

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D' ELECTRONIQUE

Mémoire de Fin d'Etudes de MASTER ACADEMIQUE

Domaine : **Sciences et Technologies**

Filière : **Génie électrique**

Spécialité : **MATERIAUX ET DISPOSITIFS
ELECTRONIQUES ET PHOTOVOLTAIQUES**

Présenté par

Dellali Chaimaa

Thème

**Optimisation du rendement de conversion
photovoltaïque des cellules solaires à base de
diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium
"CIGS".**

Mémoire soutenu publiquement le 06/07/ 2017 devant le jury composé de :

Mr Mustapha MOUDOUD

M.C.A, UMMTO,Président

Mlle Dalila HOCINE

M.C.A, UMMTO, Encadreur

Mlle Amel SIDI SAID

M.C.A, UMMTO, Examineur

Remerciement

Je remercie Allah de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Je remercie infiniment mes parents et ma famille pour leur soutien et leur aide durant toutes mes études, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin

Je tiens à remercier très sincèrement Melle. D. Houcine, mon encadreur pour sa présence, sa gentillesse et ses précieux et judicieux conseils durant toute la période de ce travail

Je veux remercier spécialement Melle. S. Oussidhoum la doctorante

Je remercie aussi président et les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mes chères sœurs

A toute ma famille

A tous ceux et celles qui me sont chér (e)s

Chaimaa

Liste des figures :

Figure I.1 : Processus d'adsorption de la lumière dans un matériau.....	4
Figure I.2 : Principe de la conversion photovoltaïque.....	5
Figure I.3 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire commerciale au silicium poly-cristallin.....	6
Figure I.4 : Cellule photovoltaïque silicium 20 cm × 20 cm.....	7
Figure I.5 : structure de la cellule photovoltaïque.....	8
Figure I.6 : représentation d'une jonction PN.....	9
Figure I.7: structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.....	10
Figure I.8: Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.....	11
Figure I.9: Caractéristique courant (I)-tension (V) d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairement.....	12
Figure I.10 : Les différentes technologies photovoltaïques.....	14
Figure I.11 : Cellules solaires au silicium monocristallin.....	15
Figure I.12: Cellules au silicium poly-cristallin.....	15
Figure I.13 : Cellules au silicium amorphe	16
Figure I.14 : Cellules solaires CIS ou CIGS	17
Figure I.15 : Cellules solaires aux tellures de cadmium (CdTe)	17
Figure I. 16 : Cellules photovoltaïques organiques	18
Figure I.17 : Cellules solaires à multi-jonctions	18
Figure II.1 : Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite d'après.....	21
Figure II.2 : a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante, d'après. b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu ₂ Se et In ₂ Se ₃ , d'après	22

Figure II.3 : principaux types de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches de CIGS	24
Figure II.4 : structures électroniques possibles aux joints de grains.....	25
Figure II.5 : Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CIS.....	26
Figure II.6 : Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe ₂ , CdTe, GaAs, a-Si H, mono-Si et CdS) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces	27
Figure II.7 : (a) Structure blende du CdS. (b) Structure wurtzite du CdS.....	28
Figure II.8: Dopage de type n.....	29
Figure II.9: Dopage de type p.....	30
Figure II.10 : Diffusion dans un four à partir de sources gazeuses. Les gaz dopants sont entraînés par un gaz porteur neutre, tel que l'azote	30
Figure II.11 Résistivité électrique des films de ZnO :Al en fonction de la concentration du dopant Al	32
Figure II.12 : Transmission optique des films minces ZnO:Al recuits à 500 °C	33
Figure II.13 : Différentes étapes de dépôt par pulvérisation	34
Figure II.14 : bâti de pulvérisation.....	35
Figure II.15 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique.....	36
Figure II.16 : Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couchesminces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se.....	37
Figure II.17: Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation	38
Figure III.1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS	40
Figure III.2 : a) représentation des niveaux de bandes des couches CIGS et CdSavant contact en tenant compte des valeurs d'affinité électronique et des bandes interdites E _g . b) Structure de bande de la structure CIGS/CdS en contact.....	42
Figure III.3 : a) Représentation des niveaux de bandes des couches de CIGSe et molybdène en tenant compte des valeurs des travaux de sortie b) Structure de bande de la structure molybdène/CIGSe en contact avec et sans la couche de MoSe ₂	43
Figure III.4 : Structure de bande de la cellule solaire à base de CIGS.....	44
Figure IV.1 : fenêtre principale de l'interface graphique du logiciel de simulation.....	48
Figure IV.2 : fenêtre correspondante à la définition de la structure.....	49
Figure IV.3: introduction des différents paramètres de la cellule.....	50
Figure IV.4 : calcul des conditions thermodynamiques de la cellule.....	50
Figure IV.5 : Mode de calcul et illumination de la cellule.....	51

Figure IV.6 : Cellule solaire CIGS/CdS/ZnO.....	52
Figure IV.7 : caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n).....	53
Figure IV.8 : Influence de l'épaisseur de CIGS sur le rendement des cellules CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.....	54
Figure IV.9 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur le rendement des cellules CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.....	55
Figure IV.10 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche fenêtre sur le rendement des cellules solaires CIGS (p)/CdS (n)/ZnO.....	56
Figure IV.11 : Influence de la température sur les caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.....	59

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Etat de l'art sur les cellules solaires.

I-1) introduction.....	3
I-2) Conversion photovoltaïque.....	3
I-3) La cellule solaire.....	7
I-3.1) Définition.....	7
I-3.2) Structure des cellules solaires.....	7
I-3.3) La jonction PN.....	8
I-4) Fonctionnement d'une cellule solaire.....	9
I-4.1) Schéma électrique équivalent.....	10
I-4.2) Grandeurs caractéristiques de la cellule solaire.....	11
I-4.2.1) Courant de court – circuit, I_{cc}	12
I-4.2.2) Tension de circuit ouvert, V_{co}	12
I-4.2.3) La puissance maximale, P_m	13
I-4.2.4) Facteur de forme, FF.....	13
I-4.2.5) Le rendement, η	13
I-5) Les différentes technologies photovoltaïques.....	13
I-5.1) Les cellules solaires au silicium monocristallin.....	14
I-5.2) Les cellules solaires au silicium polycristallin (ou multicristallin).....	15
I-5.3) Les cellules solaires au silicium amorphe (en couche mince).....	15
I-5.4) Les couches minces.....	16

I-5.4.1) Les cellules solaires à base de "CIS ou CIGS" en couche mince.....	16
I-5.4.2) Le tellure de cadmium (CdTe).....	17
I-5.5) Les cellules photovoltaïques organiques.....	17
I-5.6) Les cellules multi-jonction (en hybrides).....	18
I-6) Conclusion.....	19

Chapitre II : Etude des matériaux CIGS et CdS en couches minces

II-1) Introduction.....	20
II-2) Structure cristalline	20
II.2.1) Orientation cristalline	22
II-3) propriétés électroniques.....	23
II-3.1) Structure de la bande.....	23
II-3.1.1) Joints de grains.....	24
II-3.2) Dopage.....	25
II-4) propriétés optiques.....	26
II-5) Propriétés du CdS.....	27
II-5.1) Structure du CdS.....	27
II-5.2) Propriétés électriques.....	28
II-5.3) Propriétés optiques.....	28
II-6) Dopage de type n et de type p.....	29
II-6.1) Dopage de type n.....	29
II-6.2) Dopage de type p.....	29
II-7) Propriété de l'oxyde de zinc ZnO.....	30
II-7.1) Propriétés structurales	30
II-7.2) Propriétés électriques	31
II-7.3) Résistivité	32
II-7.4) Propriétés optique	32
II-8) Méthodes de dépôt	34
II-8.1) Dépôt par pulvérisation.....	34
II-8.2) Dépôt de bain chimique.....	35
II-8.3) Co-évaporation sous vide.....	37
II-9) Conclusion.....	40

Chapitre III : Etude des cellules solaires à base de CIGS.

III-1) Introduction.....	41
III-2) Structure des cellules solaires CIGS.....	41
III-2.1) Composants d'une cellule solaire CIGS.....	41
III-2.2) Les différentes architectures des cellules solaires à base de CIGS.....	42
III-3) Fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGS.....	43
III-3.1) Structure de bandes de l'hétérojonction CIGSe/CdS.....	43
III-3.2) Interface molybdène/CIGS.....	43
III-3.3) Structure de bandes de la cellule solaire à base de CIGSe.....	44
III-4) technique de fabrication.....	45
III-5) Conclusion.....	46

Chapitre IV: Optimisation du rendement de conversion des cellules solaires à base de CIGS.

IV-1) Introduction	47
IV-2) Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET	47
IV-2.1) Etapes de simulations.....	48
IV-2.2) Présentation des cellules solaires simulées	51
IV-2.3) Les paramètres de simulation	52
IV-3) résultats de la simulation	53
IV-3.1) caractéristique courant-tension.....	53
IV-3.2) Effet de la variation de l'épaisseur et du dopage des couches (absorbeur,tampon,fenetre) sur les performances de la cellule solaire a base de CIGS.....	54
IV.3.2.1) influence de l'épaisseur de la couche absorbeur (CIGS).....	54
IV-3.3.1) Influence de l'épaisseur de la couche tampon (CdS).....	55
IV-3.3.2) Influence du dopage de la couche tampon CdS (n).....	56

IV-3.4.1) Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre (ZnO).....	56
IV-3.4.2) Influence du dopage de la couche fenêtre ZnO (n).....	57
IV-4) Influence de la température sur les caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS.....	58
IV-5) Conclusion.....	59
Conclusion générale	61

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, elle est aussi le pilier de l'économie moderne. Elle est l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine.

Les énergies renouvelables (solaire, marine, éolienne, etc.) reviennent au premier plan de l'actualité, leur exploitation est très bénéfique pour l'environnement. Parmi ces énergies, l'énergie solaire photovoltaïque est l'une des énergies renouvelables la plus prometteuse. Elle consiste à convertir directement le rayonnement électromagnétique (solaire ou autre) en électricité. Elle utilise pour ce faire cellules solaires fonctionnant à base de l'effet photovoltaïque.

L'utilisation des cellules solaires comme convertisseurs d'énergie solaire nécessite leur optimisation dans le but d'augmenter leur rendement afin d'augmenter la compétitivité de cette source d'énergie renouvelable par rapport aux moyens traditionnels de production d'électricité.

Les cellules solaires conventionnelles sont basées sur le silicium cristallin comme matériau absorbeur dont l'épaisseur est de l'ordre de 200 μm , présentant un coût très élevé.

Les cellules solaires en couches minces utilisant le CIGS comme absorbeur présente une alternative très intéressante pour réduire les coûts de matière tout en permettant d'atteindre de hauts rendements de 20% en laboratoire.

En effet, le CIGS ou $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ étant un alliage à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium, présente un coefficient d'absorption optique plus élevé que celui du silicium, ce qui offre la possibilité d'utiliser des couches plus minces de l'ordre de 4 μm (très inférieure à l'épaisseur d'un absorbeur à base de silicium cristallin) pour des coûts de matière moins élevés. De plus, cette technologie utilise plusieurs variétés de substrats peu coûteux comme le verre mais aussi des substrats flexibles qui présentent tant d'intérêts pour diverses applications.

La cellule solaire qui fera l'objet de notre étude est composée d'un empilement de couches minces à base de diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS), Sulfure de Cadmium (CdS) et oxyde de zinc (ZnO) déposées sur un substrat de verre.

Le CIGS dopé p est utilisé comme une couche absorbeur où se produit l'absorption des photons générant des paires électrons – trous. L'ajout d'une couche tampon à base de CdS dopé n permet de former l'hétérojonction p-n avec le CIGS. Pour compléter cette structure, un TCO (oxyde transparent conducteur) à base de ZnO dopé n servant de couche fenêtre est déposé sur la couche tampon.

Le but de ce travail est d'optimiser les cellules solaires de type CIGS(p)/CdS(n)/ZnO à travers une étude par simulation de l'influence de différents paramètres structuraux à savoir l'épaisseur des couches et leurs dopages sur les paramètres photovoltaïques notamment le rendement de conversion des cellules. L'impact de la température sur la dégradation des performances de ces cellules solaires sera également étudié.

Pour ce faire, ce mémoire se divise en quatre chapitres, comme suit :

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art sur les cellules solaires en décrivant leurs structures et principe de fonctionnement et les différentes technologies photovoltaïques.

Le deuxième chapitre est dédié dans une première partie à l'étude des propriétés structurales et optoélectroniques du diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS) en couches minces en présentant ses techniques d'élaboration. La deuxième partie concernera l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des deux matériaux : Sulfure de Cadmium (CdS) et oxyde de zinc (ZnO).

Le troisième chapitre décrit la structure et le fonctionnement des cellules solaires à base de CIGS et explique leurs techniques de fabrication.

Le quatrième chapitre présente les résultats de simulation des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO et leur interprétation, ce qui permettra de définir les critères d'optimisation de la structures pour aboutir aux plus hauts rendements.

Chapitre I

Etat de l'art sur les
cellules solaires

I.1 Introduction :

L'électricité photovoltaïque est une source incontournable pour l'avenir, et des efforts considérables se font pour rendre cet apport d'énergie plus performant. Dans ce chapitre on va voir quelques bases nécessaires dans le domaine photovoltaïque. Nous allons rappeler quelques notions sur la structure générale d'une cellule solaire et la conversion photovoltaïques. Nous allons décrire par la suite le fonctionnement des cellules solaires, on terminera par une description courte des différentes filières technologiques existantes.

I.2 Conversion photovoltaïque :

Albert Einstein à découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique [1.2.3], que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons, l'énergie d'un photon étant donnée par la relation :

$$E = hc / \lambda \quad (I.1)$$

h : est la constante de Max Planck, $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

C : la vitesse de la lumière

λ : la longueur d'onde

Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein (1879-1955) le prix Nobel en 1905[1.2.3]. Une façon commode d'exprimer cette énergie est justement son analogue électrique :

$$E = 1,26 / \lambda \quad (I.2)$$

Où si λ est exprimé en μm E en eV: 1eV est donc l'énergie d'un électron sous un potentiel d'un volt. La conversion photovoltaïque est justement la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique (figure. I.1).

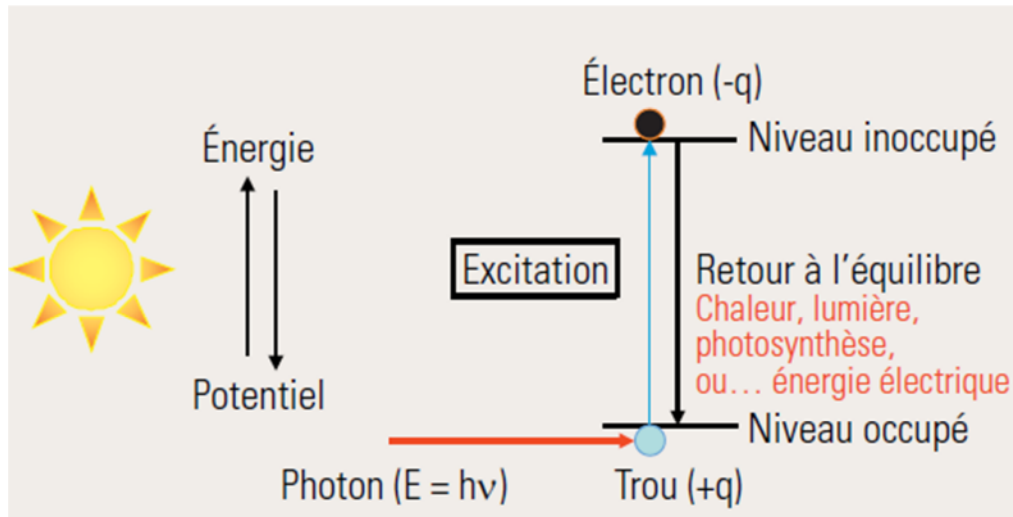


Figure I.1 : Processus d'adsorption de la lumière dans un matériau.

Généralement cette paire électron-trou revient à l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique... le matériau chauffe au soleil. Récupérer toute ou partie de cette énergie sous forme électrique est justement l'objectif de la conversion photovoltaïque. Tout simplement en séparant les paires « électron-trou » créées et en les forçant à passer dans un circuit extérieur. Cela a été rendu possible grâce au fait que les électrons et les trous ont des charges de signes opposés ($-q$; $+q$) et donc que si elles sont soumises à un champ électrique, les forces qui s'exerceront seront de sens opposé et devraient permettre la séparation (figure. I.1). L'effet photovoltaïque [1],[2],[3] se traduit aux moyens des cellules solaires à homojonction réalisées en associant un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p, comme le silicium dopé phosphore et le silicium dopé bore (figure. I.2).

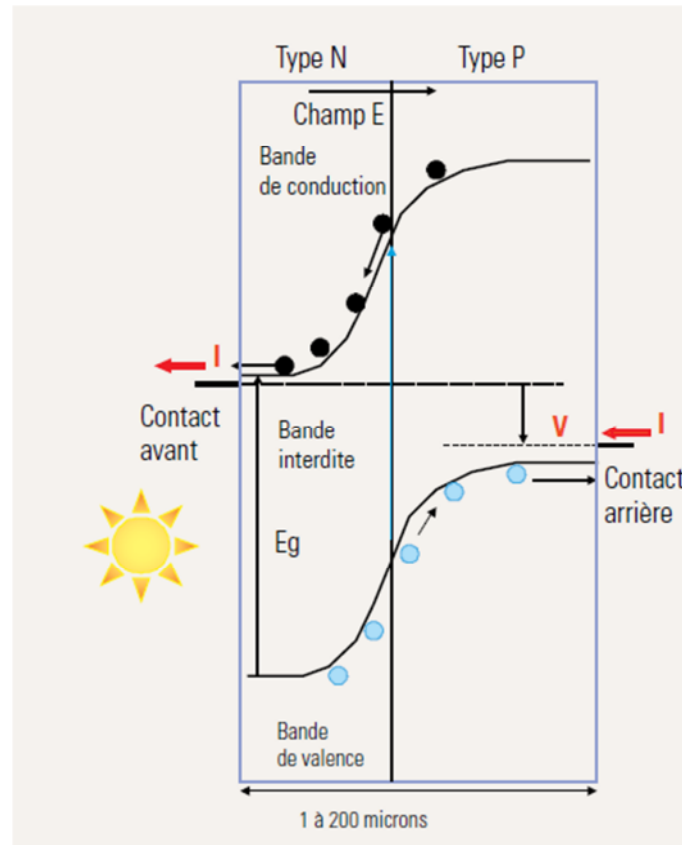


Figure I.2 : Principe de la conversion photovoltaïque.

Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés. Un champ électrique très fort est créé à l'interface entre ces deux zones, qui permet de générer un courant électrique dans le circuit extérieur (le photo-courant) sous une tension non nulle, dont la puissance est [4] :

$$P = UI \quad (I.3)$$

P : la puissance en (Watt).

U : la tension en (volt).

I : le courant en (Ampère).

On obtient alors une cellule solaire qui possède une caractéristique courant-tension (figure. I.3).

