



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou-BakrBlekaid Tlemcen
Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

Pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

En Nano Physique & Nano Technologie

Présenté par

MOSTEFA KARA Selma

THEME

**ETUDE ET SIMULATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES
A COUCHES MINCES A BASE DE CIS et CIGS**

Soutenu JUIN 2012

Devant la commission d'examen

Président	Nasr Eddine CHABANE SARI	Professeur	Université de Tlemcen
Examineurs	Kheir Eddine GHAFfour	Professeur	Université de Tlemcen
	Nacera GHELLAI	Professeur	Université de Tlemcen
Encadreur	Abdelhalim BENMANSOUR	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2011 – 2012

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mr Abdelhalim BENMANSOUR, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Que Mr Nasr-Eddine CHABANE SARI, Professeur à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement M^e Nacera GHELLAI, Professeur à l'Université de Tlemcen, et Mr Kheir-Eddine GHAFfour, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.

Je présente mes chaleureux remerciements à Mr Zakarya ZIANI qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie tous:

Mes confrères de l'équipe du laboratoire L.S.C.D.M.

Mes confrères du laboratoire URMER.

Dédicaces

Avec l'aide d'ALLAH le tout puissant, j'ai pu terminer ce modeste travail.

En témoignage d'amour et de respect à tous ceux qui me sont chers, je dédie ce modeste travail à :

Mes doux parents qui ont fait de moi la femme d'aujourd'hui qui m'ont encouragé, aidé, guidé, conseillé et soutenu.

(Que Dieu me les garde et que vie nous donne temps pour les remercier.)

Ma précieuse et très chère sœur Bahidja à qui je souhaite réussite et persévérance dans tous ce qu'elle entreprendra.

Mon grand frère Hichem qui ma toujours été de bon conseil et été à l'écoute.

Mon très chère frère Mohammed El-Amine à qui je dis grand Merci.

Ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et conseillé tout en long des épreuves qui ont donné lumière à ce travail.

Merci à tous.

Sommaire

Introduction Générale	1
<u>Chapitre I. Les Cellules Photovoltaïques</u>	
I.1- Le solaire photovoltaïque.....	5
I.2-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	7
I.2.1- Le photovoltaïque : historique de la technologie.....	7
I.2.2-Le photovoltaïque : principe de fonctionnement.....	8
I.2.2.1 : Génération d'une paire électron-trou.....	9
I.3-Caractéristiques Electriques	15
I.3.1- La pile solaire idéale.....	15
I.3.2- Caractéristiques de pile solaire dans la pratique.....	19
I.3.3- Le rendement quantique et la réponse spectrale.....	21
I.4-Etat de l'art des cellules photovoltaïques.....	22
I.4.1- Premier pas vers le photovoltaïque.....	22
I.4.2-Le silicium : matériau dominant.....	22
I.4.3- Changement de stratégie : deuxième génération.....	23
I.4.4- Troisième génération.....	25
I.5-Conclusion.....	27
<u>Chapitre II. Les Cellules Photovoltaïques à base de Couches Minces</u>	
II-1.Introduction.....	28
II-2.Les couches minces.....	28
II-2.1.Définition d'une couche mince	28
II-2.2.Intérêt et caractéristiques des couches minces	29
II-3. La filière du silicium en couches minces.....	31
II-3.1.Les cellules PV à base de silicium amorphe.....	31
II-3.1.1.Le silicium amorphe.....	31
II-3.1.2. Méthode de dépôt.....	32
II-3.1.3 Structure du dispositif.....	33
II-3.2.Les cellules solaires à couches minces à base de silicium polycristallin.....	35

II-4. Les cellules solaires en couches minces à base de CdTe.....	37
II-4.1. L'hétérojonction CdS-CdTe.....	38
II-4.2. Méthodes de dépôt.....	39
II-4.2.1. Procédé par électrodéposition.....	40
II-5. Les cellules solaires à couches minces à base de CuInSe ₂ et Cu (In, Ga) Se ₂	41
II-5.1. Méthodes de dépôt.....	43
II-5.1.1. La Co-évaporation.....	44
II-5.1.2 La Sélénsation.....	45
II-5.1.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM).....	46
II-5.1.4. La déposition en phase Vapeur du Métal organique.....	47
II-5.2. Les recherches sur l'optimisation des performances des dispositifs.....	48
II-6. Conclusion.....	49

Chapitre III. Propriétés Physiques des Matériaux Chalcopyrites CIS et CIGS

III-1. Introduction	50
III-2. Présentation des matériaux chalcopyrites CIS et CIGS.....	50
III.2.1-Généralités sur les éléments de bases	50
III.2.2-La structure cristalline	52
III.3-Caractéristiques et différentes propriétés des semi-conducteurs CIS et CIGS.....	52
III.3.1 CuInSe ₂ (CIS)	52
III.3.2-Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS).....	56
III.4-Conclusion	57

Chapitre IV. Influence d'Intégration des Couches Minces CIGS sur le Rendement

IV-1. Introduction	58
IV.2-Structure de dispositif des piles solaires de CIGS	58
IV.2.1-Le substrat	59
IV.2.2- Contact arrière	60
IV.2.3-Couche absorbeur CIGS	61
IV.2.5-Couche tampon de Sulfure de Cadmium CdS.....	62
IV.2.6- Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO	63
IV.3-Limitations du rendement sur les cellules solaires à base de CIS et CIGS.....	64
IV.3.1-L'effet du phénomène de recombinaison	64
IV.3.1.1-La recombinaison au volume	66
IV.3.1.2- La recombinaison à l'interface	68

IV.4-Nouvelle efficacité pour les cellules solaires en couche mince de Cu (In, Ga) Se au-delà de 20%	69
IV.5-Conclusion	72
Chapitre V. Simulation et Modélisation de Cellules Solaires à base de CIGS	
V.1 Introduction	74
V.2- Présentation du logiciel de simulation SILVACO	74
V.2.1- ATLAS	75
• Deckbuild	76
• Tonyplot	77
V.2.2- Principe de la simulation numérique	77
V.3- Simulation en 2D du dispositif sous ATLAS	78
V.3.1- présentation de la cellule étudiée	78
V.3.2- Les paramètres du dispositif étudié	79
a) Propriétés générales du substrat	79
b) Propriétés des différentes couches	80
V.3.3- Simulation du dispositif	80
V.3.3.1- Le maillage	80
V.4- Résultats de la simulation	82
V.4.1- Introduction	82
V.4.2- Résultats	82
V.4.3- Effet des couches CdS, CIGS et ZnO	84
a) Effet de la couche tampon CdS	84
➤ Influence du dopage de la couche tampon CdS	84
➤ Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS (X_{CdS})	87
b) Effet de la couche d'absorbeur CIGS	90
➤ Influence du dopage de l'absorbeur CIGS ($N_{A/CIGS}$)	90
➤ Influence de l'épaisseur de l'absorbeur CIGS (X_{CIGS})	92
c) Effet de la couche fenêtre ZnO	94
➤ Influence du dopage de la couche ZnO ($N_{D/ZnO}$)	94
➤ Influence de l'épaisseur de la couche ZnO (X_{ZnO})	96
V-5 Conclusion	100
Conclusion Générale et Perspectives	102
Références Bibliographiques	105

:	Champ Electrique Interne.
$\mu\text{c-Si}$:	Silicium microcristallin.
AM 1.5 :	Spectre de la lumière solaire.
a-Si :	Silicium amorphe.
a-Si:H :	Silicium amorphe hydrogéné.
CBD :	Chemical bath deposition.
CBO :	Bande de conduction offset.
CdS :	Sulfure de Cadmium.
CdTe :	Tellure de Cadmium.
CIGS :	Diséléniure de galium d'indium de cuivre.
CIS :	Diséléniure d'indium de cuivre.
Cu :	Cuivre.
CVD :	Chemical Vapor Deposition.
ED :	Dépôt par électrodéposition.
Eg :	Energie de gap.
EJM (MBE) :	Epitaxie par Jets Moléculaires (Molecular Beam Epitaxie).
EQE :	Rendement quantique externe.
FF :	Facteur de forme.
Ga :	Gallium.
I_{CC} :	Courant de court-circuit.
I_M :	Courant maximal.
In :	Indium.
I_{ph} :	Courant photogénéré.
IQE :	Rendement quantique interne.
LPE :	en phase liquide épitaxie.
Mo :	Molybdénium
MOCVD :	Metal Organic Chemical Vapor Deposition.
MW :	Méga Watt Crête.
MWc :	Méga Watt Crête.
$N_{A/CIGS}$:	Dopage de l'absorbeur CIGS.
nc-Si :	Silicium nanocristallin.
$N_{D/CdS}$:	Dopage de la couche tampon CdS.

$N_{D/ZnO}$:	Dopage de la couche fenêtre CdS.
NRE L :	Laboratoire national des énergies renouvelables.
OTC :	Oxyde Transparent Conducteur.
PECVD :	Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition
P_M :	Puissance maximale.
Poly-Si :	Silicium Polycristallin.
$R(\lambda)$	le coefficient de réflexion de la surface supérieure.
R_p :	Résistance parallèle.
RS :	Résistance série.
SCR :	Region de Charge d'Espce (en anglais : Space Charge Region).
Se :	Sélénium.
SR (λ) :	Réponse Spectrale (en anglais : Spectral Response)
VBO :	Bande de valence offset.
V_{CO} :	Tension en circuit-ouvert.
V_M :	Tension maximale.
X_{CdS} :	Epaisseur de la couche tampon CdS.
X_{CIGS} :	Epaisseur de l'absorbeur CIGS.
X_{ZnO} :	Epaisseur de la couche fenêtre ZnO.
ZnO :	Oxyde de Zinc.
ZSW :	Centre de recherche pour l'énergie solaire et l'hydrogène.
λ :	la longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire.
$\Phi(\lambda)$:	le flux de photon incident sur la cellule à la longueur d'onde λ .
	Rendement de conversion électrique.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, il est aussi, le pilier de l'économie moderne. Elle est l'étincelle qui permet l'accomplissement de toute activité humaine. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours accrus de l'industrie et des consommateurs.

Le saut démographique mondial (7 milliards d'habitants en juin 2011, plus de 9 milliards à l'horizon 2050), couplé au fort développement des pays en voie de développement va se traduire par une augmentation de la consommation d'énergie mondiale estimée au double de la demande actuelle si les politiques en matière d'économies d'énergies et d'efficacité énergétique ne sont pas plus volontaristes.

Aujourd'hui, plus de 85% d'énergie utilisée dans le monde provient de gisements de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique. Ces énergies sont considérées comme des énergies de stock. En d'autres termes, elles sont épuisables. Actuellement d'utilisations largement majoritaires, les ressources fossiles posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles pour des applications généralement non recyclables (combustibles et souvent mauvais rendements) au dépens d'applications plus intéressantes, tensions géopolitiques qu'elles génèrent, impacts économiques et environnementaux tout comme la participation au réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre (40 milliards de tonnes par an toujours en croissance pour le seul CO₂).

En outre, la limitation de la quantité de ces réserves, la crise successive du pétrole en 1973 et l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit les pays industrialisés à chercher et à développer de nouvelles sources d'approvisionnement. Par conséquent, la filière nucléaire est apparue comme une formidable alternative aux énergies fossiles. Mais son choix à grande échelle peut amener des conséquences graves, voire désastreuses surtout à l'environnement. Elle est productrice de déchets radioactifs qui posent problème, en effet, nous ne savons pas les recycler, et aussi les risques d'accidents nucléaires. Les accidents majeurs de Tchernobyl et celui de Fukushima sont venus entacher l'image de cette ressource d'énergie. De plus, comme les énergies fossiles, le nucléaire est une énergie de stock, avec des gisements limités. Donc un développement de la filière du nucléaire ne pourra pas reposer sur le modèle actuel.

Il devra répondre aux exigences fortes de sécurité, de compétitivité énergétique, de meilleur rendement et d'un développement durable passant par une meilleure gestion des déchets radioactifs et des réserves naturelles.

Face à la demande sans cesse croissante d'énergie, il faudrait désormais réduire la part des énergies conventionnelles au profit de l'efficacité énergétique, des nouvelles technologies énergétiques, plus propres, moins dangereuses et surtout durables.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement d'une autre forme d'énergie dite « *énergie renouvelable* ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre.

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents d'une technologie à l'autre. Les efforts de recherche et développement actuels entraînent des progrès rapides, faisant de la filière photovoltaïque une filière en constante évolution.

L'énergie photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Cette conversion se produit au sein de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure.

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, bien que différentes filières et technologies se partagent le marché, on constate que c'est toujours le silicium cristallin qui en occupe la plus grosse place. Néanmoins, dans un souci de réduction de coût, un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire la réduction du coût de fabrication. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque. Autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Ceci a par conséquent conduit à l'émergence de nouvelles filières technologiques, dites de « deuxième et troisième génération », basées sur l'utilisation de couches minces et de nanomatériaux.

A ce titre, le développement de cellules photovoltaïques de deuxième génération à base de couches minces Cu(In,Ga)Se_2 ou CIGS semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 20% ces dernières années.

Récemment, beaucoup de laboratoires de recherche à travers le monde travaillent sur les semi-conducteurs chalcopyrites pour comprendre les propriétés électroniques, structurales, élastiques, mécaniques et optiques de ces matériaux. Cet engouement à ces matériaux est dû à leurs propriétés optiques et électroniques intéressantes et à leurs diverses applications pratiques dans les cellules solaires, les détecteurs photovoltaïques et l'électronique. Ils servent de base surtout pour la cellule solaire ainsi que les modules et capteurs photovoltaïques. La recherche dans ce domaine a toujours comme but majeur d'améliorer le rendement électrique et quantique de ces cellules photovoltaïques à base de couches minces.

Notre but principal dans ce travail est l'identification des verrous technologiques qui se posent actuellement à la fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces à base de matériaux chalcopyrites CIGS en se focalisant surtout sur l'amélioration du rendement de conversion de ces dispositifs. Pour cela, une étude de simulation et de conception d'une structure spécifique de cellule solaire à base de CIGS a été menée dans le but d'obtenir un rendement de conversion électrique optimal. Dans ce travail de modélisation et de simulation, nous utilisons le logiciel Silvaco Atlas-2D, pour étudier les performances des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS).

Notre mémoire comporte cinq chapitres. Nous avons commencé dans le premier chapitre par présenter succinctement le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques et un historique sur l'état de l'art des cellules photovoltaïques réalisées jusqu'à nos jours. Nous avons aussi identifié les verrous technologiques relatifs à chaque type de cellule.

Étant donné que nous sommes intéressés à l'étude des cellules photovoltaïques à base de couches minces, le deuxième chapitre a été consacré aux différentes technologies photovoltaïques en couches minces, qui se composent de trois filières principales : la filière à base de silicium (amorphe et polycristallin), la filière à base de CdTe, et la filière à base de CIS et CIGS. Nous avons aussi défini quelques techniques et méthodes d'élaboration, les plus utilisées, pour la technologie des cellules photovoltaïques à base de couches minces.

Le troisième chapitre, a été réservé à l'étude des matériaux CIS et CIGS. Nous avons passé en revue leurs différentes propriétés physiques, électriques et optiques pour mieux comprendre leur comportement optoélectronique afin d'optimiser leur rendement.

Le quatrième chapitre concerne l'influence de l'intégration des couches minces dans la technologie du photovoltaïque sur le rendement électrique des cellules solaires.

Dans le dernier et cinquième chapitre nous avons présenté la modélisation et la simulation d'une structure à hétérojonction ZnO/CdS/CIGS sous environnement SILVACO. Dans cette partie du travail nous avons utilisé le module ATLAS du simulateur SILVACO dans le but d'optimiser le rendement électrique d'une conception spécifique d'une structure à hétérojonction ZnO/CdS/CIGS. Nous avons par la même occasion, déterminé l'influence des paramètres physiques et technologiques, tels que le dopage et l'épaisseur, sur les performances du dispositif.

Le travail a été terminé par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I :

LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Ce chapitre introduit le cadre dans lequel s'inscrit ce travail : le domaine photovoltaïque. Après une brève présentation de l'élément énergétique essentiel que constitue le rayonnement solaire, nous aborderons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, ses différentes caractéristiques avant de revenir plus en détail sur l'état de l'art relatif aux cellules photovoltaïques réalisées jusqu'à nos jours en identifiant les verrous technologiques pour chaque type de cellule.

1.1- Le solaire photovoltaïque :

La puissance de la lumière du soleil incidente sur la Terre est 125.000TW [Kanevce, 07]. C'est 10.000 fois plus de ce que nous utilisons actuellement. L'eau et le soleil sont les sources de la vie. En plus le soleil est une source inépuisable. Du moment que les sources fossiles sont épuisables, pourquoi ne pas profiter d'avantage du soleil pour remplacer ces dernières ? Il existe mille et une façons d'utiliser l'énergie solaire. Sa conversion en énergie électrique est celle que nous allons aborder. Les cellules solaires effectuent cette conversion par effet photovoltaïque.

L'une des plus belles inventions du XXe siècle est presque passée inaperçue : il s'agit de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité. Par l'étendue de ses applications et la diversité des services rendus par de petites sources autonomes d'électricité, le module solaire photovoltaïque n'a pas fini de nous étonner [Ricaud, 05].

Jusqu'en 1997, la technologie modulaire du photovoltaïque pouvait laisser croire à son développement spontané par la conquête progressive de nouveaux marchés dans les pays développés, à travers des applications professionnelles (bornes téléphoniques d'appels d'urgence, télédétection, alarme, balisage, relais télécom, etc.). Les profits réalisés sur ces nouvelles technologie ont permis de développer au fur et à mesure le photovoltaïque et de l'étendre à d'autres applications. A la différence des technologies lourdes et centralisées comme le nucléaire ou l'énergie hydroélectrique, l'industrie photovoltaïque n'avait pas eu besoin de l'argent public et/ou de l'État pour se développer.

Pourtant, malgré l'immense chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité.

D'après l'étude de Moore, avec des taux de croissance de 15 % par an, il faudrait attendre 2015 pour que la production mondiale annuelle atteigne 1000 MW/an [Ricaud, 05].

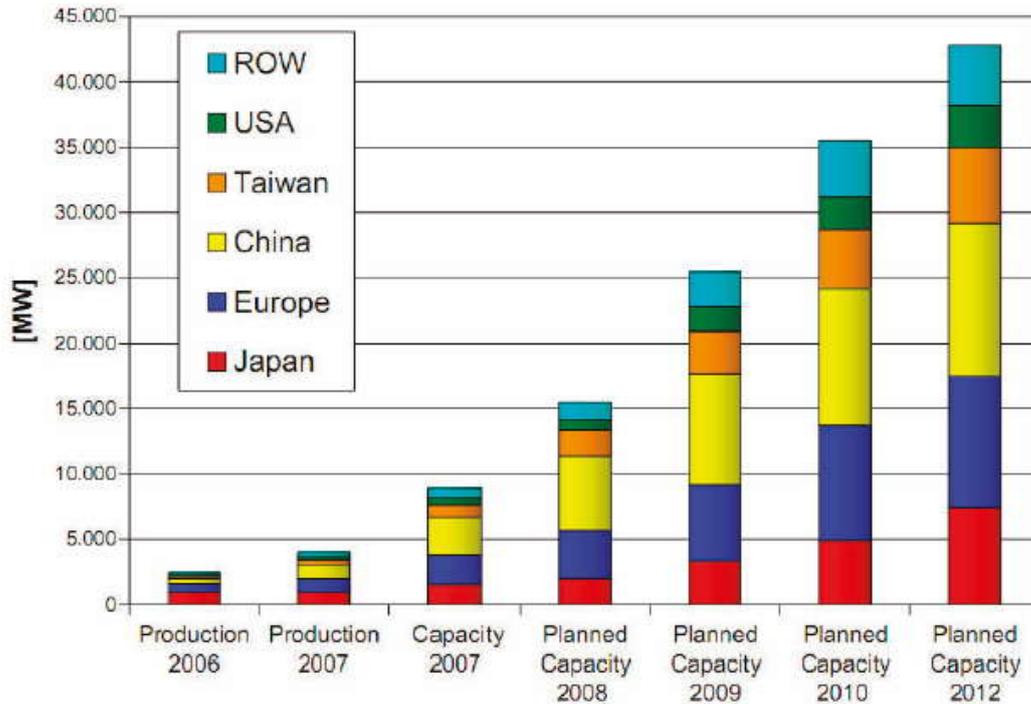


Figure I.1 : production de PV mondiale [Tuzen, 09]

Suite à l'épuisement à moyen terme des énergies fossiles et des catastrophes des énergies fissiles nucléaires (Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011), et du réchauffement climatique qui est une conséquence de l'activité humaine, des mesures politiques ont été prise afin d'encourager et d'investir les énergies renouvelables puisqu'elles sont inépuisables et n'ont pas d'impact négatif sur l'environnement.

Mais malgré que la production de l'électricité n'ait pu atteindre le seuil voulu, nous remarquons toujours des progressions au niveau du marché photovoltaïque.

Au niveau mondial, la puissance installée cumulée dans le monde a atteint près de 38.000MWc. Le Japon a ainsi installé près d'1GW en 2010 contre 483MWc en 2009. Les Etats-Unis sont également passés de 473MWc en 2009 à près de 800MWc en 2010. La Chine mise aussi sur le développement solaire et à installer 400MWc en 2010 contre environ 160MWc en 2009. Si l'on inclut également les autres grands marchés australiens, sud-coréens ou indiens, environ 3GWc auraient été installés hors Europe en 2010. Pour 2011, les industriels ont annoncé une production mondiale de panneaux photovoltaïques représentant une puissance de 51,4GWc et une capacité de production en fin d'année de 66,6 GWc [siteweb2, 11].

1.2-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

1.2.1- Le photovoltaïque : historique de la technologie :

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par un français, Antoine Becquerel en 1839, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique.

L'énergie photovoltaïque s'est développée dans les années 50 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier a été lancé dans l'espace en 1958 ^[M3P Solar, 09]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie.

Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.

Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été entrepris pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres ^[M3P Solar, 09].

La croissance de l'industrie photovoltaïque est depuis lors spectaculaire.

Quelques autres dates ... :

1839 : Découverte de l'effet photovoltaïque par Alexandre Edmond Becquerel. Il avait observé que certains matériaux faisaient des étincelles lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Il démontra qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en électricité.

1873: Découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith.

1954: Trois chercheurs américains, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites.

1958: Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.

1973: La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware.

1983: La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001 ^[M3P Solar, 09].

1.2.2-Le photovoltaïque : principe de fonctionnement :

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction.

La cellule solaire est une jonction **pn** dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire.

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

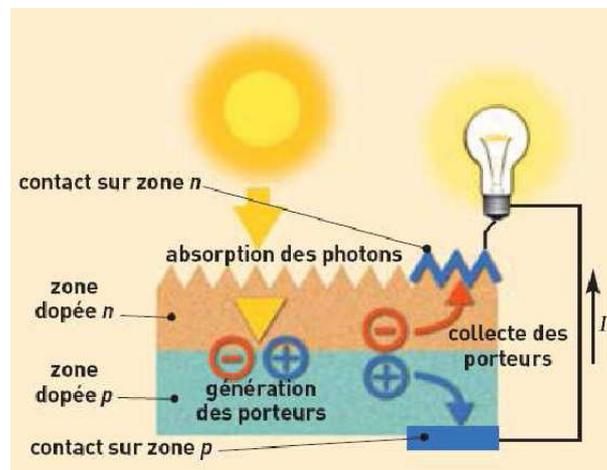


Figure I.2 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ^[M3P Solar, 09].

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

1. Les "grains de lumière"- les photons - heurtent la surface du matériau photovoltaïque disposé en cellules ou en couche mince,
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière,
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectés les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante.

1.2.2.1 : Génération d'une paire électron-trou :

Chaque photon incident de la lumière du soleil, ou de toute autre corps lumineux, crée dans le réseau cristallin du semi-conducteur une paire électron-trou (figure I.3). Le fait de chauffer le matériau permet de donner une énergie suffisante à une fraction d'électrons de la bande de valence pour quitter l'état lié et atteindre la bande de conduction. Le départ d'un électron correspond à la création d'un trou d'où création d'une paire électron-trou.

La lumière du soleil se compose de photons contenant une énergie correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire. Quand un photon heurte une cellule photovoltaïque, son énergie peut être transférée à un électron dans le matériau semi-conducteur de la cellule. Avec cette énergie supplémentaire, l'électron peut alors s'échapper de sa position normale dans l'atome créant ainsi un « trou », qui deviendra une partie d'un courant dans un circuit électrique. C'est ce qu'on appelle la paire électron-trou [Ghaffour, 02].

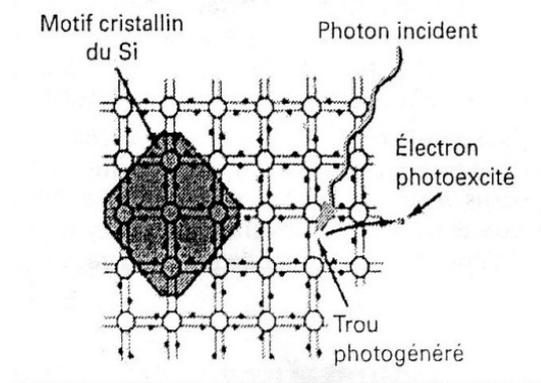


Figure I.3 : Génération des paires électron-trou dans le réseau cristallin du silicium [Müller 07].

Le champ électrique interne a tendance à séparer les porteurs de charge créés en envoyant les électrons dans la région n et les trous dans la région p. cette séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique opposé à , et donc à une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel d'une valeur qV_{ph} (figure I.4) [Ghaffour, 02].

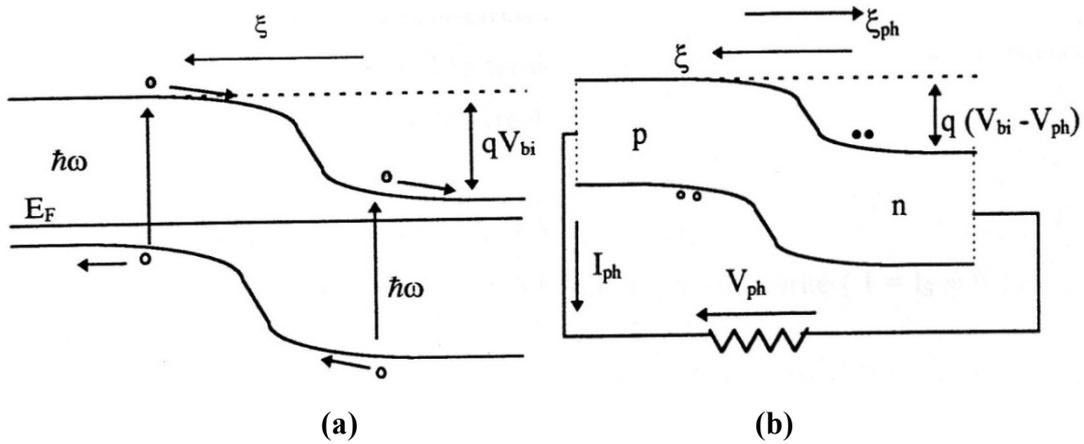


Figure I.4 : a) jonction p-n éclairée, le champ sépare les porteurs créés, b) le photocourant induit une tension V_{pn} utilisable par le circuit extérieur.

L'effet est donc le même que celui produit par une polarisation directe ($V_a > 0$).

Par conséquent, il apparaît une différence de potentiel V_{ph} entre la zone p et la zone n (le potentiel du côté n est plus petit que celui du côté p). Si le flux des photons augmente, le nombre de porteurs de charge augmente ainsi que le potentiel V_{ph} .

L'effet photoélectrique est l'apparition d'une différence de potentielle aux bornes d'une jonction sous éclairage.

Donc on peut dire que la conversion d'énergie photovoltaïque dans les piles solaires se compose de deux étapes essentielles. D'abord, l'absorption de la lumière produit d'une paire d'électron-trou. L'électron et le trou sont alors séparés par la structure du dispositif - électrons à la borne négative et aux trous à la borne positive - de ce fait développant le courant électrique. Ce processus est illustré dans les figures I.5 et I.6 qui montrent, les principaux dispositifs des piles solaires typiques en service aujourd'hui.

Chaque cellule est représentée de deux manières. Un diagramme montre la structure physique du dispositif et du procédé dominant le transport d'électron qui contribuent au processus de conversion d'énergie. Les mêmes processus sont montrés au diagramme de bande du semi-conducteur, ou aux niveaux d'énergie dans les dispositifs moléculaires. La surface supérieure des structures de semi-conducteurs représentées sur le schéma 1 serait normalement couverte d'enduit d'anti-réflexion [Markvart, 05].

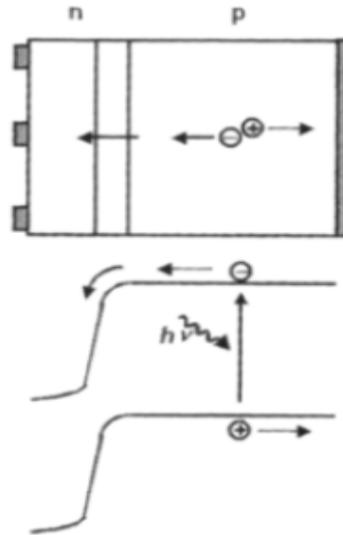


Figure I.5 : La structure de la pile solaire de silicium cristalline, la pile solaire typique en service aujourd'hui [Markvart, 05].

Pour la cellule solaire de silicium cristallin (figure I.5), la partie base de la cellule est constituée par un semi-conducteur de type-p épais où la majeure partie de la lumière incidente est absorbée et la plupart de puissance est développée. Après absorption de la lumière, les porteurs minoritaires (électrons) se diffusent à la jonction où ils sont balayés par le champ électrique intégré fort. Le courant électrique est collecté par des contacts en métal à l'avant et à l'arrière de la cellule.

