

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Electronique

Option : Electronique

Par

MOUHOUB Abdelhafid

THEME

**Optimisation des absorbeurs CIGS en couches minces pour
des cellules solaires bifaciales**

Soutenu publiquement le : 28/02/2019, devant la commission d'examen :

CHEMALI Hamimi	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
BOULOUFA Abdesselam	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
DJESSAS Kamal	Professeur	Univ. Perpignan-France	Co-Directeur de thèse
BENHAYA Abdelhamid	Professeur	Univ. Batna 2	Examineur
MAHAMDI Ramdane	Professeur	Univ. Batna 2	Examineur
GAUFFIER Jean-Luc	MCF	INSA Toulouse, France	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué conjointement au sein du laboratoire Electrochimie et Matériaux «LEM» de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1 et du laboratoire PROCédés Matériaux et Energie Solaire «PROMES-CNRS» de l'Université de Perpignan. Cette thèse m'a permis de travailler au sein d'une équipe multidisciplinaire, composée de physiciens d'électroniciens et de chimistes, qui m'ont apporté leur soutien scientifique et technique, dans la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude tout particulièrement à Monsieur BOULOUBA Abdesselam, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Setif-1, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et m'a guidé et encouragé dans ce travail. Il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie ainsi que son dynamisme tout au long de ma thèse. Toutes ses qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur DJESSAS Kamal, Professeur à l'université de Perpignan-France de m'avoir accueilli au laboratoire pendant plusieurs mois, et de m'avoir accompagné le long de cette thèse par nombreux conseils scientifiques et techniques. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur disponibilité, en mettant à ma disposition les moyens nécessaires pour l'accomplissement de mon travail.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à M. GAUFFIER Jean-Luc, Maître de conférences à l'INSA de Toulouse-France, pour l'aide qu'il nous a apportée pour l'élaboration du matériau massif CIGS et les différentes caractérisation des échantillons.

Merci aussi à l'équipe laboratoire Electrochimie et Matériaux «LEM» pour son aide concernant les caractérisations électriques avancées. Merci tout particulièrement à M. Mayouche Rabie pour sa disponibilité.

Je remercie sincèrement M. CHEMALI Hamimi, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Setif-1, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Mes respectueux remerciements s'adressent également à Messieurs BENHAYA Abdelhamid et MAHAMDI Ramdane Professeurs à l'Université de Batna 2 de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je suis très reconnaissant envers ma famille, en particulier ma mère, mon père, ma femme, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse. J'exprime aussi une tendre pensée à mes deux filles.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail de recherche.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- AFM : Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy).
- ALD : Dépôt de couches atomiques (Atomic layer deposition).
- AMPS-1D : Outil de l'analyse microélectronique et photonique des structures (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures).
- CBD : Dépôt par bain chimique (Chemical Bath deposition).
- CSS : Sublimation en espace clos (Close-Spaced sublimation).
- CIS : Le diséléniure de cuivre et d'indium $CuInSe_2$
- CIGS : Composés $Cu(In, Ga)Se_2$.
- CSVT : Transport chimique en phase vapeur à courte distance (Close-Spaced Vapor Transport).
- CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour deposition).
- CBO : décalage de la bande de conduction.
- CBM : Minimum de la bande de conduction.
- DRX : Diffraction des rayons X.
- EDS : Spectrométrie par dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy).
- HTCVD : Dépôt chimique en phase vapeur à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition).
- J-V : Caractéristique densité de courant-Tension.
- JCPDS : (Joint committee on Powder diffraction Standards).
- LAD : Dépôt assistée par laser (Laser Assisted Deposition).
- LTCVD : Dépôt chimique en phase vapeur à basse température (Low Temperature Chemical Vapour Deposition).
- MEB : Microscope Electronique à Balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy).
- MOCVD : Dépôt chimique en phase vapeur de métal organique (Metalorganic Chemical Vapour deposition).
- ODC : Composant à défauts ordonnés (Ordered Defect Compounds)
- OTC : Oxyde Transparent Conducteur (Oxide Transparent Conductor).II

PLD : Dépôt laser pulsé (Pulsed Laser Deposition).

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour deposition).

PECVD : Procédé par voie chimique assistée par plasma Plasma Enhanced Chemical
Vapour Deposition)

RMS : Racine carré moyenne (Root-Mean-Square roughness).

SCAPS-1D : (Solar Cell Capacitance Simulator in one dimension).

SEM : Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscope).

SIMS : Spectroscopie de masse d'ions secondaires (Secondary ion mass spectroscopy) .

SLG : Substrat de verre (Soda-Lime Glass).

SRH : recombinaison de type (Shockley-Read Hall).

UV : Ultra Violet.

VBM : Minimum de la bande de valence.

ZCE : Zone de Charge d'Espace.

LISTE DES SYMBOLES

α : Coefficient d'absorption

θ : Angle de diffraction.

λ : Longueur d'onde de diffraction.

ν : Fréquence associée à la longueur d'onde du photon.

ρ : Résistivité électrique.

η : Rendement d'une cellule solaire.

ε : Constante diélectrique.

μ_e et μ_h : Mobilité des électrons et des trous, respectivement.

σ_e et σ_h Section efficace des électrons et des trous, respectivement.

Φ_m : . Travail de sortie du métal

Φ_b : Hauteur de la barrière de potentiel.

AM : Air masse.

c : Vitesse de la lumière.

d : Epaisseur d'une couche mince.

D_n et D_p : Coefficient de diffusion des électrons et trous, respectivement.

D : la taille moyenne des cristallites en nm.

E : Énergie.

E_{ph} : Energie du photon.

E_g : Gap optique.

QE : Rendement quantique (Quantum efficiency).

FF : Facteur de forme.

FI : Facteur d'idéalité de la diode

F_v : Facteur de tension

h : Constante de Planck.

(hkl) : Indices de Miller.

ΔH_f : Energie de formation d'un défaut

I : Intensité de courant fournie par la cellule.

I_{cc} : courant de court circuit.

I_{ph} : Photocourant.

J_{cc} : Densité de courant de court circuit.

K_B : Constante de Boltzmann

L_n et L_p : Longueur de diffusion des électrons et des trous, respectivement.

N_c et N_v : Densité effective des états dans la bande de conduction et de valence, respectivement.

N_a et N_d : Densité des accepteurs et des donneurs, respectivement.

N_{def} : Concentration d'un défaut

P : Puissance caractéristique d'une cellule.

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

P_m : Puissance maximale (crête).

e : Charge de l'électron.

R : Coefficient de reflexion.

R_s : Résistance série.

R_{sh} : Résistance parallèle (shunt).

RS : Réponse spectrale.

T : Transmittance.

T_{sub} : Température de substrat.

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

V_m : Tension maximale

V_H : La tension de Hall

χ : affinité électronique de semi-conducteur.

Liste des figures

Figure I.1 : Structure et diagramme de bande d'une photopile solaire	7
Figure I.2 : Répartition des spectres solaires	9
Figure I.3 : Description du nombre d'air masse	10
Figure I.4 : Réponse spectrale d'une cellule PV	12
Figure I.5 : Circuit équivalent d'une cellule solaire à jonction p-n	15
Figure I.6 : Expression graphique du facteur de forme d'une photopile	17
Figure I.7 : Structure standard : (a) wafer pseudo carrée 150cm ² ; (b) : schéma vue de coupe	21
Figure I.8 : Structure typique d'une cellule solaire à base de couche absorbante de CdTe	23
Figure I.9 : Illustration schématique des différentes configurations proposées pour des cellules solaires à base CIGS : (a) substrate; (b): superstrate; (c) bifacial; (d) : tandem	25
Figure I.10 : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie utilisée. Source : NREL	33
Figure II.1 : Mailles élémentaires des structures cristallines du CIGS : zinc blende et (b) Chalcopyrite	39
Figure II.2 : Variation du rapport des paramètres de maille c/a du CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ en couche mince en fonction de la composition x	41
Figure II.3 : Largeurs de bande interdite et paramètre de maille a de certains composés chalcopyrites d'après	42
Figure II.4 : (a) Diagramme de phase ternaire du système Cu-In-Se, établi par Gödecke et al ; (b) Diagramme pseudo-binaire In ₂ Se ₃ -Cu ₂ Se	43
Figure II.5 : Irradiance solaire perçue au niveau de la mer et rendement quantique calculé en fonction du gap de l'absorbeur à base de Cu(In,Ga)Se ₂	46
Figure II.6 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie ($h\nu$) à T=300 °K ; a) comparaison du coefficient d'absorption du CuInSe ₂ en fonction de la longueur d'onde avec d'autres matériaux photovoltaïques ; b) comparaison du coefficient d'absorption du CuInSe ₂ et ses variantes	47
Figure II.7 : Schéma de principe de la CSVT	55
Figure II.8 : Conditions de température et de pression de la technique hydrothermale	58
Figure II.9 : Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se	60
Figure II.11 : Principe de la pulvérisation cathodique	61
Figure II.12 : Principe de la cathode à effet magnétron	63

Figure III.1 : Dispositif expérimental CSVT installé au CNRS-PROMES Perpignan	72
Figure III.2 : Image et schéma de la chambre de réaction usinée en graphite	73
Figure III.3 : Photographie de l'évaporateur thermique sous vide (laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1)	77
Figure III.4 : Chambre d'évaporation thermique	78
Figure III.5 : Panneau de commande du système d'évaporation thermique	78
Figure III.6 : Dispositif RX de l'université de Perpignan Via Domitia (UPVD)	80
Figure III.7 : (a) Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l . (b) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X	81
Figure III.8 : (a) Schéma de principe du microscope à force atomique, (b) la sonde de mesure	83
Figure III.9 : Image de l'AFM installé au laboratoire CNRS-PROMES Perpignan	84
Figure III.10 : (a) Vue schématique du MEB, (b) les différents rayonnements induits par l'interaction électron-matière	86
Figure III.11 : Photographie du dispositif MEB installé au laboratoire CNRS-PROMES Perpignan	86
Figure III.12-a : Photographie du spectrophotomètre Shimadzu UV 3101	87
Figure III.12-b : Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre	87
Figure III.13 : Schéma représentatif de l'effet Hall	88
Figure III.14 : (a) Appareillage des mesures électriques par effet Hall Modèle HMS-5300 (laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1) et (b) son Porte échantillon	89
Figure III.15 : Spectre de diffraction RX des échantillons CIGS obtenus par CSVT sur verre, à température de substrat : (a) 400°C, (b) 450 °C et (c) 480 °C	92
Figure III.16 : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 400 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche	93
Figure III.17 : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 450 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche	94
Figure III.18 : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 480 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche	94
Figure III.19 : Photographie de la morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat OTC de type SnO ₂ /verre à 480 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche	95
Figure III.20 : Spectre EDS du composé CIGS en couche mince sur verre obtenu à	

température de substrat de 480 °C	95
Figure III.21 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	98
Figure III.22 : Images AFM des couches minces d' In_2Se_3 obtenues par évaporation thermique à températures de substrat : (a) ambiante, (b) 100 °C, (c) 200°C et (d) 300 °C	100
Figure III.23 : Morphologie en tranche des échantillons d' In_2Se_3 déposés par évaporation thermique sur substrat de verre : (a) ambiante, (b) 100 °C, (c) 200°C et (d) 300 °C	101
Figure III.24 : Spectre EDS du composé In_2Se_3 en couche mince sur verre obtenu à température de substrat de 300 °C	102
Figure III.25 : Spectre DRX du composé In_2Se_3 en couche mince sur verre obtenu par évaporation thermique à température de substrat de 300 °C	103
Figure III.26 : Courbe de transmission en fonction de d d'un film mince d' In_2Se_3 élaboré à température de dépôt de 300 °C par évaporation thermique	104
Figure III.27 : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv pour un dépôt d' In_2Se_3 élaborée à température de substrat de 300 °C par évaporation thermique	105
Figure IV.1 : Différentes fenêtres pour introduire les paramètres	112
Figure IV.2 : Différents paramètres pour la couche CIGS de la structure simulée	113
Figure IV.3 : Flux et coefficient d'absorption pour la couche de CIGS	114
Figure IV.4 : Structure de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en couches minces	117
Figure IV.5 : Densité de courant en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de CIGS sous illumination; (a) Face avant, (b) Face arrière	120
Figure IV.6 : Variation du rendement quantique de la cellule en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur : (a) Face avant, (b) Face arrière	121
Figure IV.7 : Effet de l'épaisseur de la couche de l'absorbeur CIGS sur les paramètres photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et η)	124
Figure IV.8 : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de la densité des porteurs et de l'épaisseur p-CIGS	126
Figure IV.9 : Rendement quantique externe QE de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS avec et sans BSF	128
Figure IV.10 : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de la densité des porteurs de la couche absorbante	129
Figure IV.11 : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de l'épaisseur p ⁺⁺ CIS et de W_{ORC}	132
Figure IV.12 : Rendement quantique externe QE de la cellule solaire bifaciale étudiée	135

Figure IV.13 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de l'ODC	136
Figure IV.14 : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de l'épaisseur de la couche n-ODC et de l'épaisseur p-CIGS	137
Figure IV.15 : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction la concentration de défauts de la couche d'ODC	138
Figure IV.16 : Diagramme de la bande de conduction simulé de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS	140
Figure IV.17 : Evolution du facteur de forme (a) ; du rendement la cellule bifaciale (b) ; en fonction de E_g (ODC) et $\Delta E_{C(ODC/In_2Se_3)}$.	142

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Propriétés cristallographiques des chalcopyrites ternaires à base de cuivre Cu-III-VI ₂ .	40
Tableau II.2 : Défauts intrinsèques électriquement actifs et dominants dans le semiconducteur CuInSe ₂ en fonction de ΔX et ΔY	50
Tableau II.3 : Energie de formation des défauts les plus dominants dans CIS selon l'étude faite par Neumann	52
Tableau III.1 : Compositions chimiques des couches CIGS en fonction de la température de substrat	96
Tableau III.2 : Mesures électriques par effet Hall en fonction des températures de substrat	97
Tableau III.3 : Compositions atomiques des couches minces d'In ₂ Se ₃ déposées par évaporation thermique sur verre à différentes températures de substrat	102
Tableau IV.1: Paramètres utilisés pour simuler la cellule solaire bifaciale à base de CIGS	118
Tableau IV.2 : Rendements obtenus par modélisation de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS	124
Tableau IV.3 : Propriétés électriques des OTCs utilisés comme contacts	130

Sommaire

Liste des abréviations	I
Liste des symboles	II
Introduction générale	1
Références de l'introduction générale	4
<u>Chapitre I : Les cellules solaires photovoltaïques et les technologies associées</u>	
I.1 Introduction	6
I.2 Brève histoire des photopiles	6
I.3 Mécanismes et principe d'une cellule photovoltaïque	7
I.3.1 Principe de fonctionnement	7
I.3.2 Semi-conducteurs dans la conversion photovoltaïque	7
I.3.3 Effet photovoltaïque	8
I.3.4 Notion préliminaires sur le rayonnement solaire	9
I.3.5 Nombre d'air masse	10
I.4 Caractéristiques énergétique et électriques d'une cellule solaire	11
I.4.1 Caractéristiques Energétiques :	11
I.4.1.1 L'énergie disponible aux bornes d'une cellule	11
I.4.1.2 Le rendement d'une cellule PV	11
I.4.1.3. La réponse spectrale	12
I.4.1.4 Absorption	13
I.4.2 Caractéristiques Electriques d'une Cellule Solaire	14
I.4.2.1 Modélisation électrique	14
I.4.2.2 Détermination des différents paramètres	16
I.4.2.3 Point de fonctionnement optimal	16
I.4.2.4 Le Rendement de conversion, η	17
I.5 Facteurs limitant le rendement	18
I.5.1 Absorption incomplète	18
I.5.2 Réflexion	18
I.5.3 Rendement de collection	19
I.5.4 Facteur de tension	19
I.5.5 Facteur de forme	20

I.6 Les différentes filières photovoltaïques en couches minces	20
I.6.1 1 ^{ère} génération : le silicium cristallin (c-Si)	20
I.6.2 2 ^{ème} génération : les couches minces	22
I.6.2.1 Le tellurure de Cadmium (CdTe)	22
I.6.2.2 Le diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS)	23
I.6.2.2.1 Configuration Substrate	26
I.6.2.2.2 Configuration Superstrate	26
I.6.2.2.3 Cellule bifaciale	27
I.6.2.2.4 Cellule tandem	27
I.6.2.3 Le silicium amorphe (a-Si) et microcristallin (μ c-Si)	27
I.6.3 3 ^{ème} génération : les technologies émergentes	28
I.6.3.1 Les cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel)	29
I.6.3.2 Les cellules photovoltaïques organiques (OPV)	30
I.7 Bilan et performances des dispositifs existants	31
I.8 Conclusion	32
Références du chapitre I	34

Chapitre II : Propriétés des couches minces CIGS et techniques d'élaboration

II.1 Introduction	38
II.2 propriétés du composé ternaires et quaternaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$	38
II.2.1 Structure cristalline	39
II.2.2 Diagramme de phases	42
II.2.2.1 Le CuInSe_2 (α -CIS)	43
II.2.2.2 Le CuIn_3Se_5 (β -CIS)	44
II.3 Propriétés optoélectronique du CIS	44
II.3.1 propriétés optique	44
II.3.2 propriétés électriques	47
II.4 Défauts chimiques dans le CIS	49
II.4.1 Energie de formation des défauts pour un point isolé	50
II.5 Technique d'élaboration du matériau CIGS en couches minces	53
II.5.1 Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	53
II.5.1.1 Procédé assisté par plasma	54
II.5.1.2 Épitaxie en phase vapeur organométallique (MOCVD)	55

II.5.1.3	Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSV T)	55
I.5.1.4	Méthode d'électrodéposition	56
II.5.1.5	Technique hydrothermale	57
II.5.1.6	La technique solvo-thermale	58
II.5.2	Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD)	58
II.5.2.1	L'évaporation thermique	59
II.5.2.2	Ablation laser	60
II.5.2.3	Dépôt par pulvérisation cathodique	61
II.5.2.3.1	Principe	61
	➤ Pulvérisation cathodique en courant continu (DC)	62
	➤ Pulvérisation cathodique radio fréquence	63
	➤ Pulvérisation cathodique à effet magnétron	63
II.6	Conclusion	64
	Références du chapitre II	65
<u>Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃</u>		
III.1	Introduction	71
III.2	Élaboration et caractérisation d'absorbeurs CuInGaSe ₂ en couches minces	71
III.2.1	Dispositif expérimental (CSV T)	71
III.2.1.1	Le réacteur	72
III.2.1.2	La chambre de réaction	72
III.2.1.3	Préparation du substrat	73
III.2.1.4	La sources d'évaporation CIGS	74
III.2.2	Mode opératoire de la croissance des couches minces CIGS	74
III.3	Elaboration des couches tampons In ₂ Se ₃	75
III.3.1	Introduction	75
III.3.2	Dispositif expérimental (PVD)	76
III.3.3	Mode opératoire de l'évaporation thermique sous vide	79
III.4	Techniques de caractérisation	79
III.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	79
III.4.2	Microscope à force atomique (AFM)	82
III.4.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	84

III.4.4 La spectroscopie UV-Visible-IR	87
III.4.5 : Mesure électrique	88
III.4.5.1: Effet Hall	88
III.4.5.1.1 : Mesure de la tension de Hall	88
III.5 Résultats expérimentaux et discussions	90
III.5.1 Optimisation des conditions de dépôt de CIGS	90
III.5.1.1 Caractérisation du CIGS en couches minces	90
III.5.1.1 Optimisation de la température du substrat.	90
III.5.1.1.1 Analyses structurales	90
a) Diffraction aux rayons X (DRX)	90
b) Morphologie	93
c) Mesures des compositions chimique EDS	95
III.5.1.3 Mesures électriques	96
III.5.1.4 Mesures optiques	97
III.5.2 Optimisation des conditions de dépôt d' In_2Se_3	98
III.5.2.1 Caractérisation des couches tampons In_2Se_3	99
III.5.2.1.1 Observations morphologiques	99
a) Morphologie en surface par AFM	99
b) Morphologie en tranche par MEB	100
III.5.2.1.2 Mesure compositionnelles par EDS	101
III.5.2.1.3 Analyse structurale par DRX	102
III.5.2.1.4 Mesures électriques	103
III.5.2.1.5 Mesures optiques	103
a) Transmission	103
b) Le Gap	104
III.6 Conclusion	105
Références du chapitre III	107
<u>Chapitre IV : Simulation et interprétation des résultats</u>	
IV.1 Introduction	109
IV.2 Principe de la simulation numérique	109
IV.2.1 Equation de continuité	109

IV.2.2 équation de poisson	110
IV.3 Logiciels utilisés	110
IV.3.1 Fonctionnement de l'AMPS	111
IV.3.1.1 Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier	111
IV.3.1.2 Paramètres qui s'appliquent à une région particulière	113
IV.3.1.3 Paramètres qui définissent le spectre d'illumination	113
IV.3.2 Structure étudiée	114
a) Couche fenêtre optique (Contact avant)	115
b) Couche tampon d' In_2Se_3	115
c) Couche d'ODC	116
d) Couche absorbante de CIGS	116
e) Couche p^{++} - CuIn_2Se_2 (BSF)	116
f) Contact arrière transparent	116
IV.3.3 Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation	117
IV.4 Résultats de la simulation et interprétations	119
IV.4.1 effet de l'absorbeur CIGS	119
IV.4.1.1 Effet de la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS	119
IV.4.1.2 Caractéristiques (J-V)	119
IV.4.1.3 Réponse spectrale	120
IV.4.1.4 Influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques	122
IV.4.1.5 Influence de la densité des porteurs de la couche absorbante CIGS	124
IV.4.1.6 Effet du champ électrique arrière BSF (Back Surface Field)	127
IV.4.1.7 Influence du travail de sortie (W_{OTC})	128
IV.4.2 Effet de la couche d'ODC	132
IV.4.2.1 Comportement de la cellule en présence de la couche ODC	133
IV.4.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche d'ODC sur les performances de la cellule	134
IV.4.2.3 Influence de la concentration de défauts de l'ODC sur les paramètres P-V	137
IV.4.2.4 Diagramme de bande de conduction	138
IV.4.2.5 Effet de la largeur de la bande interdite de l'ODC	139
IV.4 Conclusion	141
Références du chapitre IV	143
Conclusion générale et perspectives	147

Introduction générale

Le développement des énergies renouvelables représente un des défis majeurs de nos sociétés pour les générations futures. En effet, l'énergie solaire photovoltaïque est aujourd'hui au carrefour de deux pôles de la société moderne, la science des matériaux et la recherche d'harmonie avec l'environnement. La compréhension des matériaux est une question de physique fondamentale, mais sert aussi à permettre la synthèse qui donne « matière » à la technologie pour qu'elle puisse progresser [1,2].

Les cellules solaires de première génération utilisent le silicium cristallin (mono ou polycristallin) comme matériau absorbeur photosensible. Aujourd'hui, plus de 90% des parts du marché mondial du photovoltaïque est dominé par ce type de cellules [3]. Malheureusement cette technologie entraîne des coûts élevés de matière première, puisqu'elle nécessite l'utilisation de wafers de silicium très pur avec une épaisseur d'environ 200 μm [4]. Pour ces raisons, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Le principe des cellules solaires en couches minces est l'utilisation d'un matériau absorbeur photosensible ayant un coefficient d'absorption optique cent fois plus élevé que celui du silicium cristallin. En effet, des matériaux semiconducteurs à gap direct sont généralement utilisés, mais beaucoup plus fins, de l'ordre de 2 μm d'épaisseur. Les principaux matériaux employés en couches minces sont le silicium amorphe (a-Si), le silicium micro-cristallin ($\mu\text{c-Si}$), le CdTe, le $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) et le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTS). Par ailleurs, d'excellentes performances ont été démontrées avec des couches minces de GaAs.

L'histoire de la technologie des cellules solaires à base de composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) en couches minces constitue une formidable aventure scientifique et technologique dont les efforts ont permis d'augmenter les rendements des cellules solaires de 9 % dans les années 80 à plus de 22.6 % aujourd'hui obtenus en laboratoire [5,6], et de 15,7 % pour des modules [7].

L'aspect économique reste le point clé du développement industriel de la technologie CIGS. En effet, si cette technologie présente les meilleurs rendements de conversion parmi les autres en couches minces, il est indispensable de réduire le coût de production [8]. Un des inconvénients de cette filière reste l'utilisation des éléments rares, tels que l'Indium ou le Gallium [9]. Afin de limiter l'utilisation de ces éléments, la communauté scientifique a travaillé sur plusieurs aspects de la cellule. La première approche visait à réaliser des absorbeurs de CuGaSe_2 (CGS) permettant de supprimer l'indium de l'absorbeur CIGS. Malheureusement, les nombreuses études réalisées n'ont pas permis l'obtention de bonnes performances justifiant cela [10,11]. La seconde solution envisagée, il y a une dizaine d'années, a été de chercher un semiconducteur alternatif au CIGS en substituant l'indium et le

gallium par le zinc et l'étain. Ainsi, les chercheurs sont parvenus à réaliser des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{Zn},\text{Sn})\text{S}_4$ (CZTS) [12]. Malgré l'effort considérable entrepris, les rendements obtenus en laboratoire, autour de 12 %. Ils sont encore faibles pour envisager son développement industriel [13]. La troisième solution, qui fait l'objet de cette thèse, est la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGS. D'autres perspectives sont envisagées telles que le CIGS ultrafin [14] ou en microcellules sous lumière concentrée [15]. La recherche de méthodes de synthèse à faible coût du matériau CIGS est donc encore amplement justifiée actuellement. Cette approche vise la réduction de l'épaisseur de la couche CIGS, inférieure au micromètre, tout en conservant des performances élevées de la cellule.

C'est dans ce contexte que nous avons mené les travaux de recherche présentés dans cette thèse, à savoir l'étude et le développement de cellules photovoltaïques à faible coût et respectueuses de l'environnement. En effet, nous avons fait le choix de nous orienter vers l'étude d'une cellule solaire originale bifaciale de type : $n\text{-ZnO:Al}/i\text{-ZnO}/n\text{-In}_2\text{Se}_3/n\text{-ODC}/p\text{-CIGS}/p^{++}\text{-CIS}/\text{SnO}_2\text{:F}/\text{SLG}$. Cette cellule à base de CIGS permet d'une part une encapsulation plus aisée du capteur en évitant l'ombrage dû aux grilles de collecte lors du montage du panneau solaire photovoltaïque. D'autre part, elle permet aussi de s'affranchir du sulfure de cadmium (CdS) utilisé dans les cellules classiques et d'accéder à des rendements en laboratoire de l'ordre de 12 % et de 8%. Ces valeurs sont rapportées par Nakada lorsque la cellule est éclairée simultanément par les faces avant et arrière [16].

Le développement des cellules solaires à haut rendement de conversion et à base d'hétérostructures nécessite la connaissance des effets qui limitent leurs performances photovoltaïques, notamment les phénomènes de diffusion et de recombinaison aux interfaces et dans le volume du matériau des différentes couches la constituant. Cependant, il est très difficile d'observer ces phénomènes à partir de résultats expérimentaux. C'est ce qui explique et justifie les recherches concernant l'étude des programmes numériques de conception, de modélisation et de simulation qui tiennent compte des conditions d'élaboration et des propriétés physico-chimique des matériaux constituant la cellule complète.

C'est dans cette perspective que s'inscrit notre démarche scientifique. Pour ce faire, nous avons utilisé les propriétés physico-chimiques des composés CIGS et In_2Se_3 en couches minces, déduites après leur élaboration et caractérisation. Pour les autres couches constituant la cellule, des données de la littérature ont été utilisées. Deux procédés de dépôt, répondant aux exigences économiques, ont été associés à l'élaboration de ces deux matériaux, à savoir la technique du transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT) sans vide secondaire, et la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) : procédé d'évaporation

thermique sous vide. Sur les échantillons obtenus, un travail d'optimisation des conditions de dépôts a été réalisé à partir des caractérisations structurales, morphologiques, compositionnelles, optiques et électriques afin de définir le meilleur absorbeur et la meilleure couche tampon. Les propriétés physico-chimiques déduites expérimentalement des films minces seront d'une importance capitale dans l'étude de la simulation de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS. Cette démarche permettra d'examiner les principaux paramètres susceptibles d'intervenir pour optimiser les performances photovoltaïques des cellules étudiées, et cela à l'aide d'un logiciel adapté: AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures).

Donc nous insisterons sur l'étude des propriétés de la couche absorbante, l'interface tampon/absorbeur et l'interface OTC/absorbeur susceptibles de limiter le transport du courant dans la cellule.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques notions nécessaires et fondamentales dans les semiconducteurs, et nous avons mis l'accent sur les paramètres photovoltaïques de grande importance dans la fabrication d'une cellule solaire. Puis nous avons exposé d'une façon approfondie la méthode de calcul de l'efficacité de conversion d'une cellule. Enfin, les générations de cellules solaires ainsi que les principales filières photovoltaïques à base de CIGS ont été présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du matériau chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, aux techniques expérimentales les plus sollicitées pour son élaboration en couches minces et au protocole d'obtention des films minces de bonne qualité électronique.

Les procédés de dépôts du CIGS et de l' In_2Se_3 , ainsi que les techniques d'analyses de ces matériaux ont été introduits dans le chapitre III. A partir de la caractérisation des échantillons élaborés, les propriétés structurales, électriques et optiques ont été déduites et présentées pour être utilisées dans la simulation numérique du chapitre suivant.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous avons décrit les différentes étapes du logiciel AMPS-1D, utilisé en simulation numérique, et nous avons donné les différentes simulations numériques menées pour différents matériaux constituant la cellule bifaciale envisagée. Les résultats obtenus sont ainsi commentés et interprétés.

- [1] Climate change 2007: The physical science basis - summary for policymakers, Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, vol. Intergovernmental panel on climate change, (2007).
- [2] J. F. Guillemoles, Du low cost à la high tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque. *Réalités Industrielles* 2009. Eska, série des Annales des Mines (Novembre), (2009)132–138.
- [3] A. J. Waldau, Research, solar cell production and market implementation, PV status report (2009).
- [4] R. Hezel, Progress in manufacturable high-efficiency silicon solar cells, *Adv. in Sol. Stat. Phys.* 44 (2004) 39–49.
- [5] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, and S. Nishiwaki, Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films, *Nat. Mater.* 10 (2011) 857–861.
- [6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte and M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solid.* 8 (2016) 583–586.
- [7] J. A. Cueto, S. Rummel, B. Kroposki, C. Osterwald and A. Anderberg, Stability of CIS/CIGS modules at the outdoor test facility over two decades, 33rd IEEE PVSC, San Diego (2008) 211–215.
- [8] EPIA European Photovoltaic Industry Association (EPIA). Global market outlook for photovoltaics until 2014. *Acta Materialia*. (2010).
- [9] Cabinet Oakdene Hollins. Investing in critical metals. site internet officiel :[Http://www.oakdenehollins.co.uk/media/999/MetInvestReportFinal.pdf](http://www.oakdenehollins.co.uk/media/999/MetInvestReportFinal.pdf).
- [10] D. L. Young, J. Keane, A. Duda, J.A.M. AbuShama, C.L. Perkins, M. Romero et R. Noufi, Improved performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ thin-film solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11(8) (2003) 535–541.
- [11] D. F. Marrón, Structural and electronic characterisation of thin-film solar cells based on CVD grown CuGaSe₂. PhD thesis, Freien Universität Berlin, (2003).
- [12] Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B. Walker, E. Stach, H.W. Hillhouse and R. Agrawal, Fabrication of 7.2 % efficient CZTSe solar cells using CZTSe nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17384–17386.
- [13] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. Todorov, K. Wang, and S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1421–1436.

Références de l'introduction générale

- [14] Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J.F. Guillemoles, and D. Lincot, Thinning of CIGS solar cells: Part II: Cell characterization, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7212–7215.
- [15] M. Paire, L. Lombez, J.F. Guillemoles, D. Lincot, Toward microscale Cu(In,Ga)Se₂ solar cells for efficient conversion and optimized material usage: Theoretical evaluation, *J. Appl. Phys.* 108(3) (2010) 034907 (1–7).
- [16] T. Nakada, Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 419–425.

Chapitre I

**Cellules solaires photovoltaïques
et**

technologies associées

I.1 Introduction

Les cellules solaires photovoltaïques sont des dispositifs à base de semiconducteurs. Elles permettent la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité. Ce premier chapitre est consacré à la compréhension de leur principe de fonctionnement. Pour cela, il est nécessaire de rappeler quelques notions, en particulier les propriétés des semiconducteurs et les généralités sur l'énergie solaire: la conversion de la lumière en électricité, le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques ainsi que leurs caractéristiques principales. Enfin, les différentes filières photovoltaïques en couches minces seront présentées.

I.2 Historique des photopiles

En 1839, l'effet photoélectrique a d'abord été observé par Edmond Becquerel. Il a découvert que des matériaux spécifiques produisaient de petites quantités de courant électrique lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Dès les années 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tels que le Sélénium et les rendements de conversion étaient de l'ordre 1 %. En 1905, Albert Einstein a décrit la nature de la lumière et l'effet photoélectrique. En 1912, il expliqua les mécanismes sur lesquels s'appuie la technologie photovoltaïque, qui lui a valu plus tard le prix Nobel de physique [1].

De rapides progrès ont été obtenus dès les années 50 par les équipes des Bell Laboratories qui fabriquèrent, à partir du procédé de tirage Czochralski, la première cellule au silicium cristallin avec un rendement de 4%. Le tout premier module photovoltaïque a été réalisé en 1954 et présenté comme une batterie solaire. Il était considéré comme une simple curiosité, car il était trop cher pour que son utilisation se généralise [2]. Cette technologie a été utilisée sérieusement pour la première fois dans les années 60 par l'industrie spatiale pour fournir de l'électricité à bord des engins spatiaux [3]. Par le biais des programmes spatiaux, cette technologie a évolué, sa fiabilité a été établie et son coût a commencé à baisser. Ceci a permis à l'industrie des semiconducteurs de contribuer largement au développement des cellules solaires [4].

Jusqu'au milieu des années 70, le coût de fabrication des photopiles était trop élevé pour être économiquement utilisées sur terre [5]. Ce n'est que depuis le deuxième choc pétrolier, au début des années 80, qu'un véritable intérêt s'est rapidement manifesté à travers le monde pour la technologie photovoltaïque, qui par conséquent s'imposa comme source d'électricité pour des applications non spatiales [6,7].

I.3 Mécanismes et principe d'une cellule photovoltaïque

I.3.1 Principe de fonctionnement

La cellule photovoltaïque (ou cellule solaire ou encore photopile) est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique s'il est éclairé convenablement [8]. Entre l'étape initiale où la lumière pénètre dans une cellule photovoltaïque et l'étape finale où les porteurs de charges sont collectés sur les électrodes, plusieurs processus physiques agissent successivement et déterminent l'efficacité de la photoconversion [9,10]. Ces différentes étapes sont détaillées ci-après et illustrées par la Figure (I.1).

Le principe général est le suivant: L'absorption de photons d'énergie suffisante E_{ph} ($E_{ph} > E_g$) dans le semiconducteur (couche active) génère des paires électron-trou.

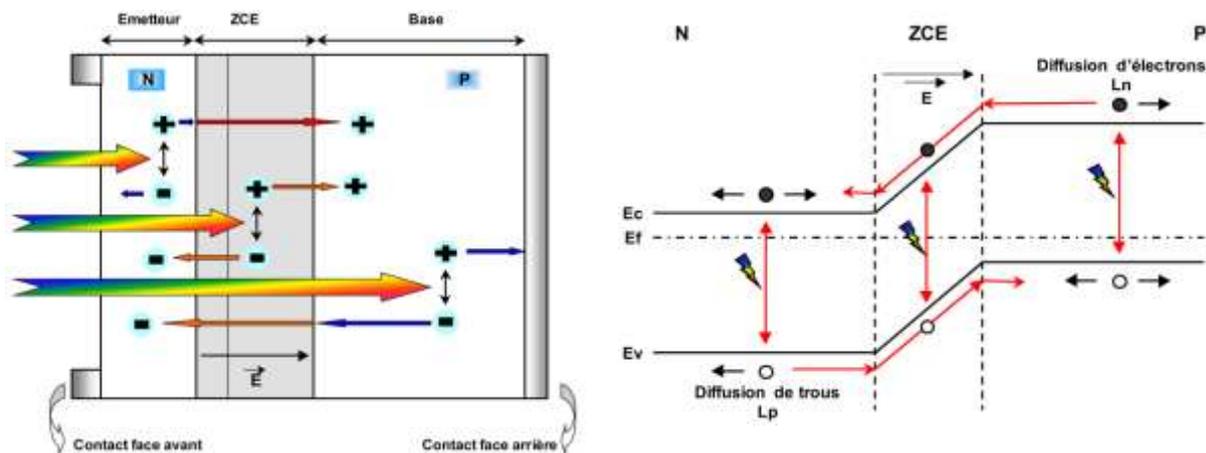


Figure (I.1) : Structure et diagramme de bandes d'énergie d'une photopile solaire [11].

Ces charges électriques photogénérées sont séparées par un champ électrique interne (jonction) et collectées par une grille sur la face avant et un contact ohmique réalisé sur la face arrière de la cellule puis débitées dans la charge. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semiconducteurs [12].

I.3.2 Semiconducteurs dans la conversion photovoltaïque

Un semiconducteur est un matériau dont la concentration des charges libres est faible par rapport aux métaux. Pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) devienne libre dans un semiconducteur et participe à la conduction de courant, il faut lui fournir un minimum d'énergie pour qu'il puisse atteindre des niveaux énergétiques supérieurs (bande de conduction). C'est l'énergie du gap, E_g (eV) qui est le seuil photovoltaïque. A titre d'exemple,

elle est de 1,12 eV pour le silicium cristallin (c-Si) et de 1,67 eV pour le silicium amorphe (a-Si) [8,10].

Le spectre du rayonnement solaire est la distribution des photons de lumière en fonction de leur énergie (inversement proportionnel à la longueur d'onde). Le rayonnement arrivant sur une cellule solaire PV est composé d'une partie réfléchi, d'une autre absorbée et le reste passe à travers l'épaisseur de celle-ci qui est transmis au milieu extérieur de la cellule.

Les photons absorbés dont l'énergie est supérieure à l'énergie de gap vont libérer un électron (négatif), laissant un trou (positif) derrière lui. Pour séparer cette paire de charge électrique de signe opposé et recueillir un courant électrique, il faut introduire un champ électrique, \vec{E} , de part et d'autre de la cellule.

Dans le cas d'une photopile de première génération (silicium monocristallin), la méthode utilisée pour créer ce champ est celle du dopage par des impuretés. Deux types de dopages sont nécessaires :

- Le dopage de type n (négatif) consiste à introduire dans la structure cristalline semiconductrice des atomes étrangers, qui ont la propriété de donner chacun un électron excédentaire (charge négative) libre qui peut se mouvoir dans le cristal, c'est le cas du phosphore P dans le Silicium (Si). Dans un matériau de type p (positif), on utilise des atomes dont l'insertion dans le réseau cristallin donnera un trou excédentaire, le Bore est le dopage de type p le plus couramment utilisé pour le silicium (Si).
- Lorsque l'on effectue deux dopages différents (type n et type p) de part et d'autre de la cellule, il en résulte, après recombinaison de charges libres (électrons et trous), un champ électrique constant créé par la présence d'ions fixes positifs et négatifs. Les charges électriques générées par l'absorption du rayonnement pourront contribuer ainsi au courant de la cellule photovoltaïque. Lorsque l'énergie de gap augmente, le courant diminue mais la tension est plus élevée.

I.3.3 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque concerne les matériaux semiconducteurs. Il implique la production de charges négatives (électrons) et positives (trous) sous l'effet d'un rayonnement

électromagnétique (photons). L'énergie transportée par ce rayonnement est définie par la relation :

$$E_{ph}(eV) = hc/\lambda \quad (I.1)$$

Où h est la constante de Planck égale à $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$. c est la célérité de la lumière dans le vide elle est égale à $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. λ est la longueur d'onde de la lumière (en m). Seulement une partie des photons incidents, ceux avec une énergie supérieure ou égale au niveau énergétique du gap, peuvent contribuer à la production du courant électrique.

L'effet photovoltaïque requiert une barrière de potentiel pour se manifester. En pratique, on réalise une jonction p-n dont avec une zone n de très faible épaisseur, de telle sorte que la zone de charge d'espace se situe très près de la surface éclairée et obtenir ainsi un rendement maximum.

I.3.4 Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules solaires impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie lumineuse utilisée: le Soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0.5 \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ 60 MW/m^2 soit un total de $9.5 \cdot 10^{25} \text{ W}$ [12] (Figure I.2).

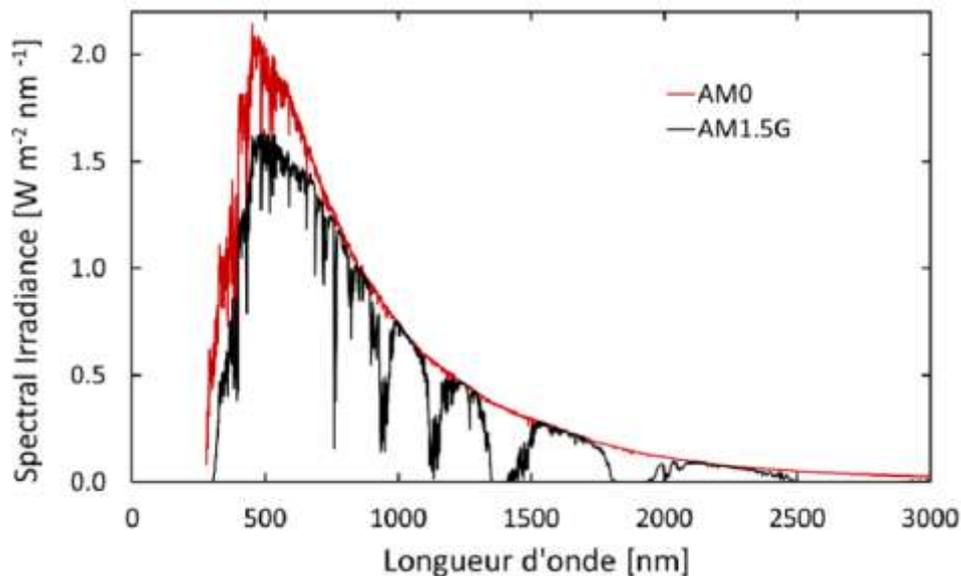


Figure (I.2) : Répartition du spectre solaire.

En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairage moyen dans l'année de 1.36 kW/m^2 hors atmosphère. Les

matériaux des cellules solaires réagissent différemment selon la longueur d'onde de la lumière à laquelle ils sont soumis. Cependant, la connaissance de la distribution en longueur d'onde de l'énergie solaire est importante.

I.3.5 Nombre d'air masse

Pour tenir compte de la distance traversée par les rayons, on définit un système de référence. La notion d'air masse ou masse atmosphérique (AM) a été introduite est définie par la relation [12] :

$$AM = \frac{p}{1013} \frac{1}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{7.8}\right) \quad (I.2)$$

Où p (N/m) est la pression, θ ($^\circ$) l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith) et z (Km) l'altitude.

Dans les conditions normales et au niveau de la mer, l'expression simplifiée suivante est utilisée :

$$AM = \frac{1}{\sin\theta} \quad (I.3)$$

Ainsi, lorsque le soleil est au zénith ; on dit que l'on a les conditions AM_1 , car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7.8 Km). Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM_2 . Hors atmosphère, à haute altitude, on définit les conditions AM_0 . Le spectre $AM_{1.5}$, correspondant à un angle du soleil de 48.2° sur la surface de la terre (Fig. I.3).

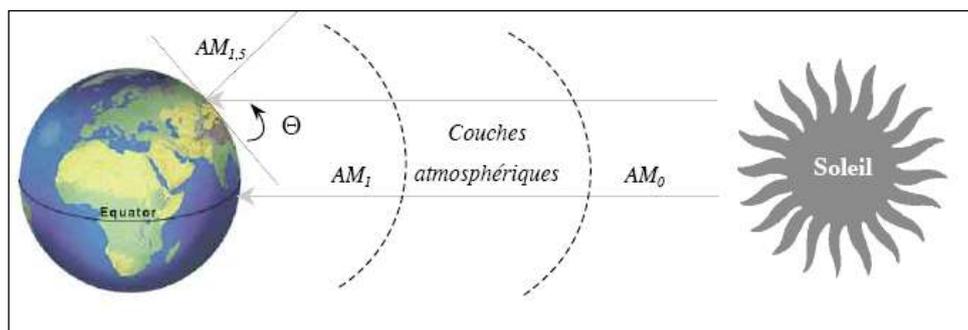


Figure (I.3) : Description du nombre d'air masse [1].

Il est important de comprendre les deux aspects recouverts par le concept de nombre d'air masse. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire et d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées

à qualifier les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi, les conditions standard de qualification des cellules sont un spectre AM1.5: une puissance incidente de 1000 W/m^2 et une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

I.4 Caractéristiques énergétiques et électriques d'une cellule solaire

I.4.1 Caractéristiques énergétiques

I.4.1.1 Energie disponible aux bornes d'une cellule

Comme dans tous les systèmes énergétiques, l'énergie disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est une fonction de l'énergie entrante et des pertes. Ceci se traduit de la manière suivante :

$$E_{\text{électrique}} = E_{\text{lumineuse}} - P \quad (\text{I.4})$$

$E_{\text{électrique}}$: L'énergie disponible à la borne de la cellule PV,

$E_{\text{lumineuse}}$: L'énergie incidente (flux lumineux),

P : Les pertes (fondamentales et technologiques).

Le Watt-crête (Wc) est l'unité servant à définir la puissance disponible aux bornes d'une cellule ou d'un assemblage de cellules. La puissance crête d'une cellule, aussi nommée puissance « catalogue », représente la puissance électrique maximum délivrée dans les conditions suivantes dites conditions standard [10] :

- Eclairage solaire est évalué à 1 kW/m^2 ,
- Température de la cellule PV égale à 25°C ,
- Répartition spectrale du rayonnement dit AM.1.5.

I.4.1.2 Rendement d'une cellule PV

Le rendement d'une photopile est le rapport entre l'énergie électrique qu'elle fournit et l'énergie du rayonnement (visible ou invisible à l'œil, lumineux ou solaire) reçue ou incidente, c'est-à-dire :

$$\eta = E_{\text{électrique}} / E_{\text{lumineuse}} \quad (\text{I.5})$$

L'énergie électrique disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est une fonction:

- Des caractéristiques du type de rayonnement: de la répartition spectrale, de l'angle d'incidence,
- De la quantité d'énergie reçue,
- De la surface de la cellule,
- De ses caractéristiques dimensionnelles,
- Des conditions ambiantes de fonctionnement de la cellule PV (température de l'environnement, vitesse du vent, etc...).

I.4.1.3. Réponse spectrale

Une cellule photovoltaïque (PV) n'utilise pas toutes les longueurs d'onde du spectre solaire. On appelle réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque l'efficacité avec laquelle elle transforme l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique. Par ailleurs, c'est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse, en fonction des différentes longueurs d'onde constituant le rayonnement incident. Cette efficacité dépend essentiellement des propriétés des matériaux constituant la cellule PV.

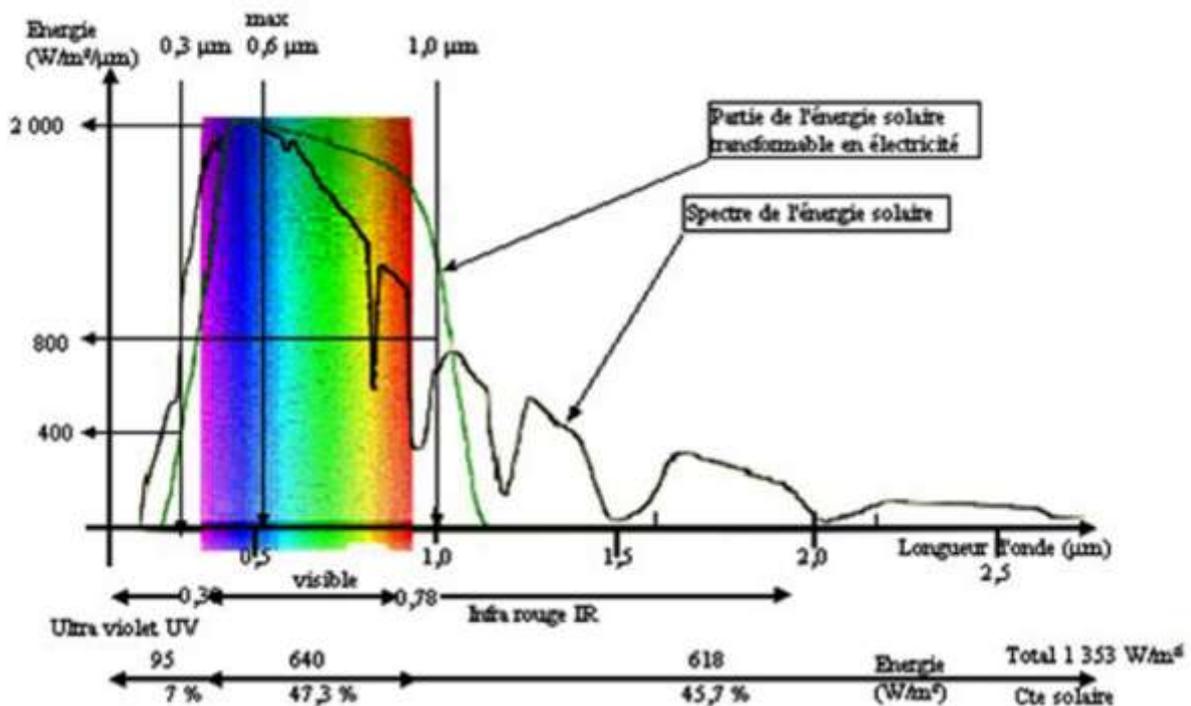


Figure (I.4) : Réponse spectrale d'une cellule PV [10].

La réponse spectrale (RS) est donnée par la relation (I.6):

$$RS = \frac{q\lambda}{hc} QE \tag{I.6}$$

QE représente le rendement quantique de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique est égal à 1 si et seulement si chaque photon génère une paire électron-trou.

Lorsqu'une cellule PV est soumise au rayonnement solaire, seule une partie du rayonnement solaire sera transformée en électricité (Figure I.4). Le rayonnement solaire est réparti sur une gamme de longueurs d'onde débutant de l'ultraviolet (longueurs d'ondes inférieure à $0.4 \mu\text{m}$) et s'étendant à l'infrarouge (longueurs d'onde supérieur à $0.8 \mu\text{m}$). La cellule n'est sensible qu'à une partie du rayonnement solaire, celle comprise entre 0.35 et $1.1 \mu\text{m}$, partie du rayonnement solaire essentiellement visible, et une partie du rayonnement ultraviolet (de 0.35 à $0.4 \mu\text{m}$) et du rayonnement infrarouge (de 0.8 à $1.1 \mu\text{m}$). Cette sélection des longueurs d'onde s'explique par le fait que le photon doit avoir suffisamment d'énergie pour arracher un électron.

I.4.1.4 Absorption

L'absorption de la lumière dans un matériau suit une loi exponentielle décroissante en fonction de la profondeur de pénétration de celui-ci :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{I.7})$$

Avec:

- I_0 : l'intensité incidente,
- α : (cm^{-1}): le coefficient d'absorption,
- x (cm): la profondeur de pénétration.

Le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie de gap E_g (eV) en fonction des énergies des photons incidents. D'après les relations établies par Pankove [11,12] qui permettent de déterminer la nature des transitions existantes entre les bandes d'énergies, ce coefficient α est calculé à partir de l'équation :0

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R^2)}{2T} + \left[\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right] \quad (\text{I.8})$$

Où d , R et T sont respectivement l'épaisseur de la couche, le coefficient de réflexion et le coefficient de transmission. La nature de la transition mise en jeu est déterminée à partir de la relation qui lie le coefficient d'absorption à l'énergie de photons par l'équation :

$$\alpha = \left(\frac{k}{h\nu} \right) (h\nu - E_g)^\beta \quad (I.9)$$

Où k est une constante, h est la constante de Planck, E_g désigne la valeur énergétique de la bande interdite et $\beta = 1/2, 3/2$ ou 2 , pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise respectivement.

I.4.2 Caractéristiques électriques d'une Cellule Solaire

Pour décrire le comportement électrique d'une cellule solaire photovoltaïque, plusieurs modèles mathématiques ont été proposés, dont celui décrit par G.W.Hart (1977), et également celui décrit par Overstraeten (1986) [13]. Pour une cellule fonctionnant dans la partie négative de la caractéristique ($J-V$), un autre modèle plus général est impérativement nécessaire, décrivant ainsi la région d'avalanche à des tensions très élevées.

Les tensions négatives des cellules solaires peuvent apparaître lorsque le champ photovoltaïque est éclairé d'une manière non uniforme. Dans ce cas, un modèle a été proposé par Rauschenbach (1980) et un autre modèle peu précis, basé sur une seule diode par Bishop (1988).

Le modèle que nous étudions dans ce travail offre des conditions plus optimales pour une description des caractéristiques de la cellule solaire [14].

I.4.2.1 Modélisation électrique

Le fonctionnement d'une cellule solaire à base de CIGS peut être modélisé en considérant le schéma électrique équivalent ci-dessous (Figure I.5). Nous pouvons considérer le cas d'une cellule solaire idéale comprenant une source de courant et deux diodes en parallèle. La source de courant J_{ph} modélise la densité de courant photogénéré. Les branches de chacune des diodes représentent le courant de diffusion dans la base et l'émetteur (J_1) et le courant de génération-recombinaison (J_2) dans la zone de charge d'espace de la jonction (ZCE) respectivement.

Pour envisager le cas d'une cellule solaire réelle, le circuit équivalent doit intégrer :

- une résistance série R_s , qui modélise les pertes résistives au sein de la photopile;

- Une résistance parallèle R_{sh} modélisant les courants de fuite qui court-circuitent la jonction (fuite par les bords de la cellule et au niveau de la jonction)

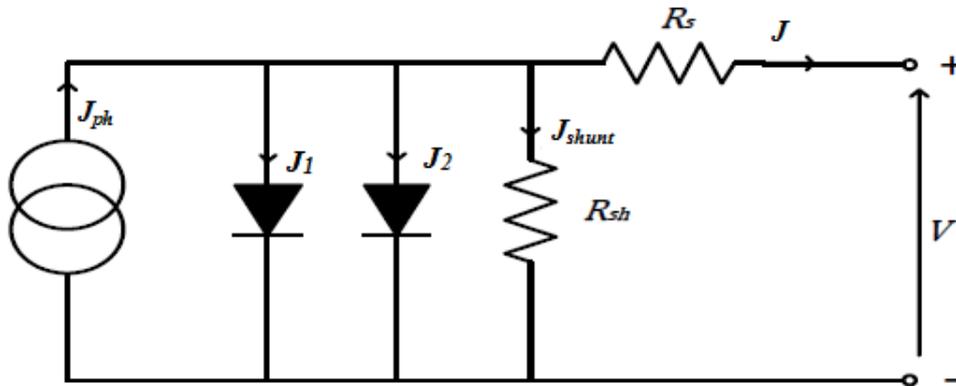


Figure (I.5) : Circuit équivalent d'une cellule solaire à jonction p-n.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit :

$$J = J_{ph} - J_d - \frac{V + R_s J}{R_{sh}} \quad (I.10)$$

On peut mettre le courant de la diode sous la forme :

$$J_d = J_D + J_R = J_{0D} \left(\exp \frac{qV_D}{K_B T} - 1 \right) + J_{0R} \left(\exp \frac{qV_D}{2K_B T} - 1 \right) \quad (I.11)$$

Une façon exacte de l'exprimer, consiste à affecter l'exponentielle d'un coefficient n qui exprime la non idéalité de la diode :

$$J_d = \sum_{n=1}^2 J_{0n} [(\exp \gamma_n V_D) - 1] \quad (I.12)$$

Où $\gamma_1 = \frac{q}{k_B T}$ Et $\gamma_2 = \frac{\gamma_1}{2}$

Si V est la tension aux bornes de la cellule, la tension de diffusion V_D aux bornes de la jonction s'écrit :

$$V = V_D - R_s J \quad (I.13)$$

En tenant compte des résistances série R_s (liée à la résistance des électrodes et du matériau) et shunt R_{sh} (résistance de fuite entre les deux zones n et p de la jonction), l'équation de la caractéristique densité de courant-tension s'écrit alors:

$$J = -J_{01} \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s J)}{n_1 K_B T} \right] - 1 \right\} - J_{02} \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s J)}{n_2 K_B T} \right] - 1 \right\} - \frac{(V + R_s J)}{R_{sh}} + J_{ph} \quad (I.14)$$

Où J_{01} , J_{02} sont les densités de courants de saturation, n_1 et n_2 sont les facteurs d'idéalité des diodes, q est la charge de l'électron, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température, J_{ph} est le photocourant.