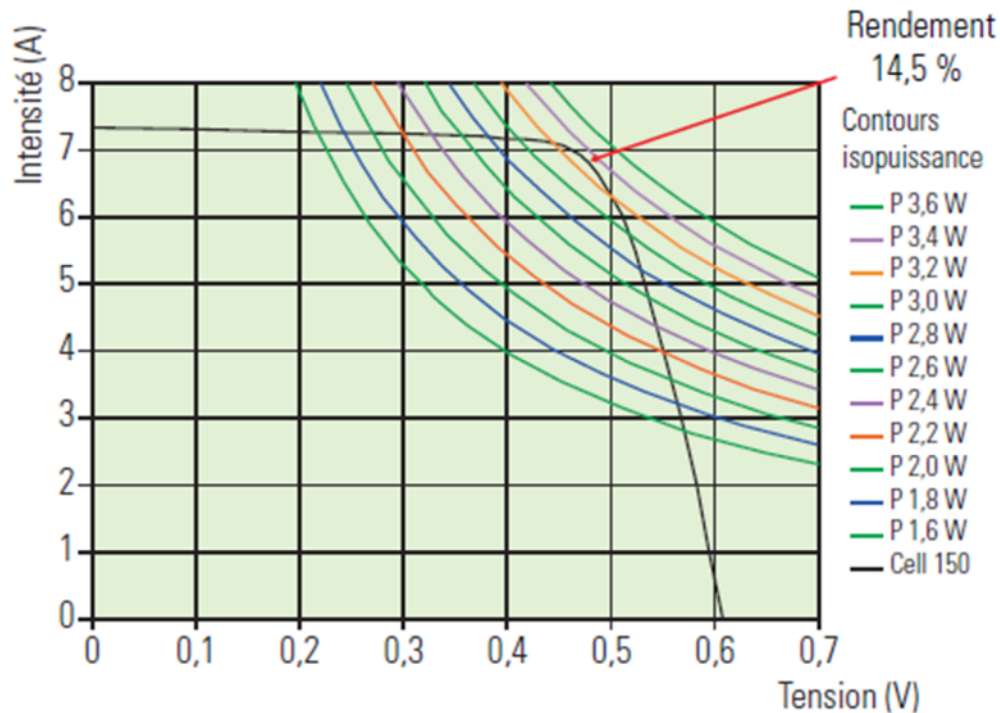


Figure I.3 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire commerciale au silicium polycristallin.

La puissance maximale est obtenue pour un point particulier de la caractéristique, appelé point de fonctionnement. Le rapport de cette puissance sur la puissance lumineuse incidente définit le rendement de la cellule. La figure I.4 montre des cellules au silicium à différents stades de leur fabrication. Il s'agit d'une plaquette, constituée de silicium, découpée à partir de lingots de grandes tailles. La face exposée au Soleil, qui apparaît bleutée, est de type n tandis que le volume est de type p. Les photons incidents sont donc absorbés sur toute la surface de la plaque. Pour cela une certaine épaisseur est nécessaire, d'autant plus faible que le coefficient d'absorption est grand. Pour le silicium il faut environ une centaine de microns. Il génère un flux d'électrons à la surface qui est collecté par une grille conductrice déposée sur la surface et constitue donc le contact avant. À l'arrière, un contact doit aussi être réalisé, qui consiste en une couche conductrice déposée sur toute la surface.

La surface couverte par la grille avant, qui absorbe les photons, doit être minimale tout en assurant une bonne collecte. On prend ensuite les contacts sur la grille avant et la couche arrière, et la cellule est prête à fonctionner en se branchant sur les contacts. Cependant une cellule délivre seulement une puissance de quelques W sous une tension d'environ 0,6 V. Pour obtenir un générateur plus puissant, on connecte les cellules en série, pour augmenter la

tension, et en parallèle pour augmenter le courant. L'ensemble réalisé, après encapsulation, est appelé alors module photovoltaïque, dont les dimensions peuvent être de l'ordre du mètre carré actuellement. Les puissances des modules peuvent aller jusqu'à 200 Wc. Ces modules sont ensuite associés entre eux pour former un champ de modules, constituant une installation photovoltaïque. Les plus grosses installations peuvent atteindre aujourd'hui plusieurs MWc. L'énergie électrique distribuée est en continu ; elle peut être transformée en mode alternatif grâce à des onduleurs, et soit utilisée directement, soit injectée sur le réseau, cette dernière option étant largement majoritaire [4].

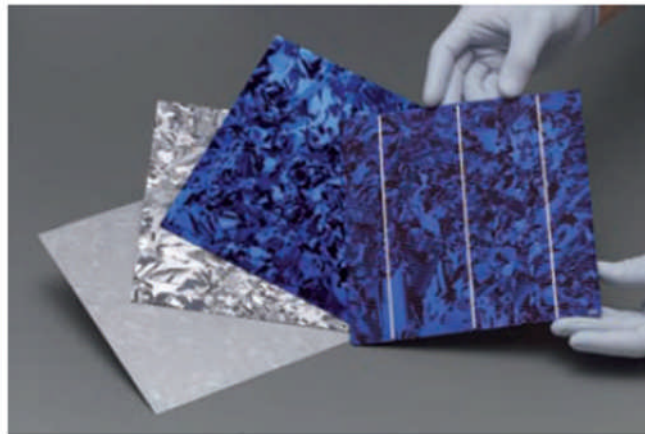


Figure I.4 : Cellule photovoltaïque silicium 20 cm × 20 cm [13].

I.3 La cellule solaire :

I.3.1. Définition :

La cellule solaire est un composant qui convertit la lumière incidente provenant du soleil en électricité. Elle fournit la source d'énergie de longue durée la plus importante pour les satellites et les véhicules spatiaux. Elle a été aussi implantée avec succès dans plusieurs applications terrestres à échelle réduite. Son importance ne cesse pas de croître surtout depuis que le monde s'est mis à l'évidence qu'il doit développer d'autres ressources d'énergie autres que les ressources conventionnelles [5].

I.3.2 Structure des cellules solaires :

Une cellule photovoltaïque est constituée de plusieurs couches. On trouve au centre de cette cellule, une couche avec porteurs de charges libres négative (N) en contact avec une autre couche avec porteurs de charges libres positifs (P). De part et d'autre du cœur de la cellule, on a une couche conductrice (K) autrement dit une grille métallique, puisqu'il faut que cette

couche soit conductrice et ne subisse pas des phénomènes de corrosion. On a donc une couche qui sert de cathode (pôle +) recouvrant la couche semi-conductrice dopée N et une couche qui joue le rôle de l'anode (pôle -) en dessous la couche semi-conductrice P. Aussi le silicium est très réflécheur, on place donc un revêtement anti-réflexion sur le dessus de la cellule. Enfin on trouve une couche de verre qui protège la cellule. Ces couvertures de protections sont indispensables car la cellule est très fragile. L'épaisseur totale de la cellule est de l'ordre du millimètre. Pour finir, on relie les cellules entre elles, constituant alors le panneau solaire, afin d'obtenir une puissance suffisante [6].

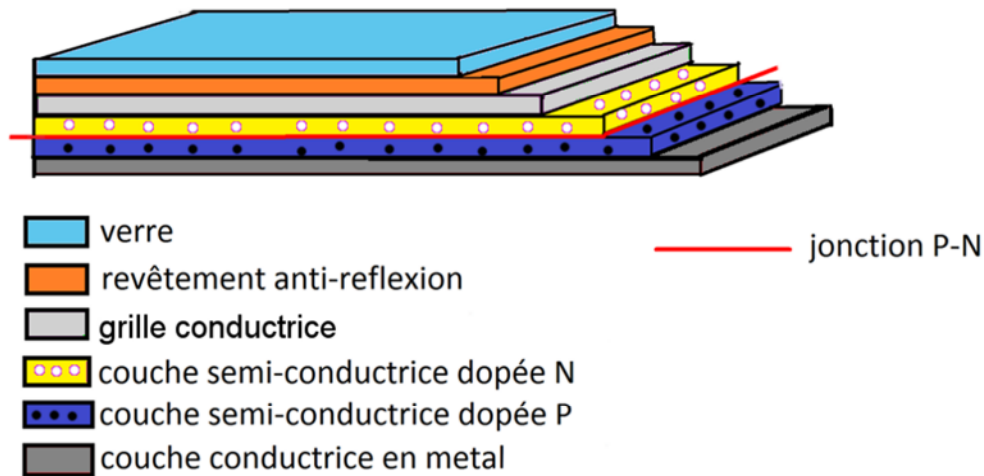


Figure I.5 : structure de la cellule photovoltaïque.

I.3.3 La jonction PN :

La jonction PN constitue l'élément de base de toute l'électronique, et constitue le module élémentaire dont dépend le fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs à semi-conducteurs. Une jonction PN est constituée de deux zones respectivement dopées P et N et juxtaposées d'une façon que supposons abrupte (figure I.6), c'est-à-dire, que la transition de la zone P à la zone N se fait brusquement. Lorsqu'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les trous de la région P vont diffuser vers la région N laissant derrière eux des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la région N qui diffusent vers la région P laissant derrière eux des charges positives. Il

apparaît aussi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives, qu'on appelle la zone de charge d'espace (ZCE). Ces charges créent un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse [7].

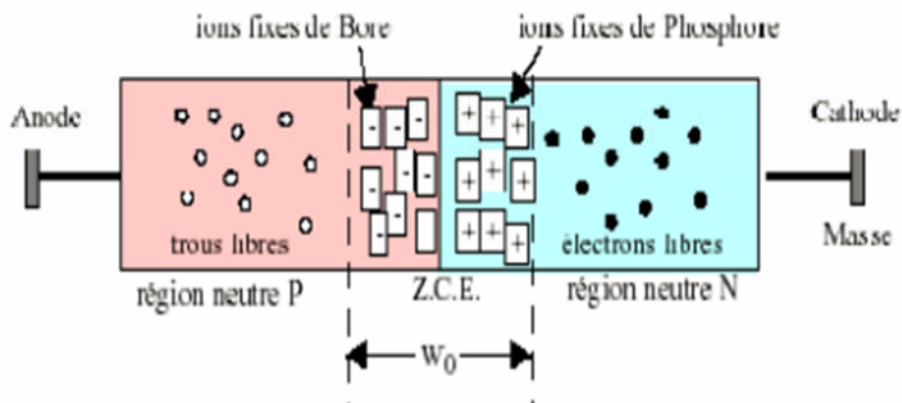


Figure I.6 : représentation d'une jonction PN.

I.4 Fonctionnement d'une cellule solaire :

Le fonctionnement de la cellule photovoltaïque est basé sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. La figure I.7 montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque avec les principales régions (Emetteur, Zone de Charge d'Espace et Base) dans lesquelles les photons incidents peuvent créer des porteurs libres. Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant la région de leur création. Dans les zones électriquement neutres (p) et (n), les porteurs minoritaires générés par les photons, diffusent ceux qui atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) sont propulsés par le champ électrique E vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs de charges contribuent donc au courant de la cellule photovoltaïque par leurs diffusions, cette composante est appelée courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p, donnant naissance à un courant de génération [8]. Il convient donc de noter que la conversion de l'énergie solaire en électricité est possible si et seulement si trois phénomènes physiques de base ont lieu quasi-simultanément :

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

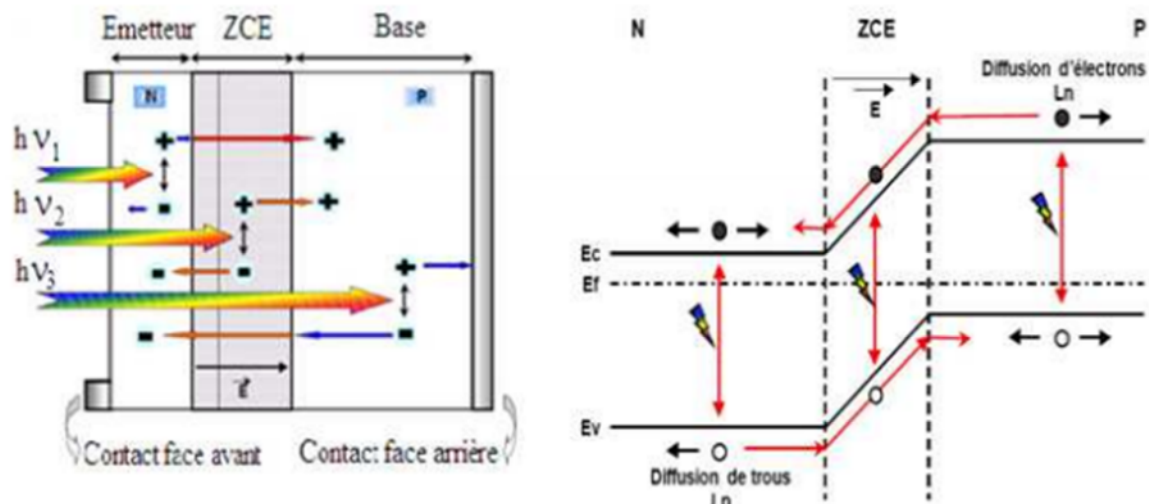


Figure I.7: structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairage.

Le premier phénomène est l'absorption optique de photons par un matériau semi-conducteur approprié dans la plus intense du spectre solaire [9] (figure I.7). Si l'on prend un semi-conducteur à grand gap, l'absorption sera limitée aux petites longueurs d'onde, dans l'ultra-violet, alors que la partie la plus importante du spectre solaire se situe dans le visible et le proche infrarouge. Pour absorber un maximum de photons, il faudrait donc un semi-conducteur possédant un petit gap. Le second, c'est la séparation rapide des électrons et des trous avant leur recombinaison. Quant au troisième, l'entraînement des électrons et des trous vers les électrodes collectrices (collecte des porteurs).

I.4.1 Schéma électrique équivalent :

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma équivalent électrique ci-dessous (Figure I.8). On peut considérer le cas d'une cellule photovoltaïque idéale comprenant une source de courant et une diode en parallèle. La source de courant modélise le courant généré par les photons et la diode modélise la jonction PN.

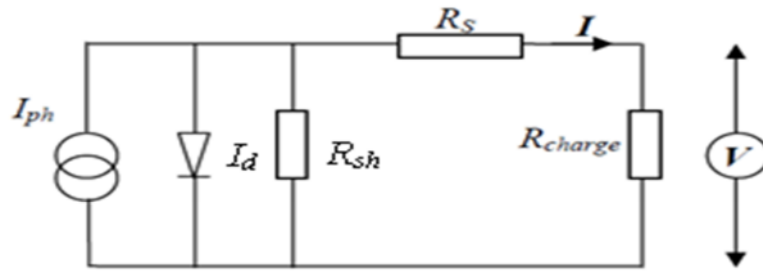


Figure I.8: Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle.

Selon le schéma équivalent d'une cellule solaire (figure I.8), le courant délivré sur une charge s'écrit :

$$I = I_{ph} - I_d - \frac{(V + I R_s)}{R_{sh}} \quad (I.4)$$

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V + I R_s}{n V_T}\right) - 1 \right] - \frac{(V + I R_s)}{R_{sh}} \quad (I.5)$$

Où:

R_s : résistance série ;

R_{sh} : résistance parallèle ;

I_s : courant de saturation ;

I_{ph} : courant photogénéré ;

n : facteur d'idéalité de la diode ;

$V_T = kT/q$ est le potentiel thermodynamique.

I.4.2 Grandeurs caractéristiques de la cellule solaire :

Les grandeurs caractéristiques de la cellule solaire peuvent être déterminées à partir de la caractéristique $I(V)$ décrivant le fonctionnement de la cellule. La figure I.9 ci-dessous représente la caractéristique $I(V)$ sous obscurité et sous éclaircissement et sa représentation conventionnelle.

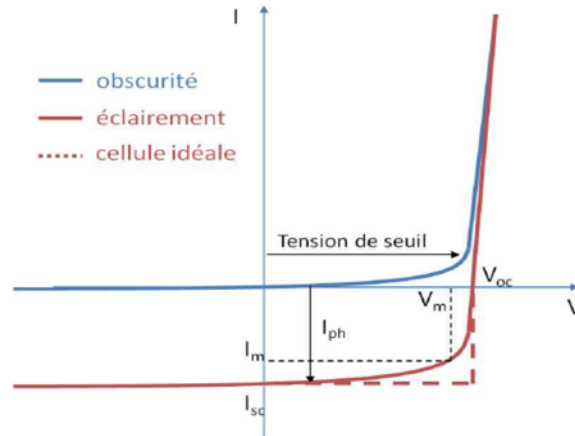


Figure I.9: Caractéristique courant (I)-tension (V) d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairage.

Les paramètres propres à la cellule photovoltaïque (V_{co} , I_{cc} , FF, η), extraits de la caractéristique I(V), permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

I.4.2.1 Courant de court – circuit, I_{cc} :

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (en prenant $V=0$) dans le schéma équivalent. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

I.4.2.2 Tension de circuit ouvert, V_{co} :

La tension de circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend de la barrière d'énergie et de la résistance shunt. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse.

La tension V_{co} est donnée par la relation :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad (I.6)$$

I.4.2.3 La puissance maximale, P_m :

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit :

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (I.7)$$

V_m : la tension correspondante à la puissance maximale fournie.

I_m : le courant correspondant à la puissance maximale fournie.

I.4.2.4 Facteur de forme, FF:

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale pour un point de fonctionnement $P_m (I_m, V_m)$ de la courbe courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (I.8)$$

I.4.2.5 Le rendement, η :

Le rendement η d'une cellule photovoltaïque désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre le rapport de puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{V_m \cdot I_m}{P_{inc}} \quad (I.9)$$

Ou bien :

$$\eta = \frac{V_{co} \cdot I_{cc}}{P_{inc}} \cdot FF \quad (I.10)$$

I.5 Les différentes technologies photovoltaïques :

Deux grandes familles de technologies existent actuellement : la première à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, sa matière première (sable) nécessite néanmoins des procédés industriels coûteux et complexes, couvre de l'ordre de 90% de la production mondiale. La deuxième famille, celle des couches minces, comprend les cellules

au silicium amorphe, polycristallin ou microcristallin, au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. En outre, d'autres technologies sont en cours d'expérimentation comme les cellules organiques, polymères et les cellules Hybrides (multi-jonctionetc.) [10, 11].

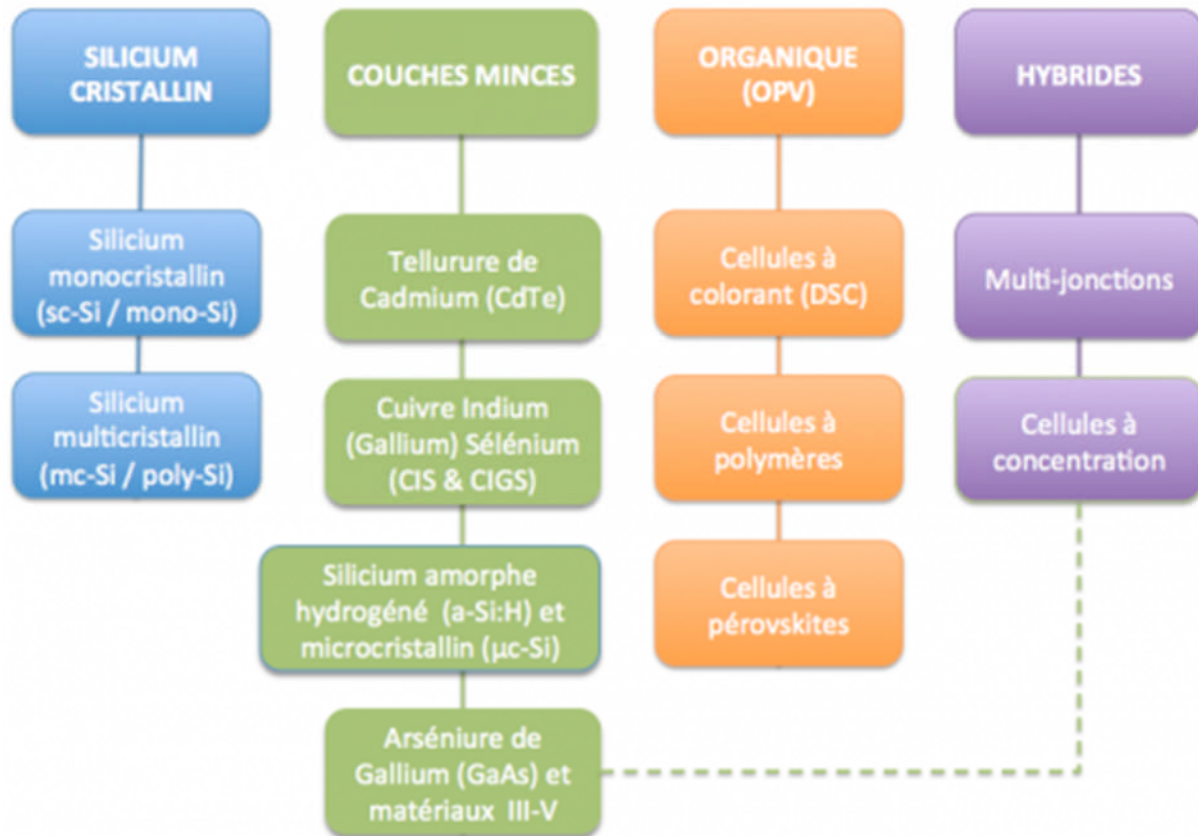


Figure I.10 : Les différentes technologies photovoltaïques.