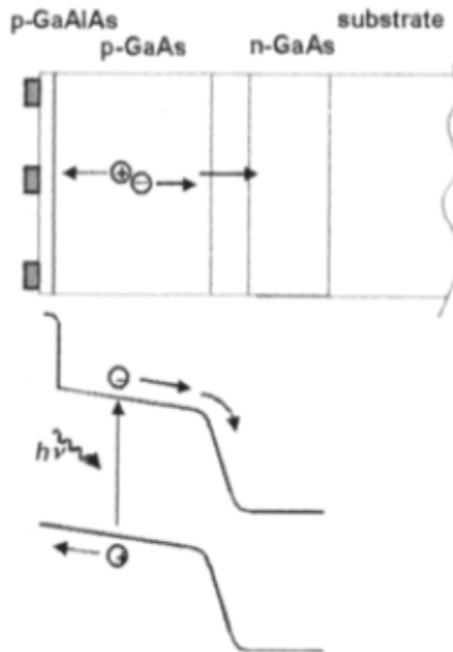


Figure I.6 : La pile solaire typique d'arséniure de gallium [Markvart, 05].

La figure I.6 représente la pile solaire typique d'arséniure de gallium. La couche de passivation mince de GaAlAs qui couvre la surface supérieure empêche les porteurs minoritaires de l'émetteur (électrons) d'atteindre la surface et de se recombiner. Par ailleurs elle transmet la majeure partie de la lumière incidente dans la couche de l'émetteur où la majeure partie de la puissance est développée. Le fonctionnement de cette pile solaire de jonction PN est semblable à celui de la pile solaire de silicium cristallin dans la figure I.5 mais la différence substantielle réside dans l'épaisseur.

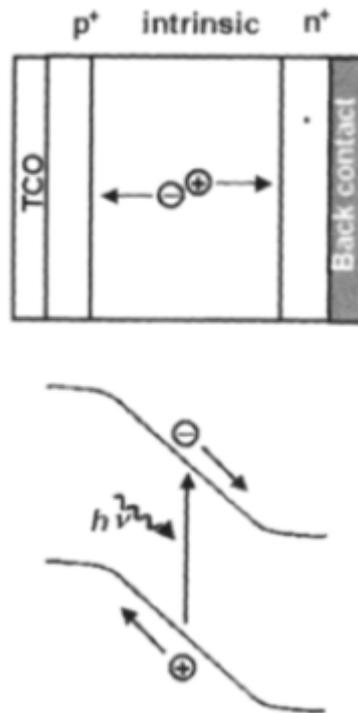


Figure I.7 : La structure des cellules solaires d'un silicium amorphe de simple jonction ^[Markvart, 05].

La figure I.7 représente une pile solaire de silicium amorphe basé sur la jonction P-I-N. Cette cellule contient une couche du semi-conducteur intrinsèque qui sépare deux régions fortement dopées respectivement p et n près des contacts. La génération des électrons et des trous se produit principalement dans la région de charge d'espace. L'avantage de cette structure est que la séparation de charge peut être aidée par le champ électrique intégré. De ce fait elle augmente l'efficacité de collection. Les contacts sont habituellement constitués par un oxyde transparent conducteur (TCO), au-dessus de la cellule, et un contact en métal au dessous. Les dispositifs légers de piégeage dans le (TCO) peuvent aider à réduire l'épaisseur ainsi que la dégradation. L'épaisseur de ces gammes de piles solaires a-Si varie d'une fraction d'un micromètre à plusieurs micromètres ^[Markvart, 05].

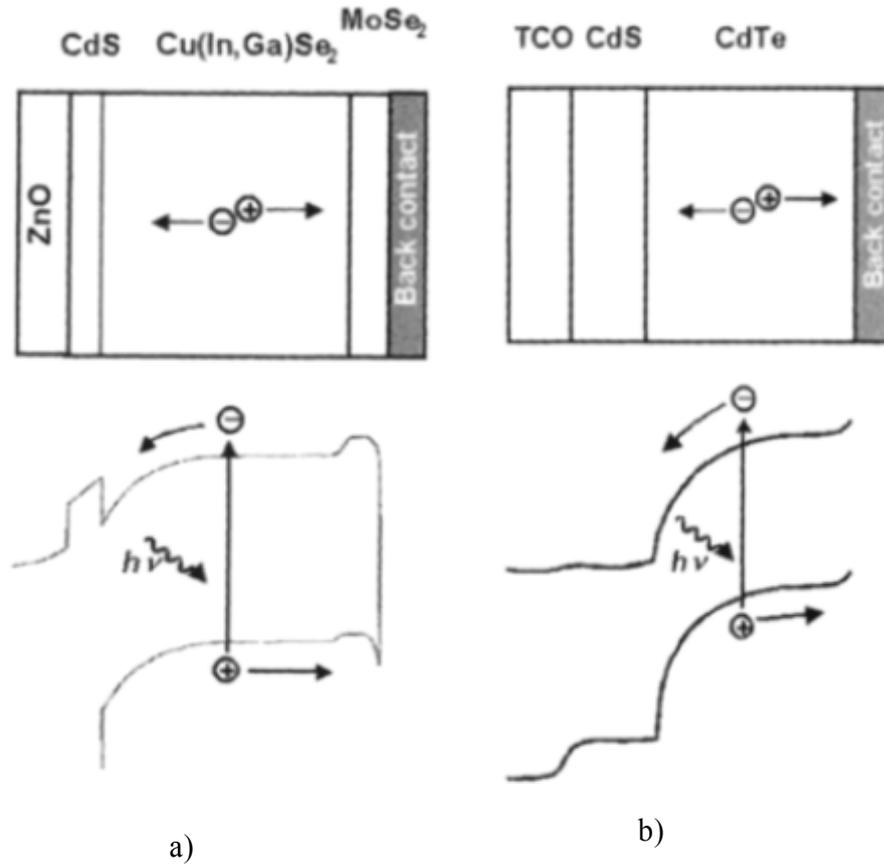


Figure I.8 : (a) Structures typiques des piles solaires basées sur de semi-conducteurs composés de disélenium d'indium-gallium de cuivre.
 (b) Les structures typiques des piles solaires basées sur des semi-conducteurs composés de tellure de cadmium [Markvart, 05].

Les figures I.8. (a) et I.8. (b) représentent des structures typiques des piles solaires basées sur des semi-conducteurs composés respectivement de Disélenium, d'Indium-Gallium, de Cuivre et de Tellure de Cadmium. La partie avant de la jonction est constituée par un matériau à large gap (CdS). Celui-ci transmet la majeure partie de la lumière incidente à la couche absorbante (Cu(In,Ga)Se₂ ou CdTe) où pratiquement toutes les paires d'électron-trou sont produites. Le contact supérieur est constitué par un oxyde transparent conducteur. L'épaisseur typique de ces piles solaires est de quelques micromètres [Markvart, 05].

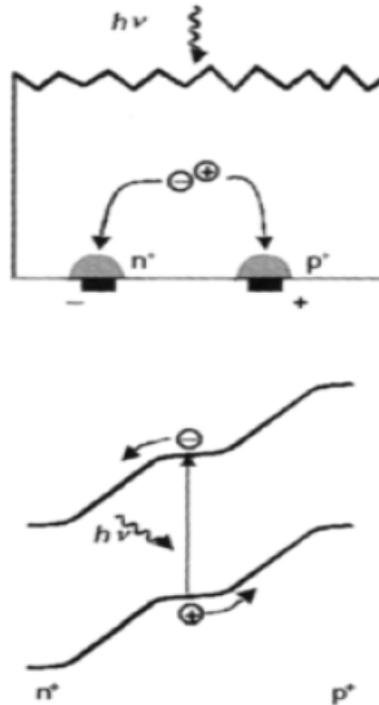


Figure I.9 : Cellule solaire à contacts ponctuels (*point contact solar cell*)^[Markvart, 05].

La figure I.9 représente une pile solaire dite cellule solaire à contacts ponctuels (*point contact solar cell*). Dans cette cellule les contacts sont disposés du même côté sur la face arrière de la pile solaire. Les paires électron-trou sont produites dans la partie de cette cellule de silicium cristallin qui est dopée légèrement de type n. Elle est légèrement plus mince que la pile solaire de silicium cristallin habituelle. L'absorption de la lumière efficace est facilitée dans ce cas par le piégeage léger : une surface supérieure texturisée et une surface arrière réfléchissante.

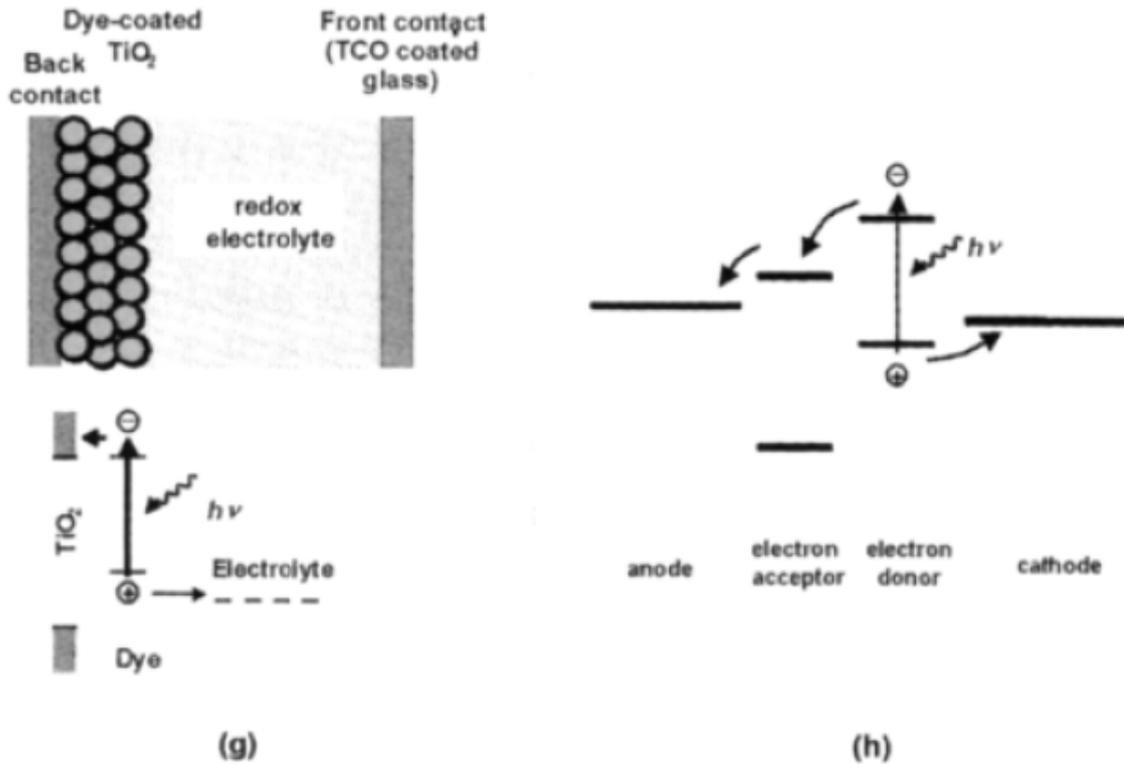


Figure I.10 : Les types les plus récents de pile solaire à base de matériaux moléculaires [Markvart, 05].

Les dernières figures I.10. (g) et I.10. (h), représentent les types les plus récents de piles solaires basés sur les matériaux moléculaires. Dans ces cellules, la lumière est absorbée par une molécule de teinture, transférant un électron à partir de l'état fondamental à un état excité, plutôt que de la bande de valence à la bande de conduction, comme dans les cellules de semi-conducteur. L'électron est plus tard enlevé sur un accepteur et le défaut électronique (trou) dans l'état fondamental est complété d'un électron donneur. Un certain nombre de choix existe pour l'accepteur et le donneur d'électron. Dans le colorant, la cellule sensibilisée, le donneur d'électrons est un électrolyte redox et le rôle de l'accepteur d'électron est la bande de conduction du bioxyde titanique. Dans les piles solaires en plastique (h) le donneur d'électrons et l'accepteur d'électrons sont les matériaux moléculaires.

1.3- Caractéristiques Electriques :

1.3.1- La pile solaire idéale :

Une pile solaire idéale peut être représentée par une source de courant reliée en parallèle avec une diode de rectification, suivant les indications du circuit équivalent de la figure I.11.

La caractéristique I-V correspondante est décrite par l'équation de Shockley de pile solaire [Markvart, 05]

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (I.1)$$

Où :

- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue,
- q (>0) est la charge d'électron,
- V est la tension sur les bornes de la cellule.
- I_0 est le courant de saturation de diode
- I_{ph} est le photogénéré

I_0 est le courant de saturation de diode servant de rappel qu'une pile solaire dans l'obscurité est simplement un semi-conducteur redresseur courant, ou diode.

Le courant photogénéré I_{ph} est étroitement lié au flux de photon incident sur la cellule et sa dépendance à la longueur d'onde de la lumière est fréquemment discutée en termes de rendement quantique ou de réponse spectrale. Le courant photogénéré est habituellement indépendant de la tension appliquée à des exceptions possibles dans le cas d'a-Si et de quelques autres matériaux de couches minces.

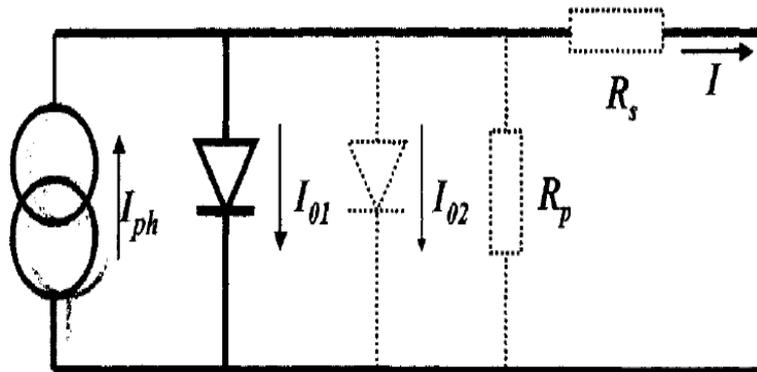


Figure I.11 : Le circuit équivalent d'une pile solaire idéale (lignes complètes). Des composants Non-idéaux sont montrés par la ligne pointillée ^[Markvart, 05].

La figure I.12(a) montre la caractéristique I-V. Dans le cas idéal, le courant de court-circuit I_{CC} est égal au courant photogénéré I_{ph} , et la tension de circuit ouvert V_{CO} est donné par :

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (I.2)$$

La puissance $P = I V$ produite par la cellule est montrée sur la figure I.12 (b). La cellule développe la puissance maximum P_{\max} à une tension V_m et un courant I_m , et il est commode de définir le facteur de forme FF par :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{CC} V_{CO}} = \frac{P_{\max}}{I_{CC} V_{CO}} \quad (I.3)$$

Le facteur de forme FF d'une pile solaire avec la caractéristique idéale (I.1) sera fourni par l'indice inférieur 0. Il ne peut pas être déterminé analytiquement mais il peut être montré que FF_0 dépend seulement du rapport $v_{co} = V_{CO}/k_B T$. FF_0 est déterminé, à une excellente exactitude, par l'expression approximative (I.4).

$$FF_0 = \frac{v_{co} - \ln(v_{co} + 0.72)}{v_{co} + 1} \quad (I.4)$$

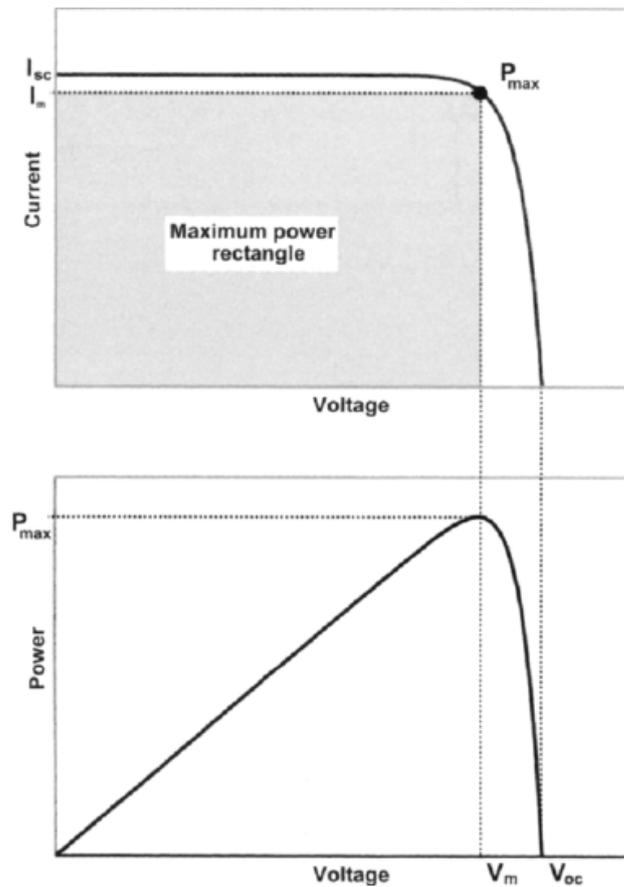


Figure I.12 : (a) la caractéristique I-V d'une pile solaire idéale
 (b) la puissance produite par la cellule ^[Markvart, 05].

Le rendement d'une cellule solaire dépend de la fraction du rayonnement absorbée par le matériau semi-conducteur et il est donné par le rapport de la puissance maximale fournie à celle du rayonnement incident.

$$\eta_{\max} = \frac{I_m V_m}{P_i} \quad \text{I(5)}$$

Le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron. Cependant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur. Ainsi, les photons avec une énergie inférieure à cette valeur ne pourront pas participer à l'effet photovoltaïque et leur énergie sera convertie en chaleur.

De plus, les photons avec plus d'énergie ne peuvent transmettre que l'énergie propre au semi-conducteur et tout excès est perdu. Donc ces deux effets limitent le rendement théorique des cellules à 50% [siteweb1, 11].

Les caractéristiques I-V d'une pile solaire idéale se conforment au principe de superposition : la caractéristique I-V (figure I-12.a) peut être obtenue à partir de la caractéristique correspondante d'une diode dans l'obscurité en décalant la caractéristique de diode le long de l'axe de courant par I_{ph} (la figure I.13) [Markvart, 05].

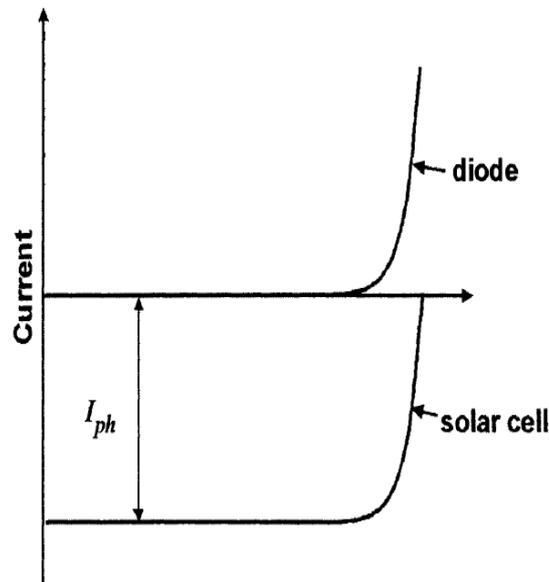


Figure I.13 : le principe de superposition pour les piles solaires [Markvart, 05].

I.3.2- Caractéristiques de pile solaire dans la pratique :

La caractéristique I-V d'une pile solaire diffère habituellement dans la pratique dans une certaine mesure de la caractéristique idéale (I.1). Un modèle de deux-diode est souvent utilisé pour équiper une courbe observée, avec la deuxième diode contenant un facteur d'idéalité de 2 dans le dénominateur de l'argument de la limite exponentielle. La pile solaire peut également contenir des résistances série (R_s) et parallèles (ou shunt, R_p), menant à une caractéristique de la forme [Markvart, 05] :

$$I = I_{ph} - I_{01} \left\{ \exp \left(\frac{V + IR_s}{K_B T} \right) - 1 \right\} - I_{02} \left\{ \exp \left(\frac{V + IR_s}{2 K_B T} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (I.6)$$

Où le courant de lumière produit I_{ph} peut, parfois, dépendre de la tension.

Ces dispositifs sont montrés dans le circuit équivalent de la figure I.11 par les lignes pointillées. L'effet de la deuxième diode, et des résistances série et parallèle, sur la caractéristique I-V de la pile solaire est montré sur les figures I.14 respectivement (a) et (b). L'effet de la résistance série sur le facteur de forme peut être compte tenu par l'écriture suivante :

$$FF = FF_0 (1 - r_s) \quad (7)$$

Où $r_s = R_s I_{CC}/V_{CO}$.

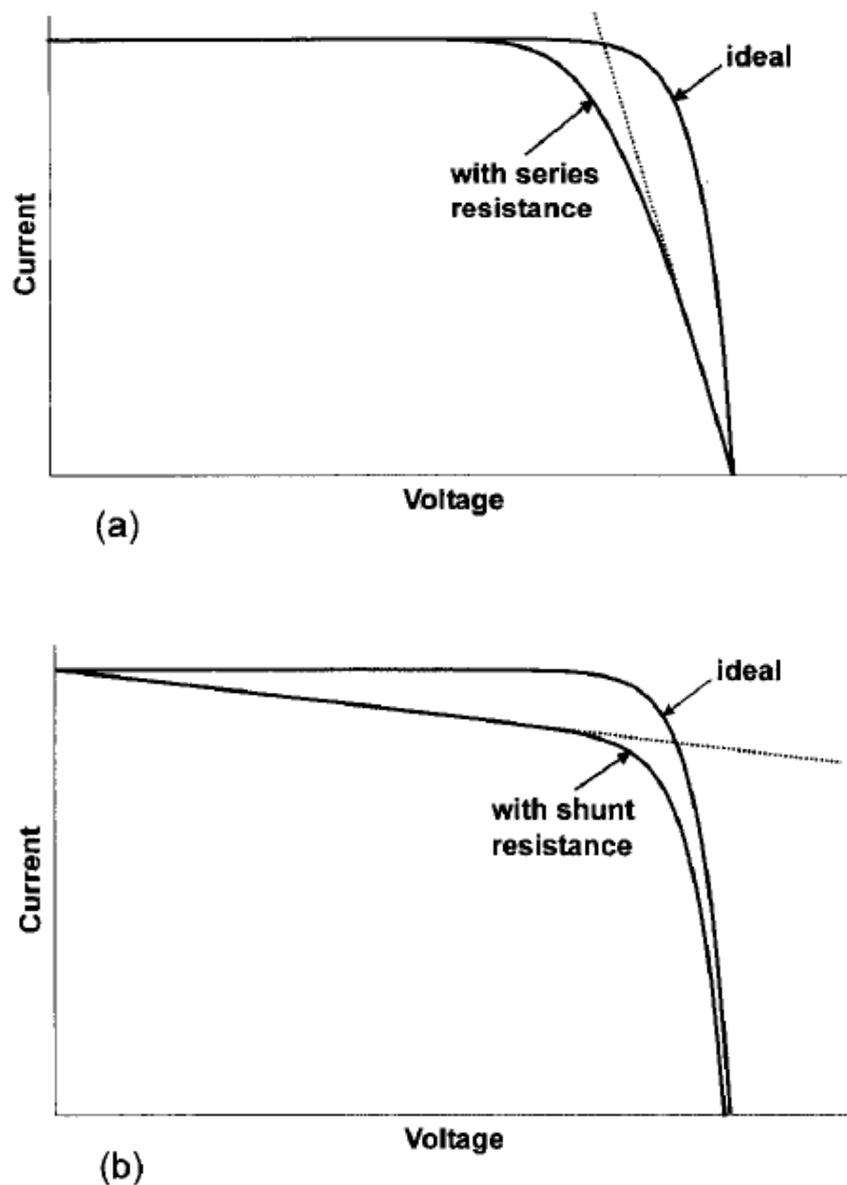


Figure I.14 : (a) Effet de la résistance série,
 (b) Effet de la résistance parallèle [Markvart, 05].

1.3.3- Le rendement quantique et la réponse spectrale :

Le rendement quantique d'une pile solaire est défini comme le rapport du nombre d'électrons dans le circuit externe produit par un photon incident d'une longueur d'onde donnée. Ainsi, on peut définir l'efficacité quantique externe et interne (noté par $EQE(\lambda)$ et $IQE(\lambda)$, respectivement). Ils diffèrent dans le traitement des photons réfléchis de la cellule : tous les photons impaquant sur la surface de cellules sont pris en considération en valeur de l' EQE mais seulement les photons qui ne sont pas réfléchis sont considérés en valeur d' IQE . Si le rendement quantique interne est connu, le courant photogénéré total est donné par :

$$I_{ph} = c \int_{(\lambda)} \Phi(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \quad (I.8)$$

Où : $\Phi(\lambda)$ est le flux de photon incident sur la cellule à la longueur d'onde λ ,
 $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion de la surface supérieure,
 λ est la longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire.

Les valeurs du rendement quantique interne et externe sont par habitude mesurées pour évaluer la performance d'une pile solaire en employant des filtres ou des monochromateurs d'interférence.

La *réponse spectrale* (notée par $SR(\lambda)$ en anglais **S**pectral **R**ésponse, avec l'unité A/W) est défini comme rapport du photocourant produit par une pile solaire sous illumination monochromatique d'une longueur d'onde donnée, à la valeur de l'irradiation spectrale à la même longueur d'onde. Depuis le nombre de photons et d'irradiation sont reliés, la réponse spectrale peut être écrite en termes de rendement quantique comme ^[Markvart, 05] :

$$SR(\lambda) = \frac{q \lambda}{hc} QE(\lambda) = 0.808 \cdot \lambda \cdot QE(\lambda) \quad (I.9)$$

La réponse spectrale en (I.9) peut être interne ou externe, selon quelle valeur est utilisée pour le rendement quantique.

1.4-Etat de l'art des cellules photovoltaïques :

Le secteur des composants optoélectroniques qui se développe le plus rapidement est sans conteste, celui du photovoltaïque (PV) pour une production d'électricité basée sur la conversion de la lumière du soleil.

Pour le moment, plus de 90% des cellules sont à base de silicium cristallin, qui est la voie la plus avancée sur le plan technologique et industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique. A l'avenir d'autres matériaux, au stade préindustriel ou encore au niveau de la recherche et même au niveau de la validation des concepts viendront contribuer à la stimulation de ce marché très prometteur.

En vingt-cinq ans, le prix du watt photovoltaïque a considérablement baissé de plus de 100 Euros en 1975, il est aujourd'hui tombé aux environs de 2 Euros avec une production industrielle mondiale en plein essor (plus de 30% de croissance en moyenne du marché par an depuis 5 ans).

La production de module a été de l'ordre de 550MWc en 2002 ^[Spinner, 03] (vingt fois plus qu'il y a 15ans) et en 2010 une multiplication par 20 de la production a été effectuée.

1.4.1- Premier pas vers le photovoltaïque :

Le mémoire publié par Edmond Becquerel en 1839 sur « *les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires* » a été le premier pas pour convertir l'énergie solaire en électricité. Cette première pile solaire consistait à mettre en contact un halogénure d'argent (qui est identifié aujourd'hui comme un semi-conducteur) avec un électrolyte liquide, mais sa durée de vie demeurait très faible suite à la photo-corrosion du semi-conducteur par l'électrolyte.

La première photopile solide a été fabriquée en 1877 avec du sélénium, mais le rendement de conversion était encore très faible (1%) ^[Benyoucef, 08].

1.4.2-Le silicium : matériau dominant

Ce n'est qu'à partir de l'année 1954 que la première cellule photovoltaïque à base de silicium fut développée dans les laboratoires Bell. Le rendement était de 6% mais fut rapidement augmenté à 10%. Ce type de cellule est basé sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Ce fut le début de la « **première génération** » de cellules solaires fabriquées à partir d'un substrat d'un silicium massif issu de la technique du tirage en lingots et du découpage en plaquettes.

Cette méthode de production basée sur les wafers de silicium est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium d'une grande pureté.

Durant de longues années, la principale application de ces cellules resta le domaine spatial. Leur intérêt dans une utilisation terrestre apparaît dans les années 1970, période du premier choc pétrolier. Aujourd'hui le développement de l'industrie des semi-conducteurs et ses très nombreuses avancées (tant en termes de qualité du matériau que de développement des équipements) ont favorisé la très large expansion des cellules solaires.

Ainsi pour les cellules à base de plaquettes en silicium cristallin (90 % du marché mondial) et dont les rendements en laboratoire (24,7%) ont atteint les limites théoriques du silicium et les rendements industriels dépassent souvent les 16 % sur de grandes surfaces, l'avenir passe par une réduction drastique des coûts [Spinner, 03].

Ceci nécessite sans cesse de nouvelles approches technologiques afin de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion des cellules et diminuer les pertes de matière lors de l'élaboration des plaques.

1.4.3- Changement de stratégie : deuxième génération

Après le choc pétrolier de 1973 les besoins en énergie renouvelables pour les applications terrestres se sont soudainement fait sentir. Le coût du watt crête issu de technologie photovoltaïque de première génération était et reste encore plus cher que celui des énergies fossiles (3.5\$/Wc) [Benyoucef, 08]. C'est pour cette raison qu'un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire la réduction du coût de fabrication. C'est la filière technologique des couches minces dites de « **deuxième génération** » qui a été remportée. En effet, grâce au développement des procédés de dépôt sous vide, il est devenu possible d'utiliser un autre support que le silicium (verre ou polymère) sur lequel on ne dépose que quelques dizaines de micromètres de silicium ou d'autres semi-conducteurs. Et donc l'apparition d'une nouvelle génération où on peut avoir des rendements plus élevés avec un faible coût.

Les avantages de coût sont dus à la consommation inférieure du matériau et d'énergie, les conditions inférieures de la qualité du semi-conducteur, de plus petites dimensions des couches minces et production intégrée de module.

Le prix d'une telle technologie s'est largement réduit puisque l'on a plus besoin de lingots purifiés de silicium si onéreux, cependant le dépôt de silicium en film mince pose d'autres problèmes, dont deux essentiels. Le premier, est lié à la faible épaisseur du dépôt qui se répercute sur une faible absorption des photons, l'autre difficulté rencontrée provient de la

faible cristallinité du dépôt sur un substrat amorphe (verre ou polymère) qui est loin de la qualité d'une plaquette monocristalline et génère des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Ces deux problèmes majeurs se sont répercutés sur le rendement de conversion qui a dépassé difficilement les 10% pour le silicium et a pu atteindre les 16 et 20% pour d'autres semi-conducteurs tel que CdTe et Cu(In,Ga)Se₂ respectivement.

Donc pour cette filière de couches minces, trois voies semblent aujourd'hui s'imposer : le silicium, sous ses formes amorphe ou poly-cristalline, le tellure de cadmium, et de Sélénium d'Indium, de Galium et de Cuivre.

