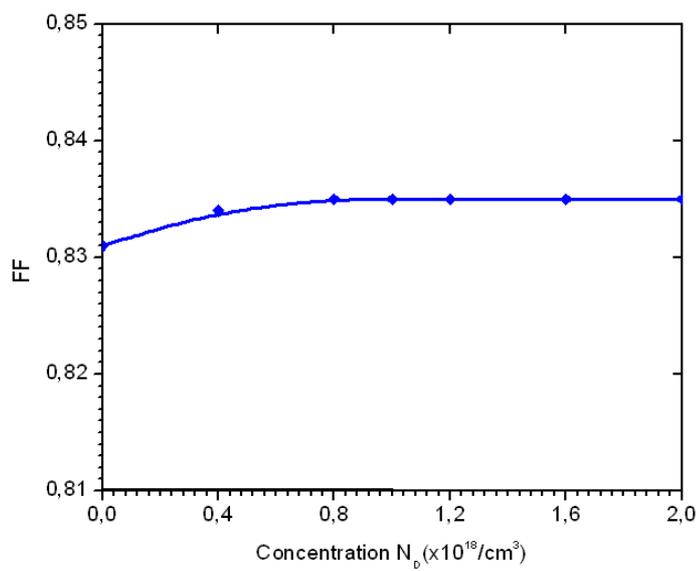
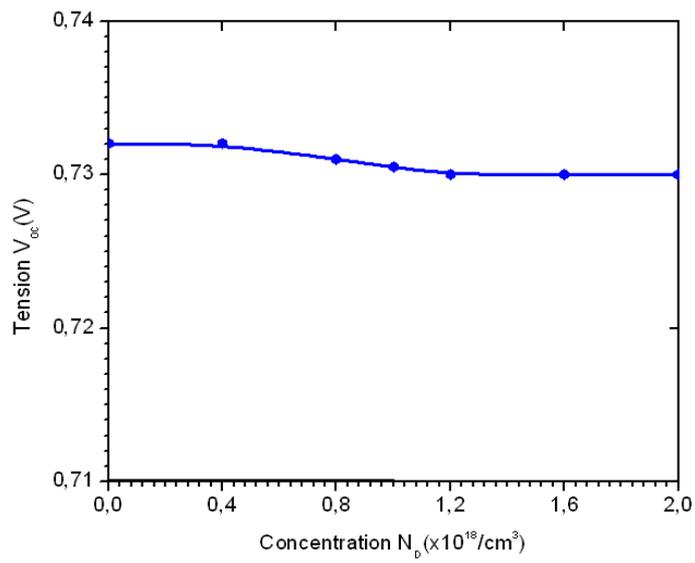
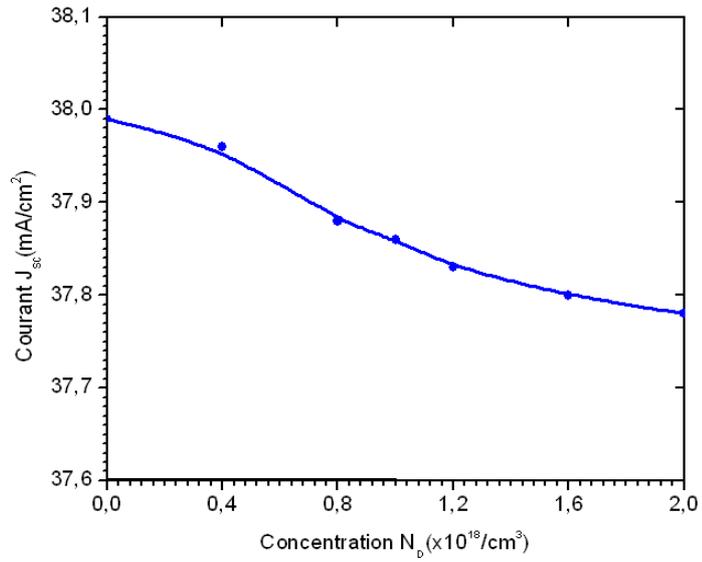


Figure (IV.5) : Effet de l'affinité électronique χ_{ZnO} sur les performances de la cellule solaire standard.

IV.4.1.3. Effet de la concentration N_D de la couche ZnO

La figure (IV.6) montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement dans la cellule standard avec le changement de la concentration N_D de la couche ZnO. On remarque que V_{oc} et FF presque ne changent pas, mais J_{sc} et rendement sont démunis avec l'augmentation de N_D (ZnO). Le meilleur rendement est fourni pour N_D (ZnO) = $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