Généralement, on prend $n_2=2$. Dans ce cas, en première approximation, la première diode représente principalement le courant de diffusion qui est influencé par les propriétés des régions neutres dans la cellule. La deuxième diode est liée au courant de génération-recombinaison qui trouve son origine dans la région de déplétion. Donc, ce modèle est très utile pour l'étude des défauts électriquement actifs dans le dispositif à jonction p-n telle que les cellules solaires PV [15].

I.4.2.2 Détermination des différents paramètres

Avec le modèle décrit précédemment, plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination des différents paramètres à partir des mesures $J=f(V)$. Cependant, ces méthodes requièrent des mesures en dehors de la gamme dynamique ou bien elles sont basées sur des mesures multiples et fournissent généralement des valeurs de certains paramètres uniquement.

I.4.2.3 Point de fonctionnement optimal

Si l'on fait l'hypothèse que la résistance série est faible et que la résistance shunt est importante, la caractéristique J - V peut se ramener à :

$$J_{ph} = -J_{01} \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s J)}{n_1 K_B T} \right] - 1 \right\} - J_{02} \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_s J)}{n_2 K_B T} \right] - 1 \right\} \quad (I.15)$$

Avec : $J_{ph} = J_{cc}$ $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$

On en déduit la tension de circuit ouvert par annulation de courant :

$$V_{CO} = \frac{n K_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{CC}}{n J_{0n}} \right) \quad (I.16)$$

Par ailleurs, on a l'équation de courant au point de fonctionnement optimal donnée par la relation suivante :

$$J_m = J_{CC} - \sum_{n=1}^2 J_{0n} \left(\exp \frac{qV_m}{nK_B T} - 1 \right) \quad (I.17)$$

Le produit $p_m = J_m V_m$ représente la puissance maximale que l'on peut extraire de la cellule.

On peut écrire le facteur de forme FF (dit encore facteur de remplissage) sous la forme :

$$FF = FI \left(1 - \frac{V_{CO}}{R_{sh} J_{cc}} - \frac{J_{CC} R_S}{V_{CO}} + \frac{R_S}{R_{sh}} \right) \quad (I.18)$$

Où FI est le facteur de forme idéal de la cellule.

FI ne dépend donc que de la tension de circuit ouvert, de n et de la température (Figure I.6).

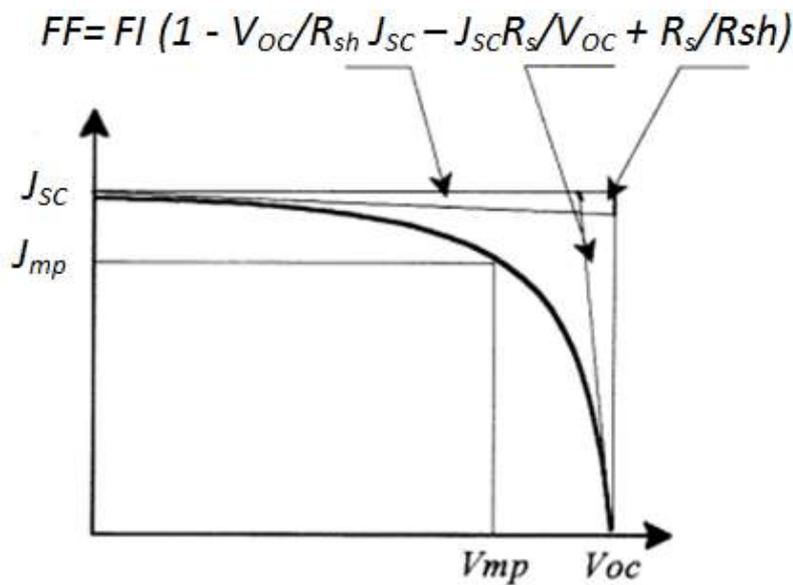


Figure (I.6): Expression graphique du facteur de forme d'une photopile.

I.4.2.4 Rendement de conversion, η

Le rendement de conversion est le paramètre le plus généralement utilisé pour comparer les performances d'une cellule solaire PV par rapport à une autre. Le rendement η des cellules solaires désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente

$P_{solaire}$:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{solaire}} = \frac{FF J_{cc} V_{co}}{P_{solaire}} = \frac{J_m V_m}{P_{solaire}} \quad (I.19)$$

Le rendement dépend du spectre, de l'intensité de la lumière incidente et de la température. Autrement dit les conditions sous lesquelles le rendement est mesuré doivent être contrôlées afin de comparer les performances d'un dispositif par rapport à un autre.

I.5 Facteurs limitant le rendement

En pratique, la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule solaire. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et à la technologie utilisée.

I.5.1 Absorption incomplète

Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie du gap du semiconducteur sont soit dissipés sous forme de chaleur, soit absorbés au niveau des contacts ohmiques. Plus E_g est élevé, plus la perte est importante. Pour le silicium, cette perte est estimée à 23%. (Zone a de la Figure 1.10). Comme on trouve une absorption incomplète due à l'épaisseur insuffisante de l'absorbeur de la cellule, où une partie des photons qui bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent l'épaisseur de celle-ci sans être absorbés. La perte devient importante quand la cellule est très fine ($<100 \mu\text{m}$), par contre elle peut être minimisée en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

I.5.2 Réflexion

Le flux de photons absorbé par la cellule solaire PV ne représente qu'une fraction du flux incident, l'autre partie est perdue par réflexion à la surface de celle-ci. Les pertes par réflexion sont considérées comme un problème technologique. Pour les cellules de première génération, il peut être résolu et réduit jusqu'à 3 à 4 % par la mise en œuvre de traitements de surface, soit par une seule couche anti-réfléchissante de nitrure de silicium (Si_xN_y) par exemple, soit par texturisation qui consiste en une attaque chimique de la surface du wafer de silicium. Cette attaque est sélective en ce qui concerne les plans cristallographiques des matériaux et conduit alors à la création de pyramides de quelques microns de hauteur.

I.5.3 Rendement de collection

Seuls les électrons et les trous séparés par le champ électrique, créé dans la zone de charge d'espace, peuvent atteindre les contacts et contribuent au courant de sortie débité par la photopile. Le reste, qui se recombine dans le volume et à la surface avant et arrière, produit de la chaleur et n'effectue aucun travail utile. On l'appelle également « Rendement Quantique ». Il correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total photogénéré. Ce terme tient donc compte des recombinaisons de porteurs survenant dans le volume et en surface de la cellule. Il dépend directement de la durée de vie des porteurs minoritaires, du coefficient d'absorption et surtout des caractéristiques des matériaux utilisés (puretés, défauts, propriétés électriques, etc.). Pour la plupart des cellules commerciales de bonne qualité, les pertes de collection sont actuellement estimées à moins de 5%.

I.5.4 Facteur de tension

Le facteur de tension est le rapport de la tension maximale développée par la cellule (V_{co}) et la tension correspondant au gap (E_g/q) [16]. Il est donné par la relation suivante :

$$F_v = \frac{qV_{co}}{E_g} \quad (I.20)$$

La tension de circuit ouvert est toujours plus faible que l'énergie de gap E_g pour les raisons suivantes :

- La largeur de la barrière, qui est égale au maximum de la tension appliquée sur une jonction pn, est déterminée par la différence entre le niveau de Fermi dans les deux régions p et n de la jonction. Le niveau de Fermi, est fonction du type d'impureté, leur concentration et de la température. Ainsi la largeur de la barrière est inférieure à E_g .
- Une tension égale à la largeur de barrière, peut être seulement obtenue par une injection maximale des niveaux, qui ne peuvent jamais être atteint par des photons absorbés.

Chaque spectre de distribution d'irradiance est caractérisé par une valeur optimal de E_g pour la quelle le produit de J_{cc} et V_{co} est maximal.

Le niveau de Fermi peut être proche de la bande de valence dans la région de type p et cela par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges accepteurs. Cela

engendre une augmentation de la largeur de la barrière et de la tension de circuit ouvert, ce qui conduit à réduire la valeur de la résistivité.

I.5.5 Facteur de forme

Le facteur de forme est appelé aussi facteur de courbe (de remplissage), défini par :

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{co} J_{cc}} \quad (I.21)$$

Le facteur de forme est limité à 0.89 du fait du caractère exponentiel de la caractéristique densité courant-tension de la cellule photovoltaïque. Un facteur de forme égale à 1 correspondrait en effet à une caractéristique $J-V$ parfaitement rectangulaire. Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction pn, du matériau et de la résistivité des contacts métalliques utilisés [16].

I.6 Les différentes filières photovoltaïques

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'un matériau photosensible, dit matériau absorbeur, généralement de type p qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés par la présence d'une jonction p-n. Cette jonction peut être soit une homojonction qui est le cas de la filière classique silicium monocristallin, soit une hétérojonction c'est-à-dire une jonction à l'aide de deux semiconducteurs de nature différente, soit une jonction Schottky, définie par un contact métal-semiconducteur.

I.6.1 Cellules de première génération: le silicium cristallin (c-Si)

Le silicium cristallin constitue la première génération de cellules photovoltaïques. Cette technologie, née au début des années 50, a connu un essor rapide en profitant des grandes avancées scientifiques réalisées parallèlement dans le domaine de l'électronique. Pour cette raison, elle s'impose à la première place du marché mondiale face à d'autres technologies. Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant à la surface du globe, car il est extrait à partir du sable. Il n'est pas toxique comme certains semiconducteurs II-VI. Naturellement, il est lié à l'oxygène en formant un oxyde naturel (SiO_2) présentant d'excellentes propriétés électroniques. Par ailleurs, il peut se doper facilement avec le phosphore ou le bore, et cela malgré le gap indirect du silicium de 1,12 eV, peu adapté à la conversion photovoltaïque du spectre solaire. Tandis que dans le cas du GaAs, avec une

largeur de bande interdite de 1,38 eV, il permet d'accéder à des rendements théoriques plus élevés de l'ordre de 26%, valeur rapportée par Beghadli [17]. Le silicium cristallin reste cependant le matériau le plus utilisé dans le photovoltaïque. Ces dernières années, sur le marché, la part du silicium multi-cristallin y est plus importante que le monocristallin.

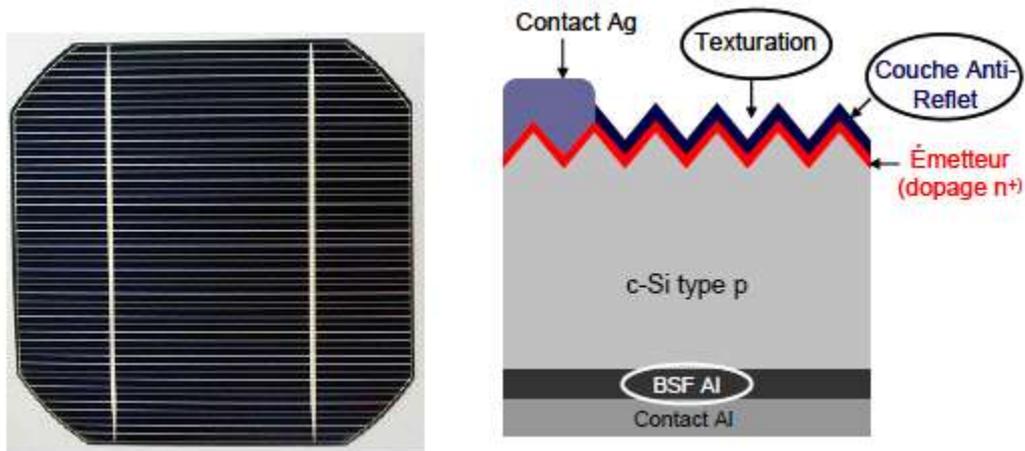


Figure (I.7) : Structure standard : (a) wafer pseudo carré 150cm² ; (b) : schéma vue de coupe

Pour l'obtenir à l'état « élémentaire », il est nécessaire de procéder à une réduction chimique ainsi qu'à une purification afin d'éliminer au mieux les impuretés présentes dans le matériau. Le silicium est ensuite fondu et recristallisé sous forme de lingot [18]. Il existe différents procédés industriels (Czochralsky, Bridgman, zone flottante, etc.) selon la qualité mono ou polycristalline recherchée. Malheureusement, cette technologie est connue pour l'utilisation d'opérations métallurgiques lourdes et énergétiquement coûteuses [19]. Les cellules photovoltaïques sont réalisées à partir de fines plaques de silicium, appelées wafers, directement découpées dans le lingot [20]. Ces wafers sont préparés par attaques chimiques successives afin de les dégraisser, supprimer leurs défauts et texturer leurs surfaces. A ce stade, le silicium est dopé p du fait de la présence d'atomes de bore résiduels, et l'homojonction p/n se réalise par diffusion thermique d'un dopant n. Pour ce faire, un précurseur de phosphore gazeux ou pâteux est généralement mis au contact du wafer dans un four à haute température. Une couche antireflet de nitrure de silicium Si_xN_y est ensuite déposée sur la cellule, lui conférant ainsi sa belle couleur bleue caractéristique. Le rôle de cette couche est double. D'une part, elle passive la surface et limite ainsi les recombinaisons de charges, d'autre part, elle forme une couche anti-reflet qui réduit les pertes optiques.

La cellule est terminée par l'ajout de contacts métalliques sérigraphiés nécessaires à la collecte des charges. Une pâte d'aluminium et une grille en argent sont déposées puis recuites

en face arrière et avant respectivement. L'aluminium permet la formation d'une zone p^+ par dopage au contact du p-Si, ce qui génère un champ électrique répulsif (Back Surface Field), bénéfique à l'extraction des charges. La grille en argent permet un contact de très bonne conductivité tout en minimisant l'ombrage (Figure I.7).

I.6.2 Cellules de deuxième génération : les couches minces

Les cellules photovoltaïques en couches minces sont appelées aussi les cellules de seconde génération. Comparativement aux cellules classiques, l'intérêt de la technologie de la cellule en couches minces vient de la faible quantité de matériau nécessaire à sa fabrication. Le dépôt des matériaux se fait sur des substrats moins coûteux que ceux du silicium amorphe. Donc, elles permettent une réduction des coûts de production. Contrairement aux cellules de première génération, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs suffisent). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale.

I.6.2.1 Filière à base de tellurure de Cadmium (CdTe)

Les cellules solaires à base de CdTe les plus efficaces sont actuellement élaborées en configuration superstrate [21,22]. Dans ce type de structure, une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC), généralement de l'ITO ou du Cd_2SnO_4 forme le contact sur la face avant, directement déposé sur verre (Figure I.8). Un dépôt fin hautement résistif de SnO_2 ou In_2O_3 est communément rajouté afin de prévenir les courts-circuits. Cette première partie de la cellule permet le passage de la lumière ainsi que la collecte des charges photogénérées. Vient ensuite la jonction p/n formée par une fine couche de n-CdS, déposée par bain chimique, et une couche de CdTe dopé p. Quelque soit la méthode de dépôt du CdTe, la présence d'oxygène et de chlore est nécessaire pour l'obtention de cristaux de bonne qualité. Cela consiste en principe à incorporer des dérivés chlorés/oxygénés durant la phase de dépôt ou bien après dépôt, par traitement thermique en présence de vapeurs de chlore et d'oxygène [5].

Il se produit alors une recristallisation permettant l'obtention de gros grains avec la formation des composés CdO et $TeCl_2$. Ils permettent de passiver les joints de grains de l'absorbeur ainsi que l'interface avec le CdS. Ce processus, propre aux couches minces polycristallines, est indispensable pour l'obtention du matériau CdTe de bonne qualité cristalline. Par ailleurs, un traitement thermique favorise la formation du composé CdS_xTe_{1-x} par interdiffusion du soufre et du tellure au niveau de l'hétérojonction. Ainsi, le gap de ce

matériau subit un gradient suivant sa composition (1,5 eV pour $x = 0$ à 2,4 eV pour $x = 1$) et permettant ainsi un meilleur raccord des bandes d'énergie entre le CdS et le CdTe [23]. La structure finale est terminée en réalisant un contact arrière métallique qui a tendance à former une barrière de Schottky avec le CdTe. Afin d'éviter ce comportement redresseur, une gravure chimique suivie d'une application de cuivre permet la formation d'une couche Cu_2Te fortement dopée p^+ et permettant la formation d'un contact quasi-ohmique avec un métal [18,22].

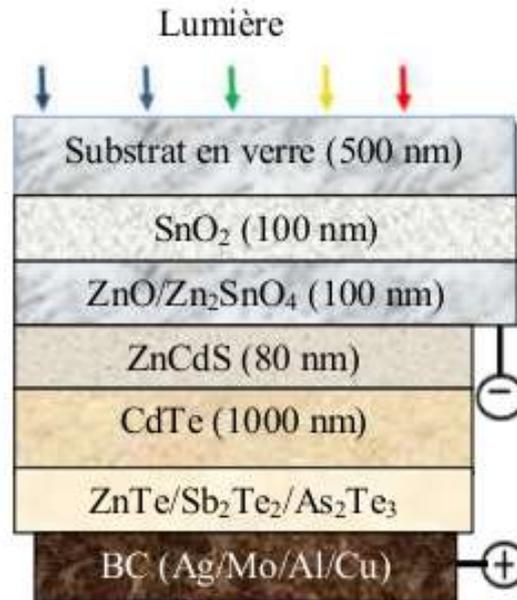


Figure (I.8) : Structure typique d'une cellule solaire à base de couche absorbante de CdTe.

Les problèmes majeurs des cellules solaires de CdTe restent la rareté (et donc le prix élevé) du tellure ainsi que la toxicité du cadmium [24]. L'instabilité à long terme du contact Cu_2Te , lié à l'électromigration du cuivre, est aussi pointée du doigt. Toutefois, son fort coefficient d'absorption ainsi que son gap direct de 1,5 eV en font une technologie parfaitement adaptée à la conversion photovoltaïque du spectre solaire.

I.6.2.2 Le diséléniure de cuivre d'indium et de gallium ($\text{CuIn}_{1-x}\text{G}_x\text{Se}_2$:CIGS)

Ce n'est qu'au début des années 70 que des premiers dépôts de n-CdS sur des cristaux massifs de CuInSe_2 (CIS) dopé p furent réalisés, puis les structures en couches minces suivirent à partir de 1976. Très rapidement, les rendements de conversion devinrent honorables en approchant les 10% et une grande majorité de chercheurs se convertirent au CIS, tandis que des problèmes de stabilité physico-chimique persistaient dans les cellules CdS/ Cu_2S [5,25].

Au cours des années 80, deux principales méthodes de dépôt ont été développées pour obtenir des cristaux de CIS de qualité, la co-évaporation sous vide ou bien le dépôt de précurseurs métalliques Cu/In suivi d'une phase réactive Se ou H₂Se [26]. Plusieurs progrès successifs ont ensuite fait évoluer le CIS vers la structure CIGS actuelle [27,28]. Dans un premier temps, l'idée de remplacer une partie de la couche épaisse de CdS par une couche plus fine associée au ZnO conducteur dopé à l'aluminium a permis un gain optique dans les courtes longueurs d'onde. Une fine couche de ZnO « intrinsèque » fut ajoutée entre le CdS et le ZnO:Al afin de prévenir les éventuels court-circuits causés par une couverture insuffisante du CIGS par le CdS. Ensuite le gap du matériau fut modulé par substitution d'une partie de l'indium par du gallium pour mieux correspondre à la partie la plus utile du spectre solaire. Ainsi, le gap augmenta de 1eV (x = 0) à 1,68 eV (x = 1). Le substrat de verre, initialement borosilicaté, devint sodocalcique (SLG) pour mieux correspondre au coefficient de dilatation thermique du CIGS mais aussi et surtout pour des raisons économiques [29].

Cependant, le comportement de cet empilement est relativement complexe puisqu'il existe beaucoup d'interdiffusions atomiques entre les différents éléments chimiques constituant les couches. En effet, le molybdène, au contact du CIGS permet la formation d'une couche MoSe₂ dopé p⁺ qui améliore considérablement le transfert des charges [26]. La migration du cadmium du CdS vers le CIGS et l'échange des ions Se²⁻ et S²⁻ entre ces matériaux permet d'obtenir un gradient de potentiel au niveau de la jonction et d'enterrer cette dernière un peu plus profondément dans le CIGS [30,31,32]. Il existe toutes sortes de modèles physico-chimiques, basés sur les propriétés des défauts intrinsèques du CIGS ainsi que sur les différents « dopants » de chaque couche afin de tenter d'expliquer le comportement électro-optique de la structure et d'en optimiser ses performances photovoltaïques. Bien que l'histoire retienne essentiellement le CIGS, le matériau de base qui est le CIS a subi au cours du temps de multiples évolutions pour donner naissance à des alliages tels que le CuIn_{1-x}Al_xSe₂ (CIAS) ou encore le CuInSe_{2-x}S_x (CISS) pour ne citer que les plus connus [33]. Les inquiétudes concernant les ressources naturelles en indium et gallium ont conduit récemment à d'intenses recherches sur les kesterites de type CuZnSnS₂ (CZTS) [34].

En effet, les cellules à base de CIGS peuvent être mises en forme facilement, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures en couches minces (Figure I.9). Le plus souvent, on retrouve la structure de type: substrate (Figure I.9 (a)), superstrate (Figure I.9 (b)), bifacial (Figure I.9 (c)) et tandem (Figure I.9 (d)).

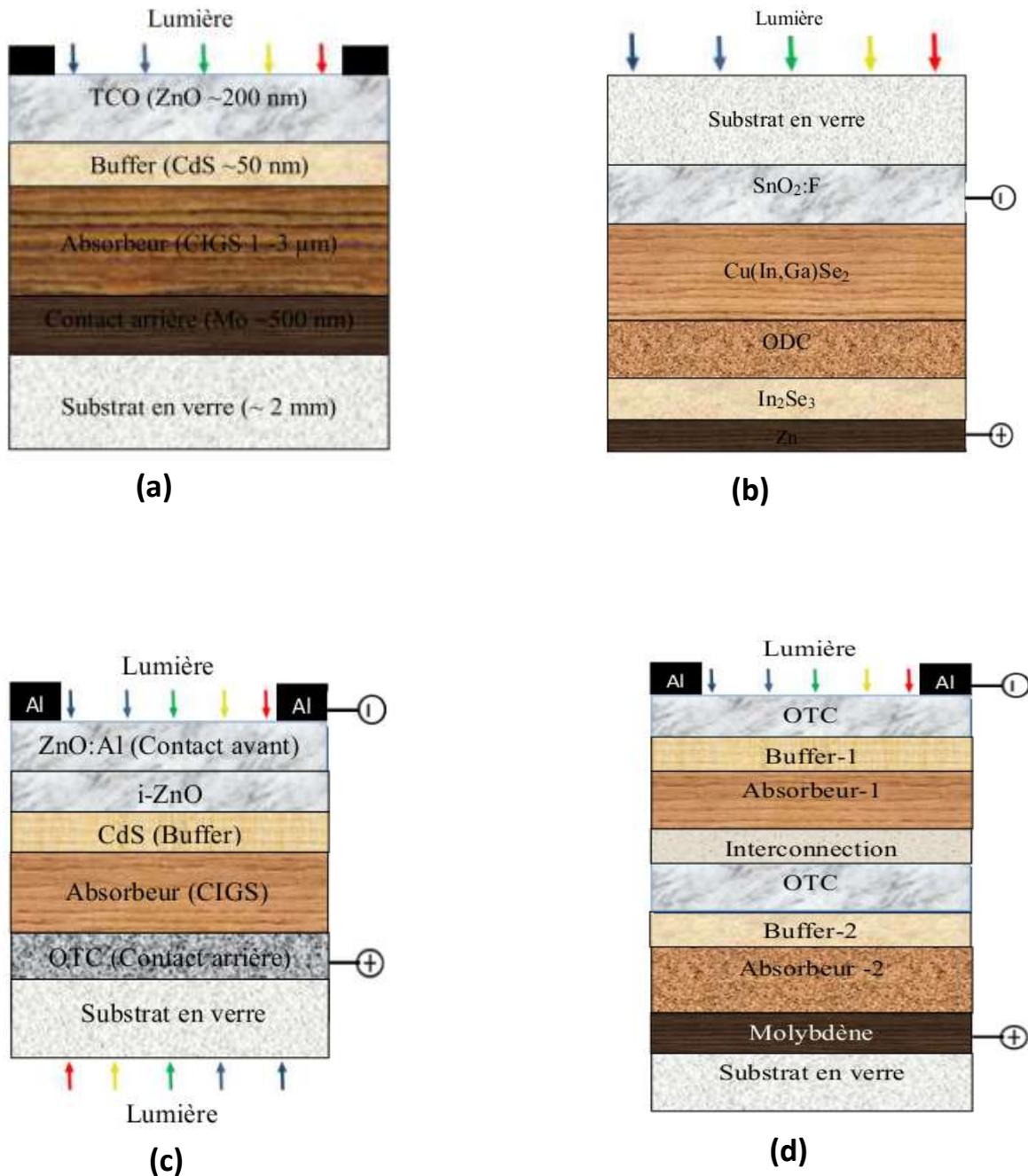


Figure (I.9) : Illustration schématique des différentes configurations proposées pour des cellules solaires à base CIGS : (a) substrate; (b): superstrate; (c) bifaciale; (d) : tandem.

Le rendement de la cellule dépend en outre de la structure élaborée et de la qualité des diverses couches la constituant, autrement dit des divers procédés de croissance. Nous présentons dans ce qui suit les différentes structures des dispositifs existants dans la fabrication des cellules solaires à base de CIGS en couches minces.

I.6.2.2.1 Configuration Substrate

Les cellules solaires en couches minces à base d'absorbants de Cu(In,Ga)Se_2 , actuellement commercialisées, sont réalisées en configuration substrate (Figure I.9(a)). Le substrat est habituellement du verre sur lequel est réalisé un dépôt de Mo par pulvérisation cathodique comme contact arrière. La couche absorbante de CIGS est ensuite déposée sur le film mince de Mo. Ensuite la jonction p-n est formée par dépôt d'une couche tampon très fine de CdS généralement obtenue par bain chimique et/ou par dépôt physique en phase vapeur. Suite à cela, on dépose successivement une couche de ZnO très résistante suivie d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur, typiquement du ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) ou de l'oxyde d'indium dopé étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO). Habituellement ces dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique ou par dépôt chimique en phase vapeur. Enfin, un dépôt de grille métallique de collecte de courant complète la cellule.

I.6.2.2.2 Configuration Superstrate

La cellule solaire de type superstrate fait référence à une configuration dans laquelle la lumière passe à travers le substrat en verre (Figure I.9(b)). Cette configuration est couramment utilisée pour les cellules solaires à base de couches absorbante de CdTe et du a-Si. La configuration superstrate présente certains avantages par rapport aux cellules solaires de type substrate, parmi lesquels :

- ✓ Faible coût : Le verre lui-même agit comme matériau d'encapsulation qui se traduit par un module plus léger avec un coût de fabrication global plus faible. Il a été démontré que les matériaux électroniques ont pratiquement le même prix que les plaques de verre [1,2]. Par conséquent, la cellule en configuration superstrate a un coût de fabrication plus faible que la cellule solaire en configuration substrate. Dans la configuration superstrate, il est possible d'utiliser des matériaux de façade à faible coût, similaires aux modules Si cristallin.
- ✓ Température de dépôt élevée : Comme la couche d'OTC est déposée avant le CIGS, il est possible d'utiliser des températures élevées (300 °C-500 °C) pendant le dépôt de l'OTC sur verre et de couches tampons afin d'améliorer les propriétés optiques et électriques des matériaux. Les films déposés à haute température sont typiquement plus stables, produisant des cellules plus stables, et répondent aux exigences de relaxation à l'encapsulation. L'interdiffusion couche tampon-CIGS est possible

pendant le traitement à haute température et doit être évitée en choisissant des matériaux et des procédés appropriés.

- ✓ Cellule en tandem : Les structures en configuration superstrate ont la possibilité d'être utilisées dans les cellules tandem, reliées de façon monolithique. C'est la cellule à large bande interdite qui absorbe la partie des faibles longueurs d'onde du spectre solaire.

I.6.2.2.3 Cellule bifaciale

Dans le cas de la cellule bifaciale (Figure I.9-c), on peut éclairer la cellule simultanément par les 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 littérature. Son explication a été donnée par le fait que les porteurs photogénérés par l'éclairage de la face arrière ont des difficultés pour atteindre la jonction [36,37]. C'est cette dernière filière PV qui fera l'objet et l'intérêt de notre travail de recherche: les cellules bifaciles.

I.6.2.2.4 Cellule tandem

La structure tandem à base du CIS est formée par deux jonctions p-n. Généralement les gaps sont décroissants vers le substrat. Ainsi, en empilant la structure petit gap ($E_g \approx 1,1$ eV) à base de CIS (configuration classique) et la structure à grand gap ($E_g \approx 1,7$ eV) à base de CuGaSe_2 (CGS) (Figure I.1(d)), le rendement théorique pourrait approcher 36 % [38]. Le gap élevé du CGS permet d'améliorer la tension en circuit-ouvert et de réduire la densité de courant, ce qui réduit les pertes dans les modules photovoltaïques.

I.6.2.3 Silicium amorphe (a-Si) et microcristallin ($\mu\text{-Si}$)

Au milieu des années 70, des dépôts de silicium amorphe réalisés par dissociation du silane par décharge lumineuse ont montré de bonnes propriétés électroniques [4]. D'où l'idée d'utiliser ce matériau pour la fabrication des cellules photovoltaïques qui sont apparues. Dans ces structures, la position des atomes reste quasiment inchangée par rapport à celle occupée dans les cristaux, mais une petite variation désordonnée des angles entre les liaisons chimiques rompt la périodicité du réseau. Du fait que la mobilité des porteurs chute fortement, le matériau devient à pseudo-gap direct ($\sim 1,7$ eV selon la teneur en hydrogène) et le bon coefficient d'absorption permet une conversion photovoltaïque efficace.

Les cellules de ce type sont principalement obtenues à l'heure actuelle par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [39]. Le principe repose sur la formation d'une jonction p-i-n entre deux collecteurs de charges. Ceci est réalisé en ajoutant du diborane B_2H_6 (dopage p) en début de croissance et de la phosphine PH_3 (dopage n) enfin de croissance au silane SiH_4 , nécessaire à la formation du silicium intrinsèque amorphe. Lors de la décomposition des gaz, une fraction d'hydrogène s'immisce généralement dans le réseau et vient satisfaire des liaisons pendantes, conférant au matériau de meilleures propriétés électroniques en supprimant des centres de recombinaison. En toute rigueur, il convient donc de parler de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Lorsque la concentration en hydrogène devient suffisamment élevée, la matrice de silicium se restructure à petite échelle et le matériau devient microcristallin (μc -Si:H).

L'inconvénient des cellules à base de silicium amorphe est l'effet métastable « Staebler- Wronski » qui réduit les performances photovoltaïques du système sous illumination [18]. Cette photo-dégradation est le résultat du déplacement des atomes d'hydrogène vers un état aggloméré, ce qui augmente le nombre de centres de recombinaison et limite la durée de vie des porteurs. Ce phénomène étant réversible par simple recuit thermique. Les cellules à base de silicium amorphe présente une augmentation du rendement avec la température: un équilibre s'établit entre la création de défauts métastables par l'énergie lumineuse et l'annihilation de ces états par l'énergie thermique.

Une amélioration désormais classique dans les dispositifs à base de silicium amorphe consiste à réaliser des multi-jonctions [40]. Le principe consiste à réduire l'épaisseur de la couche active puis à en superposer de nouvelles à plus faible gap. On réduit ainsi les pertes des porteurs de faible longueur de diffusion et on élargit le spectre d'absorption de la cellule vers les hautes longueurs d'onde. La structure formée dite « cellule tandem » présente des rendements intéressants, à l'instar du couple a-Si/ μc -Si ou encore a-Si/a-Si_{1-x}Ge_x. Toutefois, dans la configuration tandem, il est indispensable d'introduire une jonction tunnel (de recombinaison) à l'interface, ce qui accentue les pertes de courant mais augmente de manière notable la tension et finalement le rendement photovoltaïque de la cellule.

I.6.3 Cellules de troisième génération : les technologies émergentes

La troisième génération des cellules solaires photovoltaïques comprend toutes les structures plus ou moins complexes autres que les simples jonctions p-n. Elle comprend entre autres les cellules basées sur l'utilisation de colorants et de polymères organiques aux propriétés bien particulières. L'abondance, le faible coût de ces matériaux et les techniques

simples de conception (roll to roll, inkjet/screen printing, spincoating, etc.) en font des technologies très attractives [11]. Les concepts de confinement quantique, chers à la physique moderne, sont également mis à profit dans d'autres structures très élaborées. Des mécanismes complexes y sont ainsi recherchés, comme la génération multiple d'excitons ou encore la récupération des porteurs chauds [18].

I.6.3.1 Cellules nanocristallines à colorant (ou cellules de Grätzel)

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel a développé au début des années 1990 des cellules solaires fonctionnant selon un principe différent de celui décrit dans les paragraphes précédents [41]. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semiconducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm² et est à mettre au profit de la société Sharp [42]. Des tests de stabilité effectués montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6,7 % [43].

Une grande variété de composés et de matériaux sont disponibles pour réaliser une cellule de Grätzel, mais quelques uns seulement possèdent les propriétés requises. Tout d'abord, les colorants ou complexes organométalliques doivent avoir une grande couverture spectrale afin de collecter le maximum de photons. La nécessité d'un bon transfert des électrons vers l'anode implique qu'ils se régénèrent rapidement, autrement dit qu'ils soient de bons donneurs d'électrons à l'état excité (i.e. de bons réducteurs) et de bons accepteurs d'électron à l'état oxydé (i.e. de bons oxydants). Les sensibilisateurs doivent également être photochimiquement et électrochimiquement stables dans le temps. Les particules semiconductrices doivent être nanométriques afin d'occuper une grande surface spécifique et produire un contact intime avec les pigments. Elles doivent posséder une excellente conductivité électronique afin d'assurer une extraction optimale des charges. Le médiateur redox, quant à lui, doit être incolore et avoir un très bon coefficient de diffusion. Il doit s'oxyder facilement afin de régénérer rapidement le sensibilisateur mais doit se réduire lentement. En effet, ce dernier critère est le plus cruciale, car c'est lui qui est responsable du rendement limité des cellules à colorants: lors du transport des électrons vers le circuit extérieur, l'électrolyte oxydé en contact avec l'anode peut se réduire en consommant une partie du courant électrique obtenu.

La recherche actuelle s'efforce d'optimiser l'interface entre le colorant et l'électrolyte.

L'utilisation possible de substrats flexibles ainsi que de colorants de différentes couleurs en font une technologie très attractive, notamment pour les gadgets de faibles puissances et autres vitraux générateurs d'électricité.

I.6.3.2 Cellules photovoltaïques organiques (OPV)

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 η très faibles, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de η pourraient dépasser les 1 % [44], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (PCE = 0,95 %) [45]. 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 [46], 3,6 % avec ceux de Peumans [47] sous éclairage AM1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [48]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la firme Konarka avec un rendement qui dépasse les 5 % [12]. 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. Cependant, plusieurs raisons justifient les efforts consentis pour développer la filière organique, et qui résident dans les avantages que présentent ces matériaux. En effet, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, ils peuvent être mis en forme facilement par voie sèche ou voie humide (tournette, jet d'encre, etc.). De plus, les films ont des épaisseurs de l'ordre de 100 nm, et par conséquent, les quantités de matériaux utilisées sont relativement faibles. L'ingénierie moléculaire permet en outre d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie. Enfin, cette technologie permettrait d'accéder à des modules photovoltaïques flexibles et/ou de grandes surfaces.

La couche active utilisée dans ce type de cellules est constituée d'un mélange de molécules organiques donneuses et acceptrices d'électrons fortement conjuguées, qui par analogie aux cristaux, peuvent être considérées comme des semi-conducteurs. Dès lors, un électron peut transiter de la « BV » à la « BC » sous l'influence d'un photon suffisamment énergétique et on parle de transition HOMO¹-LUMO². L'exciton formé peut ensuite diffuser sur un libre parcours moyen d'environ une dizaine de nanomètres. S'il rencontre une interface de molécules donneuses et acceptrices, l'électron passe sur une orbitale de plus basse énergie.

L'exciton se dissocie en un trou (polaron positif) sur l'orbitale HOMO du donneur et un électron (polaron négatif) sur l'orbitale LUMO de l'accepteur. Ces charges sont finalement collectées aux électrodes. Analogiquement au silicium cristallin, il existe un champ électrique interne à la cellule, généré cette fois, essentiellement par la différence de potentiel des électrodes de part et d'autre de la couche active permettant la collecte des porteurs photogénérés. Des couches tampons sélectives de type HBL³ ou EBL⁴ permettent le renforcement d'un courant de diffusion favorable à l'extraction des charges aux électrodes. Le transport des polarons se fait par délocalisation des liaisons π intramoléculaires.

Toutefois, le transport intrachaîne est limité par des défauts de conjugaison (dislocation, piège, etc.). C'est pourquoi le transport se fait également par hopping intra et intermoléculaire. Le hopping consiste en un déplacement par série de saut entre sites voisins de faibles énergies ou encore par effet tunnel.

L'essentiel des travaux de recherche visent à développer actuellement une forte organisation moléculaire des nanodomains, en privilégiant les jonctions interpénétrées dites Bulk Heterojunction [34] afin de permettre un transport aussi optimal que possible. Le but est avant tout d'obtenir un grand nombre de chemins de percolation et de diminuer autant que possible les recombinaisons de charge. D'autres études, indispensables pour un développement commercial, sont menées afin de limiter l'instabilité des cellules vis-à-vis de l'humidité, de l'air et des rayonnements UV [35]. L'engouement exceptionnel généré par ces cellules provient de leur application potentielle pour les emballages et autres revêtements intelligents.

I.7 Bilan et performances des dispositifs existants

Les progrès dans le domaine de l'énergie photovoltaïque se font à travers plusieurs technologies et sont incessants depuis 1970 (Figure I.10). Il est à noter que les rendements de conversion présentés dans ce paragraphe constituent les records certifiés (avril 2016).

On y voit la grande efficacité des cellules monocristallines dont le rendement dépasse les 25%, pour le c-Si, jusqu'à côtoyer les 45% pour les multijonctions sous concentrateurs. La frontière des 20% est symbolique puisqu'elle délimite approximativement la technologie du c-Si de celle basée sur l'empilement de couches minces. En effet, le CdTe à 19,6% talonne le poly-Si (20,4%) tandis que le CIGS ont récemment atteint des rendements de conversion record de 22,6 % en laboratoire. Elle est la technologie en couches minces la plus efficace et les dispositifs, bien que peu commercialisés, restent à l'heure actuelle relativement imparfaits.

L'optimisation de cette structure présente un réel intérêt, mais elle ne peut se faire sans une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de sa conception. Les travaux de recherche présentés dans les chapitres suivants, visent à mieux appréhender les propriétés de chaque matériau impliqué dans l'empilement photovoltaïque CIGS dans le but d'optimiser le rendement de ce dernier. Ce schéma transcrit également l'importante activité scientifique suscitée par le photovoltaïque de troisième génération.

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté certaines notions théoriques sur les propriétés des semiconducteurs et les généralités sur l'énergie solaire. Ainsi, nous avons mis en avant et expliqué l'effet photovoltaïque et ces applications sur les cellules solaires PV. On a commencé par une description succincte du principe de fonctionnement d'une photopile et ses différentes caractéristiques pour définir les paramètres physiques essentiels à la compréhension des mécanismes de conversion PV. Pour en finir, nous avons donné une vision globale sur les différentes technologies photovoltaïques, classes et types des cellules solaires : de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération.

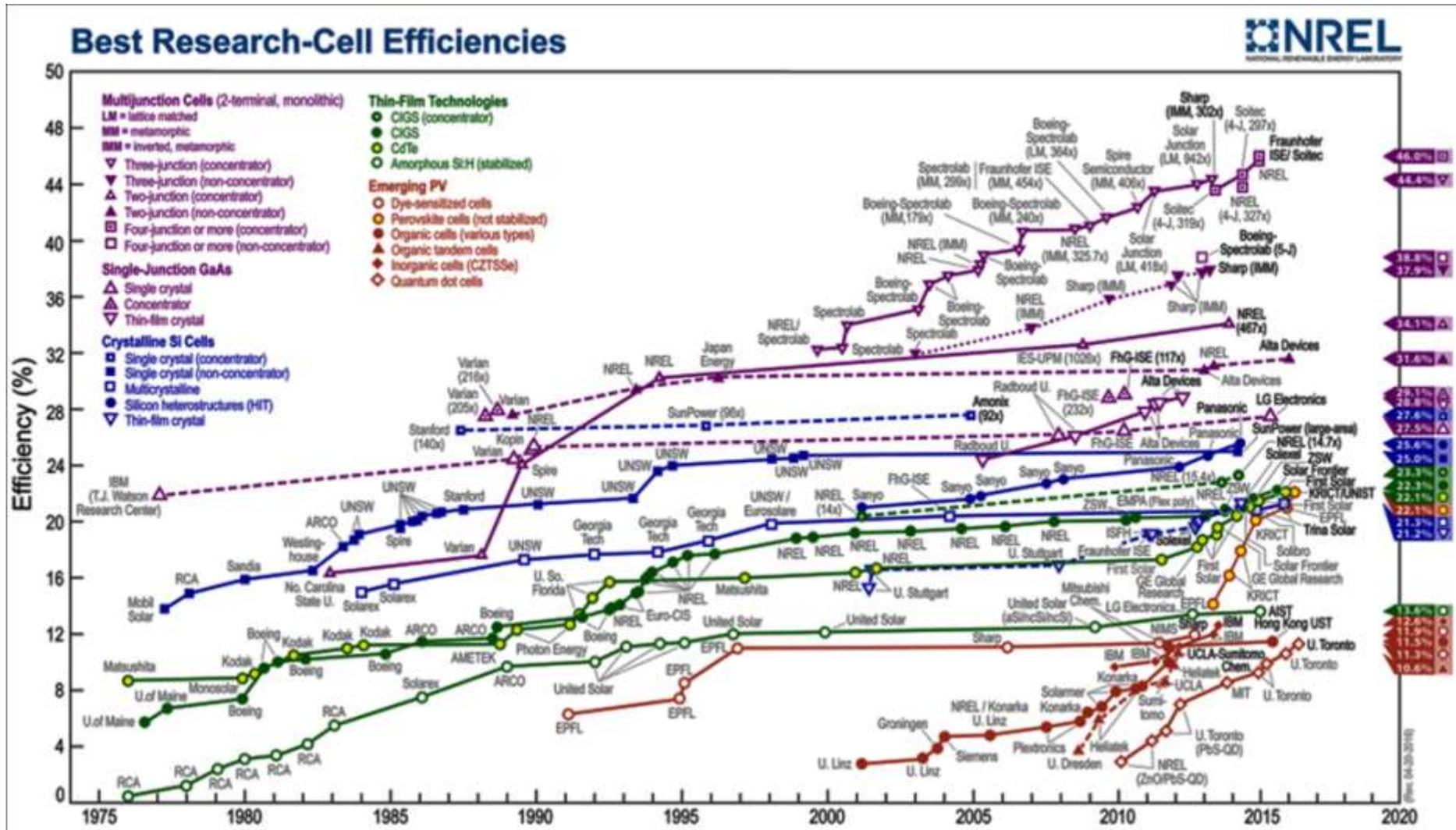


Figure (I.10) : Chronologie des performances des cellules photovoltaïques en fonction de la technologie utilisée. Source : NREL.

- [1] E. Becquerel, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, C. R. Acad. Sci. 9 (1836) 561–567.
- [2] D. M. Chapin, C. H. Fuller, G. L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, J. Appl. Phys. 25 (1954) 676–677.
- [3] J. M. Huacuz, J. Agredano, and L. Gunaratne, Photovoltaics and Development, In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd Edition (2011) 1078–1105.
- [4] H. Mathieu and H. Fanet. Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 6^{ème} édition, Dunod, Paris (2009).
- [5] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley and Sons (2003) 567–616.
- [6] J. F. Guillemoles, Du low cost à la high tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque. Réalités Industrielles 2009. Eska, série des Annales des Mines, (2009) 132–138.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, Solar cells efficiency tables (version 37). Prog. Photovolt. Res. Appl. 19 (2011) 84–92.
- [8] S. Wang, Fundamentals of Semiconductor Theory and Device Physics, Prentice Hall (1989).
- [9] A. Bouraiou, élaboration et caractérisation des couches minces CuInSe₂, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2009).
- [10] A. Ricaud, Photopiles solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés, 1^{ère} Edition, Presses polytechniques et universitaires romandes (1997).
- [11] F. Abdo, Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïque, Thèse de doctorat, Institut des nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon, France (2007).
- [12] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications (1975).
- [13] N. Oleksiy, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2005).
- [14] J. Merten, C. Voz, A. Munoz, J. M. Asensi, The role of the buffer layer in the light of a new equivalent circuit for amorphous silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 153–158.
- [15] S. M. Sze and K. K. NG, Physics of semiconductor devices, 3rd edition, John Wiley and Sons, (2007).

- [16] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677.
- [17] R. Yoann, Croissance et Physique de Structures Photovoltaïque CuInSe_2 , Thèse de doctorat, Université Montpellier II, France (2014).
- [18] T. Desres, Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contacts en face arrière, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2009).
- [19] A. Goetzberger, C. Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62 (2000) 1–19.
- [20] R. M. Swanson, A vision for cristalline silicone photovoltaics, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 14 (2006) 443–453.
- [21] G. Khrypunov, A. Romeo, F. Kurdesau, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, Recent developments in evaporated CdTe solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 664–677.
- [22] M. D. S. Hossain, N. Amin, T. Razykov, Prospects of back contacts with back surface fields in high efficiency $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{CdTe}$ solar cells from numerical modeling, *Chalcogenide Lett.* 8 (2011) 187–198.
- [23] S. Marsillac, V. Y. Parikh, A. D. Compaan, Ultra-thin bifacial CdTe solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1398–1402.
- [24] M. V. Fthenakis, Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 8 (2004) 303–334.
- [25] J. Schöldström, U. Zimmermann and M. Edoff, Dynamic radiative properties of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ layer during the co-evaporation process, *Prog. Photovolt. Res. App.* 18 (2010) 321–327.
- [26] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaslin, F. J. Haug, and H. Zogg, Effects of NaF coevaporation on structural properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films, *Thin Solid Films* 431 (2003) 37–40
- [27] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, Progress toward 20% efficiency in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin-film solar cells, *Prog. Photovolt.* 7 (1999) 311–316.
- [28] M. I. Alonso, M. Garroga, C. A. Durante Rincon, E. Hernandez and M. Leon, Optical functions of chalcopyrite $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ alloys, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 74 (2002) 659–664.

- [29] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch and F. Karg, Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Sol. State. Comm. 107 (1998) 59–63.
- [30] D. Schmidt, M. Ruckh, F. Grunwald and H.W. Schock, Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂, Phys. Rev. B 65 (2002) 081402 (1–4).
- [31] S. Lany, A. Zunger, Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (V_{Se}-V_{Cu}) vacancy complex, J. Appl. Phys. 100 (2006) 113725(1–15).
- [32] S. Lany, A. Zunger, Intrinsic DX centers in ternary chalcopyrite semiconductors, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 016401 (1–4).
- [33] M. Jiahong, S. Lin, G. Fan, G. Yao, and Y.J. Zhao, First-principles prediction of a new class of photovoltaic materials: I-III-IV₂-V₄ phosphides. J. Appl. Phys. 112 (2012) 053102 (1–5).
- [34] M. J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, and M. Al-Jassim, Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in photovoltaic applications. Phys. Rev. B 84 (2011) 165324 (1–5).
- [35] J. K. Larsen, H. Simchi, P. Xin, K. Kim, and W. N. Shafarman, Backwall superstrate configuration for ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 033901 (1–4).
- [36] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts, Sol. Energy 77 (2004) 739–747.
- [37] T. Miyano, R. Hashimoto, Y. Kanda, T. Mise, and T. Nakada, Bifacial CIGS thin film solar cells using TCO back contacts, Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, (2007) 806–807.
- [38] I. Bouchama, Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, Thèse de doctorat en sciences, Université de Sétif (2012).
- [39] U. Stephan, J. Kuske, W. Frammelsberger, P. Lechner, W. Psyk and H. Schade, Large area deposition technique for PECVD of amorphous silicon solar cells, Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE 29 Sept.-3 Oct., (1997) 647.
- [40] B. V. Roedern, Status of Amorphous and Crystalline Thin-Film Silicon Solar Cells Activities, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting (2003) 552–555.

- [41] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [42] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (Version 32), *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 16 (2008) 435–440.
- [43] P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and M. Gratzel, Ambient Temperature Plastic Crystal Electrolyte for Efficient, All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13590–13591.
- [44] V. Y. Meritt, Organic Photovoltaic Materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes, *IBM J. Res. Develop.* 22 (1978) 353–371.
- [45] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183–185.
- [46] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1–3.
- [47] P. Peumans, S. R. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 126–128.
- [48] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3013–3015.
- [49] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, S. P. Williams, Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3839–3856.
- [50] S. K. Gupta, K. Dharmalingam, L. S. Pali, S. Rastogi, A. Singh, A. Garg, The identification, characterization and mitigation of defect states in organic photovoltaic devices: a review and outlook, *Nanomater. Energy* 2 (2012) 42–58.

Chapitre II

***Propriétés des couches
minces CIGS et
techniques d'élaboration***

***Propriétés des couches
minces CIGS et
techniques d'élaboration***

II.1 Introduction

Les semiconducteurs à structure chalcopyrite ternaires CuInSe_2 (CIS) et quaternaires de type $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) sont des composés très promoteurs pour des applications photovoltaïques. Les avantages principaux du CIGS par rapport aux autres matériaux photovoltaïques résident principalement dans la combinaison unique des propriétés physiques telles que le coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) et une bande interdite variant entre 1.0 et 1.68 eV. Jusqu'à présent, des rendements de 22.6 % ont été réalisés en laboratoire avec des films de CIGS ayant une teneur en Ga de 0.3 dont le gap est d'environ 1.2 eV [1]. Cependant l'analyse théorique de la conversion photovoltaïque des cellules solaires à jonction p-n simple indique que des rendements beaucoup plus élevés peuvent être obtenus. Ceci induit certainement de nouvelles perspectives qu'offrent ces matériaux dans le domaine de la recherche [2].

L'avantage de la technologie CIGS en couches minces est qu'elle n'utilise qu'une faible quantité de matière. Les épaisseurs employées sont de l'ordre de 2 à 3 microns. Par conséquent, le coût de fabrication est réduit, plus légères, flexibles et bon marché [3]. Les nouvelles cellules photovoltaïques offrent donc de nombreuses perspectives d'application, en particulier leur puissance spécifique de 1.5 kW/kg, sans compter qu'elles se révèlent plus résistantes aux radiations [4].

Les raisons qui limitent le rendement des cellules solaires en couches minces à base de CIGS sont : les défauts, les résistances série et shunt. Plusieurs modèles ont été proposés pour comprendre les limitations du rendement. Néanmoins, vu les propriétés des semiconducteurs ternaires et quaternaires qui varient énormément (technique de dépôt, variation de la composition etc.), plusieurs phénomènes restent inexplicables. A cet effet, il est nécessaire de se familiariser avec ses composés, et de fournir des efforts considérables afin de comprendre davantage les propriétés physico-chimiques du CIGS qui permettront d'optimiser son utilisation dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

II.2 Propriétés du composé quaternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Les composés de structure chalcopyrite font toujours l'objet de nombreux travaux. Il est bien connu que la structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer les propriétés optiques. Les propriétés structurales des couches minces peuvent être déterminées par la diffraction des rayons X (XRD) [4].

II.2.1 Structure cristalline

Les composés ternaires de type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ où ($A^I = \text{Cu, Ag}$; $B^{III} = \text{Al, Ga, In}$ et $C^{VI} = \text{S, Se, Te}$) ont été synthétisés pour la première fois par Hahn et al. [5,6]. Ces derniers ont montré que ces composés possèdent une structure cristalline chalcopyrite. Ils peuvent être considérés comme des dérivés des composés II-VI de structure Zinc blende en remplaçant un atome du groupe II par deux atomes: l'un du groupe I et l'autre du groupe III.

Les cations (groupe I et III) sont placés aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et les anions (groupe VI) sont au centre des tétraèdres formés par les cations et forment à leur tour un autre réseau cubique à faces centrées.

Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS forme une solution solide.

Les deux cations du composé ternaire peuvent se répartir au hasard sur les sites du réseau cubique à faces centrées des cations: on obtient alors la structure sphalérite. Ils peuvent également se placer de façon ordonnée sur ces mêmes sites, on obtient alors la structure chalcopyrite (Figure II.1(a) et (b)).

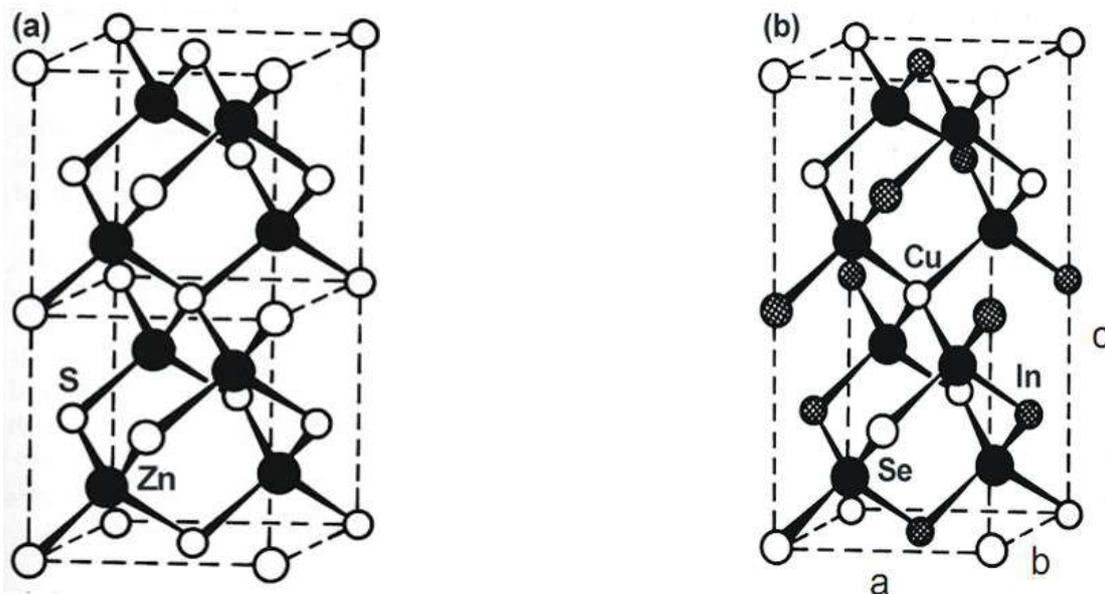


Figure (II.1) : Mailles élémentaires des structures cristallines du CIGS: (a) : zinc blende et (b) : chalcopyrite.