Il existe aujourd'hui 3 types principaux de cellules PV industrialisés :

I.5.1 Les cellules solaires au silicium monocristallin:

La technologie monocristalline (figure I.11) est coûteuse car elle nécessite des barres de silicium pur. Son rendement maximal est de 24.7 % et le rendement des cellules commerciales est de 17-20 %. Ce qui a l'avantage de réduire la taille des modules pour une même puissance, chose utile lorsqu'un gain sur la surface est nécessaire [12].

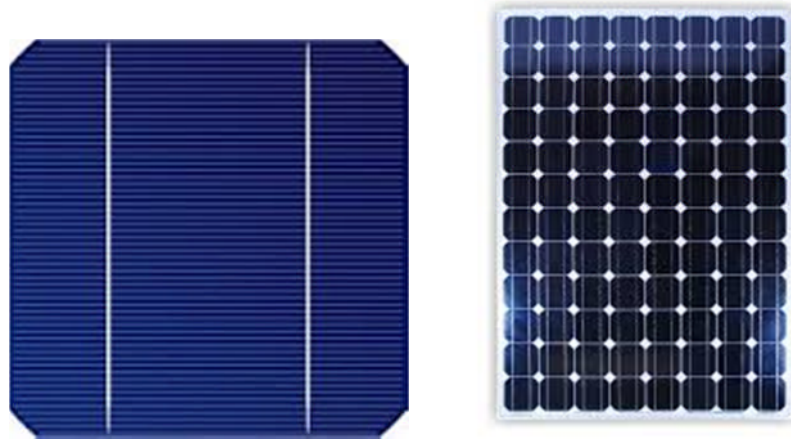


Figure I.11 : Cellules solaires au silicium monocristallin [13]

I.5.2. Les cellules solaires au silicium polycristallin (ou multicristallin) :

La technologie multi cristalline (figure I.12) est obtenue par la refonte de chute de cristaux de silicium de l'industrie électronique et elle nécessite 2 à 3 fois moins d'énergie que la technologie précédente. Son rendement un peu moindre (12 à 14 %) mais son coût est plus avantageux, ce qui permet à cette technologie de dominer actuellement le marché [12].

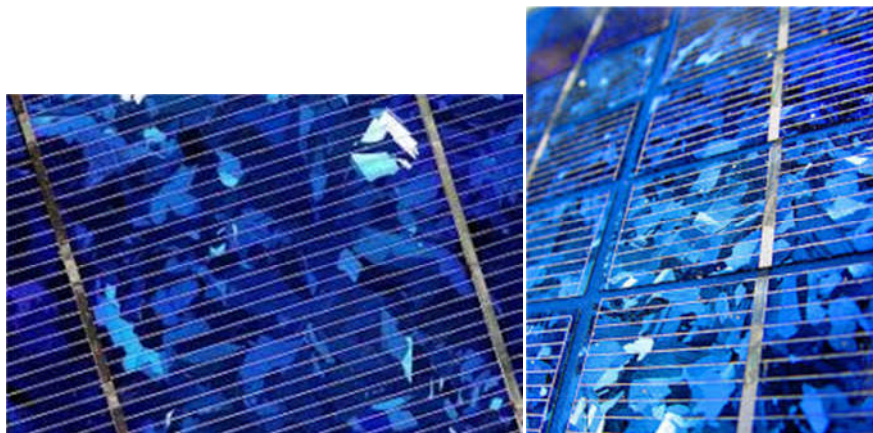


Figure I.12: Cellules au silicium polycristallin [13]

I.5.3 Les cellules solaires au silicium amorphe (en couche mince) :

Matériau composé de silicium hydrogéné (état non-cristallin) déposé sur un substrat de verre (Figure I.13). D'un rendement moins bon que le cristallin (5-10%), le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes...), mais des firmes comme Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à

celle des modules cristallins. Sanyo a mis au point une technologie de silicium amorphe sur une couche de silicium monocristallin (technologie HIT) dont les rendements sont supérieurs à celui du silicium monocristallin (rendement de l'ordre de 19%) [12].



Figure I.13 : Cellules au silicium amorphe [13]

I.5.4 Les couches minces :

Les principales filières couches minces sont le Silicium amorphe (Si-a) utilisé depuis de longues années, dans les montres et calculatrices notamment, le CdTe (hétérojonction cadmium telluride, sulfure de cadmium CdS), le CIS (hétérojonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium). La fabrication se réalise en automatique, avec tunnels pour les dépôts divers de couches et connexions par laser. Elle est adaptée aux grosses productions. Ces premières technologies ouvrent actuellement d'autres voies, sans que l'on sache laquelle dominera [12].

I.5.4.1 Les cellules solaires à base de "CIS ou CIGS" en couche mince :

Cette nouvelle technologie avec un rendement de 19.2% repose sur l'utilisation d'un mélange de semi-conducteurs (cuivre, gallium, indium et sélénium) au lieu du silicium (figure I.14). Le procédé de fabrication de ces semi-conducteurs, inspiré de l'imprimerie, consiste en le dépôt sur une bande métallique souple des semi-conducteurs en quatre passages consécutifs. Cette production industrielle permet une importante diminution du coût de fabrication des cellules et des panneaux photovoltaïques. Grâce à ce procédé, le prix du Watt solaire pourrait descendre à 1dollar [12].

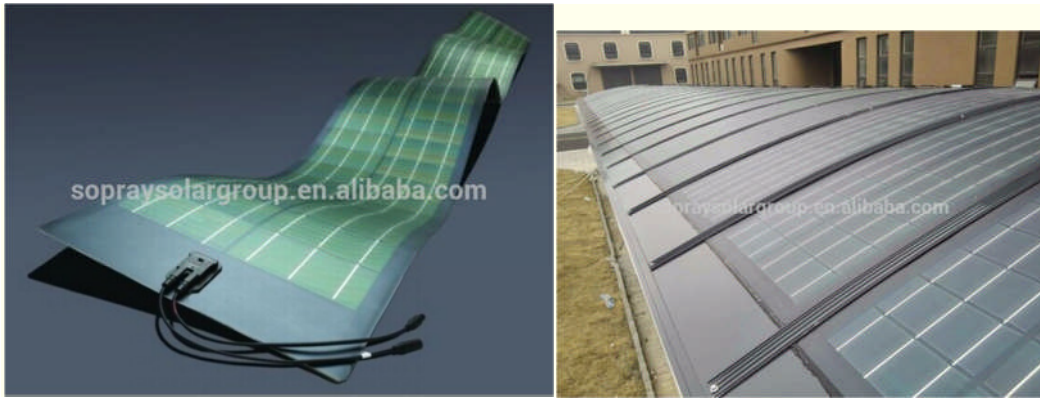


Figure I.14 : Cellules solaires CIS ou CIGS [13].

I.5.4.2 Le tellurure de cadmium (CdTe) :

Appelée hétérojonction Cadmium-Telluride, sulfure de cadmium. Composé polycristallin déposé sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces (figure I.15). Mais les problèmes de coût et de toxicité posés par le cadmium ont pesé lourdement sur son développement [12]. Cette technologie présente un rendement de 18.7%.



Figure I.15 : Cellules solaires aux tellurures de cadmium (CdTe) [13]

I.5.5 Les cellules photovoltaïques organiques :

Ce sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques, étant des polymères, des oligomères, des « petites molécules ». Une cellule Photovoltaïque Organique (OPV) est généralement constituée d'un substrat de verre recouvert d'ITO (couche mince – 150 nm – d'oxyde d'indium et d'étain possédant des bonnes propriétés de transparence dans le visible et de conductivité électrique). Ce substrat

constitue l'anode du dispositif. Parfois, on remplace le verre par une feuille plastique souple recouverte également d'ITO (figure I.16) [12].

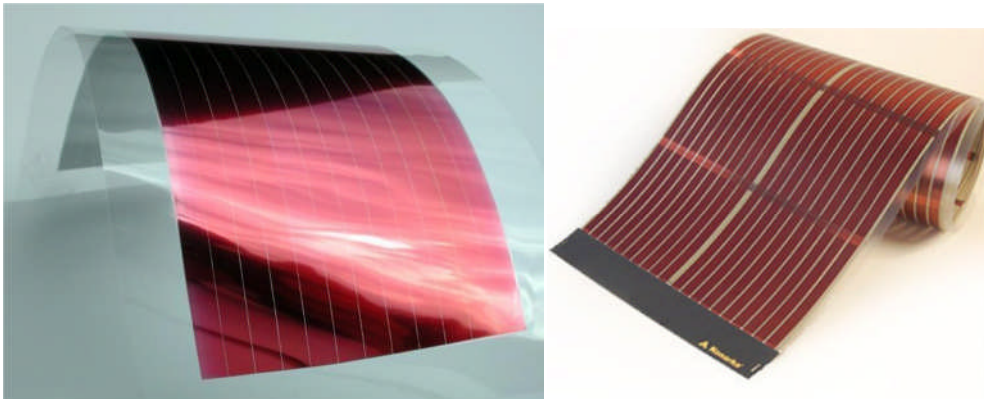


Figure I. 16 : Cellules photovoltaïques organiques [13].

I.5.6 Les cellules multi-jonction (en hybrides):

Les cellules multijonctions (figure I.17) sont composées d'un grand nombre de semi-conducteurs (GaAs, Ge, GaInP2...) possédant chacun un spectre limité. En choisissant des matériaux dont les longueurs d'onde limites sont les plus proches possibles les unes des autres, l'ensemble des cellules absorbe un spectre le plus complet possible donnant à l'ensemble un rendement très élevé pouvant atteindre 50%. Le gros défaut de ces cellules est leur coût de fabrication, car aucune production industrielle n'a encore pu être mise en place [12]. Le rendement des cellules est compris entre 15% et 20% [13].

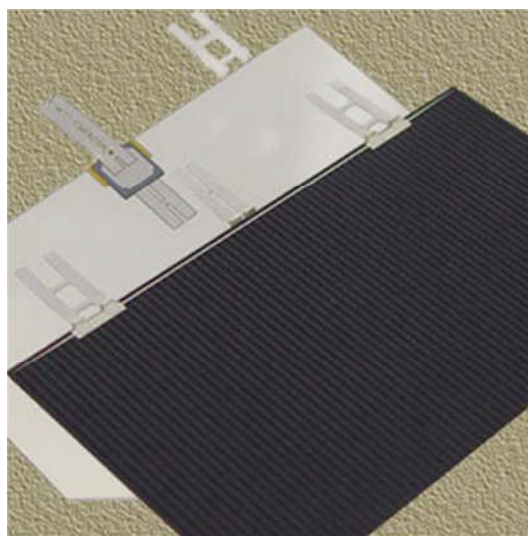


Figure I.17 : Cellules solaires à multijonctions [13]

I.6 Conclusion :

Nous avons vu dans ce chapitre, des notions de base sur l'énergie photovoltaïque (principe de la conversion PV, structure des cellules PV et leur principe de fonctionnement) ainsi que les différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques.

On n'en déduit que le meilleur rendement est porté par les cellules au silicium monocristallin (entre 14 et 16 % pour les cellules industrielles), mais pour des raisons économiques et le coût faible du silicium multicristallin (Polycristallin) cette technologie est devenue actuellement la plus utilisée. D'autres technologies récentes des cellules solaires en couches minces CIGS offrent un potentiel important en termes d'amélioration du rendement tout en réduisant les coûts de fabrication, ces cellules feront l'objet de notre étude dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Etude des propriétés du
CIGS en couches minces

II.1 Introduction :

Depuis une quarantaine d'années, beaucoup d'efforts de recherche ont été réalisés sur un grand nombre de matériaux, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques en couches minces qui possèdent un bon rendement de conversion avec un faible coût. Le développement de cellules solaires à base de CIGS a débuté dans les années 1970 [14]. Une cellule solaire en CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Dans ce chapitre nous allons présenter, dans une première partie, les propriétés structurales, électrique (structure de bandes, dopage) et optiques du CIGS. Nous allons décrire ensuite les méthodes de dépôt et les domaines d'applications. La deuxième partie sera consacrée à l'étude des propriétés du matériau CdS .

II.2 Structure cristalline :

Le matériau à la base du CIGS est le CIS (CuInSe_2) est un semi-conducteur I-III-VI₂ qui possède une structure cristalline chalcopyrite. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc blende dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille c/a est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [14]. 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 est une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 . La figure II.1 présente les différences de structure cristalline entre 3 matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS. La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La figure II.2 montre le diagramme de phases ternaire [14] de ce système à température ambiante ainsi que le diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [15]. La majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS (incluant la structure chalcopyrite α -CIS) sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés [16].

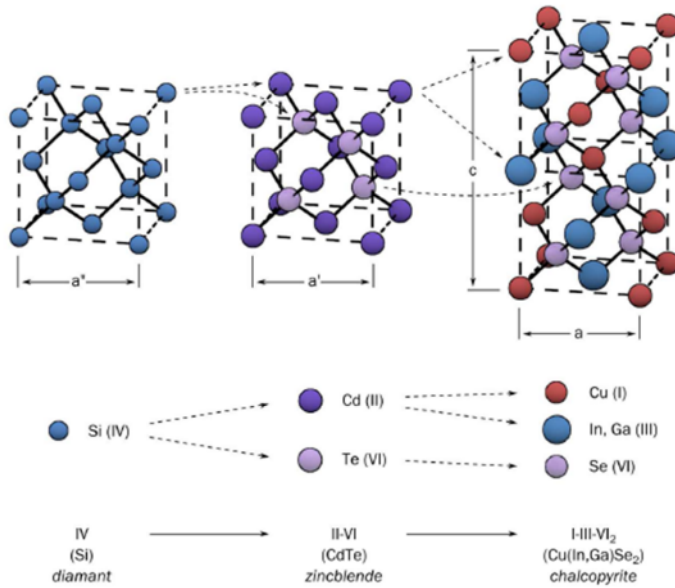


Figure II.1 : Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite d'après [14].

Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu (ratio $[Cu]/[In]$) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe. A température ambiante, la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C. Au-delà de 700°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 [17]. 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 grains du CIS peut être la source de court-circuit [18].

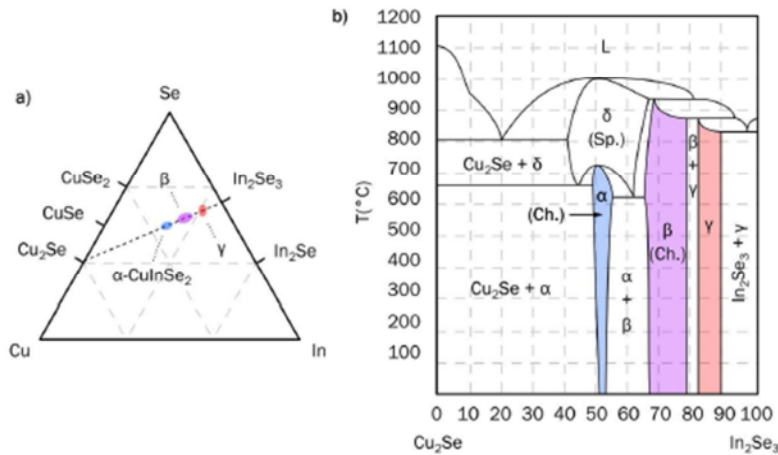


Figure II.2 : a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante, d'après [14]. b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu_2Se et In_2Se_3 , d'après [15].

Nous verrons par la suite que ces défauts, et plus particulièrement les VCu , participent au dopage p du CIGS [20]. Pour ces raisons, le CIGS est considéré comme étant un matériau ayant une grande capacité à rester stable sur de larges gammes de composition, essentiellement dans le domaine pauvre en Cu (taux de cuivre inférieur à 25%).

II.2.1 Orientation cristalline :

L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré [21], mais aussi des propriétés du substrat [22]. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques. Il n'existe actuellement pas d'explication claire de cet effet. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux atomes de Cd de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité de la diode [23]. Cependant, cette hypothèse est aussi contestée [14]. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [24] [25].

II.3 propriétés électroniques :

II.3.1 Structure de la bande :

Le CuInSe₂ et le CuGaSe₂ sont des matériaux semi-conducteurs possédant respectivement des gaps directs de 1.035eV et 1.68eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence de minimum de la bande conduction (EC) [26]. Comme nous l'avons vu précédemment, le CIGS est une solution solide de ces deux matériaux. Le ratio $x=[Ga]/([In]+[Ga])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi empirique suivante [27] :

$$E_g = 1.035 + 0.65 x - 0.264 x (1 - x) \quad (\text{II.1})$$

Le CIGS est donc un matériau dont E_g peut être ajusté entre 1.035eV et 1.68eV en fonction du taux de gallium. La valeur optimale d' E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'ondes). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire (J_{cc}). Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2eV [28], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau. Ce gradient de gap fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés usuels de dépôt de CIGS tels que la co-évaporation en 3 étapes [29]. La figure II.3 présente les 3 types de gradients de gap principalement rencontrés dans les cellules CIGS. Dans le cas où aucun gradient n'est présent (a), le transport des électrons n'est pas particulièrement influencé par la structure de bandes. Dans le cas dit d'un gradient simple (b), le gap au contact arrière (E_{g2}) est plus grand que le gap au contact avant (E_{g1}). La différence de potentiel induite facilite ainsi le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [26]. De plus, du fait de la présence d'un plus grand gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont réduites [30]. Le

troisième profil de gap est appelé double gradient (c). Il est en effet composé d'une première zone allant du contact arrière (E_{g2}) jusqu'à un gap plus faible (E_{g3}). Ce premier gradient présente les mêmes avantages que le profil simple (différence de potentiel et plus large gap au contact arrière). Dans la seconde partie, le gradient est inversé et remonte jusqu'à un gap E_{g1} . Ce dernier permet d'augmenter le gap effectif à l'hétérojonction et de limiter les recombinaisons à l'interface avec la couche de type n [31]. Ainsi, dans la configuration en double gradient, la valeur du gap minimum (E_{g3}) sera déterminante pour l'absorption des photons et donc le courant en court-circuit (J_{cc}). De même, les valeurs des gaps maximums (E_{g1} et E_{g2}) influenceront sur la tension en circuit ouvert (V_{oc}) [30].