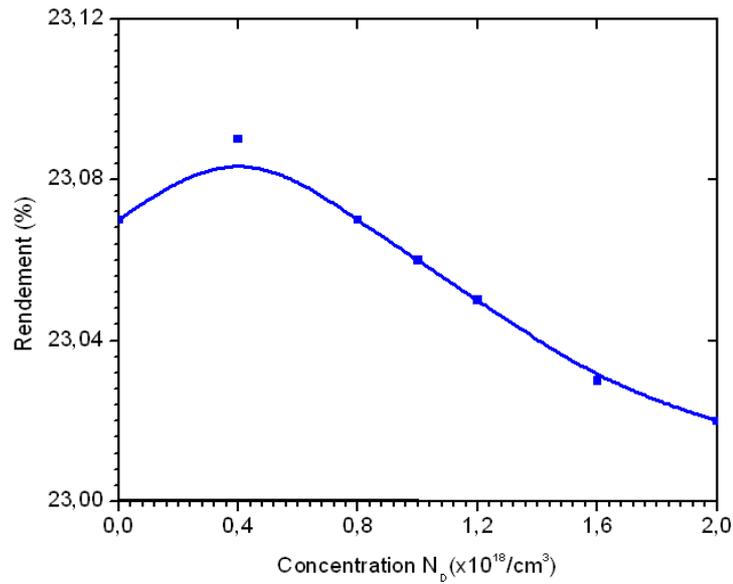
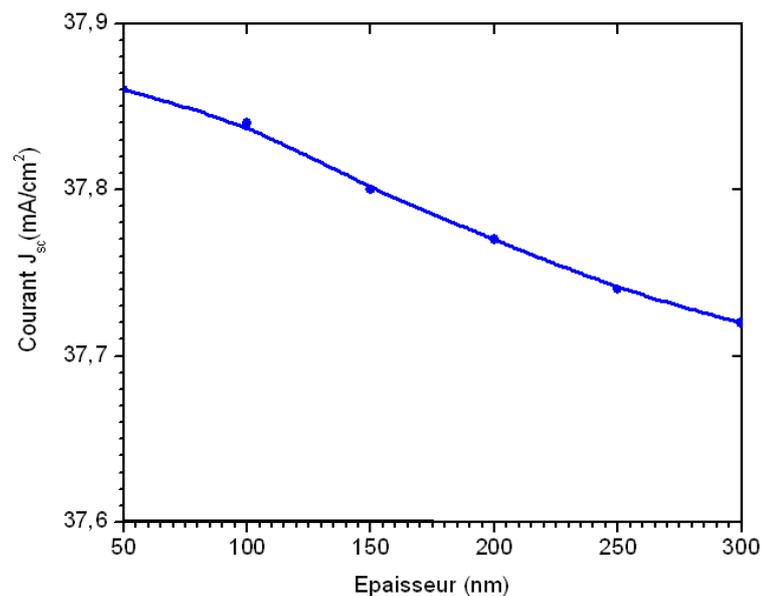


Figure (IV.6) : Effet de la concentration N_D de la couche ZnO sur les Performances de la cellule solaire standard.

IV.4.1.4. Effet de l'épaisseur de la couche ZnO

La figure (IV.7) représente l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur les paramètres J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement de la cellule standard.

On remarque que l'épaisseur de la couche ZnO affecte uniquement sur J_{sc} et le rendement, la variation de V_{oc} et FF n'est pas significative presque inchangés, les épaisseurs de ZnO variant entre 50nm et 150nm représentent les épaisseurs optimales.



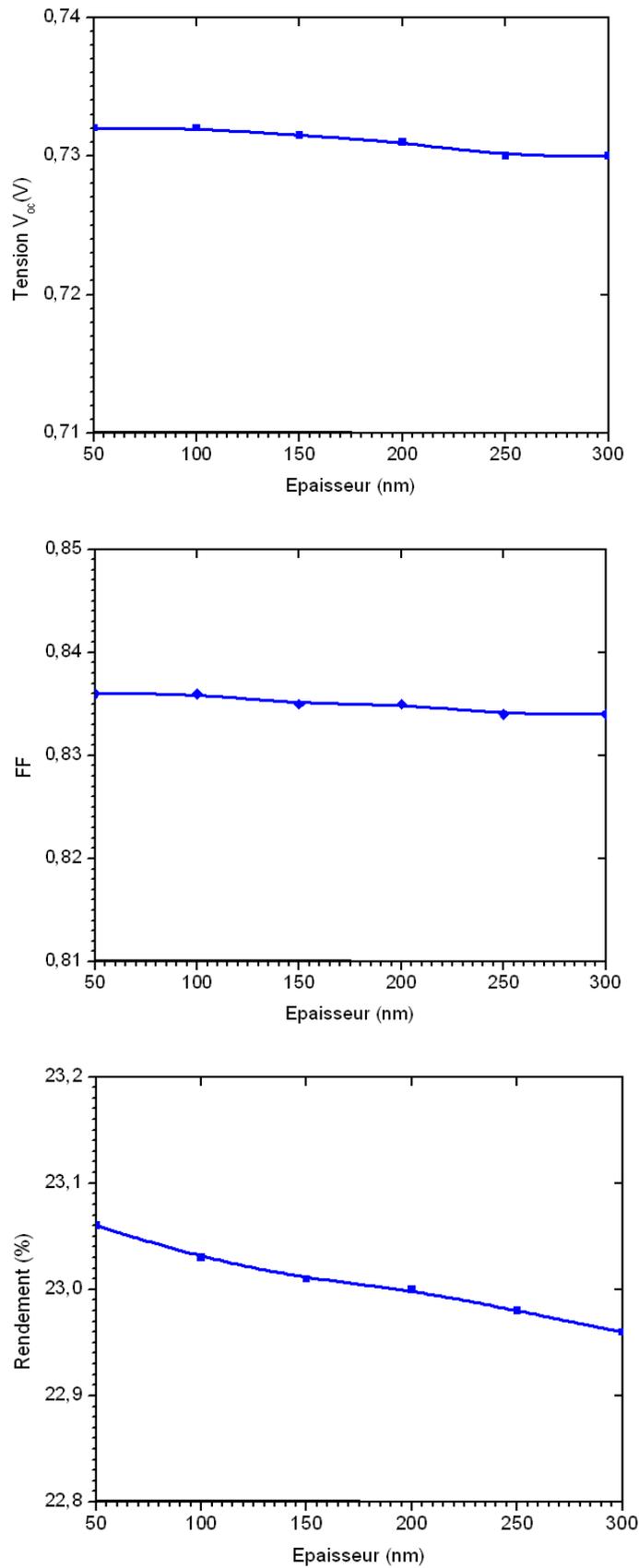


Figure (IV.7) : Effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur les Performances de la cellule solaire standard.

IV.4.2. Cellule solaire tandem (double jonction)

IV.4.2.1. Caractéristique J-V

La figure (IV.8) montre la variation de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation obtenue sous illumination AM1.5G.