Chapitre II : Propriétés des couches minces CIGS et techniques d'élaboration

Par convention, la petite arête est nommée a et la longue arête est nommée c . Ce sont les paramètres de maille définissant la maille élémentaire du matériau considéré. Le rapport de la maille c/a dans les matériaux de structure chalcopyrite est légèrement différent de la valeur idéal 2. La valeur $(2-(c/a))$ est la mesure de la distorsion tétraédrique, due à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [6].

Dans le cas de la structure chalcopyrite, Jaffet et Zunger [7] ont montré que l'on pouvait introduire un paramètre μ qui rendrait compte de la distorsion de réseau et par conséquent les distances cation-chalcogène (Se) et anion-chalcogène.

Les propriétés cristallographiques des chalcopyrites ternaires à base de cuivre Cu-III-VI₂ sont récapitulées dans le tableau (II.1). Sachant que $\eta=c/2a$ est le paramètre de distorsion, μ représente la valeur de déplacement des anions de leurs sites tétraédrique lors d'un passage de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite où le volume de la maille primitive V_m est égale à $(a^2c/2)$ et E_g énergie de gap correspondante [8-9]. Il est important de noter que la transition de la structure sphalérite à la structure chalcopyrite est effectuée à 1083 K pour le Cu-III-VI₂ [10-11].

Composé ternaire	$a = b$ (nm)	c (nm)	η	μ	E_g (eV)
CuInS ₂	0,5523	1,1118	1,0065	0,214	1,53
CuInSe ₂	0,5784	1,1614	1,004	0,224	1,04
CuGaSe ₂	0,5614	1,1032	0,9825	0,250	1,68
CuAlSe ₂	0,5602	1,0946	0,977	0,269	2,71
CuGaS ₂	0,5356	1,0433	0,974	0,275	2,43
CuAlS ₂	0,5334	1,0444	0,979	0,275	3,49

Tableau (II.1) : Propriétés cristallographiques des chalcopyrites ternaires à base de cuivre (Cu-III-VI₂).

Cependant, pour des couches minces de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, la variation de a et c dépend de la composition en Ga suivant la loi linéaire: $a=5.815-0.322x$ et $c=11.650-0.438x$ [12-15]. D'autres relations ont été avancées par d'autres auteurs [16-18].

$$a = 5.781 - 0.173 x \pm 0.019 (\text{Å}) \text{ et } c = 11.614 - 0.594 x \pm 0.066 (\text{Å}).$$

Les paramètres de maille sont contrôlés par la composition du quaternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

La figure (II.2) montre l'évolution du rapport c/a en fonction de la teneur en Ga. On remarque que le rapport c/a varie approximativement de 2,005 à 1,965 quand x varie de 0 à 1. On observe aussi que ce même rapport ne dépend pas fortement de la teneur en Ga pour $0 < x < 0,3$. Par contre pour $0,3 < x < 0,7$ le rapport c/a décroît de façon presque linéaire lorsque x augmente. Le taux de réduction diminue légèrement au fur et à mesure que x continue d'augmenter suite à la substitution des atomes de Ga (plus petits atomes) par les atomes d'In [19], conduisant ainsi à une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 plus connu sous le nom de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou CIGS. Plus la concentration en Ga augmente dans le composé CIGS, plus la maille cristalline se contracte. Par conséquent, le paramètre de maille a diminue (Figure II.2), et inversement pour les atomes plus gros.

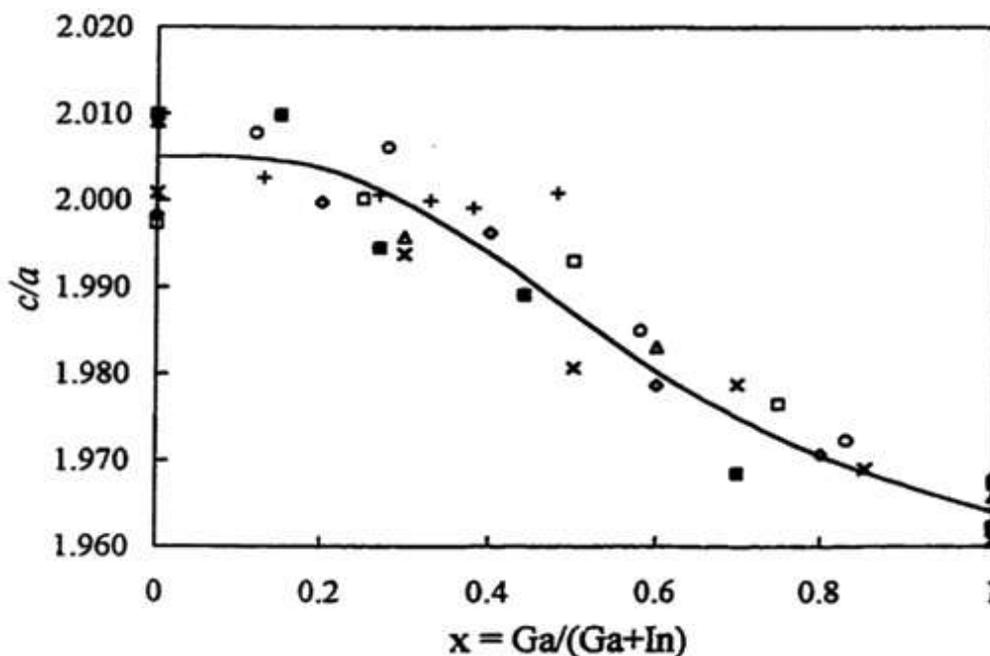


Figure (II.2) : Variation du rapport des paramètres de maille c/a du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en couche mince en fonction de x .

Les variations de composition ont également une influence sur les valeurs de la bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1,0 eV pour le CuInSe_2 et 2,65 eV pour le CuAlSe_2 [20]. La figure (II.3) représente la variation de la largeur de la bande

interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille a , pour différents composés chalcopyrites.

De façon tout à fait qualitative, on peut dire que pour des atomes plus lourds avec une polarisabilité plus grande (In par rapport au Ga ou Se par rapport au S), les bandes de valence et de conduction s'élargissent, et la valeur de la bande interdite du composé chalcopyrite diminue.

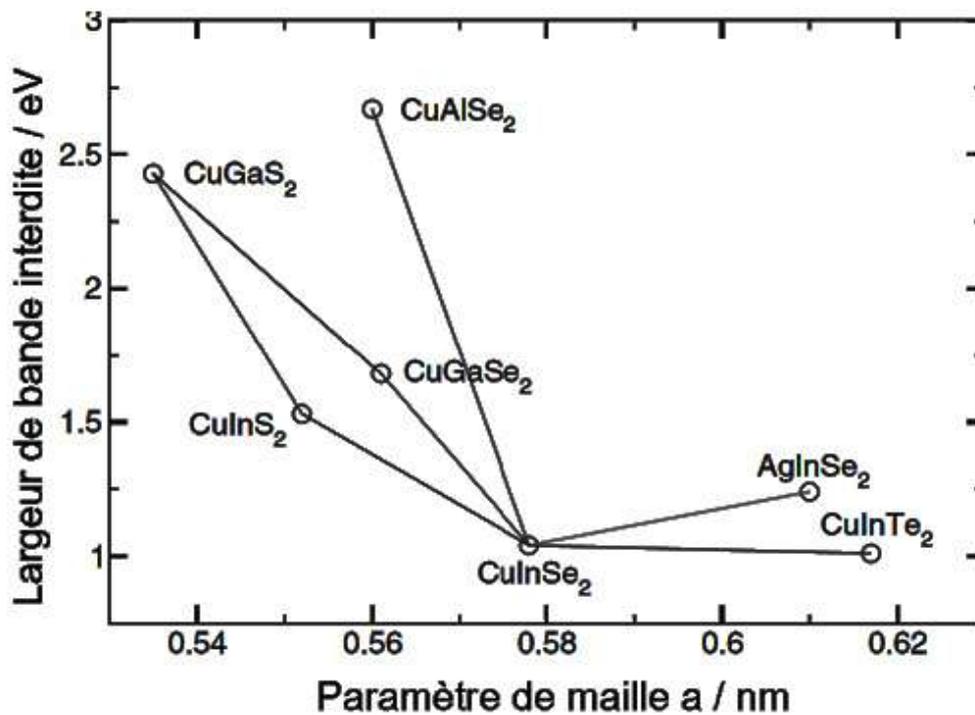


Figure (II.3) : Largeur de la bande interdite et paramètre de maille a de quelques composés chalcopyrites [13].

II.2.2 Diagramme de phases

La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La Figure II.4 montre le diagramme de phases ternaire de ce système à la température ambiante [6], ainsi que le diagramme pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃ [21]. Une vision simple consiste à couper le volume du système ternaire par un plan parallèle à l'axe des températures associant deux composés binaires thermodynamiquement stables. C'est généralement l'axe In₂Se₃-Cu₂Se qui est utilisé pour construire le diagramme de phase du CuInSe₂. La majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS, y compris la structure chalcopyrite α -CIS, sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés [22]. Les couches minces CIS sont préparées avec un apport excédentaire de sélénium, ce qui est le cas dans des conditions normales de croissances des films de CuInSe₂.

Les composés intermédiaires sur la ligne $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ sont décrits par le diagramme pseudo-binaire de la Figure (II.4(b)). α représente le composé chalcopyrite CuInSe_2 , δ est une phase à haute température avec une structure sphalérite et β une phase de composés à défauts ordonnés (phase ODC). Le taux de Cu ou le rapport $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ détermine la position et le type de phases formées.

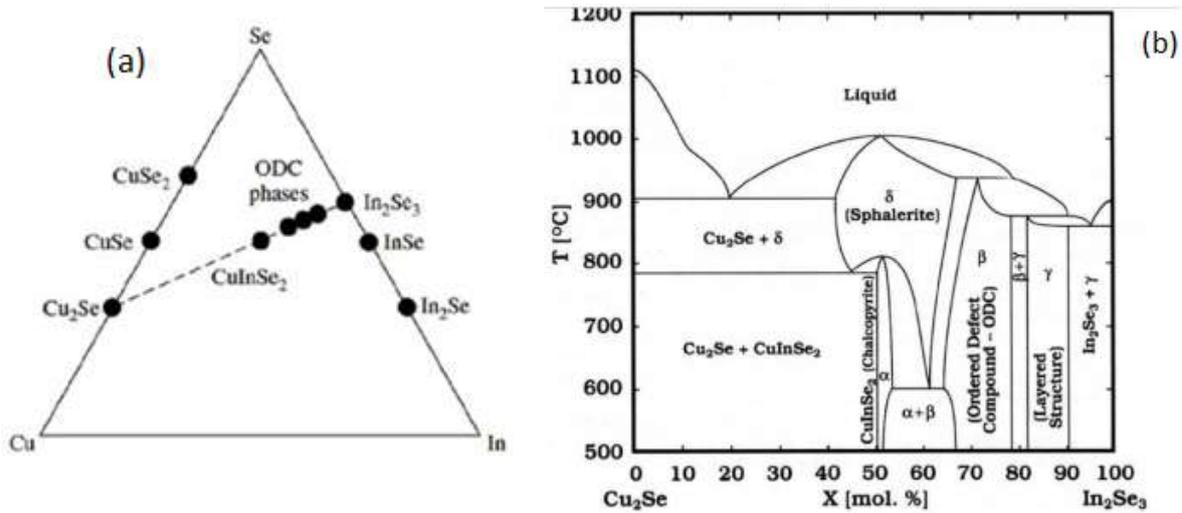


Figure (II.4): (a) Diagramme de phase ternaire du système Cu-In-Se, établi par Gödecke et al ; (b) Diagramme pseudo-binaire In_2Se_3 - Cu_2Se .

Les phases possibles qu'on peut obtenir lors de l'élaboration des alliages à partir du système Cu-In-Se sont :

II.2.2.1 Le CuInSe_2 (α -CIS)

On trouve à partir du diagramme pseudo-binaire, que le composé CuInSe_2 noté α -CIS est obtenue pour une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600 $^{\circ}\text{C}$. Au delà de 700 $^{\circ}\text{C}$, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopyrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par Cu ou In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du CuInSe_2 (25% de Cu), un mélange de α -CIS et de Cu_2Se est obtenu [23]. Il en est de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques, car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuits au niveau de la jonction p-n [24].

Il est important de noter que les cellules solaires qui ont atteint de hauts rendements ont été élaborées à partir de films avec des compositions de 22 à 24 % en Cu.

II.2.2.2 Le CuIn_3Se_5 (β -CIS)

Le composé CuIn_3Se_5 noté β -CIS est formé pour une concentration en cuivre comprise entre 11 et 18 % atomiques. La phase β -CIS est due à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopyrite α -CIS. Ce sont les lacunes de cuivre qui forment des défauts stables et les lacunes d'indium qui permettent les écarts à la stœchiométrie du CuIn_3Se_5 . Ces phases sont appelées «ODC: Ordered Defect Compound). Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$, de faible énergie de formation. Les phases ODC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+})$ toutes les n mailles élémentaires de α -CIS [25].

La phase sphalérite δ est uniquement stable à haute température, à partir de 600 °C, et elle est la seule phase stable pour une composition CuInSe_2 au delà de 812 °C [26].

Il est important de noter qu'à l'équilibre thermodynamique, le domaine d'existence de la phase α -CIS est supposée élargie vers les faibles concentrations en cuivre par rapport au domaine α -CIS. En effet, il semblerait que la présence de gallium déstabilise les phases ODC au bénéfice de la phase α -CIS [27-28].

II.3 Propriétés optoélectroniques du CIS

II.3.1 propriétés optiques

Une cellule solaire a pour but d'absorber la plus grande partie du spectre solaire et d'en restituer l'énergie sous forme électrique avec le moins de pertes optiques possibles. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de la bande interdite E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large. Il en résulte une valeur de la densité de courant de court-circuit (J_{cc}) délivrée par la cellule solaire plus importante. Cependant, pour améliorer les performances des cellules CIGS, l'augmentation de la tension de circuit ouvert (V_{co}) est fortement désirable parce qu'elle réduit au minimum les pertes d'interconnexion des cellules dans la fabrication de modules [29]. Pour ce faire, la couche absorbante du CIGS doit avoir une bande interdite plus large. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension.

En présentant une variation spatiale de la composition en Ga dans la couche de CIGS, le profil de la bande interdite peut être optimisé pour augmenter l'absorption de photons et la

diffusion de porteurs. En outre, le profil de la composition en Ga peut être ajusté pour optimiser le profil de la bande interdite de l'absorbeur CIGS et améliorer les valeurs de J_{cc} et de V_{co} . Ainsi, la bande interdite adaptée à la distribution spatiale de la composition en Ga dans la couche de l'absorbeur peut mener à l'amélioration des performances des cellules PV à base de CIGS [30-31].

$$\eta(E_g) = \frac{J_{cc}(E_g) V_{co}(E_g)}{E_0} FF \quad \text{avec : } FF = \frac{J_m(E_g) V_m(E_g)}{J_{cc} V_{co}} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

J_{cc} : la densité de courant de court-circuit de la cellule, V_{co} sa tension de circuit ouvert, FF le facteur de forme (Fill Factor) et E_0 l'irradiance normalisée à 1000W/m².

En supposant que chaque photon émis par le soleil et d'énergie supérieure au gap fournit une paire électron-trou, la densité de courant de court-circuit J_{cc} se calcule par :

$$J_{cc} = \int_0^{\lambda_g} I_{sol}(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (\text{II.2})$$

Où $I_{sol}(\lambda)$: représente l'irradiance solaire ;

λ_g : la longueur d'onde associée au gap de l'absorbeur ;

h : la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide ;

En tenant compte des pertes par recombinaison de charges dans une homojonction p-n à l'équilibre thermodynamique, Kiess et al. ont évalué la tension de circuit ouvert de la cellule directement en fonction du gap du matériau [33] :

$$V_{co} = \frac{E_g}{q} + \frac{K_B T}{q} \ln \left[\left(\frac{h^3 c^2}{2\pi K_B T} \right) \left(\frac{J_{cc}}{q E_g^2} \right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec ; K_B la constante de Boltzmann et T la température.

La Figure (II.5) représente l'irradiance solaire perçue au niveau de la mer ainsi que le rendement théorique maximum calculé avec l'équation II.1 [34]. Selon la quantité x de gallium incorporée, le $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ permet d'obtenir l'ensemble des gaps optimums pour la conversion photovoltaïque.

La bande interdite de la couche absorbante à base des composés $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dépend du taux de Ga, noté x , (le gap de l'absorbeur est ajusté entre $\sim 1,00$ eV pour le CuInSe_2 à $\sim 1,68$ eV pour le CuGaSe_2) et peut être approximé par la relation suivante [32] :

$$E_g = 1.02 + 0.67x + bx(1-x) \quad (II.4)$$

Où b est une constante optique dont les valeurs rapportées dans la littérature varient dans l'intervalle de 0,11 à 0,24. Pour des cellules PV à base de CIGS, il a été montré que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV, ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30% [31].

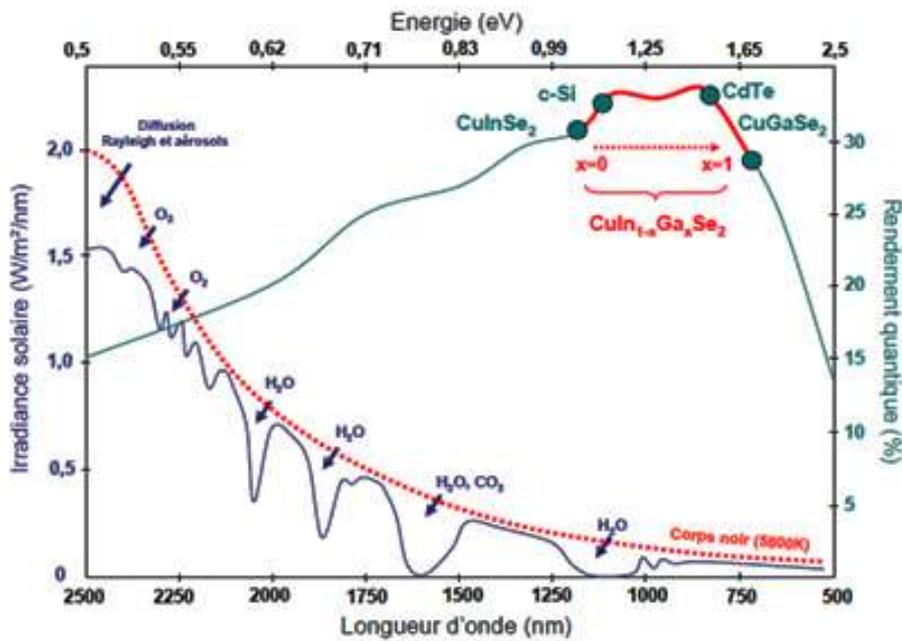


Figure (II.5) : Irradiance solaire perçue au niveau de la mer et rendement quantique calculé en fonction du gap de l'absorbeur à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [28].

Il est établi que le CIGS est un semiconducteur à gap direct avec un maximum localisée au centre de la zone de BRILLOUIN. Le coefficient d'absorption α dépend de la largeur de la bande interdite E_g suivant la loi I.9 du paragraphe I.4.1.4.

Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, supérieur à 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et du proche infrarouge [35]. La Figure (II.6) montre les spectres d'absorption α en fonction de $h\nu$.

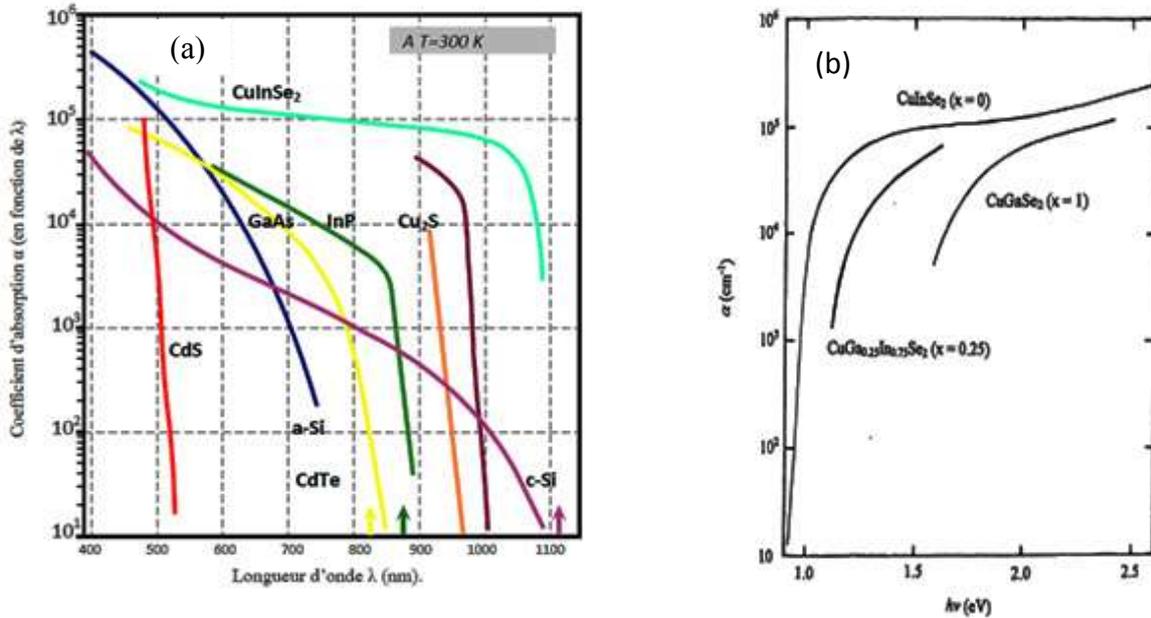


Figure (II.6) : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie ($h\nu$) à $T=300\text{ K}$: a) comparaison du coefficient d'absorption du CuInSe_2 en fonction de la longueur d'onde avec d'autres matériaux photovoltaïques; b) comparaison avec les variantes du CuInSe_2 .

II.3.2 Propriétés électriques

Plusieurs travaux ont fait l'objet d'études des propriétés électriques des cristaux et des couches minces de CuInSe_2 ainsi que leur identification [36-37]. Le CIS peut être soit de type p, soit de type n et cela dépend de sa composition c'est-à-dire de la déviation de sa stœchiométrie et de sa molécularité.

Pour les cristaux massifs de CuInSe_2 , un comportement p est observé pour un recuit dans le soufre, tandis qu'un type n est observé suite à un recuit dans l'indium ou Cu+In avec un minimum de pression de soufre [36].

De même, pour les couches minces de CuInSe_2 , un comportement p est obtenu pour une composition en cuivre comprise entre 24 et 24,8% atomique à une température proche de l'ambiante. Le α -CIS est donc proche de la stœchiométrie et présente donc des lacunes de cuivre V_{Cu}^- , du fait de leur niveau accepteur peu profond [38]. Comme les lacunes de cuivre peuvent être comblées par de l'indium pour créer les défauts $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ chargés positivement et possédant un niveau donneur également peu profond. Le dopage par les lacunes V_{Cu}^- se trouve alors plus ou moins compensé selon la quantité des défauts $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$. Il est aussi possible que les deux types de défauts coexistent et s'organisent pour former le complexe électriquement inactif ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) de faible enthalpie de formation [24].

Cependant, la formation des défauts $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ est énergétiquement moins favorable que celle des lacunes de cuivre ($\Delta H_f(\text{In}_{\text{Cu}}) = 2,89 \text{ eV}$ contre $\Delta H_f(V_{\text{Cu}}) = -0,89 \text{ eV}$ selon les calculs de Zhang et al. [24]) et reste limitée tant que le CuInSe_2 n'est que peu déficient en cuivre. Ces défauts sont donc aisément compensés par des lacunes de cuivre par la formation du complexe ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) et le α -CIS conserve des propriétés électriques relativement stables pour de faibles écarts à la stœchiométrie ($0,7 < \text{Cu}/\text{In} < 1$) [6,28]. En fonction de la température, lorsque la composition devient largement déficiente en cuivre, la phase α -CIS tolère plus ou moins de défauts avant de se réorganiser en β -CIS de type n. Il existe donc une transition électrique pour laquelle la déficience en cuivre est si importante que les lacunes de cuivre V_{Cu}^- ne suffisent plus à compenser la présence des défauts $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ formés. Le CuInSe_2 acquiert alors une conductivité de type n.

La phase β -CIS est largement sous-stœchiométrique en cuivre. Selon le modèle des défauts intrinsèques de Neumann, la quantité de lacunes de cuivre y est importante mais insuffisante pour compenser électroniquement les défauts $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ présents. Ceci peut expliquer pourquoi l'ODC possède toujours une conductivité de type n. A l'opposé, pour une composition en cuivre $> 24,8 \%$ at. (une sur-stœchiométrie en cuivre) entraîne la précipitation du composé Cu_2Se qui est dégénéré de type p^+ .

Le CIGS utilisé dans les cellules standard est de type p. Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). Dans le cas du CIGS les niveaux d'énergie théoriques correspondant aux principaux défauts cristallins varient dans de faibles proportions en fonction du taux de Ga [39-40].

Les niveaux accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre (V_{Cu}) et d'indium (V_{In}), ainsi qu'aux substitutions d'indium par le cuivre (Cu_{In}). Cependant le dopage p du CIGS est essentiellement lié aux lacunes de cuivre V_{Cu} pour deux raisons: Premièrement, ils génèrent un niveau accepteur très proche (0.03 eV) du maximum de la bande de valence. Deuxièmement, leur énergie de formation est la plus favorable ($\Delta E_f = 0.6 \text{ eV}$) [12]. Quant aux défauts générant des niveaux donneurs (In_{Cu} et Cu_i), ils possèdent une énergie de formation beaucoup élevée que le V_{Cu} . C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CIGS qui est à l'origine de son dopage p.

Le comportement électrique du CIS peut également être modifié par la présence pour un excès de soufre, alors qu'un déficit en soufre avec un excès de cuivre et d'indium marque un comportement n [36]. Il peut également être modifié par la présence de sodium dans le

matériau. Le sodium déstabiliserait les ODC, élargirait le domaine d'existence du CIS et favoriserait une conductivité de type p [41-25].

II.4 Défauts chimiques dans le CIS

L'étude des défauts et leur rôle dans les semiconducteurs ternaires fait appel à une approche théorique proposée par Groenik et Janse. Cette approche basée sur la classification de tous les défauts intrinsèques électriquement actifs dans les monocristaux. Elle peut analyser les défauts en fonction de la différence d'énergie que doit fournir le cristal pour les générer et l'énergie qu'il gagne lors de leurs interactions. Les défauts dépendent pratiquement de la température, de la pression et de l'enthalpie de formation [42-43].

Le composé ternaire CuInSe_2 a une structure chalcopyrite ordonnée à une température élevée. Il peut avoir des déviations de l'état idéal des molécules et de la stoechiométrie de valence [6].

Le calcul des concentrations des défauts, dus aux désordres atomiques et électriques à l'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de Groenik et Janse pour des mélanges stoechiométriques concernant deux cations et un anion de type $\text{Cu}_a\text{In}_b\text{Se}_c$ avec $a=1$, $b=1$ et $c=2$, est décrit par les deux paramètres : la déviation à la molécularité ΔX et la déviation à la stoechiométrie de valence ΔY qui sont données par les relations suivantes :

$$\Delta X = \frac{|\text{Cu}|}{|\text{In}|} - 1 \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta Y = \frac{2|\text{Se}|}{|\text{Cu}| + 3|\text{In}|} - 1 \quad (\text{II.6})$$

Avec $[\text{Cu}]$, $[\text{In}]$ et $[\text{Se}]$ sont respectivement les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon. L'analyse de ΔX et ΔY dans les différentes conditions détermine l'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles dans ce composé.

En fonction des valeurs de ΔX et ΔY (cela dépend essentiellement des conditions de la croissance du composé), on peut avoir un nombre limité de paires de défauts majoritaires. Ces défauts dépendent pratiquement de la température, de la pression et de l'enthalpie de formation. Les défauts dominants selon le signe, les écarts à la molécularité et à la stoechiométrie de valence. Ils sont donnés dans le tableau (II.2) [44].

ΔX : l'écart à la molécularité	ΔY : l'écart à la stœchiométrie de valence	Les défauts dominants
1	<0	V_{Se}
	>0	Se_i
<1	<0	$In_i ; In_{Cu}$
	>0	V_{Cu}
>1	<0	Cu
	>0	Cu_{In}

Tableau (II.2) : Défauts intrinsèques électriquement actifs et dominants dans le semiconducteur $CuInSe_2$ en fonction de ΔX et ΔY [6].

II.4.1 Energie de formation des défauts pour un point isolé

La concentration d'un défaut est donnée par la relation suivante :

$$N_{def} = N_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_f}{K_B T}\right) \quad (II.6)$$

Où ΔH_f est l'énergie de formation d'un défaut, N_0 dépend de l'écart à la molécularité ΔX , de la déviation de la stœchiométrie de valence ΔY , de la température et de la pression [45].

L'identification des défauts intrinsèques électriquement actifs les plus dominants reste un problème très délicat et sa solution ne se limite pas à la connaissance des déviations à la valence de stœchiométrie et à la molécularité, mais aussi à l'énergie de formation correspondante et au facteur N_0 . Parmi les premières études effectuées sur l'énergie de formation des défauts intrinsèques du composé CIS, les résultats qui ont abouti d'une façon concrète sont ceux de Neumann [6]. Ces résultats sont résumés dans le tableau (II.3).

1. L'énergie de formation des défauts ponctuels est estimée par le modèle généralisé de Van Vetchen en utilisant le rayon atomique empirique et le modèle des énergies liées [8], en accord avec le fait que l'énergie de liaison des chalcopyrites est grande par rapport à celle des composés binaires. Neumann a trouvé que l'énergie de formation des lacunes dans les composés chalcopyrites est grande par rapport à celles des composés (II- VI) [45-46].

2. Il a été assumé alors que les énergies de formation sont constantes, indépendantes des potentiels chimiques et des niveaux de Fermi. L'ordre de formation ainsi obtenu était :

$$In_{Cu} < Cu_{In} < V_{Se} < V_{In} < Cu_i$$

Il a été aussi assumé que In_{Cu} , V_{Se} et V_{Cu} sont les défauts les plus rencontrés (dans cet ordre). La caractérisation expérimentale était alors interprétée à la lumière de cette probabilité. Par exemple : In_{Cu} est le défaut le plus rencontré.

3. Il a été assumé que seulement les défauts ponctuels sont importants. Dans certains cas, l'importance possible des défauts complexes était mentionnée.

Avec ces suppositions, il a été conclu que le niveau à 10-30 meV observé électriquement et optiquement dans les échantillons de type n qui sont riches en In est un antisite donneur peu profond (In_{Cu}) et que le niveau à 60-80 meV détecté par la luminescence dans les matériaux de type n et de type p est une vacance de type donatrice V_{Se} , que le niveau à 20-40 meV mesuré par photoluminescence et électriquement dans les matériaux de type n, que le niveau 160 meV mesuré électriquement est une vacance acceptrice peu profonde V_{Cu} .

Durant les années 80, les travaux de Neumann ont contribué à la compréhension des défauts dans le CIS. Récemment une meilleure approche peut être suivie. Zunger et al. ont utilisé la théorie de la structure électronique pour calculer les énergies de formation et les niveaux de transition électrique des défauts ponctuels et les paires de défauts ainsi que leur disposition dans le CIS. Leurs résultats contredisent les suppositions 1 et 3 de Neumann. et ils ont montré que d'après la nature monovalente du Cu comparé avec la nature divalente de Zn, et d'après la faible liaison covalente de Cu-Se que celle de Zn-Se, il est plus facile de former une vacance de Cu dans le CuInSe_2 que de former une vacance cation dans les composés II-VI. Ce résultat est en bon accord avec l'explication précédente basée sur les énergies de cohésions relatives des chalcopyrites et ces composés Zinc-blende, suggérant que le V_{Cu} est beaucoup plus difficile à se former.

Type du défaut	Energie de formation (eV)
Vacances :	
V_{Se}	2.4
V_{Cu}	2.6
V_{In}	2.8
Interstitials :	
Cu_i	4.4
In_i	9.1
Se_i	22.4
Anti-sites :	
In_{Cu}	1.4
Cu_{In}	1.5
In_{Se}	5.0
Se_{In}	5.5
Se_{Cu}	7,5
Cu_{Se}	7,5

Tableau (II.3) : Energie de formation des défauts les plus dominants dans le CIS selon l'étude effectuée par Neumann [6].

En accord avec les principes des premiers calculs précédents des énergies de défauts, mais en contradiction avec Neumann, les énergies de formation des défauts ne sont pas fixées comme constantes, mais les deux varient considérablement à la fois avec le potentiel électronique (la position du niveau de Fermi) et avec le potentiel chimique des espèces atomiques. L'ordre des énergies de formation, pour un composé $CuInSe_2$ de type n riche en In, avec une concentration des électrons de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à la température ambiante est :[42,47,48].

- $V_{Cu} < Cu_{In} < V_{In} < Cu_i < In_{Cu}$ (riche en Cu, riche en In ; type n)
- $V_{Cu} < Cu_{In} < In_{Cu} < Cu_i < V_{In}$ (riche en Cu, riche en In ; type p)
- $V_{Cu} < V_{In} < In_{Cu} < Cu_{In} < Cu_i$ (pauvre en Cu, riche en In ; type n)
- $V_{Cu} < In_{Cu} < V_{In} < Cu_{In} < Cu_i$ (pauvre en Cu, riche en In ; type p)
- $Cu_{In} < V_{In} < V_{Cu} < Cu_i < In_{Cu}$ (riche en Cu, pauvre en In ; type n)

$$\text{Cu}_{\text{In}} < \text{V}_{\text{Cu}} < \text{V}_{\text{In}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}} \quad (\text{riche en Cu, pauvre en In ; type p})$$

II.5 Techniques d'élaboration du matériau CIGS en couches minces

Pendant plusieurs années, des méthodes à faible coût ont été développées pour la croissance du matériau CIGS. Le choix d'un procédé doit tenir compte de nombreuses exigences fixées par le substrat, le matériau, le prix et le temps d'élaboration.

Ces couches minces ont été déposées en utilisant différentes techniques. Ces méthodes de dépôt sont classées dans deux grandes catégories : Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont: le dépôt chimique en solution, la voie sol-gel [49] et le procédé spray pyrolyse [50]. Par voie vapeur, on distingue les dépôts physiques (Physical Vapor Deposition) [51] et les dépôts chimiques (Chemical Vapor Deposition) [52]. Il existe des méthodes qui font appel à un gaz porteur pour transporter un matériau d'une source vers un substrat, et celles qui utilisent un environnement à pression très réduite pour lesquelles le transport sera réalisé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.

Nous citerons dans ce qui suit les principales méthodes les plus connues et les plus utilisées pour élaborer ces couches minces. Les méthodes de dépôt physiques sont généralement utilisées en recherche et dans l'industrie de la microélectronique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, pour certaines à cause de leur faible coût et la qualité des films obtenus.

II.5.1 Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes CVD permettent de réaliser des dépôts à partir des précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Il y a plusieurs types de techniques qui sont distinguées selon le type de chauffage du substrat, à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition «HTCVD»), à basse température comme la température ambiante (Low Temperature Chemical Vapour Deposition «LTCVD»), en utilisation un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition «PECVD») ou en utilisant des précurseurs organométalliques (MOCVD).

Les procédés CVD présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés PVD. En effet, la réaction de dépôt peut être mieux contrôlée par un simple ajustement des différents

paramètres contrôlant la cinétique chimique telle que la pression et la température. La qualité du dépôt obtenu sur des substrats rugueux est meilleure que celle obtenue par les procédés physiques. Du fait qu'il s'agit des procédés chimiques où intervient un ensemble de réactions chimiques, les procédés CVD sont caractérisés par une bonne tolérance contrairement aux procédés physique.

Il existe toutefois des limitations à l'utilisation de la CVD. La plus importante est la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, pour que les réactions chimiques souhaitées puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température qui est en général comprise selon les matériaux à déposer entre 500 et 2000 °C. Cependant, de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans se détériorer, ou subir des modifications importantes de leurs propriétés. De plus, le substrat et le matériau déposé doivent avoir des coefficients de dilatation thermique très voisins pour éviter des contraintes destructives au moment du refroidissement. Pour les matériaux CIGS, c'est plutôt la MOCVD qui est utilisée. Il s'agit du dépôt physique en phase vapeur par pyrolyse des organométalliques. L'utilisation de ces derniers permet d'abaisser la température de croissance. Cependant, ils alourdissent le bâti ainsi que le procédé expérimental de croissance.

Duchemin et al. [53] sont parmi les premiers qui ont montré la faisabilité de cette méthode pour la croissance des couches polycristallines de CuInSe_2 , à partir de deux organométalliques ($(\text{Cu}(\text{hfa})_2$, NHET_2) et TMIIn) et d'un hydrure de sélénium (H_2Se) sur des substrats de pyrex et de molybdène.

Une autre variante de la CVD est parue et qui se caractérise par sa simplicité et sa grande applicabilité est la CSVT « Close-Spaced Vapor Transport ».

II.5.1.1 Procédé assisté par plasma

Le procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD) est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir des précurseurs gazeux et des réactions chimiques assistées par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- ✓ Soit des plasmas thermiques, tels que des arcs électriques à la pression atmosphérique ;
- ✓ Soit des plasmas «froids», tels que les décharges entretenues (alternatives) à basses pressions : décharges basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde.

II.5.1.2 Épitaxie en phase vapeur organométallique (MOCVD)

Les dépôts par la MOCVD réalisés à des intervalles de températures inférieures de 200 °C à 500 °C par rapport à la CVD thermique, ont un coût supérieur induit par le prix élevé des précurseurs organométalliques [54].

II.5.1.3 Transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT)

Le principe de la méthode CSVT, connue depuis une quarantaine d'années, est similaire à celui de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et le transport dans une phase gazeuse. Très schématiquement, elle consiste à placer face à face les matériaux source et substrat, séparés par une distance très faible, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres (Figure II.7). L'ensemble étant placé dans une atmosphère contrôlée, déterminante pour le transport. Elle offre des vitesses de croissance suffisamment élevées, ce qui permet d'obtenir des couches épaisses en un temps de croissance raisonnable.

Cette technique de croissance s'est révélée particulièrement efficace pour déposer des matériaux semiconducteurs tels que les composés II-VI et CdTe [55], ainsi que III-V comme le GaAs [56] et le GaP [57]. L'utilisation de cette technique pour réaliser des dépôts en couches minces à partir de matériaux Cu-III-VI₂ a été rapportée pour la première fois en 1985 par Chu et al., dans le cas du CuInS₂ [58].

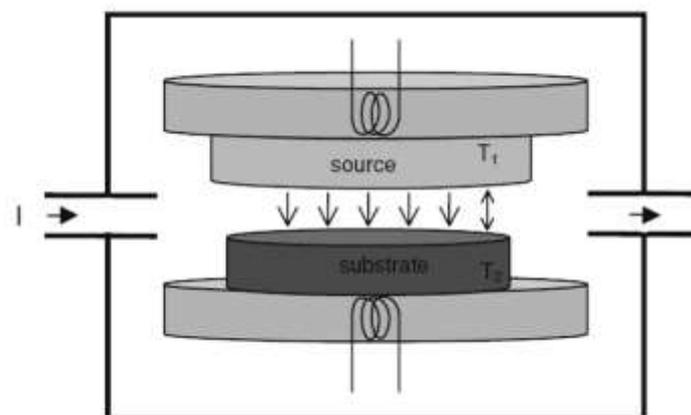


Figure (II.7) : Schéma de principe de la CSVT.

Depuis 1990 jusqu'à ce jour G. Massé et K. Djessas ont simplifié et amélioré cette méthode dans le but de développer des couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ sur des substrats isolants, métalliques et des OTCs pour la réalisation des cellules solaires à faible coût [59-61]. Une méthode de dépôt n'étant pas en général universelle, il faut choisir celle qui est adaptée à l'application que l'on veut développer et au matériau choisi. La réalisation de cellules solaires nécessite une méthode à faible coût et potentiellement grande surface, avec des températures de substrat inférieures à 600 °C pour pouvoir utiliser des substrats de verre. Ainsi, la méthode de dépôt par CSVT obéit à ces critères.

Cette méthode est basée sur le transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT). Le transport est effectué par l'agent de transport chimique qui est de l'iode solide dans un réacteur horizontal (ou vertical) fermé sous vide comme le représente la Figure II.7. La pression d'iode dépend de la température du point le plus froid dans le réacteur. Des couches quasi-stœchiométriques avec des épaisseurs de plusieurs micromètres peuvent être obtenues durant un dépôt de 15 minutes aux températures de l'ordre de 500 °C et pour des distances substrat-source d'environ 1mm.

I.5.1.4 Méthode d'électrodéposition

Les couches minces du CIGS peuvent être obtenues à la température ambiante par la technique de déposition électrochimique dans un milieu aqueux. Les dispositifs photovoltaïques dont l'absorbeur est préparé par électrodéposition ont atteint des rendements de l'ordre de 8.2 %. Ce résultat a été obtenu par Sene et al. [62]. L'introduction du Ga dans le matériau et la combinaison de techniques de croissance (électrodéposition et co-évaporation) a permis l'amélioration du rendement. En 2011, l'entreprise Solopower [63] a présenté des rendements de 14,2% pour des cellules à base de CIGS électrodéposé, avec une composition $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,3$; $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0,8-1,0$.

Avec une nouvelle méthode utilisant un nouveau processus d'électrodéposition à deux étapes, l'électrodéposition d'un film se fait par un précurseur Cu-Ga sur un substrat de molybdène, suivi par l'électrodéposition de Cu-In-Se en couche mince. Le composé $\text{CuGa}/\text{CuInSe}$ résultant est alors recuit à 600 °C pendant 60 minutes dans une atmosphère d'argon pour former une couche mince de CIGS [26].

La méthode d'électrodéposition a été démontrée comme une méthode efficace pour la production des couches minces en grandes surfaces et pourrait être facilement contrôlée jusqu'à un processus commercial à un coût faible.

II.5.1.5 Technique hydrothermale

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système fermé, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition, d'une manière générale. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont par fois semblables à celles d'autres méthodes à la température ambiante, mais l'influence des facteurs de pression et de température consiste à favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance.

Le fait de travailler à température élevée, les propriétés de l'eau se modifient, comme la constante diélectrique qui dépend de la température et de la pression. Cette dernière, est considérablement réduite au dessus du point critique. De même, pour la viscosité, elle baisse avec l'augmentation de la température, ce qui engendre une mobilité des molécules dissoutes dans le milieu réactionnel. De nombreux paramètres influencent la synthèse des nanopoudres tels que [64] :

- la nature des réactifs ;
- la stoechiométrie et le rapport molaire de la réaction ;
- la température de réaction ;
- le temps de réaction ;
- la nature et le volume du solvant.

Cette technique présente de nombreux avantages, parmi lesquels: La très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution. Sa facilité de mise en œuvre et aussi l'avantage de former des réseaux en conservant des interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals, etc.). Elle présente aussi l'avantage d'être peu coûteuse, notamment l'utilisation de l'eau comme solvant qui n'est pas moindre et ne nécessite pas d'équipements lourds.

Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont :

- ✓ la température de chauffage est limitée par le choix du solvant (température d'ébullition);
- ✓ les réactions chimiques sont sous atmosphère non contrôlée.

Le domaine de température dans les conditions hydrothermales est situé entre 100 °C et 374 °C (température critique de l'eau). Pour cet intervalle, la pression varie exponentiellement, allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (Figure II.8).

La croissance des cristaux par la méthode hydrothermale s'effectue dans une enceinte sous pression appelée "autoclave".

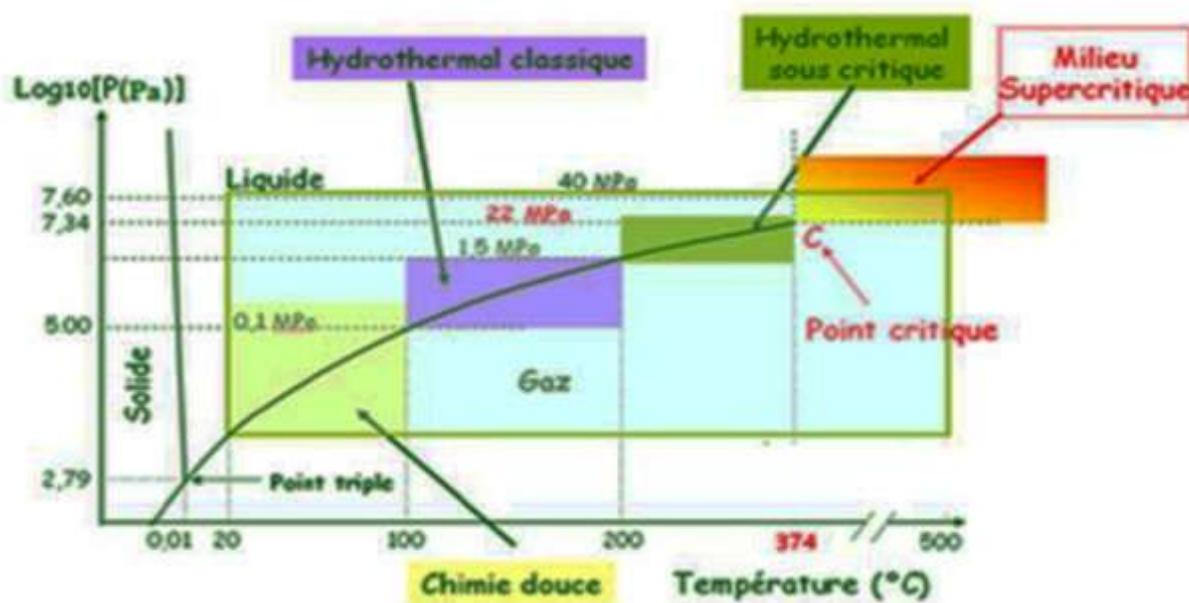


Figure (II.8) : Conditions de température et de pression de la technique hydrothermale.

II.5.1.6 Technique solvothermale

Le procédé solvothermal est le terme générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant non aqueux dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition, et donc une pression supérieure à la pression atmosphérique. Cette technique est basée sur la variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de la température et de la pression en conditions sous critiques [65].

Les propriétés physico-chimiques des nanoparticules élaborées par ce procédé de synthèse dépendent fortement des paramètres chimiques, tels que la nature du solvant et des réactifs, ainsi que des paramètres thermodynamiques tels que la température, la pression et le

temps de réaction [66,67]. La synthèse solvothermale présente pratiquement les mêmes avantages et inconvénients que la synthèse hydrothermale.

II.5.2 Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôt physique fonctionnent sous vide dont le matériau source, à déposer, est transporté vers le substrat soit par évaporation, soit par pulvérisation ou par tous autres procédés non-chimiques. D'une manière générale, le transport du matériau s'effectue en lui communiquant la quantité d'énergie cinétique nécessaire à son cheminement vers le substrat. Les procédés physiques peuvent être classés essentiellement en deux catégories : l'évaporation thermique et la pulvérisation.

II.5.2.1 L'évaporation thermique

Cette technique consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Le matériau peut être chauffé à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, d'un faisceau d'électrons intense et énergétique (5 à 10 keV) ou d'un laser. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. L'obstacle peut être une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte), un atome, ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le premier cas, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si celle-ci est sensiblement plus froide que l'atome, il y a condensation définitive.

On peut trouver plusieurs types d'évaporation. L'évaporation par un creuset est une méthode simple et très répandue pour déposer les matériaux binaires.

La co-évaporation à plusieurs creusets et la méthode de dépôts séquentiels, compliquées, mais couramment utilisées pour déposer les matériaux ternaires et quaternaires en couches minces tels que $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ pour la réalisation de cellules à haut rendement.

Dans le procédé de la co-évaporation, les éléments sont évaporés simultanément à partir de différents creusets. La procédure a été initiée chez Boeing [68], où la croissance de la couche CuInSe_2 démarre dans des conditions riches en cuivre pour finir avec un excès d'indium. Par un phénomène d'inter-diffusion, il en résulte une couche homogène de composition quasi-stœchiométrique. Cette technique est utilisée pour la croissance de la couche d'absorbeur CIGS et pour développer la cellule solaire de type "substrate". Cette

technique a permis récemment d'obtenir des cellules avec un rendement de 19,9% au NREL (National Renewable Energy Laboratory) [17] et un rendement de 20,3% pour ZSW (Zentrum für Sonnenenergie & Wasserstoff Forschung, Allemagne) [18].

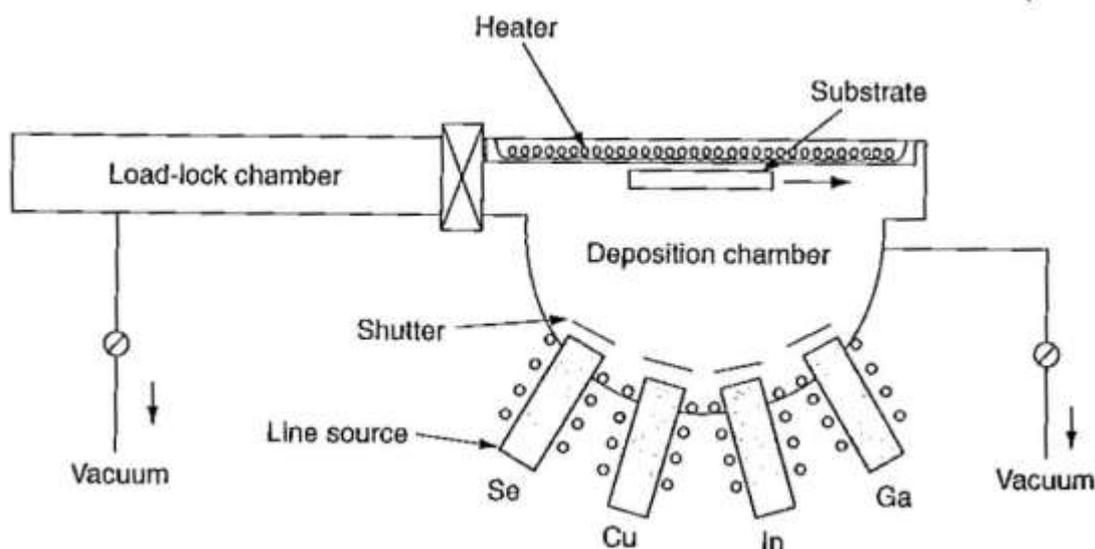


Figure (II.9) : Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se.

Le dépôt séquentiel est une autre alternative de dépôt par évaporation thermique largement utilisé pour les matériaux CIGS. La croissance commence par le dépôt d'une couche des précurseurs métalliques par « sputtering » suivie par une sélénisation à haute température. Zweigart et al. [69] ont étudié deux séquences : $\text{GaSe}_x/\text{Cu}/\text{InSe}_x$ et $\text{Cu}/\text{InSe}_x/\text{GaSe}_x$. Ainsi ils ont observé que les propriétés d'adhérence de la couche étaient bien meilleures dans le premier cas. Gabor et al. [70] ont montré qu'il était possible de débiter le dépôt à partir de composés $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, ensuite le cuivre diffusait dans la couche sous atmosphère de sélénium jusqu'à une composition riche en cuivre puis l'ajout d'une quantité de (In,Ga) permettait d'atteindre la composition quasi-stœchiométrique. Cette technique constitue le principal procédé industriel de fabrication de photopile en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. La dégradation des équipements suite à la sélénisation à haute température constitue l'inconvénient majeur de ce procédé.

II.5.2.2 Ablation laser

L'ablation laser consiste à vaporiser sous vide, en présence d'un gaz neutre, une cible de matériau que l'on souhaite déposer avec un faisceau laser à impulsion de très forte intensité (108 à 1015 W/cm^2). Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous

forme de plasma [71]. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en face pour former un revêtement (Figure II.10).

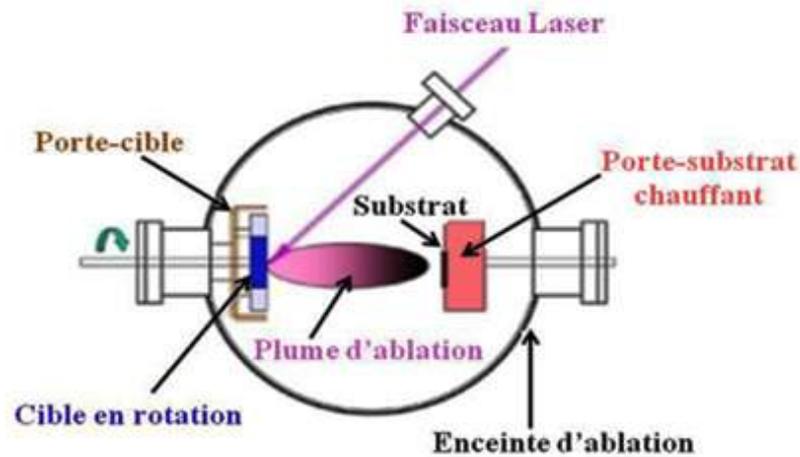


Figure (II.10): Principe de l'ablation laser.

II.5.2.3 Dépôt par pulvérisation cathodique

II.5.2.3.1 Principe

De nos jours, c'est une technique très utilisée pour déposer des matériaux dans différents domaines d'applications. La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection de particules à partir de la surface d'un matériau. Lorsque celui-ci (qui est appelée la cible) est bombardé par un flux d'ions très énergétiques, il va les déloger par collision simple ou multiple.

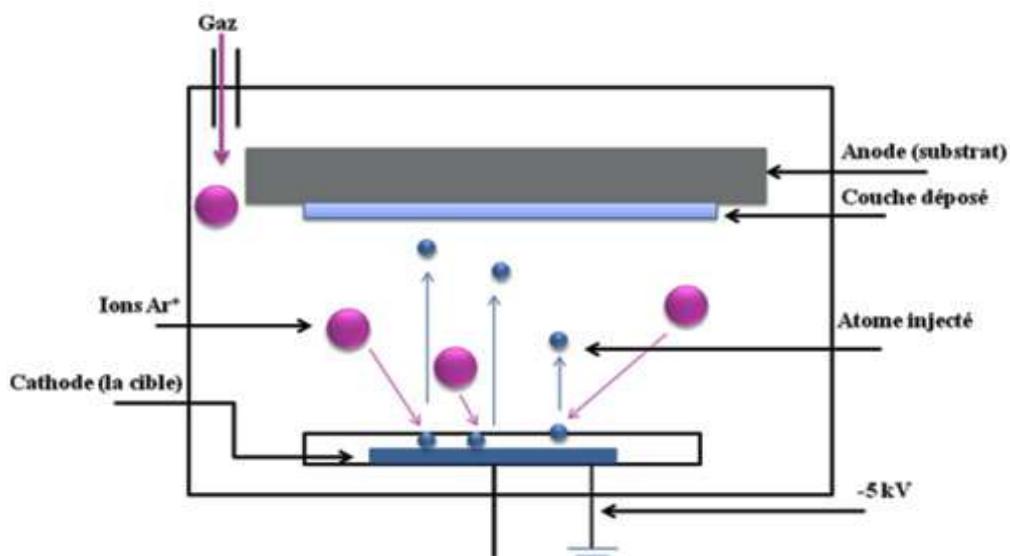


Figure (II.11) : Principe de la pulvérisation cathodique.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux, notamment les matériaux réfractaires ou les alliages puisqu'il s'agit d'un processus mécanique [72]. Son principe est représenté sur la figure (II.11).

La pulvérisation est basée, donc, sur l'érosion du matériau par les ions produits par une décharge luminescente (qui est appelée aussi le plasma) des gaz rares: Ar, Xe ou Kr. Il faut noter que les ions Ar^+ sont les plus communément utilisés. Une fois chargées, ces particules peuvent être très facilement accélérées par une simple différence de potentiel. Le matériau à pulvériser est porté donc à un potentiel électrique négatif de quelques milliers de volts, ceci grâce à la physique de la décharge luminescente. Le générateur de puissance utilisé pour cette décharge est généralement à courant continu si on pulvérise des métaux.