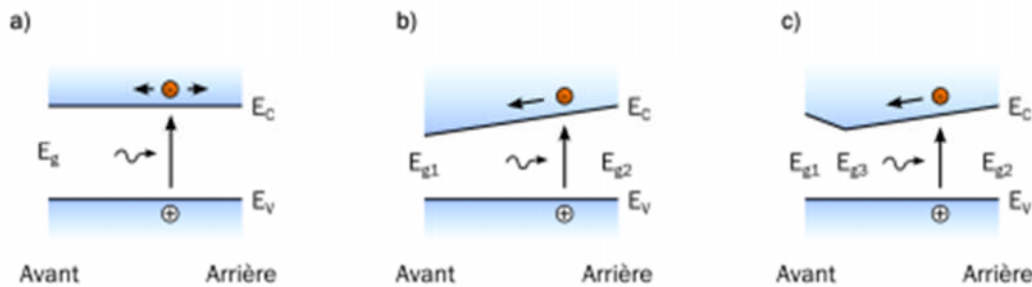


Figure II.3 : principaux types de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches de CIGS : a) bandes plates, b) simple gradient, c) double gradient d'après [31].

L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS.

II.3.1.1 Joints de grains :

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est polycristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux chargés positivement, principalement des lacunes de sélénium [33]. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure des bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons. La figure II.4 illustre la structure électronique aux joints de grains dans un tel cas. L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est pas particulièrement néfaste pour les performances de la cellule [14]. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air ou recuit) ou de sodium (naturellement présent dans le substrat en verre sodocalcique) dans la

couche de CIGS [33]. Cela a pour effet d'inhiber les effets de charge aux joints de grains. Cet effet de passivation est présenté dans la figure II.4-b. Selon un second modèle, le caractère bénin des joints de grains peut être expliqué par la faible teneur en Cu de la surface des grains du CIGS. Cette dernière a été observée de manière précise (tomographie atomique) dans des études récentes [34]. Cela entraîne un abaissement du maximum de la bande de valence par absence d'états électroniques liés aux orbitales du Cu [35]. Il en résulte une barrière aux trous qui permet de limiter les recombinaisons [36]. La figure II.4-c montre la configuration décrite selon ce modèle. Ainsi, il a été démontré que des cellules dont le matériau absorbeur présente de petits grains (donc davantage de joints de grains) pouvaient atteindre des rendements équivalents à des cellules basées sur du CIGS à gros grains [37].

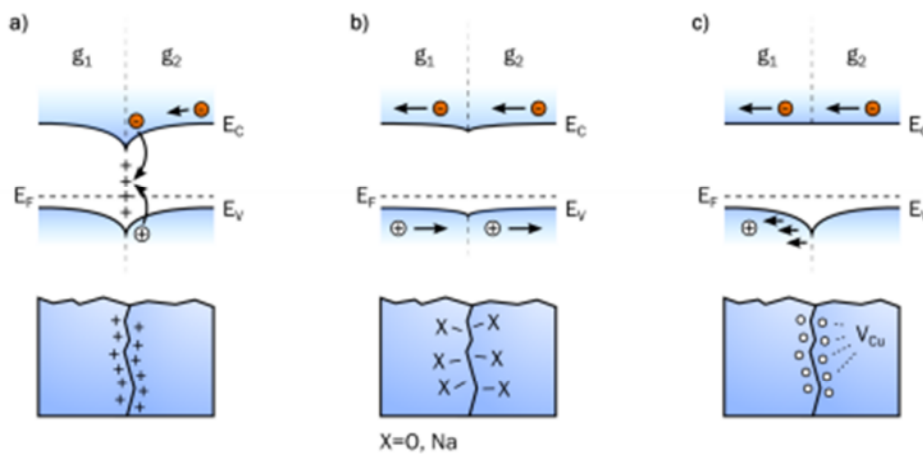


Figure II.4 – structures électroniques possibles aux joints de grains, entre un grain g_1 et un grain g_2 : a) présence de défauts chargés entraînant une courbure de bandes et des recombinaisons. b) passivation des défauts par l'oxygène ou le sodium. c) présence d'une barrière aux trous dans la bande de valence liée aux lacunes de Cu.

II.3.2 Dopage :

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). La figure II.5 récapitule les niveaux d'énergie théoriques correspondant aux principaux défauts cristallins présents dans le CIS. Dans le cas du CIGS, ces valeurs varient dans de faibles proportions en fonction du taux de Ga [38]. 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 ($CuIn$). Cependant le dopage p du CIGS est essentiellement lié aux V_{Cu} pour deux raisons. Premièrement, ils

gènèrent un niveau accepteur très proche (0.03 eV) du maximum de la bande de valence. Deuxièmement, leur énergie de formation est la plus favorable ($\Delta E_f = 0.6\text{eV}$) [20]. Quant aux défauts générant des niveaux donneurs (In_{Cu} et Cu_i), ils possèdent une énergie de formation beaucoup élevée que les V_{Cu} . C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CIGS qui est à l'origine de son dopage p.

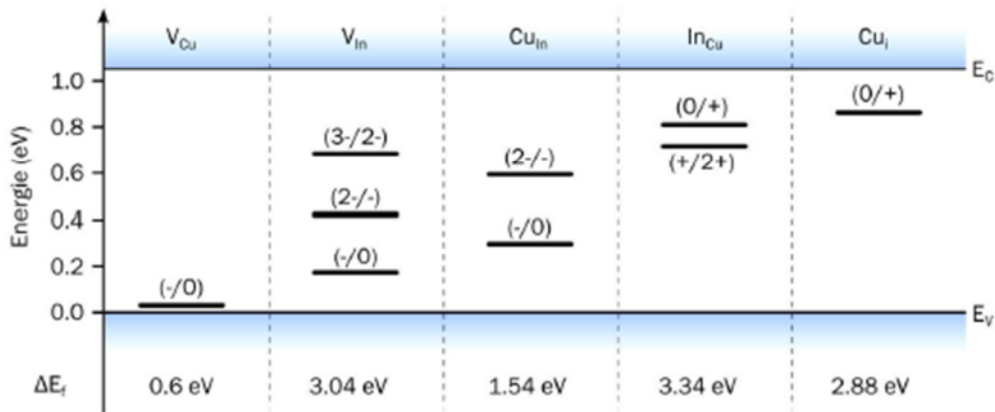


Figure II.5 : Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CIS. Les valeurs entre parenthèses indiquent les variations d'état de charge correspondant à chaque niveau. ΔE_f est la valeur théorique de l'énergie de formation de chaque défaut dans le cristal [12].

II.4 propriétés optiques :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. Les propriétés optiques des couches CuInSe_2 ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche [39]. Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que 10^5cm^{-1} dans le domaine du visible et le proche infrarouge (Figure. II.6). De plus, le CuInSe_2 a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV [40].

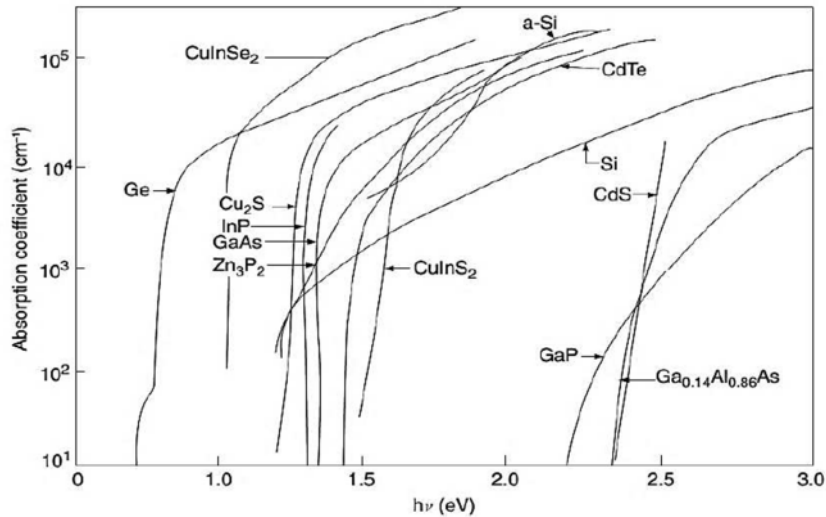


Figure II.6 : Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS) pour la fabrication des cellules solaires en couches minces [39].

Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit [41] :

$$\alpha = \frac{\sqrt{A(E - E_g)}}{E} \quad (\text{II.2})$$

Avec A, une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de $E_g = 1.02 \pm 0.02$ eV.

II.5 Propriétés du CdS :

II.5.1 Structure du CdS :

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur II-VI constitué par l'association des atomes de la colonne II (Cd) avec ceux de la colonne VI (S) de la table périodique des éléments chimiques. Le CdS est un semi-conducteur ayant deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite (figure II.7 (a)) et la structure hexagonale de la wurtzite (figure II.7(b)). Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd²⁺) et quatre anions (S²⁻) [42]. Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS a un

paramètre de maille $a = 5. \text{Å}$, et pour la phase Wurtzite les paramètres des maille $a = 4.135 \text{ Å}$ et $c = 6.74 \text{ Å}$.

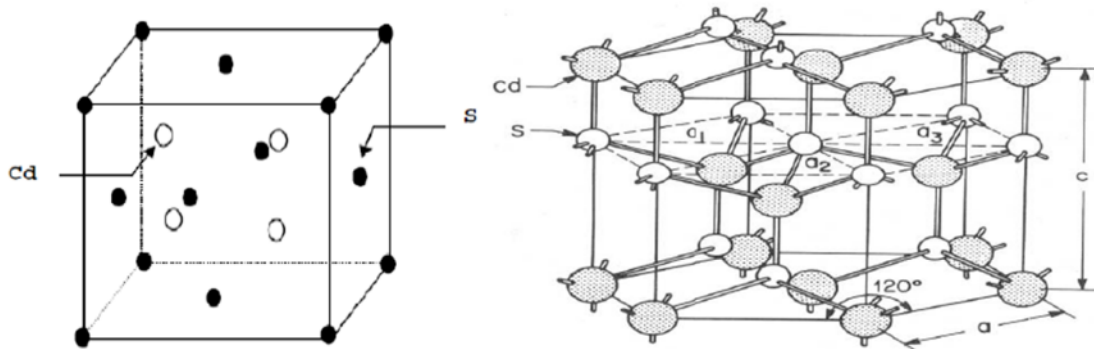


Figure II.7 : (a) Structure blende du CdS. (b) Structure wurtzite du CdS

II.5.2 Propriétés électriques :

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur de type n [43]. La résistivité convenable pour un usage photovoltaïque (entre 1 et $100 \Omega \cdot \text{cm}$) pour des couches minces de CdS d'épaisseur variant entre 1 et $4 \mu\text{m}$ ne peut être obtenue qu'après dopage ou un recuit thermique adéquat. Certes, les propriétés électriques des couches minces de CdS sont liées aux paramètres d'élaboration. Wilson et Woods [44] ont reporté que la résistivité des films minces de CdS élaborés par évaporation pour une température donnée dépend de leur épaisseur. Dans le cas des couches minces de CdS déposées selon le procédé CBD, la résistivité électrique est généralement très grande à cause de la très faible épaisseur des couches élaborées, elle peut atteindre des valeurs dépassant $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [45, 46] et chute à 10^3 et $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ [47] après traitement thermique.

II.5.3 Propriétés optiques :

Les films en CdS ont un taux de transmission compris entre 50 et 70 % dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, qui permettent de les utiliser comme des couches fenêtres dans les cellules solaires. La transmission est une fonction de l'épaisseur, du gap, et de la structure de film. Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2.33 et 2.56 eV [48], ou entre 2.1 à 2.4 eV [49] à différentes températures.

Le décalage du gap vers la région bleue de longueur d'onde avec la diminution de la température est étudié dans la référence [50]. La valeur du gap dans la plupart des études est 2.45 eV à température ambiante [51]. L'indice de réfraction de couche mince en CdS est 2.5 [53].

II.6. Dopage de type n et de type p :

Il existe deux types de dopage :

II.6.1. Dopage de type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé n (figure II.8).

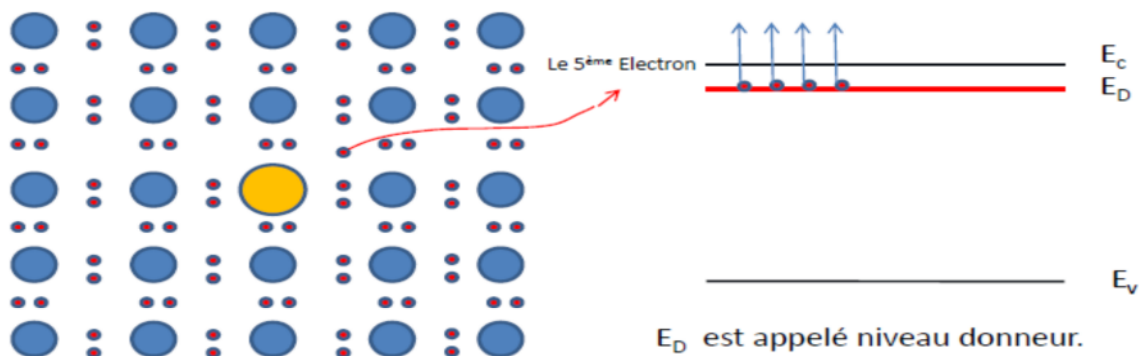


Figure II.8: Dopage de type n

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

II.6.2. Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés de type accepteur. On dit que le semi-conducteur est dopé p (figure II.9).

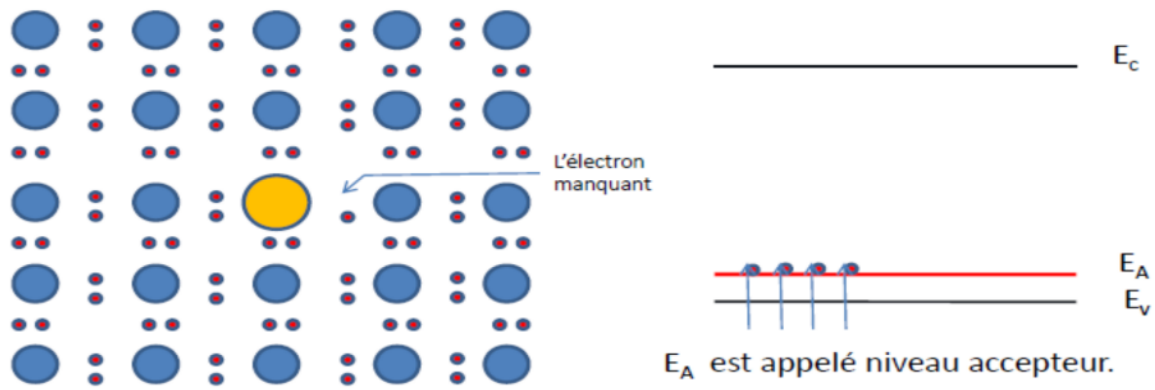


Figure II.9: Dopage de type p

Dans Semi-conducteurs de type P : Les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires.

II.7 Propriétés de l'oxyde de zinc ZnO

II.7.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc ZnO est un semiconducteur binaire de type II-VI non toxique en comparaison avec le CdS. La cristallisation de l'oxyde de zinc se fait selon le système hexagonal structure wurtzite. Quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et entourent chaque atome de zinc et vice versa (figure II.10).

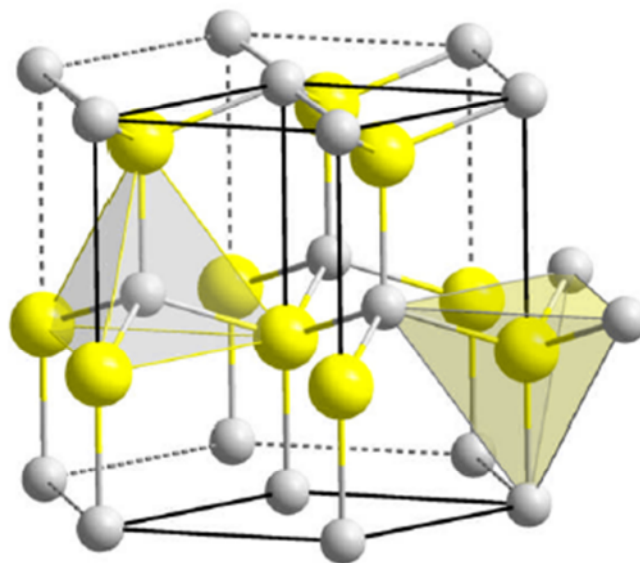


Figure II.10 : Structure cristalline de ZnO : ZnO (en jaune), O (en gris).

II.7.2 Propriétés électriques

Le semi-conducteur ZnO est à gap direct. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3 eV et 3.4 eV [54, 55]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Le tableau II.1 résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300K	3.4 ± 0.02 eV
Masse effective des électrons	$0.28 m_0$
Masse effective des trous	$0.6 m_0$
Densité d'états dans la BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau II.1 : Quelques propriétés électriques de ZnO [56].

Il y a deux types d'imperfections dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle.

II.7.3 Résistivité

Dans les semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage. M. Sahal [57] a étudié la variation de la résistivité des films de ZnO:Al en fonction de la concentration du dopant Al (figure II.11). Il a remarqué que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium et atteint sa valeur minimale de $9 \Omega \cdot \text{cm}$ à une concentration de 2% d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau.

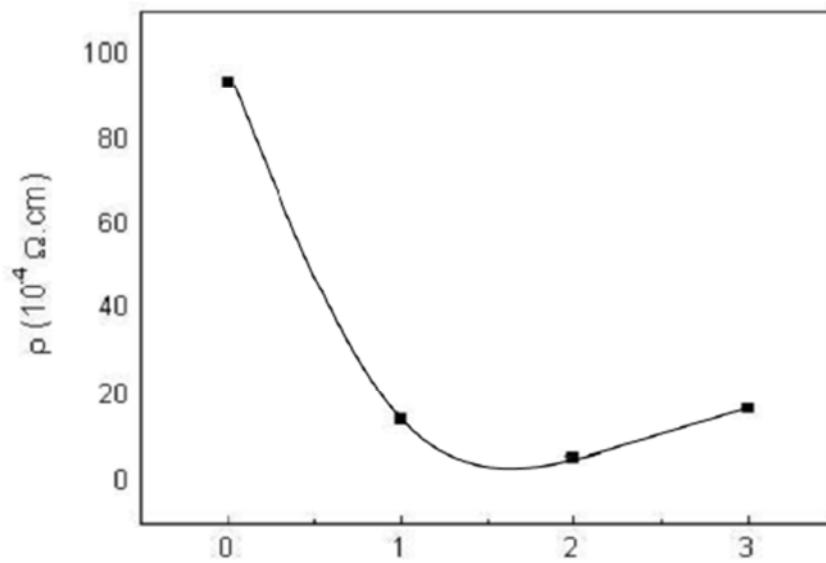


Figure II.11 Résistivité électrique des films de ZnO :Al en fonction de la concentration du dopant Al [56].

II.7.4 Propriétés optiques

Dans le domaine visible, le ZnO est un matériau transparent. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'un autre côté, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [58]. En couches minces, la transmittance optique de ZnO :Al recuit à 500 °C est représentée dans la figure II.12.