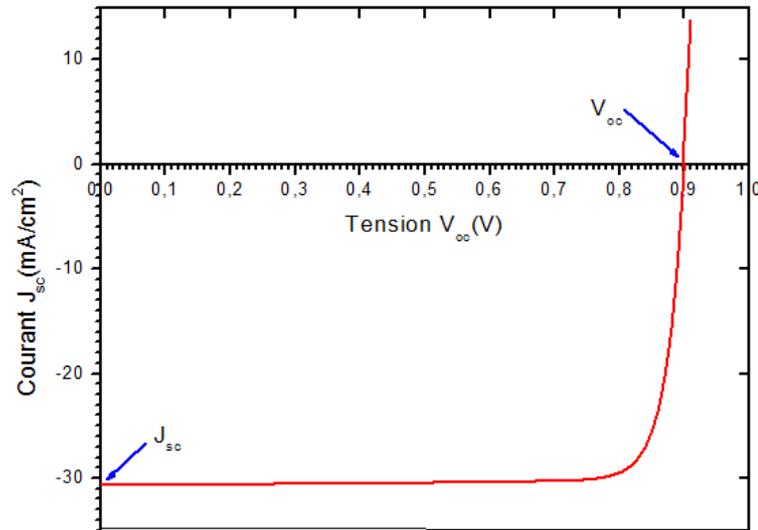


Figure (IV.8) : Caractéristique J-V de la cellule tandem.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	rendement (%)
Cellule tandem	30,64	0,90	85,60	23,62

Tableau (IV.2) : Paramètres photovoltaïques déduits de la simulation de la cellule tandem.

IV.4.2.2. Effet de l'affinité électronique (bande offset) χ_{ZnO}

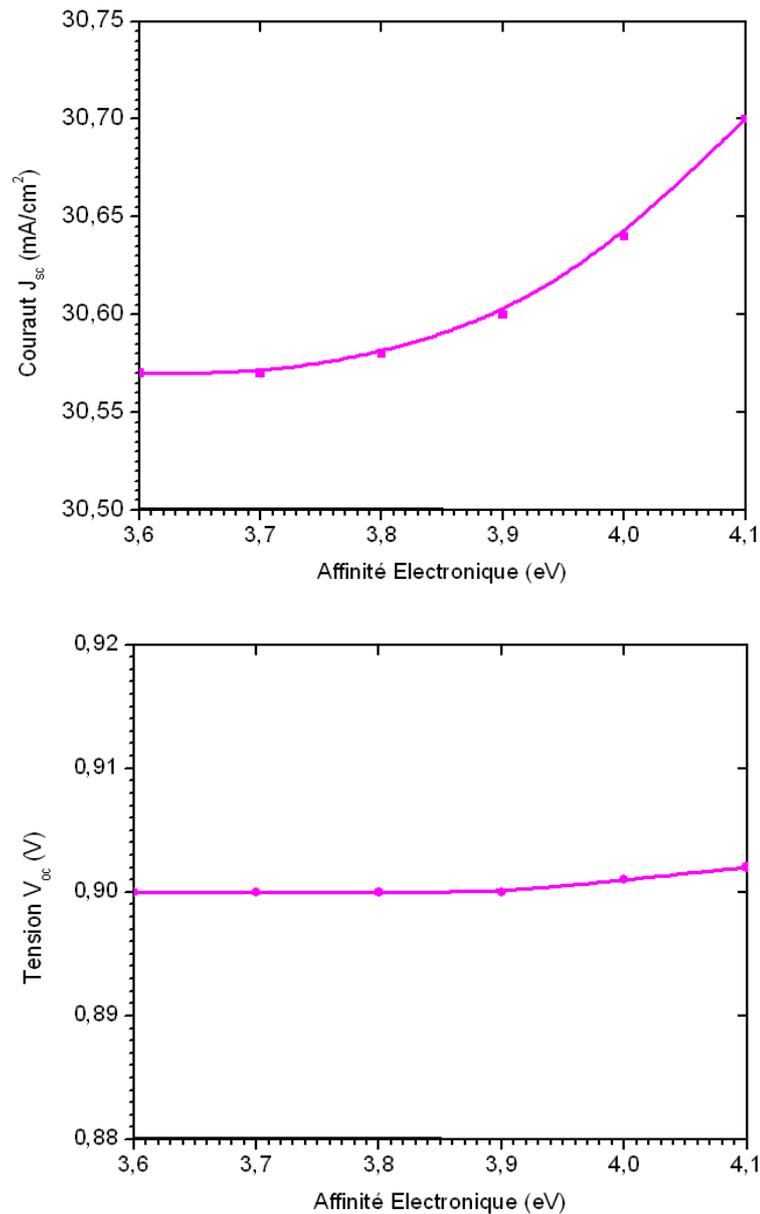
Dans la cellule solaire tandem, on fixe l'affinité électronique de la cellule supérieure (top cell) et on fait varier l'affinité électronique de la couche ZnO (χ_{ZnO}) de la cellule inférieure (bottom cell), on agit sur la variation de ΔE_{c1} et ΔE_{c2} .

$$\Delta E_{c1} = q (\chi_{ZnO} - \chi_{CIGS}) \quad (IV.2)$$

$$\Delta E_{c2} = q (\chi_{CdS} - \chi_{ZnO}) \quad (IV.3)$$

- Pour l'effet de ΔE_{c1} on fixe χ_{CIGS} et on fait varier χ_{ZnO} .
- Pour l'effet de ΔE_{c2} on fixe χ_{CdS} et on fait varier χ_{ZnO} .

La figure (IV.9) montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement dans la cellule tandem avec le changement de l'affinité électronique de la couche ZnO (χ_{ZnO}) de cellule inférieure. On remarque que J_{sc} et le rendement augmentent avec l'augmentation de χ_{ZnO} , mais la variation de V_{oc} et FF n'est pas significative.