Pour les cellules à base de CdTe, il s'agit d'une technologie extrêmement prometteuse, permettant d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16,5% en laboratoire) [Bailly, 10]. De part une bande interdite de 1,45eV parfaitement adaptée au spectre solaire et un très fort coefficient d'absorption, seule une couche de 2 µm est nécessaire pour obtenir un matériau très opaque et absorbant une grande partie du spectre solaire. Le développement des panneaux CdTe est néanmoins largement freiné par l'utilisation du cadmium, qui pose un problème au niveau environnemental.

Mais avec une efficacité de conversion de puissance de 20.1% sur 0.5 cm² [Jackson, 11] de cellules de laboratoire et 16.6% [Hull, 06] pour des mini modules avec une aire d'environ 20 cm² de Cu(In, Ga)Se₂, la technologie en couches minces est aujourd'hui, la plus efficace de piles solaires. Les cellules à base de matériau chalcopyrite quaternaire comme les CIGS (pour Cu(Ga, In)Se₂) possède également des performances extrêmement intéressantes.

Les réductions de coût attendues à moyen terme pour cette technologie sont donc très prometteuses [Hull, 06].

Le problème de ce type de cellules est le rendement faible par rapport à la première génération et la toxicité de certains éléments (cadmium) pour leur fabrication.

Le verrou majeur commun à toutes les différentes filières en couches minces réside dans le passage au stade industriel des cellules de laboratoire où il est possible d'obtenir des rendements de cellule voisins de 12-14% sur petite surface vers la fabrication de modules 30cm par 30cm possédant des rendements au minimum de 10%.

Cette deuxième génération de cellule a donc aussi ses défauts, que les physiciens corrigent en travaillant à la maîtrise du matériau lui-même. Et par conséquent, cette deuxième génération en a ouvert une troisième.

1.3.4- Troisième génération :

L'impact environnemental d'une cellule doit être pris en compte lors de sa fabrication. Tenter de régler le problème de l'approvisionnement en électricité propre (du point de vue émission de gaz à effet de serre) en utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option : c'est ce qui limite les cellules CdTe dans leur développement, par exemple.

La disponibilité des matériaux peut être un autre facteur limitant, l'un des inconvénients majeurs des cellules CIGS provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers.

Ceci a par conséquent conduit à l'émergence d'une troisième génération de cellules solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche (d'ici 2020).

C'est pour répondre à ces deux problématiques qu'une équipe de recherche de l'université de Chicago en collaboration avec IBM travaille sur des cellules à la fois dépourvues d'éléments dangereux pour la santé ou l'environnement et dont les ressources sont relativement importantes. Ces cellules dites CZTS (pour cuivre, zinc, étain et soufre) permettent d'atteindre des rendements de près de 10% en laboratoire [Bailly, 10].

Pour les cellules du futur à semi-conducteurs organiques (3.5% de rendement de conversion en début de vie) ou à base de matériaux nano structurés une recherche fondamentale de base est encore nécessaire. Enfin dans le domaine des composants et de l'architecture des systèmes générateurs, l'enjeu majeur est l'intégration au réseau (y compris de systèmes hybrides de toutes tailles) ainsi que l'intégration de la conversion en puissance à l'échelle du module et de la cellule [Spinner, 03].

À l'échelle nanométrique, les propriétés des matériaux changent. Les physiciens tentent d'en tirer profit, par exemple en introduisant des nanoparticules de silicium ou de germanium (5 nanomètres de diamètre) dans une fine couche de verre placée à la surface de la cellule pour que la lumière solaire soit mieux absorbée.

L'un des projets principaux de ce programme de recherche est l'augmentation de rendement de conversion au delà des limites théoriques calculées pour une structure à simple jonction, et ce en utilisant de nouvelles stratégies pour la capture des photons et la collecte des excitons. L'autre objectif de cette troisième génération est de réduire considérablement le prix de fabrication en utilisant des matériaux à très faible coût (matériaux organiques, polymères...).

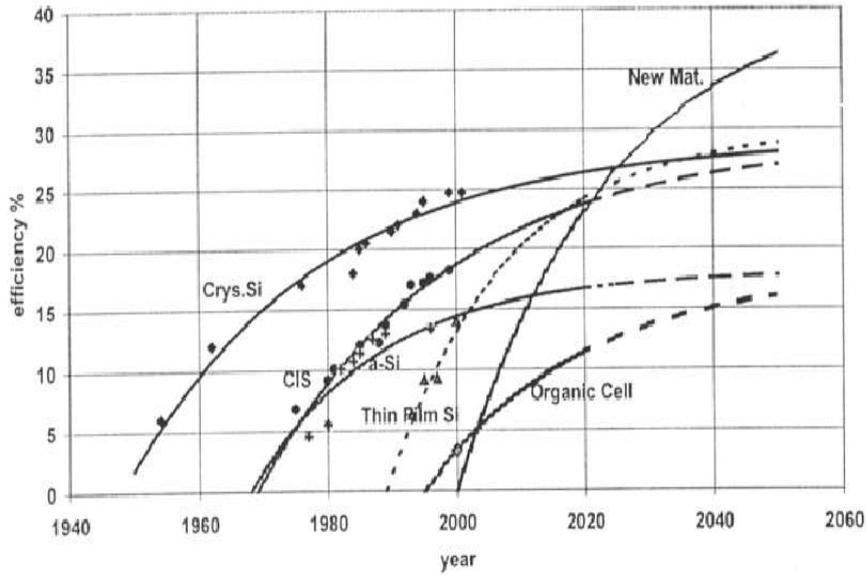


Figure I.15 : Evolution des technologies [Spinner, 03]

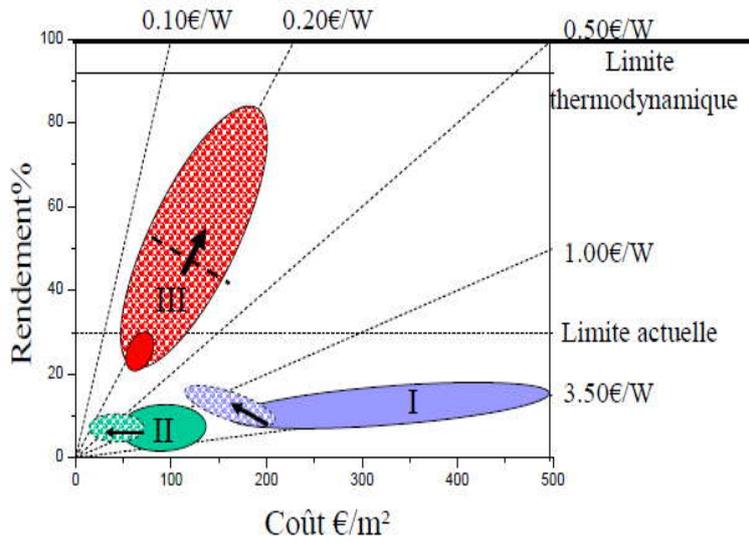


Figure I.16 : Avenir des trois générations (I: Silicium massif: sc-Si et mc-Si, II: Films minces: Si, CIS et organiques, III: Nouveaux matériaux et concepts) [Spinner, 03]

Tableau 1 : Rendements des cellules solaires ^[siteweb1].

Type	Rendement cellule (en labo)	Module (en labo)	Module (commercial)	Niveau de développement
1ère génération				
Silicium monocristallin	24,70%	22,70%	12-20%	Production industrielle
Silicium polycristallin	20,30%	16,20%	11-15%	Production industrielle
2e génération				
Silicium amorphe	13,40%	10,40%	5-9%	Production industrielle
Silicium cristallin en couche mince		9,40%	7%	Production industrielle
CIS	19,30%	13,50%	9-11 %	Production industrielle
CdTe	16,70%		6-9%	Prêt pour la production
3e génération				
Cellule organique	5,70%			Au stade de la recherche
Cellule de Grätzel	11%	8,40%		Au stade de la recherche

1.5-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons vu des notions théoriques sur le photovoltaïque et ces applications sur les cellules solaires. On a commencé par une description succincte du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques puis on a donné un historique sur les différentes technologies, classes et types des cellules solaires (1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération).

Le développement technologique est en réalité un long processus qui s'élabore à partir d'une chaîne de savoir faire, ou chaque génération ajoute sa contribution aux acquis développés par ses prédécesseurs.

CHAPITRE II :

***LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES A
BASE DE COUCHES MINCES***

II-1.Introduction :

Les techniques permettant de réaliser des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, polymères, supraconducteurs, etc., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale, etc.. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

II-2.Les couches minces :

II-2.1.Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince est une fine couche d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes ^[Harihch, 09].

Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important.

En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

II-2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces :

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte, de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince, la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction ^[Hariech, 09].

Les cellules PV dites couche mince (Thin-film) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux cellules de silicium cristallin dites de première génération, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs sont suffisants). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale.

Les trois technologies émergentes sont aujourd'hui :

- Le Silicium amorphe et microcristallin noté TFSi (Thin-Film Silicon en anglais).
- Le Semi-conducteur Poly-cristallin CdTe (Tellure de Cadmium).
- L'alliage $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (Cuivre-Indium/Gallium-Sélénium) noté CIGS.

La technologie a-Si domine actuellement le marché du photovoltaïque en couches minces (La domination du silicium dans ses formes cristallines et amorphes est une écrasante majorité de 99% de l'énergie photovoltaïque totale du marché. La plupart des 1% restant occupé par CdTe, avec CuInSe₂ que récemment commence à apparaître sur la scène commerciale). L'hétérojonction sulfure de cuivre/sulfure de cadmium (CuS/CdS) a été le premier système photovoltaïque en couche mince développé.

Les technologies photovoltaïques en couches minces offrent plusieurs avantages :

- Elles utilisent souvent des matériaux semi-conducteurs qui ont une bande interdite directe, et donc ont des coefficients d'absorption très élevés. Par conséquent, seule une faible épaisseur, généralement de quelques micromètres, est suffisante pour absorber la totalité de la lumière incidente sur la couche absorbante. Celle-ci prêche d'importantes économies dans le coût des matériaux.
- Elles peuvent utiliser les matériaux rares et coûteux, en raison de la faible dimension du matériau actif de la cellule solaire.
- Elles utilisent une variété de techniques relativement peu coûteuses de dépôt sous vide pour le traitement des cellules solaires à couches minces. Ce qui réduit les coûts de traitement.
- Des films minces peuvent être déposés sur des substrats flexibles, substrats légers, ce qui rend les cellules viables pour une plus grande variété d'applications ^[Panse, 03].

Sur la base de cette liste de propriétés souhaitables, on pourrait commencer à penser que les technologies de couches minces sont probablement la solution qui pourra lever tous les verrous auxquels les cellules photovoltaïques classiques font face :

- Le problème des interfaces défectueuses, résultant de l'inadéquation entre les mailles des matériaux.
- La difficulté d'obtenir des films différents qui adhèrent les uns aux autres.
- La difficulté de parvenir à l'uniformité de l'épaisseur, la composition et la qualité à travers un substrat grand.
- La difficulté de parvenir à la stabilité des films pendant de nombreuses années.
- La toxicité de certains composants utilisés (par exemple, Cd dans le cas de CdTe/CdS, et, dans une moindre mesure, CuInSe₂/CdS) ^[Panse, 03].

Bien que la technologie PV en films minces soit encore à ses débuts, les technologies CdTe, ainsi que CuInSe₂ semblent particulièrement prometteuses. Le rendement en laboratoire a dépassé 20% pour Cu(In,Ga)Se₂, et 16% pour CdTe, alors que dans le

commerce, des modules à couches minces ont montré une efficacité de conversion au voisinage de 10 à 12% [Panse, 03].

II-3. La filière du silicium en couches minces :

Les cellules solaires en silicium à couches minces est en réalité un terme générique décrivant une grande variété de structures photovoltaïques utilisant diverses formes de silicium (monocristallin, polycristallin, microcristallin, polymorphe, amorphe). La caractéristique d'une cellule solaire de silicium mince est une couche "active" mince (<0,1mm) ou un film de silicium formé ou fixés sur un substrat passif. Les cellules de silicium en couches minces sont principalement formées par dépôt de vapeur chimique (généralement amélioré par plasma, PE-CVD) à partir de gaz de silane et du gaz d'hydrogène.

II-3.1. Les cellules PV à base de silicium amorphe :

Des progrès significatifs ont été réalisés au cours des deux dernières décennies dans l'amélioration de la performance des cellules solaires à base du silicium amorphe (a-Si). Ils ont accéléré la cadence de la production commerciale d'a-Si photovoltaïque (PV), qui est actuellement de plus de 40 mégawatts crête (MWc) par an.

Les progrès réalisés dans la technologie de cellules solaires à base du silicium amorphe a-Si peuvent être attribués aux avancés dans les domaines de matériaux nouveaux, dans le développement des techniques de dépôt sur les grandes surfaces approprié pour la production de masse [Markvart, 05] et dans les progrès des techniques de caractérisation.

II-3.1.1. Le silicium amorphe :

La première recherche de silicium amorphe déposée par une décharge de silane a été réalisée par Chittik et al. en 1969 [Markvart, 05]. Des travaux ultérieurs effectués sur ce matériau ont prouvé qu'il avait eu une densité de défauts beaucoup plus faible que le silicium amorphe évaporé ou pulvérisé.

La capacité de doper ce matériau à la fois de type n et p a été découvert indépendamment par Carlson et Spear et Lecomber [Markvart, 05]. Carlson et Wronski ont prouvé que le a-Si a des propriétés optoélectroniques intéressantes, suite à leurs premiers résultats sur les piles solaires a-Si qui ont donné un rendement de conversion de 2% en 1976 [Markvart, 05], et celui-ci a été porté à 5% peu de temps après. Ces résultats ont suscité un intérêt mondial non seulement dans les piles solaires a-Si mais également dans d'autres applications.

Il est vite devenu évident que l'hydrogène joue un rôle important dans la détermination des propriétés optoélectroniques de ces matériaux, et que la décharge déposée d'a-Si est en fait un alliage de silicium et d'hydrogène ou silicium amorphe hydrogéné (a-Si : H).

Plus tard, beaucoup de laboratoires de recherche commencent à étudier les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques intrinsèques d'alliages a-Si:H. En 1977, Staebler et Wronski ont observé de grands changements de la conductivité, de photoconductivité et d'obscurité d'a-Si : H quand le matériau était exposé à la lumière du soleil [Markvart, 05].

II-3.1.2. Méthode de dépôt :

Le silicium amorphe est un matériau obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels que le verre, le quartz ou l'aluminium. La décomposition en phase vapeur de silane SiH_4 à basse température (200 à 400°C) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition) (Figure II-1) qui permet de déposer du silicium amorphe hydrogéné avec une vitesse avoisinant la dizaine de nanomètres par minute.

Cependant, la grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multicristalline) limite son rendement de conversion ; rendement inférieur à 10 % pour les cellules solaires industrielles [Madani, 06].

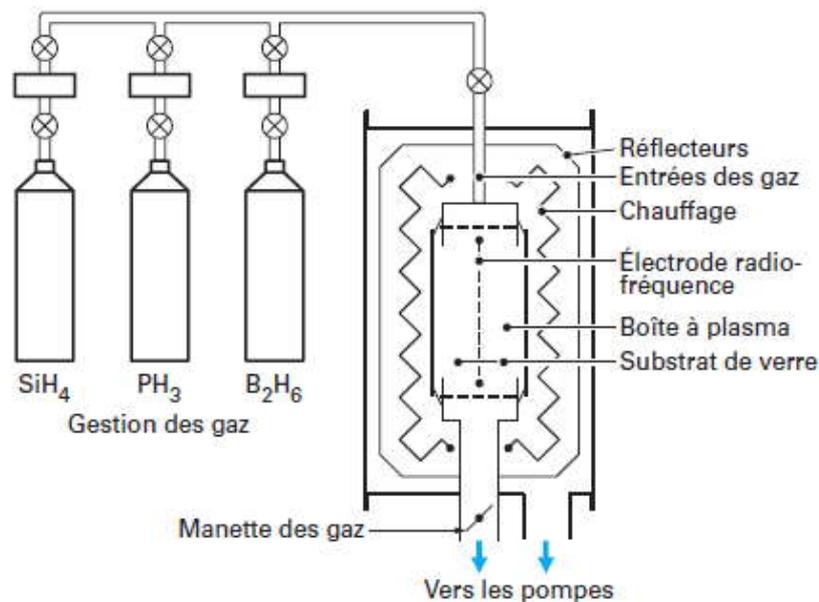


Figure II-1: Schéma de dépôt PECVD dans une boîte à plasma d'un module à l'a-Si:H [Ricaud, 05].

Le gaz est envoyé sous faible pression (13 à 1 300 Pa) dans une enceinte à vide propre, contenant deux électrodes. Pour une tension suffisante, une décharge électrique s'établit entre les électrodes conduisant à la décomposition du silane en éléments chimiques très actifs : radicaux Si, Si-H, Si-H₂, Si-H₃ accompagnés des espèces ioniques correspondantes, Si⁴⁺, Si-H₃⁺, Si-H₂⁺ et Si-H₃. Le plasma contient aussi des électrons et des ions négatifs qui assurent la neutralité électrique globale [Ricaud, 05].

Ces éléments chimiques actifs ne demandent qu'à réagir par collisions avec les molécules de silane ou tout autre élément, donnant lieu à des réactions de condensation en oligomères contenant deux ou plusieurs atomes de silicium. Ces éléments, monomères ou oligomère réagissent avec le substrat présent en formant un film mince de silicium amorphe hydrogéné qui croît à la vitesse de quelques dixièmes de nanomètre par seconde.

On mélange au silane les hydrures correspondants : méthane ou éthylène pour la couche frontale carbonée, diborane (B₂H₆) ou triméthylbore (B(CH₃)₃) pour la couche de type P et phosphine (PH₃) pour la couche de type N. Le silane, pour la couche intrinsèque est introduit pur ou dilué avec H₂, avec He ou avec Ar, avec un débit de l'ordre de 10 à 30 cm³/min (dans les conditions standard).

Les qualités mécaniques et électroniques dépendent de très nombreux paramètres en général optimisés de façon semi-empirique qui dépendent eux mêmes de la géométrie et du type de machine de dépôt.

On contrôle en général le niveau du vide, la pression et le débit des gaz réactifs, la puissance électrique et la tension de la décharge, la fréquence de l'excitation électrique, la nature et la température du substrat, et la durée de chaque phase du dépôt.

Les fréquences électriques les plus courantes sont le continu, la radiofréquence à 13,5MHz, ou les micro-ondes (915 MHz et 2.45 GHz). La température optimale de substrat se situe entre 180 et 300 °C. Aux températures trop basses, les réarrangements chimiques de surface ne sont pas assez rapides et aux trop hautes températures, l'hydrogène ne reste pas dans la couche [Ricaud, 05].

II-3.1.3 Structure du dispositif :

La structure est en général de type PIN (figure II-2). La fabrication d'une cellule p-i-n commence par le dépôt de la « couche fenêtre » de type p ; sur l'oxyde conducteur transparent (TCO). Une couche intrinsèque d'a-Si : H est déposée pour former la région absorbeur de la cellule. L'étape finale dans la formation de la cellule à une simple jonction p-i-n est le dépôt de la couche de type N.

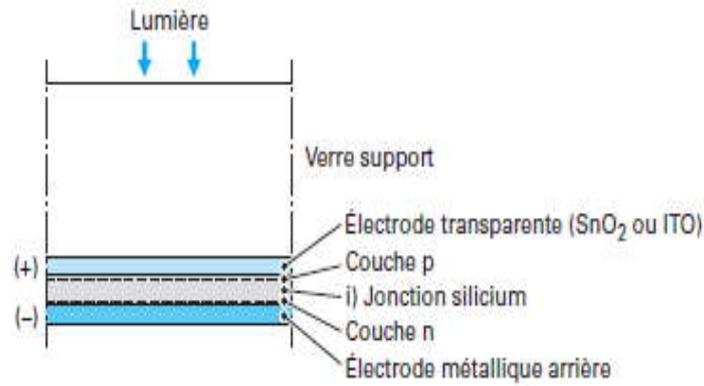


Figure II-2: Structure d'une cellule de type PIN au silicium amorphe avec verre en superstrat ^[Ricaud, 05].

Le choix des matériaux TCO est lié à leurs propriétés physiques et optoélectroniques (transmission optique, conductivité et capacité de former un bon contact avec les couches de type p). Le TCO idéal doit avoir une faible résistance de couche et une haute transparence optique dans la gamme de longueurs d'onde 400 à 1000 nanomètres. Si la couche p est trop épaisse les performances du dispositif seront compromises par les pertes dues à l'augmentation du photocourant d'absorption dans la couche-p ^[Markvart, 05].

Malgré les rendements de conversion faibles de 6% à 7% (limités par le taux de recombinaisons très élevé), cette filière tend à se développer car le coût de fabrication de ces cellules est plus faible que celui des cellules en Si de première génération.

Le silicium amorphe, possédant un fort coefficient d'absorption, n'a besoin que d'une très faible épaisseur de silicium, de l'ordre du micron, ce qui réduit considérablement les coûts de matière première.

Pour une cellule à triple jonction de petite surface (0,25 cm²), en laboratoire (United Solar) le rendement de conversion obtenu a été de 13% ^[Markvart, 05]. C'est le rendement le plus élevé réalisé à ce jour pour une cellule solaire à base d'a-Si. Le rendement initial était de 15,2% ^[Markvart, 05]. C'est un record pour la cellule solaire à base d'a-Si.

Les cellules à triple jonction présentent généralement une diminution du rendement de conversion de l'ordre de 10-15%, tandis que les cellules tandem présentent environ 12-20% et les cellules à une seule jonction entre 18-30%, selon une variété de paramètres tels que l'épaisseur de couches intrinsèques et les conditions de dépôt ^[Markvart, 05].

II-3.2. Les cellules solaires à couches minces à base de silicium polycristallin :

La technologie en couches minces de silicium polycristallin déposé sur un support, dont la croissance sera largement déterminée par le coût du silicium, consiste à déposer une couche mince de silicium polycristallin de 10µm à 40µm d'épaisseur sur divers substrats de silicium métallurgique peu purifié, quartz, céramique ou métal.

Depuis quelques années, les films minces de silicium polycristallin suscitent un intérêt majeur en Europe et aux USA où Astropower aurait abouti en 1998 à une fabrication pilote de cellules en couches minces sur une céramique de composition confidentielle avec une procédure de dépôt utilisant un alliage de silicium en phase liquide.

Ce succès, a entraîné de nombreux laboratoires sur des projets de fabrication de films de Si en phase vapeur sur supports de silicium, de céramique ou même de verre.

Le tableau II.1 illustre la gamme des grains selon la taille du type de silicium. Dans ce tableau, le poly-silicium est défini comme ayant une granulométrie comprise entre 1µm et 1mm [Tuzen, 09]. Ce type de matériau a des grains beaucoup plus petits que les grains des matériaux standards utilisés pour les cellules solaires, à savoir le silicium multi-cristallin, ce qui prête à confusion. Il est souvent considéré comme «polycristallin».

Tableau II-1 : Classes de grandeur en cristal selon le silicium [Tuzen, 09].

Type de silicium	abréviation	Gamme de taille du cristal
Silicium à simple cristal	Sc-Si	>10cm
Silicium multicristallin	mc-Si	1mm – 10cm
Silicium polycristallin	Poly-Si	1µm – 1mm
Silicium microcristalline	µc-Si	10nm – 1µm
Silicium nanocristallin	nc-Si	1-10nm

Le silicium polycristallin est composé de grains de silicium cristallin de nombreuses orientations cristallographiques variées. Actuellement, le poly-silicium a un potentiel de dispositifs photovoltaïques à grande échelle. Les cellules solaires à couche minces de poly-silicium ont des couches actives qui sont généralement plus minces que 5µm, souvent de l'ordre de 2µm. Par conséquent, l'utilisation du silicium polycristallin dans la fabrication de cellules solaires nécessite moins de matériau d'où une réduction du coût.

Le silicium polycristallin n'a pas besoin d'être déposé sur un wafer de silicium pour former une cellule solaire, mais plutôt sur d'autres matériaux moins chers, réduisant ainsi le coût.

Après avoir atteint des rendements de conversion faibles (environ 10%) lors de l'utilisation de silicium microcristallin (mc-Si) avec des tailles de grain $g < 1\mu\text{m}$ les études se sont dirigées vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à larges grains déposé sur substrats résistants à haute température. Les rendements ont augmenté de l'ordre de 15 % (16,6% par exemple pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower).

La figure II-3 représente la relation entre la taille des grains et la tension en circuit ouvert V_{CO} . Ici, V_{CO} peut être considérée comme un paramètre influençant les caractéristiques des cellules et des propriétés cristallines.

La figure II-3 montre que les caractéristiques optimales sont obtenues avec une taille de grain de $100\mu\text{m}$, mais les caractéristiques sont plus mauvaises avec une taille de grains de quelques dizaines de μm .

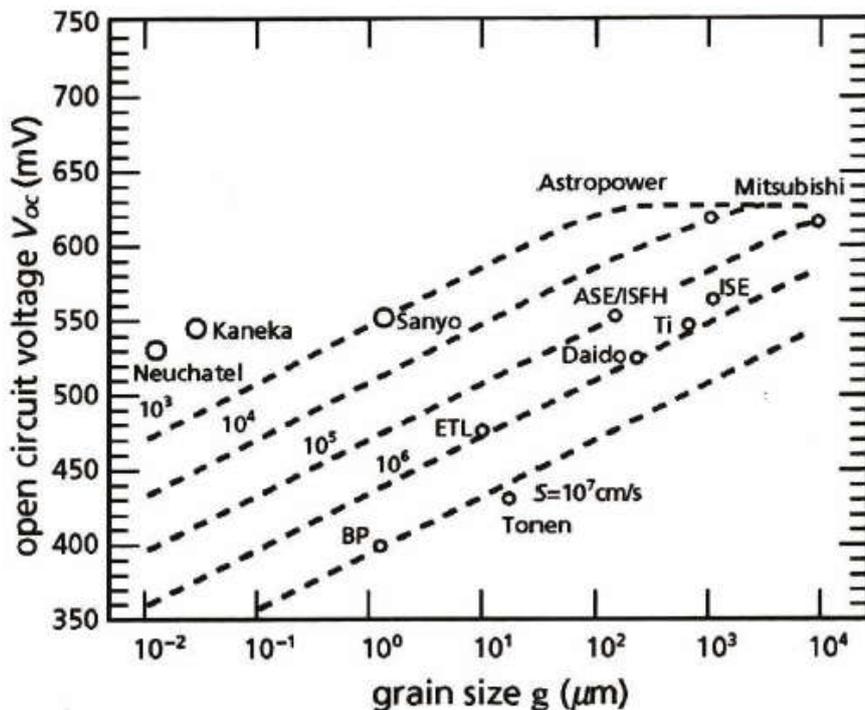


Figure II-3: La relation entre la taille du grain et de la tension en circuit ouvert (V_{oc}) dans les cellules solaires [Tuzen, 09].

D'autre part, il a été montré que la taille des grains influe sur le rendement des cellules solaires à base de silicium poly-cristallin. Le rendement d'une cellule solaire augmente avec la taille des grains. Cet effet est dû à la recombinaison réduite dans les cellules solaires.

La recombinaison, qui est un facteur limitant le courant dans une cellule solaire, apparaît plus aux joints de grains.

Les couches photoabsorbées du silicium en couches minces dans de tels dispositifs ont été produites par des procédés à haute température, principalement le dépôt de vapeur chimique (CVD), en phase liquide épitaxie (LPE), et zone de fusion de recristallisation (ZMR) [Markvart, 05].

Cependant, il est devenu évident que les propriétés du substrat sont fondamentalement la clé pour obtenir de hautes performances des cellules solaires en couche mince de silicium.

Pour les applications photovoltaïques, la température du procédé de dépôt joue un rôle important dans le contrôle de cristallinité du matériau semi-conducteur (amorphe, polycristallin). De ce fait, elle peut être considérée comme une première approche de classification des procédés de dépôt. Toutefois, la limite de distinction des différentes voies technologiques en fonction de la température est difficile à normaliser.

Dans ce contexte, plusieurs études ont suggéré que la température maximale supportée par le substrat de verre (600°C) durant le dépôt peut permettre cependant la distinction entre deux voies importantes : « basse température » et « haute température ».

Par ailleurs, la réalisation de couches minces en silicium polycristallin sur substrat, avec une taille de grain importante et des profils de dopage in-situ abruptes, nécessite des températures assez élevées (1000-1250°C). De ce fait, la voie haute température reste privilégiée et elle fait l'objet jusqu'à ce jour de plusieurs travaux de recherche.

Dans la voie de haute température, deux techniques sont en compétition, la croissance par épitaxie en phase liquide (LPE) et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) qui peuvent être effectués sur une large variété de substrat. Toutefois, le choix du substrat joue un rôle important dans la détermination de la pureté et de la qualité cristallographique de la couche silicium polycristallin déposée. En effet, les impuretés contenues dans le substrat diffusent vers la couche déposée aux hautes températures du procédé et affectent la taille du grain [Zerga, 05].

II-4. Les cellules solaires en couches minces à base de CdTe :

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est-à-dire une bande interdite de l'ordre de 1.5eV et une grande absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été l'une des premières étudiées en 1960. Les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre, en couches minces, sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972 [Bouraoui, 09]. Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière au CdS/CdTe représentait l'approche la plus

prometteuse pour les cellules de nouvelle génération. CdTe paraissait être un matériau idéal pour les cellules solaires en films minces pour au moins trois raisons :

- ❖ le gap d'énergie est de type direct : ainsi le coefficient d'absorption est élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans le visible) et la couche absorbante ne nécessite pas plus de quelques micromètres pour absorber 90% du spectre solaire, autorisant par conséquent l'utilisation de matériaux relativement impurs dont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne dépasse pas quelques micromètres.
- ❖ la valeur du gap $E_g=1,45\text{eV}$ est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire.
- ❖ de nombreuses méthodes existent pour déposer CdTe avec une vitesse de dépôt très élevée tout en gardant une qualité raisonnable.

La figure II-4 montre la structure de la cellule solaire la plus courante. Elle est constituée d'une hétérojonction n-CdS/p-CdTe. Le CdS du type N est déposé sur le verre couvert d'une couche d'OTC (oxyde transparent conducteur) tel qu' In_2O_3 ou SnO_2 .