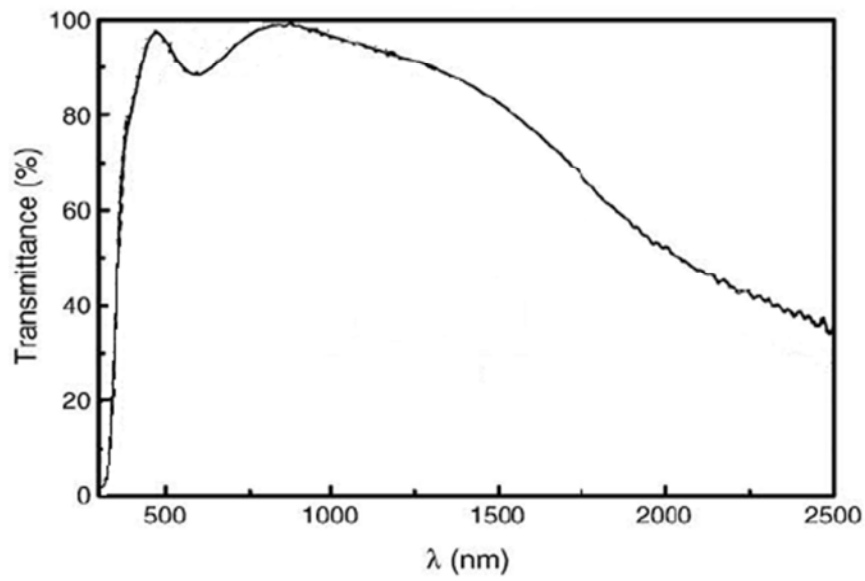


Figure II.12 : Transmission optique des films minces ZnO:Al recuits à 500 °C [56].

Dans le tableau II.2 sont groupées quelques propriétés optiques de ZnO.

Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction n à 560 nm	1.8 - 1.9
Constante diélectrique ϵ	8.7
Transmittance T (visible)	80% - 90%

Tableau II.2 : Quelques propriétés optiques de ZnO [59].

II.8 Méthodes de dépôt :

Il existe trois méthodes de réalisation d'une cellule solaire à base de CIGS, ces méthodes de dépôt sont :

- dépôt par pulvérisation ;
- dépôt par bain chimique ;
- dépôt par Co-évaporation.

II.8.1 Dépôt par pulvérisation :

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide (la cible) par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon Ar^+ . En effet, on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source du matériau (cible), l'autre c'est le port substrat. On procède au bombardement de la source par des ions connus accélérés dans le champ électrique de la cible, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont diffuser dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre eux sont recueillis sur le substrat en formant ainsi la couche désirée. Les différentes étapes de dépôt par pulvérisation sont illustrées dans la figure (II.13).

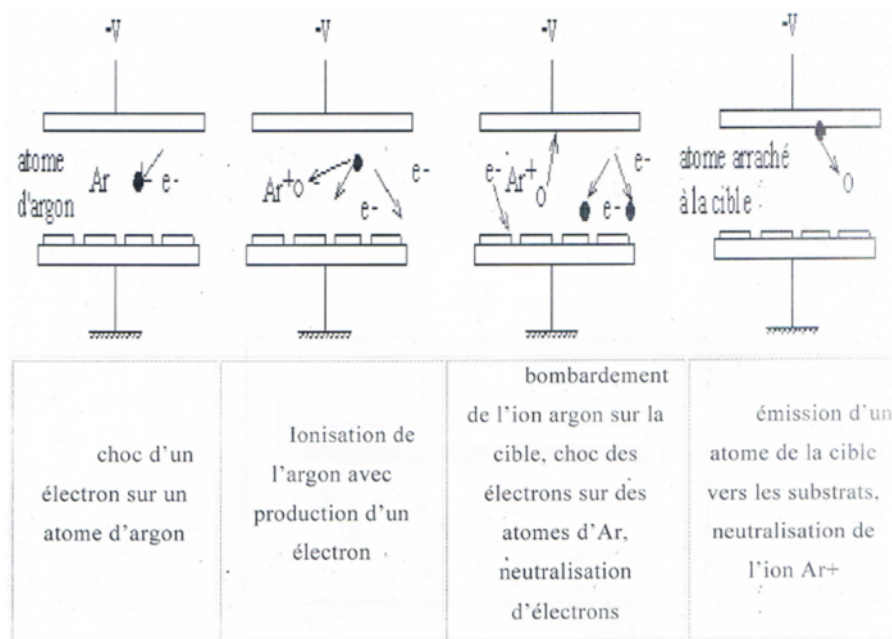


Figure II.13 : Différentes étapes de dépôt par pulvérisation [13].

La pulvérisation se déroule dans une enceinte sous vide (vide secondaire 10^{-6} torr) réalisé à l'aide de deux pompes (primaire et secondaire). Dans l'enceinte on distingue la cathode (matériau à pulvériser), l'anode (substrat et son support) (voir figure II.14).

Dans cette technique on distingue deux modes :

- pulvérisation réactive : dans ce type de pulvérisation on introduit un gaz actif dans l'enceinte tel que l'oxygène.
- Pulvérisation non réactive : dans laquelle l'atmosphère de décharge est chimiquement neutre.

Il est à noter qu'il existe différents types de systèmes de pulvérisation suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante).

Cette technique présente l'avantage de pouvoir être réalisée à basse température, ainsi elle permet de déposer tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques. En fait tous les matériaux qui acceptent la mise sous vide et un léger échauffement peuvent être traités par ce procédé.

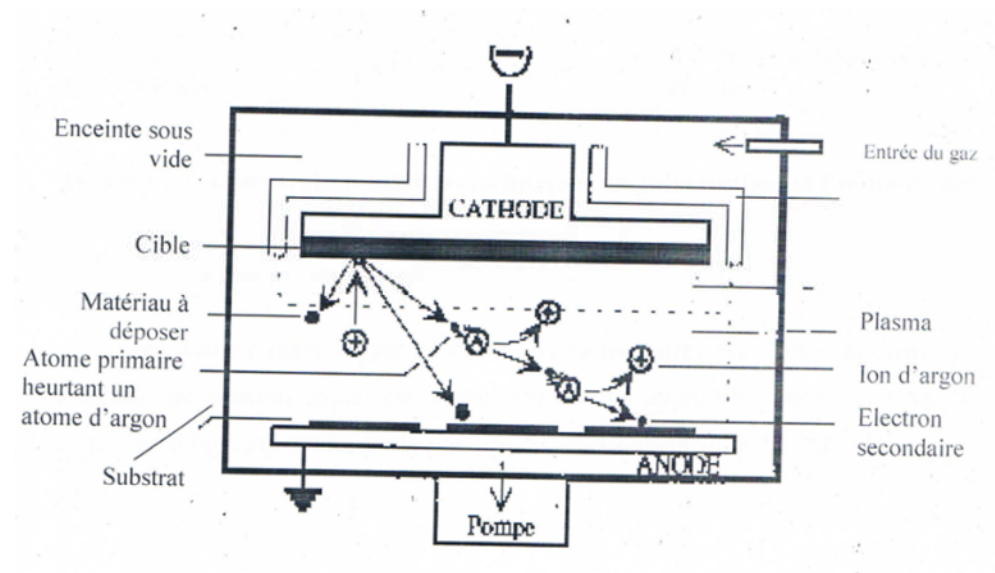


Figure II.14 : bâti de pulvérisation.

II.8.2 Dépôt de bain chimique :

La technique CBD est l'une des plus anciennes méthodes, elle a été utilisée dès 1910 [54]. Le dépôt chimique en solution ou Chemical Bath Déposition (CBD) est l'analogue du dépôt

chimique en phase vapeur (CVD). La réaction entre les précurseurs dissous, généralement en solution aqueuse, a lieu à basse température ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). La CBD a souvent été utilisée pour le dépôt des sulfures et des séléniures. La CBD consiste à former un film solide en contrôlant la précipitation d'un composé sur un substrat adapté par une simple immersion dans un bain ou, comme pour la CVD, tous les précurseurs chimiques sont dissous en même temps (figure II.15). Contrairement aux techniques sous vide, la CBD est une technique peu onéreuse. L'appareillage consiste en une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température (ou à un simple thermomètre). Les précurseurs employés sont d'utilisation courante et relativement bon marché. Comme la recommandation spécifique sur la nature ou les propriétés du substrat ne sont pas exigées, une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques. L'épaisseur de la couche déposée ainsi que la vitesse de croissance des films dépendent de grandeurs facilement contrôlables telles que la température de bain, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la concentration des réactifs. Ces paramètres liés à la capacité de la CBD à recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, permettent d'envisager cette technique d'un point de vue industriel [55,56], comme c'est le cas pour l'élaboration de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS sur des surfaces allant jusqu'à 1m^2 [57].

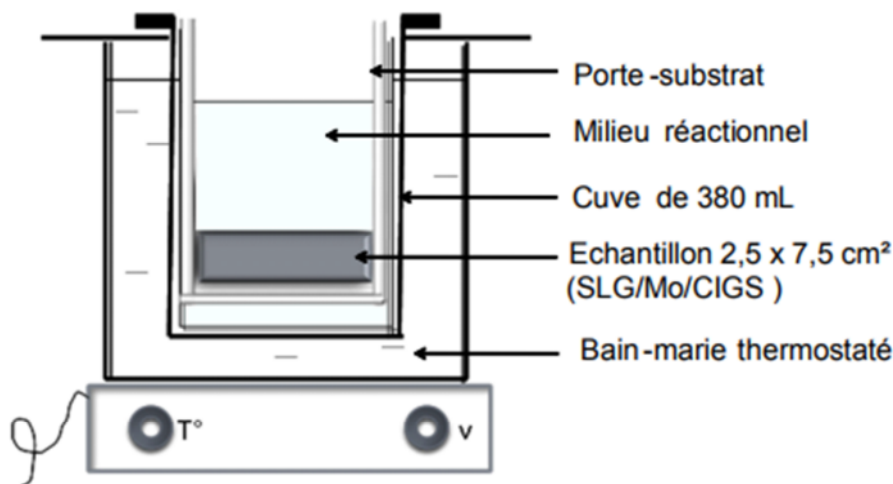


Figure II.15. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par bain chimique.

II.8.3 Co-évaporation sous vide :

La co-évaporation est une méthode de dépôt physique par phase vapeur (ou PVD : Physical Vapor Deposition). Les matériaux purs à déposer sont placés sous forme solide dans des creusets portés à haute température. La température des creusets conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition du dépôt. Un vide poussé est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat et pour éviter les impuretés. Le substrat est porté à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Un schéma du montage est présenté sur la figure II.16.

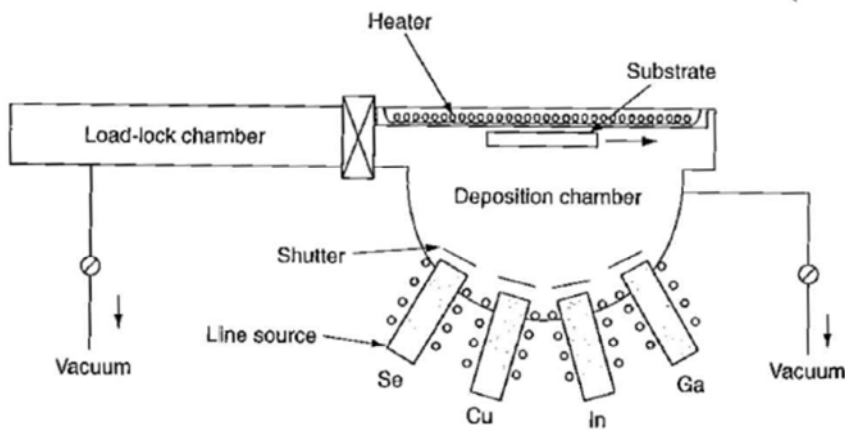


Figure II.16 : Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS [58] à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se.

La co-évaporation sous vide (à partir de sources élémentaires) de Cu(In,Ga)Se_2 avec un gradient du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ en profondeur a permis récemment d'obtenir des cellules avec un rendement de 19,9% au NREL (National Renewable Energy Laboratory) [59] et un rendement de 20,3% pour ZSW (Zentrum für Sonnenenergie & Wasserstoff Forschung, Allemagne) [60]. Il reste encore un écart par rapport au rendement théorique maximal qui est de 30% pour une largeur de bande interdite optimale de 1,5 eV [61]. Le procédé de co-évaporation à partir de sources élémentaires, optimisé pour obtenir des cellules de haut rendement, se compose typiquement de trois étapes (« three-stage process », [62]), présentées sur la figure II.17.

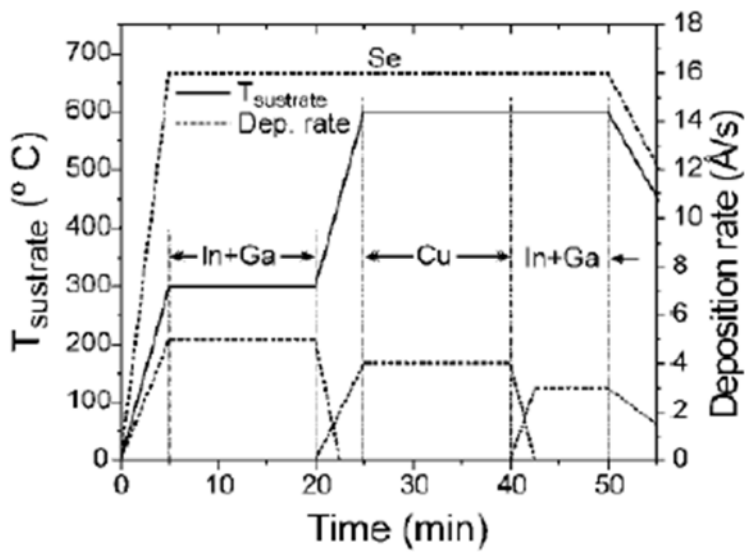


Figure II.17: Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse du CIGS par co-évaporation [63].

Une première étape implique le dépôt de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ sur un substrat chauffé à 300-350°C. Une deuxième étape de dépôt de Cu et Se permet d'obtenir une couche riche en cuivre et d'initier la croissance de gros grains, alors que le procédé se termine par un dépôt riche en indium et gallium pour assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche. Les dernières étapes sont effectuées avec une température de substrat de 550 à 600°C. Le refroidissement se fait sous vapeur de Se. L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. Mais le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux reste difficile, et la technique est coûteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar). De plus, elle ne permet qu'une utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets d'évaporation puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur. L'entreprise WürthSolar développe des modules à partir de CIGS co-évaporé qui atteignent des rendements de 13% ($60 \times 120 \text{ cm}^2$ de superficie [64]). Ils sont partenaires avec le laboratoire ZSW qui développe des modules photovoltaïques de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ de superficie avec 15% de rendement [65]. L'analyse des conditions exactes de procédés dans lesquels sont synthétisées les meilleures cellules permet de distinguer les paramètres importants nécessaires à des hauts rendements. Jackson et al. [66] ont ainsi réalisé des cellules dont le rendement est de l'ordre de 19% avec des taux $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ de 0,69 à 0,98 et des taux $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ de 0,21 à 0,38. La taille des grains varie, elle atteint $1 \mu\text{m}$ dans la moitié haute de l'absorbeur, et 0,2 à $0,5 \mu\text{m}$ dans la moitié basse.

Ainsi il a été conclu que la composition et les tailles de grains ne sont pas des paramètres limitant l'obtention de hauts rendements. Au contraire, un gradient prononcé de Ga au sein du matériau en fonction de la profondeur peut être important. Pour les cellules de Jackson et al. [66] la teneur minimale en Ga, dans l'épaisseur de l'absorbeur, est deux fois plus faible que la teneur en Ga en surface, et trois fois plus faible que la teneur en Ga dans la zone proche du contact arrière en Mo. Les temps et méthodes de transfert entre les synthèses des différentes couches (Mo, CIGS, CdS, ZnO) sont également importants. Ainsi, une procédure a été mise en place par Jackson et al. [66], comprenant un nettoyage approprié des substrats et des temps de transition limités à 2 min entre la mise à l'air du CIGS, après sa synthèse sous vide, et le dépôt CBD de CdS. Cela a permis une meilleure reproductibilité et une légère amélioration des rendements photovoltaïques des cellules synthétisées. Cette observation confirme les résultats de Metzger et al. [67] qui montrent une dégradation significative des rendements et des propriétés optoélectroniques de l'absorbeur CIGS lorsque celui-ci est exposé à l'air. La durée de vie des porteurs, mesurée par photoluminescence résolue en temps (TRPL), est ainsi divisée par deux après une heure d'exposition à l'air ou après cinq jours de conservation sous atmosphère de N₂.

Ces paramètres d'exposition à l'air, et plus généralement de contrôle qualité du procédé, sont donc des éléments cruciaux dont l'importance n'est pas encore complètement bien définie (les résultats sont récents, ils ont été obtenus ces trois dernières années) et auxquels il faut faire attention dans le cadre du développement d'un procédé de synthèse du CIGS.

II.9 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté, dans une première partie, une étude approfondie sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du CIGS. Nous avons décrit les principales techniques de fabrication de ce matériau.

Nous en concluons que le CIGS dans sa structure chalcopyrite est un semiconducteur prometteur pour les applications photovoltaïques, vu ses caractéristiques intéressantes, notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration. Ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériau de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

Nous avons présenté également, dans une deuxième partie, les propriétés structurales et optoélectroniques du sulfure de cadmium CdS et de l'oxyde de zinc comme composants des cellules solaires qui feront objet de notre étude dans les chapitres suivants.

Chapitre III

Etude des cellules
solaires à base de
CIGS

III.1 Introduction :

Aux cours de ces dernières années, le développement de cellules solaires à base de CIGS a eu des progrès très significatifs. Les cellules solaires à base de CIGS sont prometteuses. En effet, l'alliage entre le cuivre, le gallium, l'indium et le sélénium forme un très bon absorbant (ce qui se traduit par des rendements élevés). Un rendement supérieur à 19% a été obtenu par plusieurs groupes [68],[69]. Dans ce chapitre, nous présentons une étude des cellules solaires à base de CIGS en décrivant leur structures et fonctionnement ainsi que leur technique de fabrication.

III.2 Structure des cellules solaires CIGS :

III.2.1 Composants d'une cellule solaire CIGS :

Les cellules solaires à base de CIGS sont des cellules à hétérojonction (le semi-conducteur de type p), elles peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicateso-calcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques. Elles se composent souvent (figure III.1):

- ✓ d'un verre de protection.
- ✓ d'une couche conductrice transparente en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 450 nm d'épaisseur (elle est souvent précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium).
- ✓ d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS).
- ✓ de la couche de CIGS (épaisseur : environ 4 μm).
- ✓ du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène.

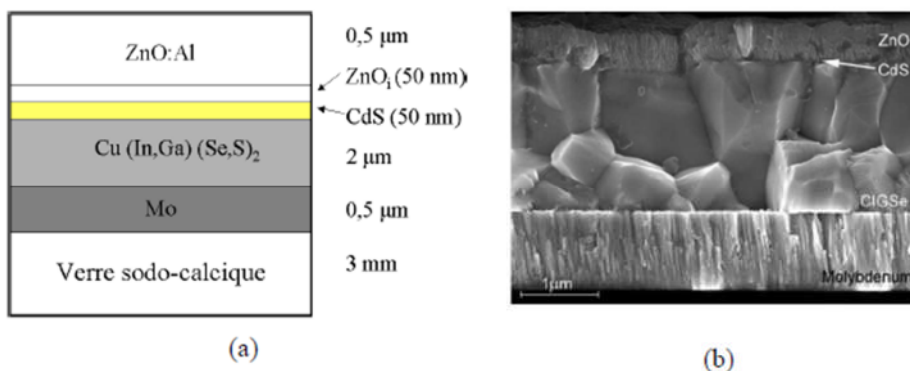


Figure III.1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB) [70].

le CIGS, est l'absorbeur de la cellule (c'est-à dire la zone où les paires électrons trous sont générées sous illumination). La jonction est formée avec le (CdS/ZnO), des semi-conducteurs de type n. Le ZnO est appelé couche fenêtre, car il doit laisser passer le rayonnement jusqu'à l'absorbeur. Le CIGS présente un gap direct et possède un grand coefficient d'absorption : quelques μm d'épaisseur sont suffisants. La structure d'une telle cellule solaire est présentée sur la figure III.1. A l'arrière de la jonction, le substrat est ici du verre sodo-calcique et le molybdène forme le contact ohmique arrière recueillant les trous. La couche de $4\mu\text{m}$ de CIGS permet d'absorber la lumière. Sur cet absorbeur, une couche de 50 nm de CdS (appelée couche tampon, faiblement dopée n) réalise la jonction. Une couche de ZnO intrinsèque de 50-100 nm de haute résistivité s'intercale en général entre le CdS et le ZnO dopé. Selon Rau et al. [71], elle permet une limitation des pertes électriques dues aux inhomogénéités dans l'absorbeur, en empêchant les défauts du CIGS de dominer la V_{co} . Puis une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium, donc fortement dopée n, forme la fenêtre avant, conductrice, et transparente, pour récupérer les électrons. Un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al, peut être ajouté pour collecter le courant de manière plus efficace.