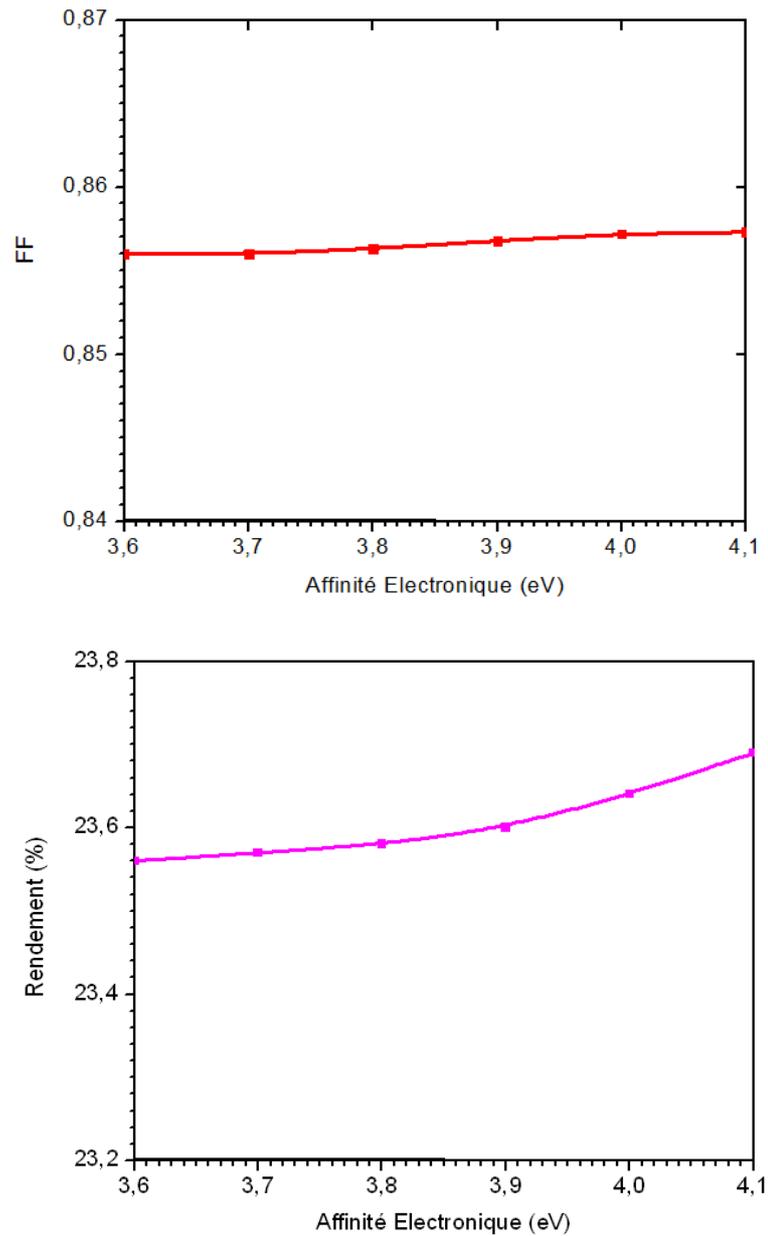
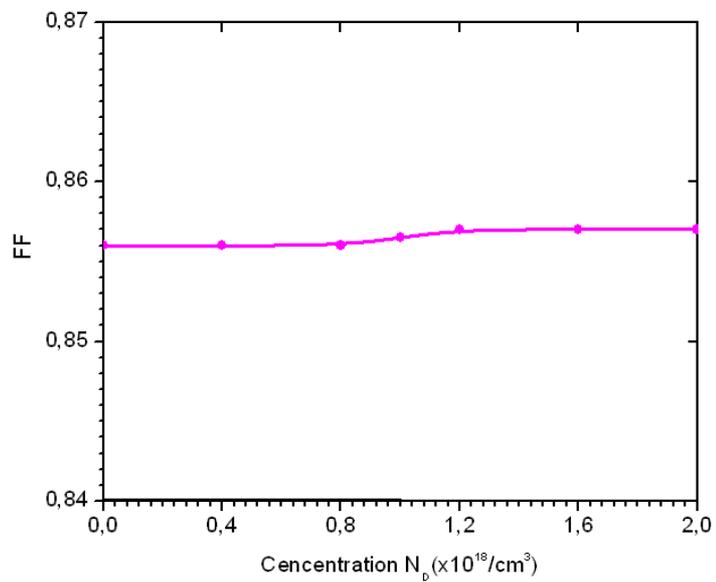
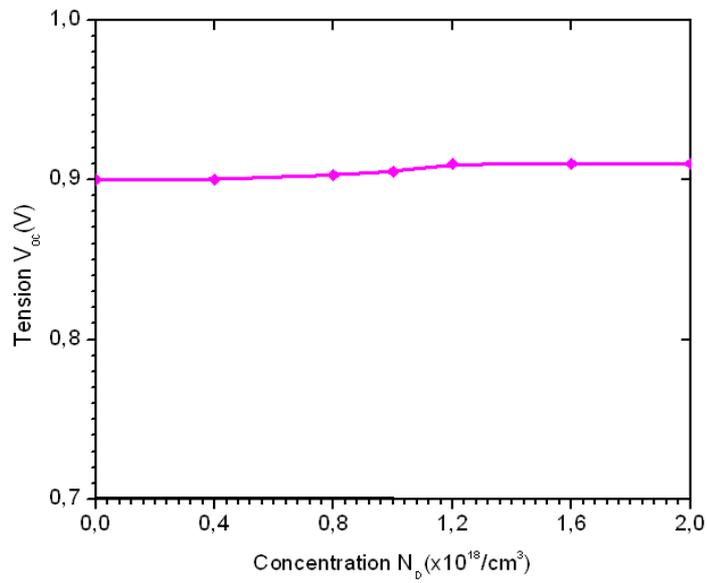
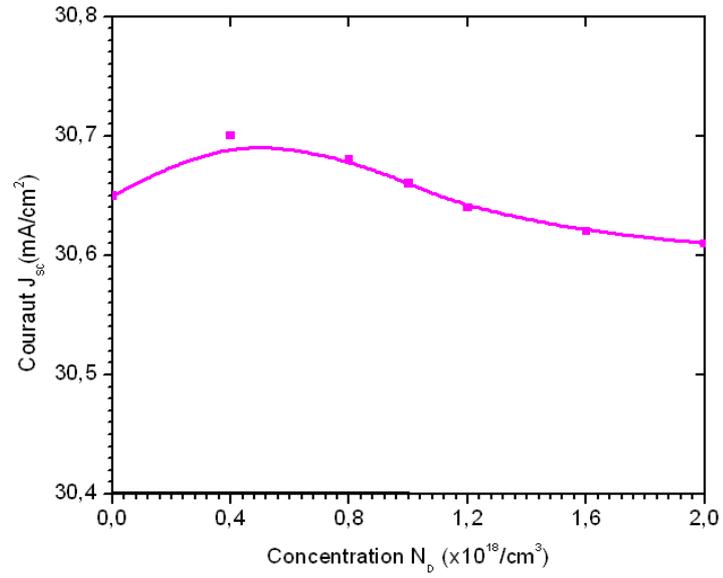