Pour le dépôt des films diélectriques, la source de puissance alternative (en général à la fréquence de 13,56 MHz) est nécessaire pour entretenir la décharge en neutralisant des charges accumulées en surface. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince [72]. Donc le plasma est la base de la pulvérisation cathodique. Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat), deux méthodes de pulvérisation se distinguent:

➤ **Pulvérisation cathodique en courant continu (DC)**

Un dispositif de pulvérisation cathodique (pulvérisation DC) est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} Torr. Une cible (le matériau à déposer), conductrice dans le cas d'une alimentation DC, est fixée sur la cathode, une deuxième électrode (l'anode) qui sert de porte-substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres.

La cathode sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Après avoir fait le vide et introduit l'argon, on applique la tension DC.

Cette méthode est généralement utilisée pour les dépôts de couches métalliques ou semiconductrices. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs. Si cette dernière est isolante, la charge positive qui apparaît ne peut pas s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut pas se produire. Ce qui explique la limite de

l'utilisation de la pulvérisation DC pour les dépôts de couches conductrices ou semiconductrices.

➤ **Pulvérisation cathodique radiofréquence**

L'utilisation d'une tension alternative (à une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'une cible isolante. A cette fréquence, les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons seulement oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant l'alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu qui permet d'accélérer les ions formés dans le plasma ont une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible.

➤ **Pulvérisation cathodique à effet magnétron**

On place derrière la cible des aimants comme présentés sur la Figure (II.12). Devant la cible, on est en présence d'une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique.

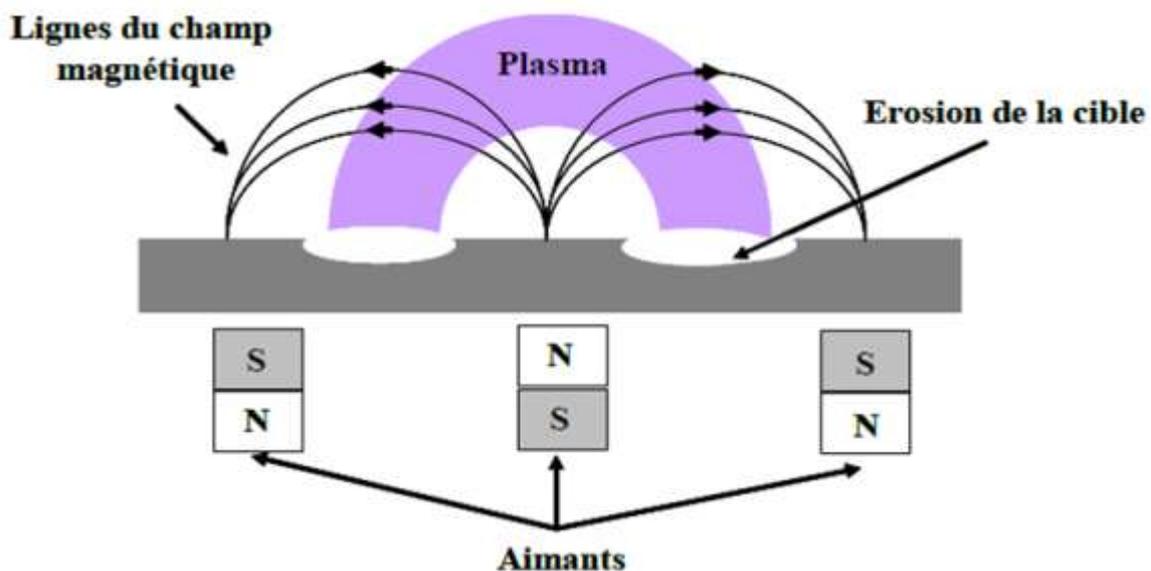


Figure (II.12) : Principe de la cathode à effet magnétron.

Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résumé les différentes propriétés physiques du composé ternaire semiconducteur CuInSe_2 publiés jusqu'à présent. Il a été constaté, qu'à partir des techniques de caractérisation électriques, optiques et morphologiques, l'existence d'un grand nombre de défauts intrinsèques électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ce composé pour des applications photovoltaïques, ses applications restent limitées et ceci à cause de la structure complexe de ses défauts intrinsèques. Ainsi, il existe une large gamme de procédés d'élaboration des matériaux en couches minces utilisés dans la fabrication des dispositifs photovoltaïques à base de CIGS. Ces procédés ont un impact très important sur les propriétés physico-chimiques des films obtenus, comme sur le coût de leur fabrication.

- [1] C. H. Huang, Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 330–334.
- [2] H. Miyazaki, R. Mikami, Y. Akira, M. Konogai. Cu(InGa)Se₂ thin film absorber with high Ga contents and its application to the solar cells, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 2055–2058.
- [3] A. Bouloufa, Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par spectroscopie photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif (2007).
- [4] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley and Sons, (2003) 567–616.
- [5] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Meyer and G. Störger; *Z. Anorg.* About some ternary chalcogenides with chalcopyrite structure. *Allg. Chem.* 271 (1953) 153–170
- [6] W. N. Shafarman, S. Siebentritt and L. Stolt, Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*: John Wiley & Sons Ltd, (2011) 546–599.
- [7] J. E. Jaffe and A. Zunger, Theory of the band-gap anomaly ABC₂ chalcopyrite compounds, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 1882–1906.
- [8] C. Abrahams and J. L. Bernstein, Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in A^IB^{III}C₂^{VI} and A^{II}B^{IV}C₂^{VI} type chalcopyrites, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5415–5422.
- [9] L. Garbato, F. Ledda and A. Rucci, Structural distortion and polymorphic behaviour in ABC₂ and AB₂C₄ tetrahedral compounds, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 15 (1987) 1–41.
- [10] A. A. Attia, M. Lachab, S. Harsono and C. Linaries, Crystal structure and composition of polycrystalline CuInSe₂, *Renewable Energy* 6, (1995) 559–565.
- [11] A. Bouraiou, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Électrodéposition, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2009).
- [12] J. E. Jaffe, A. Zunger, Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe₂, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 1547–1552.
- [13] W. M. Lam, Investigation of Photovoltaic Cells on Bridgman Grown CuGa_xIn_{1-x}Se₂ Crystals, These de doctorat, University Montreal, Canada (1998).
- [14] B. G. Plenkovic, S. Popovic, B. Celustka and B. Santic, The space group of γ -In₂Se₃ and γ -₁-(Ga_xIn_{1-x})₂Se₃, *J. Appl. Cryst.* 13 (1980) 311–315.

- [15] T. Tinoco, C. Rincon. M. Quintero, G. Sanchez Perez, Phase diagram and optical energy gaps for $\text{CuIn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{Se}_2$, *Phys. Stat. Sol. (a)* 124 (1991) 427–434.
- [16] W. Horig, W. Moller, H. Neumann, E. Reccius and G. Kuhn, Optical properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ mixed crystals, *Phys. Stat. Sol. (b)* 92(1979) 1–4.
- [17] J. W. Chu, Properties of copper indium diselenide and action in photoelectrochemical, Thèse de doctorat, university of New South Wales, Sydney (1991).
- [18] T. Tanaka, N. Tanahashi, T. Yamaguchi and A. Yoshida, XPS analysis of CdS/CuInSe₂ heterojunctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1 998) 105–110.
- [19] I. H. Choi and D. H. Lee, Preparation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films by metalorganic chemical vapor deposition using three precursors, *Thin Solid Films* 515(1) (2007) 4778–4782.
- [20] J. C. Rife, Copper Gallium Sulfide (CuGaS_2) in *Handbook of Optical Constants of Solids*, Volume III, (1997) 459–471.
- [21] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko, CuInSe₂ phase formation during $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{In}_2\text{Se}_3$ interdiffusion reaction., *J. Appl. Phys.* 87(8) (2000) 3683–3690.
- [22] K. J. Bachmann, H. Goslowsky and S. Fiechter, The phase relations in the system Cu,In,Se. *J. Crys Grow.* 89 (1988) 160–164.
- [23] S. Wei, A. Zunger, Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2011–2013.
- [24] S. Zhang, S. Wei, A. Zunger, Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4059–4062.
- [25] T. P. Hsieh, C. C. Chuang, C. S. Wu, J. C. Chang, J. W. Guo, and W. C. Chen, Effects of residual copper selenide on CuInGaSe_2 solar cells. *Solid-State Electronics* 56(1) (2011) 175–178.
- [26] S. Lany, A. Zunger, Light- and bias-induced metastabilities in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells caused by the ($V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$) vacancy complex, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113725 (1–15).

- [27] L. Ribeaucourt, Electrodeposition and selenization of Cu-In-Ga alloys in view of the synthesis of thin layers of Cu(In,Ga)Se₂ for solar cells, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (2011).
- [28] R. Yoann, Growth and physics of photovoltaic structures CuInSe₂, physics of Materials, Université Montpellier II, France (2014).
- [29] M. Turcu, I. M. Kotschau, and U. Rau, Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ alloy system. *J. Appl. Phys.*, 91(3) (2002) 1391–1399.
- [30] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 94(2) (2003) 879–888.
- [31] S. Jung, S. Ahn, J. H. Yun, J. G. Donghwan, and K. Yoon, Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique, *Curr. Appl. Phys.* 10(4) (2010) 990–996.
- [32] M. I. Alonso, M. Garroga, C. A. Rincon, E. Hernandez and M. Leon, Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys. *Appl. Phys. A* 74 (2002) 659-664.
- [33] H. Kiess, W. Rehwald, On the ultimate efficiency of solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 45–55.
- [34] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. V. Sauvain, C. Miazza, Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2952–2959.
- [35] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesskib, Y. Feofanov and R. W. Martin, Influence of growth conditions on the structural quality of Cu(InGa)Se₂ and CuInSe₂ thin films, *Thin Solid Films* 451–452 (2004) 133–136.
- [36] D. C. Look and J. C. Manthuruthil, Electron and hole conductivity in CuInS₂, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 173–180.
- [37] S. P. Grindle, C. W. Smith and S. D. Mittleman, Preparation and properties of CuInS₂ thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H₂S atmosphere, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 24–26.

- [38] H. Neumann, Influence of intrinsic defects on the electrical properties of $A^I B^{III} C_2^{VI}$ compounds, *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983) 483–490.
- [39] D. Schroeder, A. Rockett, Electronic effects of sodium in epitaxial $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4982–4985.
- [40] S. H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, Effects of Ga addition to $CuInSe_2$ on its electronic, structural, and defect properties, *Appl. Phys. Lett.* 72(24) (1998) 3199–3201.
- [41] A. Rockett, The Electronic effects of point defects in $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 330–337.
- [42] S. B. Zhang, S. H. Wei and A. Zunger, Defect physics of the $CuInSe_2$ chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 9642–9652.
- [43] C. Rincon, C. Bellabarba, Optical properties of copper indium diselenide near the fundamental absorption edge, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7160–7163.
- [44] R. E. Hollingsworth, J. R. Sites, Donor-acceptor pair luminescence from polycrystalline $CuInSe_2$. The conference record of the eighteenth IEEE photovoltaic specialists conference IEEE, New York (1985) 1409.
- [45] H. Neumann, N. V. Nam, H. Hobler, and G. Kuhn, Electrical properties of n-type $CuInSe_2$ single crystals, *Solid State Commun.* 25 (1978) 899–902.
- [46] S. M. Wasim and A. Noguera, Transport properties of n-type $CuInSe_2$. *Phys. Status Solidi A* 82 (1984) 553–559.
- [47] C. Rincon, J. Gonzalez, and G. S. Perez, Luminescence and impurity states in $CuInSe_2$. *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 6634–6636.
- [48] C. Rincon, G. S. Perez, Degeneracy effect on the optical properties of $CuInSe_2$, *Sol. Cells* 16 (1986) 363–368.
- [49] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *J. Prog. Cryst. Grow. Ch. Mater.* 53 (2007) 117–166.
- [50] K. T. R. Reddy, Y. V. Subbaiah, T. B. S. Reddy, D. Johnston, I. Forbes and R. W. Miles, Pyrolytic spray deposition of ZnS_xSe_{1-x} layers for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 431 (2003) 330–340.

- [51] A. Rizzo, M. A. Tagliente, L. Caneve, S. Scaglione, The influence of the momentum transfer on the structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 368 (2000) 8–14.
- [52] O. S. Kumar, S. Soundeswaran, D. Kabiraj, D. K. Avasthi and R. Dhanasekaran, Effect of heat treatment and Si ion irradiation on $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ single crystals grown by CVT method, *J. Cryst. Grow.* 275 (2005) 567–570.
- [53] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin and S. Duchemin, CuInSe_2 thin films grown by MOCVD: characterization, first devices, *Thin Solid Films* 324 (1998) 115–123.
- [54] S. Kasap, P. Capper, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, ISBN-10 :0-387-26059-5, Amazon France (2006) 278–290.
- [55] J. M. Arroyo, A. Bouazzi, G. Cohen, Homojonction CdTe par croissance épitaxiale en phase vapeur, *Rev. Phys. Appl. (Paris)* 12 (1977) 423–426.
- [56] J. M. Arroyo, R. Legros, J. C. Bourgoin, F. Chavez, Photoluminescence and electrical properties of close space vapor transport GaAs epitaxial layers, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3652–3654.
- [57] O. Igarashi, Two-Stage Epitaxial Growth of GaP on Si, *Jpn. J. Appl. Phys.* 16 (1977) 1863–1864.
- [58] T. L. Chu, S. S. Chu, C. P. Chien and D. H. Lo, Copper Indium Disulfide Films by Close Spacing Chemical Transport, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2020–2022.
- [59] G. Massé and K. Djessas, Thermodynamical study of the preparation of CuInSe_2 thin films in vertical closed tube systems, *Thin Solid Films* 237 (1994) 129–133.
- [60] K. Guenoun, K. Djessas and G. Massé, Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe_2 depositions, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 589–595.
- [61] G. Massé, K. Guenoun, K. Djessas and F. Gustavino, p- and n-type CuInSe_2 thin films grown by close-spaced vapour transport, *Thin Solid Films* 293 (1997) 45–51.
- [62] C. Sene, M. E. Calixto, K. D. Dobson, and R. W. Birkmire, Electrodeposition of CuInSe_2 absorber layers from pH buffered and non-buffered sulfate-based solutions, *Thin Solid Films* 516(8) (2008) 2188–2194.

- [63] S. Aksu, and M. Pinarbasi, Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films in 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011) 310–314.
- [64] J. M. Haussonne, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, 1^{ère} édition, ISBN 2-88074-605-1, Amazon France (2005) 115–119.
- [65] G. Demazeau, Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *J. Mater. Sci.* 43, 7 (2008) 2104–2114.
- [66] A. Ben Marai, K. Djessas, Z. B. Ayadi and S. Alaya, Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent, *J. Alloys Compd.* 648 (2015) 1038–1042.
- [67] J. Ben belgacem, A. B. Marai, R. Mendil, K. Medjnoun, K. Djessas and Z. B. Ayadi, Synthesis of CuInS₂ nanoparticles by solvothermal process using dimethylformamide as a solvent, *J. Alloys Compd.* 692 (2016) 966–971.
- [68] R. A. Mickelson and W. S. Chen, Proc. 16th IEEE Photov. Sol. Energy Conf., New York (1982) 781–785.
- [69] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich and H.W. Schock, Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe₂ thin films prepared by a sequential process. *J. Cryst. Growth* 146 (1995) 233–238.
- [70] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, High efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 198–200.
- [71] A. Yoshida, N. Tanahashi, T. Tanaka, Y. Demizu, Y. Yamamoto and T. Yamaguchi, Preparation of CuInSe₂ thin films with large grain by excimer laser ablation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 7–12
- [72] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials, D-69129 Heidelberg, Germany, (2004) 136–145.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des couches minces

de CIGS et d'In₂Se₃

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'obtention et la caractérisation des composés quaternaires Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) et binaires In₂Se₃ en couches minces destinés respectivement à la réalisation d'un absorbeur photosensible et d'une couche tampon pour des applications dans des cellules solaires photovoltaïques de deuxième génération. Les deux procédés de dépôt choisis et associés à l'élaboration de ces deux matériaux sont présentés, à savoir la technique du transport chimique en phase vapeur (CSVT) et la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). En même temps, pour chaque composé, les techniques d'analyses utilisées, pour leur caractérisation, sont décrites et les résultats obtenus à partir de celles-ci sont présentés.

III.2 Elaboration d'absorbeurs photosensibles Cu(In,Ga)Se₂ en couches minces par CSVT

III.2.1 Dispositif expérimental (CSVT)

Le principe de la CSVT est le même que celui de la CVD, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible dans le cas d'un transport chimique en phase gazeuse. La différence essentielle réside en la très faible distance qui sépare la source du substrat, de l'ordre du millimètre pour la CSVT et de plusieurs centimètres pour la CVD.

Le dispositif expérimental CSVT (figure III.1), installé au laboratoire CNRS-PROMES rattaché à l'université de Perpignan Via Domitia (UPVD), est composé de plusieurs parties dont :

- Un réacteur horizontal en quartz,
- Une chambre de réaction en graphite composée de deux supports, disposés face à face, afin de loger la source et le substrat,
- Une source d'évaporation CIGS circulaire, d'un millimètre d'épaisseur, est une pastille de poudre micrométrique obtenue à partir d'un lingot de CIGS broyé et compactée à l'aide d'une presse hydraulique,
- Un système de chauffage de la source, formé d'une barre de carbure de silicium (SiC), contrôlé par un programmeur de température Eurotherm,

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

- Deux lampes de même puissance pour chauffer les extrémités du réacteur, et par conséquent contrôler la pression d'iode dans le réacteur,
- Une pompe à palette pour instaurer un vide primaire dans le réacteur,
- Deux thermocouples Cr-Al de type K, logés dans le support de la source et celui du substrat. Ils assurent entre ces derniers un suivi instantané du gradient de température en cours de dépôt. Le thermocouple placé au substrat est lié à un régulateur de température pour contrôler l'alimentation de la barre SiC,
- Une bouteille de gaz inerte d'Argon assurant les différents balayages de l'enceinte du réacteur,
- Un agent de transport chimique, l'Iode solide de pureté 6N, en faible quantité introduit à l'intérieur du réacteur.

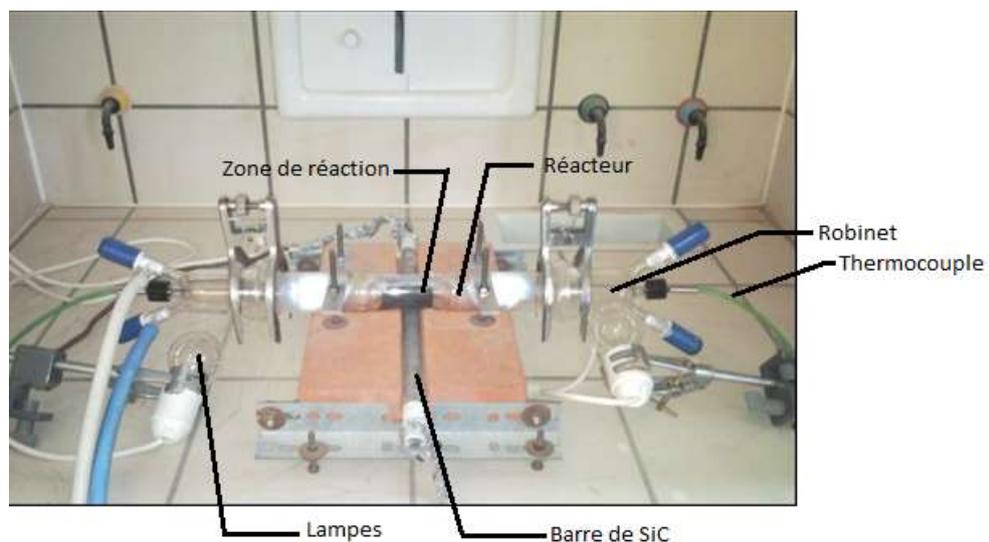


Figure (III.1) : Dispositif expérimental CSVT installé au CNRS-PROMES Perpignan.

III.2.1.1 Le réacteur

Le réacteur est un tube de quartz de 40 mm de diamètre et 55 cm de longueur. Sur chaque extrémité, il est muni d'un rodage et deux robinets : deux pour faire circuler le gaz Argon, et deux autres pour réaliser le pompage primaire. Ce tube est posé horizontalement sur un socle de béton réfractaire supportant des températures jusqu'à 1200 °C.

III.2.1.2 La chambre de réaction

Le gradient de température au sein de la zone de réaction joue un rôle déterminant dans le processus de nucléation et la croissance cristalline des échantillons élaborés. Pour assurer des températures homogènes, la chambre de réaction est usinée totalement en graphite (figure III.2), d'autant plus qu'elle contient des logements appropriés pour les thermocouples.

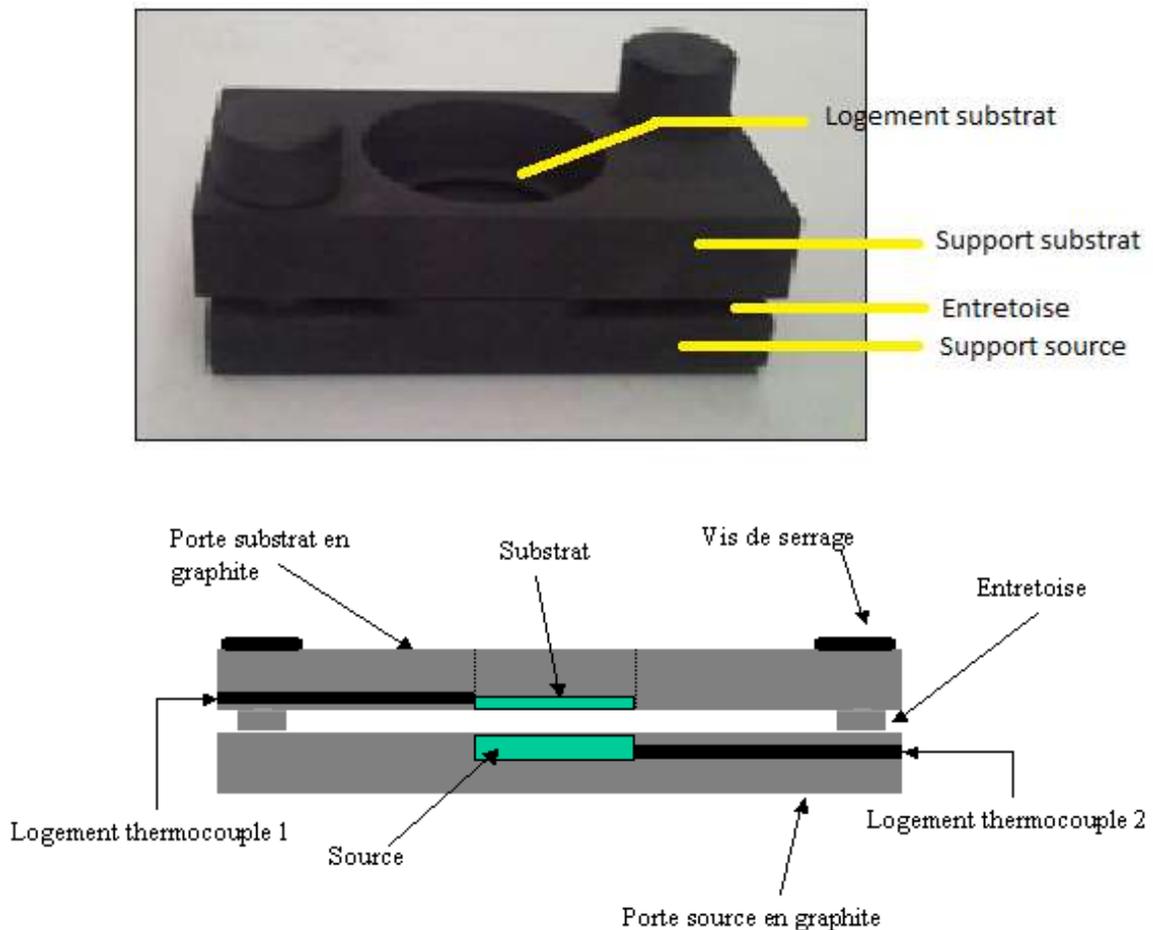


Figure (III.2) : Image et schéma de la chambre de réaction usinée en graphite.

Les thermocouples logés directement à l'intérieur du porte substrat et porte source constituent le moyen le plus approprié pour un contrôle direct et précis de la température. La source et le substrat sont disposés face à face et séparés par une entretoise en graphite de 0,5 à quelques mm d'épaisseur. L'ensemble est chauffé par une barre de carbure de silicium (SiC) dont l'alimentation est régulée par le thermocouple placé au substrat. Le gradient thermique est établi au moyen de briques réfractaires disposées autour du réacteur.

III.2.1.3 Préparation du substrat

Les dépôts de couches minces par CSVT peuvent être réalisés sur des substrats de nature différente, les verres, les métaux ainsi que les céramiques. Dans notre cas, des substrats de verre (soda lime glass) ont été employés pour effectuer les dépôts envisagés. Ces substrats sont de forme circulaire, d'un millimètre d'épaisseur et 22 mm de diamètre. La préparation de la surface des verres est l'une des étapes importantes dans le protocole d'élaboration. En effet, pour assurer le maximum d'adhérence et éliminer tous les germes à la surface, un nettoyage préalable de celle-ci est nécessaire aux ultrasons. Les substrats sont dans un premier temps introduits dans une solution d'acide chlorhydrique à 30 %, puis rincées abondamment à l'eau dé-ionisée. Un second nettoyage est effectué à l'éthanol, suivie encore une fois d'un rinçage à l'eau dé-ionisée. Enfin, ils sont séchés à 70 °C dans un four à moufle pendant 20 minutes.

III.2.1.4 La source d'évaporation CIGS

Vu que le composé CIGS n'existe pas dans le commerce, dans un premier temps, le matériau massif Cu(In,Ga)Se₂ est synthétisé sous forme de lingot par la technique du refroidissement lent programmé du bain fondu. Les lingots de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ sont obtenus à partir d'un mélange stœchiométrique des éléments chimiques Cu, In, Ga et Se, de pureté 6N, pour une composition en gallium x=0.3. C'est cette valeur optimale qui est choisie pour réaliser des cellules solaires PV performantes [1,2]. Par la suite, le lingot obtenu est broyé en poudre micrométrique à l'aide d'un broyeur planétaire afin de concevoir la source d'évaporation CIGS. La taille de grain de la poudre est inférieure à 40 µm. Les grains ont été sélectionnés à partir d'un tamis approprié. En fin, la poudre ainsi obtenue est compactée à l'aide d'une presse hydraulique à 300 Kg/cm² pour former une pastille circulaire utilisée comme source d'évaporation dans l'élaboration des couches minces de CIGS par CSVT.

III.2.2 Mode opératoire de la croissance des couches minces de CIGS

L'adaptation de la méthode CSVT à un matériau donné se fait tout d'abord par le choix de l'agent de transport chimique. Pour les matériaux I-III-VI₂, le meilleur moyen connu, simple et à faible coût, est le transport chimique par l'iode gazeux en réacteur fermé [3].

La grande nouveauté du réacteur que l'on s'est proposé de mettre au point réside dans la suppression de l'appareillage de vide secondaire. Il est remplacé par un balayage de l'enceinte du réacteur par un gaz inerte, l'argon dans notre cas. Le système de pompage primaire est maintenu.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

Pour faire croître les couches minces de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ dans le réacteur, la chambre de réaction est préparée séparément à l'extérieur de celui-ci. Comme nous l'avons noté précédemment, la source est placée dans un logement circulaire à l'intérieur du creuset en graphite et le substrat est situé au-dessus. Tous nos dépôts ont été réalisés avec une distance source-substrat de 1 mm.

Une fois que cette procédure est réalisée, la chambre de réaction est placée à l'intérieur du réacteur avec de l'iode solide (quelques mg). Les deux thermocouples sont introduits par les extrémités des robinets et le réacteur est fermé après avoir évacué l'air par balayage d'argon et pompage de ce dernier. L'intérêt de cette manipulation est que, même si le vide n'est que primaire, il ne peut rester dans l'enceinte du réacteur qu'une faible quantité de molécules d'argon. Ce gaz inerte ne présente aucun danger de contamination avec le dépôt. Ensuite, la chambre de réaction est chauffée par l'intermédiaire de la barre de carbure de silicium dont l'alimentation est régulée et pilotée par le thermocouple placé au niveau du substrat. La température du substrat commande le chauffage de la source et du substrat. Le gradient thermique est de l'ordre de 50 degré.

La pression de l'iode est calculée en prenant la température de tube au point le plus froid, où s'établit un équilibre liquide-vapeur pour l'iode. La pression déterminée n'est que la pression de vapeur saturante de l'iode, qui est en définitive la pression totale dans le réacteur [4.5]. Elle est de l'ordre de 0.02 atm dans le domaine de température utilisé. La réaction chimique entre l'iode et la source de CIGS commence lorsque l'iode se vaporise et envahit le réacteur. Le transport du CIGS est ainsi assuré pour former, sur le substrat de verre, une couche mince dont l'épaisseur est fonction du temps de dépôt. La vitesse de dépôt est de l'ordre de 0,5 µm/min. Dans notre cas, nous avons réalisé des dépôts de CIGS dont les épaisseurs avoisinent 2 µm.

III.3 Elaboration des couches tampons In₂Se₃ par PVD

III.3.1 Introduction

La couche tampon est une fine couche destinée à être située entre la couche absorbante photosensible CIGS et la couche d'Oxyde Transparent et Conducteur (OTC) de type ZnO dopé Aluminium. En effet, si le contact est directement réalisé entre ces deux couches, une hétérojonction p-n prend naissance mais son efficacité de conversion photovoltaïque sera limitée par l'inadaptation des bandes interdites et la présence des courants de fuites au niveau des zones désordonnées, aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

couche tampon, de quelques dizaines de nanomètres, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule envisagée. Pour répondre à ces exigences, cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre 2,4 et 3,2 eV [6].
- Une faible conductivité de type n pour former une bonne jonction avec la couche absorbante de type p. De plus, pour éviter les effets de courant de fuites, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, de l'ordre $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$.
- Elle doit être morphologiquement très compacte et homogène pour éviter tout effet de court-circuit par les joints de grains.

Les cellules solaires en films minces à base d'absorbeur CIGS sont très prometteuses. Actuellement, elles présentent des rendements de conversion photovoltaïques élevés de l'ordre de 21% [7]. Malheureusement, ces efficacités ont été obtenues sur des cellules solaires à base de couche tampon de CdS, déposée par bain chimique (CBD : Chemical Bath Deposition). Du point de vue sécurité environnementale, l'élément Cadmium est toxique et polluant, une alternative à cette couche tampon s'impose. De plus, pour améliorer légèrement la transmission dans la région bleue, il est souhaité d'employer un matériau avec une bande interdite plus large que celle du CdS de l'ordre de 2,5 eV [8].

Plusieurs matériaux alternatifs en couche tampon, déposés par CBD, ont été déjà testés. Des efficacités de conversion supérieures à 10 % ont été atteintes avec Zn(S,O, OH), ZnSe, ou Sn(S,O)₂ et supérieures à 15 % avec In_x(OH,S)_y [8.9]. Néanmoins, le développement à grande échelle de telles couches tampons est limité dans la chaîne de production des cellules solaires à base de CIGS. En effet dans la réalisation de la cellule classique, après avoir déposé l'absorbeur CIGS par co-évaporation, deux procédés de dépôt distincts sont nécessaires pour finaliser la cellule, à savoir les dépôts chimique par CBD pour la couche tampon et physique par PVD pour l'oxyde transparent conducteur. Ceci engendre un coût et une maintenance accrue dans la réalisation des photopiles. D'autant plus qu'après chaque dépôt, la sortie des échantillons à l'air ambiant engendre des états d'interfaces dus aux impuretés installées entre les films déposés. Pour lever ces difficultés, il paraît essentiel et intéressant de minimiser le nombre de procédés de dépôt dans la réalisation des cellules solaires en couches minces [8].

III.3.2 Dispositif expérimental (PVD)

Les couches minces d' In_2Se_3 ont été déposées à partir d'un évaporateur thermique sous vide par effet Joule au laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1 (figure III.3).



Figure (III.3) : Photographie de l'évaporateur thermique sous vide (laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1).

Le dispositif PVD employé pour la déposition de films minces d' In_2Se_3 est constitué de l'appareillage suivant :

1. Une chambre de processus (enceinte) en forme de D (Figure III.4) en acier inoxydable polie. Elle comporte :
 - Une microbalance en quartz qui permet de mesurer l'épaisseur déposée en cours de dépôt,
 - Un porte substrat pivotant de 0 à 20 tpm, pourvu d'un système de chauffage allant jusqu'à 300 °C.
 - Deux sources d'évaporation thermique à volets manuels,
2. Un appareillage de vide constitué d'une pompe primaire à palette, d'une pompe secondaire turbo-moléculaire et d'une gauge pour mesurer le vide.
3. Un panneau de commande du système d'évaporation thermique (figure III.5).

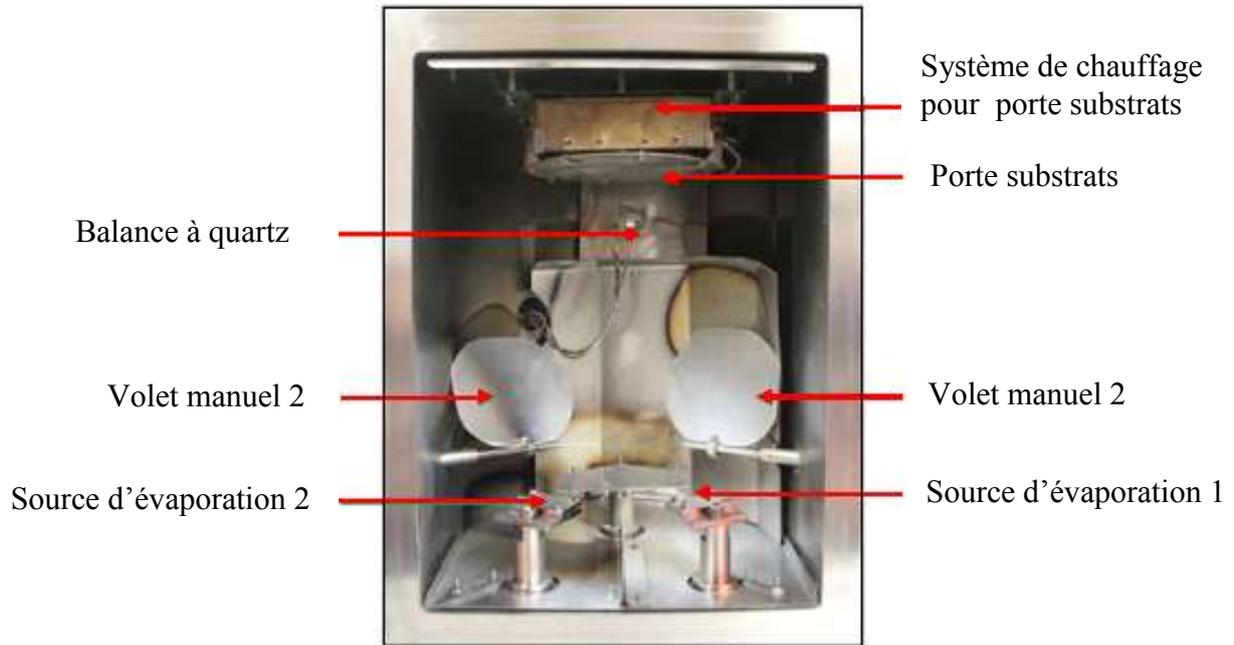


Figure (III.4) : Chambre d'évaporation thermique.

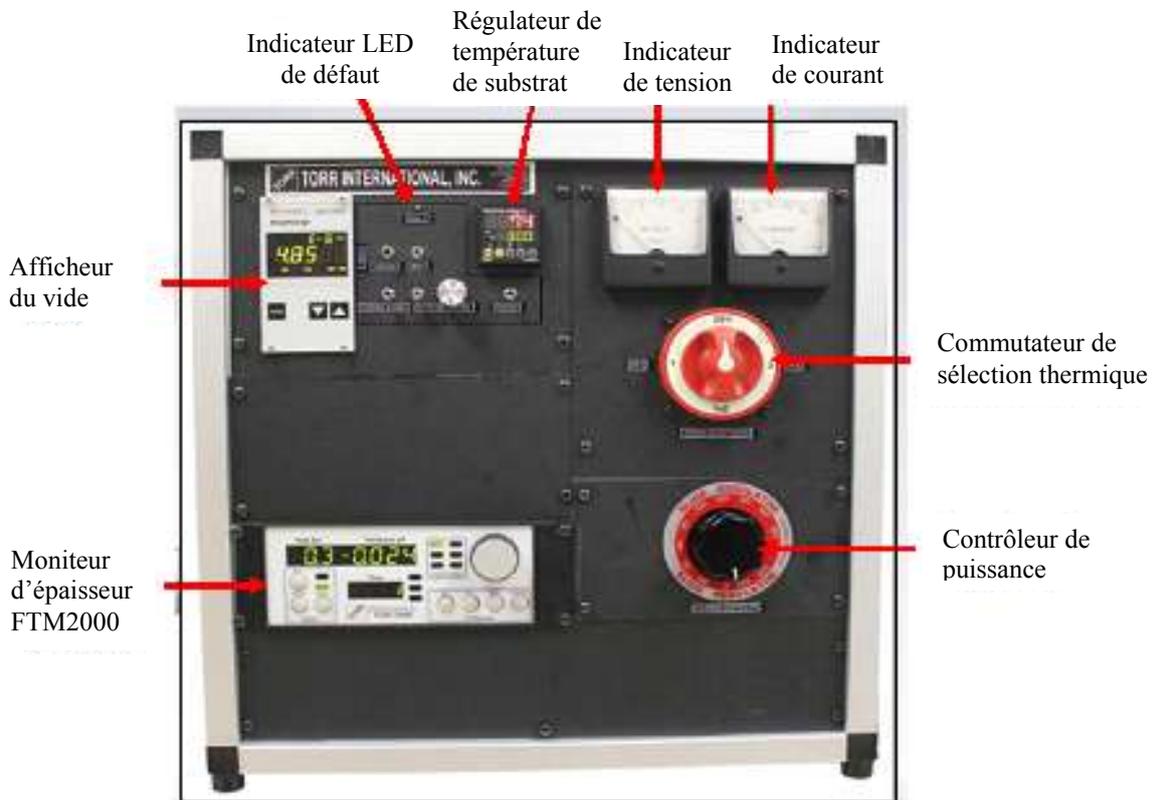


Figure (III.5) : Panneau de commande du système d'évaporation thermique.

III.3.3 Mode opératoire de l'évaporation thermique sous vide

La méthode la plus courante pour l'obtention d'une couche mince sous vide consiste à chauffer le matériau jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, ou parfois son évaporation directe sans passer par la phase liquide. Cette dernière méthode est alors appelée sublimation sous vide. Le chauffage direct par effet Joule nécessite l'usage d'un creuset. Dans notre cas, on a utilisé un creuset en Tungstène pouvant supporter un courant de 190 ampères et atteindre 1800 °C. Pour obtenir une vitesse d'évaporation suffisante, le matériau doit être chauffé jusqu'à ce que sa pression de vapeur atteigne environ 1 Pa. Les atomes ou les molécules éjectés de la surface du creuset sont transférés ensuite jusqu'au substrat sur lequel ils se condensent.

Après avoir obtenu un vide secondaire dans la cloche de l'ordre de 7.10^{-6} Torr, le substrat est porté à la température de dépôt désirée. Dans notre cas les températures utilisées sont : l'ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C, au moyen d'un filament de chauffage en thermocoax logé dans du graphite pour homogénéiser la température sur toute la surface du substrat. Par la suite, on fait circuler un fort courant électrique de l'ordre de 80 ampères dans le creuset, où est placé le matériau à évaporer (In₂Se₃), jusqu'à ce que la température de fusion du matériau à déposer soit atteinte. Un moniteur en quartz permet d'obtenir en cours de dépôt l'épaisseur souhaitée. La vitesse de dépôt est de 3.4 Å/s. Le courant appliqué se coupe automatiquement lorsque l'épaisseur de la couche In₂Se₃ programmé est atteinte. Dans notre cas elle est de 150 nm.

III.4 Techniques de caractérisation

III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est un outil incontournable dans la chaîne de caractérisation non destructive des matériaux. Cette analyse est à accomplir après toute croissance de couche mince. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffractés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on peut obtenir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Cette technique d'analyse permet d'avoir des informations à la fois structurales et microstructurales. Par exemple, la détermination de la position des raies de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés. Elles permettent d'une part l'identification des phases présentes dans le matériau étudié et d'autre part la détermination des paramètres de maille

ainsi que la taille de grains. Dans ce travail, nos analyses ont été effectuées à l'université de Perpignan Via Domitia (UPVD) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1729 (figure III.6), en utilisant une géométrie de Bragg- Brantano (θ - 2θ). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CuK α ayant une longueur d'onde de 1,5418 Å avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

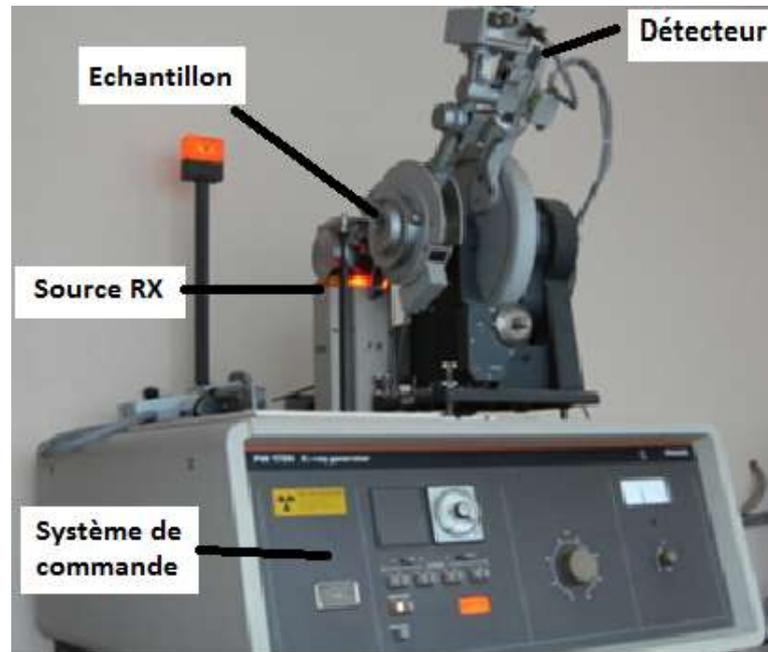


Figure (III.6) : Dispositif RX de l'université de Perpignan Via Domitia (UPVD).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, comme il est illustré sur la figure (III.7-a), appelées raies de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg [10, 11] :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{III.1})$$

Avec:

$d (hkl)$: Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans d'indice (hkl).

θ : Angle de diffraction des rayons X, appelé angle de Bragg (figure III.7-b).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les paramètres de maille du réseau cristallin a et c sont évalués à partir des distances inter-réticulaire $d (hkl)$ et les indices de Miller h , k et l . Pour le composé CIGS, sa structure cristallographique est une structure dite chalcopyrite. Il cristallise dans le système tétragonale. Les paramètres cristallins sont définis à partir de la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{III.2})$$

Pour le composé In₂Se₃, sa structure cristallographique est variable. Il peut cristalliser dans différentes structures en fonction des paramètres expérimentaux d'élaboration.

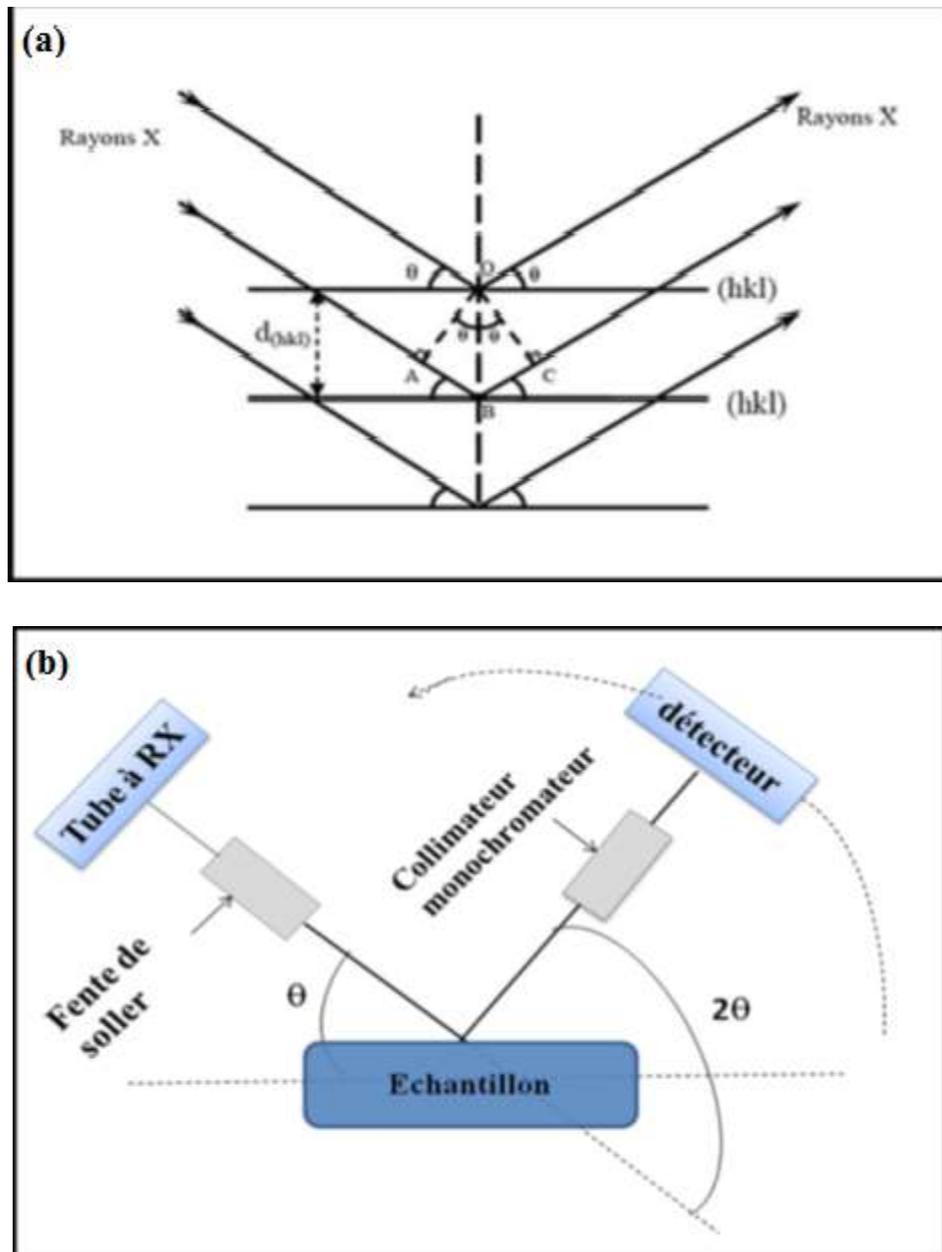


Figure (III.7) : (a) Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices *h*, *k* et *l*. (b) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.

La mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction permet aussi de déterminer la taille de grains en utilisant la formule de Scherrer [12] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{III.3})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites en nm,

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ ; en anglais FWHM (Full width Half Maximum),

θ : l'angle de diffraction en degrés,

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X en Å.

III.4.2 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à Force Atomique (AFM) est une technique d'étude des surfaces très puissantes [13]. L'objectif principal recherché est d'obtenir une image de surface d'un échantillon avec une force de contact et non un courant comme en microscopie à effet tunnel (STM). Le principe d'un AFM consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe métallique extrêmement fine, supposée être idéalement constituée d'un seul atome. Toute déflexion de la pointe permet de mesurer les forces d'interaction entre la pointe et la surface. En effet, les vibrations de la tête qui se déplace sur l'échantillon sont alors transformées en variations lumineuses par réflexion d'un faisceau laser sur le bras du levier. Ces variations sont à leur tour détectées par un récepteur photosensible qui les traduit en impulsions électriques [14,15]. Cette analyse permet ainsi de reconstituer la topographie de l'échantillon sur l'écran d'un ordinateur. Le microscope à force atomique (figure III.8-a) comprend essentiellement :

- Une sonde de mesure constituée d'une pointe ultrafine de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier (figure III.8-b). Elle permet de mesurer les forces d'interactions entre la pointe et la surface,
- Un système de détection optique,
- Un faisceau laser est focalisé sur la pointe. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle,
- Un dispositif composé de céramiques piézoélectriques permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace XYZ avec une précision de l'ordre du dixième d'angström.

Cette technique a plusieurs modes de fonctionnement qui permettent de mesurer la dureté, l'élasticité, l'adhésion (mode contact), en plus de la topographie en 3D. L'avantage de

cette technique sur d'autres, est qu'elle permet facilement d'avoir des informations en espace réel avec une préparation d'échantillon à très faible coût.

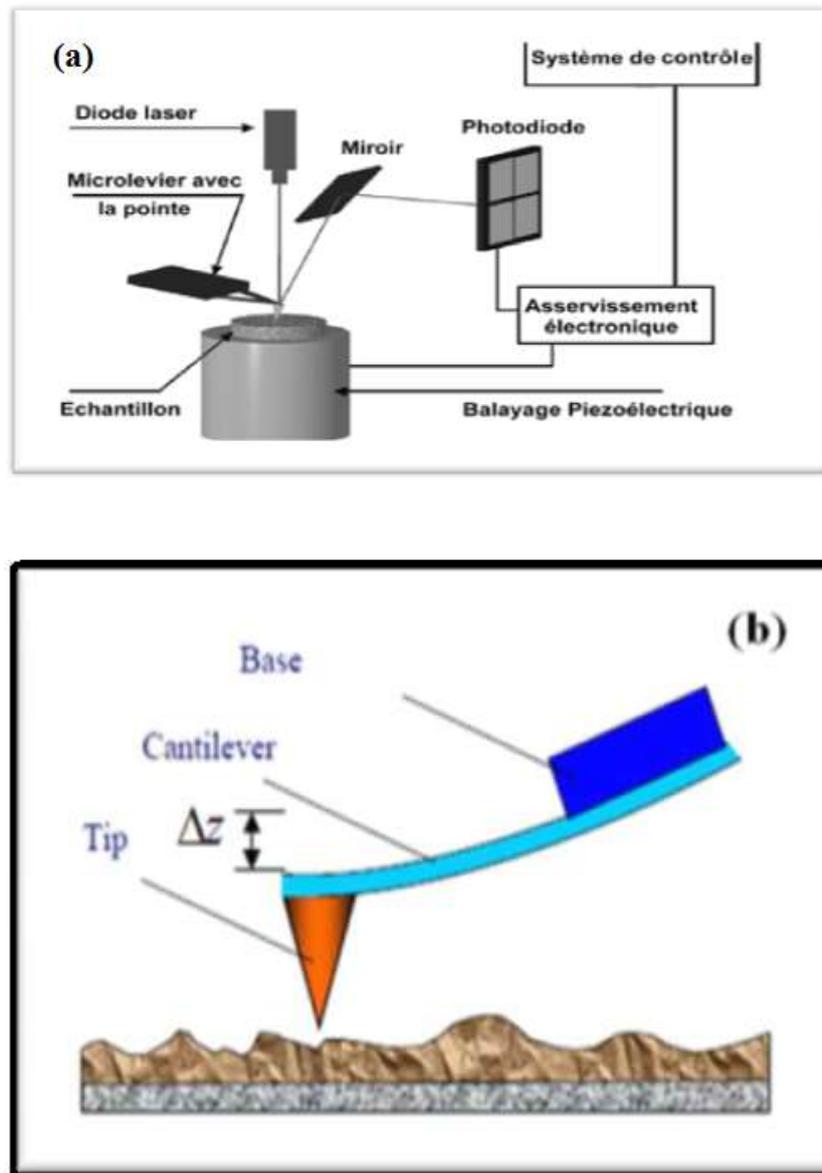


Figure (III.8) : (a) Schéma de principe du microscope à force atomique, (b) la sonde de mesure.

Pour étudier la morphologie en surface des échantillons obtenus, nous avons réalisé des mesures AFM à l'aide d'un microscope à force atomique à grande résolution NT-MDT (modèle SMENA) installé au laboratoire CNRS-PROMES Perpignan (figure III.9). Il fait partie de la famille des microscopies à sonde locale. Il est utilisé dans son mode contact intermittent (Mode Tapping), ce qui nous a permis d'enregistrer des images topographiques 3D de la surface des films minces déposés par évaporation thermique.

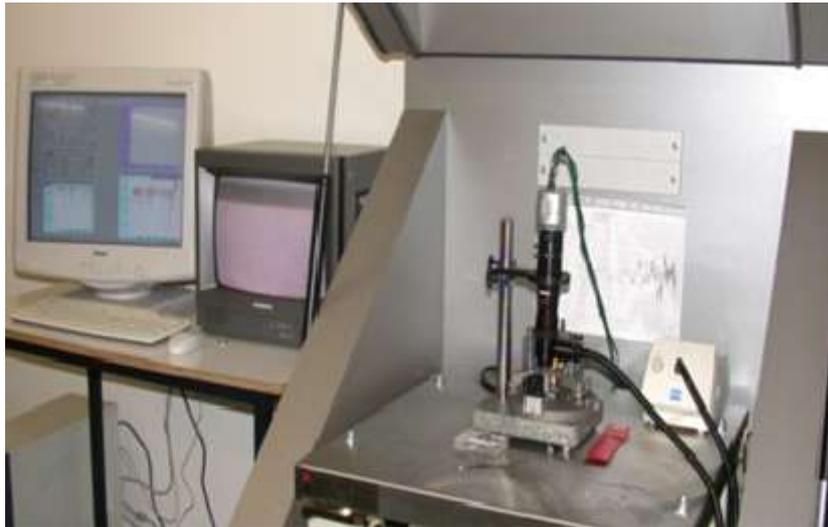


Figure (III.9) : Image de l'AFM installé au laboratoire CNRS-PROMES Perpignan.

III.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux.

Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon. En se limitant à l'aspect formation des images, on peut citer quelques exemples d'applications : la texture microscopique de matériaux, l'étude de l'état de surface de matériaux, l'étude de la corrosion et des réactions de surface de matériaux, l'étude et le contrôle de microcircuits électroniques, etc... [16].

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés).

D'après le schéma de la figure (III.10-a), un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué par :

- Un canon à électrons à filament en tungstène. Sa tension d'accélération est comprise entre 1 et 30 kV,
- Une colonne maintenue sous vide secondaire,
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques,
- Une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions,
- Des détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon,

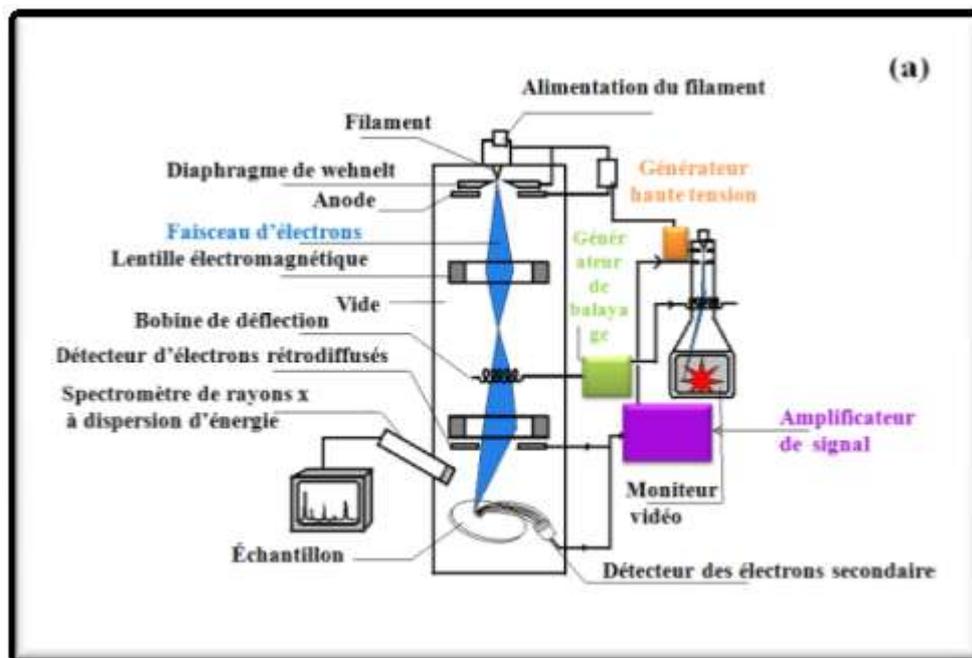
Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

- Un système de visualisation d'images.