III.2.2 Les différentes architectures des cellules solaires à base de CIGS :

On peut distinguer plusieurs configurations des cellules CIGS :

- Verre /Mo/CIGS/CdS/ZnO
- Verre/Mo/CIGS/ZnS/ZnO
- Verre /Mo/CIGS/ZnS/(Zn,Mg)O
- Verre /Mo/CIGS/CdS/(Zn,Mg)O
- Verre /Mo/CIGS/CdS/Zn(S ,O,OH)

Le verre peut être remplacé par d'autres substrats comme une feuille métallique ou du plastique. Ainsi, le verre donne une structure rigide tandis que le plastique ou la feuille métallique donne une structure souple. Les meilleures performances sont obtenues avec les cellules possédant une configuration du type verre /Mo/CIGS/CdS/ZnO.

III.3 Fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGS :

III.3.1 Structure de bandes de l'hétérojonction CIGSe/CdS :

La jonction (p-n) des cellules à base de CIGS est assurée par l'hétérojonction CIGS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al. En effet, les différences d'affinité électronique et de bande interdite entre les différents matériaux entraînent la formation de barrières ou de marches énergétiques [72],[73].

Dans le cas de l'hétérojonction CIGS/CdS (figure III.2), la différence d'affinité électronique des deux semi-conducteurs entraîne la formation d'une barrière énergétique de l'ordre de 0,3 eV vérifiée expérimentalement [74].

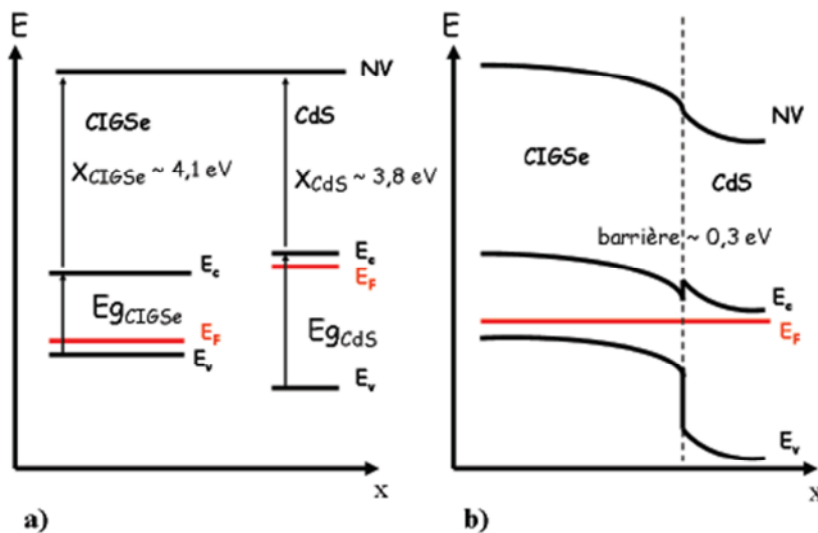


Figure III.2 : a) représentation des niveaux de bandes des couches CIGS et CdS avant contact en tenant compte des valeurs d'affinité électronique et des bandes interdites E_g . b) Structure de bande de la structure CIGS/CdS en contact [74]

III.3.2 Interface molybdène/CIGS :

L'interface molybdène/CIGS est fondamentale dans le fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGS. D'après les valeurs des travaux de sortie des différents matériaux, la jonction devrait se comporter comme un contact de type Schottky pour les trous du CIGS. En effet, comme le montre la figure III.3(a), le faible travail de sortie du molybdène autorise la diffusion des électrons vers le CIGS, formant une zone de déplétion [75]. Le champ électrique créé dans cette zone limiterait la diffusion des porteurs et deviendrait alors néfaste pour les

performances de la cellule solaire. En réalité, au cours de la croissance de la couche de CIGS, il se forme une fine couche de MoSe_2 de l'ordre de 10 nm [76],[77]. Si les phénomènes mis en jeu sont toujours sujets à débat, la communauté s'accorde sur le rôle bénéfique de cette couche de MoSe_2 . Le matériau serait un semi-conducteur présentant une affinité électronique autour de 3,8 eV et une bande interdite de 1,4 eV. En raison d'une courbure de bande favorable présentée (figure III.3(b)), cette couche permettrait de modifier l'interface en réduisant les effets du champ dus au contact redresseur entre le molybdène et le CIGS [78].

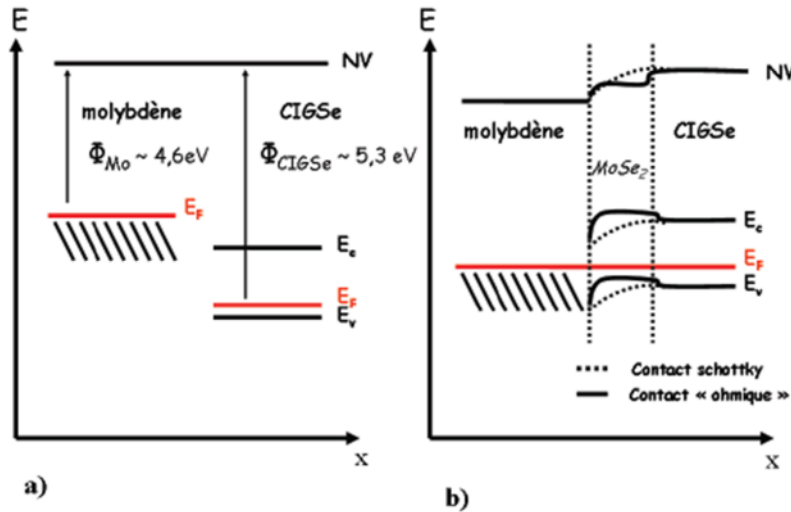


Figure III.3 : a) Représentation des niveaux de bandes des couches de CIGSe et molybdène en tenant compte des valeurs des travaux de sortie

b) Structure de bande de la structure molybdène/CIGSe en contact avec et sans la couche de MoSe_2 [78]

III.3.3 Structure de bandes de la cellule solaire à base de CIGS :

La structure de bandes de la cellule solaire à base de CIGS est représentée sur la figure III.4. Les structures de bandes aux interfaces $\text{CdS}/\text{r-ZnO}$ et $\text{r-ZnO}/\text{ZnO:Al}$ sont également contrôlées par les différences entre les affinités électroniques des différents matériaux [79],[78].

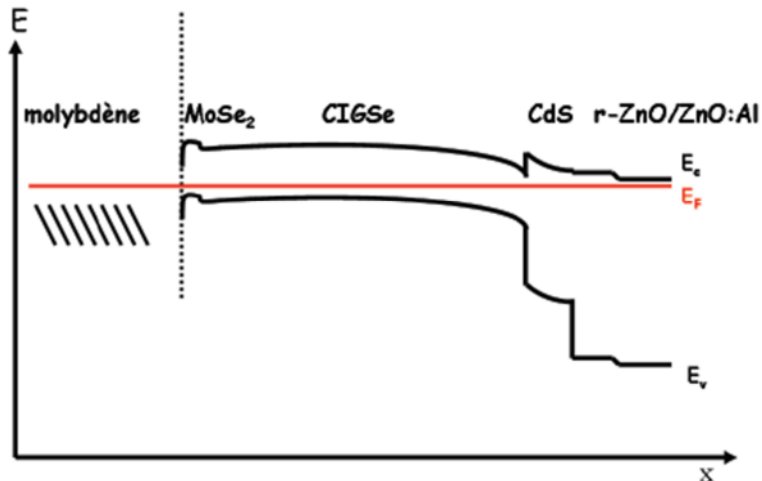


Figure III.4 : Structure de bande de la cellule solaire à base de CIGS [79]

III.4 technique de fabrication :

Plusieurs méthodes sont utilisées au niveau industriel pour assembler des cellules CIGS. Le contact arrière (c'est-à-dire la couche de molybdène) est déposé par pulvérisation cathodique. La salinisation (l'électrodéposition ou la pulvérisation suivie d'une exposition à un gaz contenant du sélénium), la co-évaporation ou la pulvérisation réactive sont ensuite utilisées pour déposer la couche absorbante. La couche tampon naturellement dopée n est adjointe via un bain chimique. Enfin, la couche fenêtre (c'est-à-dire le conducteur supérieur transparent) est toujours déposée par pulvérisation. La meilleure cellule CIGS a été fabriquée par co-évaporation. La plupart de ces procédés impliquent l'utilisation répétée de hautes températures ou l'obligation de travailler sous une atmosphère protectrice à de faibles pressions (environ 10^{-8} mbar). Ces quelques points font rapidement grimper les coûts de fabrication. Des alternatives moins onéreuses existent, mais les cellules produites présentent des rendements moindres. Ainsi, les cellules CIGS peuvent également être fabriquées par impression. Dans ce cas, les éléments requis sont immergés sous forme de nanoparticules dans une encre. Une imprimante spécifique est alors employée pour déposer les différentes couches composant les cellules, à température ambiante et dans un environnement classique (pas de vide, d'atmosphère inerte, etc.). Les structures produites par impression affichent donc un rendement inférieur aux autres. Néanmoins, ce procédé de fabrication a l'avantage d'accélérer la production et de rentabiliser au mieux l'utilisation des matériaux.

Enfin, les différentes couches peuvent être déposées par frittage. Des nanoparticules sont étendues par un système d'électro-pulvérisation sur des précurseurs puis chauffées, mais sans que leur température de fusion soit atteinte. Elles vont alors se souder entre elles, et ainsi assurer une cohésion dans les couches déposées.

III.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude de la cellule solaire à base de CIGS qui rentre dans la génération des cellules solaires en couches minces. Nous avons étudié sa structure et son fonctionnement ainsi que sa méthode de fabrication.

L'étude de la structure de la cellule a permis de comprendre le rôle des différentes couches et plus particulièrement l'intérêt de la couche de MoSe_2 à l'interface molybdène/CIGS. Aussi, nous avons étudié le fonctionnement de la cellule à hétérojonction en considérant la structure de bandes, cette approche nous a permis de décrire précisément les interfaces CIGS/CdS et molybdène/CIGS.

Chapitre IV

Optimisation du rendement de
conversion des cellules solaires
à base de CIGS

IV.1 Introduction :

Dans le but d'optimiser la structure d'hétérojonction ZnO/CdS/CIGS, nous devons étudier et analyser l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif en utilisant la simulation numérique. Dans ce travail nous allons étudier l'effet de l'épaisseur et de dopage de les couches CIGS et CdS et ZnO sur la densité de courant du court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de remplissage (FF), et le rendement de conversion photovoltaïque (η). Nous avons étudié également l'effet de la température sur les caractéristiques photovoltaïques des cellules.

IV.2 Présentation du logiciel de simulation AFORS-HET :

Le logiciel AFORS-HET (Automate For Simulation of Heterostructure) est un outil de simulation numérique à une dimension, développé en Allemagne par le laboratoire Helmholtz Aentrum Berlin (HZB). Ce logiciel est adapté d'une manière particulière à la simulation des cellules solaires à hétérojonction à base de CIGS (un alliage à base de cuivre, indium, gallium et de sélénium).

AFORSE-HET possède une interface graphique qui nous permet de définir, de créer facilement des structures différentes, dont on peut contrôler la plupart des paramètres, tel que : l'affinité électronique, énergie du gap du matériau, la mobilité des électrons et trous..., cette interface est répartie en 3 zones (voir figure IV.1) :

- a. Zone de contrôle : program control ;
- b. Zone de paramètre externes : external parameters ;
- c. Zone de mesure : measurement.

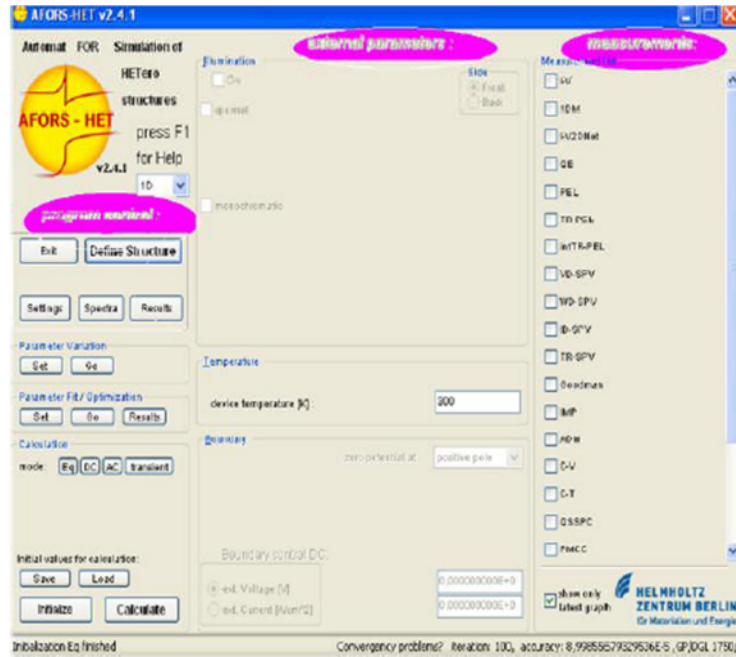


Figure IV.1 : fenêtre principale de l'interface graphique du logiciel de simulation.

La zone de contrôle sert à définir la structure de la cellule à simuler, ainsi que les paramètres de chaque couche utilisée. Les paramètres externes tels que la température externe, le spectre d'illumination ainsi que les conditions aux limites sont déclarés dans la deuxième zone (extra paramètres), la troisième zone ou les mesures sont effectuées s'appelle measurement.

IV.2.1 Etapes de simulations :

La première étape de simulation avec AFORS-HET est habituellement de définir la structure que nous allons simuler. Une structure est composée toujours d'un contact avant et arrière et un nombre variable de couches entre les quelles existent des interfaces, on peut les définir en cliquant sur le bouton correspondant dans la fenêtre principale de AFORS-HET (figure IV.2)

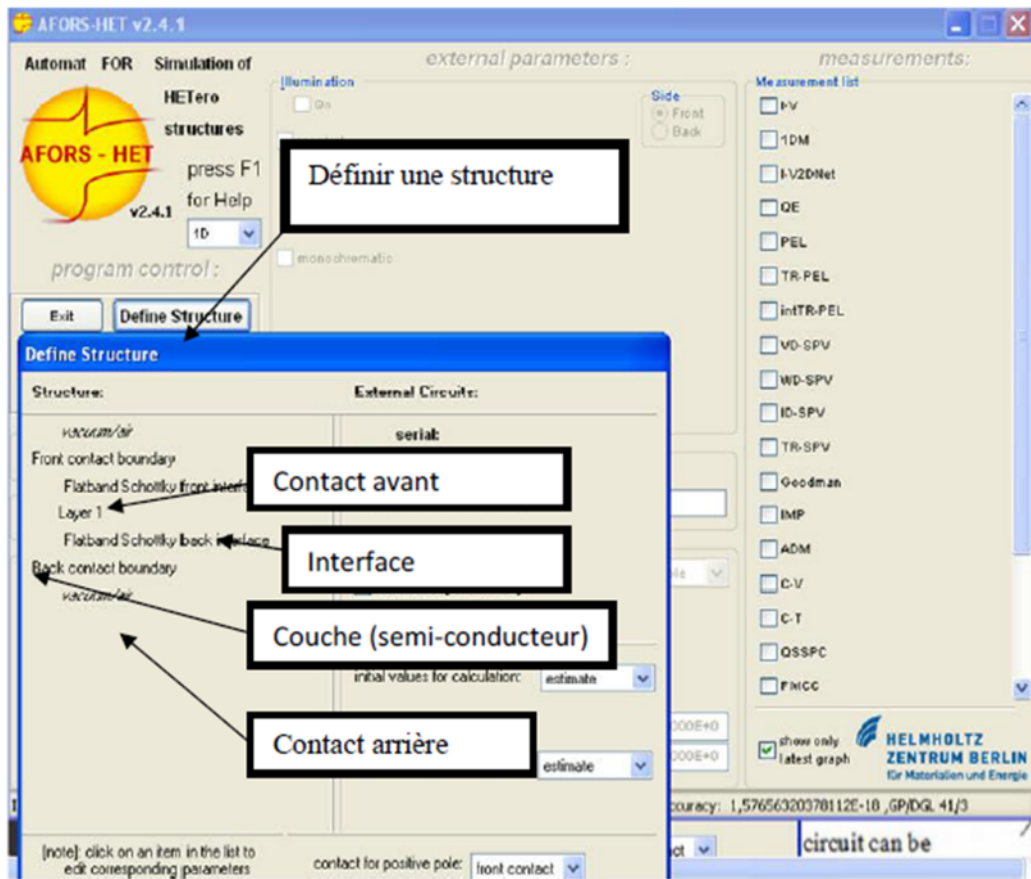


Figure IV.2 : fenêtre correspondante à la définition de la structure.

Après la définition de la structure, nous introduisons les paramètres nécessaires tels que l'épaisseur et les propriétés électroniques (le gap, le dopage....etc.), voir (figure IV.3)

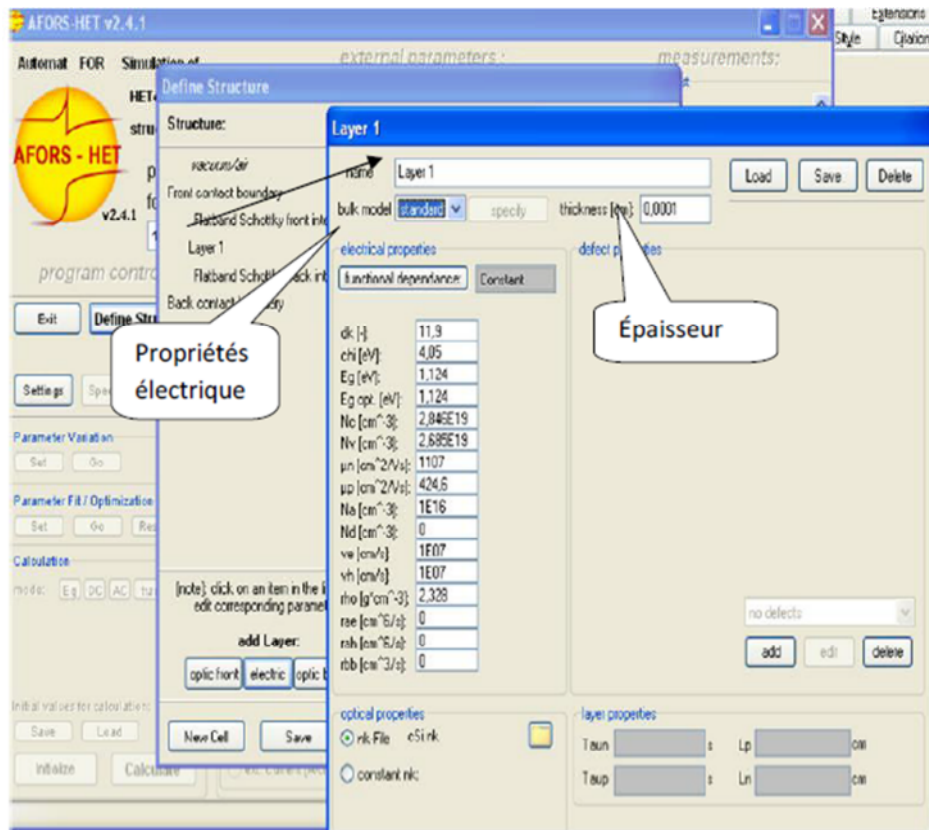


Figure IV.3: introduction des différents paramètres de la cellule.