Figure (IV.9) : Effet de l'affinité électronique χ_{ZnO} de la cellule inférieure sur les performances de la cellule solaire tandem.

IV.4.2.3. Effet de la concentration N_D de la couche ZnO

La figure (IV.10) montre la variation de J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement dans la cellule tandem avec le changement de la concentration N_D de la couche ZnO de la cellule inférieure. V_{oc} et FF presque ne changent pas, mais J_{sc} et rendement sont démunis avec l'augmentation de N_D (ZnO). Le meilleur rendement est fourni pour N_D (ZnO) = $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



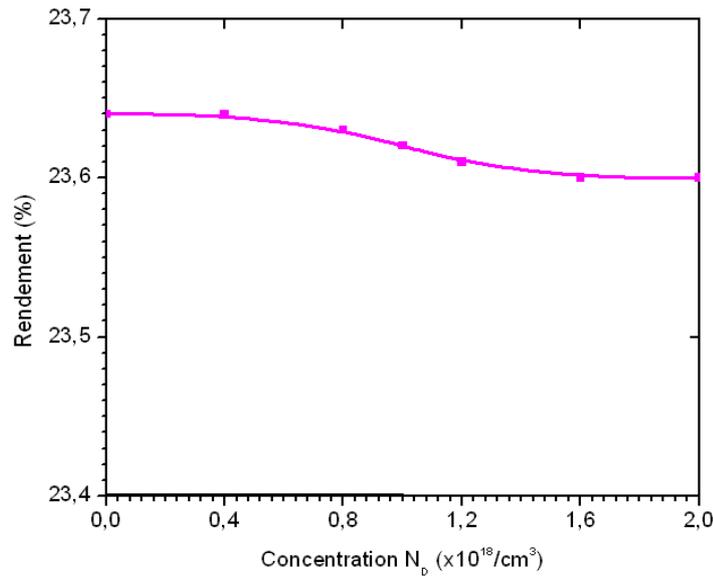
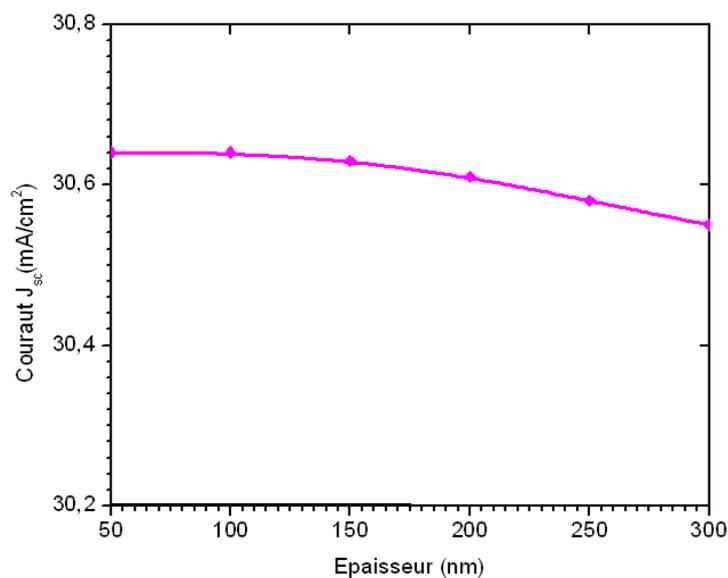


Figure (IV.10) : Effet de la concentration N_D de la couche ZnO de la cellule inférieure sur les Performances de la cellule solaire tandem.

IV.4.2.4. Effet de l'épaisseur de la couche ZnO

La figure (IV.11) représente l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO de la cellule inférieure sur les paramètres J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement de la cellule tandem.

On remarque que J_{sc} et le rendement diminuent lentement avec la variation de l'épaisseur de la couche ZnO de la cellule inférieure, mais la variation de V_{oc} et FF n'est pas significative presque inchangés.