La figure (III.10-b) regroupe les différents rayonnements induits par l'interaction des électrons avec la matière.

Le microscope électronique permet également une analyse élémentaire quantitative de l'échantillon. Ceci par l'intermédiaire de l'analyse des rayons X émis sous l'effet du faisceau électronique incident. L'émission de ces rayons X provient du volume d'interaction électron – échantillon appelé poire de diffusion dont dépendent essentiellement l'énergie des électrons incidents et la densité des matériaux constituant l'échantillon.

Cette méthode d'analyse est connue sous le nom d'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Il s'agit d'une sélection de rayons X détectés en fonction de leurs énergies respectives. A partir de l'intensité de chaque groupe de rayons ainsi sélectionné et de la connaissance des éléments chimiques possible d'exister, l'analyse chimique quantitative est ainsi possible. L'identification des éléments s'effectue à partir des raies d'émissions des séries K, L et M dont les intensités respectives sont tabulées en fonction de l'énergie de bombardement employé. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments chimiques présents dans le matériau étudié.



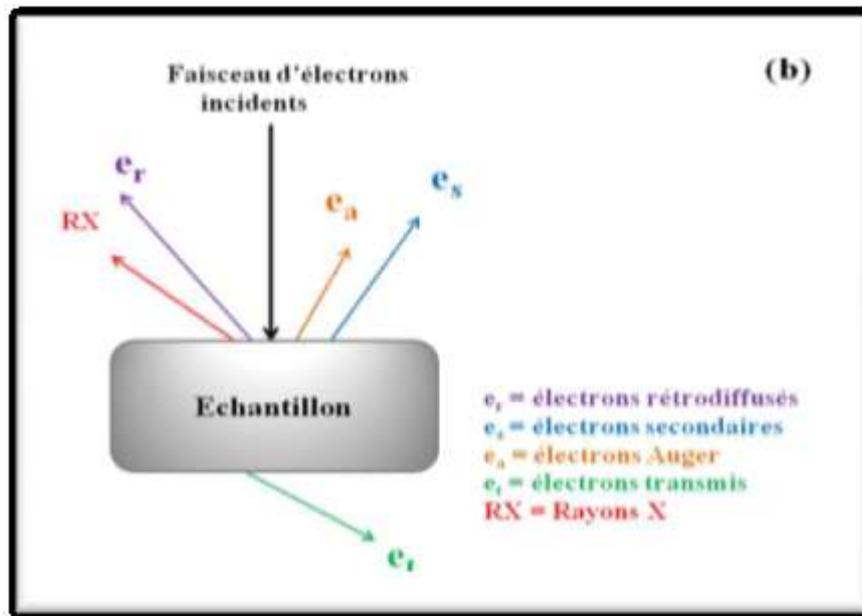


Figure (III.10) : (a) Vue schématique du MEB, (b) les différents rayonnements induits par l'interaction électron-matière.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans un contexte de caractérisation physico-chimique des matériaux. Nous avons observé et analysé la surface et les tranches des échantillons issus des couches minces élaborées de CIGS et d'In₂Se₃ ainsi que leur nature chimique. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un MEB de type Hitachi S-4500 Scanning Electron Microscope-Field Emission Gun (SEM-FEG) installé au laboratoire CNRS-PROMES de l'université de Perpignan (figure III.11).

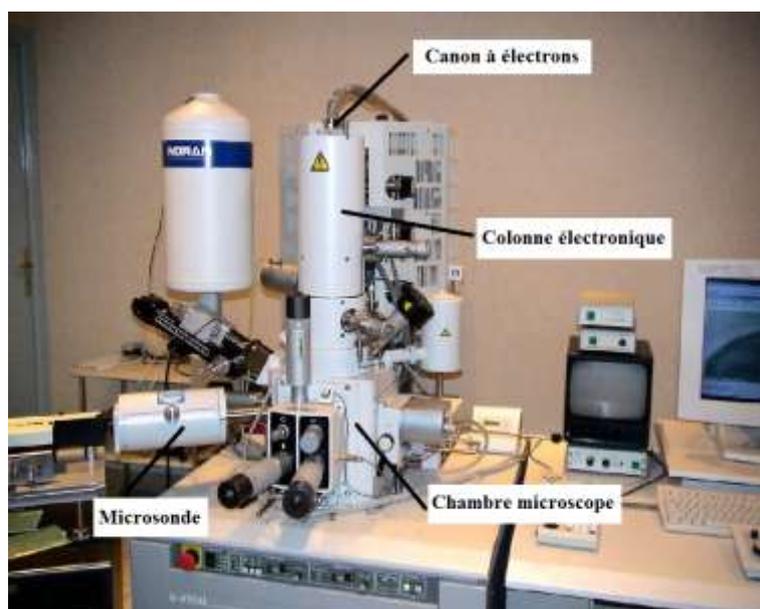


Figure (III.11) : Photographie du dispositif MEB installé au laboratoire CNRS-PROMES Perpignan.

Nos travaux ont été réalisés avec une tension d'accélération de 20 kV afin de localiser d'une part le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt et d'autre part pour nous permettre de travailler sur des raies de basse énergie.

III.4.4 La spectroscopie UV-Visible-IR

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées [17,18]. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type Shimadzu UV 3101 PC (Figure III.12-a).



Figure (III.12-a) : Photographie du spectrophotomètre Shimadzu UV 3101.

Il possède un monochromateur à double faisceau et a une énergie suffisante pour faire plusieurs types de mesures dans un large domaine de longueur d'onde allant de l'UV (200 nm) au proche IR (3000 nm). Le spectrophotomètre utilisé est muni d'une sphère intégratrice (LISR-3100 : 240 ~ 2400 nm), munie de capteurs d'énergie, pouvant déterminer la composante totale et diffuse en réflexion, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure (III.12-b). Le spectrophotomètre est interfacé à un ordinateur permettant l'acquisition, le stockage et le traitement des données de mesures.

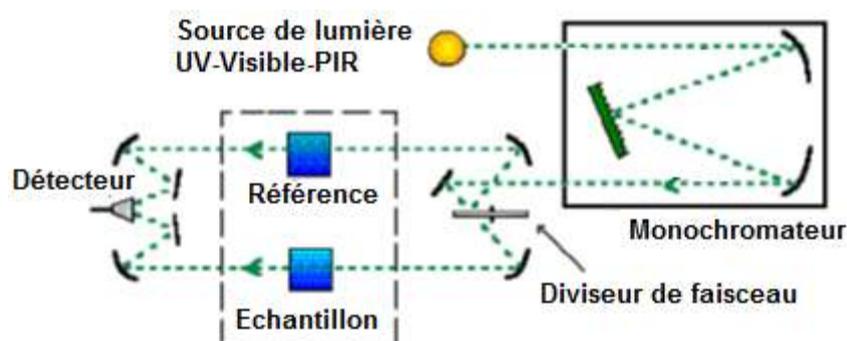


Figure (III.12-b) : Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

III.4.5 : Mesures électriques

III.4.5.1: Effet Hall

III.4.5.1.1 : Mesure de la tension de Hall

Soit une plaque mince de semiconducteur de forme parallélépipédique, parcourue par un courant I . En soumettant un champ magnétique d'induction B perpendiculaire à la plaque, il apparaît une tension V_H entre deux points M et N appelée tension de Hall. Ceci s'explique dans le cas d'un semiconducteur de type n, par la déviation des électrons vers le haut de la plaque, et par conséquent par l'apparition d'un champ électrique E_H , dirigé de bas en haut (figure III.13). La tension de Hall ($V_H = V_M - V_N$) est négative [19,20]. Pour un semiconducteur de type p, V_H est alors positive. Donc le signe de la tension de Hall permet de définir le type de conductivité du semiconducteur étudié.

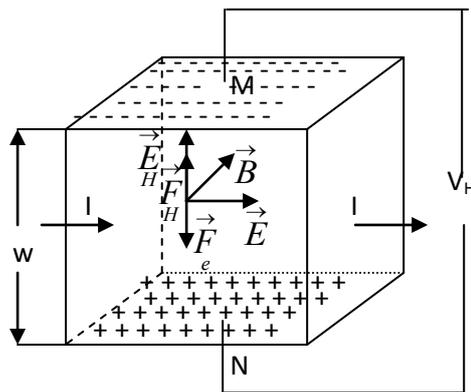


Figure (III.13) : Schéma représentatif de l'effet Hall.

Dans le cas d'un semiconducteur de type n, la force de Lorentz s'écrit :

$$F_M = q.V.B \tag{III.4}$$

Cette force provoque la déviation des porteurs de charges, qui donne naissance au champ électrique E_H et la force électrique :

$$F_E = -q.E \tag{III.5}$$

Agit à son tour sur ces charges.

$$q.E_H = q.V.B \Rightarrow E_H = V.B \tag{III.6}$$

D'autre part La densité de courant J est donnée par:

$$J = \sigma.E = n.q.\mu_n = n.q.V \tag{III.7}$$

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

Où n est la densité de charge des électrons en [cm^{-3}], e est la charge électrique en [As], μ_n est la mobilité des charges en [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$] et La conductivité σ en [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

$$E_H = V_H \cdot B = \frac{I \cdot B}{n \cdot q \cdot w \cdot d} \quad \text{et} \quad V_H = E_H \cdot w = \frac{I \cdot B}{n \cdot q \cdot d} \quad (\text{III.8})$$

$$V_H = R_H \cdot \frac{I \cdot B}{d} \quad (\text{III.9})$$

Avec : $R_H = \frac{1}{q \cdot p}$ pour les trous. (III.10)

$$R_H = -\frac{1}{q \cdot n} \text{ pour les électrons [16].} \quad (\text{III.11})$$

Pour déterminer les propriétés électriques des échantillons de CIGS et d'In₂Se₃, élaborés respectivement par CSVT et évaporation thermique, nous avons utilisé un appareillage de mesures électriques par effet Hall modèle HMS-5300, installé actuellement au laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1 (figure III.14).



Figure (III.14) : (a) Appareillage des mesures électriques par effet Hall Modèle HMS-5300 (laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1); (b) Porte échantillon.

III.5 Résultats expérimentaux et discussions

III.5.1 Optimisation des conditions de dépôt de CIGS

Dans cette partie, nous intéressons à l'influence de la température du substrat sur les propriétés physico-chimiques des dépôts de CIGS obtenus par CSVT. Pour cela, on maintient la pression d'iode fixe à 0.02 atmosphère et on porte le substrat aux températures de 400 °C, 450 °C et 480 °C. Le but est d'optimiser cette température de dépôt de façon à obtenir un dépôt de CIGS dépourvu de phase secondaire. Autrement dit, déterminer les conditions optimales de dépôt nous conduisant à l'élaboration d'un matériau quasi-stœchiométrique. De ce fait, des caractérisations compositionnelles, morphologiques, structurales, optiques et électriques ont été effectuées sur tous les échantillons réalisés.

III.5.1.1 Caractérisation des couches minces de CIGS

III.5.1.1.1 Analyses structurales

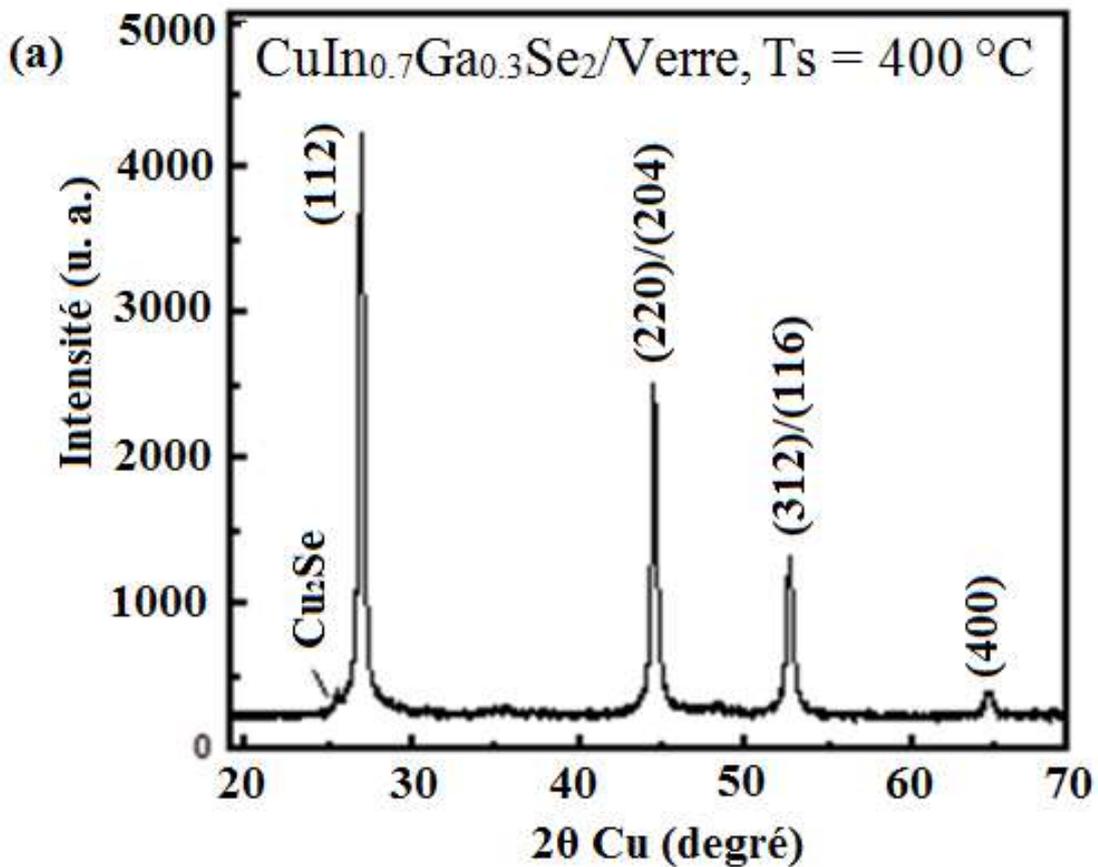
a) Diffraction aux rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été effectuée dans le but de caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films minces de CIGS.

Les Figures (III.15a), (III.15b) et ((III.15c) montrent les spectres DRX des couches minces de CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ déposées par CSVT, sur substrat de verre, obtenues à des températures de substrat respectivement de 400°C, 450 °C et 480 °C. Les raies de diffraction dans les spectres correspondants ont été indexées (JCPDS 00-035-1102). On observe presque tous les pics de diffraction relatifs au matériau massif, avec une orientation préférentielle selon le plan (112). Cette prépondérance masque presque la présence des autres pics. Par ailleurs, en restant dans le domaine thermique de 450 °C à 480 °C, il n'y a pas de variation caractéristique du spectre. Par contre, si on varie les conditions d'expérience c'est-à-dire pour une température de substrat plus faible à 400 °C, on remarque l'apparition d'une raie de diffraction supplémentaire à 25,54 degrés dû probablement à la présence de la phase secondaire attribuée au composé binaire Cu₂Se [21]. A part cette phase, on retrouve les mêmes raies de diffraction avec des intensités relatives variables. Ceci dit, il est important de noter que seul pour le spectre DRX correspondant à l'échantillon déposé à 480 °C, on observe la présence des raies (103), (211) et (213)/(105) caractéristiques de la sous-structure chalcopyrite. En l'absence de cette sous-structure, on aurait la structure sphalérite et les résultats de conversion photovoltaïque seront moins bons. Cette observation en bon accord avec la littérature peut être attribuée à de nombreux facteurs tels que la présence de cuivre en

excès dans le matériau [22]. Par ailleurs, nous avons déterminé les paramètres de maille a et c pour chacune des couches minces étudiées. Les valeurs moyennes, qui ont pu être moyennées, à partir de plusieurs raies de diffractions indexés, sont très proches pour tous les échantillons : $a = 5,79 \text{ \AA}$ et $c = 11,58 \text{ \AA}$.

Par conséquent, d'après tous les résultats de caractérisation obtenus, on peut dire que le dépôt de CIGS réalisé à $480 \text{ }^\circ\text{C}$ à partir de la CSVT paraît le meilleur.



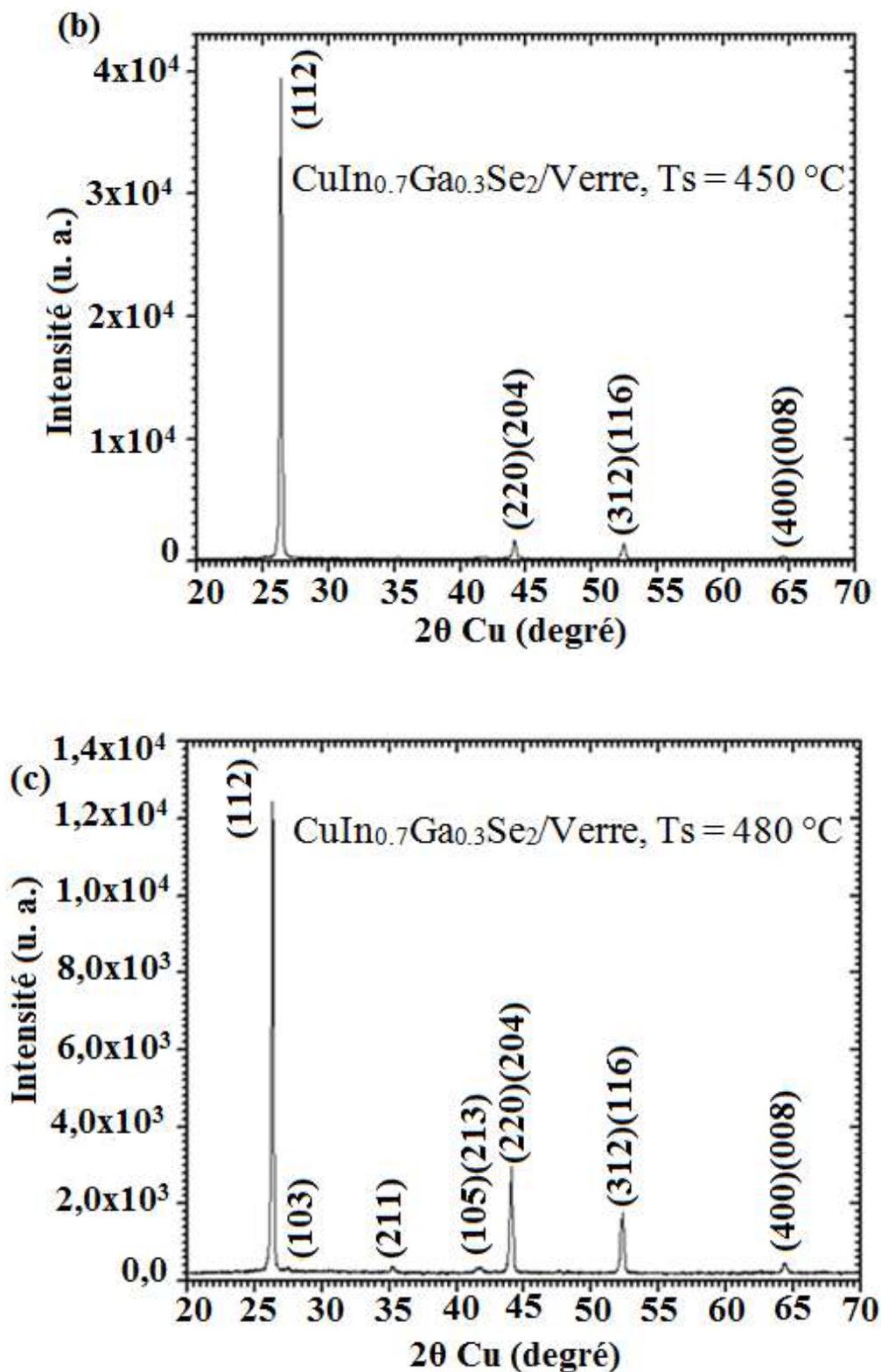


Figure (III.15) : Spectre de diffraction RX des échantillons CIGS obtenus par CSVT sur verre, à température de substrat : (a) 400°C, (b) 450 °C et (c) 480 °C.

b) Morphologie

Les analyses morphologiques et celle des compositions chimiques ont été réalisées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Dans le cas des matériaux que nous avons élaboré, le plus souvent la tension accélératrice du faisceau d'électrons incident est de l'ordre de 20 kV.

L'étude de la morphologie au MEB a montré que les surfaces des films étaient homogènes avec une bonne cristallisation. En ce qui concerne le dépôt sur verre à température de substrat de 400 °C, on observe en surface et en tranche de l'échantillon l'apparition de trous entre certaines cristallites (figure III.16). Ce type de morphologie n'est recommandé car la présence de trous peut engendrer des shunts dans la réalisation de la jonction p-n. D'autant plus que leur présence induit des centres de recombinaisons des porteurs de charges et par conséquent la diminution du courant photo-généré de la cellule solaire PV.

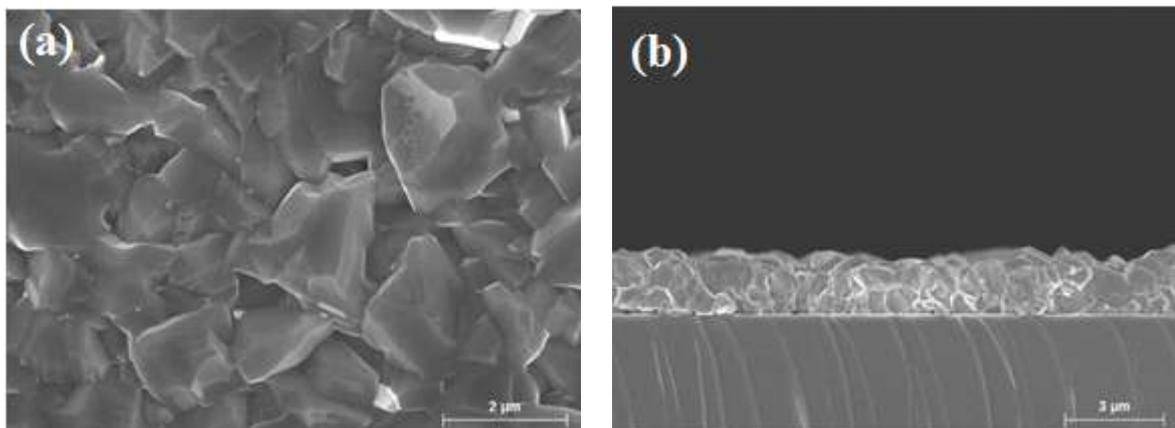


Figure (III.16) : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 400 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche.

En revanche les images des morphologies des échantillons élaborés sur verre par CSVT à 450 °C et 480 °C montrent respectivement sur la figure (III. 17) et la figure (III.18) une nette amélioration de la cristallisation ainsi que la non présence de trous entre les cristallites. La taille de grains est de l'ordre de 1 à 2 μm.

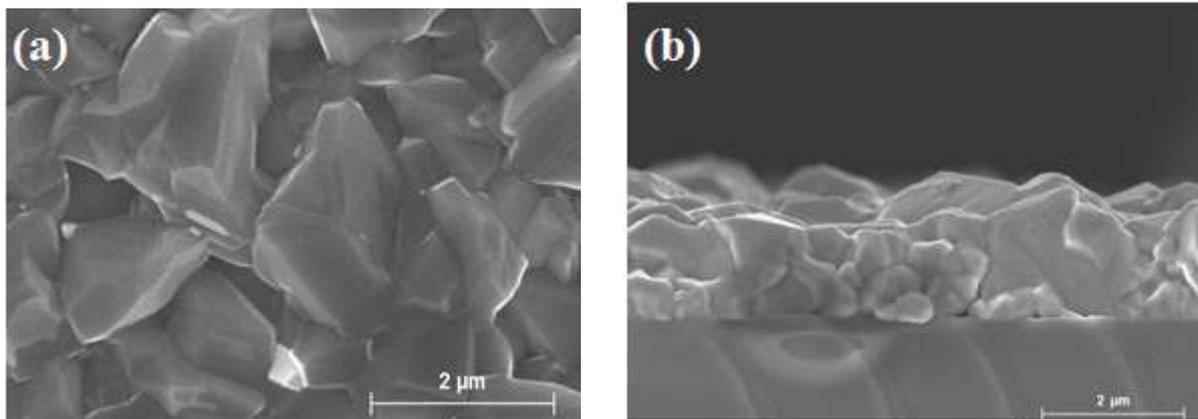


Figure (III.17) : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 450 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche.

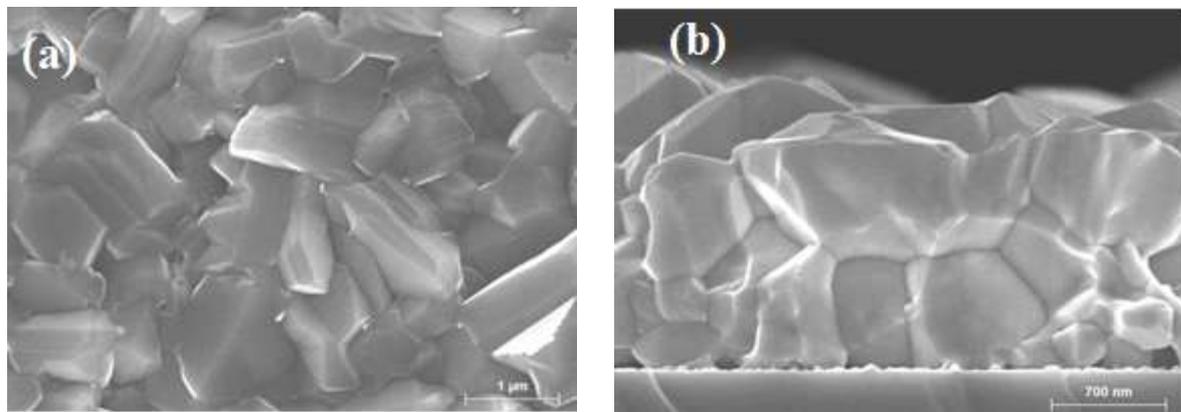


Figure (III.18) : Morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat de verre à 480 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche.

Les meilleures propriétés de croissance ont été obtenues pour des échantillons déposés à température de substrat de 480 °C sur oxyde transparent conducteur SnO₂/verre (Figures III.19). La taille des grains est de l'ordre de 1 à 2 μm et des épaisseurs du même ordre de grandeur adaptées pour la réalisation de cellules solaires. En surface, on observe des cristallites serrées les unes aux autres et sans présence de trous. Ces derniers favorisent la recombinaison des porteurs de charges et sont le siège d'effet shunt (court-circuit). Par ailleurs, en tranche la croissance cristalline est compacte et quasi-constante à tout endroit du dépôt.

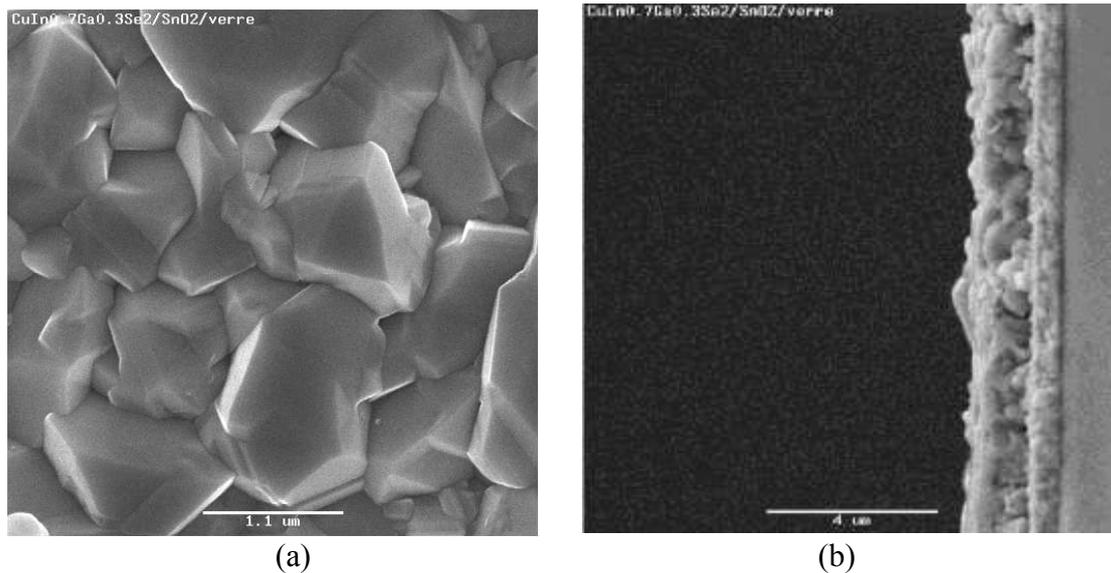


Figure (III.19) : Photographie de la morphologie des échantillons CIGS déposés par CSVT sur substrat OTC de type SnO₂/verre à 480 °C. (a) : en surface, (b) : en tranche.

c) Mesures des compositions chimiques EDS

La composition chimique des éléments constituant les couches minces de CIGS est déterminée par Spectrométrie de Dispersion d'Energie de rayons X (EDS). Le spectre de la composition chimique élémentaire, obtenu à partir du dépôt de CIGS sur verre à température de substrat de 480 °C (figure III.20), montre la présence de tous les éléments constituant le matériau source CIGS (Cu, In, Ga et Se).

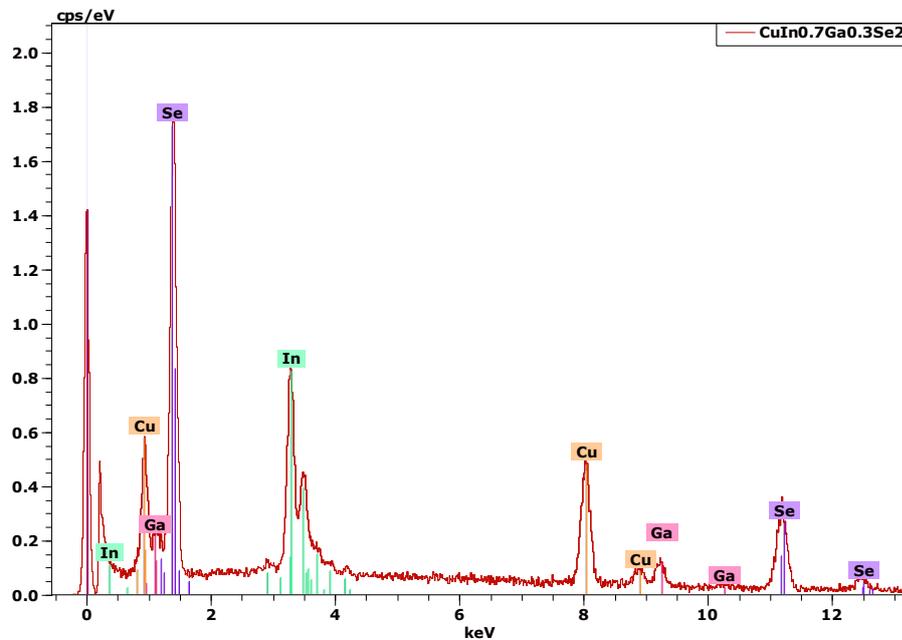


Figure (III.20) : Spectre EDS du composé CIGS en couche mince sur verre obtenu à température de substrat de 480 °C.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

Les résultats obtenus sur les échantillons CIGS déposés sur verre à différentes températures de substrat sont présentés dans le tableau (III.1). L'erreur due à la mesure par la microsonde est de l'ordre de 1%.

Matériau	Température du substrat T_{sub} (°C)	Composition chimique (% atm.)			
		Cu	In	Ga	Se
CuGa _{0,3} In _{0,7} Se ₂	400	29.36	22.54	4.64	43.46
CuGa _{0,3} In _{0,7} Se ₂	450	27.52	21.95	5.51	45.02
CuGa _{0,3} In _{0,7} Se ₂	480	25.29	18.18	8.06	48.47

Tableau (III.1) : Compositions chimiques des couches CIGS en fonction de la température de substrat.

Les mesures à l'EDS ont permis d'obtenir les compositions chimiques élémentaires des échantillons de CIGS pour différentes conditions de dépôt. Les composés CIGS, en films minces, déposés sur substrats de verre sont très proches de la stœchiométrie, sauf pour l'échantillon élaboré à faible température de dépôt de 400 °C, où on remarque un fort excès de cuivre et une plus forte déficience en sélénium. C'est ce qui provoque probablement la présence de la phase Cu₂Se observée précédemment par diffraction des rayons X. Ces résultats montrent bien la corrélation entre les différentes caractérisations structurales que nous avons menées sur le matériau CIGS en couche mince.

III.5.1.1.2 Mesures électriques

L'appareil de mesure utilisé pour la caractérisation électrique est le modèle HMS-5300 du laboratoire Electrochimie et Matériaux « EM » de l'université de Sétif 1. Le dispositif de mesure est représenté sur la figure (III.14-a) et le schéma de montage de l'échantillon étudié est donné en figure (III.14-b)

Les propriétés électriques ont été déterminées à la température ambiante à partir des mesures d'effet Hall, en utilisant la méthode de Van der Pauw. Ces propriétés dépendent fortement des conditions expérimentales de croissance des dépôts réalisés. En effet, il existe une relation simple entre certaines valeurs et les conditions expérimentales comme le montre le Tableau (III.2). Tous les échantillons présentent une conductivité de type p. On constate aussi que la concentration des porteurs diminue légèrement avec l'augmentation de la température du substrat. Par ailleurs, un accroissement de la température de substrat résulte en un accroissement de la résistivité de 65 à 90 Ωcm, une mobilité quasi-constante de l'ordre de

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

3.5 cm²/Vs et une concentration de porteurs variant de 1.9x10¹⁶ à 3.9x10¹⁶ cm⁻³. Cela est probablement dû à une augmentation de la concentration de défauts dans les films provoqués par la diminution du rapport Cu/Ga dans les échantillons [8], observé précédemment dans le Tableau (III.1), dans l'analyse des compositions chimiques des couches CIGS en fonction de la température de substrat.

Température du substrat (°C)	Type	Résistivité (Ω.cm)	Mobilité (cm ² /V.s)	Densité (cm ⁻³)
400	P	51	4.21	5.1.10 ¹⁶
450	p	65	3.92	3,9.10 ¹⁶
480	p	90	2.98	1,9.10 ¹⁶

Tableau (III.2) : Mesures électriques par effet Hall en fonction des températures de substrat.

III.5.1.1.3 Mesures optiques

La détermination des propriétés optiques des couches élaborées a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre sur une gamme de longueur d'onde couvrant l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge (UV-Vis-IR). Les épaisseurs des dépôts sont de l'ordre de 2µm.

A partir des mesures de transmission T et en négligeant la réflexion, le coefficient d'absorption α a été calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = -\ln(1/T)/d \quad (\text{III.12})$$

Où d représente l'épaisseur des couches minces étudiées. Le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie $h\nu$ est compris entre 10⁴ et 10⁵ cm⁻¹ pour les échantillons obtenus sous diverses conditions dans le domaine de quasi-stœchiométrie.

Comme le CIGS est un semi-conducteur à gap direct, les énergies de gaps optiques peuvent être déduites de l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.13})$$

Où $h\nu$ (eV) est l'énergie du photon incident et A une constante relative aux masses effectives des électrons et des trous présents dans les bandes d'énergie du matériau. Les valeurs des énergies de gaps optiques ont été obtenues par extrapolation sur l'axe des abscisses de la partie linéaire des courbes représentatives de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents (figure III.21).

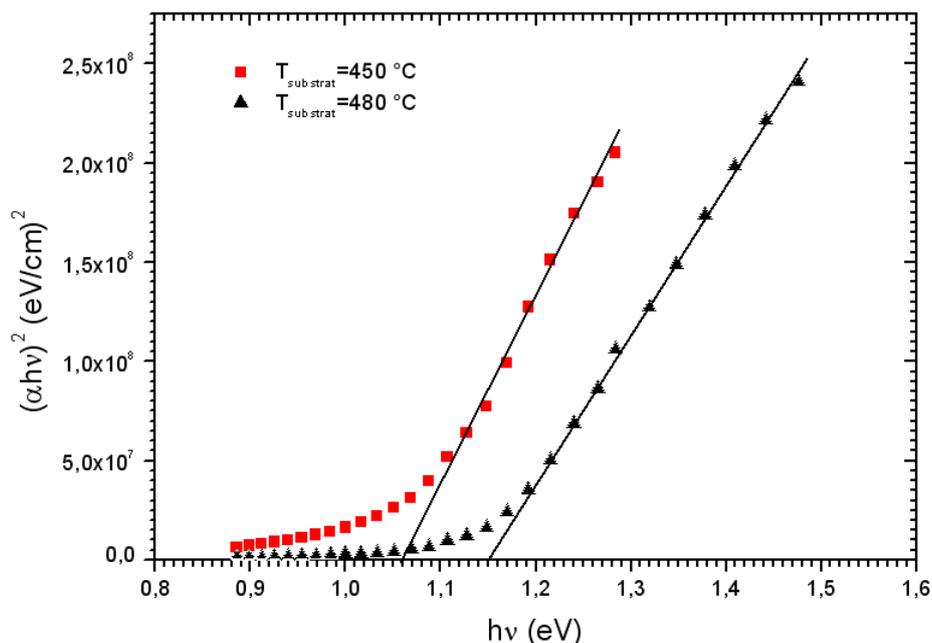


Figure (III.21) : Variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$.

La Figure (III.21) illustre la détermination de l'énergie du gap optique correspondant aux échantillons proches de la stœchiométrie, élaborés à des températures de substrat de 450 °C et 480 °C. On remarque un front d'absorption quasi-abrupt qui est typique d'une bonne cristallisation du matériau CIGS en couche mince. Les valeurs de l'énergie du gap sont respectivement de 1,06 eV et 1,15 eV.

On peut voir clairement que la valeur de l'énergie de gap croît avec l'augmentation de la température de substrat. Ces résultats peuvent être corrélés aux résultats de l'analyse élémentaire EDS qui montrent que la composition chimique varie avec la température du substrat. L'analyse de la (figure III.21) révèle que le gap optique augmente quand le ratio Cu/In+Ga décroît.

En conclusion, d'après les résultats d'analyses, on peut dire que le meilleur absorbeur photosensible CIGS en couche mince, élaborés par CSVT, a été déposé pour une température de substrat optimale de 480 °C.

III.5.2 Optimisation des conditions de dépôt d'In₂Se₃

Une optimisation des conditions expérimentales sur les dépôts de couches minces d'In₂Se₃ élaborées par évaporation thermique est nécessaire. Le but recherché est de déterminer les propriétés physico-chimiques, sur les échantillons obtenus, adaptées aux

critères d'une couche tampon. Pour cela nous avons envisagé des dépôts de 150 nm d'épaisseur pour différentes température de substrat : l'ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C.

III.5.2.1 Caractérisation des couches tampons In₂Se₃

Après analyse des absorbeurs CIGS en couches minces, de la même façon, différentes techniques de caractérisation ont été menés sur les dépôts de couches tampons d'In₂Se₃, élaborées par évaporation thermique.

III.5.2.1.1 Observations morphologiques

a) Morphologie en surface par AFM

L'analyse morphologique par AFM a permis également de visualiser la surface des couches d'In₂Se₃ de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope. La figure (III.22) montre les images prises par AFM et les mesures de la rugosité des couches d'In₂Se₃. Afin d'observer l'effet de la température du substrat sur la croissance de la couche In₂Se₃ sur substrat de verre, plusieurs dépôts par PVD ont été réalisés pour diverses températures de substrat (ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C). Ces images révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces ne sont pas assez rugueuses. Nous avons mesuré un RMS de l'ordre de 3 nm pour l'échantillon déposé à température ambiante, de 4 nm pour le dépôt réalisé à température de substrat de 100 °C, 8 nm à 200 °C et 9 nm pour l'échantillon déposé à 300 °C. Par conséquent, nous avons constaté une augmentation de la taille de grains et de la rugosité quand la température de substrat augmente. L'augmentation de la rugosité est le signe d'une augmentation de la taille des grains. L'aspect de la surface est formé de petits îlots. Ces îlots apparaissent sur la surface avec des tailles différentes suivies par une augmentation importante de la rugosité.

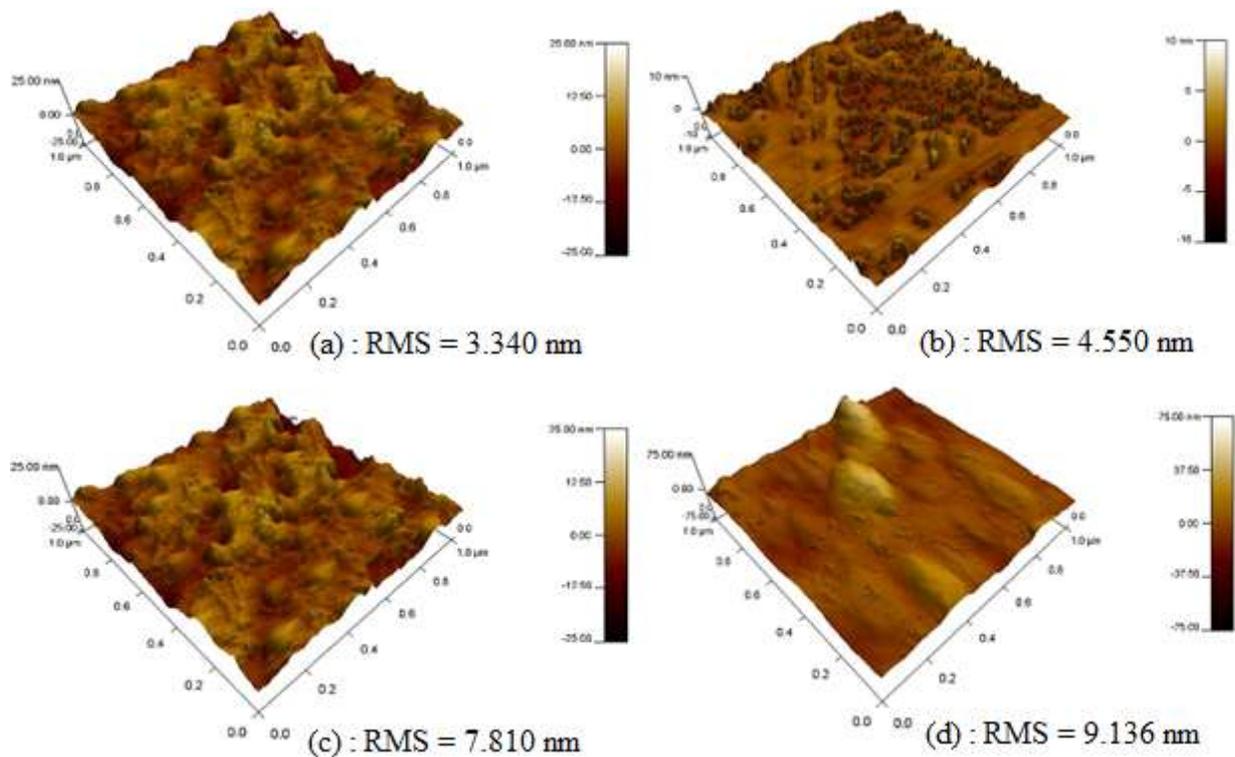


Figure (III.22) : Images AFM des couches minces d' In_2Se_3 obtenues par évaporation thermique à températures de substrat : (a) ambiante, (b) 100 °C, (c) 200°C et (d) 300 °C.

b) Morphologie en tranche par MEB

La morphologie en tranche de tous les films minces d' In_2Se_3 sur verre, pour divers température de substrat, a été observée par microscopie électronique à balayage (figure III.23). Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de 150 nm. A température ambiante et 100 °C les dépôts réalisés semblent amorphes. En revanche les autres échantillons présentent une meilleure cristallisation du matériau déposé. La croissance cristalline est quasi-colonnaire et les couches minces sont très compactes, surtout à température de substrat de 300 °C. Ce dernier résultat de morphologie est très encourageant, car il répond parfaitement aux critères demandés pour la réalisation de couches tampons destinées à la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.

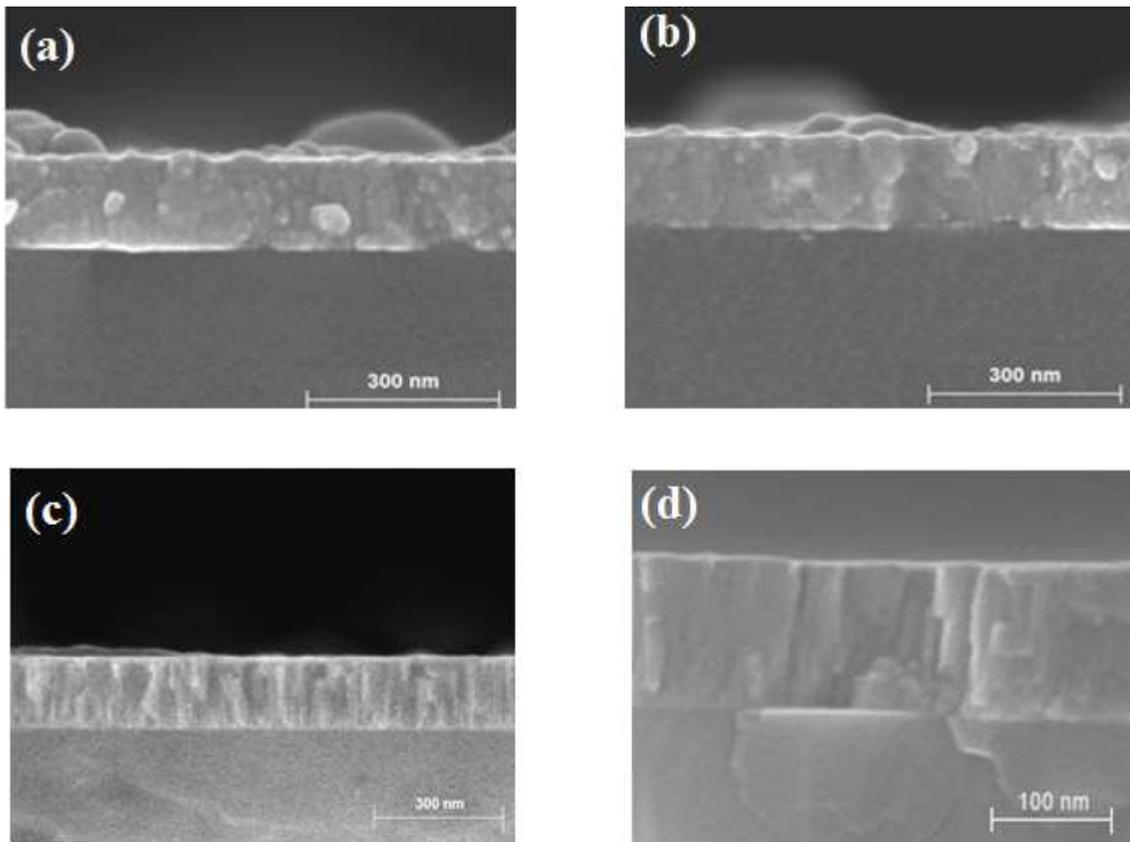


Figure (III.23) : Morphologie en tranche des échantillons d' In_2Se_3 déposés par évaporation thermique sur substrat de verre : (a) ambiante, (b) 100 °C, (c) 200°C et (d) 300 °C.

III.5.2.1.2 Mesure compositionnelles par EDS

Les mesures des compositions atomiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une sonde de type JEOL JSM 840. Ces analyses ont été menées au centre de microscopie électronique du laboratoire CNRS-PROMES à Perpignan. La figure (III.24) montre le spectre EDS obtenu pour un dépôt d' In_2Se_3 réalisé à température de substrat de 300 °C. On obtient dans un premier temps le spectre détaillant les raies énergétiques caractéristiques de tous les éléments affectés par les électrons du faisceau incident qui se désexcitent.

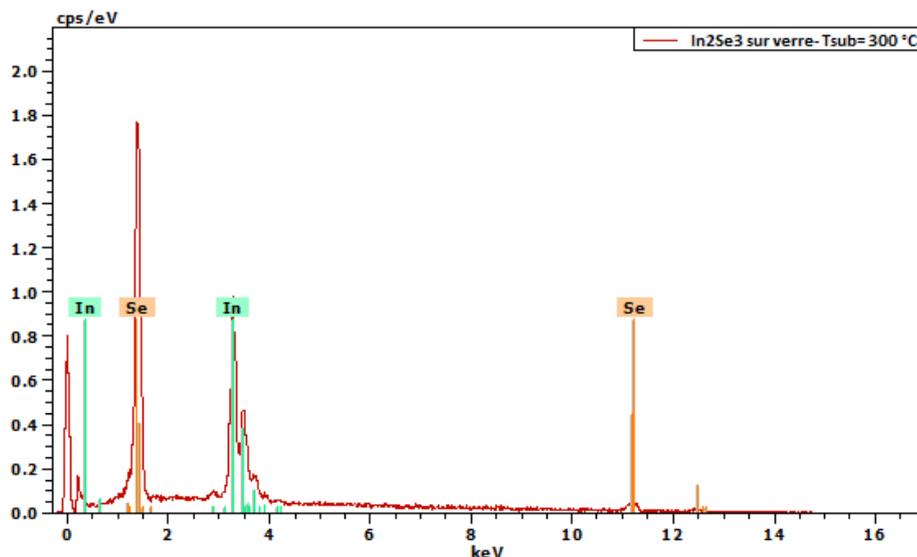


Figure (III.24) : Spectre EDS du composé In₂Se₃ en couche mince sur verre obtenu à température de substrat de 300 °C.

Une première identification des raies indique la présence des deux éléments chimiques, l'indium et le sélénium, les éléments constituant le composé binaire In₂Se₃. Après quantification, les compositions élémentaires relevées sur les échantillons d'In₂Se₃ sont résumées dans le tableau (III.3).

Matériaux	Température de substrat (°C)	Compositions atomiques (%)	
		In	Se
In ₂ Se ₃	ambiante	28.63	71.37
In ₂ Se ₃	100	29.89	70.11
In ₂ Se ₃	200	33.07	66.93
In ₂ Se ₃	300	38.40	61.60

Tableau (III.3) : Compositions atomiques des couches minces d'In₂Se₃ déposées par évaporation thermique sur verre à différentes températures de substrat.

On remarque que les couches élaborées aux faibles températures de substrat s'éloignent de la stœchiométrie. Par ailleurs, pour une température égale à 300 °C le dépôt d'InSe₃ sur verre est quasi-stœchiométrique.

III.5.2.1.3 Analyse structurale par DRX

Comme les dépôts réalisés aux températures de substrat : ambiante, 100 °C et 200 °C s'éloignent de la stœchiométrie, nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales de la couche mince d'In₂Se₃ élaborée à 300 °C. D'après les positions des raies de diffraction et d'après les tables DRX (JCPDS 00-034-1279), la couche mince d'In₂Se₃ élaborée à 300 °C, cristallise dans le système hexagonal (figure III.25), la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.14})$$

et les paramètres de maille déduits en utilisant l'équation (III.14) sont : $a = 7,129 \text{ \AA}$ et $c = 19,381 \text{ \AA}$. Ils sont en bon accord avec les résultats de la littérature [23].

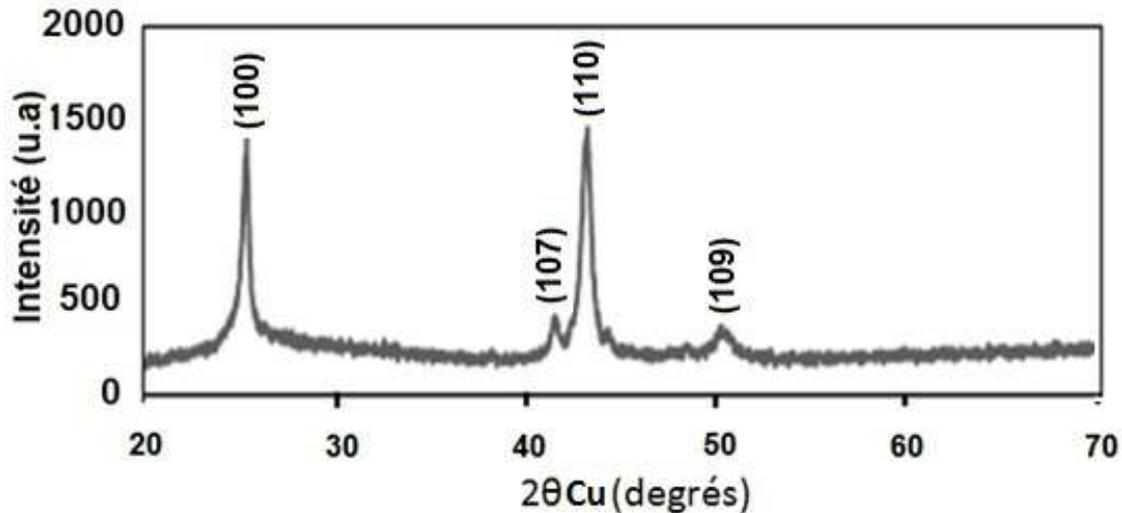


Figure (III.25) : Spectre DRX du composé In₂Se₃ en couche mince sur verre obtenu par évaporation thermique à température de substrat de 300 °C.

III.5.2.1.4 Mesures électriques

La technique des quatre points basée sur la méthode de Van der Paw, nous a permis d'évaluer les paramètres électriques des films que celle utilisée pour les absorbeurs CIGS. On a constaté que toutes les couches élaborées à différentes températures (ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C) sont de type n. Ceci permettra probablement la réalisation de la jonction p-n à l'interface In₂Se₃/CIGS.

Pour l'échantillon déposé à la température de 300 °C la couche a une faible valeur de résistivité de l'ordre 0,0973 Ω. cm et la mobilité de 9,82 cm²/Vs, cela est dû à la concentration d'électrons élevée de 6,53 10¹⁸ cm⁻³. Ces valeurs sont proches de celles reportées en littérature [24].

III.5.2.1.5 Mesures optiques

a) Transmission

La mesure de la transmission de la couche mince d'In₂Se₃ a été relevée sur l'échantillon réalisé à la température de substrat de 300 °C dont l'épaisseur est de 150 nm. Celle-ci a une

transmission supérieure à 70 % pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm. Pour les longueurs d'onde inférieures, la transmission est limitée par l'absorption dans la couche (figures III.26).