Une fois la cellule est créée et enregistrée, le calcul des conditions d'équilibre thermodynamique est effectuée comme illustré sur la (figure IV.4).

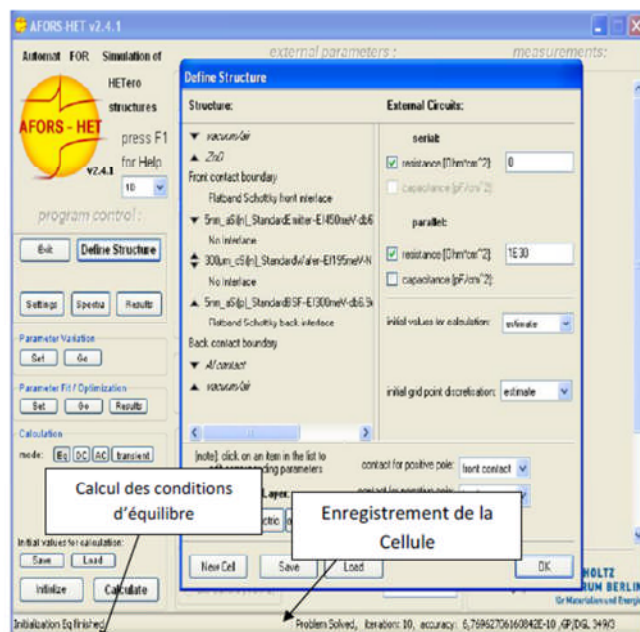


Figure IV.4 : calcul des conditions thermodynamiques de la cellule.

Pour l'illumination de la cellule, on choisit d'abord le mode de polarisation AC ou DC, on sélectionne ensuite la lumière spectrale ou monochromatique avec laquelle on veut travailler (figure IV.5). On pourra ensuite effectuer de nombreuses simulations.

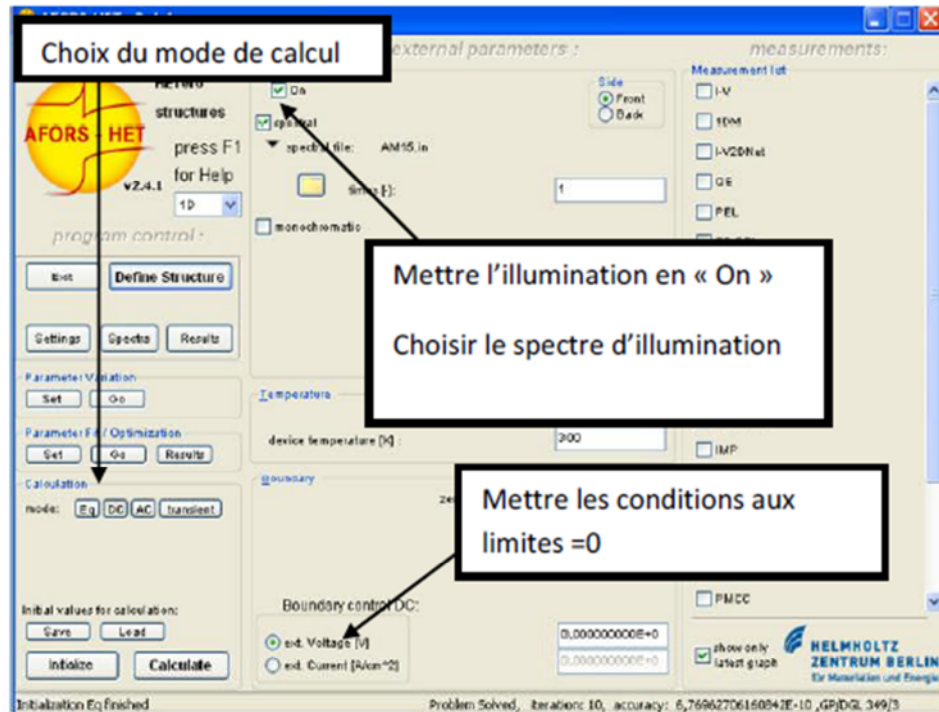


Figure IV.5 : Mode de calcul et illumination de la cellule.

Ce logiciel AFORS-HET est utilisé par les nombreux chercheurs [17], [47] dans la simulation des cellules solaires à hétérojonction et HIT.

IV.2.2 Présentation des cellules solaires simulées :

Dans cette étude on fait l'étude d'une cellule solaire avec une couche absorbeur en CIGS dont la structure est la suivante : ZnO(n)/CdS(n)/CIGS(p) (Figure IV.6). Nous avons simulé ses paramètres électriques (l'épaisseur et dopage de chaque couche) afin de concevoir une cellule ayant un rendement électrique maximal.

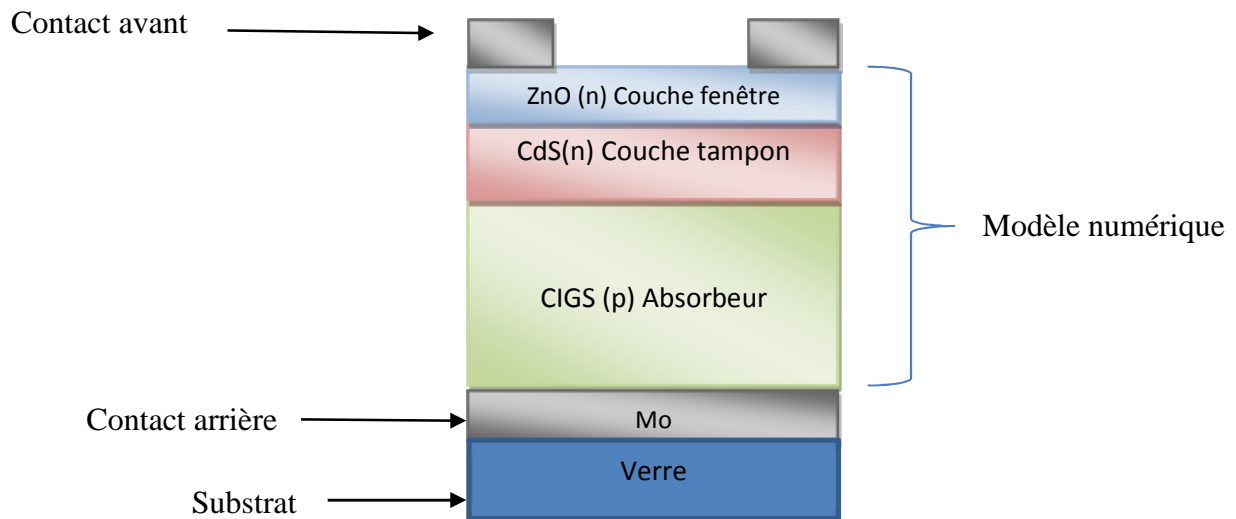


Figure IV.6 : Cellule solaire CIGS/CdS/ZnO

IV.2.3 Les paramètres de simulation

Comme nous l'avons cité précédemment, la couche ZnO est utilisée une couche fenêtre, la couche CdS comme couche tampon et CIGS comme couche absorbante. Les paramètres de ces couches sont représentés dans le tableau IV.1.

	Absorbant : CIGS (p)	Couche tampon : CdS (n)	Couche fenêtre : ZnO (n)
Epaisseur	4 à 40 μm	50 nm	200 nm
Gap (eV)	1.15	2.4	3.3
Mobilité des électrons μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	100	100	200
Mobilité des trous μ_h ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	25	25	50
N_C (cm^{-3})	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$
N_V (cm^{-3})	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
Dopage (cm^{-3})	$N_A = 2 \cdot 10^{16}$	$N_D = 1.1 \cdot 10^{18}$	$N_D = 10^{18}$
Affinité électronique (eV)	4.5	4.2	4.45
Constante diélectrique	13.6	10	9

Tableau IV-1 : Paramètres de simulation [80], [81].

IV.3 Résultats de la simulation

IV.3.1 Caractéristique courant-tension :

La figure IV-7 représente la caractéristique courant-tension de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n) que nous avons obtenues avec simulation sous un spectre AM 1.5 avec $P = 1000 \text{ W/m}^2$ et $T = 25^\circ\text{C}$. Les paramètres électriques correspondants sont représentés sur le tableau IV.1. Nous remarquons que ces cellules présentent une tension de circuit ouvert importante de 0.74 V qui engendre un rendement relativement élevé de 18.77 %.

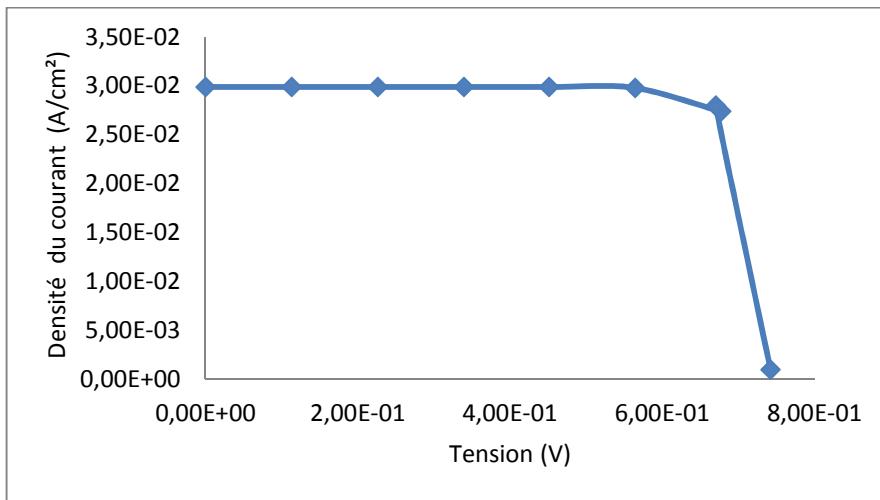


Figure IV.7 : caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n).

Cellule solaire	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (mV)	FF %	η %
ZnO(n)/CdS(n)/CIGS(p)	29,93	741,5	84,57	18.77

Tableau IV.1 : les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n)

Dans la suite de ce travail, nous étudions par simulation l'influence de l'épaisseur et du dopage des différentes couches sur les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de CIGS en vue d'une optimisation de la structure.

IV.3.2 Effet de la variation de l'épaisseur et du dopage des couches (absorbeur, tampon, fenêtre) sur les performances de la cellule solaire à base de CIGS

IV.3.2.1 Influence de l'épaisseur de la couche absorbeur (CIGS)

Les paramètres photovoltaïques des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO sont fortement dépendants de l'épaisseur de la couche d'absorbeur (CIGS) comme le montre le tableau IV-2. Nous remarquons que le rendement des cellules est considérablement amélioré de 8.29% à 18.77% lorsque l'épaisseur de l'absorbeur augmente de 4 μm à 40 μm (figure IV-8). Cette amélioration peut être expliquée par une augmentation de l'absorption des photons dans la couche absorbante permettant la génération de plus de paires : électrons – trous induisant ainsi l'augmentation du courant électrique (Tableau IV-2).

Epaisseur CIGS (μm)	η %	FF %	J_{cc} (mA/cm^2)	V_{co} (mV)
4	8,29	80,96	15,40	665,70
8	10,70	79,47	19,51	690,40
15	13,66	77,70	24,72	711,50
20	14,59	76,72	26,34	722,10
40	18,77	84,57	29,93	741,50

Tableau IV.2 : l'influence de l'épaisseur de la couche absorbante sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

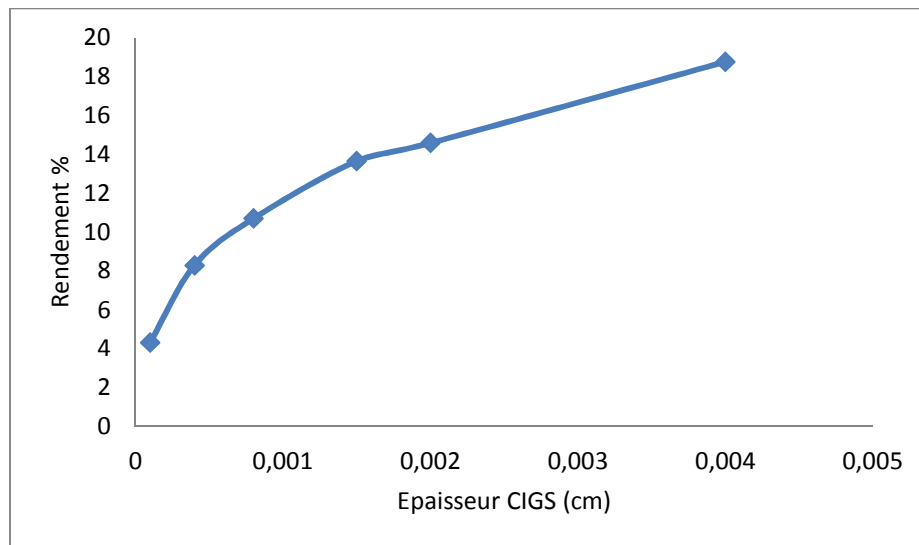


Figure IV.8 : Influence de l'épaisseur de CIGS sur le rendement des cellules CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

IV.5.3.2.2 Influence de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)

Le tableau IV-3 donne les paramètres électriques des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO en variant l'épaisseur de la couche tampon.

Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de 10 nm à 50 nm a moins d'influence sur les performances des cellules solaires, néanmoins, le rendement baisse très légèrement (figure IV-9).

Epaisseur CdS (nm)	η %	FF %	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (mV)
10	18,9	84,39	30,13	743,3
15	18,86	84,39	30,07	743,3
20	18,83	84,38	30,02	743,3
25	18,8	84,58	29,98	741,5
30	18,79	84,58	29,96	741,5
35	18,78	84,57	29,94	741,5
40	18,77	84,57	29,93	741,5
45	18,77	84,57	29,93	741,5
50	18,76	84,57	29,92	741,5

Tableau IV.3 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

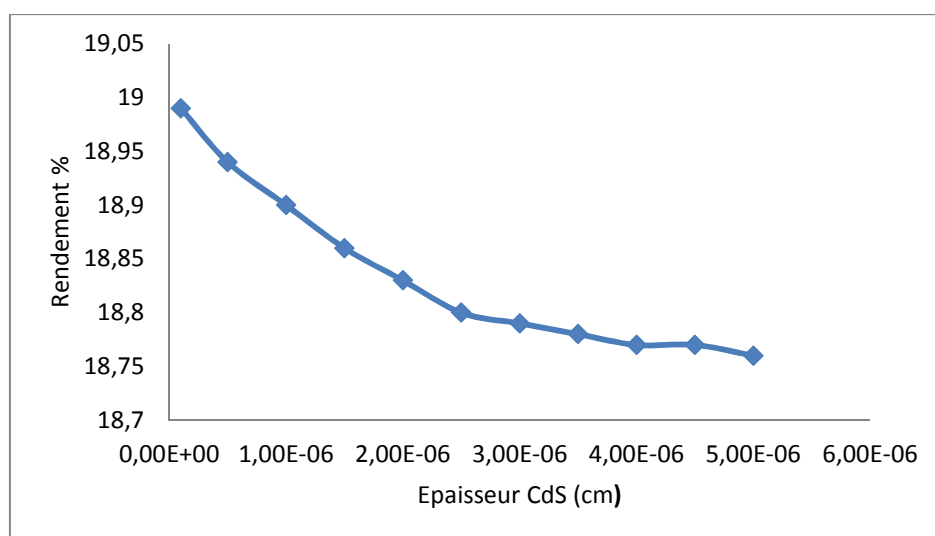


Figure IV.9 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon sur le rendement des cellules CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

IV.3.2.3 Influence du dopage de la couche tampon CdS (n)

Nous avons simulé la variation des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire en fonction du dopage de la couche en CdS de 10^{16} cm^{-3} à 10^{19} cm^{-3} . Un meilleur rendement est obtenu pour une concentration de dopage de 10^{16} cm^{-3} de la couche CdS, comme le montre le tableau IV-4.

Dopage CdS (cm^{-3})	η %	FF %	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm^2)
10^{16}	18,99	83,61	743,30	30,56
10^{17}	18,91	84,27	743,30	30,19
10^{18}	18,77	84,57	741,50	29,93
10^{19}	18,61	84,53	741,50	29,69

Tableau IV.4 : Influence du dopage de la couche tampon sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

IV.3.2.4 Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre (ZnO)

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV-5, le courant de court-circuit des cellules solaires CIGS augmente $27.37 \text{ mA}/\text{cm}^2$ à $30.61 \text{ mA}/\text{cm}^2$ engendrant une amélioration du rendement de 17.21% à 19.23% lorsque l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (n) diminue de 250 nm à 20 nm. Cet effet est illustré sur la figure IV.10. Le rendement maximal est donc estimé à 19.23% qui est conforme à celui obtenu expérimentalement par [82], [83].

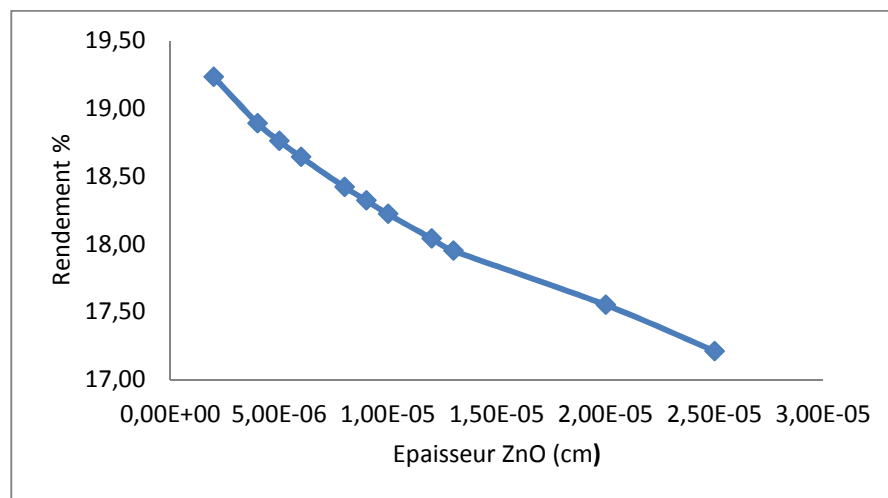


Figure IV.10 : Influence de la variation de l'épaisseur de la couche fenêtre sur le rendement des cellules solaires CIGS (p)/CdS (n)/ZnO.