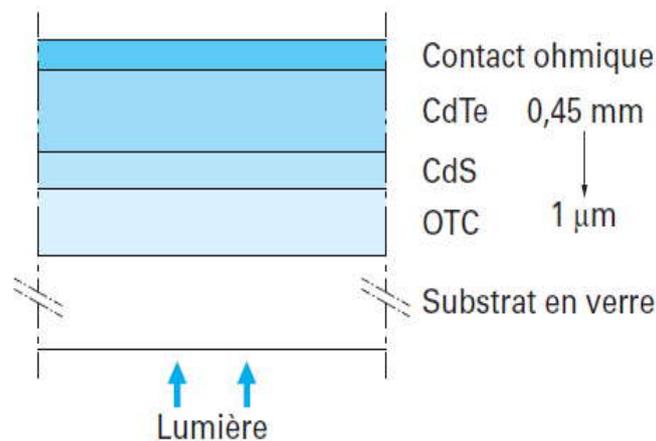


Figure II-4 : Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe [Ricaud, 05].

II-4.1. L'hétérojonction CdS-CdTe :

Comme le montre figure II-4, la plupart des cellules au CdTe utilisent en superstrat une couche de CdS de type n, dont le gap très élevé, de 2.4eV, lui permet d'agir comme fenêtre d'entrée de la lumière et comme barrière de potentiel (hétérojonction CdS-CdTe). En tant que partenaire de type n du CdTe de type p, le CdS a été utilisé dès 1970 dans les premières cellules solaires. La couche fenêtre a en général une épaisseur de quelques dixièmes de micromètres.

Le procédé de fabrication nécessite qu'au moins une étape se fasse à plus de 400 °C, qu'il s'agisse du dépôt de CdTe ou du recuit postérieur indispensable. Au-dessus de 450 °C, le composé est un solide extrêmement stable [Ricaud, 05]. En effet, la matière condense de façon stœchiométrique tant que le substrat est maintenu au-dessus de cette température.

Dans ce procédé de haute température, les films sont en général naturellement de type p avec une concentration de porteurs p inférieure à 10^{15} cm^{-3} provenant d'un léger manque de Cd. Il est remarquable que CdS et CdTe puissent être déposés en utilisant les mêmes techniques. La dernière étape est la formation de l'électrode arrière.

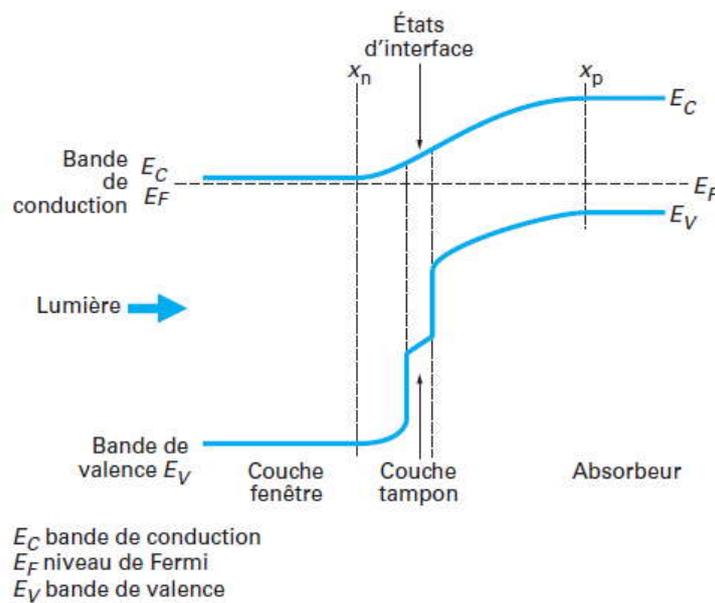


Figure II-5 : Schéma des bandes dans l'hétérojonction CdS-CdTe [Ricaud, 05].

Sous illumination, les porteurs sont surtout générés dans la zone de charge d'espace du CdTe de type p. Donc la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que par la diffusion. Comme il n'y a presque pas de zone de charge d'espace dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires y est très courte, la couche CdS est en fait une couche morte du point de vue photovoltaïque. Il est souhaitable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.

II-4.2. Méthodes de dépôt :

L'étape la plus importante est la formation de la couche absorbante en CdTe avec une épaisseur de 1,5 à 6 μm . De nombreuses techniques permettent de préparer des couches de type P de bonne cristallinité et de grande mobilité des électrons : sublimation/condensation (S), une modification de ce processus à savoir sublimation en espace clos (CSS), vaporisation

chimique (CS), électrodéposition (ED), sérigraphie (SP), déposition de vapeur chimique (CVD) et pulvérisation. Chacune des méthodes citées ci-dessus présente des avantages et des inconvénients qui n'ont pas la même valeur suivant que l'on soit chercheur de laboratoire ou ingénieur d'un centre de production.

Bien qu'elles ne donnent pas les plus beaux cristaux, ce sont les méthodes du type CSS qui présentent les plus grandes vitesses de dépôt (jusqu'à 1 $\mu\text{m/s}$ chez First Solar) et donc sont les plus intéressantes pour un investissement de production industrielle.

II-4.2.1. Procédé par électrodéposition :

Le verre est recouvert d'un oxyde d'étain (SnO_2) déposé par CVD en très grande série dans un four de float par le fabricant de verre. La couche de CdS est déposée chimiquement par CBD à partir d'une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque, qui complexe les ions Cd^{2+} et de la thio-urée comme source des ions soufre. L'épaisseur optimale est d'environ 80nm. Les paramètres du dépôt sont faciles à contrôler ^[Ricaud, 05].

L'absorbeur est une couche de CdTe beaucoup plus lente et plus difficile à déposer. C'est une voie électrochimique contenant les ions Cd^{2+} et, nécessitant une injection de courant de façon suffisamment homogène sur toute la surface pendant une durée relativement longue (6h environ pour une couche de 2 μm) et suivie d'un recuit à 400 °C. Le changement d'échelle lors du passage du laboratoire au pilote a posé de sérieux problèmes d'homogénéité.

On imagine les difficultés pour le passage en production sur des modules de 60cm \times 120cm. Le contact ohmique peut être obtenu par différentes méthodes, toutes basées sur le fait qu'il faut enrichir la couche en Te.

La figure II-6 montre comment la réponse spectrale dépend des méthodes de dépôt. Les meilleurs résultats obtenus à ce jour l'ont été pour l'équipe de T. L. Chu et Sh. S. Chu de l'université de « South Florida » qui ont déposé le CdS par CBD et le CdTe par CSS. Ils ont en outre ajouté un film de MgF_2 agissant comme antireflet sur la surface du verre. Ils ont obtenu :

- ❖ un facteur de qualité de $n = 1,6$;
- ❖ une densité de courant de saturation $J_s = 2 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$;
- ❖ une tension de circuit ouvert $V_{co} = 0,843 \text{ V}$;
- ❖ une densité de courant de court-circuit $J_{cc} = 25,1 \text{ mA/cm}^2$;
- ❖ un facteur de forme $FF = 0,745$;
- ❖ un rendement de 15,8 % sous un spectre AM 1.5.

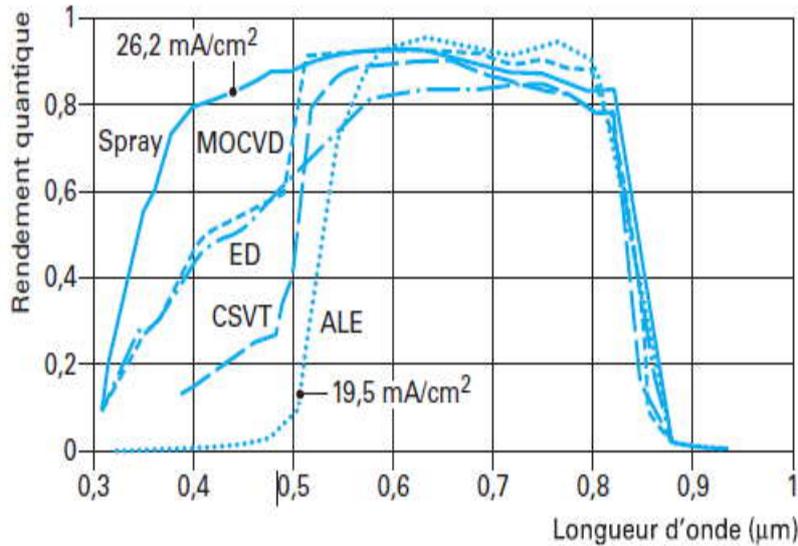


Figure II-6 : Réponses spectrales de cellules CdTe mesurées au NREL et dépendant des méthodes de dépôt ^[Ricaud, 05].

Malgré des rendements dépassant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

- La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables ;
- Les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux ;
- La diffusion du sodium de verre ne semble pas profiter au CdTe,
- La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau ;
- L'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du cadmium qui est toxique et polluant ^[Madani, 06].

II-5. Les cellules solaires à couches minces à base de $CuInSe_2$ et $Cu(In, Ga)Se_2$:

Le début de la production à plusieurs endroits fournit un nouveau défi pour la recherche sur ce matériau. Cependant, ces accomplissements récents sont basés sur une longue histoire de recherche et de développement technologique. $CuInSe_2$ a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953. En 1974, ce matériau a été proposé comme matériau photovoltaïque avec une efficacité de conversion de puissance de 12% pour une pile solaire monocristalline. Dans les années 1983-84, Boeing Corp a obtenu des rendements au-dessus de 10% des films polycristallins minces obtenus à partir d'un processus de Co-évaporation de trois sources. En 1987 Arco Solaire a réalisé un rendement de 14.1%, record de longue durée (10 ans) pour une cellule en couche mince. Avant Arco Solaire, les industries solaires de Siemens (maintenant

Shell solaire), avaient entamé l'étape de production industrielle. Les premiers modules publicitaires solaires de Cu(In,Ga)Se_2 étaient disponibles en 1998 [Markvart, 05].

La technologie CIGS présente actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies à couches minces inorganiques avec des cellules pouvant dépasser les 20% en laboratoire [Jackson, 11] et des modules commerciaux de 12%. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux [Petibon, 09].

Le **diséléniure de cuivre et d'indium (CIS)** est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite de plus en plus prometteur pour la production de masse de modules en films minces. La structure de base de la cellule Cu(In,Ga)(Se)_2 [**diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium : CIGS**] est représentée dans figure II-7.

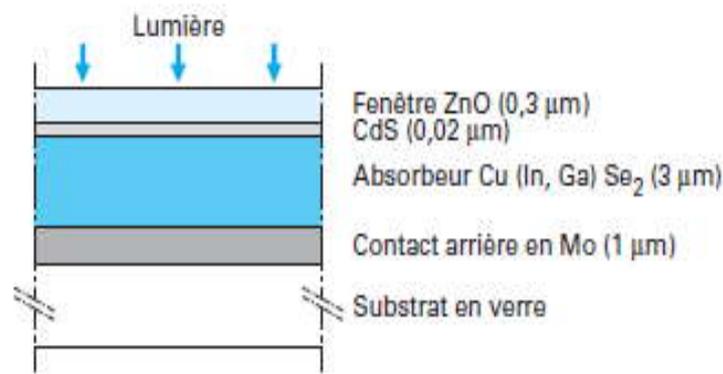


Figure II-7 : Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS [Ricaud, 05].

Des progrès considérables ont été accomplis dans le développement de cellules solaires chalcopyrites au cours des dernières années. Une cellule à base de composés chalcopyrites ternaires du type Cu(Ga,In)Se_2 a atteint un rendement de 19.9 % au NREL [Repins, 08]. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe_2 (**diséléniure de cuivre et de gallium : CGS**) et CuInSe_2 . Il est, en outre, tout à fait envisageable de faire des cellules tandem de type CIS/CGS dont les gaps respectifs sont de 1eV et de 1,6eV.

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

On établit ainsi les distributions de défauts dans la bande interdite ou à l'interface pour chaque dispositif particulier [Ricaud, 05].

L'analyse de l'interface entre le CIS et la couche tampon/ZnO est complétée par spectroscopie de photoémission directe et inverse et des mesures de composition par XPS ou SIMS. L'objectif est de comprendre les mécanismes de dopage, la nature des limitations observées pour les absorbeurs à plus grande bande interdite, et de prévoir des stratégies d'amélioration [Lincot, 10].

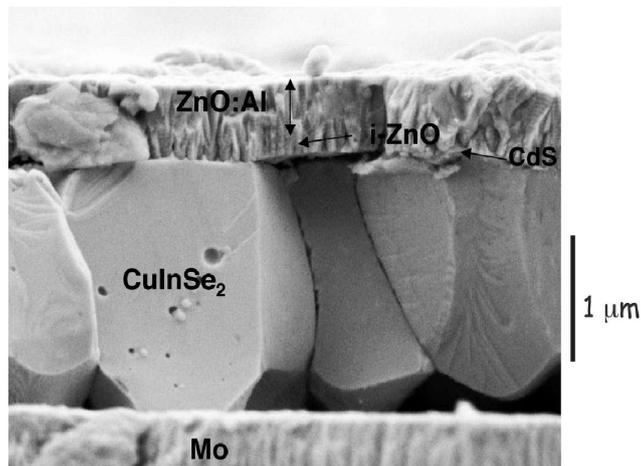


Figure II-9 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe_2 [Lincot, 10].

II-5.1. Méthodes de dépôt :

Parmi les très nombreuses méthodes de dépôt du CIS essayées, on notera : la Co-évaporation des trois éléments ; la sélénisation de films d'In et de Cu ; la pulvérisation cathodique de cibles pré-déposées ; l'irradiation laser d'un empilement de films des trois éléments ; l'électrochimie ; la technique de pulvérisation par spray ; la sérigraphie.

La première méthode est celle qui a permis d'atteindre les plus hauts rendements. La technique de pulvérisation par spray est certainement très simple à mettre en œuvre, mais son rendement est assez faible. La technique de sérigraphie (apparue en 2003) est probablement l'une des plus attrayantes [Ricaud, 05].

Dans cette partie nous allons présenter les techniques les plus intéressantes et qui donnent les rendements les plus élevés.

II-5.1.1. La Co-évaporation :

Le matériau absorbeur donnant les rendements photovoltaïques les plus élevés est le $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ avec un rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ de 20% à 30%, préparé par la Co-évaporation à partir des sources élémentaires.

La figure II.10 montre une installation d'une Co-évaporation comme celle utilisée pour la préparation des cellules solaires et du mini modules à l'échelle du laboratoire.

Le processus exige un maximum de température de substrat autour de 550°C pour un certain temps durant la croissance du film, de préférence vers la fin de la croissance [3]. Cette technique est basée sur l'évaporation thermique simultanée des trois constituants (Cu, In, Se) sur des substrats en verre sous un vide secondaire de l'ordre de 4×10^{-6} torr [Béchiri, 99].

Le dispositif expérimental est constitué de cinq sources d'évaporation dont deux pour le cuivre et l'indium respectivement en tantale et en tungstène et une troisième source pour le gallium. Pour le silicium, on dispose de deux sources constituées d'un creuset en céramique entouré d'un filament en tungstène.

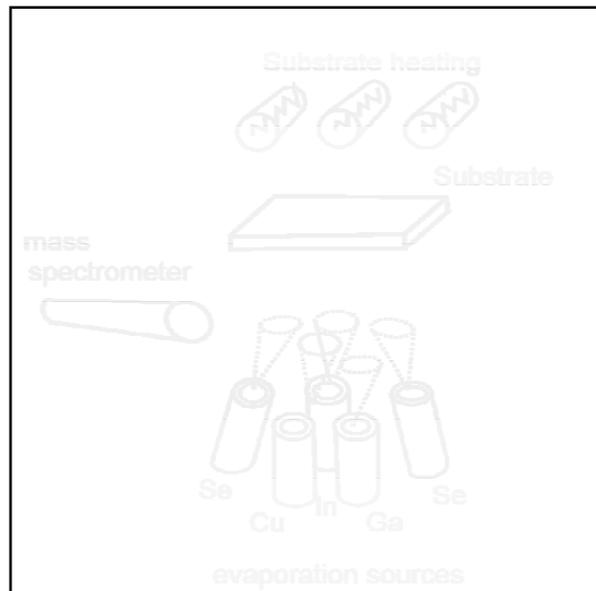


Figure II-10 : Arrangement pour le dépôt des films de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ à l'échelle de laboratoire par la Co-évaporation. Les taux des sources sont commandés par spectrométrie de masse [Markvart, 05].

Un système basé sur un spectromètre de masse quadripôle ou un spectromètre d'absorption atomique contrôle les taux de chaque source. La composition du matériau par rapport aux métaux correspondant à son taux d'évaporation, tandis que le Se toujours évaporer en excès.

Le processus de Co-évaporation le plus utilisé est celui à trois étapes ; ce processus démarre avec une composition de l'In, Ga et Se à des températures relativement basses, et à la fin on dépose seulement In, Ga et Se pour assurer la composition riche en In du film.

Le processus de trois étapes mène actuellement à des cellules solaire de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec les rendements les plus élevés [Markvart, 05].

II-5.1.2 La Sélénisation :

La deuxième classe des techniques de préparation des absorbeurs est basée sur la séparation du dépôt et la formation du composé en deux étapes de processus différentes.

Des rendements élevés sont obtenus à partir de la préparation de l'absorbeur par la sélénisation des précurseurs métalliques dans le H_2Se et par le traitement thermique rapide des couches élémentaires empilées dans une atmosphère de Sélénium Se .

Ces processus séquentiels ont le même avantage de dépôt des matériaux sur de larges surfaces que la pulvérisation. Les tous premiers modules de grande surface ont été préparés par cette technique de sélénisation depuis plus de 10 ans.

Actuellement une modification de ce processus rapporte les premières cellules solaires à l'échelle commerciale à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sont fabriquées par la société «Shell Solar Industries».

Ce processus est illustré dans la figure II.11 [Markvart, 05].

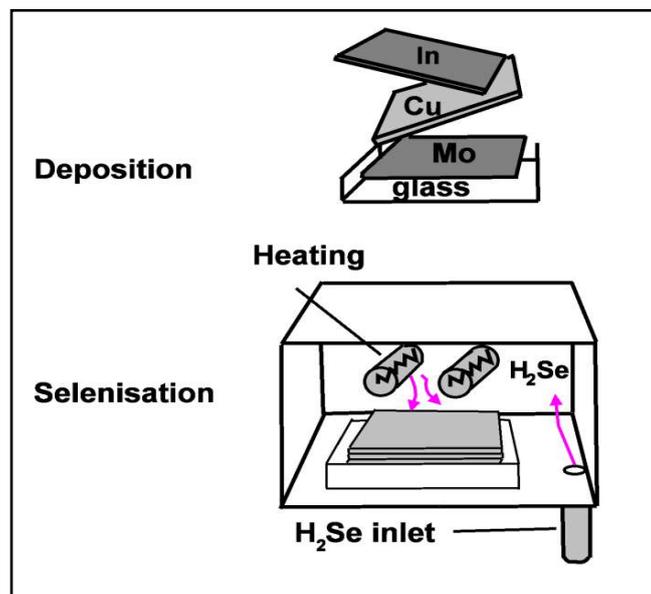


Figure II-11 : Illustration du processus séquentiel.

II-5.1.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) :

Un processus dans lequel les couches sont déposées de façon épitaxiale sur un substrat dans une chambre ultravide. Le principe de la méthode est simple : un substrat tel que le Ga ou Al est évaporé et la vapeur est déposée sur un substrat tel que le GaAs.

Le système ultra vide (ultra- High- vacuum) avec des pressions dans l'intervalle de 10^{-8} Pa sont utilisées pour éviter la contamination et pour assurer des conditions bien définies aussi bien dans le jet moléculaire qu'à la surface de substrat. On peut estimer qu'à une pression de « 10^{-8} Pa » quelques heures sont nécessaires pour qu'une surface nouvellement préparée devienne couverte avec des monocouches des absorbeurs.

De telle chambre UHV est fabriquée par l'acier et l'inoxydérme et des pressions extrêmement basses de moins de 10^{-8} Pa (correspond au libre parcours moyen moléculaire de quelque mètre) sont maintenues par des pompes d'ions (ions getter pumps) ou des pompes turbo- moléculaires.

Dans une pompe à ions, les atomes du gaz sont ionisés par des champs électriques élevés et puis sont absorbés sur des films actifs convenablement chargés en métal. Le pompage d'une pompe turbo-moléculaire s'effectue entre les molécules de gaz et les lames d'une turbine en rotation rapide. La chambre UHV qui comporte la partie principale de la machine MBE (figure II-12) est équipée avec un cryoshield refroidi par l'azote-liquide. Ceci sert à emprisonner les atomes parasites et les molécules, ce qui réduit la pression.

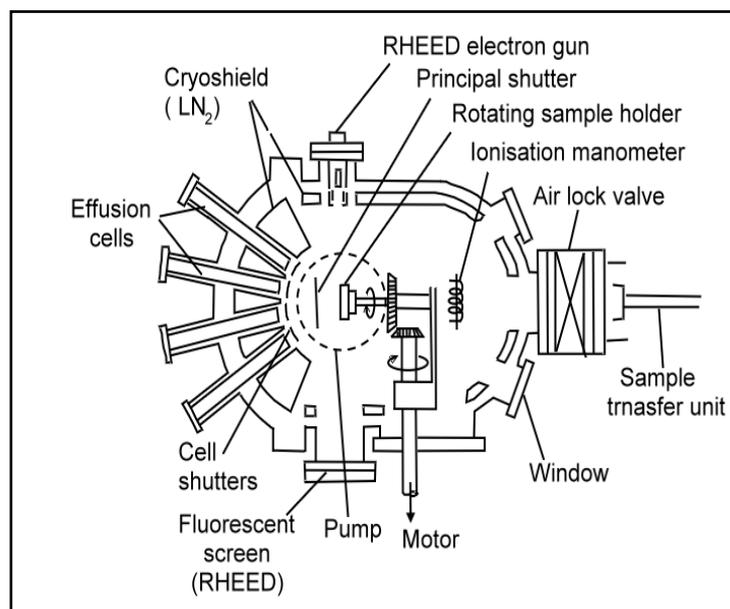


Figure II-12 : L'illustration schématique d'une chambre d'UHV pour l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) [Mostefa Kara, 09].

Les atomes ou les molécules incorporés dans le cristal en croissance sont originaires d'une source appelée « diffusion » dans laquelle le matériau de démarrage c'est-à-dire Ga ou As solide pour l'épithaxie de GaAs sont vaporisés par un chauffage électrique.

Les robinets sont contrôlés mécaniquement à partir de l'extérieur, et peuvent ouvrir ou fermer les cellules d'effusions individuelles des jets moléculaires. Le taux de croissance d'une couche épithaxiale est déterminé par le flux des particules par le flux des jets moléculaires qui est contrôlé par variation de température [Mostefa Kara, 09].

II-5.1.4. La déposition en phase Vapeur du Métal organique :

Une deuxième méthode épithaxiale importante, la déposition en phase vapeur du métal organique ou MOCVD en Anglais « Metal Organic Chemical Vapor Deposition ».

C'est une technique pour déposer les couches minces des atomes sur un substrat de semi-conducteurs. Dans cette méthode, la croissance s'effectue dans un réacteur où le volume de gaz doit être échangé en commutant d'une source à une autre.

Nous allons décrire cette technique à travers l'épithaxie du semi-conducteur binaire III-V qui est le GaAs pris comme exemple illustratif. Ce qui est valable aussi pour la structure chalcopyrite. En effet, pour l'épithaxie de GaAs le processus de MOCVD repose sur la déposition du GaAs solide à partir des matériaux de phase gazeuse contenant Ga et As en utilisant la molécule AsH_3 et le gaz du métal organique triméthylgallium [$\text{TMG}=\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$].

La molécule AsH_3 est introduite directement dans une bouteille de gaz par l'intermédiaire d'une vanne de régulation de gaz dans le réacteur de quartz. Le réacteur fonctionne à une basse pression à l'aide d'un système de pompage, le composant organique TMG en métal est dans une ampoule, et sa pression de vapeur est contrôlée par un bain de température. L'hydrogène H_2 traverse cette ampoule et transporte le TGM au réacteur.

Après une réaction qui se produit dans le réacteur et après la cassure des liaisons de molécules par l'effet de la chaleur existante dans le réacteur, il en résulte le GaAs solide qui est déposée sur un substrat lui-même monté sur support en mouvement (le substrat sur lequel les films doivent être déposés est appelé : suscepteur de graphite et tenue à une température entre 600°C et 800°C pendant la croissance). A l'aide d'une vanne, le composé passe de la très haute température à une basse température pour refroidir [Mostefa Kara, 09].

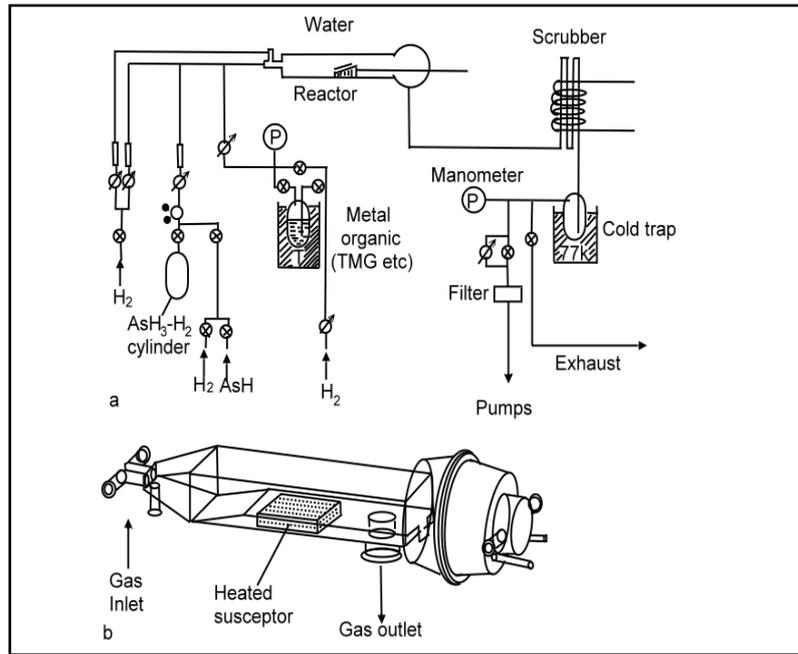


Figure II-13 : L'illustration schématique d'un appareil pour la déposition en phase vapeur organique en métal (MOCVD) des semi-conducteurs III-V. a) La vue d'ensemble générale ; b) Réacteur en verre de quartz (longueur typique 50 cm) ^[Mostefà Kara, 09].

II-5.2. Les recherches sur l'optimisation des performances des dispositifs :

Une part importante des recherches vise à améliorer le rendement record actuel de 19,5 % et à franchir maintenant la « barre » des 20 %. Les perspectives d'amélioration sont nombreuses, concernant la couche fenêtre, la couche tampon et l'absorbeur CIGS lui-même. Par exemple, l'amélioration de la transparence de la couche tampon dans l'ultraviolet permettrait de gagner $1,5 \text{ mA/cm}^2$ sur le photocourant et, à condition de maintenir les autres grandeurs constantes (tension de circuit ouvert, facteur de forme), permettrait de franchir à elle seule la barre des 20%. On assiste donc progressivement au remplacement des couches de CdS par des couches à base d'oxysulfure de zinc, dont la bande interdite est beaucoup plus grande (jusqu'à 3,6 eV au lieu de 2,4 eV), et qui permet aussi de se passer de l'utilisation du cadmium toxique dans la filière CIS. De la même façon, des couches de (Zn,Mg)O à plus grande bande interdite sont étudiées à la place de ZnO. Les chercheurs se sont également rendu compte que l'orientation cristallographique de la surface de CIS jouait un rôle ^[Lincot, 10].

II-6. Conclusion :

Ce chapitre a été consacré aux différentes technologies photovoltaïques en couches minces, qui se composent de trois filières principales: la filière à base de silicium (amorphe et polycristallin), la filière à base de CdTe, et la filière à base de CIS et CIGS.

Ceci est suivi par des brefs aperçus de quelques techniques et méthodes d'élaboration qui sont les plus utilisées pour la technologie de couches minces tel que : PECVD, Co-évaporation, Sélénisation, MBE et MOCVD.

Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier les semi-conducteurs les plus intéressants pour la fabrication de cellules solaires en couches minces, le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 et ses alliages avec Ga (Cu(In,Ga)Se_2) sous sa forme chalcopyrite. Dans le chapitre qui suit nous décrirons les propriétés fondamentales de ce matériau.

CHAPITRE III :

***PROPRIETES PHYSIQUES DES
MATERIAUX CHALCOPYRITES CIS ET CIGS***

III-1.Introduction:

De très nombreux efforts de recherche ont été réalisés sur un grand nombre de matériaux depuis une quarantaine d'années, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques qui possèdent un bon rendement de conversion avec un faible coût.

Historiquement, deux matériaux ont été particulièrement étudiés et ont fait l'objet d'une industrialisation : le silicium amorphe et le tellure de cadmium (CdTe). Malgré les efforts entrepris, le rendement maximum de ce type de cellules, pour des tailles significatives, reste malheureusement limité. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir ce type de matériau avec une faible densité de défauts et de bonnes propriétés électroniques. Le silicium amorphe souffre en plus d'un effet de vieillissement lié à l'instabilité de l'hydrogène dans sa structure et la présence du cadmium, un métal lourd de toxicité comparable à celle de mercure, rend le CdTe relativement inapproprié à une application à grande surface.

Récemment, des avancées remarquables ont été obtenues sur un autre type de matériaux dites *les chalcopyrites*. Parmi ces filières, on peut citer les deux matériaux, CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 qui sont l'objectif de notre étude.

Des tentatives fréquentes ont été faites pour comprendre les propriétés électroniques, structurales, élastiques, mécaniques et optiques, des semi-conducteurs chalcopyrites. Ceci pour leurs propriétés intéressantes et leurs diverses applications pratiques dans les cellules solaires, les détecteurs photovoltaïques et l'électronique. Ils servent de base surtout pour la cellule solaire et donc pour les modules et les capteurs photovoltaïques. C'est la raison pour laquelle, la recherche s'intensifie dans ce domaine.

III-2. Présentation des matériaux chalcopyrites CIS et CIGS :

La majorité des dispositifs électroniques sont fabriqués à base du silicium Si, et dans ces derniers temps, nous nous intéressons à étudier les propriétés des matériaux semi-conducteurs nouveaux qui sont considérés comme des bons alternatives au silicium. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite car ils présentent un intérêt considérable dans les applications photovoltaïques.