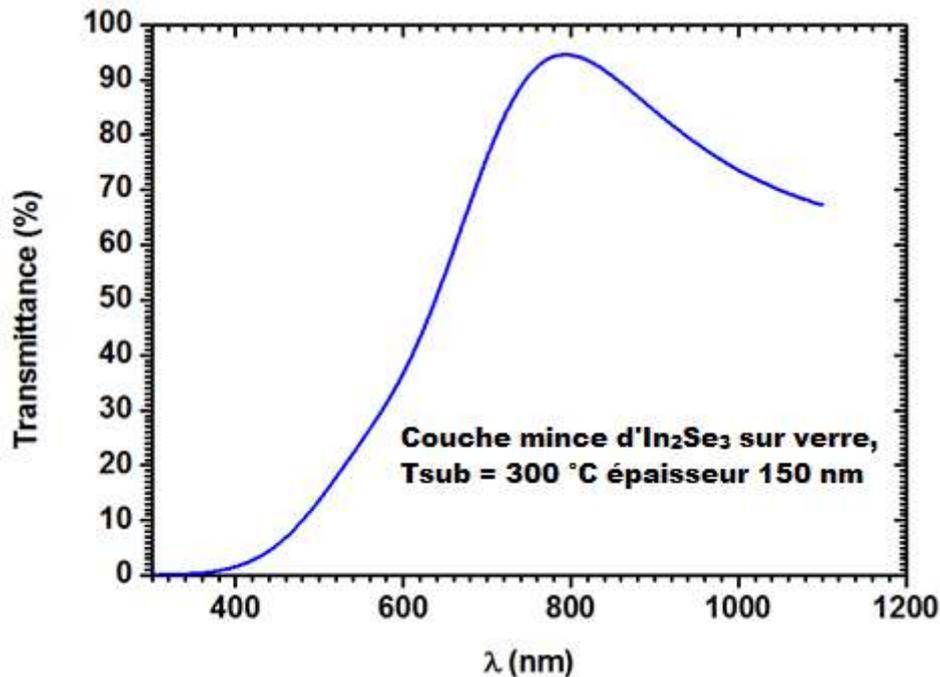


Figure (III.26) : Courbe de transmission en fonction de d'un film mince d'In₂Se₃ élaboré à température de dépôt de 300 °C par évaporation thermique.

b) Le Gap

Le coefficient d'absorption du film a été calculé en utilisant la relation (III.12). L'extrapolation linéaire à partir de courbe de la figure (III.27) permet de déterminer l'énergie de gap E_g du film mince d'In₂Se₃ élaborée à 300 °C. La valeur de l'énergie de gap optique est de 2.56 eV. Cette valeur est en parfait accord avec les résultats publiés dans la littérature par Sun, Xuhui et *al* [24].

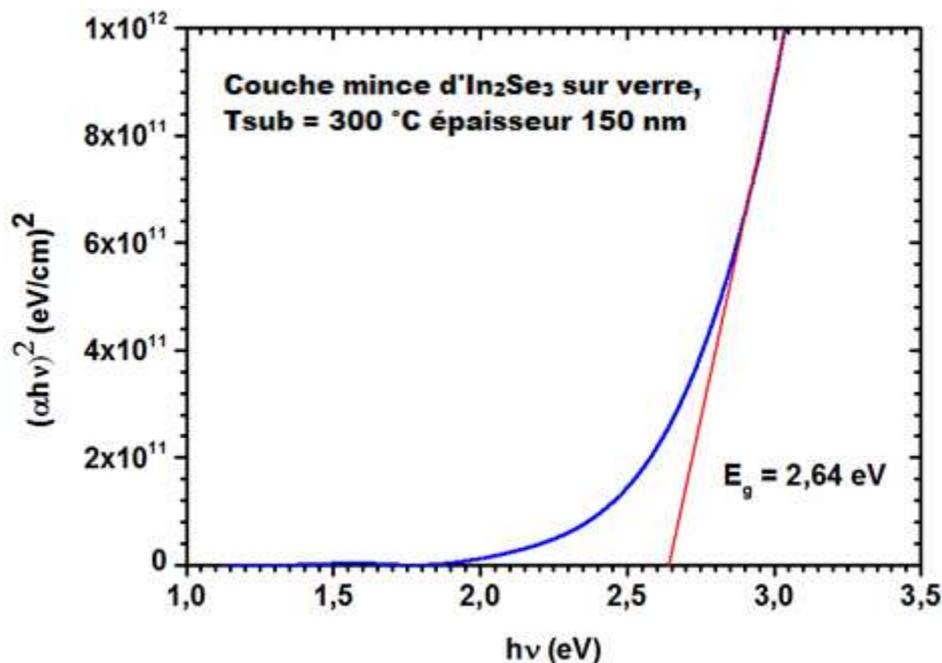


Figure (III.27) : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour un dépôt d'In₂Se₃ élaborée à température de substrat de 300 °C par évaporation thermique.

Les résultats obtenus sur les propriétés optiques de la couche mince d'In₂Se₃ élaborée par évaporation thermique, montre une forte transmission dans le domaine du visible et un gap optique répondant au critère de conversion PV d'une couche tampon. Dans les conditions de dépôt, à savoir à température de substrat de 300 °C par évaporation thermique, la couche mince tampon d'In₂Se₃ serait un bon candidat pour substituer la couche de CdS qui actuellement est employée comme couche tampon dans les cellules solaires PV classique à base de CIGS.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et détaillé les différents procédés d'élaboration auxquelles nous avons fait appel afin d'élaborer les composés CIGS et In₂Se₃ en couches minces destinés respectivement comme absorbeur photosensible et couche tampon dans les applications de cellules solaires de deuxième génération. Pour ces deux matériaux, nous avons montré les moyens d'analyse employés pour les caractériser et déterminer les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques. Un travail d'optimisation des conditions expérimentales de dépôt a été effectué, essentiellement sur la température du substrat, pour déduire le meilleur absorbeur et la meilleure couche tampon répondant aux critères de la conversion photovoltaïque. Dans La réalisation des films minces de CIGS les meilleures

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces de CIGS et d'In₂Se₃

conditions expérimentales de dépôt ont été obtenues pour une température de substrat de 480 °C à partir du transport chimique par CSVT, alors que pour la couche tampon In₂Se₃ la température de dépôt est de 300 °C. Les propriétés physico-chimiques déduites des deux matériaux CIGS et In₂Se₃ en couches minces seront très précieuses, car elles serviront à l'étude de la simulation d'une cellule solaire au chapitre suivant.

- [1] A. M. Contreras, J. R. Manuel, R. Noufi, Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells, *Thin Solid Films* 511–512 (2006) 51–54.
- [2] B. M. Keyes, P. Dippo, W. K. Metzger, J. A. Shama and R. Noufi, Changes in the dominant recombination mechanisms of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ occurring during growth, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 5584–5591.
- [3] K. Guenoun, K. Djessas, G. Massé, Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe₂ depositions, *J. Appl. Phys.* 98 (1998) 589–595.
- [4] A. Bouloufa, K. Djessas, D. Todorovic, Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 82–87.
- [5] O. Abounachit, H. Chehouani, K. Djessas, Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4841–4847.
- [6] A. Bouloufa, Etude et caractérisation des semiconducteurs ternaires et quaternaires CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ par spectroscopie photoacoustique. Thèse de doctorat, Université de Sétif (2007).
- [7] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte and M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solid.* 8 (2016) 583–586.
- [8] N. Barreau, S. Marsillac, J. C. Bernède, T. B. Nasrallah and S. Belgacem, Optical Properties of Wide Band Gap Indium Sulphide Thin Films Obtained by Physical Vapor Deposition, *Phys. Stat. Sol. (a)* 184 (2001) 179–186.
- [9] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 99–109.
- [10] D. Schwarzenbach, G. Chapuis, *Cristallographie*, PPUR, 2^{ième} édition, ISBN 978-2880746728 Amazon France, (2006) 127.
- [11] N. W. Ashcroft, N. David Mermin, *Physique des solides*, EDP Sciences, ISBN 2868835775, Amazon France, (2002) 112.
- [12] A. W. Burton, O. Kenneth, R. Thomas and Y. C. Ignatius, On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials* 117(1–2) (2009) 75–90.
- [13] M. Lamhamdi, Développement d'outils d'analyse des matériaux pour l'étude du chargement des diélectriques : Application à la fiabilité des micro-commutateurs RF à

- actionnement électrostatique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, (2008).
- [14] P. Girard, Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors, *Nanotechnology* 12 (2001) 485–490.
- [15] O. Vatel, M. Tanimoto, Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices, *J. Appl. Phys.* 77 (6) (1995) 2358–2362.
- [16] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP Sciences, ISBN : 9782759803484, France (2008) 3.
- [17] J. I. Pankove, *optical Processes in semiconductors*, Prentice-Hall, Englewood cliffs, (1971).
- [18] H. Benelmadjat, *Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés*, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [19] S. M. Sze, *Physics of semiconductor Devices*, 2nd edition, John Wiley and Sons Ltd (1981).
- [20] S. Faÿ, *L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase chimique vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires*, Thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne (2003).
- [21] C. Lei, A. Rockett, I. M. Robertson, W. N. Shafarman and M. Beck, Void formation and surface energies in Cu(InGa)Se₂, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 073518 (1–5).
- [22] A. M. Andriesh, V. I. Verlan, and L. A. Malahova, Deposition of heterostructures based on CIGSe and CdS by electron-beam ablation, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (2003) 817–821.
- [23] M. Yudasaka, T. Matsuoka and K. Nakanishi, Indium selenide film formation by the double source evaporation of indium and selenium, *Thin Solid Films* 146 (1987) 65–73.
- [24] Q. L. Li, Y. Li, J. Gao, S. D. Wang, and X. H. Sun, High performance single In₂Se₃ nanowire photodetector, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 243105 (1–4).

Chapitre IV

Simulation et interprétation

des résultats

IV.1 Introduction

Avant de fabriquer une cellule solaire, il est utile de connaître au préalable l'ordre de grandeur des paramètres électriques et optiques des différentes couches la constituant, pour lesquelles on peut obtenir les meilleures performances. Cette étude par modélisation recherche les conditions sur des paramètres liés à la structure des photopiles au CIGS pour obtenir une puissance disponible maximale. Elle montre la possibilité d'obtenir une structure conduisant au rendement maximum. En ce qui nous concerne, nous avons fait le choix de nous orienter vers l'étude d'une cellule solaire originale bifaciale de type : n-ZnO:Al/i-ZnO/n-In₂Se₃/n-ODC/p-CIGS/p⁺⁺-CIS/SnO₂:F/SLG.

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 sûr, 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.

La simulation a donc 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 qui influencent le rendement de ce type de structure.

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

IV.2 Principe de la simulation numérique

La modélisation numérique des dispositifs à semiconducteur est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité. Il calcule à chaque instant et en tout point de l'espace, en une suite d'éléments finis, la concentration des électrons et des trous ainsi que la valeur du potentiel électrostatique.

IV.2.1 Equation de continuité

Les équations de continuité régissent la condition d'équilibre dynamique des porteurs dans le semiconducteur. Elles s'écrivent, à une dimension :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = n\mu_n \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_n E \frac{\partial n}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + g_n - \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -p\mu_p \frac{\partial E}{\partial x} - \mu_p E \frac{\partial p}{\partial x} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + g_p - \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (\text{IV.2})$$

IV.2.2 Équation de Poisson

Toute charge d'espace $\rho(x,y,z)$ est accompagnée d'un champ électrique donné par le théorème de Gauss:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho(x,y,z)}{\varepsilon} \quad (\text{IV.3})$$

Où, ε est la constante diélectrique du semiconducteur. Par ailleurs, le champ électrique relié au potentiel par la relation $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, ce qui donne en explicitant \vec{E} dans l'expression (IV.3).

$$\nabla^2 V = \frac{\rho(x,y,z)}{\varepsilon} \quad (\text{IV.4})$$

C'est l'équation de Poisson, dont l'intégration permet de calculer la variation du potentiel dans un semiconducteur à partir de la charge d'espace.

La charge d'espace est calculée en tenant compte de toutes les charges qui existent en un point du semiconducteur, c'est-à-dire d'une part des charges mobiles que sont les électrons et les trous, et d'autre part des charges fixes qui peuvent être localisées sur des donneurs ou accepteurs ionisés ou sur des centres profonds. En l'absence de centres profonds ionisés, cette charge d'espace est donnée par :

$$\rho = e(N_d^+ - N_a^- + p - n) \quad (\text{IV.5})$$

A la température ambiante, tous les donneurs et accepteurs sont ionisés de sorte que la charge d'espace s'écrit simplement comme suit :

$$\rho = e(N_d - N_a + p - n) \quad (\text{IV.6})$$

IV.3 Logiciels utilisés

Les logiciels les plus utilisés pour la simulation numérique sont : PC-1D, AFORS-HET, ASA, ASPIN, AMPS-1D et SCAPS-1D [1,2]. Pour simuler les cellules solaires étudiées, nous avons utilisé le logiciel AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) à une dimension. C'est un logiciel de simulation pour l'analyse des structures microélectronique et photoniques. Il diffère des autres logiciels d'analyse du transport, tel que SPICE et SCAPS dans un nombre de voies. Parmi lesquelles, sa capacité d'introduire tout

type de défaut, l'énergie de gap et la distribution spéciales, son incorporation de la recombinaison SRH et bande à bande, sa facilité de modifier les propriétés physiques, optiques et géométriques des différentes couches, la possibilité d'étudier le transport dans les dispositifs sous polarisation ou sous éclairage ou les deux à la fois.

IV.3.1 Fonctionnement de l'AMPS

La détermination des caractéristiques de transport devient une tâche qui consiste à résoudre ces trois équations différentielles non linéaire, chacune à deux conditions aux limites associées. Ces trois équations associées, avec des conditions appropriées aux limites, sont résolues simultanément pour obtenir un ensemble de trois variables d'état inconnues à chaque point du dispositif: le potentiel électrostatique, le quasi-niveau de Fermi de l'électron et du trou. Pour ces trois variables d'état, les concentrations des porteurs, les champs, les courants, etc. peuvent être calculés à partir de la méthode aux différences finies et celle de Newton-Raphson. Dans l'AMPS, le dispositif unidimensionnel analysé est divisé en segments par une maille des points d'une grille dont l'utilisateur décide du nombre. Les trois ensembles d'inconnues sont alors résolus pour chaque point particulier de la grille. La maille permet d'avoir un espacement variable de la grille à la discrétisation de l'utilisateur. Comme noté, une fois ces trois variables d'état sont déduites comme une fonction de x , le bord de la bande, le champ électrique, la charge des défauts, les populations des porteurs, les densités de courants, les profils de recombinaisons et toutes autres informations de transport peuvent être obtenues [3].

Pour faire démarrer la simulation par l'AMPS-1D, trois types de paramètres sont nécessaires :

1. Les paramètres appliqués au dispositif entier,
2. Les paramètres appliqués à une région particulière du dispositif,
3. Le paramètre définissant le spectre d'illumination.

IV.3.1.1 Paramètres appliqués au dispositif entier

La figure (IV.1) est une liste des paramètres d'entrée que l'AMPS a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et des conditions aux limites.

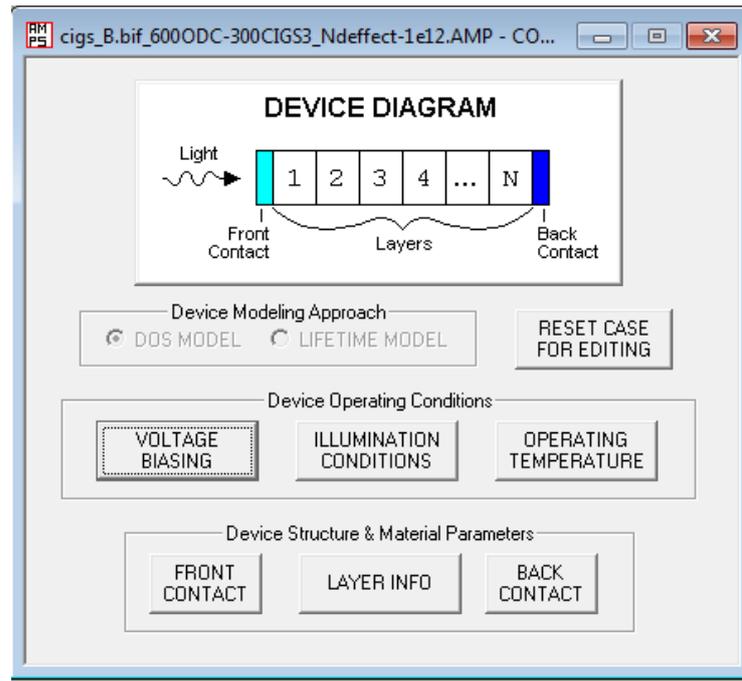


Figure (IV.1) : Présentation des différentes fenêtres nécessaires à l'introduction des paramètres.

En général, cette liste s'applique à toutes les versions du programme en cours, à quelques exceptions mineures. Les unités utilisées dans l'AMPS sont définies entre parenthèses.

Les paramètres appliqués au dispositif entier (catégorie1) incluent ce qui suit :

1. Conditions aux limites :
 - a- $PHIB0$ (eV) = $\Phi_{b0} = E_c - E_F$ pour $x=0$.
 - b- $PHIBL$ (eV) = $\Phi_{bl} = E_c - E_F$ pour $x=L$.
2. Vitesse de recombinaison en surface :
 - a- SNO (cm/s) = S_{N0} : pour les électrons à l'interface $x = 0$.
 - b- SPO (cm/s) = S_{P0} : pour les trous à l'interface $x = 0$.
 - c- SNL (cm/s) = S_{NL} : pour les électrons à l'interface $x = L$.
 - d- SPL (cm/s) = S_{PL} : pour les trous à l'interface $x = L$.
3. Coefficient de réflexion de la lumière sur les faces avant et arrière :
 - a- $RF = R_F$: coefficient de réflexion à $x = 0$ (réflexion en face avant).
 - b- $RB = R_B$: coefficient de réflexion à $x = L$ (réflexion en face arrière).
4. Températures T (°K)

Il est à noter que ces paramètres sont introduits une seule fois et s'appliquent en général au dispositif entier.

IV.3.1.2 Paramètres appliqués à une région particulière

Les paramètres dans la figure (IV.2), peuvent prendre plusieurs valeurs pour les différentes couches minces constituant la cellule.

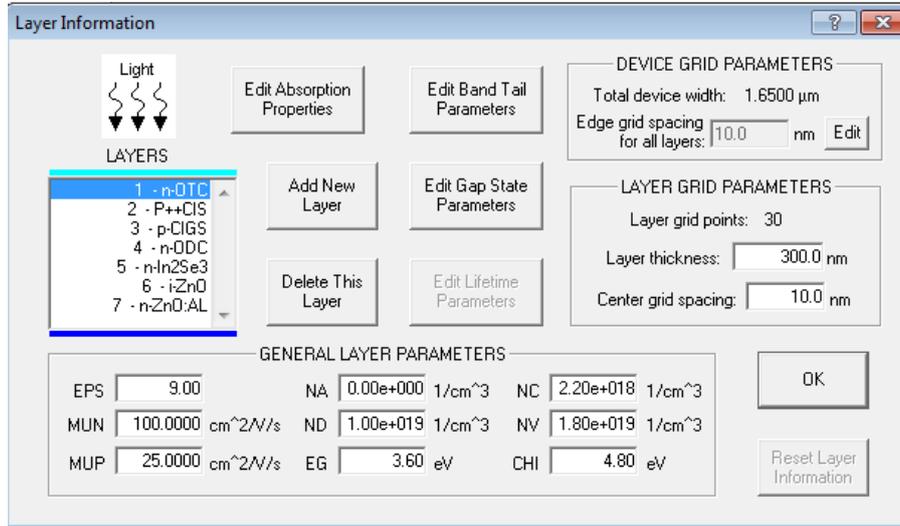


Figure (IV.2) : Aperçu des paramètres associés à la couche CIGS de la structure simulée de type : n-ZnO:Al/i-ZnO/n-In₂Se₃/n-ODC/p-CIGS/p⁺⁺-CIS/SnO₂:F/SLG.

La largeur d'une région d ou xlayer est exprimée en (Å) et les propriétés du matériau sont définies à la température T comme suit :

- a) $EPS = \epsilon_r$: Constante diélectrique relative,
- b) $NC = N_c$: Densité d'état effective des électrons (cm^{-3}) dans la bande de conduction,
- c) $NV = N_v$: Densité d'état effective des trous (cm^{-3}) dans la bande de valence,
- d) $EG = E_g$: Largeur de la bande interdite (eV),
- e) $EGOP = E_{gop}$: Largeur de la bande interdite optique (eV),
- f) $CHI = \chi$: Affinité électronique (eV),
- g) $MUN = \mu_n$: Mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V.s}$),
- h) $MUP = \mu_h$: Mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V.s}$).

IV.3.1.3 Paramètres définissant le spectre d'illumination

La figure (IV.3) est une liste de paramètres définissant le spectre d'illumination, pour chaque couche constituant la structure étudiée, comme suit :

LIGHT : Informe si le dispositif fonctionne sous éclairage.

Si, LIGHT = NO, dans ce cas aucun spectre ne doit être défini et l'utilisateur n'est intéressé que par les caractéristiques du dispositif dans l'obscurité sous polarisation.

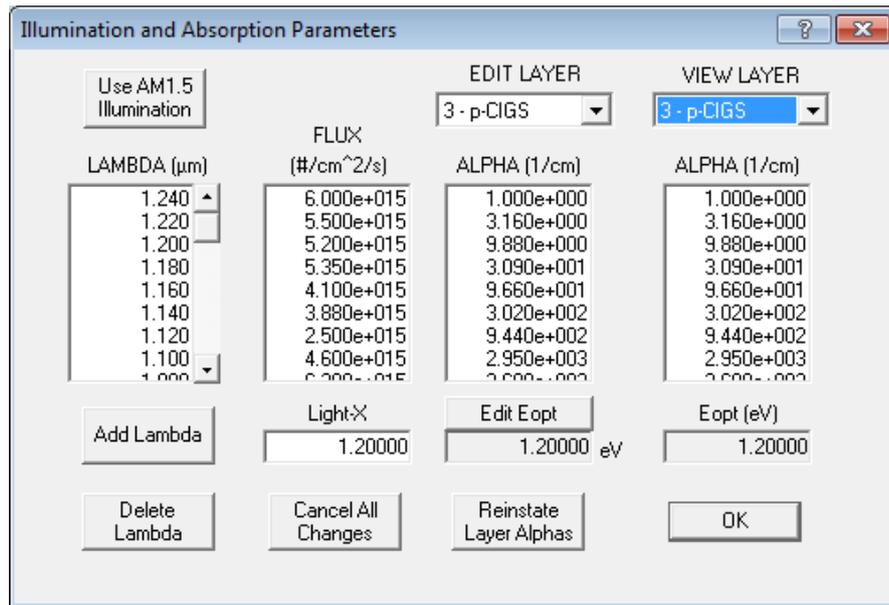


Figure (IV.3) : Affichage du Flux et du coefficient d'absorption pour la couche de CIGS.

Par contre, si l'utilisateur désire faire fonctionner le dispositif sous illumination, alors pour chaque longueur d'onde du spectre, les paramètres suivants doivent être définis:

1. La longueur d'onde $LAMBDA$ (μm).
2. Le flux incident à cette longueur d'onde ($1/\text{cm}^2/\text{s}$).
3. Le coefficient d'absorption $ALPHA$ ($1/\text{cm}$) à cette longueur d'onde dans chaque région de la structure du dispositif [3].

IV.3.2 Structure étudiée

La cellule solaire bifaciale à base de CIGS est généralement considérée comme l'une des candidates de la future génération en couches minces à hautes performances [4]. Actuellement, les cellules solaires à base de $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ avec $x = 0,3$, dont l'énergie de gap correspond à environ 1,20 eV, fournissent les meilleures performances en laboratoire et en modules commerciaux [5,6]. Pour ces raisons, nous avons donc choisi et proposé d'étudier une cellule solaire bifaciale en couches minces avec une seule jonction comme candidat à haut rendement et faible coût [7].

L'avantage des cellules solaires bifaciales est l'utilisation des deux illuminations latérales par la face avant et arrière, qui entraînent une augmentation de la puissance de sortie totale. En outre, le coût de fabrication est presque le même que celui des cellules conventionnelles à base de CIGS fabriquées à l'aide de contacts arrières métalliques [8,9]. Cependant, la cellule solaire bifaciale a encore montré une densité de courant de court-circuit assez faible lorsque celle-ci est illuminée du côté arrière, ce qui se traduit par de faibles

performances [5,10]. Dans le but d'améliorer le rendement quantique de la cellule dans les régions de courtes longueurs d'onde, avec un éclairage par face avant, on doit optimiser l'épaisseur et la densité de charge des couches absorbantes CIGS. Cette observation est mentionnée dans la littérature [10].

La première étape nécessaire pour utiliser une cellule solaire standard en tant que dispositif bifacial est de remplacer le molybdène (Mo) opaque par un matériau transparent [11]. Le SnO_2 dopé F, utilisé comme Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) est le plus prometteur pour former un contact ohmique avec l'absorbeur CIGS [12]. Ces OTCs sont aussi utilisés comme électrode transparente en face avant (figure IV.5). Dans ce contexte, la structure que nous avons choisi d'étudier et de simuler est constituée d'un empilement de couches minces. Elle est de type : n-ZnO:Al/i-ZnO/n- In_2Se_3 /n-ODC/p-CIGS/p⁺⁺-CIS/ SnO_2 :F/SLG. Les éléments en couches minces définissant cette structure sont décrits ci-dessous.

a) Couche fenêtre optique (Contact avant)

On dispose de deux couches d'oxyde de zinc (ZnO) [13] : la première couche est constituée par du ZnO très résistif que l'on nommera i-ZnO. La seconde couche constitue le contact transparent et conducteur. Son rôle est de constituer l'électrode avant tout en assurant la transmission optimale des photons du spectre solaire. C'est donc un matériau à grand gap dont la conductivité est obtenue par dopage à l'aluminium : ZnO:Al. Il participe également à la formation de la jonction pn de la cellule solaire [14].

b) Couche tampon d' In_2Se_3

La couche mince de tri-séléniure d'indium In_2Se_3 est déposée sur la couche de CIGS par évaporation thermique sous vide [15]. Ses propriétés physico-chimiques ont été déterminées et détaillées dans le chapitre précédent. Cette couche fine participe à la formation de la jonction p-n, mais elle permet également de passiver les états de surface et de protéger la surface du CIGS des ions de haute énergie utilisés lors du dépôt de la couche fenêtre par pulvérisation cathodique. Par ailleurs, la couche d' In_2Se_3 présente un dopage bien supérieur à celui de la couche de CIGS permettant la formation de la jonction pn dans la couche absorbante. De plus, cette couche tampon présente une largeur de bande interdite $E_g = 2,4$ eV, intermédiaire entre celle de l'absorbeur et la fenêtre optique.

c) Couche d'ODC

Une couche à inversion de surface, connue comme composé à lacunes ordonnées nommé ODC (Ordered Defect Compounds) tels que le CuIn_3Se_5 ou le CuIn_5Se_8 [16-17] est située entre les couches In_2Se_3 et CIGS. Cette couche est généralement créée expérimentalement dans la partie absorbante CIGS près de l'interface avec la couche In_2Se_3 [18]. D'après Djessas et al. [19,20], la couche ODC est formée dans la structure $\text{SLG}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CIGS}/\text{In}_2\text{Se}_3$ lorsque la couche tampon In_2Se_3 est déposée à une température comprise entre 200 et 400 ° C. Les interdiffusions simultanées de cuivre et d'indium induisent la formation d'une jonction p-CIGS/n-ODC responsable de l'effet photovoltaïque de la structure $\text{SLG}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CIGS}/\text{In}_2\text{Se}_3$. Cette couche ODC est considérée comme bénéfique pour améliorer les performances des cellules solaires à base de CIGS. Elle a pour effet de réduire les recombinaisons d'interface de manière significative [21].

d) Couche absorbante de CIGS

Le CIGS est le matériau absorbeur photosensible de la cellule. La technique de dépôt utilisée est originale et à faible coût. Elle est basée sur le principe de la CSVT [22] et possède un certain nombre de propriétés physico-chimiques particulières détaillées dans le chapitre précédent qui permettent son application en couches minces.

e) Couche p^{++} - CuInSe_2 (BSF)

Introduire une couche fine à base de CuInSe_2 (CIS) fortement dopée dans la partie de l'absorbeur à l'interface p-CIGS/ $\text{SnO}_2:\text{F}$ est un point clé de la cellule bifaciale que nous étudions. Cette couche doit être la plus fine possible (quelques dizaines de nm) et doit être en contact direct avec la couche $\text{SnO}_2:\text{F}$ pour les raisons suivantes : augmenter la collecte des porteurs photogénérés par la création d'un champ répulsif pour les porteurs minoritaires, et diminuer la recombinaison éventuelle à l'interface CIGS/ $\text{SnO}_2:\text{F}$.

f) Contact arrière transparent

Le développement d'un contact arrière transparent de haute qualité (OTC), tout en conservant une transmission efficace de la lumière à travers la couche absorbante supérieure, sont des éléments clés pour obtenir des cellules solaires bifaciale en couches minces à haut rendement. L'OTC permet de réduire le coefficient de réflexion et d'être utilisé comme contact électrique arrière de la cellule. Il s'agit d'une couche d'oxyde d'étain dopé fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Cette couche de 300 à 500 nm est déposée le plus souvent par pulvérisation

cathodique et présente un rôle fondamental dans les performances de la cellule solaire [23]. Initialement, le $\text{SnO}_2:\text{F}$ a été choisi pour sa bonne conductivité et sa résistance sous atmosphère sélénisée. Ses propriétés électroniques adaptées à la cellule solaire permettent aussi d'assurer un contact ohmique à l'interface OTC/CIGS et d'éviter la zone de déplétion créée à l'interface semiconducteur/métal [4].

La figure (IV.4) illustre la structure de la cellule solaire proposée et utilisée pour la simulation : $n\text{-ZnO:Al/i-ZnO/n-In}_2\text{Se}_3/\text{n-ODC/p-CIGS/p}^{++}\text{-CIS/SnO}_2:\text{F/SLG}$.

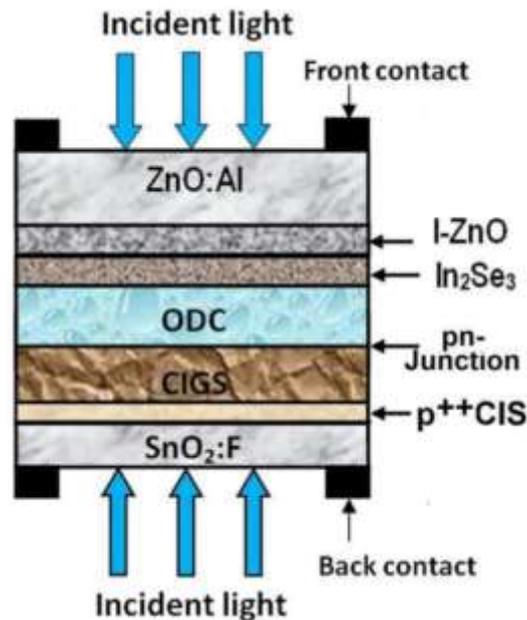


Figure (IV.4) : Schéma de la structure de la cellule solaire bifaciale étudiée, en couches minces à base de CIGS.

IV.3.3 Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation

Pour simuler la structure proposée, nous avons utilisé les propriétés physico-chimiques des composés CIGS et In_2Se_3 , mesurées au chapitre III, ainsi que les données de la littérature pour les autres couches constituant la cellule [24-26]. Le rayonnement solaire AM 1.5G a été employé en tant que source d'éclairage, correspondant à une puissance de 100 mW/cm^2 . La réflexion au niveau des contacts avant et arrière a été fixée à 0,1.

Toutes les propriétés électriques de la couche ODC ont été choisies similairement à celles de l'absorbeur CIGS en volume, à l'exception de la bande interdite (supérieure à celle du CIGS de 0,1 eV), le dopage et la mobilité des porteurs. Concernant cette dernière, de faibles valeurs de mobilités ont été considérées du fait que la couche ODC est plus désordonnée que le matériau CIGS en volume. Les paramètres retenus sont : une épaisseur de

600 nm, une mobilité d'électrons $\mu_n = 10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, une densité de porteurs $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et un gap $E_g = 1,3 \text{ eV}$.

Cependant pour modéliser un centre de recombinaison, un défaut de niveau profond est considéré au milieu de la bande interdite des couches In_2Se_3 , ODC et la zone de charge d'espace de l'absorbeur CIGS. Les autres paramètres requis pour chaque couche sont donnés dans le tableau (IV.1) [12, 21, 27-30].

Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier						
		surface avant		surface arrière		
PHIBO/L (eV)		0.1		0.1		
Vitesse de recombinaison en surface (cm/s)		1×10^7		1×10^7		
Vitesse de recombinaison en surface (cm/s)		1×10^7		1×10^7		
Coefficient de réflexion		0.1		0.1		
Paramètres qui s'appliquent à une région particulière						
Couche		n-ZnO:Al	i-ZnO	n-In ₂ Se ₃	p-CIGS	n-SnO ₂ :F
Paramètre de la couche	Symbole					
Epaisseur	d (nm)	300	50	50	variable	300
Permittivité	ϵ_r	9	9	10	13.6	9
Bande interdite	E_g (eV)	3.30	3.30	2.4	1.15	3.60
Affinité électronique	χ (eV)	4.00	4.00	3.80	4.10	4.00
Mobilité des électrons	μ_e (cm ² /Vs)	100	100	50	50	100
Mobilité des trous	μ_h (cm ² /Vs)	25	25	12	12	25
Densité des trous	N_a (cm ⁻³)	/	/	/	2×10^{16}	/
Densité des électrons	N_d (cm ⁻³)	1×10^{18}	1×10^{14}	1×10^{16}	/	1×10^{19}
Densité d'état effective des trous	N_V (cm ⁻³)	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Densité d'états effective des électrons	N_C (cm ⁻³)	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
États de défaut						
Niveaux Gaussiens		ZnO		n-In₂Se₃	CIGS	
Densité d'état de donneurs Gaussiens (cm ⁻³)		$N_{DG} = 1.5 \times 10^{14}$		$N_{AG} = 1.5 \times 10^{17}$	$N_{DG} = 10^{12}$	
Ecart standard (eV)		0.25		0.45	0.45	
Section droite de capture pour les électrons (cm ²).		1×10^{-13}		1×10^{-17}	1×10^{-13}	
Section droite de capture pour les trous (cm ²).		2×10^{-15}		1×10^{-12}	1×10^{-15}	

Tableau (IV.1) : Paramètres utilisés pour simuler la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS.

IV.4 Résultats de simulation et interprétations

Ce paragraphe est consacré à la discussion de l'effet des paramètres physiques et géométriques sur les performances de la cellule et l'origine des différentes pertes. En effet, on présentera ensuite les résultats obtenus par simulations de la cellule proposée, à l'aide de l'outil de simulation AMPS-1D. Notre contribution consiste essentiellement sur la prévision, par la simulation, des conditions optimales d'élaboration de ces cellules pour obtenir de meilleurs rendements de conversion.

IV.4.1 Effet de l'absorbeur CIGS

IV.4.1.1 Effet de la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS

Comme la recherche actuelle vise la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante sans modifier défavorablement les performances des cellules solaires, alors nous sommes intéressés à l'importance des effets induits par l'épaisseur de l'absorbeur sur le rendement de la cellule. Pour cela, une simulation a été réalisée afin de déterminer la caractéristique densité de courant-tension en variant l'épaisseur de la couche p-CIGS dans la structure entre 0,1 μm et 2,5 μm et par conséquent trouver les résultats optimaux pour les cellules bifaciales. Les paramètres photovoltaïques obtenus à partir de la caractéristique (J - V) sont : la tension de circuit-ouvert (V_{oc}), la densité du courant de court-circuit (J_{sc}), le Facteur de Forme (FF) et le rendement de conversion (η).

IV.4.1.2 Caractéristiques (J - V)

La figure IV.5 représente la variation de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation pour différentes épaisseurs de l'absorbeur, sous illumination des deux côtés : face avant et arrière.

On remarque que l'épaisseur de l'absorbeur influe de manière significative sur les performances photovoltaïques de la cellule éclairée à travers le contact arrière. La puissance fournie par la cellule augmente lorsque l'épaisseur de l'absorbeur diminue, cela est dû à la faible résistance série (R_s) et au faible courant de saturation (J_0). Par contre, la variation de J_{sc} et V_{oc} connaît une légère diminution lorsque la cellule est éclairée à travers le contact avant. Cependant, avec un éclairage de la face avant, les valeurs de J_{sc} et V_{oc} sont plus importantes que celles obtenues lorsque la cellule est éclairée par la face arrière.

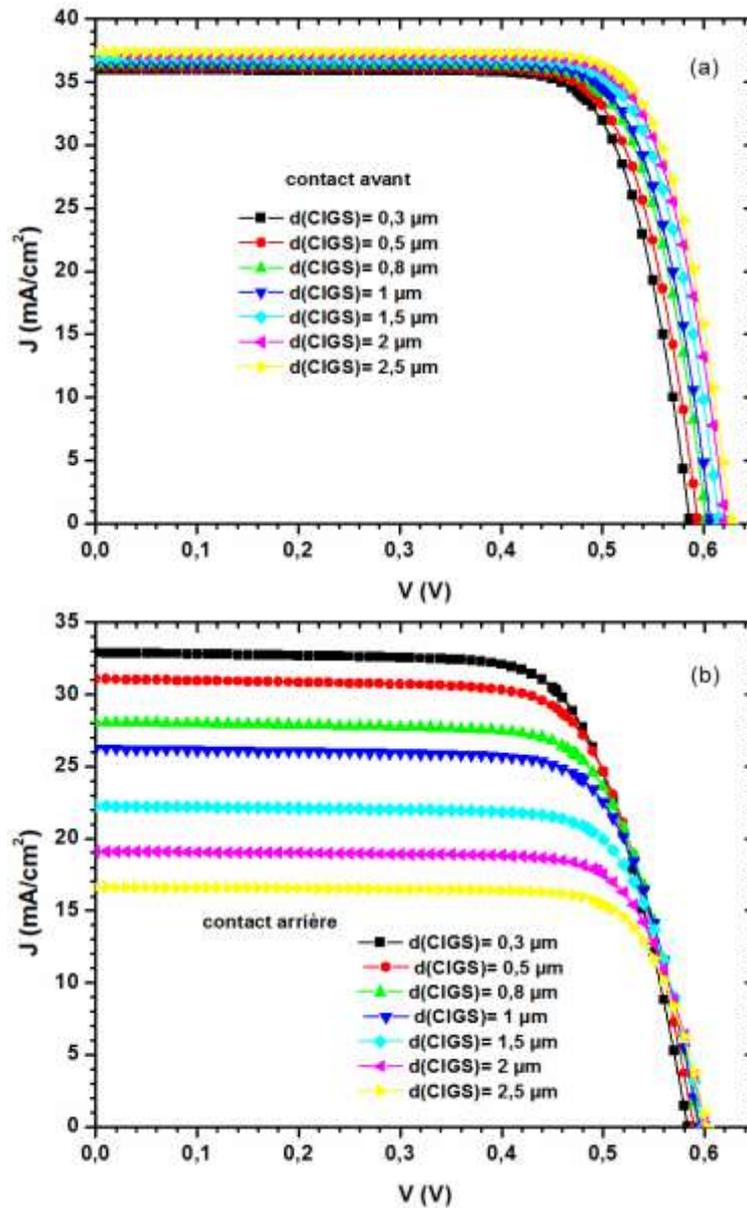


Figure (IV.5): Densité de courant en fonction de la tension pour différentes épaisseurs de CIGS sous illumination; (a) Face avant, (b) Face arrière.

IV.3.1.3 Réponse spectrale

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

- Repousser les électrons vers la jonction pn 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.6) représente le rendement quantique interne de la cellule étudiée. Le rendement quantique QE de la cellule éclairée à travers le contact avant est illustré sur la figure (IV.6-a). Il est maximum pour des longueurs d'onde comprises entre 530 nm et 800 nm (de l'ordre de 94%). Il diminue brusquement en dessous de 530 nm. Cela est dû à l'absorption et à la recombinaison produite respectivement aux interfaces In_2Se_3/ODC et $CIGS/ODC$. On remarque que les pertes dues à l'épaisseur du CIGS ont lieu dans la gamme spectrale comprise entre 800 nm et 1200 nm. QE diminue lorsque l'épaisseur de la couche du CIGS diminue. En effet, les photons de faible énergie nécessitent une épaisseur plus importante pour être absorbés. En réduisant l'épaisseur de la couche de CIGS, la probabilité d'absorption est donc réduite pour les photons dont la longueur d'onde est comprise entre 800 nm et 1200 nm. Ceci dit, dans la gamme 1090 nm-1200 nm, la couche absorbante d'épaisseur inférieure à 300 nm devient transparente aux photons incidents.

La figure (IV.6-b) montre que les épaisseurs de la couche du CIGS modifient le rendement quantique de la cellule solaire éclairée par la face arrière. La couche active affecte la région des courtes longueurs d'onde. Pour les couches épaisses de l'absorbeur, le processus de génération est produit loin du contact arrière, et par conséquent loin du champ électrique de la zone de charge d'espace (ZCE). On constate que la probabilité de génération dans un absorbeur mince (inférieure à 0,5 μm) est très élevée, car il cela génère des paires électron-trou à proximité du champ électrique. Cela est dû en partie à une perte importante de l'absorption à la surface arrière de l'absorbeur CIGS. Une autre raison possible est que dans les cellules plus minces dans lesquelles la longueur de diffusion du porteur minoritaire est comparable à l'épaisseur de l'absorbeur, la recombinaison en surface arrière serait plus élevée et plus de porteurs minoritaires atteignent et se recombinent près du contact arrière.

En conclusion, QE aux courtes longueurs d'ondes est amélioré pour l'éclairement par la face arrière sans diminution importante du rendement avec l'éclairement de la face avant. Dans ce cas particulier, l'épaisseur optimale de l'absorbeur est d'environ 0,3-0,5 μm . Cette réduction de l'épaisseur de la couche absorbante engendre un avantage certain dans la réduction du coût de fabrication en raison de la faible consommation du matériau.

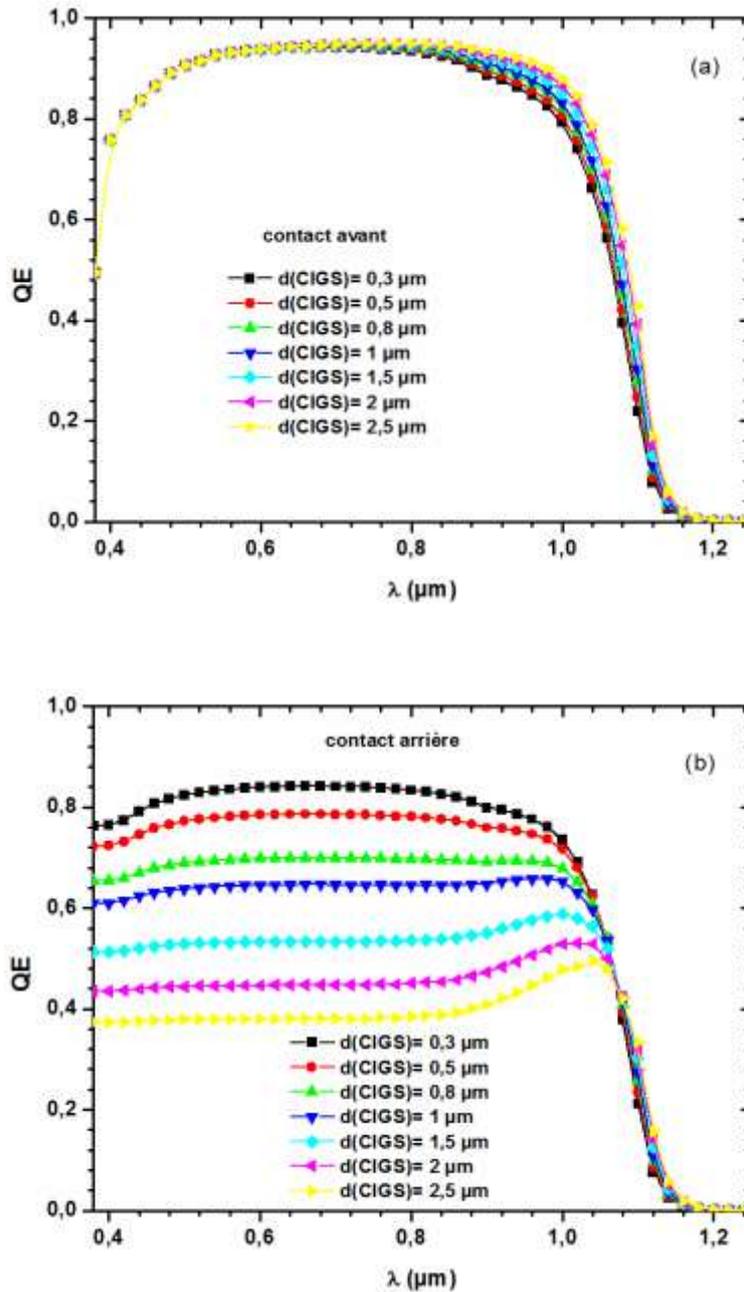


Figure (IV.6) : Variation du rendement quantique de la cellule en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur : (a) Face avant, (b) Face arrière.

IV.4.1.4 Influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les paramètres photovoltaïques

La figure (IV.7) représente l'effet de l'épaisseur sur les paramètres photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et η) de la cellule bifaciale étudiée.

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 est mentionnée dans la littérature et son explication est donnée par le fait que les porteurs photo-générés par l'éclairage de la face arrière ont des difficultés pour atteindre la jonction.

Pour un éclairage effectué à partir de la face avant, lorsque l'on diminue l'épaisseur du CIGS de 2500 nm à 100 nm, on remarque que les performances de la cellule solaire sont fortement affectées.

Deux régimes distincts sont observés en fonction de la diminution de l'épaisseur. Ils sont illustrés sur la figure (IV.7). Entre 800 nm et 2500 nm, les performances de la cellule sont meilleures et les paramètres photovoltaïques restent pratiquement inchangés, seul V_{oc} connaît une légère diminution. En revanche, en diminuant l'épaisseur de 800 nm à 300 nm, tous les paramètres photovoltaïques sont affectés. Le plus affecté est le V_{oc} mais le courant de court-circuit et le facteur de forme sont également affectés. Par conséquent, le rendement sera affecté étant donné que moins d'électrons contribueront à l'efficacité quantique.

Lorsque l'illumination de la cellule se fait par la face arrière, on remarque que par la diminution de l'épaisseur de la couche absorbante p-CIGS de 2500 nm jusqu'à 300 nm, la tension V_{oc} est pratiquement constante. La densité de courant J_{sc} dépend fortement de l'épaisseur de l'absorbeur p-CIGS. Elle augmente avec la diminution de l'épaisseur. Le rendement de la cellule bifaciale augmente lui aussi rapidement parce que les photons seront absorbés près de la jonction, et les paires électron-trou générées auront une forte probabilité d'être séparées.

Pour l'épaisseur de l'absorbeur supérieure à 500 nm, les photons sont absorbés loin du champ électrique, de sorte que V_{oc} et J_{sc} diminuent lorsque l'épaisseur de l'absorbeur augmente jusqu'à 2500 nm. La réduction de V_{oc} et J_{sc} entraînera une réduction de l'efficacité de conversion ($\eta\%$). Comme représenté sur la figure (IV.7-a), cela est dû probablement aux imperfections présentes dans l'absorbeur d'épaisseur importante (apparition d'un nombre important de défauts).

Les rendements de conversion de chaque face éclairée (η_{avant} et $\eta_{arrière}$) et le rendement de conversion globale (η) obtenus en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur de la cellule bifaciale sont récapitulés dans le tableau IV.2.

$d(\text{CIGS})$ (μm)	0.1	0.3	0.5	0.8	1	1.2	1.5	2	2.5
η_{avant} (%)	15,719	16,282	16,664	17,084	17,305	17,499	17,749	18,091	18,369
$\eta_{arrière}$ (%)	13,752	13,729	13,213	12,228	11,549	10,91	10,034	8,771	7,732
η (%)	29,471	30,011	29,877	29,312	28,854	28,409	27,783	26,862	26,101

Tableau (IV.2) : Rendements obtenus par modélisation de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS.

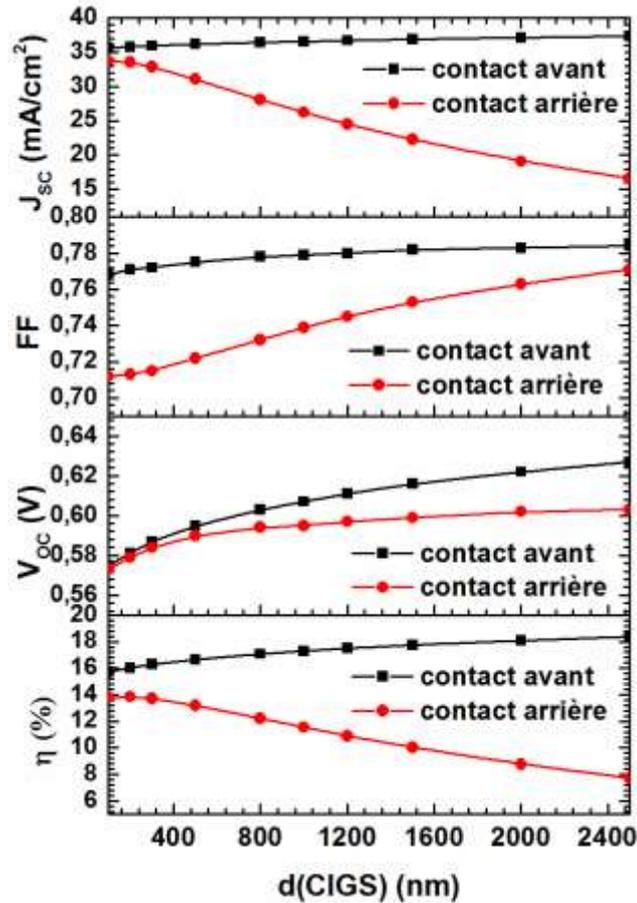


Figure (IV.7): Effet de l'épaisseur de la couche de l'absorbeur CIGS sur les paramètres photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et η).

La meilleure cellule bifaciale étudiée présente des rendements de 16,28% et 13,73% respectivement pour un éclairage face avant et arrière. Une efficacité de conversion maximale de la cellule de 30% a été obtenue. L'épaisseur optimale de l'absorbeur CIGS, qui assure les meilleures performances photovoltaïques de la cellule est de d'ordre de 300 nm à 500 nm. Les résultats de nos simulations pour la cellule bifaciale sont en bon accord avec ceux rapportés expérimentalement par Nakada *et al.* [4,31].

IV.4.1.5 Influence de la densité des porteurs de la couche absorbante CIGS

Il faut noter que la variation de la densité des trous modifie la largeur de la zone de charge d'espace dans l'absorbeur. Un élargissement de la zone de déplétion en raison de la faible densité de trous peut aider à la collecte des électrons générés par le contact arrière. Les courbes de contour des paramètres calculés de la cellule en fonction de la densité des porteurs et de l'épaisseur de l'absorbeur sont représentées sur la figure (IV.8).

Le comportement de la tension est similaire pour les cellules éclairées via le contact avant et arrière. La densité de porteurs dans l'absorbeur augmente légèrement V_{oc} . Pour les

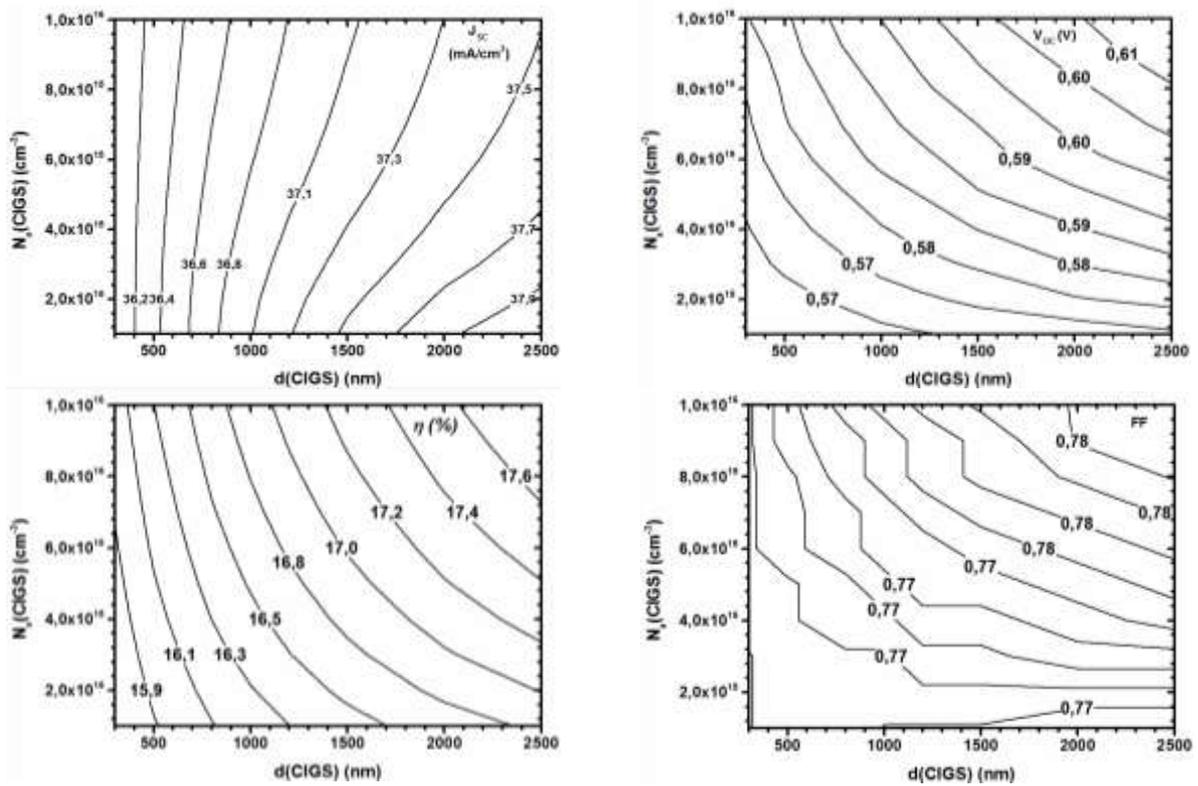
absorbeurs plus fins, la tension diminue en raison de la recombinaison plus élevée aux joints de grains. Une recombinaison plus élevée augmente le courant direct, et de cette manière limite V_{oc} . D'autre part, la densité de courant de court-circuit et le facteur de forme sont très différents selon le côté d'où provient la lumière. Un dopage plus élevé diminue la largeur de la zone de charge d'espace, et ainsi, pour une valeur de l'épaisseur de l'absorbeur, augmente la distance à partir de laquelle la plupart des porteurs sont générés vers la région de champ fort. Cette grande distance entraîne des problèmes de collecte qui se traduisent par des courants faibles et des facteurs de forme réduits pour les cellules épaisses et fortement dopées.

Pour les absorbeurs totalement appauvris, la performance est indépendante de la densité des porteurs. Contrairement au rendement de la cellule éclairée par la face avant qui diminue de façon monotone pour une épaisseur plus fine, pour chaque densité de porteurs, les performances de celle-ci, éclairée par la face arrière, ont une épaisseur optimale, qui se déplace vers une épaisseur plus élevée pour un dopage plus faible.

La modélisation prédit un rendement de 13.8% pour une cellule de 0.3 μm d'épaisseur, éclairée par l'arrière, avec une densité de trous inférieure ou égale à $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. L'efficacité du même dispositif est d'environ 15.9% lorsqu'il est éclairé par la face avant. Cette différence d'efficacité montre qu'avec une optimisation appropriée, les performances obtenues lors de l'éclairement de la face arrière peuvent être comparables à celles obtenues par éclairement de la face avant et peuvent pratiquement doubler la puissance de sortie. Si l'absorbeur a une épaisseur de l'ordre de 0,3 μm et que la densité du trou est de 10^{16} cm^{-3} , l'efficacité de conversion avec un éclairement face avant est supérieure à 14%. Par contre, avec l'éclairement de la face arrière, il est de 16,1%. C'est la région optimale pour l'utilisation d'un éclairage bifacial.