Epaisseur ZnO (nm)	η %	FF %	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)
20	19,23	84,50	743,30	30,61
40	18,89	84,41	743,30	30,20
50	18,76	84,57	741,70	29,92
60	18,64	84,54	741,70	29,74
80	18,42	84,48	741,50	29,41
90	18,32	84,45	741,50	29,26
100	18,22	84,42	741,50	29,11
120	18,04	84,37	741,50	28,84
130	17,95	84,35	741,50	28,70
200	17,55	85,07	741,50	27,88
250	17,21	85,01	739,70	27,37

Tableau IV.5 : Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS (p)/CdS (n)/ZnO

IV.3.2.4 Influence du dopage de la couche fenêtre ZnO (n)

Le ZnO dopé n servant de couche fenêtre doit être transparent au rayonnement solaire qui doit être absorbé dans la couche CIGS et en même temps conducteur pour améliorer la collecte des charges générées dans la cellule par les grilles métalliques.

L'augmentation du dopage de la couche ZnO induit une augmentation de sa conductivité qui présente un effet bénéfique sur les performances de la cellule solaire CIGS (Tableau IV-6) qui s'explique par la limitation des pertes résistives.

Dopage ZnO (cm ⁻³)	η %	FF %	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)
10 ¹⁶	18,38	84,46	741,50	29,34
10 ¹⁷	18,50	84,50	741,50	29,53
10 ¹⁸	18,77	87,57	741,50	29,93
10 ¹⁹	18,88	87,40	743,30	30,09
10 ²⁰	18,89	84,41	743,30	30,11

Tableau IV.6: Influence du dopage de la couche fenêtre sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

IV.4. Influence de la température sur les caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS

La figure IV.11 représente l'influence de la température sur la caractéristique courant-tension de la cellule CIGS(p)/CdS(n)/ZnO. Nous observons une dégradation de la caractéristique électrique de la cellule lorsque la température augmente suite à la diminution de la V_{co} induisant une baisse du rendement de conversion (Tableau IV-7). La diminution de la V_{co} lorsque la température augmente s'explique par l'augmentation de la densité du courant de saturation J_S proportionnel à n_i^2 avec l'augmentation de la température comme le montrent les équations (IV.1), (IV.2) et (IV.4).

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \text{Ln} \left(\frac{J_{ph}}{J_S} \right) \quad (\text{IV.1})$$

Sachant que :

$$J_S = q \cdot n_i^2 \cdot \left(\frac{D_p}{L_p \cdot N_D} + \frac{D_n}{L_n \cdot N_A} \right) \quad (\text{IV.2})$$

$$n_i^2 = A T^3 \exp \left(- \frac{E_g}{kT} \right) \quad (\text{IV.3})$$

A : constante spécifique du matériau et indépendante de la température.

n_i : concentration intrinsèque.

T : température en K

$$V_{co} = \frac{kT}{q} \text{Ln} \left(\frac{J_{ph}}{J_S} \right) \quad (\text{IV.4})$$

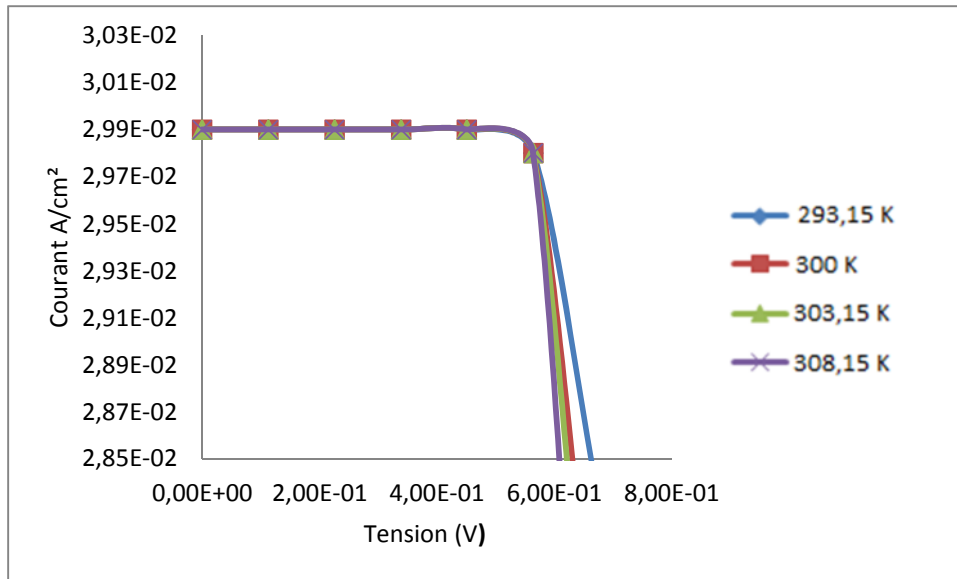


Figure IV.11 : Influence de la température sur les caractéristiques I(V) de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

T(K)	η %	FF %	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (mV)
288,15	19.44	85.6	29.92	759.1
293,15	19.21	85.39	29.92	752.1
300	18.76	84.57	29.92	741.5
303,15	18.71	84.76	29.92	738
308,15	18.38	84.07	29.92	730.9
313,15	16.6	76.66	29.92	723.9
318,15	16.58	77.34	29.92	716.8

Tableau IV.7 : Influence de la température sur les paramètres électriques de la cellule solaire CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

IV.5 Conclusion :

La simulation numérique des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO(n) nous a permis d'identifier les paramètres les plus influents sur leurs performances photovoltaïques. Selon les résultats obtenus, le rendement de conversion des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO atteint est $\eta = 18.77$ % avec un courant de court-circuit $J_{cc} = 29.93$ mA/cm², une tension de circuit ouvert $V_{co} = 0.74$ V et un facteur de forme $FF = 0.84$.

Nous avons observé aussi, que la température influe négativement sur le rendement des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO.

L'optimisation des paramètres des couches d'absorbeur, tampon et fenêtre (épaisseur et dopage) a permis d'atteindre le plus haut rendement dépassant 19,23% qui est conforme au rendement expérimental qui a été obtenu en laboratoire par d'autres chercheurs [82], [83]. Un rendement similaire a été obtenu par simulation par d'autres groupes de recherche [80], [81].

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons optimisé le rendement de conversion de la cellule solaire de type CIGS(p)/CdS(n)/ZnO par une optimisation des épaisseurs et dopages des différentes couches la constituant (couche absorbeur, couche tampon et couche fenêtre) en utilisant la simulation numérique à l'aide du logiciel AFORS-HET.

Selon les résultats de simulation obtenus, le rendement de conversion des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO atteint est $\eta = 18.77 \%$ avec un courant de court-circuit $J_{cc} = 29.93 \text{ mA/cm}^2$, une tension de circuit ouvert $V_{co} = 0.74 \text{ V}$ et un facteur de forme $FF = 0.84$.

Nous avons observé aussi, que la température influe négativement sur le rendement des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO. La décroissance du rendement de ces cellules pour des températures supérieures à 25°C est due principalement à la diminution de la tension de circuit ouvert suite à l'augmentation du courant de saturation de la cellule.

Notre étude a démontré que l'optimisation de la structure des cellules solaires CIGS(p)/CdS(n)/ZnO, permet d'atteindre le plus haut rendement de $19,23\%$ qui est conforme au rendement publié dans la littérature [80], [81], [82], [83].

Cette étude confirme le potentiel des cellules solaires à base de CIGS d'améliorer le rendement de conversion avec un faible coût de fabrication et ouvre la voie aux perspectives de son développement du point de vue expérimental.

Références

- [1] B.Bigot, E.Klein, J.-G.D.de Lavergne et al. "Les énergies bas carbone", Revue scientifique et technique Clefs CEA, No.61, printemps 2013.
- [2] Gilbert Champ, "L'énergie solaire photovoltaïque : formation : de l'effet photovoltaïque à l'installation complétée d'un système SAV et entretien", Energies nouvelles entreprises, 2003.
- [3] A.Mellit ,S.A Kalogirou, L.H ontoria and S.Shaari, « Artificial intelligence technique for sizing of photovoltaic systems :a review », Renewable and Sustainable Energy Review, Vol.12, N°2, pp.406-419, 2009.
- [4] Daniel Lincot, Directeur de recherches au CNRS, livre : « la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire » découverte n ° 3 4 4 - 3 4 5 j a n v i e r - f e v r i e r 2 0 0 7.
- [5] G. A. Gow, C. D. Maning , "Development of photovoltaic array model for use in power-electronics simulation studies" , IEE Proc. Electr . Power Appl, Vol 146, N°2, 1999.
- [6] Site internet : tpeenergiephotovoltaique.e-monsite.com
- [7] P. Chabloz , « Les couches épaisses en silicium amorphes , application comme détecteurs de rayons X » , Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale , Lausanne 1996.
- [8] A. Bouloufa, « Etude et Caractérisation des semiconducteurs Ternaires et Quaternaires $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ par Spectroscopie Photo-acoustique », Thèse de doctorat d'Etat, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2007.
- [9] N.Oleksiyy, "simulation, fabrication et analyse des cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités", thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées, Lyon, 2005.
- [10] J. Zhao; A. Wang; Campbell, P.; Green, M.A.; « A 19.8% efficient honeycomb Multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping », Electron Devices, IEEE Transactions on Volume 46, Issue10, Oct.1999, Page(s):1978–1983.
- [11] J. Zhao; A. Wang; Altermatt, P.P.; Wenham, S.R.; Green, M.A.; « 24% efficient silicon solar cells », Photovoltaic Energy Conversion, 1994. Conference Record of the Twenty Fourth ; IEEE Photovoltaic Specialists Conference – 1994.
- [12] Francis Domain - INES Education - Novembre 2007.
- [13] T.M. Mruton et al. proceeding of the 3rd world conference on photovoltaic energy conversion, Japan, pp. 899, 902, (2003).

Références

- [14] William N. et al. “Cu(InGa)Se₂ Solar Cells. » In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. 2011.
- [15] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko. “CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ inter-diffusion reaction”. Journal of Applied Physics, 87(8), 2000.
- [16] Klaus J. Bachmann, Hans Goslowsky, and Sebastian Fiechter. “The phase relations in the system Cu,In,Se”. Journal of Crystal Growth, 89(2-3), pp. 160–164, June 1988.
- [17] Dominik Rudmann. “Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se₂ thin films and solar cells”, PhD Thesis. 2004.
- [18] Tung-Po Hsieh, Chia-Chih Chuang, Chung-Shin Wu, Jen-Chuan Chang, Jhe-Wei Guo, and Wei-Chien Chen. “Effects of residual copper selenide on CuInGaSe₂ solar Cells”. Solid-State Electronics, 56(1), pp. 175–178, February 2011.
- [19] U. C. Boehnke and G. Kühn. “Phase relations in the ternary system Cu-In-Se”. Journal of Materials Science, 22(5), pp. 1635–1641, May 1987.
- [20] S. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and H. Katayama-Yoshida. “Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor”. Physical Review B, 57(16), pp. 9642–9656, April 1998.
- [21] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul Fons, and Shigeru Niki. “Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various Se source conditions. Library, 2011.
- [22] Dong Hyeop Shin, Young Min Shin, Ji Hye Kim, Byung Tae Ahn, and Kyung Hoon Yoon. “Control of the Preferred Orientation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film by the Surface Modification of Mo Film. Journal of The Electrochemical Society, 159(1) :B1, 2012.
- [23] Sutichai Chaisitsak, Akira Yamada, and Makoto Konagai. “Preferred Orientation Control of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (x=0.28) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics”. Japanese Journal of Applied Physics, 41(2A), pp. 507–513, 2002.

Références

[24] Ju-heon Yoon, Won-mok Kim, Jong-keuk Park, Young-joon Baik, Tae-yeon Seong, and Jeung-hyun Jeong. “Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact”. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, December 2012.

[25] M A Contreras, K M Jones, L Gedvilas, and R Matson. “Preferred Orientation in Polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ and Its Effect on Absorber Thin-Films and Devices”. In *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Glasgow, Scotland, U.K., number May, 2000*.

[26] M. Turcu, I. M. Kotschau, and U. Rau. “Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In,Ga)(Se,S)₂ alloy system. *Journal of Applied Physics*, 91(3) pp.1391, 2002.

[27] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. “Optical characterization of Cu(In,Ga)Se₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry”. *Journal of Applied Physics*, 94(2), pp. 879, 2003.

[28] Sunghun Jung, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Donghwan Kim, and Kyunghoon Yoon. “Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique”. *Current Applied Physics*, 10(4), pp. 990–996, July 2010.

[29] S. Seyrling, A. Chirila, D. Güttler, P. Blösch, F. Pianezzi, R. Verma, S. Bücheler, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, and P. Rossbach. “Cu(In,Ga)Se₂ growth process modifications : Influences on microstructure, Na distribution, and device properties”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1477–1481, February 2011.

[30] Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. “Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells”. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(1), pp. 1–31, 2005.

[31] Tokio Nakada. Invited Paper : “CIGS-based thin film solar cells and modules : Unique material properties”. *Electronic Materials Letters*, 8(2), pp. 179–185, April 2012.

Références

- [33] U. Rau and H.W. Schock. “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges”. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(2), pp. 131–147, August 1999.
- [34] Pyuck-Pa Choi, Oana Cojocaru-Miredin, Roland Wuerz, and Dierk Raabe. “Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates”. *Journal of Applied Physics*, 110(12), pp. 124513, 2011.
- [35] Clas Persson and Alex Zunger. “Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂ : The Existence of a Hole Barrier”. *Physical Review Letters*, 91(26), pp. 266401, December 2003.
- [36] Markus Gloeckler, James R. Sites, and Wyatt K. Metzger. Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Applied Physics*, 98(11), 2005.
- [37] Philip Jackson, Roland Würz, Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, Thomas Schlötzer, Gerhard Bilger, and Jürgen H. Werner. “High quality baseline for high efficiency, Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15(6), pp. 507–519, September 2007.
- [38] Su-HuaiWei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. “Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties”. *Applied Physics Letters*, 72(24), pp. 3199, 1998.
- [39] A. Luque, *Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)*-2012
- [40] B. Equer, « *Energie solaire photovoltaïque* », Vol.1, (1993). Ellipses
- [41] J.I. Pankove, "Optical Processin Semiconductors", Dover, NewYork (1971).
- [42] I. N. Orgorodnikov, V. A. Pustovarov, V. S. Chermnykh; *Optics and Spectroscopy*, (2001).
- [43] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, *Materials Letters*. 59 (2005) 1-5.
- [44] J. I. B. Wilson, J. Woods, *J. Phys. Chem. Sol.* 34 (1973) 173.

Références

- [45] M. Nagao and S. Wantanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 684.
- [46] K. L. Chopre and S. R. Das, Thin films solar cells, Plenum Press, New York, (1983) 295.
- [47] J. Dresner, F. V. Shalcross, J. Phys.34 (1963) 2390.
- [48] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1-5.
- [49] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crystal Growth. 285 (2005) 41-48.
- [50] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Appl. Phys. 75 (3) (1994) 1557.
- [51] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002.
- [52] K.DJERIOUAT, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs », Thèse de Magister, Université Tlemcen, (2010).
- [53] K.DJERIOUAT, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs », Thèse de Magister, Université Tlemcen, (2010).
- [54] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, Phil. Mag. B. 68 (1993) 185.
- [55] T. Nakanishi, and K. ITO, Technical Digest of the Internatinal PVSEC, 7 (Nagoya, Japan, PP 11- 12, (1993) 431.
- [56] J. M. Dona, J. Herrero, J. Electrochem. Soc. 144, (1997) 4081.
- [57] K. Ramanathan, H wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya M. A contreras , and R. Noufi, Proc. The 2nd world conference and exhibition on photovoltaic Solar energy conversion (1998) 97.
- [58] Kodigala, S.R., “Cu(In,Ga)Se₂ Based Thin Film Solar Cells”. Thin Films and Nanostructures 2010: Elsevier. 700.
- [59] Repins, I., M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, and R. Noufi, “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. Progress in Photovoltaics, 2008. **16**(3): p. 235-239.

Références

- [60] Jackson, P., D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. **19**(3), 2011.
DOI:10.1002/pip.1078.
- [61] Würfel, P., “Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts 2005”, Wiley-VCH.
- [62] Noufi, R., J.R. Tuttle, A.L. Tennant, M. Contreras, D.S. Albin, and J.J. Carapella, “Method of fabricating high efficiency Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin films for solar cells”, 1995, Midwest Research Institute (Kansas City, MO): United States.
- [63] Romero, E., C. Calderon, P. Bartolo-Perez, and G. Gordillo, “Phase identification and AES depth profile analysis of Cu(In,Ga)Se₂ thin films”. *Brazilian Journal of Physics*, 2006. **36**(3B), pp. 1050-1053.
- [64] Dimmler, B. and R. Wachter, “Manufacturing and application of CIS solar modules”. *Thin Solid Films*, 2007. **515**(15),pp. 5973-5978.
- [65] Powalla, M., G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, and R. Kniese, “Highly efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation process”. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(7), pp. 2111-2114.
- [66] Jackson, P., R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, and J.H. Werner, “High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ solar cells”. *Progress in Photovoltaics*, 2007. **15**(6), pp. 507-519.
- [67] Metzger, W.K., I.L. Repins, M. Romero, P. Dippo, M. Contreras, R. Noufi, and D. Levi, “Recombination kinetics and stability in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”. *Thin Solid Films*, 2009. **517**(7), pp. 2360-2364.
- [68] B.Equeur, C.Novion, « Un dossier photovoltaïque dans le reflet de la physique », Press (2008).

Références

- [69] S. Shirakata et T. Nakada, « Near-band-edge photoluminescence in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Solar energy materials & solar cells* 95, (2011), pp. 219-222.
- [70] Klenk, M. and M.C. Lux-Steiner, “Chalcopyrite Based Solar Cells, in *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*”, J. Poortmans and V. Arkhipov, Editors. 2006, Wiley: Chichester. p. 237-275.
- [71] Rau, U. and M. Schmidt, “Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells aspects of heterojunction formation”. *Thin Solid Films*, 2001. **387**(1-2), pp. 141-146.
- [72] S.H. Wei et A. Zunger. « Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction ». *Appl. Phys. Lett.*, 63(18), pp. 2549, 1993.
- [73] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, et M. Kitagawa. “Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67(1,4), pp. 83-88, 2001.
- [74] A.J. Nelson, D.W. Niles, D. Rioux, R. Patel, et H. Hochst. « Soft x-ray photoemission investigation on the effect of In doping in CdS/CuInSe₂ heterojunction formation ». *J. Appl. Phys.*, 72(12):5888, 1992.
- [75] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, et T. Wada. “MoSe₂ layer formation at Cu(In, Ga)Se₂/Mo interfaces in high efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”. *Jap. J. Appl. Phys.*, 37, pp. 71, 1998.
- [76] D.J.L. Brémaud. « Investigation and Development of CIGS Solar Cells on Flexible Substrates and with Alternative Electrical Back Contacts ». PhD thesis, ETH ZURICH, 2009.
- [77] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami et T. Wada. “Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGSe solar cells”, *Thin Solid Films*, 387, pp. 118-122, 2001.
- [78] M.D. Archer, R. Hill, U. Rau, HW. Schock. “Clean Electricity From Photovoltaics”. Imperial College Press, 2001.

Références

- [79] W.N. Shafarman et L. Stolt. Chapter 13 in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Ed. by A. Luque and S. Hegedus. John Wiley & Sons. 2003.
- [80] M. Gloeckler, "Device physics of Cu(In,Ga)Se₂ Thin film solar cells", Thèse de doctorat à l'université Colorado, 2005.
- [81] M. Mostefaoui, H. Mazari et al. "Simulation of high efficiency CIGS solar cells with SCAPS-1D software", Energy Procedia 74 (2015) 736 – 744.
- [82] K. Ramanathan, G. Teeter et al. Thin Solid Films, Vol. 499, pp. 480-481, 2005.
- [83] Martin A Green, K. Emery et al. "Solar cell efficiency tables (version 41)", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 2013.