III.2.1-Généralités sur les éléments de bases :

C'est en 1876 que le premier composant photovoltaïque à base de semi-conducteur a été réalisé en élaborant mécaniquement une couche de sélénium entre deux électrodes. Mais l'introduction de cuivre et de l'indium n'a été effectuée qu'un siècle plus tard, en 1973, par Wagner et ces collaborations qui ont obtenus des rendements de 12% à partir d'un

monocristallin de CuInSe_2 . Les premières cellules en couches minces à base de CuInSe_2 ont été réalisées par Boing [Ouled Ali, 10].

Dans le tableau III-1, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se utilisés dans la synthèse des matériaux CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 .

Paramètres	Cu	In	Ga	Se
Masse atomique (g/mol)	63.546	114.818	69.72	78.96
Densité à 300 k (g/cm^3)	8.96	7.31	5.907	4.79
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1083.4	156.61	29.78	217
Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	2595	2080	2403	685
Conductivité électronique ($10^6/\text{cm } \Omega$)	0.596	0.116	0.0678	10^{-12}
Conductivité thermiques (W/cm K)	4.01	0.816	0.406	0.0204
Potentiel d'ionisation (1 ^{er}) (eV)	7.726	7.786	5.999	9.752
Electronégativité	1.9	1.78	1.81	2.4
Rayon atomique (pm)	127.8	155-162.6	122.1	116

Tableau III-1: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga, et Se [Ouled Ali, 10].

Les semi-conducteurs chalcopyrites comportent deux familles principales et les semi-conducteurs que nous utilisons dans notre étude (CIS et CIGS) appartiennent à la première famille qui est composée d'un élément de la première colonne, d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la sixième colonne de la classification périodique des éléments c'est-à-dire I-III-VI₂ [Mostefa Kara, 09]

		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
		B	C	N	O	F	Ne
		Al	Si	P	S	Cl	Ar
I	II	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figure III.1: La classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI₂.

III.2.2-La structure cristalline :

La famille CuInSe_2 des couches minces appartient à la classe I-III-VI₂ des semi-conducteurs à couche mince, et a montré la grande promesse pour des applications photovoltaïques.

CuInSe_2 est un composé ternaire trois éléments, I-III-VI₂). La figure suivante montre la prétendue structure chalcopyrite de ce composé, qui essentiellement, est comme une maille de diamant composé des cellules d'unité tétragonale à face centrée [Vinodh, 05].

Par exemple l'alliage ternaire CuInSe_2 appartenant à la famille I-III-IV₂ qui se cristallise dans la structure tétragonale de chalcopyrite est obtenu à partir de la structure cubique de Zinc Blende des matériaux II-VI comme le ZnS. Ceci est réalisé en occupant les positions de Zn alternativement avec du Cu et du In, alternativement chaque atome Se a deux liaisons au Cu et deux liaisons à In [Markvartet, 05].

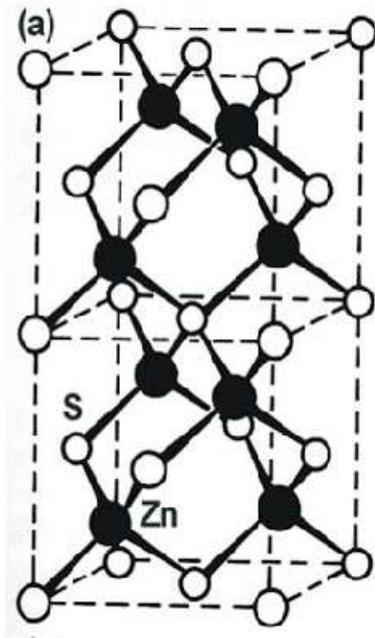


Figure III.2a: Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS).

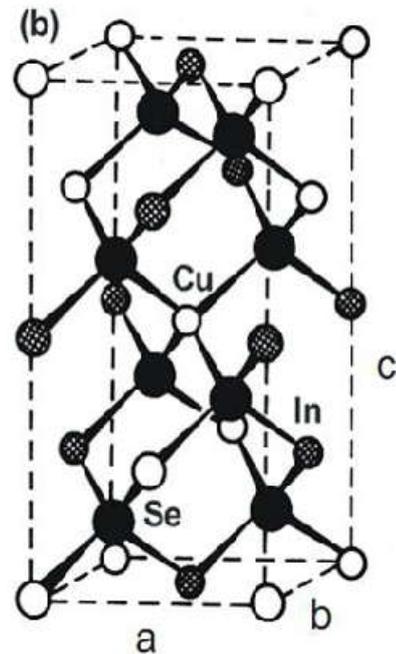


Figure III.2b: Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du CuInSe .

III.3-Caractéristiques et différentes propriétés des semi-conducteurs CIS et CIGS :

III.3.1-CuInSe₂(CIS) :

Le système de chalcopyrites à base de cuivre Cu (In, Ga, Al) (Se, S)₂ comprend une large gamme d'énergies de bande interdite par exemple de 1,04 eV en CuInSe_2 jusqu'à 2,4 eV en CuGaS_2 , et même 2,7 eV en CuAlS_2 , ainsi, couvrant la plupart du spectre visible.

Tous ces composés ont une bande interdite directe les rendant aptes à absorber de matériaux en couche mince photovoltaïque [Markvartet, 05].

La figure III-4 résume les constantes de réseau et les énergies de bande interdite E_g de ce système. Tous alliages souhaités entre ces composés peuvent être formés sans aucune lacune de miscibilité qui se produit dans l'ensemble du système.

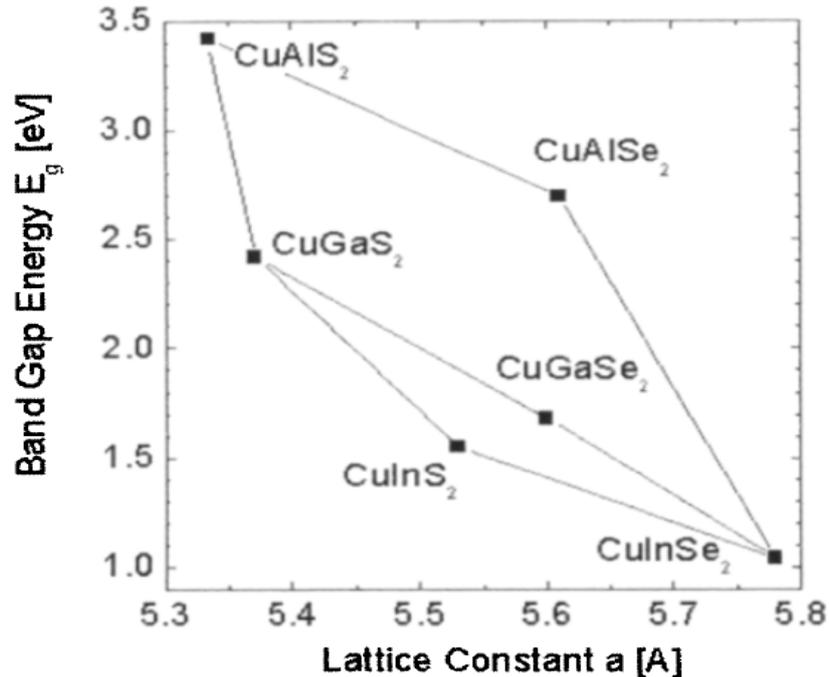


Figure III-3: Bande interdite E_g énergies vs la constante de réseau a de la Cu (In, Ga, Al) (S, Se)₂ système d'alliage [Markvartet, 05].

CuInSe₂ est un matériau auto-dopé (intrinsèquement dopé), qui signifie que, lorsque le composé est formé, il devient automatiquement soit de type p ou de type n, en fonction de la composition.

Les défauts intrinsèques primaires, qui s'appellent également les défauts naturels, comprennent les lacunes de cuivre (V_{Cu}), les anti-sites de cuivre-sur-indium (Cu_{In}), les anti-sites d'indium-sur-cuivre (In_{Cu}), et les lacunes de sélénium (V_{Se}) [Panse, 03].

Les deux premiers produisent les défauts de type accepteur, tandis que les deux derniers provoquent les défauts de type donneur.

Selon le rapport du groupe I au groupe III (généralement désigné sous le nom *du rapport en métal*), le matériau CuInSe₂ peut être rendu riche en Cu (Cu-riche) ou riche en In (In-riche).

Le matériau Cu-riche est fortement conducteur, principalement en raison de la présence des espèces de cuivre de sélénure non réagies, et fortement conductrices [Panse, 03].

Ce matériau est généralement du type p, dû à une grande concentration des défauts de Cu_{In} .

La performance des piles solaires qui ont des couches d'absorbeur riches en Cu est habituellement diminuée. Ceci a été attribué au sélénure de cuivre mentionné ci-dessus formant entre les joints de grain, ce qui court-circuite la jonction p-n.

Le matériau CuInSe_2 riche en In, d'autre part, ne contient pas l'espèce de sélénure de cuivre. Ce type de matériau peut être soit de type n ou de type p. Habituellement, les défauts donneur In_{Cu} et les défauts accepteur de V_{Cu} sont présents en ce matériel en même temps, réduisant la conductivité de la couche (le prétendu effet de compensation). Les capacités efficaces auto-dopées de CuInSe_2 ont été attribuées à l'énergie de formation particulièrement faible des lacunes de Cu et à l'existence d'un niveau d'accepteur peu profond de lacunes de Cu ^[Panse, 03].

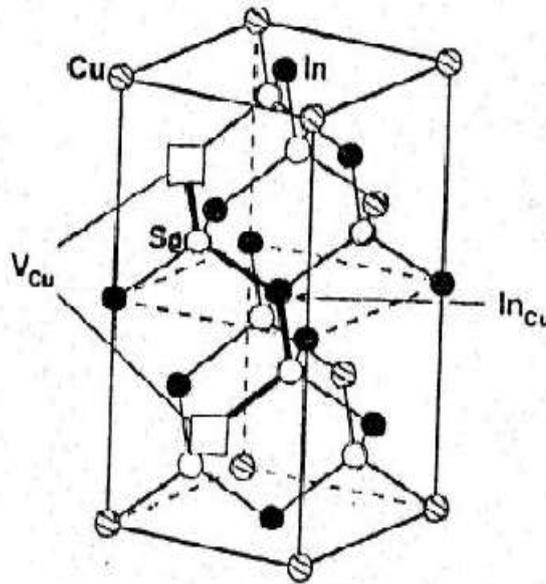


Figure III.5 : la structure d'une paire spéciale de défaut ^[Panse, 03]

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuInSe_2 , notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau.

Comme nous l'avons dit précédemment, on peut réaliser avec ce semi-conducteur des homojonctions et des hétérojonctions. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe_2 présente une excellente stabilité électrique dans une large gamme de stœchiométrie.

Des recherches ont montrées quand agissant sur les rapports $\frac{\text{Cu}}{\text{In}}$ et $\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}$ on peut changer le type de conduction dans le semi-conducteur CuInSe_2 ^[Bouraiou, 09].

Le tableau III-2 rassemble les évolutions des types de conduction du semi-conducteur CuInSe_2 en fonction des rapports $\frac{\text{Cu}}{\text{In}}$ et $\frac{\text{Se}}{\text{Cu} + \text{In}}$ après dépôt.

$\frac{Se}{Cu + In} > 1$		$\frac{Se}{Cu + In} < 1$	
$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$	$\frac{Cu}{In} > 1$	$\frac{Cu}{In} < 1$
Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne Ou Type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte Ou Type n avec une résistivité faible

Tableau III-2 : Type de conduction dans $CuInSe_2$ en fonction des rapports

$$\frac{Cu}{In} \text{ et } \frac{Se}{Cu + In} \text{ [Bouraiou, 09].}$$

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'onde du spectre solaires avec un coefficient d'absorption élevé.

Le $CuInSe_2$ se distingue des autres matériaux photovoltaïques ($CdTe$, $GaAs$, CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que $3.6 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ dans le domaine du visible et le proche infrarouge. De plus, le $CuInSe_2$ a une bande interdite à transition directe de 1.04 eV.

Mais elle est associée à un mécanisme d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux inoccupés de la bande de conduction, sans faire intervenir le couplage avec les phonons du réseau (mécanisme indirect), comme c'est nécessaire pour le silicium cristallin.

Ce genre de matériau n'est pas préféré en raison principalement de la formation de Sélénium de Cuivre (Cu_2Se). Cu_2Se étant fortement conducteur, court-circuit hors de la jonction. Ajouter plus d'indium que le cuivre réduit la formation de Cu_2Se mais lui cause d'autres défauts comme V_{Cu} et In_{Cu} qui compense en nature.

Les films $CuInSe_2$ si convenablement manufacturés tendent à être p-type en raison de la basse énergie de la formation des lacunes de cuivre qui donnent au matériau sa conductivité.

Le matériau le plus prometteur semble être le $CuInSe_2$, une efficacité de 18.8% est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau. Cependant, sa faible bande interdite

(1.04eV) limite la tension du circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Et afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substituent partiellement à l'In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

Par conséquent, le rapport de cuivre et d'indium (Cu/In) est toujours maintenu autour de l'unité. Des échantillons avec une conductivité de type-p sont développés si le matériel est pauvre en Cu et est recuit sous la pression élevée de vapeur de Se, tandis que le matériau riche en Cu avec l'insuffisance de Se tend à être de type n.

III.3.2-Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) :

Une des issues avec les piles solaires CuInSe₂ est leur Voc relativement inférieur qui est principalement dû à son petit espace de bande. Cette limitation est surmontée en ajoutant des quantités commandées de gallium pour remplacer l'indium dans la structure CIS [Vinodh, 05].

Les piles solaires CuIn(Ga)Se₂, préparées par incorporation d'une quantité contrôlée de gallium, ont récemment atteint l'efficacité 20.3%, qui est le rendement le plus élevé jamais rapporté pour une pile solaire de la couche mince [Jackson, 11].

L'espace de bande de CuIn(1-x) Ga_xSe₂ change selon l'équation [Vinodh, 05] :

$$E_g = 1.011 + 0.664x - 0.249x(1 - x) \quad (III.1)$$

Selon le rapport de Ga / In+Ga, l'énergie de gap des CIGS peut être changée sans interruption entre 1.02 eV et 1.72 eV. L'utilisation de Cu(In,Ga)Se₂ ainsi que CIS développe la gamme spectrale à la région IR. L'addition environ de 30% de Ga dans CIS augmente la bande gap à 1.4 eV [Vinodh, 05].

L'addition du gallium augmente non seulement de bande du gap mais a également d'autres effets bénéfiques. L'addition de Ga améliore l'adhérence du film au substrat de Mo. La concentration en porteur dans l'absorbeur est également rapportée à l'augmentation avec l'addition du gallium.

Comme mentionné précédemment, quand In est remplacé dans CuInSe₂ par Ga, la bande de gap tend à augmenter. Evidemment, c'est un effet de la taille plus petite de l'atome de Ga (en comparaison avec In), et les diverses énergies de formation impliquées.

D'ailleurs, les défauts chimiques, les affinités d'électron et de trou, les morphologies de film et les constantes de maille sont également affectées par l'addition de Ga.

L'addition de Ga dans le film peut être faite d'une manière que la concentration de Ga est identique partout, ayant pour résultat les films homogènes avec l'énergie de gap uniforme partout.

Le profil de Ga dans l'absorbeur peut également être changé ayant pour résultat les structures évaluées de bande de gap.

Bien qu'il soit bénéfique d'ajouter Ga pour améliorer les propriétés de CIS, il y a une limite à laquelle il sert favorable. Une teneur plus élevée en Ga de 40% a un effet néfaste sur la performance du dispositif, parce qu'elle effectue négativement les propriétés de transport du film d'absorbeur de CIGS. Les dispositifs courants et à haute efficacité sont préparés avec des énergies de gap dans la gamme de 1.20-1.25 eV, ceci correspond à un rapport de $[Ga]/[In+Ga]$ entre 25 et 30% ^[Panse, 03].

III.4-Conclusion :

Plusieurs études ont montrés que les semi-conducteurs chalcopyrites $CuInSe_2$ et $Cu(In,Ga)Se_2$, ont préposé les matériaux à couches minces pour l'incorporation dans les dispositifs photovoltaïques à rendement élevé. Les cellules solaires à base de $CuInSe_2$ ont montré une stabilité à long terme et des efficacités de conversion plus élevés que tous les cellules solaires à couches minces, en dépassant les 20% ^[Udai P. Singh, 10].

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux CIS et CIGS qui constituent la partie essentielle pour une cellule photovoltaïque à base de ces matériaux. Nous avons, aussi, donné un aperçus général sur les différentes caractéristiques et propriétés physiques de ces matériaux, à savoir les propriétés structurales, optiques et électriques. Ceci, pour mieux comprendre leur comportement et les maîtrisés afin de les introduire dans les cellules photovoltaïques et améliorer leur rendement électrique.

CHAPITRE IV :

***INFLUENCE D'INTEGRATION DES
COUCHES MINCES CIS ET CIGS SUR LE
RENDEMENT***

IV-1. Introduction :

La filière photovoltaïque à base de couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2 noté CIS) et de ses alliages avec du gallium et/ou du soufre (Cu(In,Ga)(S,Se)_2) prend aujourd'hui son envol industriel. Celui-ci est porté par des performances très élevées en matière de rendement de conversion, dépassant les 20 % pour les cellules et 11 à 13 % pour les premiers modules. Elles sont la conséquence de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, dont la compréhension constitue un challenge scientifique de premier ordre.

La plus haute efficacité des cellules CIGS (19,9%) a été produite dans le Laboratoire National des Énergies Renouvelables (NREL) en 2009 ^[Repins, 09] avec une couche tampon de CdS, et un peu plus tard cette efficacité a pu être augmentée jusqu'à 20.1% et 20.3% au niveau de Centre de recherche pour l'énergie solaire et l'hydrogène (Zentrum fuer Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, (ZSW)) en 2011 ^[Jackson, 11]. Ce sont les efficacités les plus élevées de cellules solaires à couche mince à ce jour. En plus des rendements de conversion élevés, les cellules CIGS sont d'une bonne stabilité.

Le choix des semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque est basé sur un certain nombre de conditions pour un matériau de pile solaire :

- Une bande interdite directe avec des valeurs presque optimales pour des dispositifs d'homo-jonction ou d'hétérojonction.
- Un coefficient d'absorption optique élevé, qui réduit au minimum la condition pour des longueurs élevées de porteur minoritaires.
- La possibilité de produire un matériau de type n et p, de sorte que la formation de l'homojonction aussi bien que des dispositifs d'hétérojonction soit faisable.

Ces conditions sont satisfaites par un certain nombre de composés II-IV et une large gamme de semi-conducteurs principalement les composés ternaires à base de cuivre de la structure chalcopyrite.

IV.2-Structure de dispositif des piles solaires de CIGS :

L'ordre complet de couche d'une pile solaire de l'hétérojonction de $\text{ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se}_2$ est montré sur la figure IV-1. Le dispositif se compose typiquement d'une couche épaisse de $1\mu\text{m}$ de Mo déposée sur un substrat de verre à chaux sodée comme contact arrière pour la pile solaire. Le Cu(In,Ga)Se_2 est déposé sur l'électrode arrière de Mo comme matériau photovoltaïque absorbeur. Cette couche d'absorbeur a une épaisseur de 1-2 μm .

L'hétérojonction est alors accomplie par le dépôt de bain chimique (chemical bath deposition : CBD) de CdS (en général 50nm profondément) et par le dépôt de pulvérisation d'une couche (intrinsèque) nominale non dopée intrinsèque de ZnO (habituellement d'épaisseur 50-70 nanomètres), puis une couche fortement dopée de ZnO. Car ZnO qui a une énergie de gap de 3.2 eV est transparent pour la partie principale du spectre solaire qui est donc noté comme couche de fenêtre de pile solaire [Markvart, 05].

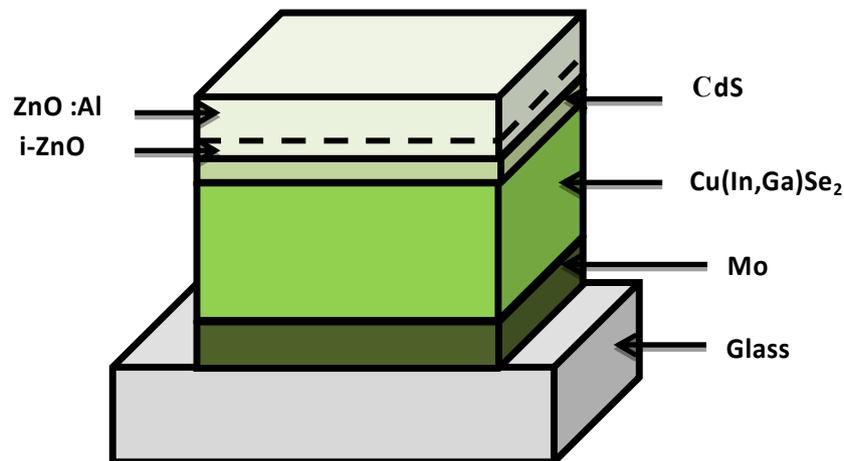


Figure IV-1 : Ordre de couche d'une pile solaire en couche mince standard de ZnO/CdS/Cu (In, Ga) Se₂ [Markvart, 05].

IV.2.1-Le substrat :

Le substrat le plus largement répandu pour les piles solaires de CIGS est le verre à chaux sodée (en anglais : Soda Lime Glass SLG). Le verre à chaux sodée à prix réduit est un alcali contenant le substrat dont le sodium répand dans la couche CIS pendant la formation de semi-conducteur et améliore la croissance de grain et la performance de cellules.

Le substrat à chaux sodée agit en tant qu'une source de sodium pour la couche mince CIS et le contact arrière de molybdène.

L'effet électronique le plus important de l'incorporation de Na dans des films de CIGS est une diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur.

Bien que le verre soit le substrat le plus généralement utilisé, récemment un certain effort a été fait pour développer les piles solaires flexibles sur le polyimide, les feuilles métalliques et les substrats d'acier inoxydable. Les rendements les plus élevés de 12.8% et de 17.6% ont été obtenus pour des cellules de CIGS sur le polyamide et les feuilles métalliques, respectivement [Vinodh, 05].

IV.2.2- Contact arrière:

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond de l'absorbeur, dont le rôle est de collecter les transporteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe.

Dans les cellules standard, les exigences du matériau de contact arrière sont d'avoir une faible résistivité, de ne pas entraver le flux de porteurs majoritaires, les trous, et dans les cellules CIGS, pour permettre la diffusion de Na à partir du substrat semi-conducteur. Jusqu'ici, les meilleures cellules ont été produites avec du molybdène comme contact arrière.

Le matériau de contact arrière devient plus important et plus intéressant lorsque les cellules deviennent plus minces, parce que le profil de production de porteurs se déplace plus près de lui.

Les conditions de base pour un matériau de contact arrière autre qu'être conductrices sont :

- Qu'il devrait former un contact ohmique avec la couche CIGS,
- Qu'ils ont un bas taux de recombinaison pour des porteurs minoritaires,
- Qu'ils montrent de l'inertie aux étapes de transformation suivantes et,
- Qu'ils ont de préférence une réflectivité légèrement élevée.

Le molybdène Mo est jusqu'ici le meilleur matériau de contact arrière pour les piles solaires de CIGS parce qu'il satisfait la plupart des conditions mentionnées ci-dessus.

La recombinaison au contact arrière peut devenir une issue critique dans la performance de cellules. La recombinaison de contact arrière devient dominante dès que la longueur de diffusion deviendra égale ou plus grande que l'épaisseur de l'absorbeur.

L'épaisseur du contact arrière Mo est habituellement $1\mu\text{m}$ et généralement déposée par la pulvérisation. Les propriétés du film comme la résistivité et l'adhérence électriques au substrat se sont avérées dépendantes des paramètres de dépôt. Les films déposés à une pression plus élevée présente une résistivité plus élevée mais ont la bonne adhérence au substrat. Les films déposés à de basses pressions ont la basse résistivité mais l'adhérence faible au substrat.

Par conséquent, une bicouche de Mo est employée pour avoir la basse résistivité et la bonne adhérence.

De nos jours, la croissance du contact arrière de Mo par la pulvérisation ou l'évaporation de faisceau d'e est la plus généralement utilisée pour les piles solaires de CIGS [Vinodh, 05].

IV.2.3-Couche absorbeur CIGS :

Les propriétés des matériaux Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ont été déjà discutées dans le chapitre précédent. Nous indiquons ici certains détails de traitement et des propriétés de film de différents groupes de recherche. Il est probable que des améliorations du courant de court-circuit (I_{CC}) et du facteur de forme (FF) puissent être réalisées par conception améliorée des dispositifs. En revanche, les améliorations de V_{CO} peuvent exiger des modifications des matériaux des cellules photovoltaïques.

Il y a différents paramètres dans le traitement qui peut affecter la nature des films qui sont développés. Il a été constaté que le rapport de flux du métal Se affecte la croissance des grains de films minces CIGS.

D'un point de vue électrique, les grains de joints sont préjudiciables à la performance des cellules solaires de deux façons:

- ils agissent comme des pièges pour la recombinaison de photoélectrons générés avec des trous. Ce qui a été identifié comme un mécanisme de perte importante de dispositifs photovoltaïques poly-cristallins en général et en particulier le dispositif photovoltaïque à base de CIGS.
- ils contribuent à la formation d'une charge de surface positive, située aux limites des grains. Il en résulte une charge positive dans une région de déplétion et une barrière de potentiel pour les électrons dans le voisinage des joints de grains. Ainsi, le dopage effectif de type p de la couche CIGS est diminué.

D'un autre côté, une réduction de l'utilisation des matériaux est particulièrement importante pour l'indium et le gallium. Ceci devrait permettre une baisse significative des coûts de production. Effectivement, à travers une diminution très importante de la quantité d'indium, peu abondant et donc relativement coûteux, ainsi qu'à travers la réduction du temps de réalisation de la cellule, le coût de réalisation est diminué. Le temps de dépôt de la couche de CIGS pourrait également être réduit pour des couches CIGS plus minces, qui seront directement produites avec des coûts inférieurs ^[Vinodh, 05].

L'épaisseur standard des couches Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) dans les cellules solaires à couche mince CIGS est actuellement de $1,5\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$. Si cette épaisseur pourrait être réduite, sans, ou seulement avec une perte de performance minimale, les coûts de production pourraient être diminués. Cependant, la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante est associée à un certain nombre de problèmes.

Plusieurs études ont été effectuées pour voir l'influence de la réduction de l'épaisseur de CIGS sur les performances de la cellule solaire. Dans une étude menée

par Lundburg et al ^[Lundburg, 03], lorsque l'épaisseur de la couche d'absorbeur a été réduite, les appareils électriques sont devenus court-circuités. Shafarman et al ^[Shafarman, 97] ont rapporté une augmentation de la conductance shunt quand l'épaisseur a été réduite.

Un autre problème potentiel lorsque l'épaisseur de la CIGS est réduite, c'est que les transporteurs seront générés plus près du contact arrière et ont une probabilité plus élevée de recombinaisons.

En outre, les films plus minces CIGS ont des grains plus petits et donc relativement plus grande surface de joints de grains qui pourrait également être la raison de pertes de recombinaison ^[O.Lundburg, 03]. Lundburg et al. ^[Lundburg, 03] ont également observé une augmentation de recombinaison près de l'interface des couches minces de CIGS et ont attribué ce phénomène à la recombinaison tunnel améliorée.

Dans le même contexte, une corrélation entre le rendement quantique et le coefficient d'absorption pour des épaisseurs variables du film CIGS a été analysée. Pour les couches CIGS minces (0,8 μm), l'absorption a été légèrement inférieure qu'une couche épaisse (1,8 μm), mais le rendement quantique a diminué de façon significative pour les longueurs d'onde élevée. Cela indique que la formation des porteurs est élevée dans la couche de CIGS quand celle-ci est épaisse. Cependant, en raison d'une recombinaison plus importante des électrons générés au voisinage du contact arrière pour les longueurs d'onde élevées, le rendement quantique diminue quand les couches CIGS sont minces. L'absorption calculée pour les films CIGS de 0,36 μm est beaucoup plus faible que l'absorption dans les couches CIGS plus épaisses ^[Vinodh, 05].

La densité du courant de court-circuit a diminué d'environ 4mA/cm² lorsque l'épaisseur de CIGS a été réduite de 1,8 à 0,9 μm . Pour les couches d'absorbeur de moins de 0,8 μm , une diminution plus prononcée a été observée. Il a été observé que si l'épaisseur de CIGS est réduite de plus de dix fois pour la couche la plus mince de CIGS, le courant de court-circuit diminue de moitié de sa valeur initiale ^[Vinodh, 05].

D'après ces différentes études, nous concluons que l'épaisseur de l'absorbeur CIGS ne doit pas être très réduite. L'épaisseur idéale est d'environ 1.5 μm à 3 μm .

IV.2.5-Couche tampon de Sulfure de Cadmium CdS :

Des composés de semi-conducteurs avec conductivité de type-n et énergie de gap entre 2.0eV et 3.6eV ont été utilisés comme couche tampon pour les piles solaires de CIGS. Cependant, le sulfure de cadmium CdS reste la couche tampon la plus largement utilisée, car il a donné des cellules à haute efficacité.

Dans des dispositifs de rendement élevé, le dépôt chimique de bain (CBD) a été employé pour fabriquer des couches de CdS. Le dépôt CBD de CdS fournit une surface polycristalline approximative d'absorbeur avec une épaisseur de film de 10nm.

La couche CdS est une protection contre les dommages et les réactions chimiques résultant du procédé suivant de dépôt de ZnO.

Le bain chimique élimine l'oxyde normal de la surface de film et rétablit, ainsi, les états extérieurs chargés positivement. Cependant, le processus de CBD pour le dépôt CdS a un bas rendement et pose également la difficulté en termes de génération et de disposition des déchets dangereux.

Comme alternative aux CdS, divers matériaux ont montré des résultats prometteurs : Il s'agit des couches de CBD-ZnS, de MOCVD-ZnSe, d'ALD ZnSe, de CBD-ZnSe, de PVD-ZnIn₂Se₄, de ZnMgO Co-pulvérisé et d'ALD-In₂Se₃.