Cependant, la concentration de dopage est très importante à l'interface p-CIGS/SnO₂:F en raison de la formation d'une hétérostructure supplémentaire entre le type p de l'absorbeur CIGS et la couche SnO₂:F de type n. Cela s'explique par deux raisons principales : d'une part, si l'absorbeur est fortement dopé du côté SnO₂:F, l'amélioration de la qualité des bandes par l'augmentation de la concentration des accepteurs conduit à la réduction de la zone d'appauvrissement à l'interface p-CIGS/SnO₂:F et repousser les porteurs minoritaires photogénérés dans la partie de l'absorbeur vers le volume. De plus, si l'absorbeur est légèrement dopé du côté SnO₂:F, cela augmente la zone d'appauvrissement à l'interface et les porteurs minoritaires sont alors directement activés par le champ électrique vers le contact SnO₂:F qui ne contribuent pas à la collecte.

(a) : Contact avant



(b) Contact arrière

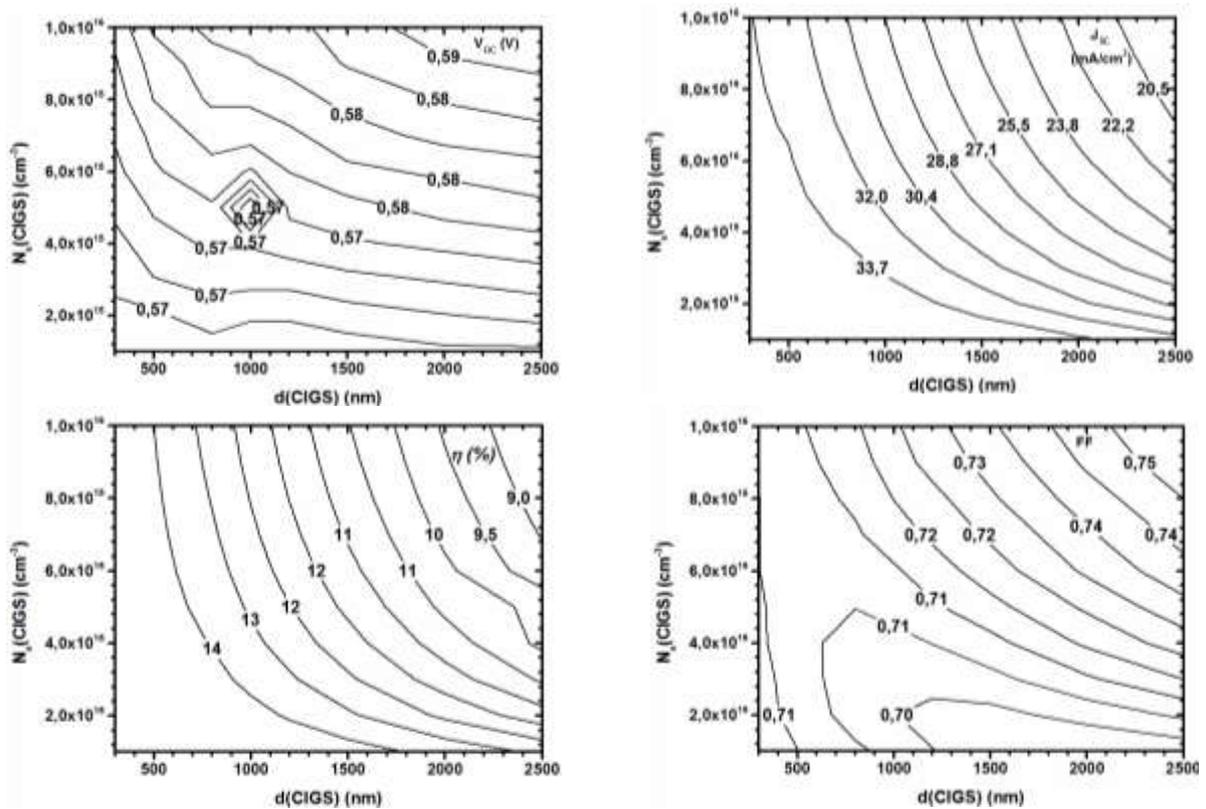


Figure (IV.8) : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS, en fonction de la densité des porteurs et de l'épaisseur p-CIGS.

IV.3.1.6 Effet du champ électrique arrière (BSF: Back Surface Field)

L'une des clés pour atteindre une efficacité de conversion importante des cellules bifaciales est l'introduction d'une couche très mince fortement dopée de type p^{++} CIS avec $N_a = 5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$, entre l'absorbeur et le $\text{SnO}_2:\text{F}$, pour réduire le taux de recombinaison.

A partir de la figure (IV.9), on remarque que l'insertion de la couche (p^{++} CIS) d'épaisseur de 50 nm permet d'établir des réflecteurs de charges au niveau de la bande de conduction. Elle joue un rôle très important de barrière pour repousser les électrons photogénérés vers le volume de l'absorbeur. Ces réflecteurs génèrent la formation d'un champ électrique avec l'interface $p\text{-CIGS}/p^{++}\text{CIS}$.

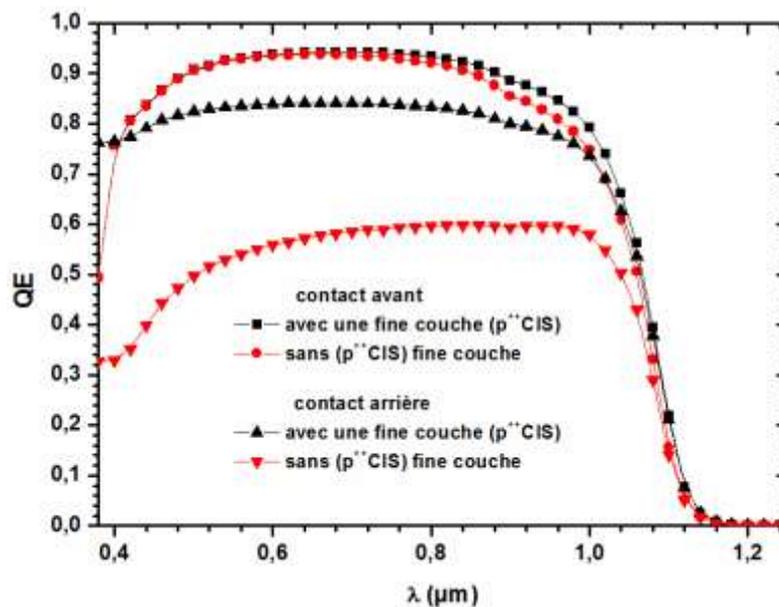


Figure (IV.9) : Rendement quantique externe QE de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS avec et sans BSF.

Les courbes observées sur la figure (IV.9) pour la structure $\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}/p\text{-CIGS}/p^{++}\text{CIS}/\text{SnO}_2:\text{F}$ permettent d'obtenir une efficacité quantique élevée (QE). Cela est dû à l'augmentation de la probabilité de collecte des porteurs minoritaires. Cette augmentation est très significative lorsque l'éclairement de la cellule est réalisée à travers le contact arrière.

Les résultats de calcul des paramètres photovoltaïques du dispositif, représenté sur la figure (IV.10), en considérant une couche mince ($p^{++}\text{CIS}$) de 50 nm et des concentrations comprises entre 10^{17} et 10^{18} cm^{-3} , montrent que J_{sc} est pratiquement constant, tandis que V_{oc} , FF et η sont affectés par la variation de la concentration. En effet, la cellule proposée $\text{ZnO}:\text{Al}/i\text{-ZnO}/\text{In}_2\text{Se}_3/\text{ODC}/p\text{-CIGS}/p^{++}\text{CIS}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{verre}$ fournit une densité de courant de

court-circuit J_{sc} et une tension de circuit ouvert V_{oc} plus élevées et par conséquent une meilleure efficacité de conversion. La valeur optimale de N_A (p^{++} CIS) es de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

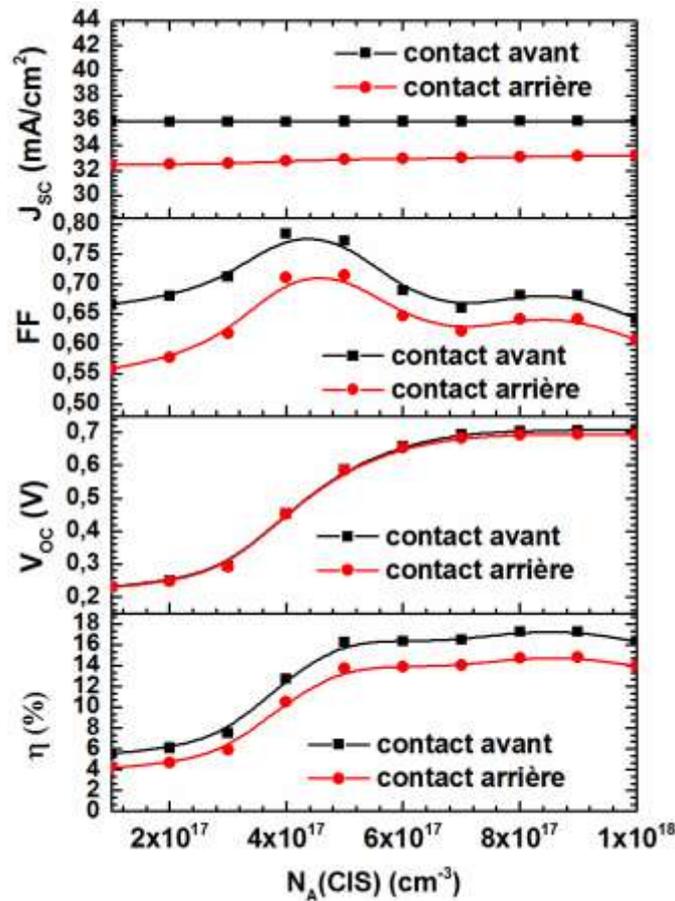


Figure (IV.10) : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS en fonction de la densité des porteurs de la couche absorbante.

IV.4.1.7 Influence du travail de sortie (W_{OTC})

Afin d'améliorer la collecte et que les porteurs photogénérés puissent être acheminés vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un oxyde transparent conducteur (OTC) qui présente un travail de sortie (W) élevé pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface CIGS/OTC.

Le phénomène de transport des porteurs, au niveau de l'interface CIGS/OTC, est presque identique à celui du contact avant. Il est basé sur le principe de la jonction de type Schottky.

Le modèle de Schottky [32] prédit que la hauteur de la barrière (Φ_b) dépend du travail de sortie du métal (ϕ_m), du gap (E_g) du semiconducteur de type p et de l'affinité électronique (χ) du semiconducteur de type p. Ce modèle donne la hauteur de la barrière Φ_b telle que :

$$\Phi_{bp} = E_g + \chi - \Phi_m \quad (IV.7)$$

Si le contact primaire est un semiconducteur, avec respectivement l'écart de la bande interdite et l'affinité électronique E_g^{SC} et χ^{SC} , on obtient :

$$\phi_p^b = E_g^A + \chi^A - (E_g^{SC,B} + \chi^{SC,B}) \quad (IV.8)$$

Le tableau (IV.3) récapitule les valeurs du travail de sortie et la de hauteur *CBO* et *VBO* des OTCs utilisés comme contacts arrière avec la couche CIGS [32].

OTC	E_g (eV)	W_{OTC} (eV)	χ (eV)	<i>CBO</i> (eV)	<i>VBO</i> (eV)
ZnO	3.4	5.2	4.6	2.45	0.2
SnO ₂	3.6	4.9	4.5	2.55	0.1
In ₂ O ₃	3.7	4.8	4.4	2.55	0.0
V ₂ O ₅	2.3	4.7	5.4	2.15	1.0
TiO ₂	3.0	4.2	3.9	1.35	-0.5
Cd ₂ SnO ₄	3.0	/	3.8	1.25	-0.6

Tableau (IV.3) : Propriétés électriques des OTCs utilisés comme contacts arrière avec la couche CIGS.

Le paramètre essentiel à déterminer dans le cas de contacts ohmiques sur CIGS est la résistivité spécifique de contact à l'interface OTC/CIGS, exprimée en $\Omega.cm^2$. Sa valeur doit être minimisée. L'expression générale de ρ_c est donnée par l'équation (IV.9), où V est la tension appliquée aux bornes du contact OTC/CIGS et J est la densité de courant le traversant.

La résistivité de contact ρ_c , qui est un facteur important dans les contacts ohmiques, est définie comme [32]:

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{V=0}^{-1} \quad (IV.9)$$

La valeur de $\rho_c < 0,06 \Omega.cm^2$ a été rapportée comme critère pour de faibles résistances du contact arrière pour une cellule à base de CuInSe₂ [59]. La résistance de contact spécifique est une fonction de la hauteur de la barrière, de la concentration de porteurs et de la température [32]. En effet, les différents mécanismes de conduction du courant au niveau d'un contact dépendent du dopage du semiconducteur.

✓ Lorsque $K_B T \gg qE_{00}$: $\rho_c \propto \exp\left(\frac{q\phi_b}{K_B T}\right)$ (IV.10)

Le courant est assuré par émission thermoionique au niveau de la barrière, c'est-à-dire que les porteurs doivent être excités thermiquement pour franchir la barrière de contact.

$$\checkmark \text{ Lorsque } K_B T \approx qE_{00} : \rho_c \propto \exp\left(\frac{q\phi_b}{E_{00} \cot\left(\frac{E_{00}}{K_B T}\right)}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Le mécanisme de courant est dit thermoionique assisté par effet de champ : c'est une combinaison des deux mécanismes précédemment cités. Les porteurs sont excités thermiquement à un niveau d'énergie suffisant pour qu'ils puissent se déplacer par effet Tunnel.

$$\checkmark \text{ Lorsque } K_B T \ll qE_{00} : \rho_c \propto \exp\left(\frac{q\phi_b}{E_{00}}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, q la charge d'électrons et E_{00} l'énergie caractéristique des semi-conducteurs donnée par:

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{N}{m\epsilon}} \quad (\text{IV.13})$$

Où, h est la constante de Planck, N la concentration des porteurs des semiconducteurs, m la masse effective, et ϵ la constante diélectrique du semiconducteur. Par conséquent, le rapport de $K_B T/E_{00}$ est une mesure de l'importance relative du processus thermoïonique par rapport au processus d'émission de champ (Tunneling). Les porteurs se déplacent par effet de champ. Dans ce cas, le dopage élevé implique une largeur de la ZCE suffisamment fine et par conséquent la présence d'un champ suffisamment élevé pour que les électrons transitent par effet tunnel.

La figure (IV.11) montre la dépendance des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS, en fonction l'épaisseur du BSF et de W_{OTC} . On remarque que V_{oc} , FF et η augmentent avec le travail de sortie de l'OTC, en considérant un éclairage par les contacts avant et arrière.

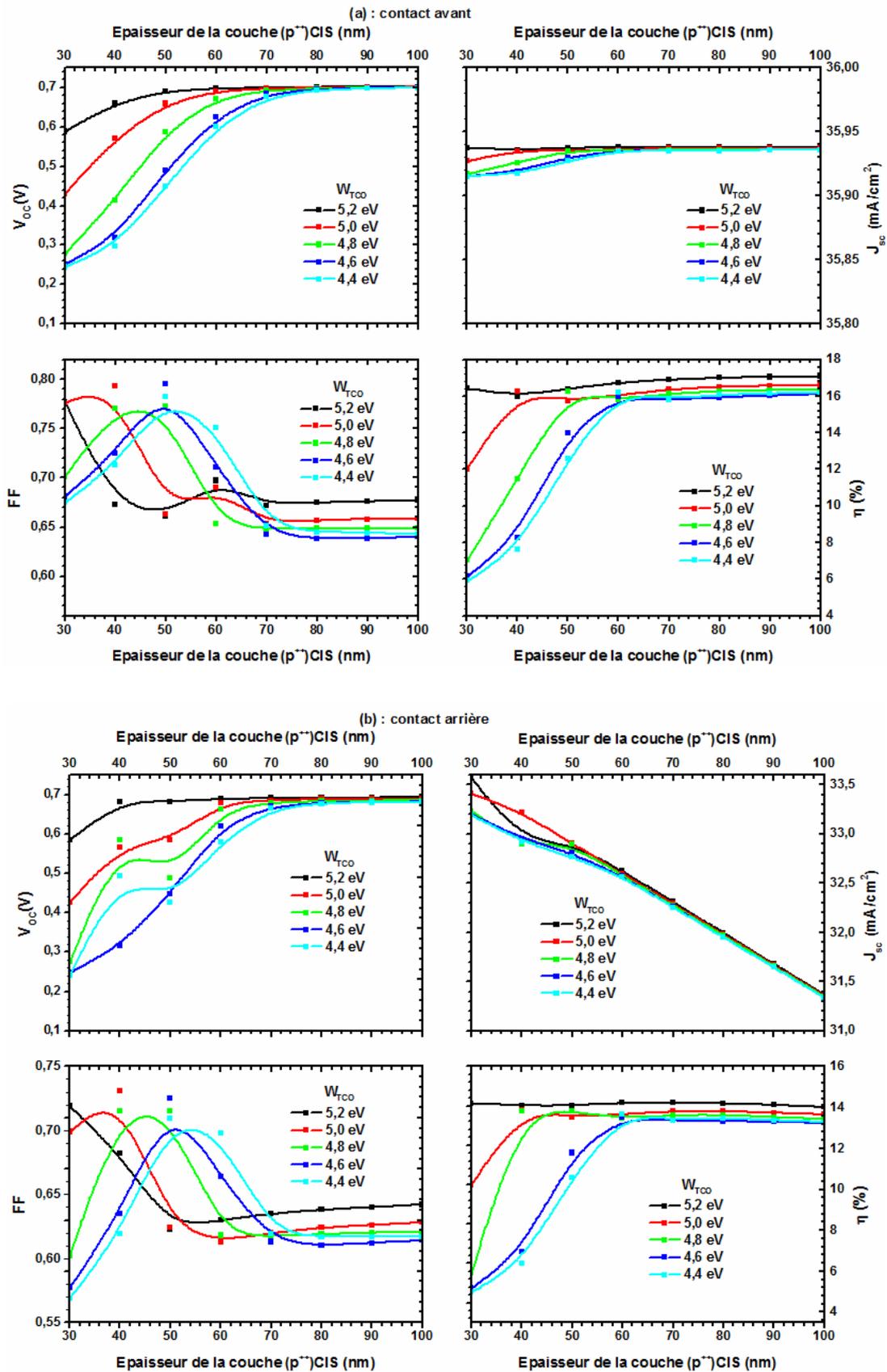


Figure (IV.11) : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de l'épaisseur p^{++}CIS et de W_{OTC} .

Pour la structure arrière n -ODC/ p -CIGS/ p^{++} CIS/OTC, on a également trouvé qu'une couche mince de p^{++} CIS d'épaisseur de 50 nm est optimale. Le travail de sortie de l'OTC arrière doit être également élevé.

Avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince de p^{++} CIS, les performances de la cellule solaire sont affectées par la réduction du courant J_{sc} qui dépend du courant de recombinaison, et celle du facteur de forme (FF) (augmentation de la résistance série) et donc une dégradation remarquable des performances de la cellule.

Le travail de sortie de l'OTC (W_{OTC}) s'est avérée être un facteur clé qui affecte les performances de notre cellule. Il est montré que V_{oc} , FF et η augmentent avec l'augmentation du travail de sortie de l'OTC pour un éclairage par le contact avant. Par contre le rendement reste constant pour un éclairage par le contact et arrière. Cela est dû principalement à la diminution de J_{sc} .

De la figure (IV.11), il ressort que les performances de la cellule solaire sont optimales pour des valeurs de W (de 5.0 à 5.2 eV). Donc, il est nécessaire d'utiliser, pour le contact arrière, un matériau avec un travail de sortie supérieur à 5 eV afin d'avoir une hauteur minimale de la barrière à la jonction (Φ_b). Ainsi, la résistance de contact dépendant de Φ_b et N . Ceci dit, on a besoin de faibles hauteurs de barrière (Φ_b) et d'une concentration de porteurs élevée (N) pour avoir des contacts ohmiques de faible résistance.

IV.4.2 Effet de la couche d'ODC

Comme mentionné précédemment, il est indispensable d'introduire une couche ODC avec une conductivité de type n dans la cellule que nous avons proposé. Le but essentiel est de montrer par modélisation l'impact de la présence de cette couche sur les performances de la cellule bifaciale en couches minces à base de CIGS. Cette couche possède un gap plus large que le CIGS, ce qui permet de réduire la recombinaison à l'interface couche tampon/absorbeur et contribue ainsi à l'amélioration des performances de la cellule [33,34]. La présence de la couche d'inversion ODC qui se forme à la surface du matériau CIGS est rapportée par plusieurs auteurs [35]:

- ✓ La nature des interfaces formées a également un impact notable sur les performances des cellules. Les interfaces sont en effet des zones d'interaction critiques entre les différentes couches: les matériaux possédant entre autres différentes structures cristallines, paramètres de maille, affinités électroniques et coefficient de diffusion sont le siège préférentiel de défauts cristallins et d'interdiffusion.

- ✓ La discontinuité au niveau de la BC affecte la qualité de la jonction formée entre la couche tampon et le CIGS. Elle conditionne la circulation des porteurs minoritaires dans le dispositif. Cette barrière énergétique semble favorable, car elle permettrait d'augmenter l'inversion de type n à la surface de l'absorbeur en rapprochant le bas de la BC du niveau de Fermi. Cette inversion de surface est primordiale afin d'éviter les recombinaisons interfaciales [36].
- ✓ De nombreux phénomènes de diffusion ont lieu à cette interface : diffusion du cuivre dans le In_2Se_3 , diffusion de l'Indium de In_2Se_3 vers l'absorbeur (pour des profondeurs allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) [37]. De plus, la couche en surface du CIGS présente naturellement des propriétés physiques différentes du volume, créant ainsi une hétéro-interface au sein de l'absorbeur [38,39]. Certains groupes de recherche suggèrent que la surface du CIGS soit recouverte d'une couche n-ODC dérivée de la structure chalcopyrite ordonnée de CIGS en remplaçant In par des sites Cu et en laissant des sites Cu vacants [40,41]. Les calculs effectués par Zhang Wei, et Zunger indiquent que la paire de défauts ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) présente une énergie de formation inhabituellement faible et elle est électroniquement inactive. Ce concept est utilisé pour expliquer l'existence de CuIn_5Se_8 , CuIn_3Se_5 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ et $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, comme une répétition d'une seule unité de défauts ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) [42-43]. Donc la couche tampon ne sert qu'à passiver la surface et que la jonction *p-n* se fait en réalité entre la surface du CIGS dopée n déficiente en cuivre (*n*-ODC) et le volume de l'absorbeur dopé *p* riche en indium (*p*-CIGS) [44].

L'optimisation des paramètres physiques et géométriques de la couche d'ODC fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec les cellules bifaciale à base de CIGS.

IV.4.2.1 Comportement de la cellule en présence de la couche ODC

La figure (IV.12) montre l'effet positif introduit par la présence de la couche ODC avec une épaisseur de 600 nm dans le dispositif. Ceci se traduit par la réduction de la recombinaison à l'interface CIGS/ In_2Se_3 , et par conséquent l'augmentation de la probabilité de collecte des porteurs qui conduit à une amélioration du rendement quantique (*QE*). Elle est très significative et similaire dans le cas de l'illumination de la cellule par le contact arrière et avant.

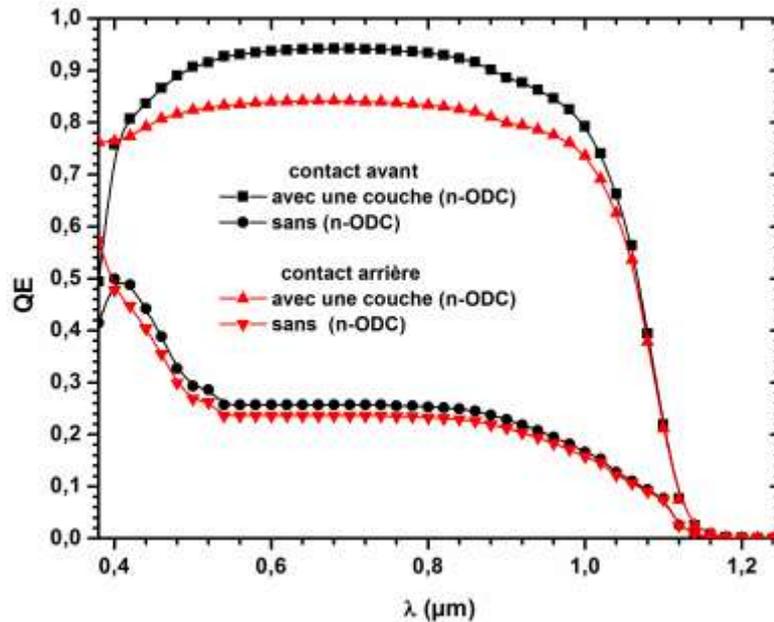


Figure (IV.12) : Rendement quantique externe QE de la cellule solaire bifaciale étudiée.

IV.4.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche d'ODC sur les performances de la cellule

Les performances de la cellule solaire en couches minces ont été étudiées pour une variation de l'épaisseur de la couche n-ODC entre 50 et 2500 nm, tout en maintenant l'épaisseur de la couche p-CIGS constante (0,3 μm).

Les résultats de simulation obtenus sont illustrés sur la figure (IV.13). Elle révèle d'une part que les performances dues à l'éclairage du côté face arrière sont moins bonnes que celles de l'éclairage du côté face avant. Cela est dû au fait que la lumière est absorbée loin de la jonction ainsi qu'à proximité de la région de contact arrière à recombinaison élevée. Le photocourant augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'ODC pour contribuer à la génération de paires électron-trou. L'amélioration du rendement est principalement dû à l'augmentation de J_{sc} . Sous éclairage avant le J_{sc} , FF et η diminuent brusquement dans la gamme supérieure à 600 nm. Cela est dû à la diminution de la résistance shunt qui provoque des défauts dans le volume de l'absorbeur, ainsi que l'augmentation de la résistance série R_s . Pour de faibles épaisseurs de la couche d'ODC, le transport des électrons vers le contact avant devient beaucoup plus facile.

Il est donc clair que la valeur optimale de la couche d'ODC se situe entre 400 nm à 600 nm. En raison de la diminution des pertes d'absorption dans cette couche, une grande partie de la lumière est transmise à la couche absorbante et produit plus de paires électron-trou qui contribuent au photocourant. Contrairement, pour couche d'ODC plus épaisse, la

séparation des paires électron-trou en excès générés dans cette dernière n'est pas efficace, car l'absorption optique devient significative. Par conséquent, une épaisseur réduite de la couche d'ODC est requise, ce qui est traduit par une réduction de la quantité de matière utilisée et donc une réduction du coût de fabrication.

Pour une épaisseur optimale de l'ODC, le rendement de la cellule est respectivement de 15,66% et 13,6% sous éclairage avant et arrière.

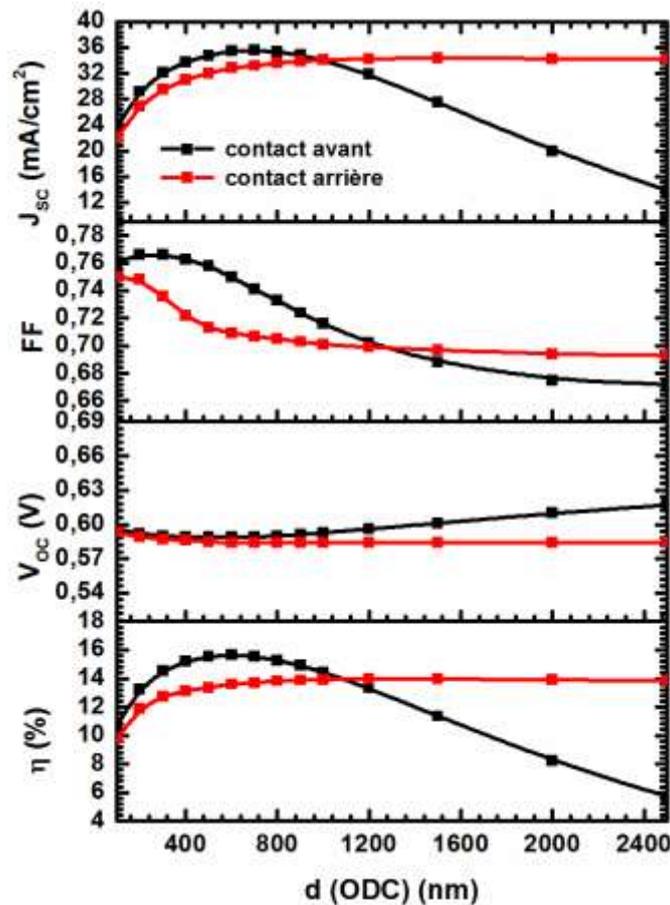
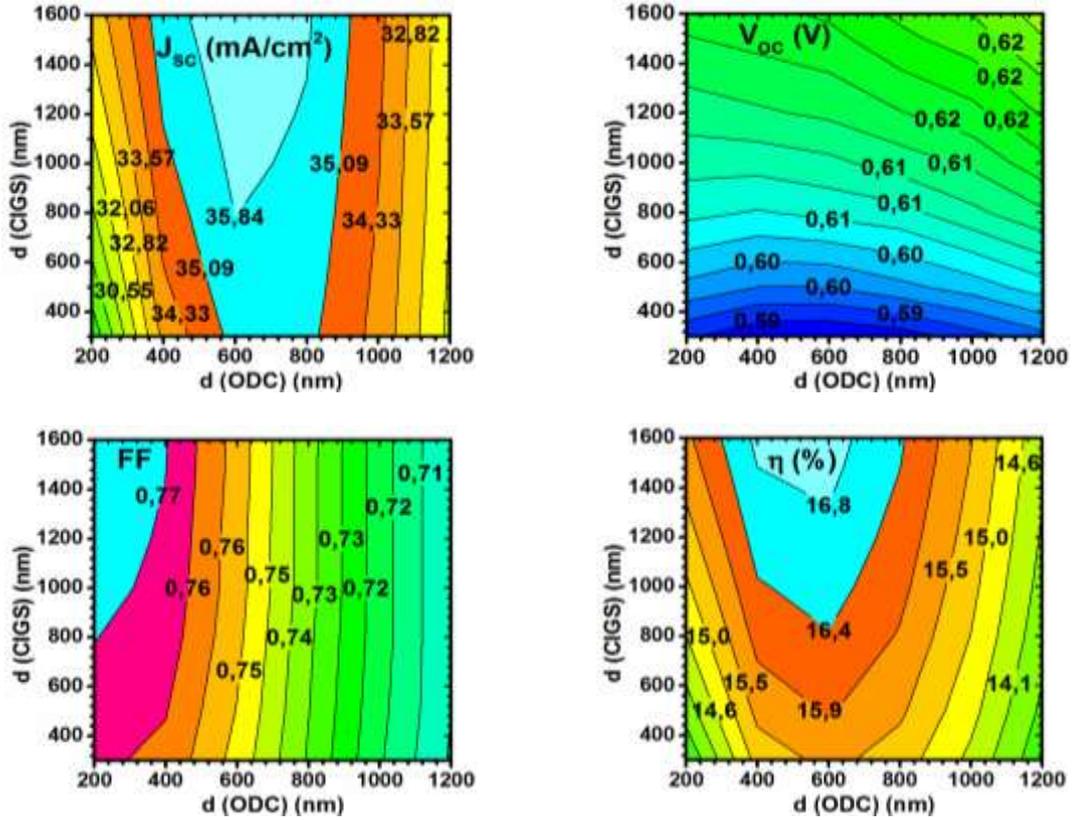


Figure (IV.13) : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur de l'ODC.

Les résultats obtenus à partir des simulations numériques, effectuées pour différentes épaisseurs de l'ODC et de la couche absorbante, sont illustrés sur la figure (IV.14) sous éclairage avant et arrière. Nous avons constaté que l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante de CIGS augmente les performances de la cellule éclairée par la face avant, en raison de la forte probabilité d'absorption des photons de grandes longueurs d'onde. Par contre, on obtient moins de porteurs en dehors de la zone de déplétion lorsque la cellule est éclairée par le contact arrière. Cela est dû au fait que la plupart des porteurs sont générés près du contact arrière. L'épaisseur optimale de l'absorbeur pour ce cas particulier est d'environ 300-500 nm.

(a) : Contact avant



(b): Contact arrière

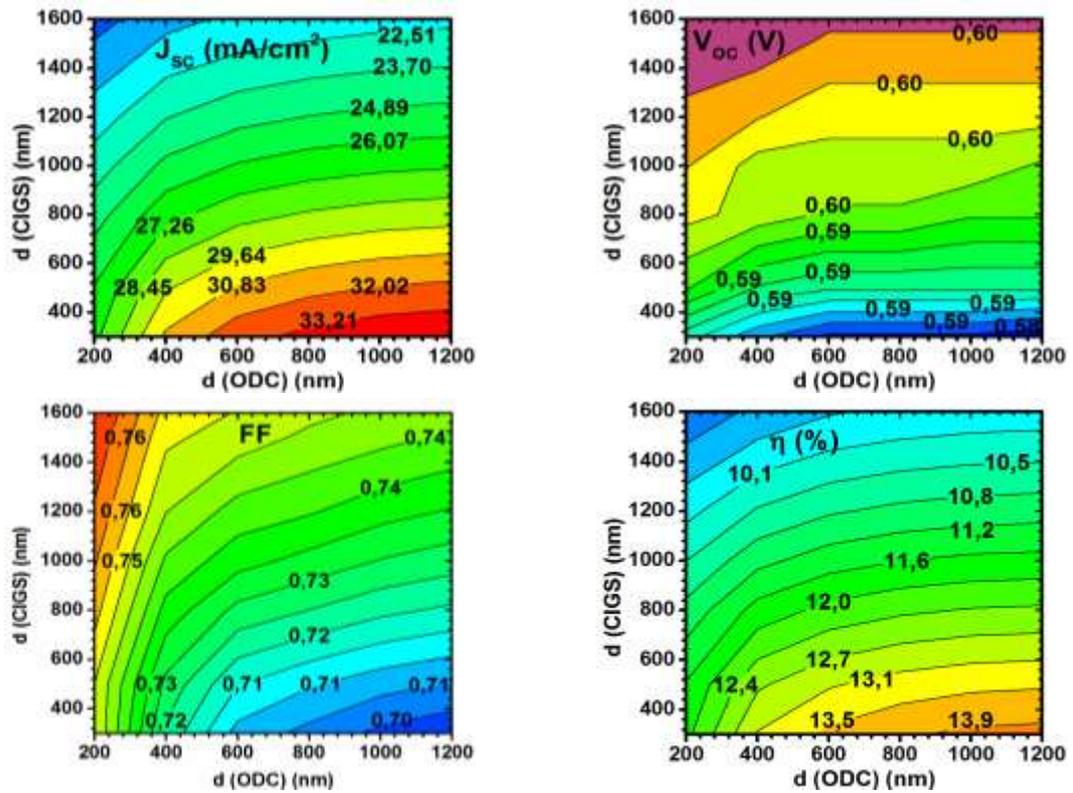


Figure (IV.14) : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de l'épaisseur de la couche n-ODC et de l'épaisseur p-CIGS.

IV.4.2.3 Influence de la concentration de défauts de l'ODC sur les paramètres photovoltaïques

La figure IV.15 représente l'effet de la concentration de la couche d'ODC sur les paramètres photovoltaïques. Les états de défauts sont de type accepteur et proviennent de lacunes de Cu (V_{Cu}), créées par la diffusion des atomes de Cu de la couche absorbante (CIGS) dans la couche tampon (In_2Se_3) pendant le processus de croissance [39-45]. Le Cu est l'atome le plus mobile dans le CIGS. Il diffuse et s'étale facilement de la couche intermédiaire aux deux côtés où sa concentration dépend de la profondeur.

Les résultats de la simulation ont montré qu'une très haute performance est obtenue lorsque la densité de défauts se situe dans la gamme de 10^{12} à 10^{15} cm^{-3} pour les deux contacts. La barrière provoquant la recombinaison entre les porteurs majoritaires n'est pas formée et J_{sc} , V_{oc} , FF et η sont presque constants. En revanche, lorsque la densité de défauts de la couche n -ODC est supérieure à 10^{15} cm^{-3} , la variation de V_{oc} , J_{sc} , FF est très significative, ce qui se répercute sur le rendement. Ces paramètres diminuent brusquement en raison de la formation d'une barrière contre les électrons photogénérés. La recombinaison augmente avec l'augmentation du décalage de la bande de conduction (CBO) et de la densité de défauts.

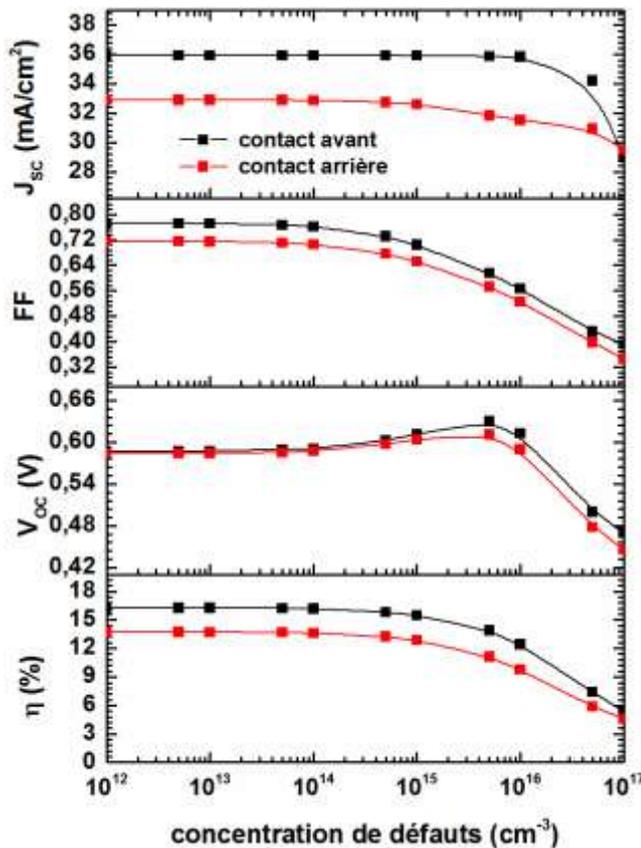


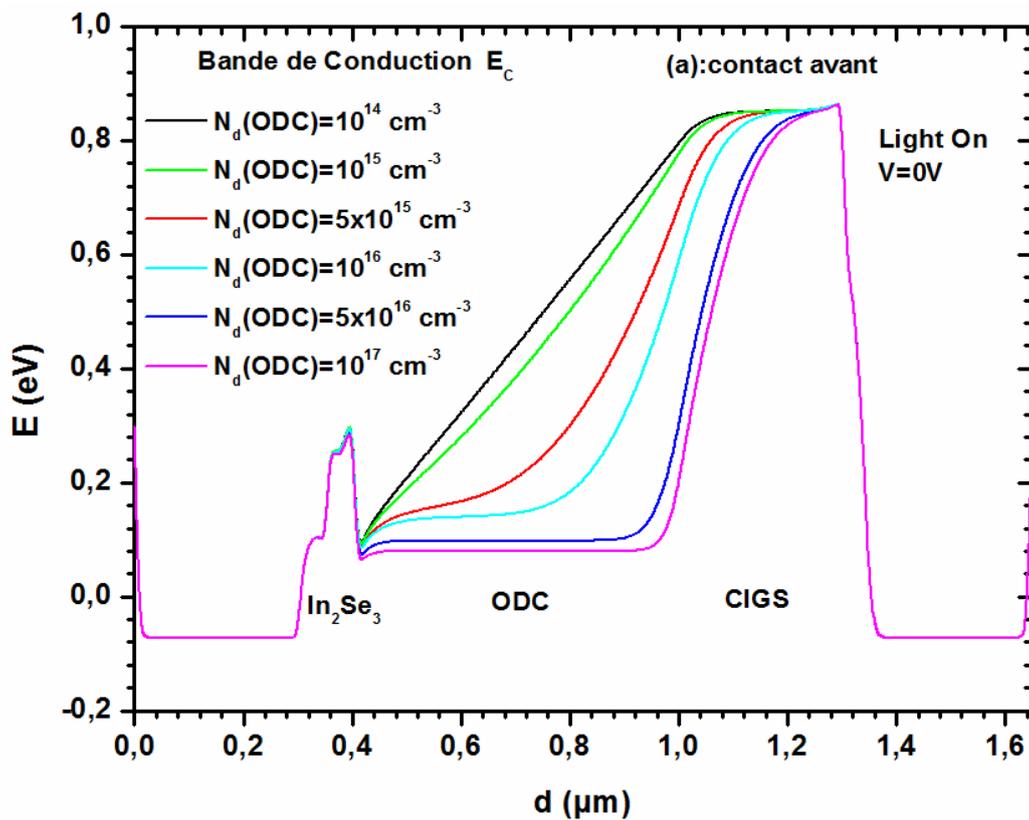
Figure (IV.15) : Evolution des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS en fonction de la concentration de défauts de la couche d'ODC.

IV.4.2.4 Diagramme de la bande de conduction

La figure (IV.16) représente le diagramme d'énergie de la bande de conduction simulé d'une cellule solaire CIGS typique sans polarisation, en fonction de la profondeur de l'hétérostructure ZnO:Al/i-ZnO /In₂Se₃/ODC/CIGS/p⁺⁺CIS/SnO₂:F.

Le minimum de la bande de conduction (*CBM*) dans l'ODC a une valeur *VBM* plus faible (*E_g* plus grand). Elle est supposée être négligeable devant la valeur de *CBM* dans le volume du CIGS. C'est pourquoi, dans les simulations, l'offset de la bande de conduction (*CBO*) est considéré nul.

Le CIGS consiste également en une phase pauvre en Cu, avec un *CBO* de 0,20 eV. Lorsque la densité de défauts en ODC se situe entre les valeurs 10¹⁴ et 10¹⁷ cm⁻³, le niveau *E_c - E_{Fn}* diminue.



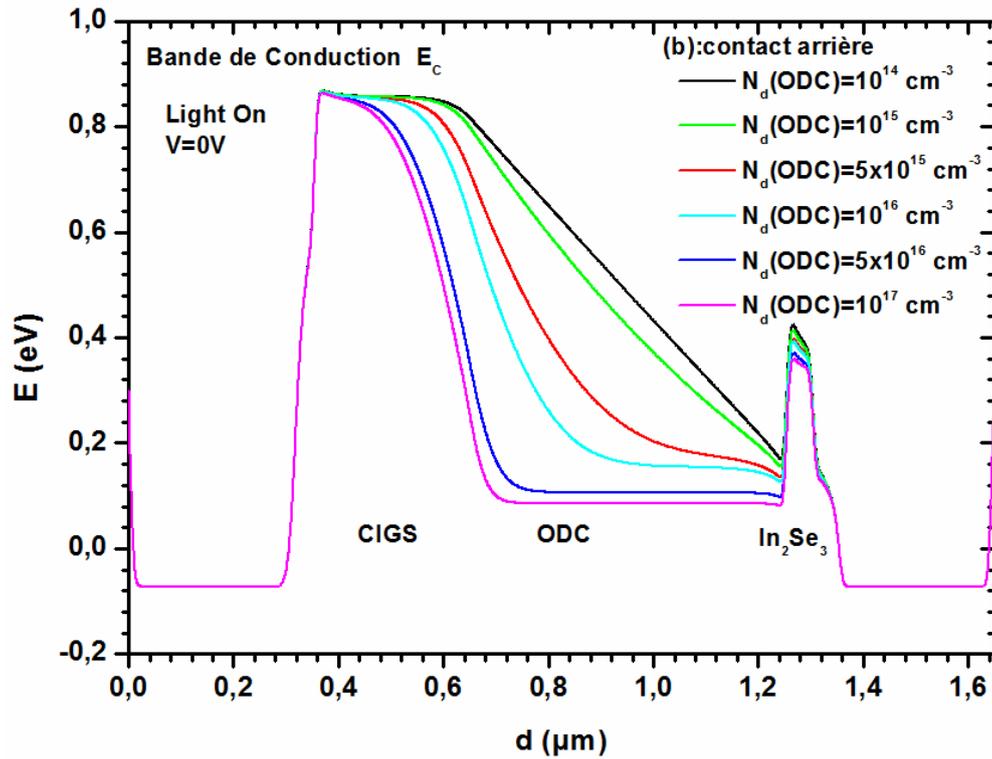


Figure (IV.16) : Diagramme d'énergie de la bande de conduction simulé, de la cellule solaire bifaciale étudiée à base de CIGS : (a) avec éclairage face avant, (b) avec éclairage face arrière.

On peut conclure que l'éclairage par le contact face arrière est légèrement bénéfique par rapport à l'éclairage par la face avant. Ainsi, quand la densité de défauts de l'ODC est supérieure à $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, les performances de la cellule sont réduites.

IV.4.2.5 Effet de la largeur de la bande interdite de l'ODC

Pour étudier l'influence de la largeur de la bande interdite de la couche d'ODC sur les performances de la cellule solaire bifaciale CIGS, on considérera la dépendance empirique de la bande interdite de l'ODC $\text{Cu}(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_3\text{Se}_5$ en fonction de la teneur en x [41,46] par la relation :

$$E_g(x) = 1.23 + 0.59x \quad (\text{IV.14})$$

De plus, nous avons également une discontinuité de la bande de conduction (ΔE_C) due à l'élargissement de la bande interdite ODC. Par ailleurs, on agit sur la variation ΔE_C qui est calculée à partir de l'équation:

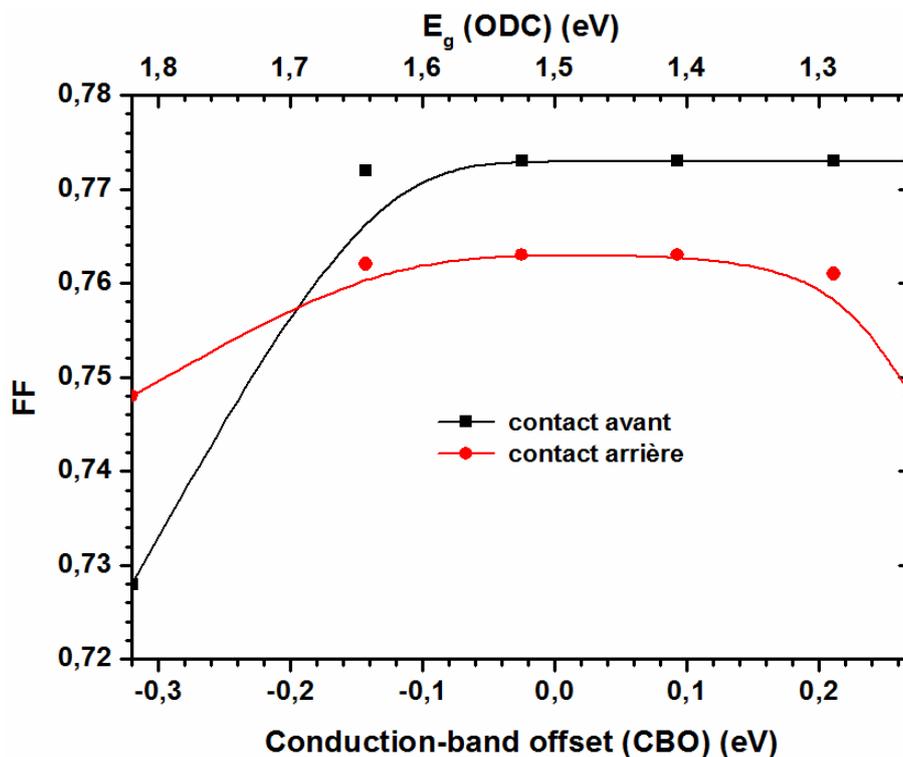
$$\Delta E_{C(\text{ODC}/\text{In}_2\text{Se}_3)} = E_{g(\text{ODC})} - E_{g(\text{In}_2\text{Se}_3)} - \Delta E_{V(\text{ODC}/\text{In}_2\text{Se}_3)} \quad (\text{IV.15})$$

Où $\Delta E_{V(ODC/In_2Se_3)}$ représente la discontinuité de la bande de valence pour laquelle une valeur de 0,9 a été rapportée dans la littérature [9-16]. Un signe positif pour ΔE_C indique que la bande de conduction de la couche tampon (In_2Se_3) est supérieure à celle de l'ODC. À l'inverse, un signe négatif signifie que la bande de conduction de la couche d' In_2Se_3 est inférieure à celle de l'ODC.

Les résultats de la simulation sont représentés sur la figure (IV.17). Il résulte que l'augmentation de la largeur de la bande interdite de l'ODC réduit ΔE_C , ce qui conduit à une amélioration de V_{oc} , FF et η . Pour de grandes valeurs de ΔE_C , ces paramètres photovoltaïques commencent à chuter. Cela est probablement dû à l'augmentation du processus de recombinaison à l'interface ODC/ In_2Se_3 causé par une importante valeur ΔE_C , qui agit comme une barrière contre les porteurs photogénérés.

Le modèle prédit que même pour de très petites vitesses de recombinaison d'interface l'efficacité est limitée lorsque le décalage de la bande de conduction (CBO) entre la couche In_2Se_3 et la couche ODC est proche de zéro ou négatif (Figure IV.17).

Le rendement le plus élevé est de 16,3% et de 13,70%. Il est obtenu respectivement à partir du contact avant et arrière avec une bande interdite de 1,3 eV qui correspond à une discontinuité de la bande de conduction (ΔE_C) de 0,2 eV.



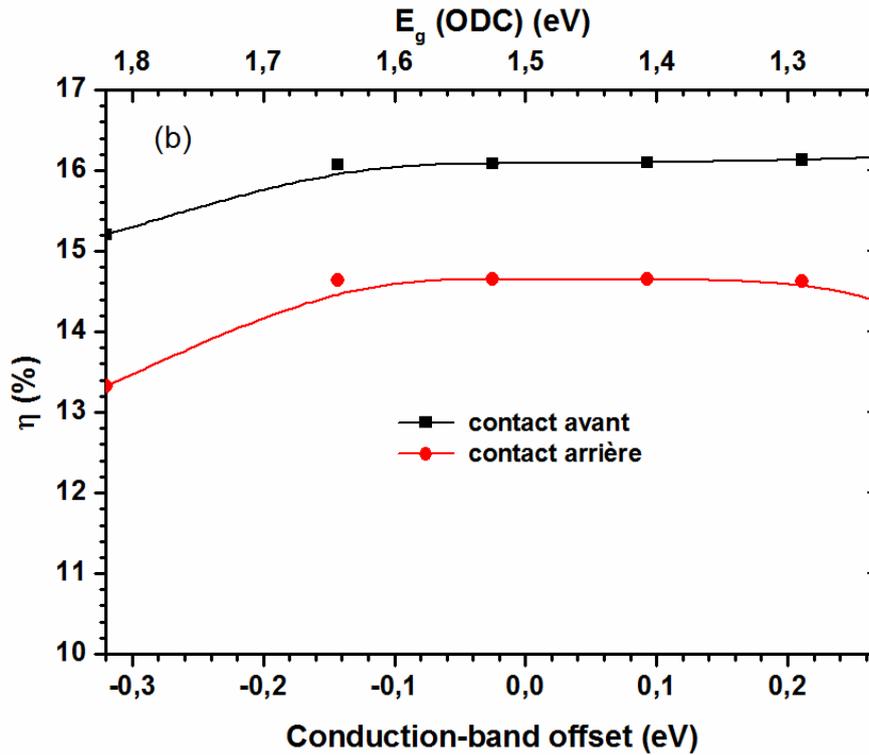


Figure (IV.17): Evolution du facteur de forme (a) et du rendement de la cellule bifaciale (b), en fonction de E_g (ODC) et $\Delta E_{C(ODC/In_2Se_3)}$.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre des simulations numériques ont été réalisées par le logiciel AMPS-1D pour modéliser le comportement de la cellule solaire bifaciale proposée à base CIGS.

Nous avons étudié l'effet de la concentration des défauts, l'épaisseur et la largeur de la bande interdite de la couche absorbante ainsi que le rôle du BSF et l'effet du travail de sortie du métal du contact arrière sur les paramètres photovoltaïques de la cellule proposée de type : ZnO:Al/i-ZnO /In₂Se₃/ODC/CIGS/p⁺⁺CIS/SnO₂:F. Les résultats obtenus montrent que l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement conduit à son optimisation.

Nous pouvons conclure que les paramètres de la couche absorbante jouent un rôle crucial sur les performances de l'hétérostructure étudiée, et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion de ce type de photopile.

- [1] S. Fonash, A One-Dimensionnal Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures (2006).
- [2] M. Burgelman, A. De Vos and A. Niemegeers, Device simulation of polycrystalline heterojunction solar cells, In Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam (1994) 1557–1560.
- [3] AMPS -1D Manual for Windows '95/NT, The Electronic Materials and Processing Research Laboratory at the Pennsylvania State University, University Park, PA 16802.
- [4] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5^{ème} édition, Dunod, Paris (2001).
- [5] S. M. Sze, Physics of semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons Ltd (1981).
- [6] A. Ricaud, Photopiles solaires : De la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés, 1^{ère} édition, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [7] J. P. Collinge and V. D. Wiele, Physique des dispositifs semiconducteurs ; De Boeck-Wesmael s.a, Paris, Bruxelles (1996).
- [8] A. Vapaille, R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteur : physique et technologie, Bordas, paris (1990).
- [9] M. Gloeckler, Device Physics of Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells, PhD Thesis, Colorado State University (2005).
- [10] T. Nakada, Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts, Thin Solid Films 480–481 (2005) 419–425.
- [11] N. Amin, P. Chelvanathan, M. I. Hossain and K. Sopian, Numerical modelling of ultra thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Energy Procedia 15 (2012) 291–298.
- [12] M. Gloeckler, J. R. Sites, Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells, Thin Solid Films 480–481 (2005) 241–245.
- [13] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori and T. Mise, Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts, Sol. Energy 77 (2004) 739–747.
- [14] A. Hübner, A. G. Aberle, R. Hezel, Novel cost-effective bifacial silicon solar cells with 19.4% front and 18.1% rear efficiency, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1008–1010.
- [15] S. Sepeai, M. Y. Sulaiman, K. Sopian and S. H. Zaidi, Investigation of back surface fields effect on bifacial solar cells, AIP Conf. Proc. 1502 (2012) 322–335.

- [16] J. B. Pang, Y. A. Cai, Q. He, H. Wang, W. L. Jiang, J. J. He, T. Yu, W. Liu, Y. Zhang and Y. Sun, Preparation and characteristics of MoSe₂ interlayer in bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Phys. Procedia* 32 (2012) 372–378.
- [17] M. D. S. Hossain, N. Amin, T. Razykov, Prospects of back contacts with back surface fields in high efficiency Zn_xCd_{1-x}S/CdTe solar cells from numerical modeling, *Chalcogenide Lett.* 8 (2011) 187–198.
- [18] I. Bouchama, K. Djessas, F. Djahli and A. Bouloufa, Simulation approach for studying the performances of original superstrate CIGS thin films solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7280–7283.
- [19] J. Kessler, O. Lundberg, J. Wennerberg and L. Stolt. Optimization of rf-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In,Ga)Se₂ based devices. Dans proceeding of 16th EPVSEC. Glasgow (2000).
- [20] L. Edouard, Cellules solaires à base de couche mince de Cu(In,Ga)Se₂ submicrométrique: optimisation des performances par ingénierie optique et électronique, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2013).
- [21] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, and D. Lincot, High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), *Prog. Photovolt.* 11(7) (2003) 437–443.
- [22] J. Jaffe, A. Zunger, Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of chalcopyrite semiconductors, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 241304 (1–4).
- [23] S. Levchenko, L. Durán, G. Gurieva, M. I. Alonso and E. Arushanov, Optical constants of Cu(In_{1-x}Ga_x)₅Se₈ crystals, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033502 (1–6).
- [24] G. Massé, K. Djessas, p-n junctions in (In,Se)/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ photovoltaic systems, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6985–6987.
- [25] K. Djessas, A. Abatchou, G. Massé, Diffusions in (In,Se)–Cu(In,Ga)Se₂/SnO₂ thin film structures, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5710–5715.
- [26] K. Djessas, S. Yapi, G. Massé, M. Ibannain and J. L. Gauffier, Diffusion of Cu, In, and Ga in In₂Se₃/CuGaSe₂/SnO₂ thin film photovoltaic structures, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4111–4116.
- [27] A. Bouloufa, K. Djessas, A. Zegadi, Numerical simulation of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells by AMPS-1D, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6285–6287.