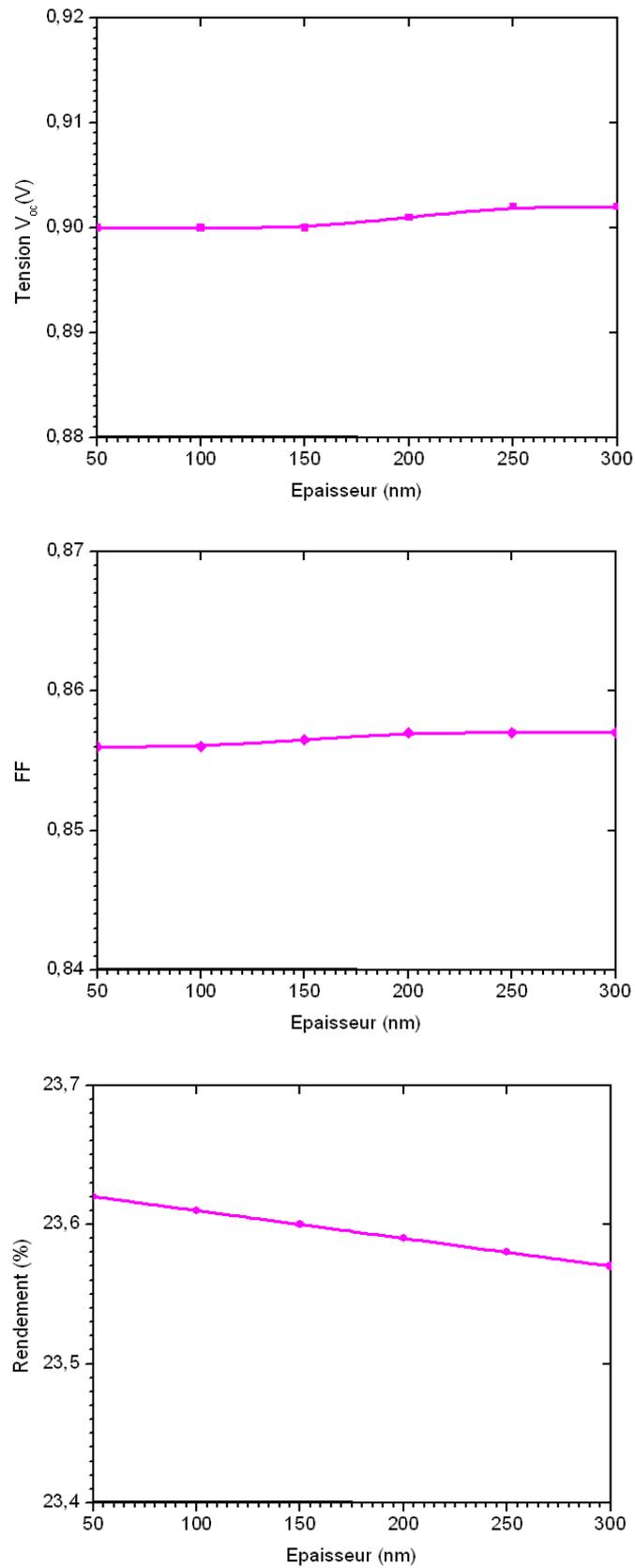


Figure (IV.11) : Effet de l'épaisseur de la couche ZnO de la cellule inférieure sur les Performances de la cellule solaire tandem.

IV.5. Réponse spectrale de la cellule solaire standard et tandem

La couche CIGS engendre un champ électrique interne et joue un rôle important dans le fonctionnement des cellules solaires. En effet, elle a quatre effets sur les performances des cellules solaires :

- Repousser les électrons vers la jonction n-p et améliorer le rendement de collecte des porteurs,
- Motiver le piégeage des porteurs minoritaires,
- Diminuer les recombinaisons en surfaces arrière des porteurs minoritaires,
- Augmenter l'absorption optique d'une partie du spectre solaire incident.

La figure (IV.12) représente le rendement quantique de la cellule solaire standard et tandem. On remarque que le QE de la cellule tandem est mieux que QE de la cellule standard. Donc la cellule tandem est rapporté une meilleure efficacité.

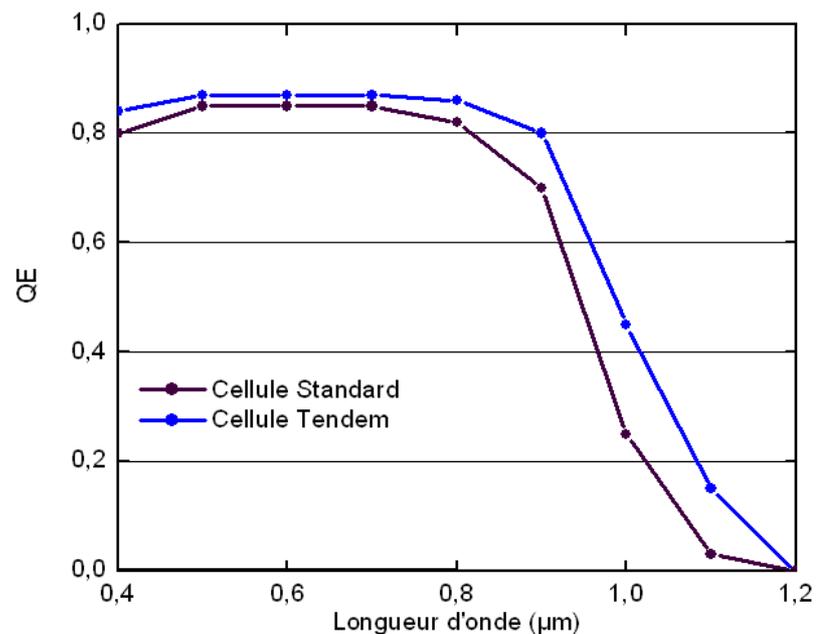


Figure (IV.12) : Rendement quantique de la cellule solaire standard et tandem.

IV.6. Effet de la température

La figure (IV.13) démontre comment le rendement des cellules a varié avec la température de fonctionnement. La cellule tandem a montré une meilleure stabilité avec gradient de température ($-0,05\%/^{\circ}\text{C}$). En revanche, la cellule standard a montré la stabilité inférieure avec un gradient de température de ($-0,30\%/^{\circ}\text{C}$).