IV.2.6- Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO :

Le contact avant d'une pile solaire doit être transparent et conducteur. Différents oxydes conducteurs transparents (TCO) ont été expérimentés et l'oxyde de zinc (ZnO) dopé d'aluminium (ZnO :Al) est le plus généralement utilisé. L'oxyde de zinc a une large bande de gap de 3.3eV et a de bonnes propriétés électriques et optiques (une transmission de 90% dans la gamme de 400-1000nm et une résistivité de $9.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Les piles solaires de CIGS utilisent plus fréquemment, ZnO dopé d'Al. Une combinaison d'une qualité intrinsèque (i-ZnO) et d'une couche de ZnO dopée est généralement employée, car cette double couche rapporte des rendements uniformément plus élevés.

Il a été constaté que des paramètres de cellules, en particulier, le facteur de forme (FF) varie avec l'épaisseur des couches intrinsèques de ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé une couche d'i-ZnO d'épaisseur environ 70nm.

D'autre part, quand la couche d'i-ZnO est très épaisse, la performance de cellules s'est dégradé en raison de l'augmentation de la résistance en série. Par conséquent une épaisseur optimale de la couche d'i-ZnO est nécessaire pour une meilleure performance de la pile solaire.

Plusieurs techniques de dépôt telles que la pyrolyse de jet, la CVD, et la pulvérisation ont été utilisées avec succès pour fabriquer des films de ZnO. La pulvérisation a été la technique la plus utilisée pour sa production.

Le dopage de la couche de conduction de ZnO est réalisé par des éléments du groupe III, en particulier l'aluminium. Toutefois les investigations montrent que le bore est une

bonne solution, car il rapporte une mobilité élevée des porteurs de charge et une transmission plus élevée dans la région spectrale de longue longueur d'onde, provoquant des courants plus élevés.

En outre, pour les cellules à haute efficacité, la température de dépôt de TCO devrait être inférieure à 150°C afin d'éviter l'inter-diffusion nuisible à travers l'interface de CdS/CIGS.

IV.3-Limitations du rendement des cellules solaires à base de CIS et CIGS :

Durant ces dernières années, le développement des cellules solaires en couche minces et en particulier les cellules de type chalcopyrites telles que Cu(In,Ga)(S,Se)_2 a eu des progrès très significatifs. Plusieurs études ont été effectuées dans ce domaine et leur objectif principal était d'augmenter l'efficacité des piles solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 tout en améliorant la tension en circuit ouvert V_{OC} . Pour la plus part de ces études, deux conditions stratégiques primaires ont été recherchées :

1. l'introduction de couches tampon à large gap comme alternative à la traditionnelle couche CdS,
2. amélioration de la qualité de la couche absorbeur CIGS par l'introduction d'un fort pourcentage de Ga pour augmenter sa teneur.

IV.3.1-L'effet du phénomène de recombinaison :

Pour améliorer le rendement de ces cellules, les chercheurs doivent connaître les facteurs limitant l'augmentation du rendement.

Pour détecter les limitations du rendement de cellules solaires à base de chalcopyrites à large gap, une étude des effets de la recombinaison d'interface a été effectuée pour une large gamme d'énergie du gap d'absorbeur en supposant que le rapport Ga/In affecte la bande de conduction.

La structure de base de ces cellules solaires et les schémas de leurs structures de bande sont montrés dans la figure IV-2 suivante ^[Hull, 06] :

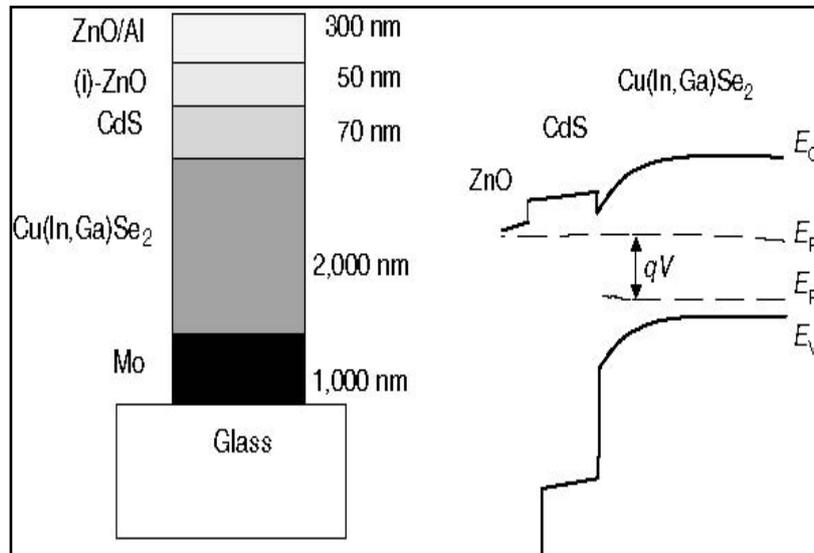


Figure IV-2 : La structure de couche de base et le diagramme de bande énergétique de la cellule solaire à base de l'hétérojonction ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ ^[Hull, 06].

La jonction P/N est formée entre l'absorbeur chalcopyrites de type P et la couche fenêtre, usuellement, une double couche de ZnO non dopé et le ZnO dopé en Al. La qualité de l'hétérojonction est beaucoup améliorée par une couche de CdS.

Les cellules photovoltaïques à base de CIGS possèdent une énergie de gap E_g qui varie entre 1.1eV et 1.15eV. Cependant, les alliages (CuInSe₂) et (CuGaSe₂) ont des énergies de gap respectives de 1.05eV et 2.5eV. Par conséquent des recherches et des développements technologiques ce sont orientés vers ces compositions qui ont un gap d'énergie plus large par rapport aux matériaux optimisés jusqu'à nos jours.

Une analyse des caractéristiques courant-tension (I-V) révèle que la recombinaison dans la couche Cu (In,Ga)Se₂ se produit par la présence des défauts à l'intérieur de la région de charge d'espace de l'absorbeur. Pour ce type de cellules les niveaux de défauts, localisés dans l'absorbeur produisent un courant de recombinaison.

A cet effet, la détermination du mécanisme de recombinaison limitant les performances d'une telle structure a été étudiée par Benosman ^[Benosman, 04].

Le phénomène de recombinaison à l'interface de la couche tampon/absorbeur ou au niveau du volume de la couche chalcopyrite joue un rôle prépondérant mais qui reste à ce jour inexplicé. Il a été rapporté que l'énergie de gap de l'absorbeur est en relation avec la recombinaison dans la région de charge d'espace.

En circuit ouvert, tous les porteurs de charge photogénérés se recombinent à l'intérieur de la cellule solaire. Les différentes recombinaisons possibles pour ces porteurs dans la couche absorbeur sont représentées sur la figure IV-3 ^[Benosman, 04] suivante :

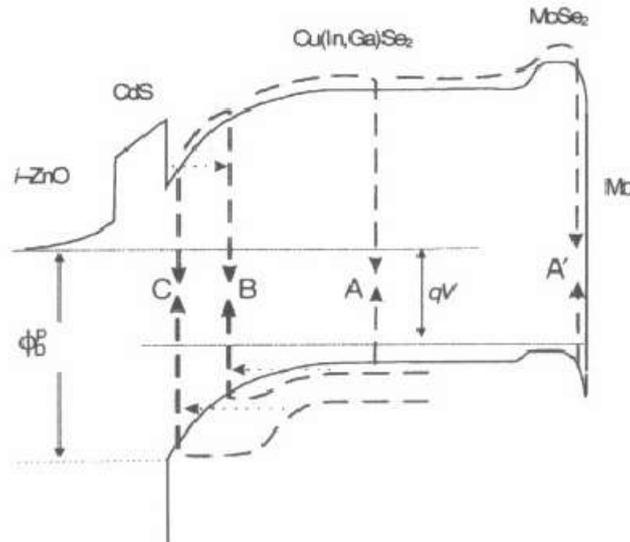


Figure IV-3 : Présentation des différentes recombinaisons dans CdS-Cu(In,Ga)Se₂.
 A et A' représentent les recombinaisons respectivement en volume et sur le contact arrière.
 B et C sont les recombinaisons dans la SCR et à l'interface.

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

Le but de différentes modélisations est l'évaluation des effets de l'augmentation de la recombinaison en volume et à l'interface sur le rendement pour une large gamme de bande interdite d'absorbeur pour la majorité des études.

Dans ce contexte, M. Gloeckler et J. R. Sites (2004) ont étudié l'effet de la recombinaison en volume ainsi qu'à l'interface d'une structure d'interface CdS/CIGS pour une gamme d'énergie de gap variant de 0.85eV à 2.05eV. Pour la plus part des études effectuées, un modèle de référence est utilisé : CIGS ($E_g=1.15\text{eV}$) avec les centres de recombinaisons additionnels présent dans le CIGS en volume, l'alignement de bande est choisi en tant que +0.3eV. Le spectre d'illumination est placé à la norme globale AM1.5.

IV.3.1.1-La recombinaison au volume :

Selon l'étude effectuée par Gloeckler et al, le V_{oc} croît avec la bande interdite [Gloeckler, 04], et J_{sc} décroît avec l'augmentation de la bande interdite. Les pertes de V_{oc} sont légèrement plus hautes pour les bandes interdites en-dessous de 1.5eV.

Pour une CBO plus grande que 0.5eV, J_{SC} est nettement réduite en raison de la grande barrière de transition pour les électrons photogénérés (figure IV-4) [Gloeckler, 04]

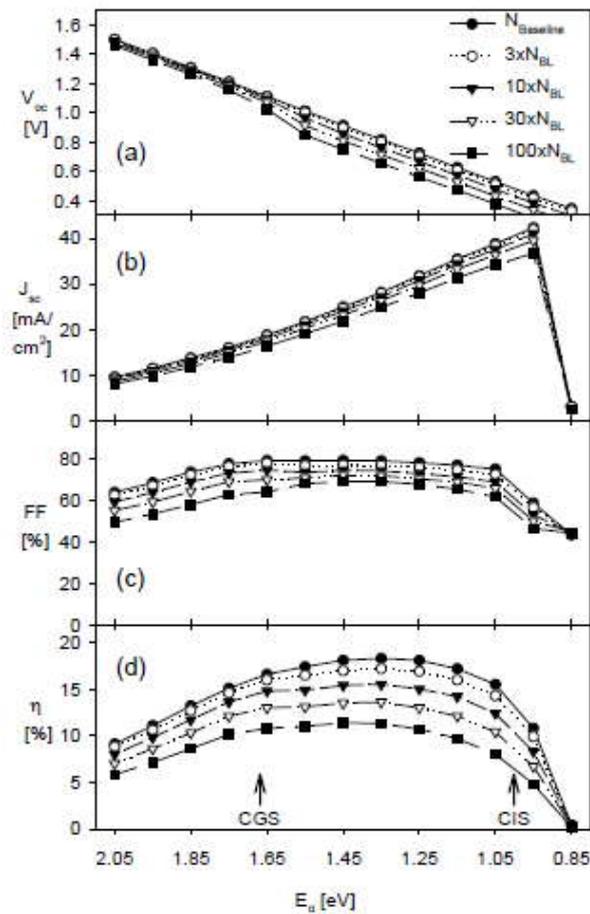


Figure IV-4 : simulation des paramètres J-V avec l'augmentation des centres de densité de la recombinaison en volume [Gloeckler, 04]

Pour une simulation sans recombinaison d'interface un rendement de 18.3% [Gloeckler, 04] est obtenu avec une bande interdite de 1.35eV. Cependant des dispositifs simulés ayant des rendements compris entre 17% et 18% ont été modélisés. Leur bande interdite varie entre 1.15eV et 1.55 eV, ce qui correspond à des bandes de conduction offset de +0.3eV à 0.1 eV.

Lorsque la densité des centres de recombinaison « charges libres » augmente, les résultats changent seulement quantitativement. Avec $100xN_{BL}$, les baisses du rendement le plus élevés à 11.4%, et des dispositifs de 10-11% sont trouvés pour des énergies de bande interdites comprises entre 1.25eV et 1.75eV.

Par conséquent si la recombinaison en volume augmente, le rendement diminue.

IV.3.1.2- La recombinaison à l'interface :

Avec une vitesse de recombinaison $V_{\text{intf}}=0.02 V_{\text{th}}$, le rendement le plus élevé est légèrement réduit à 17% [Gloeckler, 04] avec une bande de gap de 1.25 eV. Mais la gamme du rendement élevé résultant (16-17%) est limitée aux bandes du gap (1.15-1.35eV) qui ont une bande offset positive [Gloeckler, 04].

La vitesse de recombinaison d'interface limite la tension en court-circuit lorsque la CBO entre la couche fenêtre et la couche absorbante est proche du zéro ou négative.

Pour les couches fenêtres qui créent un large décalage, la limitation de la tension se produit à des tensions de plus en plus élevées. Cela permet à des efficacités de dispositifs plus grandes que 18% dans l'intervalle de bande interdite d'absorbeur de 1.15eV à 1.75eV, de couvrir presque la gamme complète de Cu(In,Ga)Se₂.

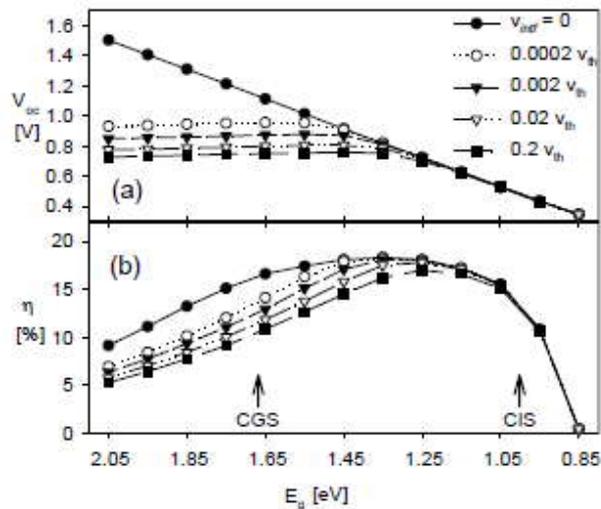


Figure IV-5 : Effets de la recombinaison d'interface. Qualité de l'interface est paramétrée comme une vitesse de recombinaison interface approximative. [Gloeckler, 04]

Cependant, l'élargissement de la bande de valence conduit à un appauvrissement des trous à l'interface qui affecte directement V_{OC} . Il ressort de ces résultats que la concentration des trous est le paramètre de recombinaison limitatif et le V_{OC} est limité à une telle tension où des trous suffisants sont fournis à l'interface. Ceci est en bon accord avec les résultats d'analyse que la position de la bande de valence à l'interface détermine la limitation de la tension et que les trous sont les porteurs minoritaires à l'interface pour une jonction n^+p .

La recombinaison à l'interface est déterminée par la densité des porteurs à cette interface. Elle augmente avec l'augmentation de la profondeur de SCR. C'est ce qui explique la légère amélioration de V_{oc} [Benosman, 04].

IV.4-Nouvelle efficacité pour les cellules solaires en couche mince de Cu (In, Ga) Se₂ au-delà là de 20% :

Le Cu (In, Ga) Se₂ a acquis une réputation en tant que technologie en couches minces de cellules solaires avec les rendements les plus élevés. Ce n'est que récemment que la plus grande efficacité obtenue par NREL dans un environnement de laboratoire était de **19.9%** [Jackson, 11] (corrigé avec la nouvelle partie du spectre solaire à **20.0%** [Jackson, 11]) comme le montre la figure IV-6.

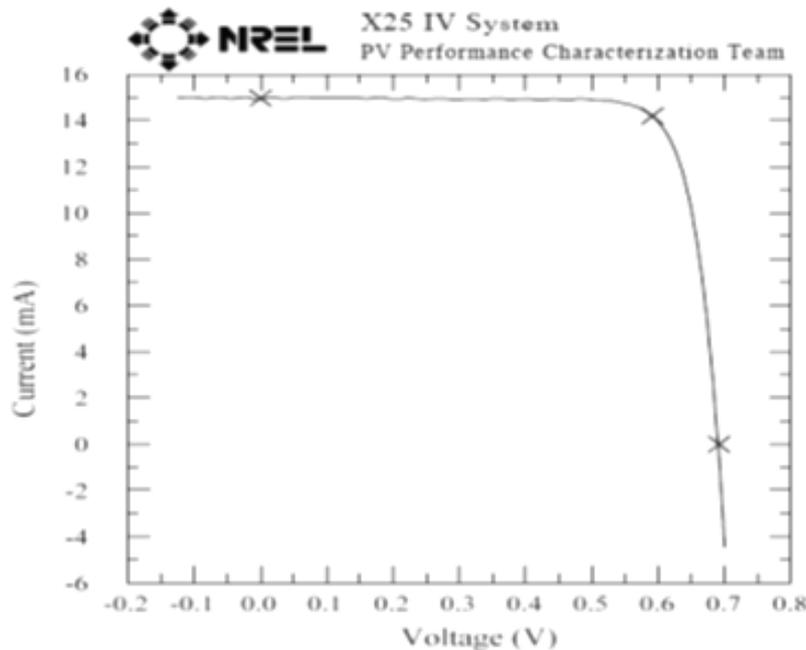


Figure IV-6 : Courbe d'I-V du dispositif CIGS de 20.0%, utilisant le spectre global standard récent-adopté d'ASTM G173. Notez que le même dispositif mesure 19.9%, comme édité, sous le spectre standard précédent [Repins, 09].

L'analyse courant-tension indique que la performance améliorée dans le dispositif record est due à la recombinaison réduite. La réduction de la recombinaison a été réalisée en mettant fin au traitement avec une couche pauvre en Ga (riche en In), qui a conduit à un certain nombre de dispositifs dépassant le record de l'efficacité avant (19,5%) [I.Repins, 08].

Après l'introduction de la technologie de CIGS dans le marché photovoltaïque, il est devenu évident que pour un vrai succès de cette nouvelle technologie la réduction des coûts de fabrication et des mesures d'amélioration des performances deviennent vitales. Cependant, les coûts des matériaux utilisés ne peuvent pas être réduits mais ne constituent pas à eux seuls un impact négatif sur les performances de dispositif. En conséquence, le développement d'efficacité est devenu l'un des principaux axes de recherche dans ce domaine.

Afin de poursuivre ce processus, le ZSW Centre de recherche pour l'énergie solaire et l'hydrogène, (Zentrum fuer Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, (ZSW)), a installé une chaîne de production à haute efficacité spécifique de piles solaires de petite surface (secteur mesuré de cellules 0.50cm^2) près de sa chaîne de production pilote (30cm^2 de substrats de $30*30\text{cm}^2$). Il a pu pour la première fois, pousser les efficacités de CIGS au-delà de **20%** [Jackson, 11]. Ceci saute la barrière qui avait séparé pendant longtemps les efficacités de piles solaires en couches minces des efficacités de piles solaires de silicium.

La figure IV-7 montre les courbes d'I-V et les paramètres électriques des cellules du nouveau record mondial avec efficacité de 20.1 et 20.3%.

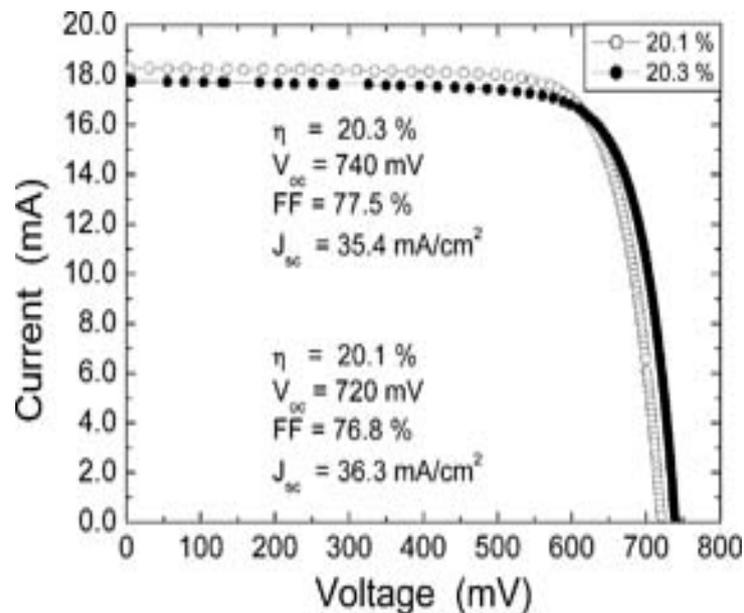


Figure IV-7 : Courbe I-V de nouvelles cellules certifiées de record mondial (par Fraunhofer ISE le 15 avril et 30 juin 2010) d'efficacité de 20.1% (surface de cellule (0.5028 ± 0.0015) cm^2) et 20.3% (surface de cellule (0.5015 ± 0.0063) cm^2) [Jackson, 11].

Le ZSW a également analysé les caractéristiques I-V d'une gamme de cellules solaires avec un rendement de 20% ou plus de façons plus détaillée comme indiqué dans le tableau IV-1 y compris la dernière cellule de 20,3%. Les paramètres de diode comme résistance de shunt R_p , résistance de série R_s , densité de courant de saturation J_0 et l'idéalité A sont extraits à partir des courbes I-V illuminées.

Tableau IV-1. Caractéristiques I-V et l'analyse d'une diode pour une cellule CIGS de 20,3%, quatre de 20,1%, et huit de 20,0% [Jackson, 11].

Sample	η (%)	V_{oc} (mV)	FF (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	J_0 (A/cm ²)	A	r_s ($\Omega \square$ cm ²)	r_p ($\Omega \square$ cm ²)	J_{ph} (mA/cm)
1	20.3	730	77.7	35.7	4.2E-11	1.38	0.23	880	35.6
2	20.1	712	77.9	36.3	7.6E-11	1.39	0.27	1755	36.2
3	20.1	713	78.0	36.1	7.3E-11	1.39	0.27	1360	36.0
4	20.1	712	79.0	35.7	2.9E-10	1.49	0.17	3095	35.6
5	20.1	713	77.3	36.4	1.2E-10	1.42	0.30	1465	36.4
6	20.0	702	78.0	36.6	6.8E-11	1.36	0.29	1605	36.6
7	20.0	414	78.1	35.9	7.3E-11	1.39	0.29	1580	36.0
8	20.0	713	77.5	36.2	1.3E-10	1.43	0.30	1680	36.0
9	20.0	711	77.5	36.3	1.2E-10	1.42	0.49	1495	36.4
10	20.0	710	78.2	36.0	1.3E-10	1.42	0.25	1565	36.0
11	20.0	709	77.6	36.3	6.0E-11	1.37	0.42	1825	36.4
12	20.0	714	78.1	35.8	7.2E-11	1.48	0.29	1505	35.8
13	20.0	710	77.9	36.1	2.7E-10	1.41	0.42	2710	36.4

En comparant les valeurs moyennes des cinq meilleures cellules avec la forme de cellules de 19,9% de NREL ($V_{oc} = 690$ mV, $FF = 81,2\%$, $J_{SC} = 35,5$ mA/cm², $J_0 = 2,1 \times 10^{-12}$ A/cm², $A = 1,14$, $R_s = 0,37 \Omega \text{ cm}^2$), nous pouvons voir que ces cellules ont un V_{oc} plus élevé (+26 mV), un FF plus faible (-3,2%), un J_{SC} plus élevé (+0,5 mA/cm²), un J_0 plus grand (par un à deux ordres de grandeur), un facteur d'idéalité plus élevée (0,27) et une R_s inférieure ($0,12 \Omega \text{ cm}^2$).

Cette comparaison montre qu'il y a encore plusieurs solutions pour améliorer le niveau d'efficacité de 20% pour les cellules solaires CIGS, ce qui nous permet de supposer qu'il y a encore place à amélioration, même à ce niveau de haute performance.

Enfin, une analyse de la corrélation entre l'efficacité d'un ensemble de 64 cellules et leur composition moyenne déterminée par fluorescence de rayon X (XRF) a été effectuée. La figure IV-8 révèle que, même à un tel niveau de rendement élevé, la composition moyenne est toujours un facteur variable. Ce fait est l'une des raisons des différences dans les caractéristiques I-V de cellules CIGS de 20% entre NREL et ZSW.

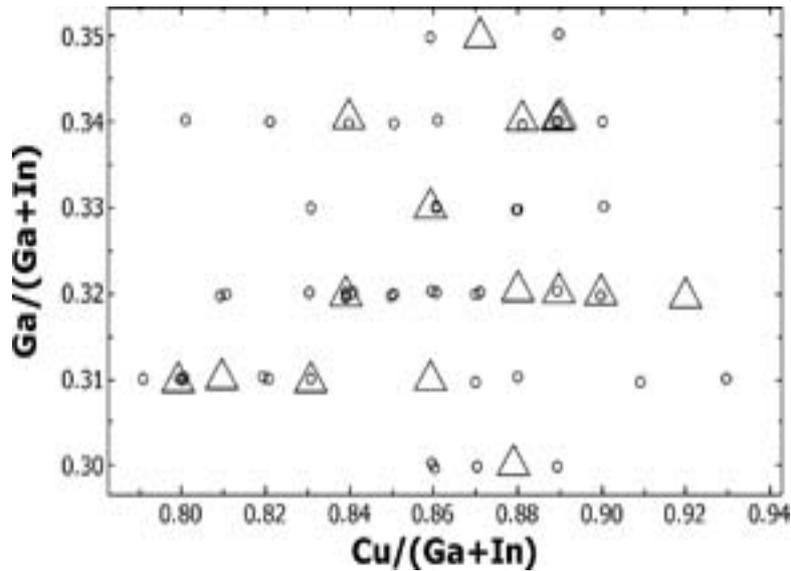


Figure IV-8. Les rendements élevés et composition : grands triangles représentent la zone d'efficacité de $19,9\% \leq \eta \leq 20,1\%$. Les petits cercles représentent la zone d'efficacité de $19,5\% \leq \eta \leq 19,8\%$. Cellules solaires CIGS sur un niveau d'efficacité de 20% peut être produit avec la composition variable (les rapports Ga/(Ga +In) de 0,30 à 0,35 et Cu/(Ga +In) ratio de 0,80 à 0,92) [Jackson, 11].

IV.5-Conclusions :

Cette progression dans l'efficacité de ce type de cellule à base de CIGS est principalement due à un effort important de caractérisation et de compréhension du fonctionnement de ces dispositifs.

Dans plusieurs études effectuées, l'influence de la recombinaison sur CIGS a été représentée grâce à une simulation des propriétés de transport électriques. En premier lieu, les chercheurs ont examiné la recombinaison juste au niveau de l'absorbeur avec une concentration de défaut égale à 10^{15} cm^{-3} , ensuite à l'interface CdS/CIGS tout en mesurant la caractéristique I-V. Les résultats montrent que la recombinaison au niveau de l'absorbeur est la plus dominante, en effet, le contrôle des défauts dans $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ joue un rôle très important sur l'amélioration des performances d'une telle structure. On conclut ainsi l'introduction de la recombinaison d'interface dans le modèle étudié montre que la tension de circuit ouvert a une valeur limite indépendante de l'énergie de gap de l'absorbeur pour une CBO négative.

L'augmentation du rendement de ces dispositifs s'améliore à chaque fois. On remarque que les rendements de 18.3% et de 18.18% [Gloeckler, 04] ont été atteints au cours des années 2003 et 2005. Après quatre ans ce rendement a été augmenté jusqu'à 19.9% [Repins, 09] et

aujourd'hui les chercheurs ont pu dépasser la barrière d'efficacité de 20% pour les piles solaires de CIGS et ont obtenu une nouvelle efficacité record de 20.1 et de 20.3% [Jackson, 11]. Ce record est le résultat d'une chaîne de production à haute efficacité fortement stable et reproductible de pile solaire de CIGS de petite surface. Selon les mesures de [Jackson, 11], ces valeurs record au-dessus de 20% ont été reproduites à cinq reprises. En outre, un nombre significatif de 63 cellules de CIGS avec des efficacités égales ou supérieures à 19.5% prouve la reproductibilité remarquable de ce niveau de haute performance.

Dans ce qui suit, nous allons modéliser et simuler une structure à base de CIGS sous environnement SILVACO tout en comparant nos résultats avec les résultats déjà obtenus dans la littérature.

CHAPITRE V :

***MODELISATION ET SIMULATION DE
CELLULES SOLAIRES A BASE DE CIGS***

V.1 Introduction :

Après avoir présenté les généralités indispensables à l'étude des cellules photovoltaïques à couches minces, nous allons maintenant déterminer les caractéristiques de ces cellules à base d'un type de structure choisi.

La résolution des trois équations fondamentales qui régissent le comportement des porteurs de charges nous permet de calculer la caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire ainsi que d'autres paramètres physiques tels que le champ E , le potentiel, ce qui fournit les renseignements utiles des performances d'une cellule solaire. La résolution analytique étant compliquée et pratiquement impossible, nous avons recours à la résolution numérique qui nécessite un grand nombre d'itérations.

Le simulateur TCAD (Technology Computer-Aided Design) permet la modélisation du comportement physique et électrique d'un composant électronique. Ceci nous permet d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs. Les simulateurs existants sur le marché (ISE, Synopsis, Silvaco, PC1D,...) ont le même principe de fonctionnement. Ils résolvent les équations différentielles qui régissent le fonctionnement des dispositifs électroniques par des méthodes numériques (éléments finis, moindre carré, méthode de monté Carlo, etc.).

Dans notre étude nous avons modélisé une structure de cellule solaire réalisée à base de couches minces Cu(In,Ga)Se_2 et nous avons simulé ses paramètres physiques et électriques par le logiciel tridimensionnel SILVACO. Pour cela nous avons choisi un modèle de structure selon la littérature ^[Gloeckler, 05] et nous avons essayé de caler nos résultats simulés sur des exemples expérimentaux réels pour calibrer notre logiciel et établir un code de calcul spécifique aux structures étudiées. Par la suite nous avons défini la structure qui nous donne un rendement électrique optimal.

V.2- Présentation du logiciel de simulation SILVACO:

Le logiciel utilisé dans notre modélisation porte les caractéristiques suivantes

- SILVACO Version 5.16.3.R.
- Copyright 2010.

Le SILVACO (Silicon Valley Corporation) est un logiciel qui permet de concevoir, modéliser et simuler les performances des dispositifs à semi-conducteur, avant la fabrication des prototypes d'essais. Il est très utile dans les projets de recherche-développement

car il optimise le temps des essais et par conséquent réduit le coût de conception et de fabrication des dispositifs électroniques [siteweb3, 12].