- [28] A. Bouloufa, K. Djessas, D. Todorovic, Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 82–87.
- [29] C. Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats Métalliques, Thèse de doctorat, université de Grenoble (2013).
- [30] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi and A. Abass, Advanced electrical simulation of thin film solar cells, *Thin Solid Films* 535 (2013) 296–301.
- [31] A. M. Acevedo, N. H. Como, G. C. Cruz, Modeling solar cells: a method for improving their efficiency, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 1430–1435.
- [32] C. H. Huang, Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 330–334.
- [33] M. Nerat, F. Smole, M. Topič, A simulation study of the effect of the diverse valence band offset and the electronic activity at the grain boundaries on the performance of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7497–7502.
- [34] U. Malm, M. Edoff, 2D device modeling and finite element simulations for thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1066–1069.
- [35] P. Chelvanathan, M. I. Hossain, N. Amin, Performance analysis of copper-indium-gallium-diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) S387–S391.
- [36] A. O. Pudov, A. Kanevce, H. A. Thani, J. R. Sites and F. S. Hasoon, Secondary barriers in CdS–CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 064901 (1–6).
- [37] T. Nakada, Y. Kanda, S. Kijima, Y. Komiya, D. Ohmori, H. Ishizaki, and N. Yamada, Bifacial CIGS thin film solar cells, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (2005) 1736–1739.
- [38] H. Simchi, Back surface studies of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells, These de doctorat, University of Delaware (2014).
- [39] Y. Yan, K. M. Jones, J. Abushama, M. Young, S. Asher, M. M. Al-Jassim and R. Noufi, Microstructure of surface layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 81, (2002) 1008–1010.
- [40] S. M. Lee, S. Ikeda, Y. Otsuka, W. Septina, T. Harada and M. Matsumura, Homogeneous Electrochemical deposition of In on a Cu-covered Mo Substrate for fabrication of efficient solar cells with a CuInS₂ photo absorber, *Electrochimica Acta* 79 (2012) 189–196.

- [41] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald and H. W. Schock, Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 , *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2902–2909.
- [42] M. Gloeckler, J. R. Sites, W. K. Metzger, Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 113704 (1–10).
- [43] T. Nakada, T. Kume, A. Kunioka, Superstrate-type CuInSe_2 -based thin film solar cells by a low-temperature process using sodium compounds, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 97–103.
- [44] D. Y. Lee, J. H. Yun, K. H. Yoon, and B. T. Ahn, Characterization of Cu-poor surface on Cu-rich CuInSe_2 film prepared by evaporating binary selenide compounds and its effect on solar efficiency, *Thin Solid Films* 410 (2002) 171–176.
- [45] S. H. Kwon, S. C. Park, B. T. Ahn, K.H. Yoon, and J. Song, Effect of CuIn_3Se_5 layer thickness on CuInSe_2 thin films and devices, *Sol. Energy* 64 (1998) 55–60.
- [46] M. M. Islam, T. Sakurai, A. Yamada, S. Otagiri, S. Ishizuka, K. Matsubara, Determination of $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ defect phase in MBE grown $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin film by Rietveld analysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 231–234.
- [47] H. Xiao, W. A. Goddard III, Predicted roles of defects on band offsets and energetics at CIGS(Cu(In,Ga)Se_2 /CdS) solar cell interfaces and implications for improving performance, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 094701–094707.
- [48] S. Lany, A. Zunger, Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se_2 based solar cells caused by the (VSe-VCu) vacancy complex, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113725(1–15).
- [49] S. M. Wasim, C. Rincón, G. Marín, R. Márquez, Electrical conduction in ordered defect compounds, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1627–1632.
- [50] B. Canava, J. Vigneron, A. Etcheberry, D. Guimard, P. P. Grand, J. F. Guillemoles, D. Lincot, S. Ould Saad Hamatly, Z. Djebbour, D. Mencaraglia, Studies of buried interfaces Cu(In,Ga)Se_2 /CdS XPS and electrical investigations, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 289–295.
- [51] S. C. Park, D. Y. Lee, B. T. Ahn, K. H. Yoon, and J. Song, Fabrication of CuInSe_2 Films and solar cells by the sequential evaporation of In Se and Cu_2Se binary compounds, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 69 (2001) 99–105.
- [52] S. Ouédraogo, F. Zougmore, J. M. B. Ndjaka, Computational analysis of the effect of the surface defect layer (SDL) properties on Cu(In,Ga)Se_2 -based solar cell performances, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 688–695.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse consistait à optimiser les performances des cellules solaires bifaciales originales à base de films minces d'absorbeurs CIGS et des couches tampons In_2Se_3 . Ces travaux avaient également pour but d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes responsables de la chute significative des performances qui surgissent en pratique et donner des interprétations valables à ces derniers. De plus, nous avons essayé d'apporter une meilleure compréhension du fonctionnement des cellules solaires étudiées, et ce afin de pouvoir proposer des solutions pour conserver de hauts rendements.

Pour répondre à ces objectifs, une approche complète a été utilisée en travaillant à la fois sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux en couches minces ainsi que sur l'impact de celles-ci sur les caractéristiques électriques des dispositifs étudiés.

Un premier travail a été réalisé sur la synthèse et l'étude des propriétés des couches minces CIGS déposées sur deux types de substrat : le verre et le SnO_2 dopé fluor sur verre (oxyde transparent conducteur: OTC). La technique CSVT utilisée pour le dépôt est originale et à faible coût. Il s'agit d'un réacteur horizontal conçu au laboratoire PROMES-CNRS (Université de Perpignan). Pour obtenir des épaisseurs de films de l'ordre de 1 à 3 μm (épaisseur optimale pour un absorbeur), les températures de substrat varient entre 400 °C et 480 °C avec un temps de dépôt de 30 mn. Des caractérisations structurales, morphologiques, compositionnelles, électriques et optiques ont été menées sur les films obtenues. Les couches tampons d' In_2Se_3 ont été élaborées par PVD (Physical Vapor Deposition): évaporation thermique sous vide à différentes températures de substrat : à l'ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C, afin d'assurer le contrôle des différents paramètres de dépôt, dont tous les paramètres structuraux, électriques et optiques ont été extraits par différentes techniques d'analyses.

La deuxième partie du travail est focalisée sur la modélisation de la cellule solaire bifaciale à base de CIGS. Pour ce faire, nous avons procédé à la simulation de cette dernière à l'aide d'un logiciel très puissant AMPS-1D afin d'étudier les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires bifaciales. Ce travail a été réalisé afin de diminuer les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum. L'étude faite consiste à simuler les caractéristiques $J-V$ sous illumination d'une hétérostructure originale de type : $n\text{-ZnO:AL}/i\text{-ZnO}/n\text{-In}_2\text{Se}_3/n\text{-ODC}/p\text{-CIGS}/p^{++}\text{-CIS}/\text{SnO}_2\text{:F}/\text{SLG}$ afin de déterminer les performances de celle-ci.

✚ Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le dépôt de couches minces de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ par une technique faible coût (CSVT) a permis d'obtenir des films très homogènes et bien cristallisés avec une orientation préférentielle suivant la direction (112). Les compositions obtenues sont très proches de la stœchiométrie et s'en éloignent sérieusement

pour une température de substrat de 400 °C. De plus, les valeurs du gap optique et des paramètres électriques ont été déterminées. Ainsi les meilleures conditions de dépôt ont été réunies dans le cas d'un absorbeur CIGS élaboré à une température de substrat de 480 °C.

Concernant les couches tampons d' In_2Se_3 , les compositions proches de la stœchiométrie ont été obtenues à une température de substrat de 300 °C pour laquelle les raies de diffraction observée sont typiques de la phase $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ avec une orientation préférentielle suivant la direction (110). Les mesures électriques ont révélées que ces dernières sont pratiquement isolantes et les mesures optiques montrent que la transmission aux faibles longueurs d'onde est inférieure à 60 %, ce qui limiterait la collecte du courant fournie par la cellule.

Ce travail nous a permis d'optimiser les conditions d'élaboration de couches minces de CIGS et celle de l' In_2Se_3 pour des applications photovoltaïques.

✚ Les résultats de la simulation obtenus ont montré que :

- Les performances sous éclairement de la face arrière sont moins bonnes que celles obtenues en éclairant à travers la face avant. Ceci trouve son explication par le fait que les porteurs photogénérés par l'éclairement de la face arrière ont des difficultés à atteindre le niveau de la jonction.
- L'épaisseur de l'absorbeur influe de manière significative sur les performances photovoltaïques de la cellule éclairée à travers le contact arrière. L'épaisseur optimale de l'absorbeur CIGS, qui assure les meilleures performances photovoltaïques de la cellule est de l'ordre de 300 à 500 nm. La meilleure cellule bifaciale présente des rendements de 16,3% et 14% sur la face avant et arrière respectivement.
- Pour des valeurs importantes de la concentration, les performances des cellules solaires se détériorent.
- l'insertion de la couche (p^{++}CIS) d'une épaisseur de 50 nm permet d'établir des réflecteurs de charges au niveau de la bande de conduction qui joue un rôle très important, comme une barrière, pour repousser les électrons photogénérés vers le volume de l'absorbeur. Ces réflecteurs génèrent la formation d'un champ électrique à l'interface $\text{p-CIGS}/\text{p}^{++}\text{CIS}$. Il y a une densité de porteurs optimale pour la couche p^{++}CIS qui conduit au meilleur rendement des cellules solaires. Il est de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.
- Afin d'améliorer la collecte des porteurs, et pour que les porteurs photogénérés puissent être acheminés vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un OTC qui présente un travail de sortie (W_{OTC}) élevé pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface CIGS/OTC.

- l'effet positif introduit par la présence de la couche ODC avec une épaisseur de 600 nm dans le dispositif, se traduit par l'amélioration du rendement quantique (QE). Il se traduit par la réduction de la recombinaison à l'interface CIGS/ In_2Se_3 , et par conséquent l'augmentation de la probabilité de collecte des porteurs. Cette amélioration est très significative dans le cas de l'illumination de la cellule par le contact arrière.
- une très haute performance est obtenue lorsque la densité de défauts se situe dans la gamme de 10^{13} à 10^{15} cm^{-3} pour les deux contacts. En revanche, celles-ci sont dégradées pour une densité plus élevée en raison de la faible valeur du FF résultant de la plus grande résistance de la couche ODC.
- l'augmentation de la largeur de la bande interdite de l'ODC réduit ΔE_c , ce qui conduit à une amélioration de V_{oc} , FF et l'efficacité de conversion. Pour de grandes valeurs de ΔE_c , ces paramètres électriques commencent à chuter. Cela est probablement dû à l'augmentation du processus de recombinaison à l'interface ODC/ In_2Se_3 , causé par une importante valeur de ΔE_c , agissant comme une barrière contre les porteurs photogénérés. Le rendement le plus élevé obtenu est de 16% et de 14 % respectivement par l'éclairement du contact avant et arrière, avec une bande interdite $E_g(ODC)$ de 1,3 eV qui correspond à une discontinuité de bande de conduction (ΔE_c) de 0,2 eV.

En perspective, on suggère de développer un contact arrière transparent par modification de surface, ou d'introduire d'autres couches tampons (par exemple $MoSe_2$) afin d'avoir un contact ohmique à la surface arrière, où la résistance de contact peut être fortement affectée par un certain nombre de facteurs influençant la conduction.



Analytical modeling and optimization of original bifacial solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ thin films absorbers



A. Mouhoub^{a,b,d,*}, A. Bouloufa^{b,d}, K. Djessas^c, A. Messous^{b,d}

^a Electronics Department, Amar Teliji University, Laghouat, 30000, Algeria

^b Laboratory of Electrochemical and Materials, Ferhat Abbas Sétif-1 University, Sétif, 19000, Algeria

^c PROMES-CNRS Laboratory, Perpignan University, Perpignan, 66100, France

^d Electronics Department, Ferhat Abbas Sétif-1 University, Sétif, 19000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Cu(In,Ga)Se₂

Thin films

Bifacial solar cells

Back surface filed

AMPS-1D

ABSTRACT

In this article, thin films CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ (CIGS) layers were grown onto soda lime glass (SLG) substrates and transparent conducting oxide (SnO₂:F) using close-spaced vapor transport technique (CSVT). The details of the experimental results of the fabrication and characterization of the samples were presented. Then, these obtained results have been exploited to simulate the performances of ZnO:Al/iZnO/In₂Se₃/ODC/CIGS/SnO₂:F/SLG bifacial solar cells structure using Analysis for Microelectronic and Photonic Structures (AMPS-1D). We show how the device performance is affected by the CIGS absorber parameters, especially thickness for the front and the back contact. The obtained results indicate that, at the back side illumination, the efficiency of the cell increased as the thickness of the CIGS absorber layer decreased. This was because the photo-generated carriers by the illumination of the rear face have difficulties to reach the junction, and the light is absorbed away from the junction and close to the back contact region. It is suggested that the p⁺ CuInSe₂(CIS) thin layer was found to be a key factor to affect the solar cell performances. Combining two transparent contacts, achieved efficiencies of 16.3% and 14% were obtained with illumination from the front and the back contact, respectively.

1. Introduction

A CIGS-based bifacial solar cell is generally considered to be one of the candidates for the next generation high-performance CIGS thin-film solar cell [1]. Currently, CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with x = 0.3 corresponding to the bandgap energy of around 1.15 eV yields the excellent device performance both in laboratory and commercial modules [2,3]. We therefore have proposed a bifacial CIGS thin film solar cell with a single junction as a candidate for a low-cost high efficiency CIGS device [4]. The advantage of a bifacial CIGS thin film solar cell is the use of both front and rear side illuminations, resulting in an increased total output power. In addition, the manufacturing cost is almost the same as conventional CIGS devices fabricated using metallic Mo back contacts [5,6]. We have previously reported on the improvement of the quantum efficiency at short wavelength regions for the rear side illumination by optimizing the thickness and the carrier density of CIGS absorber layers for bifacial CIGS thin film solar cells using TCO back contact [4,7]. However, the bifacial solar cell has still shown a fairly low short-circuit current density for rear-side illumination, resulting in the low cell performance [2,7].

* Corresponding author. Electronics Department, Amar Teliji University, Laghouat, 30000, Algeria. Tel./Fax : +213 36 61 11 64/ +213.36.62.02.21.

E-mail address: a.mouhoub@lagh-univ.dz (A. Mouhoub).

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.06.068>

Received 12 April 2018; Accepted 29 June 2018

Available online 30 June 2018

0749-6036/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

In this paper, we have been studying CIGS thin film layer for bifacial solar cell applications, the CIGS layer being grown from a simple technique and play an immense role in the development of low cost solar cells [8], is based on close-spaced vapor transport technique (CSV T), and their surface, optical, and electrical properties are illustrated. These qualities were employed to produce high performance thin film solar cell. In addition, the numerical modeling techniques of bifacial CIGS thin film solar are conducted to analyze the effect of various parameters in conversion efficiency. The computer simulation tool AMPS-1D [8,9], was employed the following typical values parameters in each semiconductor layers of the ZnO:Al/i-ZnO/In₂Se₃/ODC/CIGS/SnO₂:F/SLG thin film solar cells structure. We show the influence of the CIGS absorber parameters. The comprehensive device modeling demonstrated the optimized CIGS layer thickness and the impacts of the p⁺ CuInSe₂ (CIS) layer in the CIGS absorber part on the performances of the bifacial solar cells was investigated.

2. Experimental

The CIGS thin films are deposited onto glass substrates and SnO₂ at substrate temperature of 450 °C by CSV T method is based on chemical vapor transport in a tubular reactor using iodine as a transport agent. The deposition time was 15 min for all the samples deposited. In order to determine the most favorable conditions to achieve quasi-stoichiometric layer and in order to be able to use glass substrates, the substrate temperatures were chosen between 450 °C and 480 °C, which are controlled by thermocouples. During the growth processes the atmosphere used was Ar-gas with few mTorr pressures.

The structural properties of CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ thin films were examined by X-ray diffraction (XRD) using an X-ray diffractometer (Philips PW1729). The surface morphology and the composition of the layers were characterized by scanning electronic microscope (SEM, JEOL JSM-6400). The electrical parameters were carried out using Hall Effect measurements HMS 5300 system and the optical properties were investigated with UV-Vis-NIR transmission spectroscopy using a Shimadzu-UV3101PC spectrophotometer.

3. Experimental results and discussion

3.1. Structural properties

The structural properties of the film were examined using X-ray diffraction. Fig. 1(a) and (b) shows the XRD spectra of CIGS thin films at substrate temperature of 450 °C and 480 °C. The phases obtained showed the chalcopyrite structure with characteristic peaks of (103), (211) and (213)/(105), the compound was strongly oriented in the (112) plane.

When the substrate temperature and the experimental conditions are varied, there is no characteristic variation of the spectrum. However, as temperature is increased, the relative intensities become stronger. It could be due to variation of composition flux. The high Se content inhibits the development of chalcopyrite structure.

The surface morphology of the films CIGS show (112) orientation at substrate temperature of 480 °C, were presented in Fig. 2. The size of grains was about 0.5–2 μm, is the desirable plane for CIGS thin film solar cell applications [10,11].

The compositional properties were determined using energy dispersive spectroscopy (EDS). The measurements of the average compositions of the layers at substrate temperature of 450 and 480 °C were carried out and are summarized in Table 1. Indicate that all layers are quasi-stoichiometric, and show a variety of compositions due to effect of substrate temperature.

3.2. Optical and electrical properties

The variation of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy for the stoichiometric CIGS thin films grown onto soda-lime glass substrates and SnO₂ substrates using CSV T technique are shown in Fig. 3. The linear fit of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ allows us to obtain the band gap value of the

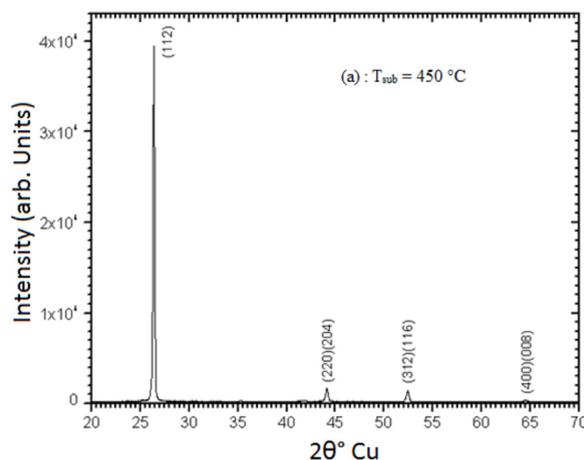


Fig. 1. XRD patterns of CIGS layers grown at substrate temperatures of (a) 450 and (b) 480 °C.

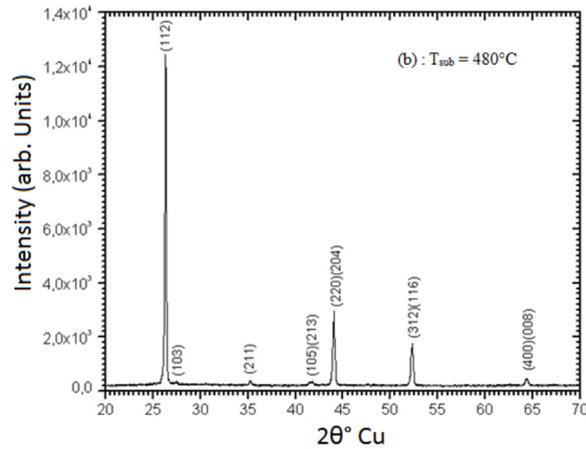


Fig. 1. (continued)

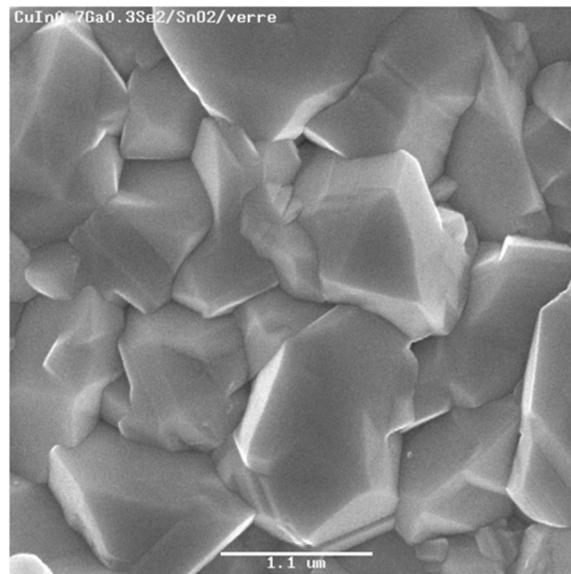


Fig. 2. SEM of CIGS thin films grown at substrate temperatures of 480 °C.

Table 1

Compositions of CIGS thin layers grown by CSCVT.

Material	Substrate temperature T_{sub} (°C)	Atomic compositions (%)			
		Cu	In	Ga	Se
$\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$	450	26.52	21.95	5.51	46.03
$\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$	480	26.29	20.18	7.06	46.47

material (E_g), the band gap increases from 1.06 to 1.15 eV with increasing deposition substrate temperature from 450 to 480 °C respectively. As the deposition temperature is increased, the Ga content increases and In and Cu contents decrease in the films as shown in Table 1.

The electrical parameters of the films at substrate temperature of 450 and 480 °C were studied. All the samples show p-type conductivity. The resistivity of CIGS layers on SLG increases from 65 to 90 $\Omega\text{-cm}$ with decreasing deposition substrate temperature in the range 450–480 °C, The Hall mobility of p- CIGS thin films creases from 3.92 to 2.98 cm^2/Vs and carrier concentration slightly decreases from $3.9 \cdot 10^{16}$ to $1.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ with increasing substrate temperature from 450 to 480 °C respectively. This is due to an increase of defect concentration in the films caused by decreasing Cu/Ga ratio in the samples.

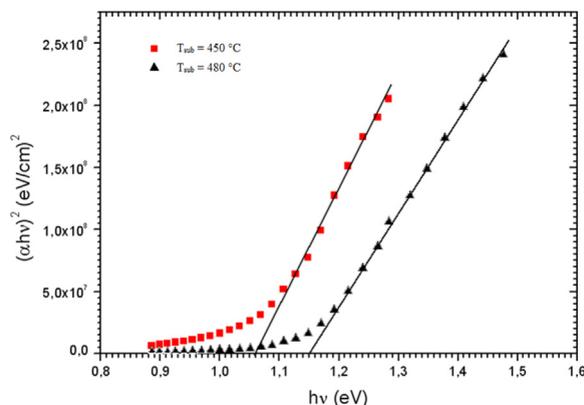


Fig. 3. Plot of $(\alpha hv)^2$ versus photon energy of CIGS thin film at substrate temperatures of 450 °C and 480 °C.

4. Bifacial CIGS solar cell applications

4.1. Device modeling and simulation

The AMPS-1D simulation software is applied to calculate the performance of thin film photovoltaic devices as the absorber design was changed. The numerical modeling are based on the solving the coupled continuity equation and the Poisson's equation for free charge carriers [12]. Thus, AMPS-1D solves the three governing semiconductor device equations, in order to calculate the electrostatic potential and the quasi-Fermi level for holes and electrons at all point in the device [13]. Once these parameters are known as a function of position, it is easily to calculate the quantum efficiency (QE) curves, the current density-voltage characteristics ($J-V$) and device parameters like the short-circuit current density (J_{sc}), open-circuit voltage (V_{oc}), fill-factor (FF) and the efficiency (η). These parameters describe the performance of the photovoltaic devices [14].

The optical constants for the absorber layers with a band gap of 1.15 eV were measured from the experimental data, and the absorption spectrum of CIS and CIGS layer prepared by using the CSVT technique have been extracted [15,16]. The structure of CIGS based solar cell is shown in Fig. 4. The first step required to use a standard device as a bifacial solar cell, the opaque back contact is substituted by a transparent conductive oxide (TCO) material. Some of the replacements for Molybdenum that have been suggested include $SnO_2:F$ is used as a TCO, in order to create an Ohmic contact with the absorber layer [13]. In order to study numerically the cell performance of bifacial $ZnO:Al/i-ZnO/In_2Se_3/ODC/CIGS/SnO_2:F/SLG$ structure, we need to include in the model thin layer of

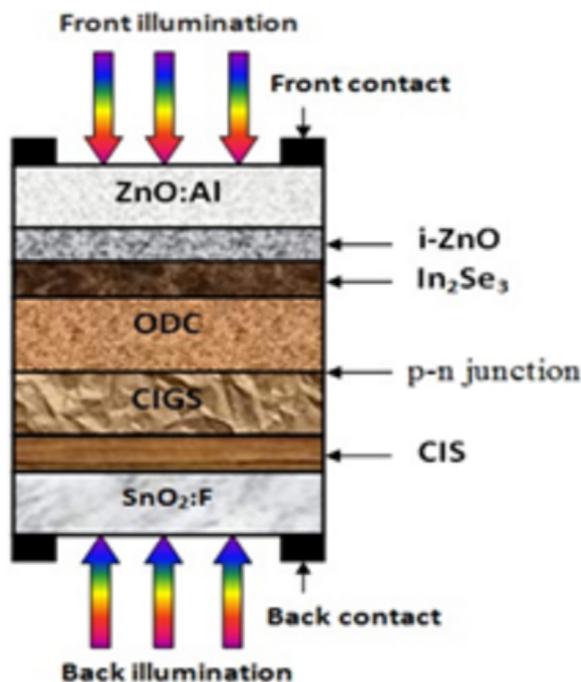


Fig. 4. Device structures of a bifacial CIGS solar cell.

Table 2
Material parameters used in simulation.

Parameters	ZnO:Al	i-ZnO	In ₂ Se ₃	ODC	CIGS	CIS	SnO ₂ :F
Layer thickness: d (nm)	300	50	50	500	variable	50	300
Dielectric constant: ϵ_r	9	9	10	13.6	13.6	13.6	9
Effective conduction band density: N_C (cm ⁻³)	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
Effective valence band density: N_V (cm ⁻³)	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Doping concentration: (N_A) (cm ⁻³)	/	/	/	/	2×10^{16}	Variable	/
Doping concentration: (N_D) (cm ⁻³)	1×10^{18}	1×10^{14}	1×10^{16}	5×10^{15}	/	/	1×10^{19}
Band gap: E_g (eV)	3.30	3.30	2.40	1.30	1.15	1	3.6
Electron affinity: χ (eV)	4.00	4.00	3.80	4.10	4.10	4.30	4.00
Electron mobility: μ_e (cm ² /V.s)	100	100	50	10	50	50	100
Hole mobility: μ_h (cm ² /V.s)	25	25	12	5	12	12	25
Defect density: N_{DG}/N_{AG} (cm ⁻³)	1.5×10^{14}	1.5×10^{14}	1.5×10^{17}	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^{17}	1.5×10^{14}
Capture cross-section electrons: σ_e (cm ²)	1×10^{-13}	1×10^{-13}	1×10^{-17}	1×10^{-13}	1×10^{-13}	1×10^{-13}	1×10^{-13}
Capture cross-section holes: σ_h (cm ²)	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-12}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}

(p⁺ CIS) serve as back surface field (BSF) between the absorber and the TCO back contact. We also need to insert a significant ordered defect compound (n-ODC) layer between the In₂Se₃ and CIGS layers [17]. This layer is created on the surface of p-CIGS absorber part during the deposition process [13,18], produce the formation of a p-CIGS/n-ODC junction, this additional defects have more impact on the device performance of the SLG/SnO₂:F/CIGS/In₂Se₃ structure [19,20]. The ODC is present between the In₂Se₃ and CIGS layers such as CuIn₃Se₅ or CuIn₅Se₈ [21,22]. It is considered as beneficial for the performance of CIGS cells.

In the simulation an n-ODC layer with a thickness of 500 nm, an electron mobility $\mu_n = 10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, a carrier density $n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, and a band-gap $E_g = 1.30 \text{ eV}$ have been used. For the absorber CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, we choose $x = 0.3$ giving $E_g = 1.15 \text{ eV}$. Since the calculations require the input of device parameters, the surface recombination velocities of both electrons and holes value used here is 10^7 cm/s . The illumination spectrum is set to AM1.5G standard. The optical reflection of the both contacts is taken to be 0,1.

Some of the parameters choices of each layer of the cell structure used in this simulation are given in Table 2 [23–25].

4.2. Simulation results and discussion

The results of our simulations for single junction CIGS cells were found to be in good agreement with the values reported by Nakada et al [4,5]. This allowed a check for the AMPS parameters selected in this study. However, as previously mentioned the motivation of this work is to study the trends of device performance rather than predicting absolute values.

4.2.1. Effect of CIGS absorber thickness

The CIGS absorber thickness was varied between 0.1 μm and 2.5 μm in order to find the optimum results for the bifacial cells.

The performances of the device model are shown in terms of V_{oc} , J_{sc} , FF and $\eta(\%)$. The standard bifacial CIGS thin film solar cell structure shows the (J - V) characteristics of the device with deferent thicknesses of CIGS layer under AM1.5G illumination from the front and rear sides of the solar cell (Fig. 5(a) and (b)). We note that the J_{sc} and η increase with decreasing of CIGS thickness absorber layer at illumination through the back contact, as expected and also as demonstrated by the results in Fig. 6, it is due to lower shunt resistance (R_{sh}) and the saturation current (J_0) as well as lower. For thicknesses less than 0.5 μm , it follows that the front illumination

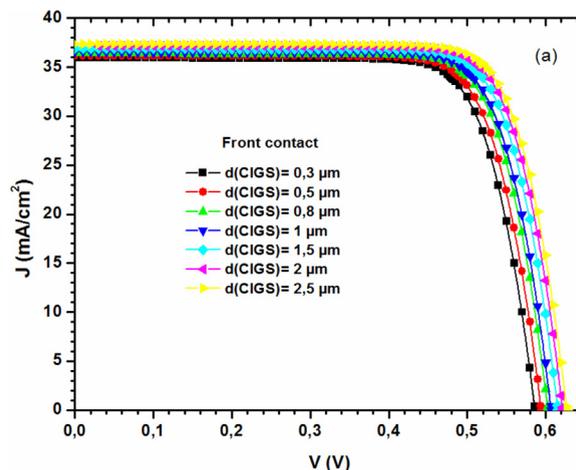


Fig. 5. J–V characteristics of solar cell with variable thickness of CIGS absorber layer for illuminations from: (a) front and (b) rear sides.

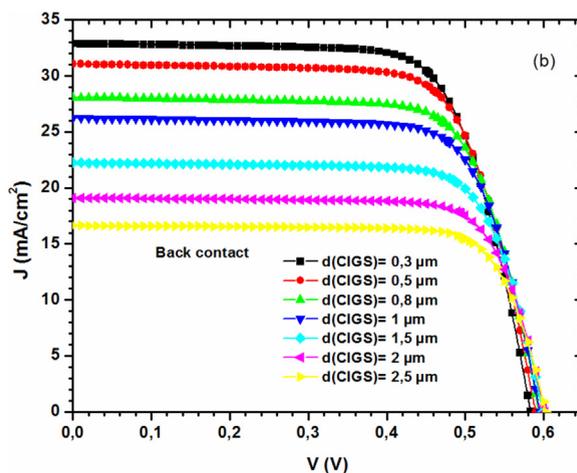


Fig. 5. (continued)

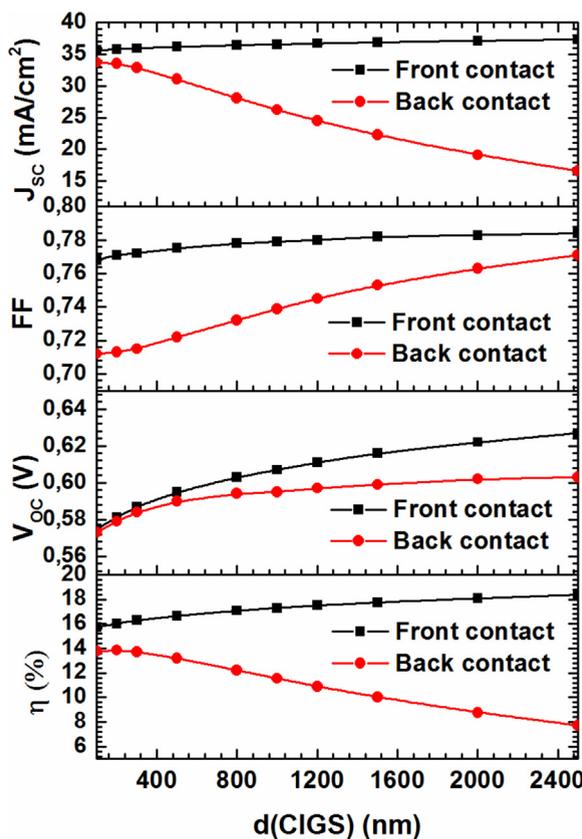


Fig. 6. Calculated dependence of solar cell parameters on absorber thickness for back- and front -side illumination.

current decrease caused by incomplete absorption. In these calculations, the grain size was assumed to decrease at the same rate as the thickness. Since the efficiency depends on the material properties and the cell structure and is restricted by recombination derived from different recombination process: at the surface in the bulk CIGS, in the space-charge region, and at the ODC/CIGS interface, can reduce both the current and the voltage of the solar cell.

The dependence of the output parameters (V_{oc} , J_{sc} , FF and η) of the bifacial cell on the CIGS absorber thickness for both front and back contact is shown in Fig. 6. For front side illumination the V_{oc} and J_{sc} of the cell both values are increasing with the thickness of the absorber layer. It is found that V_{oc} has a high dependence on the thickness of the absorber layer less than 0.5 μm . Therefore V_{oc} and J_{sc} increased as the result in increasing in the FF and η of the cell. This allows the longer wavelengths of the illumination to be collected which in turn participate to electron-hole pair generation. When the absorber layer thickness reduced, the rear contact will

be very close to the depletion region. Thus the electrons will be captured immediately by the rear contact for the recombination process. Therefore, at the front contact fewer electrons will contribute to the quantum efficiency of the solar cell and the value for V_{oc} and J_{sc} will be low.

For the back side illumination and thick absorber the absorbed light generate carriers in the bulk part of the absorber and often far away from the electric field of the junction and so that V_{oc} and J_{sc} for the front side illumination will be higher than what appears in the rear side illumination. Also, at the back side illumination V_{oc} increased as the thickness of the absorber layer increased from 0.3 nm to 0.5 μm because the photons will be absorbed near the junction and the generated electron-hole pairs will have high probability to be separated. For absorber thickness above 0.5 μm the photons absorbed far from the electric field so that V_{oc} decreased when the absorber thickness increased to 2.5 μm , the J_{sc} decreased when the absorber layer thickness increased for rear side illumination because the photons will be absorbed near the high recombination back contact region and far from the space charge region. The reduction in J_{sc} will cause a reduction in η . As shown in Fig. 6, for front contact region the longer wavelengths photons will be absorbed deeper within the CIGS layer. The result was decrease in the output parameters for thin absorber.

The impact of the CIGS absorber layer thickness on the quantum efficiency $QE(\lambda)$ has been occurred in the region extended from $\lambda = 380$ nm to $\lambda = 1240$ nm as shown in Fig. 7(a) and (b). For thick absorber layer the generation process has been produced far from the rear side illumination so that the $QE(\lambda)$ will decrease when the absorber layer thickness decrease. For the rear side illumination the dependence of $QE(\lambda)$ on the CIGS absorber thickness shown in Fig. 7(b). It is found that high generation probability in a thin absorber (below 0.5 μm) because it will generate electron-hole pairs near the electric field. For rear illumination the relative QE at short wavelengths usually decreases. This is partly due to a significant loss of absorption at the back surface of the CIGS absorber. Another possible reason is that in thinner cells in which the diffusion length of the minority carrier is comparable to the thickness of the absorber, the back surface recombination would be higher and more minority carriers reach and recombine in the rear contact. Therefore, we have optimized the CIGS thickness of the bifacial cells in this study. As a result, the QE at short wavelengths improved for back illumination without a severe decrease in efficiency for front illumination. The optimal absorber thickness for this particular case is ~ 0.3 – 0.5 μm reducing the thickness of the absorber layer has the potential advantage of reducing the manufacturing cost, due to lower material consumption.

4.2.2. Insertion of p^{++} CIS BSF layer

To introduce a fine strongly doped layer of type (p^{++} CIS) with $N_A = 5.10^{17} \text{cm}^{-3}$ which corresponds to $E_g = 1.02$ eV serves as BSF into the part of the absorber near to the interface p-CIGS/SnO₂:F is a key components for achieving high-efficiency of the bifacial cells ZnO:Al/i-ZnO/In₂Se₃/ODC/CIGS/SnO₂:F structure.

According to Fig. 8, one notices that the introduction of the layer (p^{++} CIS) with one thickness of 50 nm allows to establish reflectors of loads on the level of the band of conduction which plays a very significant role like a barrier to push back the electrons photogenerated towards the volume of the absorber. This reflectors generates the formation of a field electric with the interface p-CIGS/ p^{++} CIS. The curves observed in Fig. 7, for ZnO:Al/i-ZnO/In₂Se₃/ODC/p-CIGS/ p^{++} CIS/SnO₂:F structure makes it possible to obtain a high QE .

The calculation results of the performances of the device shown in Fig. 9, with 50 nm thin layer of the (p^{++} CIS) acceptor concentrations ranging between 10^{17} and 10^{18}cm^{-3} , it appears that the value of the J_{sc} is mainly affected, and the FF and V_{oc} , following this change. Indeed, ZnO:Al/i-ZnO/In₂Se₃/ODC/p-CIGS/ p^{++} CIS/SnO₂:F/glass provides a higher J_{sc} and V_{oc} : therefore a best η . There is an optimal carrier density for the p^{++} CIS layer that yields the best solar cell efficiency, and this is for $N_A(\text{CIS})$ which should carry in the range of $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

For the back n-ODC/p-CIGS/ p^{++} CIS/TCO structure, it has also been found that a thin p^{++} CIS layer is also preferred. The

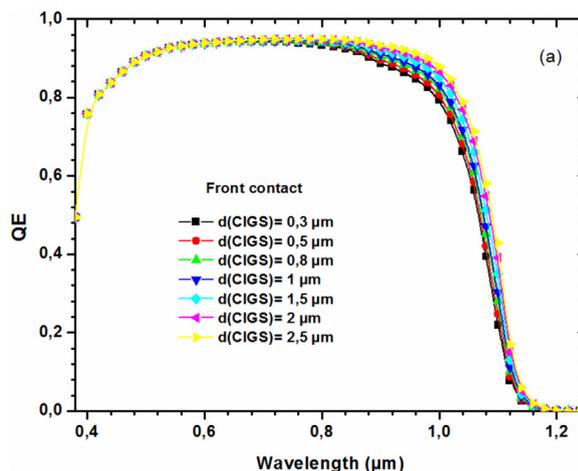


Fig. 7. The dependence of the quantum efficiency on the absorber thickness for the front side-illumination (a) as compared with the rear-side illumination (b).

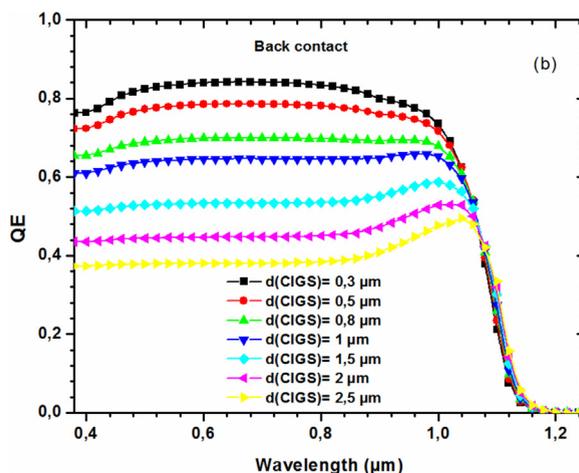


Fig. 7. (continued)

optimized conditions, the doping concentration of the p^{++} CIS layer is higher than $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and the thickness of p^{++} CIS layer is about 50 nm, can be adopted to meet some process requirements as long as it is conductive enough.

As against, if the absorber is slightly doped side $\text{SnO}_2\text{:F}$, this increases the zone of depletion with the interface. The minority carriers then are directly actuated by electric field towards the contact $\text{SnO}_2\text{:F}$ and do not contribute to the collection.

5. Conclusion

In this study, thin films of CIGS which are being to employ for bifacial CIGS solar cell applications, were grown onto coated soda lime glass (SLG) substrates using close-spaced vapor transport technique (CSVT). The parameters of the absorber layer used in the simulation were extracted from our measurements are suitable parameters to have better efficiency solar cells. In addition, the device of bifacial CIGS thin film solar cells is studied. We used the AMPS-1D program to calculate the device performance of the solar cells as the thickness of the absorber layer was changed. We found that, the rear side light illumination shows lower efficiency as compared to that of front side illumination. The optimal thickness is about 0.3 μm are suitable contacts for higher efficiency in which light can get through the whole of the solar cell structure. This requires the use of thin absorbers to ensure collection of the short wavelength generated carriers. On the other hand, in order to improve the efficiency of the cells the role of thin (p^{++} CIS) layer about 50 nm acts as BSF is very critical in the conventional CIGS thin film solar cells, an optimal carrier density for the (p^{++} CIS) layer which gives the best performance of solar cells, and this is for $N_A(\text{CIS})$ which should carry in the range of $4 \times 10^{17} - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

The best efficiency of 16.35% and 14% were obtained with illumination from the front and the back contact, respectively and these results clearly demonstrate the potential of this device structure.

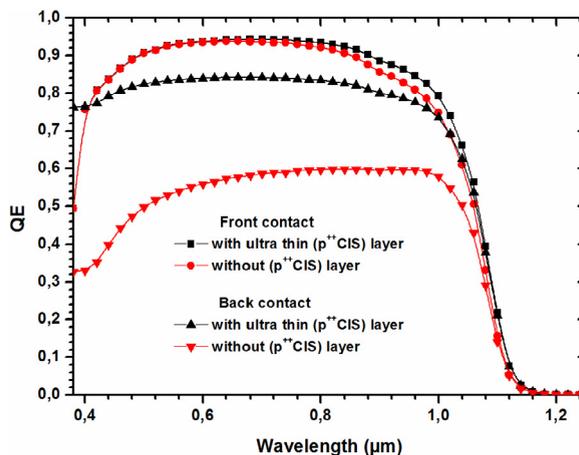


Fig. 8. Variation of the quantum efficiency of the baseline cell with and of without p^{++} (CIS) layer for front side illumination and back side illumination.

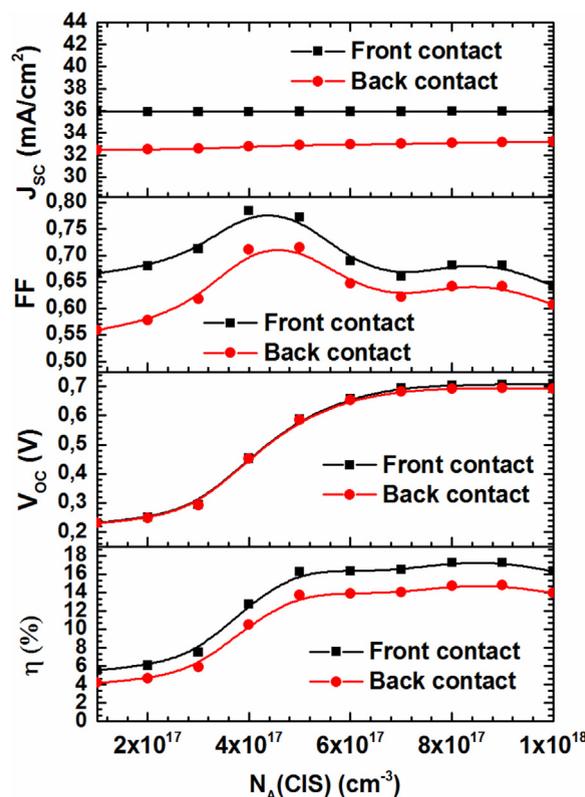


Fig. 9. Calculated dependence of solar cell parameters on p^{++} (CIS) density.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the use of AMPS-1D program that was developed by Dr. Fonash's group at Pennsylvania State University.

This work was supported by an international research project PHC Tassili (Partenariat Hubert Curien) program between Algeria and France under CMEP code: 13MDU896 and Egide code: 29006XC.

References

- [1] T. Nakada, Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 419–425.
- [2] N. Amin, P. Chelvanathan, M.I. Hossain, K. Sopian, Numerical modelling of ultra thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Energy Procedia* 15 (2012) 291–298.
- [3] M. Gloeckler, J.R. Sites, Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 241–245.
- [4] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise, Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts, *Sol. Energy* 77 (2004) 739–747.
- [5] A. Hübner, A.G. Aberle, R. Hezel, Novel cost-effective bifacial silicon solar cells with 19.4% front and 18.1% rear efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1008–1010.
- [6] S. Sepeai, M.Y. Sulaiman, K. Sopian, S.H. Zaidi, Investigation of back surface fields effect on bifacial solar cells, *AIP Conf. Proc.* 1502 (2012) 322–335.
- [7] J.B. Pang, Y.A. Cai, Q. He, H. Wang, W.L. Jiang, J.J. He, T. Yu, W. Liu, Y. Zhang, Y. Sun, Preparation and characteristics of MoSe₂ interlayer in bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Phys. Procedia* 32 (2012) 372–378.
- [8] A. Bouloufa, K. Djessas, A. Zegadi, Numerical simulation of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells by AMPS-1D, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6285–6287.
- [9] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, A. Abass, Advanced electrical simulation of thin film solar cells, *Thin Solid Films* 535 (2013) 296–301.
- [10] A.M. Andriesh, V.I. Verlan, L.A. Malahova, Deposition of heterostructures based on CIGSE and CdS by electron-beam ablation, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 5 (2003) 817–821.
- [11] O. Abounachit, H. Chehouani, K. Djessas, Thermodynamic prediction and experimental verification of optimal conditions for the growth of CuGa_{0.3}In_{0.7}Se₂ thin films using close spaced vapor transport technique, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4841–4847.
- [12] M.D.S. Hossain, N. Amin, T. Razykov, Prospects of back contacts with back surface fields in high efficiency Zn_xCd_{1-x}S/CdTe solar cells from numerical modeling, *Chalcogenide Lett.* 8 (2011) 187–198.
- [13] I. Bouchama, K. Djessas, F. Djahli, A. Bouloufa, Simulation approach for studying the performances of original superstrate CIGS thin films solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7280–7283.
- [14] C.-H. Huang, Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 330–334.
- [15] A. Bouloufa, K. Djessas, D. Todorovic, Structural and optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ grown by close-spaced vapor transport technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 12 (2009) 82–87.
- [16] A. Morales-Acevedo, N. Hernández-Como, G. Casados-Cruz, Modeling solar cells: a method for improving their efficiency, *Mater. Sci. Eng. B* 177 (2012) 1430–1435.
- [17] M. Nerat, F. Smole, M. Topič, A simulation study of the effect of the diverse valence band offset and the electronic activity at the grain boundaries on the

- performance of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7497–7502.
- [18] G. Massé, K. Djessas, p-n junctions in (In,Se)/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ photovoltaic systems, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6985–6987.
- [19] K. Djessas, A. Abatchou, G. Massé, Diffusions in (In,Se)–Cu(In,Ga)Se₂/SnO₂ thin film structures, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 5710–5715.
- [20] K. Djessas, S. Yapi, G. Massé, M. Ibannain, J.L. Gauffier, Diffusion of Cu, In, and Ga in In₂Se₃/CuGaSe₂/SnO₂ thin film photovoltaic structures, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4111–4116.
- [21] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marín, R. Márquez, Electrical conduction in ordered defect compounds, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 1627–1632.
- [22] S. Levchenko, L. Durán, G. Gurieva, M.I. Alonso, E. Arushanov, Optical constants of Cu(In_{1-x}Ga_x)₂Se₈ crystals, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033502.
- [23] U. Malm, M. Edoff, 2D device modeling and finite element simulations for thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1066–1069.
- [24] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin, Performance analysis of copper–indium–gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) S387–S391.
- [25] A.O. Pudov, A. Kanevce, H.A. Al-Thani, J.R. Sites, F.S. Hasoon, Secondary barriers in CdS–CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 064901.

Résumé :

Dans ce travail les couches absorbantes $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS) et les couches tampons In_2Se_3 ont été déposées en utilisant la technique de transport chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT) et la technique de l'évaporation thermique sous vide (PVD). Les résultats obtenus montrent que le dépôt de couches minces de CIGS par la technique CSVT a permis d'obtenir de films très homogènes et bien cristallisés avec une orientation préférentielle suivant la direction (112). Les compositions sont très proches de la stœchiométrie. Les paramètres optiques et électriques des échantillons élaborés à 450 °C et à 480 °C ont été déterminés. Les valeurs du gap sont comprises entre 1,06 eV et 1,15 eV. La résistivité des couches augmente avec l'accroissement de la température de dépôt. Elle est comprise entre 65 et 90 $\Omega\cdot\text{cm}$. Une mobilité quasi-constante de l'ordre de 3 cm^2/Vs a été obtenue. Concernant les couches tampons d' In_2Se_3 , les mesures électriques ont révélées que ces dernières sont pratiquement isolantes et les mesures optiques montrent que la transmission aux faibles longueurs d'ondes est inférieure à 60 %. Les paramètres physiques des films minces obtenus expérimentalement sont utilisés dans la simulation, par l'AMPS-1D, de cellules solaires bifaciales $\text{ZnO:Al/i-ZnO/In}_2\text{Se}_3\text{/ODC/CIGS/p}^{++}\text{CIS/SnO}_2\text{:F/SLG}$, afin de rechercher les conditions optimales de ce type de cellules. L'étude faite consiste à simuler les caractéristiques $J-V$ de ces hétérostructures. Les résultats obtenus montrent que la couche CIGS influe de manière significative sur les performances photovoltaïques de la cellule éclairée à travers le contact arrière lorsque l'épaisseur de l'absorbeur est réduite. Pour atteindre l'efficacité élevée des cellules bifaciales, une couche très mince et fortement dopée de type p^{++}CIS est insérée à l'interface p-CIGS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ pour réduire le taux de recombinaison au contact arrière de l'absorbeur. La couche de défauts (ODC) présente à l'interface $\text{In}_2\text{Se}_3\text{/CIGS}$ est considérée comme bénéfique pour améliorer les performances de la cellule. Elle a pour effet de réduire les recombinaisons d'interface de manière significative. Les résultats optimisés de la cellule bifaciale proposée présente des rendements de 16,3% et 14% pour l'illumination avant et arrière, respectivement, ce qui démontre le potentiel de cette structure.

Mots clés : Cellule solaire bifaciale, Cu(In,Ga)Se_2 , In_2Se_3 , couches minces, AMPS-1D, défauts.

Abstract:

In this work, the absorber layer of Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) and the In_2Se_3 buffer layers were deposited by low cost techniques using close-spaced vapor transport technique (CSVT) and physical vapor deposition (PVD) technique. The results obtained show that the deposition of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ thin layers by a CSVT technique made it possible to obtain very homogeneous and well crystallized films with a preferential orientation in the (112) direction, the compositions are very close to the stoichiometry. The optical and electrical parameters of the samples prepared at 450 °C and 480 °C were determined. The gap values are included between 1.06 eV and 1.15 eV. The resistivity of the layers increases with increasing deposition substrate temperature. It is between 65 and 90 $\Omega\cdot\text{cm}$, an almost constant mobility of the order of 3 cm^2/Vs . Concerning the In_2Se_3 buffer layers, the electrical measurements have revealed that the latter are practically insulating and the optical measurements show that the transmission at low wavelengths is less than 60%. Furthermore, we will use the physical parameters of the thin films deduced experimentally, we will seek the optimal conditions for the realization of bifacial solar cells based on CIGS, using appropriate software: AMPS-1D. The study is to simulate the J-V characteristics of the heterostructures of the type: $\text{ZnO:Al/i-ZnO/In}_2\text{Se}_3\text{/ODC/CIGS/p}^{++}\text{CIS/SnO}_2\text{:F/SLG}$. The results obtained show that the CIGS layer significantly affects the performance of the photovoltaic cell illuminated through the back contact when the thickness of the absorber is reduced. In order to achieve the high efficiency of the bifacial cells, a very thin layer highly doped of $\text{p}^{++}\text{-CIS}$ is added to the absorber at the p-CIGS/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ interface, to reduce the recombination rate at the back contact of the p CIGS absorber. Thus, the defect layer (ODC) presented at the $\text{In}_2\text{Se}_3\text{/CIGS}$ interface is considered beneficial for improving the performance of the CIGS cells, has the effect of significantly reducing interface recombinations. The best efficiency of 16.3% and 14% were obtained with illumination from the front and the back contact, respectively and these results clearly demonstrate the potential of this device structure.

Key words: Bifacial solar cell, Cu(In,Ga)Se_2 , In_2Se_3 , thin films, AMPS-1D, defects.

ملخص:

في هذا العمل تم ترسيب الطبقات الماصة للضوء (CIGS) والطبقات العازلة (In_2Se_3) باستخدام تقنية نقل البخار الكيميائي قصيرة المدى (CSVT) وتقنية التبخر الحراري (PVD). وأظهرت النتائج أن البنية البلورية لأسطح الشرائح الرقيقة من $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ جد متجانسة مع التوجه المفضل في مستوى (112) و التكوين الكيميائي للعناصر مقارب جدا للعناصر المتفاعلة. كما تم تحديد الخصائص الضوئية والكهربائية للعينات التي أجريت في 450 و 480 درجة مئوية. القيم المحسوبة للطاقة E_g محصورة بين 1.06 و 1.15 إلكترون فولت (eV). مقاومة الشرائح تتزايد مع تزايد درجة حرارة الترسيب فهي محصورة بين 65 و 90 أوم.سم. وفيما يتعلق بالطبقات العازلة In_2Se_3 , فقد أوضحت القياسات الكهربائية أن هذه الأخيرة عازلة عمليا وتبين القياسات الضوئية أن الإرسال بأطوال موجية منخفضة أقل من 60%. ولقد تم استخدام النتائج المحصلة عليها لمحاكاة تركيبية جديدة للخلايا الشمسية ذات التركيب الأصلي المسمى (ذات وجهين) على اساس CIGS باستخدام البرنامج المناسب: AMPS-1D. تتمثل الدراسة في محاكاة خصائص (J-V) للهياكل غير المتجانسة من النوع: $\text{ZnO:Al/i-ZnO/In}_2\text{Se}_3\text{/ODC/CIGS/p}^{++}\text{CIS/SnO}_2\text{:F/SLG}$. أظهرت النتائج المتحصلة عليها أن طبقة CIGS تؤثر بشكل كبير على أداء الخلية الشمسية المضيئة من خلال الوجه الخلفي عندما يتم تقليل سمك هذه الشرائح. من أجل تحقيق مردود عالي للخلايا ثنائية الوجه، تم إضافة طبقة عالية النواة من نوع p^{++}CIS إلى طبقة الماصة للضوء عند السطح البيني $\text{P-CIGS/SnO}_2\text{:F}$ ، وذلك لتقليل معدل إعادة التركيب عند جهة الاتصال الخلفية. كما ان الطبقة المعيبة (ODC) التي تم عرضها على واجهة $\text{In}_2\text{Se}_3\text{/CIGS}$ تعتبر مفيدة لتحسين أداء الخلية، ولها تأثير كبير في تقليل سرعة إعادة التركيب. وقد تم تحقيق أفضل خلية ثنائية الوجه ذات مردود يقدر ب 16.3% و 14% عندل الإضاءة الأمامية والخلفية على التوالي، وهذه النتائج تدل على إمكانات هذه الخلايا الشمسية المكونة من مركبات CIGS.

الكلمات المفتاحية: خلية شمسية ثنائية الوجهة، Cu(In,Ga)Se_2 , In_2Se_3 , الشرائح الرقيقة، AMPS-1D, العيوب.