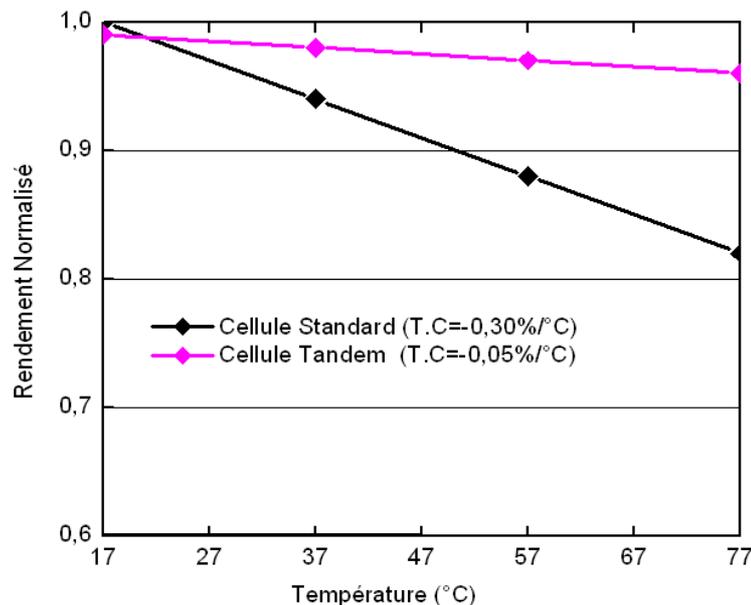


Figure (IV.13) : Gradient de température pour le rendement normalisé de la cellule solaire standard et tandem.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons modélisé la structure des cellules et utilisé le logiciel de simulation AMPS pour simuler et étudier l'effet des couches OTC sur les deux cellules solaires standard (simple jonction) et tandem (double jonction) à base de CIGS.

Au début, Nous avons simulé et démontré l'effet de l'affinité électronique, concentration N_D et l'épaisseur de la couche ZnO sur les paramètres photovoltaïques J_{sc} , V_{oc} , FF et le rendement de la cellule solaire standard et tandem. Puis, nous avons présenté les courbes de la réponse spectrale et gradient de température.

Enfin, La simulation a donné les résultats : Les rendements de cellule standard et tandem (23,06%) et (23,62%), respectivement. Des gradients de température des cellules s'avèrent ($-0,30\%/^{\circ}\text{C}$) et ($-0,05\%/^{\circ}\text{C}$). Par conséquent, la cellule tandem donne une meilleure efficacité et stabilité que leur contrepartie cellule standard.

THESE DE MAGISTER

CONCLUSION GENERALE

Effet des couches conductrices et transparentes sur les
Performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se_2

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié l'effet des couches conductrices et transparentes TCO sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se₂. Nous avons utilisé un logiciel d'analyse numérique unidimensionnel, analyse microélectronique et photonique des structures (AMPS-1D) pour déterminer les meilleurs paramètres de chaque cellule standard ou tandem à base de CIGS.

Dans le premier temps, nous avons modulé la structure de chaque cellule classique et tandem. Puis, nous avons présenté dans des tableaux les valeurs de différents paramètres appliqués dans AMPS pour la simulation.

Dans le second temps, nous avons montré la variation de la densité de courant en de fonction de la tension polarisation (J-V). Ensuite, nous avons représenté l'influence de l'affinité électronique, la concentration et l'épaisseur de la couche ZnO sur les paramètres le courant de court circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement pour chaque cellule classique ZnO/CdS/CIGS et tandem. Enfin, on a illustré les courbes de la réponse spectrale et l'effet de la température.

Les résultats de la simulation obtenus ont montré que :

- J_{sc} et le rendement augmentent avec l'augmentation de l'affinité électronique mais V_{oc} et FF restent presque inchangés,
- V_{oc} et FF presque ne changent pas, mais J_{sc} et rendement sont démunis avec l'augmentation de N_D (ZnO),
- L'épaisseur de la couche ZnO affecte uniquement sur J_{sc} et le rendement, la variation de V_{oc} et FF n'est pas significative presque inchangés,
- Le QE de la cellule tandem est mieux que QE de la cellule standard. Donc la cellule tandem est rapporté une meilleure efficacité.
- La cellule tandem a montré une meilleure stabilité avec gradient de température (-0,05%/°C). En revanche, la cellule standard a montré la stabilité inférieure avec un gradient de température de (-0,30%/°C).

Par conséquent, la cellule tandem donne une meilleure efficacité et stabilité que la cellule standard.

Bibliographie

- [1] A.E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci. 9 (1839) 145.
- [2] D. M. Trung, "Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2009).
- [3] www.epia.org/home.html.
- [4] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5^{ème} édition, Dunod, Paris (2001).
- [5] A. Ricaud – Photopiles solaires « De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés ». Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [6] J. I. Pankove, Prentice-Hall Inc. Englewood N.J. (1971) 36.
- [7] I. Bouchama, "Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).
- [8] Oukachmih, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2003) 19.
- [9] J. Zhao, A.Wang, S.R.Wenham, Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France (1995), pp. 1566-1569.
- [10] A.M. Barnett, D.H. Ford and J.C. Chechich, Proc. 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997), pp. ppp-1002.
- [11] R. C. Chittik, J. H. Alexander and H. E. Sterling; I. Electrochem. Soc. 116 (1969) 77.
- [12] D. E. Carlson, C. R. Wronski, A. Triano and R. E. Daniel; Proc. 12 th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Baton Rouge (1976) 893.
- [13] L.Yang, A. Banerjee, K. Lord and S. Guha; Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998) 387.
- [14] Tom Markvart and Luis castañer, "Solar Cells, Materials, Manufacture and operation", Elsevier (2005).
- [15] V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 22 (1978) 353.
- [16] C.W. Tang, Applied Physics Letters 48 (1986) 183.
- [17] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, Applied Physics Letters 78 (2001) 841.
- [18] P. Peumans et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 79 (2001) 126.
- [19] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, Applied Physics Letters 84 (2004) 3013.