Le TCAD-SILVACO inclut de nouveaux modèles physiques qui utilisent des méthodes et des algorithmes numériques efficaces, de nouvelles techniques de maillage, des solutions linéaires d'optimisation, etc., tout en permettant d'obtenir des résultats de simulation très proches de celles de la pratique. L'avantage majeur de ce type de simulateurs est de visualiser dans l'espace des phénomènes physiques difficilement accessibles et observables [Gallière, 08] et de s'approprier de manière pédagogique les procédés de fabrication.

Les modules de TCAD-SILVACO peuvent être utilisés pour :

- La simulation des étapes de fabrication technologique (ATHENA, SSupreme3, SSupreme4, etc.).
- La simulation électrique des dispositifs tels que, les Diodes, les MOSFET, les transistors bipolaires, etc. (ATLAS).
- Virtual Wafer Fab pour automatiser la simulation de fabrication des Wafers [siteweb3, 12].

Dans notre étude, les simulations sont effectuées par le module ATLAS.

V.2.1- ATLAS :

Le logiciel de simulation ATLAS est un simulateur de modélisation bidimensionnelle de composants semi-conducteurs. Il est capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants semi-conducteurs en régime continu, transitoire ou fréquentiel.

En plus du comportement électrique, exemple $I(V)$, il fournit des informations sur la distribution interne des variables électrique telles que le courant ou la tension (lignes de champ). Ceci est réalisé en résolvant numériquement les équations de Poisson et de continuité des électrons et des trous (à deux dimensions) en un nombre fini de points formant le maillage de la structure défini par l'utilisateur ou par le programme.

Ce simulateur est composé de deux parties :

- une partie de traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...),
- une partie formée des modèles physiques des composants semi-conducteurs les plus courants : modèles de recombinaison (Shockley Read Hall), d'ionisation par impact (Pearson et Monte Carlo), ainsi que les modèles de mobilité, et les statistiques de Fermi-Dirac et Boltzmann.

ATLAS permet de simuler le comportement électrique d'un composant semi-conducteur créé et modélisé comme par exemple une diode ou un transistor. Le composant étudié est représenté comme une structure maillée où chaque nœud a des propriétés qui lui sont associées telles que le type de matériau, le type de dopage, la concentration du dopant, etc. Ainsi, pour chaque nœud, la concentration de porteurs, le champ électrique, etc. peuvent être calculés. Les électrodes sont représentées par des surfaces sur lesquelles les conditions aux limites sont imposées, comme par exemple, les tensions appliquées.

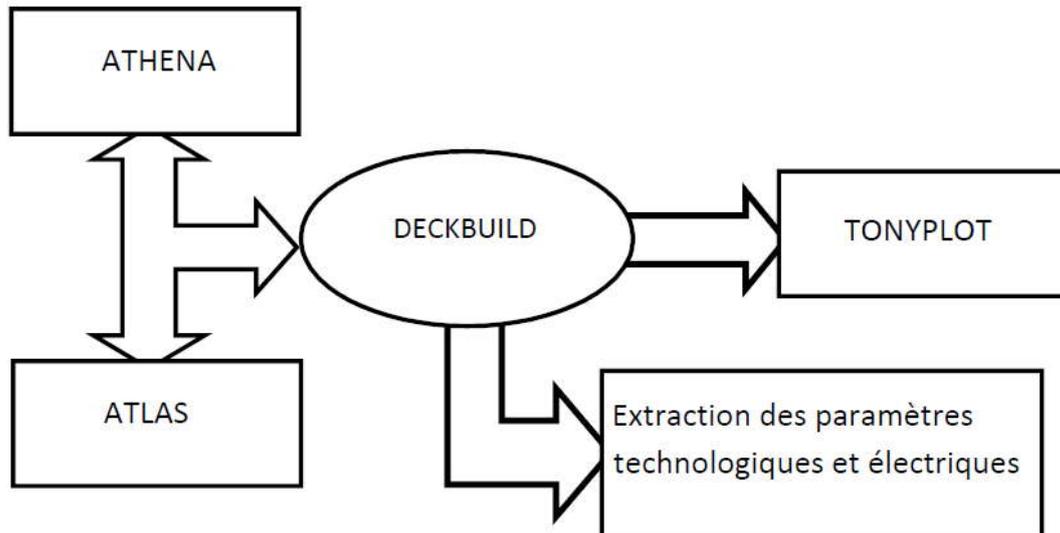


Figure V-1 : Schéma synoptique des modules utilisés dans la simulation par TCAD-SILVACO.

La figure V.1 représente le schéma bloc des modules utilisés dans la simulation par TCAD-SILVACO.

Les paramètres d'entrée de simulation, définissant les différentes étapes technologiques et les phénomènes physiques, sont réalisés avec le module DECKBUILD de TCAD-SILVACO. La visualisation de la structure et des paramètres de sorti tel que le rendement quantique, la réponse spectrale, $I(V)$, etc., s'effectue avec le module TONYPLOT.

- **Deckbuild :**

Le DECKBUILD est l'environnement où est défini le programme de simulation à travers des commandes spécifiques. De multiples simulateurs considérés comme des entrées peuvent être utilisés avec le DECKBUILD : ATHENA, ATLAS, SSUPREM3,

Sous cet environnement nous pouvons visualiser sur une fenêtre d'information (Output window) les résultats de simulation tels que les paramètres technologiques (profondeur de jonction, concentration des porteurs) et les paramètres électriques (tension de seuil, courant, etc.).

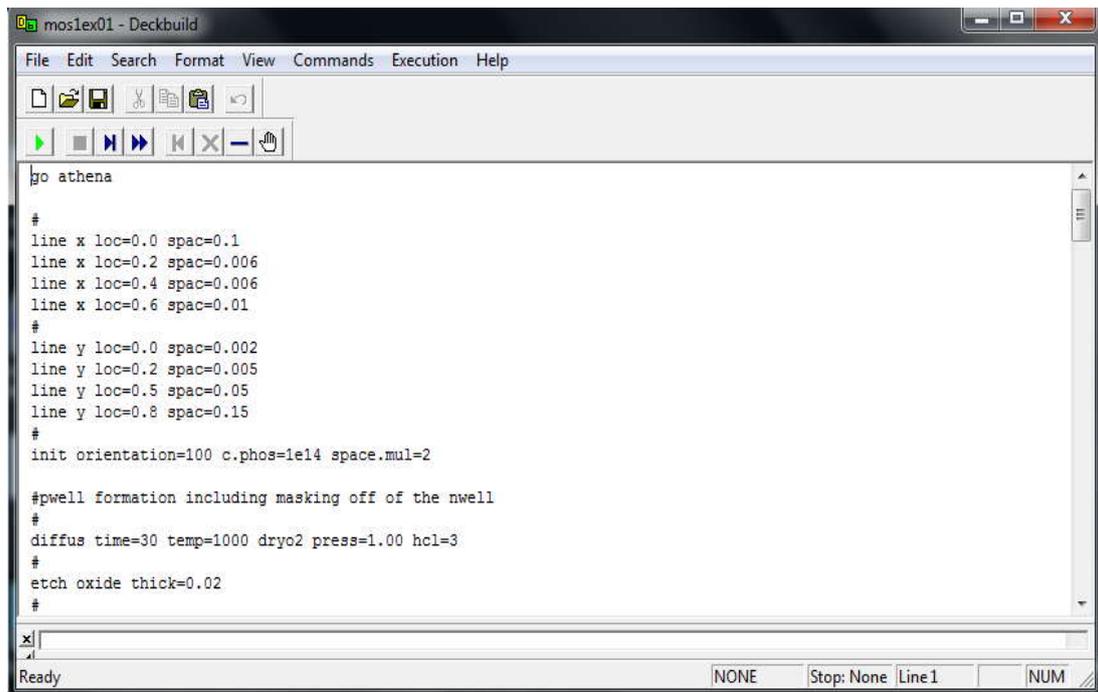


Figure V-2 : Le logiciel Silvaco en cours d'exécution.

- **Tonyplot :**

TONYPLOT est L'environnement où sont tracés les résultats des simulations. Il donne des possibilités complètes pour la visualisation et l'analyse des caractéristiques de sortie (structure du composant électronique, profil de dopage, et caractéristiques électriques). Selon le programme de simulation utilisé, TONYPLOT peut donner des caractéristiques de sortie en une, deux ou trois dimensions.

V.2.3- Principe de la simulation numérique :

L'étude de la plus part des dispositifs à semi-conducteurs est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité. Il calcule à chaque instant et en tout point de l'espace en une suite d'éléments finis, la concentration des électrons et des trous et la valeur du potentiel électrostatique.

L'équation de Poisson définit la relation entre le potentiel et la densité des porteurs :

$$\Delta V = \frac{-q}{\epsilon} (N_d - N_a + p - n) \quad (V.1)$$

Où :
 ϵ est la constante diélectrique,
 V le potentiel,
 q est la charge élémentaire d'électrons,
 N_d et N_a sont les concentrations des dopants donneurs et accepteurs ionisées,
 n et p sont les densités des porteurs.

L'évolution temporelle des densités de porteurs obéit aux équations de continuité (V.2) et (V.3) pour respectivement les électrons et les trous :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - U_n + \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_n \quad (\text{V.2})$$

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = G - U_p + \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{J}_p \quad (\text{V.3})$$

Où : G et U sont respectivement les taux de génération et de recombinaison des porteurs, et J sont respectivement les densités de courant des électrons et des trous.

Les dérivations basées sur la théorie de transport de Boltzmann ont prouvé que la densité des courants dans les équations de continuité peut être définie par le modèle d'entraînement-diffusion. Les densités de courants sont exprimées en deux termes. Le premier correspond à l'entraînement des charges par le champ électrique et le second correspond à la diffusion des porteurs.

$$\vec{J}_n = q n \mu_n \vec{E} + q D_n \operatorname{grad} n \quad (\text{V.4})$$

$$\vec{J}_p = q p \mu_p \vec{E} + q D_p \operatorname{grad} p \quad (\text{V.5})$$

Où : D_n et D_p sont les coefficients de diffusion.

V.3- Simulation en 2D du dispositif sous ATLAS :

V.3.1- présentation de la cellule étudiée :

Notre travail consiste à modéliser une cellule solaire à base de CIGS et à simuler ces paramètres électriques, optiques et géométriques afin de concevoir une cellule ayant le rendement électrique optimal.

Dans notre étude, nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes : grille/ZnO /CdS /CIGS/ Mo/verre. Le schéma simplifié de l'hétérostructure est représenté sur la figure V-2.

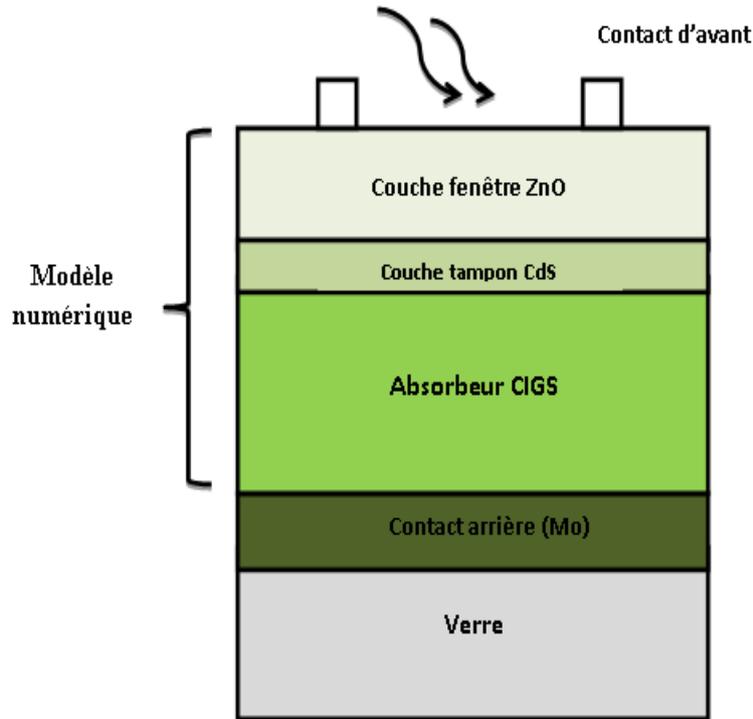


Figure V-3 : Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.

Les couches semi-conductrices CIGS (absorbeur), CdS (tampon) et ZnO (fenêtre), ont fait l'objet de notre étude dans les modèles numériques pour voir l'influence de celles-ci sur les performances électriques de la cellule solaire.

V.3.2-Les paramètres du dispositif étudié :

Nous avons pris comme référence la structure développée par Gloeckler ^[Gloeckler, 05]. Elle a les propriétés et paramètres suivants :

a) Propriétés générales du substrat :

Tableau V-1 : propriétés du substrat ^[Gloeckler, 05]

	Surface avant	Surface arrière
E_c-E_f	0.0 eV	0.9 eV
Recombinaison de surface des électrons	10^7 cm/s	10^7 cm/s
Recombinaison de surface des trous	10^7 cm/s	10^7 cm/s
Réflexivité	0.1	0.8

b) Propriétés des différentes couches :

Tableau V-2 : propriétés des trois couches ZnO, CdS et CIGS [Gloeckler, 05]

	ZnO	CdS	CIGS
Epaisseur (μm)	0.2	0.05	3
Constante diélectrique	9	10	13.6
Mobilité d'électron ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	100	100	100
Mobilité du trou ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	25	25	25
Densité de porteur (cm^{-3})	10^{18}	10^{18}	2×10^{16}
Bande de gap	3.3 eV	2.4 eV	1.15 eV
N_c (cm^{-3})	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Affinité électronique (eV)	4.45	4.2	4.5

V.3.3- Simulation du dispositif :

Pour effectuer une simulation sous environnement SILVACO, il est nécessaire de bien définir la structure utilisée. On doit spécifier le domaine physique de la simulation, les différents matériaux qui constituent cette structure, les électrodes et le dopage des différentes régions afin de dessiner le maillage adéquat à l'étude de notre structure.

Les contacts métalliques en haut et en bas sont définis par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface. Les dimensions et les différents paramètres de cette structure ont été résumés dans les tableaux V-1 et V-2.

V.3.3.1- Le maillage :

Le maillage joue un rôle important pour l'obtention de bonnes simulations. Celui-ci doit être fait avec la plus grande attention pour garantir la fiabilité des résultats. La méthode numérique utilisée pour résoudre les équations physiques est celle des éléments finis. Son principe de base est la discrétisation par éléments des équations à traiter. Pour obtenir des résultats fiables et précis, la finesse du maillage doit être définie en fonction des variations des grandeurs physiques. Le choix de maillage doit être fait de façon à avoir un compromis entre la vitesse d'exécution et l'exactitude des résultats.

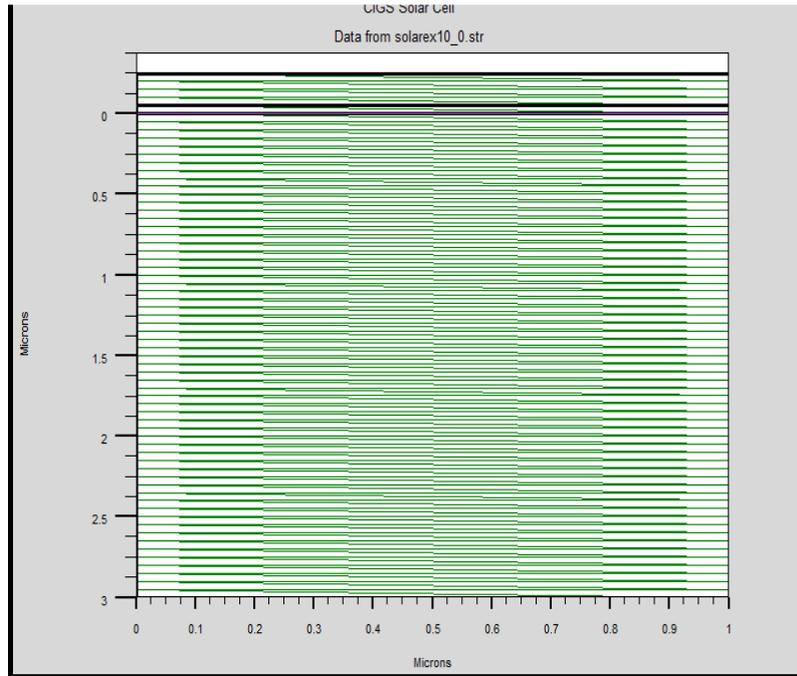


Figure V-4: Maillage du dispositif.

Une fois le maillage effectué, chaque zone de celui-ci doit être attribuée aux différents types de matériaux constituant notre cellule.

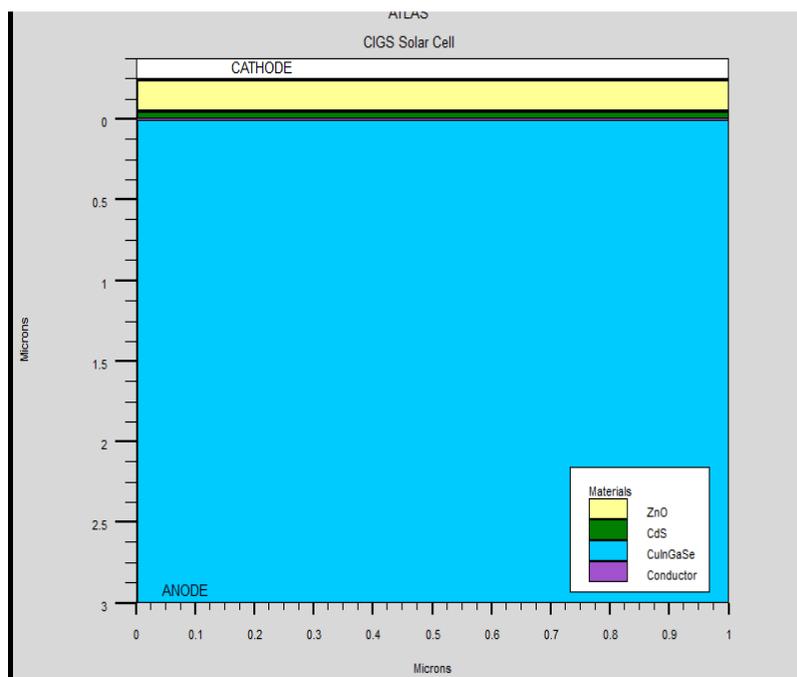


Figure-5 : Structure bidimensionnelle d'une cellule solaire CIGS.

Une fois les régions et les matériaux spécifiés, il faut définir au moins une électrode en contact avec un matériau semi-conducteur. Dans notre cas, deux électrodes sont utilisées, l'anode et la cathode.

La modélisation de cette structure (n) ZnO/(n)CdS/(p) CIGS et la simulation par SILVACO, nous ont permis d'obtenir la caractéristique I-V. Celle-ci nous a donné les différentes caractéristiques électrique et optique (I_{CC} , V_{CO} , P_M et FF) représentés dans la section suivante.

V.3.3- Résultats de la simulation :

V.3.3.1- Introduction :

Dans le but d'optimiser une conception spécifique d'une structure d'hétérojonction ZnO/CdS/CIGS, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif tels que le dopage et l'épaisseur.

Dans le travail qui suit nous allons étudier l'effet des trois couches ZnO, CdS et CIGS sur le rendement de conversion électrique.

Pour cela, dans notre simulation, nous avons fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches. Les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans la section qui suit.

Dans toutes nos simulations nous avons pris une surface d'attaque de 1cm^2 avec un rayonnement d'intensité 1000W/m^2 . Par ailleurs les dimensions de notre cellule de référence [Gloeckler, 05] sont celles qui ont été données dans le tableau V.1.

V.3.3.2- Résultats :

La figure V-6 représente la caractéristique courant-tension (I-V) simulée, du dispositif d'hétérojonction CIGS/CdS/ZnO de référence [Gloeckler, 05].

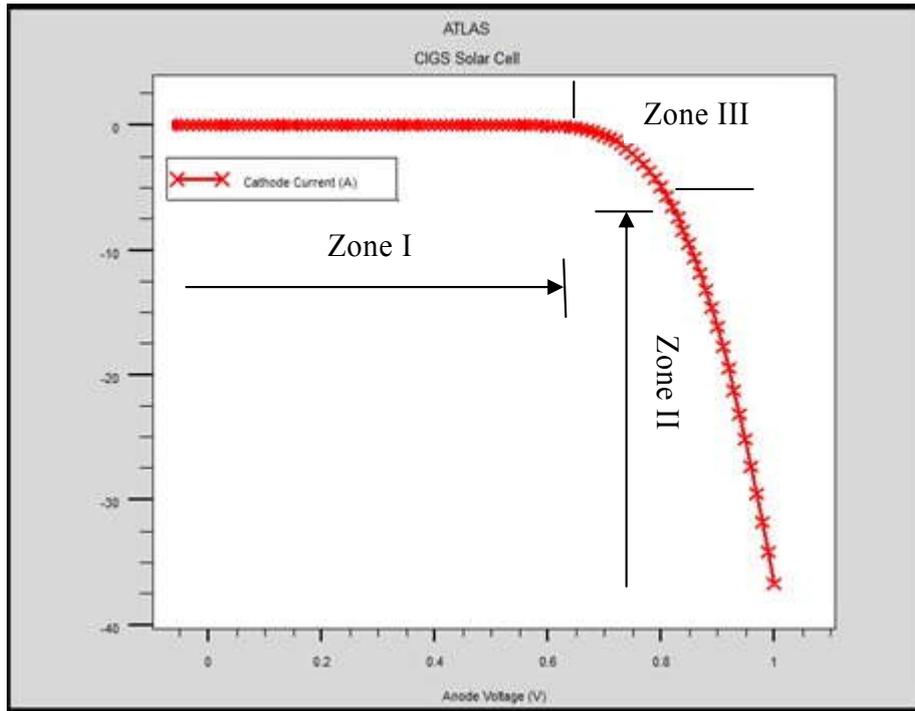


Figure V-6 : Caractéristique I-V de la cellule solaire référence [Gloeckler, 05] à base de CIGS.

La caractéristique de notre cellule solaire présente trois zones :

Zone I : la cellule se comporte comme un générateur de courant (pratiquement constant de valeur voisine de I_{CC}), Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants élevés et des tensions petites.

Zone II : la cellule solaire se comporte comme un générateur de tension en circuit ouvert V_{CO} . Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants petits et des tensions élevées.

Zone III : Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances élevées, des courants et des tensions acceptables (son comportement est aléatoire).

Les paramètres de la cellule solaire de référence [Gloeckler, 05], sont évalués à partir de la caractéristique (I-V) simulée. Ils sont représentés dans le tableau V-3 suivant :

Tableau V-3 : Les performances d'une cellule solaire à base de CIGS.

	Simulation (Silvaco)	Simulation (Dessis) [Gloeckler, 05]
I_{CC} (mA/cm ²)	31,90	34.7
V_{CO} (V)	0.58	0.64
FF (%)	68.10	79
η (%)	16.83	17.6

En comparant nos résultats avec les résultats trouvés dans la référence [Gloeckler, 05], nous remarquons que les paramètres (I_{CC} , V_{CO} , FF et η) sont légèrement inférieurs à ceux de la littérature. A cet effet, nous allons essayer d'améliorer le rendement obtenu de 16.83% en optimisant les deux paramètres électrique (dopage) et technologique (épaisseur) des trois couches (ZnO, CdS, CIGS).

V.3.3.3 – Effet des couches CdS, CIGS et ZnO :

a) Effet de la couche tampon CdS :

➤ Influence du dopage de la couche tampon CdS :

Les figures V-7 et V-8 représentent respectivement la caractéristique I-V de notre cellule photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche tampon CdS allant de 10^{16} jusqu'à $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de 50nm de CdS. La figure V-9 représente la variation de la tension en circuit ouvert V_{CO} en fonction du dopage de cette couche.

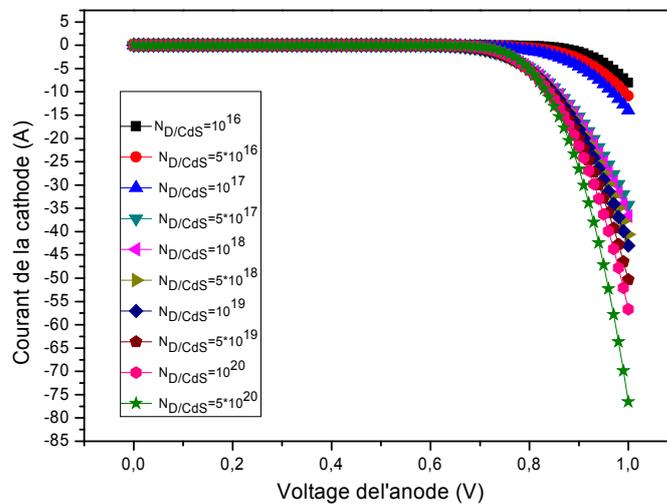


Figure V-7 : Influence du dopage de la couche tampon $N_{D/CdS}$ sur la caractéristique I-V.

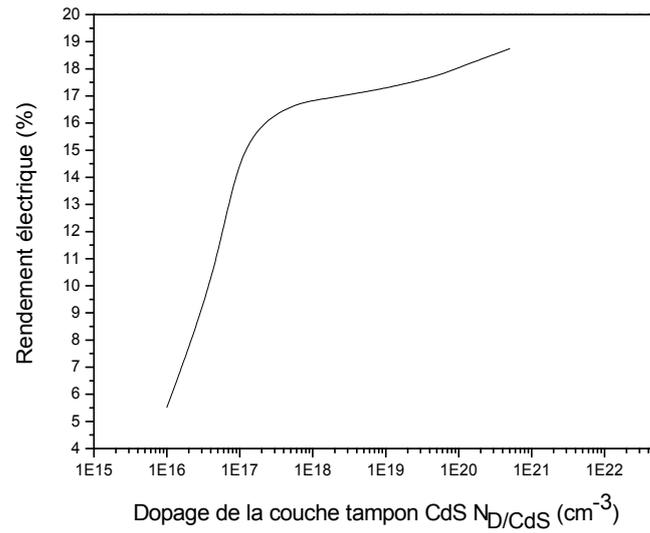


Figure V-8: Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.

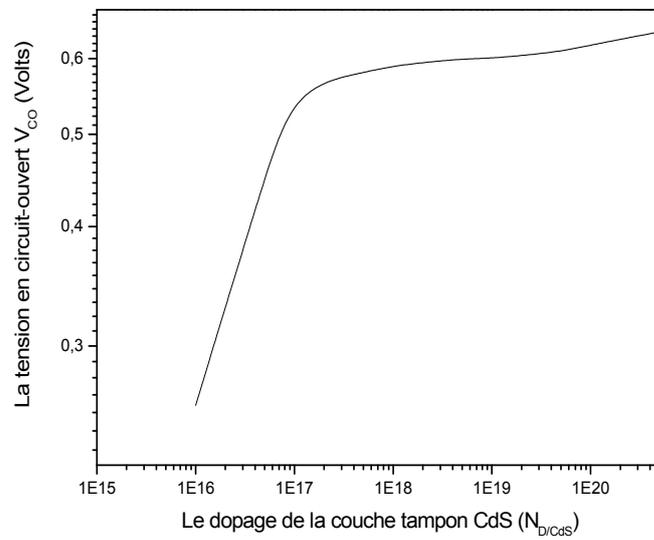


Figure V-9: La variation de V_{CO} en fonction du dopage de la couche tampon CdS.

Les paramètres de la structure tirés des différentes caractéristiques représentées précédemment, sont récapitulés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Densité de dopage $N_{D/CdS}$	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm ²)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
10^{16}	5.52	24.12	35.605	0.26
5.10^{16}	10.62	64.66	36.525	0.45
10^{17}	15.52	74.45	37.236	0.56
5.10^{17}	16.67	88.97	37.485	0.58
10^{18}	16.83	76.04	37.528	0.59
5.10^{18}	17.14	76.00	37.601	0.6
10^{19}	17.29	76.67	37.601	0.6
5.10^{19}	17.72	77.05	37.724	0.61
10^{20}	18.05	77.10	37.765	0.62
5.10^{20}	18.74	77.37	37.859	0.64

Après variation du dopage de la couche tampon CdS, nous observons que ces courbes présentent deux zones différentes :

-La première zone (0-0.8V) : les courbes I-V sont apparemment identiques (ont la même allure) ; l'élévation du dopage n'a pas une influence significative sur la caractéristique I-V jusqu'à une tension de l'anode de 0.8V.

-La deuxième zone (0.8-1V) : les courbes I-V subissent des modifications, ces dernières présentent un changement significatif au point de fonctionnement (le maximum de puissance).

Nous remarquons sur la figure V-8, que plus on augmente le dopage de la couche tampon CdS au-delà de 10^{17}cm^{-3} , les différents paramètres et caractéristiques s'améliorent (la tension en circuit ouvert augmente avec la concentration du dopage, figure V-9) d'où une augmentation remarquable du rendement électrique. Pour une densité $N_{D/CdS} = 5.10^{20} \text{cm}^{-3}$, un rendement de 18.74% et un facteur de forme de 77.37% (tableau V-4) sont obtenus.

Les courbes de caractéristique I-V subissent des changements au point de fonctionnement à cause de l'impact des résistances série et parallèle. En effet, la résistance série affecte l'allure de la caractéristique I-V (la caractéristique se déforme très rapidement, mais la tension de circuit ouvert n'est pas modifiée). Les résistances série et shunt sont liées à la technologie d'élaboration des jonctions et des électrodes. Il faut minimiser la résistance série R_s et faire en sorte que R_{sh} ne soit pas trop faible.

La tension de circuit ouvert V_{CO} diminue lorsque la concentration du dopage augmente. Ceci est du à la diminution du courant de saturation puisque ce dernier est lié à la tension du circuit ouvert par la relation suivante :

$$V_{CO} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{CC}}{I_0} \right) \quad (V.6)$$

Et au dopage par la relation suivante :

$$I_0 = \frac{q D_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{q D_p n_i^2}{L_p N_D} \quad (V.7)$$

D'un autre côté, lorsque le dopage de la couche tampon augmente, la barrière de potentiel dans l'hétérojonction CdS/CIGS diminue, et permet une augmentation de la zone de charge d'espace, d'où une amélioration de la collecte des porteurs photogénérés et donc une augmentation du rendement de conversion.

Suite à ces résultats, nous pouvons dire que pour avoir une amélioration des performances pour une structure à base de CIGS, nous devons utiliser une couche tampon de type n fortement dopée.