- [20] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008) 61.
- [21] A. Bouloufa, "Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par spectroscopie photoacoustique", Thèse de doctorat, Université de Sétif (2008).
- [22] B. von Roedern, H.S. Ullal, in: *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 161 (2008).
- [23] K. Djessas, S. Yapi, G. Massé, M. Ibannain, J. L. Gauffier ; *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4111.
- [24] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, *Sol. Energy* 77 (2004) 739.
- [25] Shigeru Ikeda, Ryo Kamai, Sun Min Lee, Tetsuro Yagi, Takashi Harada, Michio Matsumura, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, article in press (2011).
- [26] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer and G. Storger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 153.
- [27] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 434.
- [28] J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors, Growth, Electronic properties and Applications", Pergamon Press (1975).
- [29] B. R. Pamplin, *Progress in Crystal Growth Charact.* 1 (1979) 331.
- [30] D. Rudmann, Thèse de PhD, Suisse Federal Institute of Technology Zurich, Suisse (2004).
- [31] M. Chandramohan, S. Velumani, T. Venkatachalam, *Materials Science and Engineering B* 174 (2010) 205.
- [32] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 5822.
- [33] C. Abrahams and J. L. Bernestein, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5415.
- [34] L. Garbato, F. Ledda, and A. Rucci; *Prog. Cryst. Growth Charact.* 15 (1987) 3.
- [35] W. S. Chen, J. W. Stewart, W. E. Devany, R. A. Mickelson and B. J. Stanberg, *Proc. Of the 23rd Photo. Spec. Conf.* (1993) 577.
- [36] [25] 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.
- [37] G. Orsal, Thèse de doctorat, Université de Montpellier (2000) 26.
- [38] B. J. Stanbery, *Crist. Rev. Solid State*, 27 (2002) 73.
- [39] H. Neumann, W. Horig, E. Reccius, W. Moller and G. Kuhn; *Solid State Comm.* 27 (1978) 449.
- [40] J. R. Tuttle, D. Albin, R. J. Matson and R. Noufi, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 4408.
- [41] I. Lubomirski, K. Gartsman, D. Cahen, *J. Appl. Phys.* 83 (1997) 4678.

- [42] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, "Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426, Pittsburg, p. 399 (1996).
- [43] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2009).
- [44] www.scopus.com.
- [45] www.nanomarkets.net.
- [46] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ", Thèse de magister, Université de Constantine (2010).
- [47] www.nrel.gov.
- [48] D. Vaufrey, "Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques", Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (2003).
- [49] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249, p. 183–196 (2005).
- [50] C. Kiliç and A. Zunger, Physical Review Letters, 88(9), p. 955011-955014 (2002).
- [51] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A. Zunger, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 63(7), p. 0752051-0752057 (2001).
- [52] M. Batzill, U. Diebold, Progress in Surface Science, 79, p. 47–154 (2005).
- [53] D. Davazoglou, Thin Solid Films, 302, p. 204-213 (1997).
- [54] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 34-3097 (2001).
- [55] M. Gaidi, "Films minces de SnO₂ dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques", Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble (1999).
- [56] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Thin Solid Films, 176, 33 (1989).
- [57] K. I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986).
- [58] K. Daoudi, "Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel ", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1 (2002).
- [59] J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. perotin and R. Stuck, Mater. Res. Bull, 14, 163 (1979).
- [60] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, Sensors and Actuators B, 107, p. 379-386 (2005).
- [61] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, Sensors and Actuators B: Chemical, 69(1), p. 16-21 (2000).

- [62] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, Conducting Oxides for Photovoltaics, MRS Bulletin, vol. 32 (2007).
- [63] C. Jie, G. Xin-shi, Solar Energy Materials & Solar Cells, 55, p. 323-329 (1998).
- [64] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Journal of Materials Chemistry, 17(2), p. 127-156 (2007).
- [65] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, MRS Bulletin, 25(8), p. 58-65 (2000).
- [66] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P. Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, Journal of Physics D: Applied Physics, 41(19) (2008).
- [67] I. Saadeddine, "Preparation and characterization of now transparent conducting oxides based on SnO₂ and In₂O₃: Ceramics and thin films", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I (2007).
- [68] M. Gloeckler, "Device Physics of Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells", PhD Thesis, Colorado State University, Summer (2005).
- [69] AMPS-1D Manual for windows 95/NT, The Electronic Materials and Processing Research Laboratory at the Pennsylvania State University, University Park, PA 16802.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الطبقات الموصلة والشفافة TCO على أداء الخلايا الشمسية Cu(In,Ga)Se_2 . استخدمنا أداة المحاكاة AMPS-1D لتحديد أفضل الإعدادات لكل خلية الأساسية أو متعددة الوصلات القائم على أساس CIGS. في البداية، قمنا بتغيير تقارب الإلكترون، والمنشطات وعرض طبقة أكسيد الزنك في الخلية التقليدية ZnO/CdS/CIGS كذلك للخلية متعددة الوصلات (طبقة مزدوجة). ثم النظر إلى منحنى المردود الكمي وأخيرا إلى تأثير درجة الحرارة.

كلمات مفتاحية : الخلايا الشمسية التقليدية متعددة الوصلات , Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ، أكسيد موصل وشفاف TCO , AMPS-1D .

Résumé

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet des couches conductrices et transparentes TCO sur les performances des cellules solaires Cu(In,Ga)Se_2 . Nous avons utilisé un outil de simulation AMPS-1D pour déterminer les meilleurs paramètres de chaque cellule standard ou tandem à base de CIGS. Dans le premier temps, nous avons fait varier l'affinité électronique, le dopage et la largeur de la couche ZnO de la cellule classique ZnO/CdS/CIGS . Ensuite, pour la cellule tandem (Double jonction). Puis, on donne la courbe de rendement quantique et enfin on voit l'effet de la température.

Mots clés : Cellules solaires classiques et tandem, Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), Oxyde transparent et conducteur TCO, AMPS-1D.

Abstract

The objective of this work was to study the effect of conductive and transparent layers TCO on the performance of solar cells Cu(In,Ga)Se_2 . We used an AMPS-1D simulation tool to determine the best settings for each standard cell or tandem-based CIGS. In the first, we vary the electron affinity, doping and the width of the ZnO layer of the conventional cell ZnO / CdS / CIGS . Then, for the tandem cell (Double junction). Then, given the quantum efficiency curve and finally to the temperature effect.

Keywords: Conventional solar cells and tandem, Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), transparent conductive oxide TCO, AMPS-1D.