➤ Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS (X_{CdS}) :

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CdS} de 5 à 50 nm sur la caractéristique I-V et sur le rendement est illustré respectivement sur les figures V-10 et V-11 pour un dopage de 10^{18}cm^{-3} . La variation de la tension en circuit ouvert V_{CO} est représentée sur la figure V-12.

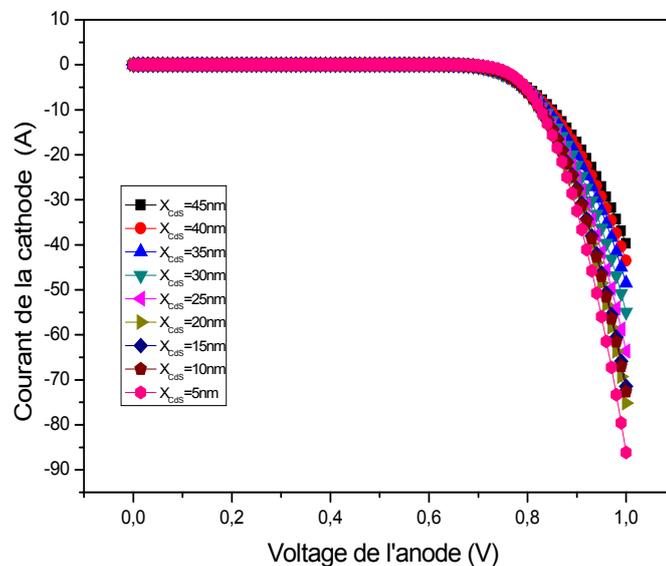


Figure V-10: Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur la caractéristique I-V.

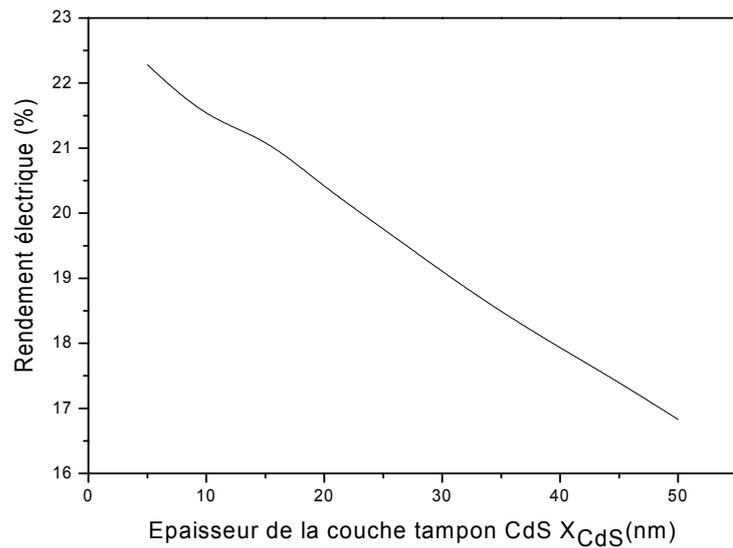


Figure V-11: La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

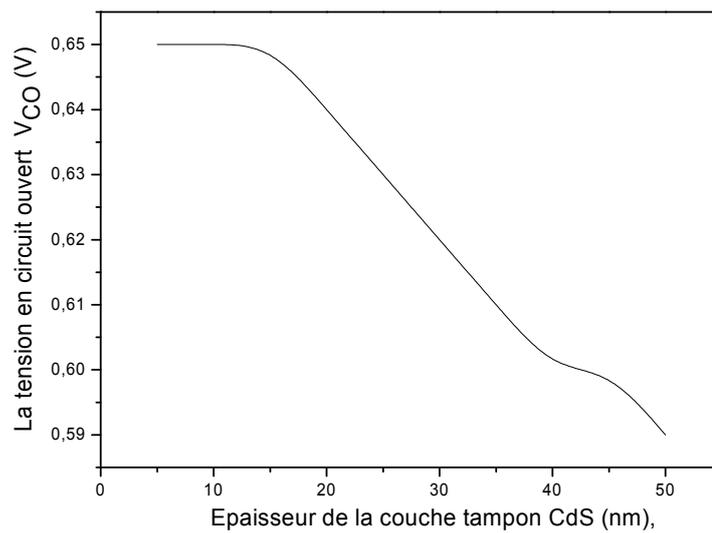


Figure V-12: La variation de V_{CO} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

Les paramètres de la structure, pour différentes épaisseurs X_{CdS} , tirés des différentes caractéristiques, sont récapitulés dans le tableau suivant V-5 :

Tableau V-5 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CdS $X_{D/CdS}$ (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit I_{CC}	Tension en circuit ouvert V_{CO}
50	16.83	76.04	37.528	0.59
45	17.40	76.48	37.919	0.6
40	17.93	78.10	38.280	0.6
35	18.48	78.38	38.665	0.61
30	19.10	78.87	39.063	0.62
25	19.76	79.41	39.496	0.63
20	20.40	79.75	39.981	0.64
15	21.16	80.20	40.590	0.65
10	21.45	80.32	41.097	0.65
5	22.28	82.01	41.809	0.65

Nous remarquons que la caractéristique I-V a une meilleure forme pour les petites épaisseurs de CdS. Chaque fois que l'épaisseur augmente la caractéristique I-V se déforme. La variation de l'épaisseur de la couche tampon avec le rendement montre qu'il y a une diminution du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CdS. Nous obtenons un rendement de 22.28% avec une épaisseur de 5nm.

La tension en circuit ouvert V_{CO} augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche tampon CdS puis une saturation au delà de 15nm.

Les variations de l'épaisseur de la couche CdS influent sur les courbes I-V et sur le rendement. Ceci s'explique par une absorption considérable de photons ($E_{\text{photon}} > E_{g_{CdS}} = 2.4\text{eV}$) dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon diminue le nombre des photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_{g_{CdS}}$. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent pas générer de paire électron-trou et par conséquent, sont perdus. L'excès d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite est principalement dissipé sous forme de chaleur (phénomène de thermalisation). Ceci influe sur la création des paires électron-trou contribuant à l'ensemble de photocourant d'où la diminution du rendement.

La couche CdS avec son gap de 2.4eV agit de sorte que l'absorption soit dans le domaine de courtes longueurs d'ondes. De ce fait, un film de CdS d'une épaisseur de 0.1 μm peut absorber jusqu'à 63% de la lumière incidente à énergie supérieure à E_g [Moualkia, 10].

Le but est donc de récupérer les photons perdus afin d'améliorer le rendement de conversion de la cellule solaire. Du fait que la lumière absorbée dans le CdS ne contribue pas significativement dans le photocourant collecté, il est souhaitable que cette couche soit d'épaisseur minimale. En outre, la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que la diffusion. Comme il n'y a pas de zone de charge dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires y est très courte, la couche CdS est en fait une couche « morte » du point de vue photovoltaïque. Il est donc préférable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.

Le rendement le plus élevé (22.18%) a été obtenue pour une épaisseur de 5 nm. En effet, lorsque leur taille diminue, le nombre de particules par gramme s'accroît considérablement. Et donc si la taille de la couche tampon diminue, le matériau CdS devient un bon absorbeur.

b) Effet de la couche d'absorbeur CIGS :

➤ Influence du dopage de l'absorbeur CIGS ($N_{A/CIGS}$) :

Pour voir l'influence du dopage de l'absorbeur CIGS nous avons procédé à la variation de $N_{A/CIGS}$ de 10^{12} à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'influence du dopage de l'absorbeur CIGS sur la caractéristique I-V est représentée sur la figure V-13 et la variation du rendement de conversion en fonction du dopage est illustrée sur la figure V-14.

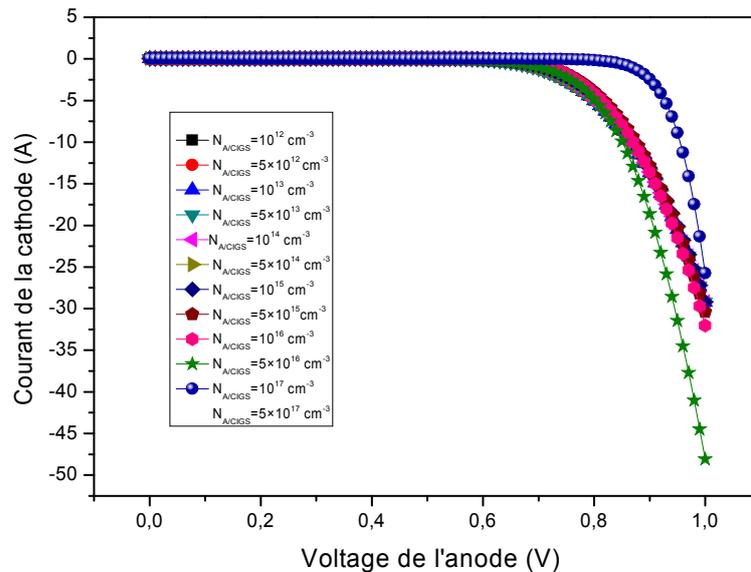


Figure V-13 : Influence du dopage $N_{A/CIGS}$ sur la caractéristique I-V.

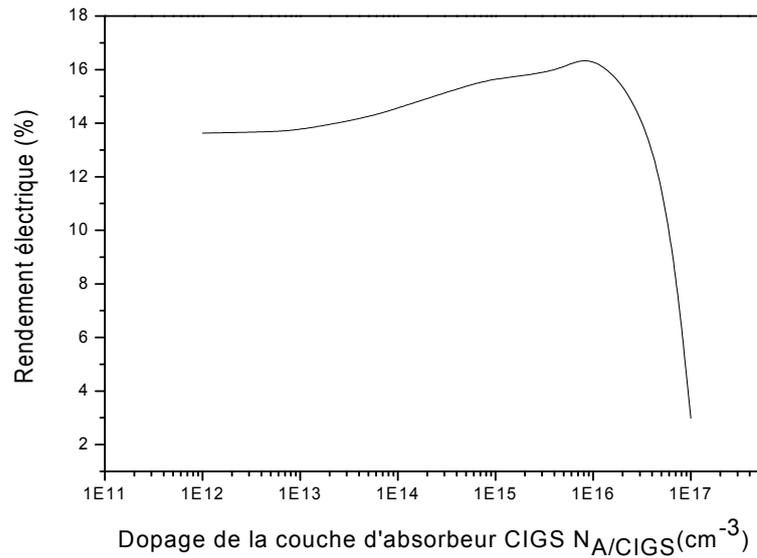


Figure V-14 : Influence du dopage de l'absorbeur CIGS sur le rendement.

Les résultats de simulation sont récapitulés dans le tableau :

Densité de dopage $N_{D/CIGS}$ (cm^{-3})	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm^2)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
10^{12}	13.63	73.74	34.241	0.54
$5 \cdot 10^{12}$	13.68	73.94	34.275	0.54
10^{13}	13.74	74.17	34.316	0.54
$5 \cdot 10^{13}$	14.22	74.73	34.602	0.55
10^{14}	14.56	75.93	34.869	0.55
$5 \cdot 10^{14}$	15.39	76.76	35.181	0.57
10^{15}	15.68	77.08	38.088	0.58
$5 \cdot 10^{15}$	15.93	73.69	36.038	0.6
10^{16}	16.81	76.12	36.812	0.6
$5 \cdot 10^{16}$	13.86	71.70	37.899	0.51
10^{17}	2.99	12.30	37.457	0.65

Tableau V-8 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Nous remarquons que ces caractéristiques I(V) présentent deux zones :

-**La première zone (0-0.7V) :** pas de variation avec le dopage.

-**La deuxième zone (0.7-1V) :** le point de fonctionnement (le point maximum de la puissance) se déplace et la pente de la courbe change à partir de la valeur du dopage $10^{17} cm^{-3}$.

Nous remarquons aussi que le rendement subit une augmentation pour un dopage entre 10^{12} et 10^{16}cm^{-3} mais, commence à diminuer quand on augmente la concentration du dopage au-delà de 10^{16}cm^{-3} . Le rendement le plus élevé est obtenue à la concentration de 10^{16}cm^{-3} .

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts défavorise le transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

➤ Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) :

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CIGS} de 400nm à $4 \mu\text{m}$ sur la caractéristique I-V et sur le rendement est illustré respectivement sur les figures V-15 et V-16 pour un dopage de 10^{16}cm^{-3} .

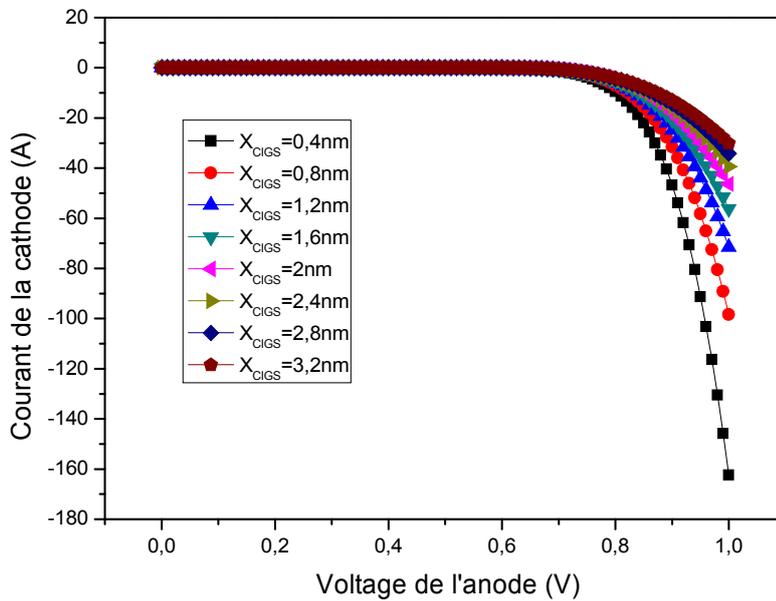


Figure V-15 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.

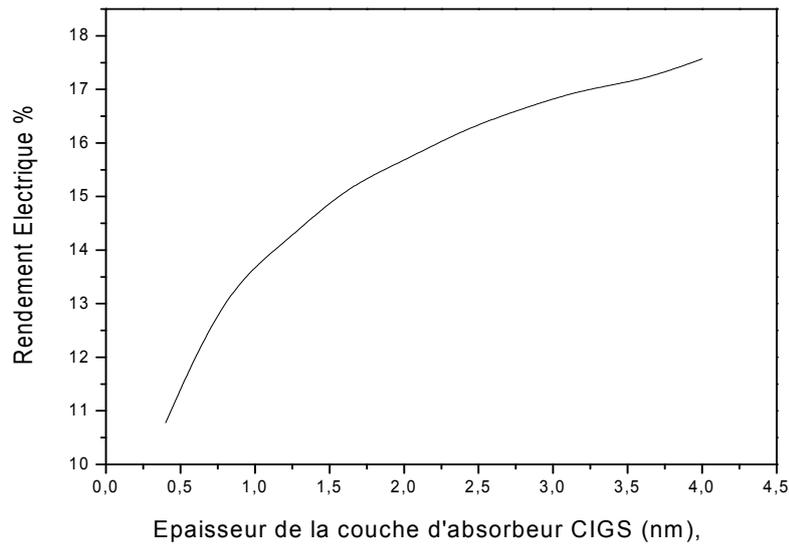


Figure V-16 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques de la structure pour différentes épaisseurs.

Tableau V-9 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CIGS X_{CIGS} (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm^2)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
0.4	10.78	70.12	27.451	0.56
0.8	13.26	74.85	31.079	0.57
1.2	14.14	75.69	33.107	0.58
1.6	15.16	75.77	34.503	0.58
2	15.67	76.41	35.576	0.58
2.4	16.25	75.54	36.453	0.59
2.8	16.65	75.97	37.165	0.59
3.2	17.00	75.82	38.401	0.59
3.6	17.17	76.17	37.838	0.59
4	17.57	76.56	38.899	0.59

De même que pour le dopage, cette dernière montre que la caractéristique I-V présente ainsi deux zones :

-La première zone (0-0.8) V : les courbes ont la même forme pour différentes valeurs d'épaisseur X_{CIGS} .

-La deuxième zone (0.8-1) V : les courbes sont différentes au point de fonctionnement.

La figure V-17 montre qu'il y a une augmentation du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CIGS. Nous avons pu obtenir un rendement maximal de 17.57% avec une épaisseur de 4 μm .

Le rendement décroît lorsque l'épaisseur de la CIGS est réduite. Donc la probabilité de recombinaison des transporteurs générés est plus importante au voisinage du contact arrière.

Quand les porteurs atteignent la couche d'absorbeur CIGS (la jonction p-n), ils vont se recombiner dans la couche tampon CdS, ou ils vont circuler dans la couche d'absorbeur CIGS ce qui diminue la densité du courant photo-généré ce qui implique la diminution du rendement de conversion.

Nous concluons qu'il faudrait choisir une épaisseur seuil pour avoir le rendement électrique optimal. Dans notre cas, cette épaisseur est de 4 μm .

c) Effet de la couche fenêtre ZnO :

➤ Influence du dopage de la couche ZnO ($N_{\text{D/ZnO}}$):

Les figures V-17 et V-18 représentent respectivement la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche fenêtre ZnO allant de 10^{16} jusqu'à 5.10^{20}cm^{-3} et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de 200nm de ZnO.

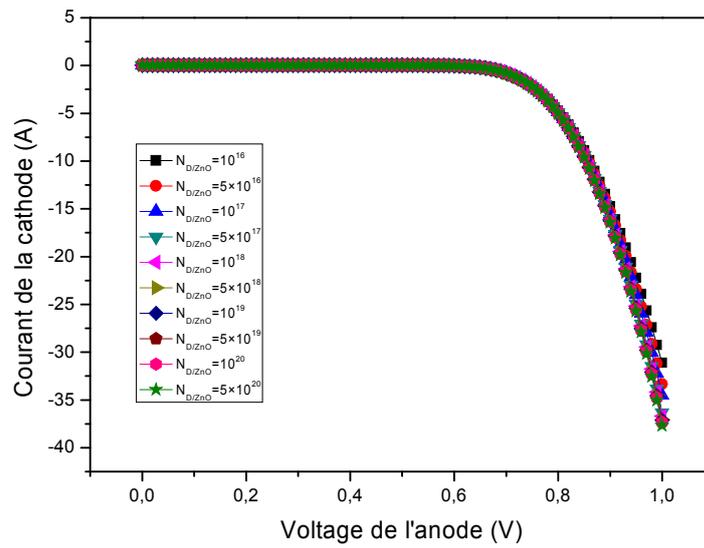


Figure V-17 : Influence du dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur la caractéristique I-V.

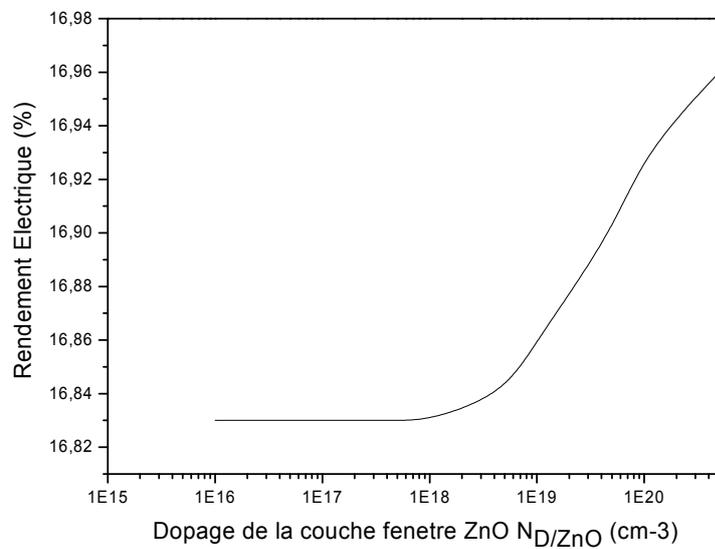


Figure V-18 : Influence de la densité de dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur le rendement.

Les résultats de simulation sont récapitulés dans le tableau V-6 suivant :

Tableau V-6 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Densité de dopage $N_{D/Cds}$	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm ²)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
10^{16}	16.83	76.03	37.522	0.59
5.10^{16}	16.83	76.03	37.522	0.59
10^{17}	16.83	75.39	37.523	0.59
5.10^{17}	16.83	75.40	37.526	0.59
10^{18}	16.83	75.41	37.528	0.59
5.10^{18}	16.84	75.42	37.548	0.59
10^{19}	16.86	74.42	37.581	0.59
5.10^{19}	16.90	72.79	37.713	0.59
10^{20}	16.93	75.48	37.720	0.59
5.10^{20}	16.96	75.65	37.725	0.59

D'après l'allure de différentes courbes (I-V), nous constatons qu'elles ont parfaitement la même forme. Ceci nous permet de dire que la concentration du dopage de la couche fenêtre n'influe pas de manière significative sur la caractéristique I-V de la structure.

Nous remarquons ainsi que le rendement électrique reste stable de 16.83% entre $N_{D/ZnO}=10^{16}\text{cm}^{-3}$ et $N_{D/ZnO}=5.10^{18}\text{cm}^{-3}$ puis il subit une légère augmentation de 0.13% en atteignant les 16.96% pour un dopage de 5.10^{20}cm^{-3} .

Pour la couche fenêtre ZnO, le rendement n'augmente que lorsque le dopage atteint la valeur de 10^{18}cm^{-3} . C'est à partir cette concentration que l'augmentation du nombre des dopants peut améliorer la collecte des porteurs photogénérés et qui par conséquent favorise l'augmentation du rendement électrique.

Donc, pour avoir une amélioration du rendement, il faudrait utiliser une couche fenêtre de ZnO de type n fortement dopée.

➤ Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}):

Les figures V-19 et V-20 représentent respectivement la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque pour différentes épaisseurs de la couche fenêtre ZnO entre 200nm et 20nm et la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur, pour un dopage de 10^{18}cm^{-3} .

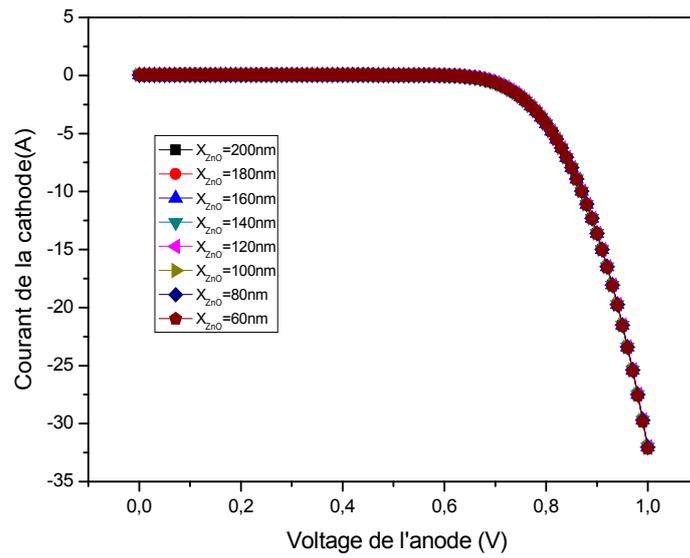


Figure V-19 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur la caractéristique I-V.

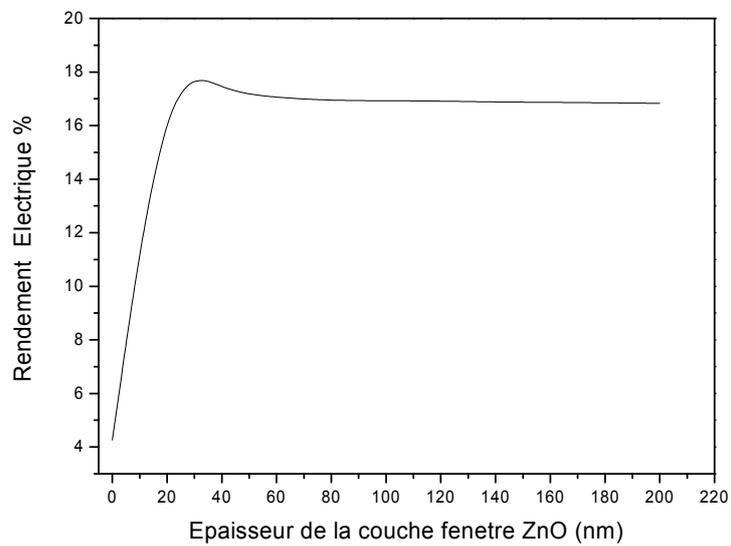


Figure V-20 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur le rendement électrique.

Le tableau V-7 suivant résume les différentes caractéristiques de la structure pour différentes épaisseurs.

Tableau V-7 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CdS $X_{D/CdS}$ (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm²)	Tension en circuit ouvert V_{CO}
200	16.83	76.14	37.528	0.59
180	16.85	75.39	37.563	0.59
160	16.87	75.40	37.617	0.59
140	16.88	75.39	37.654	0.59
120	16.92	75.41	37.723	0.59
100	16.93	75.39	37.762	0.59
80	16.94	75.32	37.801	0.59
60	17.04	75.37	38.013	0.59
40	17.28	75.31	38.004	0.59
20	18.61	75.88	38.325	0.64
0	4.26	73.07	40.936	0.53

Les caractéristiques I-V présentés dans la figure V-19 ont exactement la même allure malgré la variation de l'épaisseur de cette couche. Il en est de même pour la concentration du dopage ; la variation de l'épaisseur de cette couche ne montre aucune influence sur la caractéristique I-V.

La variation du rendement de conversion en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO passe par deux étapes. Une très légère augmentation avec la diminution de l'épaisseur entre 16.83% (200nm) et 16.94% (80nm), une augmentation rapide jusqu'à l'épaisseur de 20nm et puis une diminution très rapide pour une annulation de cette couche.

Le rendement électrique varie avec l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé pour une épaisseur de la couche ZnO d'environ 20 nm.

Le premier contact entre les photons et la cellule solaire, est la couche fenêtre ZnO. L'augmentation de celle-ci influe sur la création des paires électron-trou, d'où la diminution du rendement.

En outre, quand la couche ZnO est très épaisse, la performance de cellules se dégrade en raison d'une part de l'augmentation de la résistance en série (augmentation des pertes), et d'autre part de l'épaisseur de la couche. Plus l'épaisseur diminue, plus l'absorption augmente (pour les longues longueurs d'onde). Par conséquent une épaisseur optimale de la couche ZnO est nécessaire pour la meilleure performance de la pile solaire.

Cette étude nous a permis dans une première étape, de trouver les paramètres optimums de chacune des différentes couches constituant la structure solaire (ZnO, CdS et CIGS) qui donnent les meilleurs rendements. Ceci nous a permis dans une deuxième étape de concevoir la structure optimale de notre cellule solaire, en combinant les paramètres optimaux de chaque couche. Ceci nous a permis d'obtenir la structure optimale, qui nous a donné un rendement de conversion de 24.36%.

Les rendements optimaux obtenus par la simulation sont récapitulés dans le tableau ci-dessous représenté.

Tableau V-10: Les rendements optimaux obtenus en fonction du dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO, la couche tampon CdS et la couche d'absorbeur CIGS.

	ZnO		CdS		CIGS		Rendement électrique (%)
	$N_{D/ZnO}$ (cm^{-3})	X_{ZnO} (nm)	$N_{D/CdS}$ (cm^{-3})	X_{CdS} (nm)	$N_{A/CIGS}$ (cm^{-3})	X_{CIGS} (nm)	
Cellule de référence	10^{18}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta = 16.83$
Cellule n°1	5×10^{20}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta = 16.96$
Cellule n°2	10^{18}	20	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta = 18.61$
Cellule n°3	5×10^{20}	20	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta = 18.80$
Cellule n°4	10^{18}	200	5×10^{20}	50	2×10^{16}	3000	$\eta = 18.74$
Cellule n°5	10^{18}	200	10^{18}	5	2×10^{16}	3000	$\eta = 22.28$
Cellule n°6	10^{18}	200	5×10^{20}	5	2×10^{16}	3000	$\eta = 23.71$
Cellule n°7	10^{18}	200	10^{18}	50	10^{14}	3000	$\eta = 16.81$
Cellule n°8	10^{18}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	4000	$\eta = 17.57$
Cellule n°9	10^{18}	200	10^{18}	50	10^{16}	4000	$\eta = 17.57$
Cellule n°10	5×10^{20}	20	5×10^{20}	5	10^{16}	4000	$\eta = 24.36$

Le rendement électrique de conversion de la cellule solaire augmente de 16.83% jusqu'à 24.36%. Cette amélioration varie d'une couche à une autre. Les variations au niveau de la couche tampon CdS présentent le rendement le plus élevé (23.71%).

Nous présentons les paramètres optimums de la structure optimale obtenus par notre simulation dans le tableau V-11 suivant.

Tableau V-11 : Paramètres optimum ayant donné $\eta=24.36\%$.

ZnO		CdS		CIGS		η (%)	FF (%)	I_{cc} (mA/cm^2)	V_{co} (V)
$N_{D/ZnO}$ (cm^{-3})	X_{ZnO} (nm)	$N_{D/CdS}$ (cm^{-3})	X_{CdS} (nm)	$N_{A/CIGS}$ (cm^{-3})	X_{CIGS} (nm)				
5×10^{20}	20	5×10^{20}	5	1×10^{16}	4000	24.36	82.96	44.5	0.66

V. Conclusion :

Dans ce travail nous avons étudié l'impact des trois couches, CdS (couche tampon), CIGS (couche absorbeur) et ZnO (couche fenêtre) dans le but de concevoir une structure optimale à hétérojonction ZnO/CdS/CIGS qui donne le meilleur rendement électrique.

A cet effet, nous avons simulé les paramètres de sortie d'une cellule solaire à base de CIGS à hétérojonction en essayant de trouver les paramètres optimaux, donnant les meilleures caractéristiques de sortie. Nous avons alors, étudié l'effet du dopage et de l'épaisseur de chaque couche sur la caractéristique I-V ainsi que sur le rendement électrique.

Nous avons constaté que les deux paramètres, dopage et épaisseur, ont un impact très significatif sur l'amélioration du rendement de la conversion électrique. En effet, la variation du dopage peut affecter les porteurs photogénérés. D'un côté, il est préférable d'augmenter la concentration du dopage, car cette augmentation permet une amélioration de la collecte des porteurs photogénérés dans la couche fenêtre ZnO ou la couche tampon CdS. Par contre, au niveau de l'absorbeur CIGS, un dopage de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} est suffisant pour donner un meilleur rendement. Du fait des largeurs de bandes interdites élevées, les couches ZnO et tampon (CdS) laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtres), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS. Donc une concentration de dopage élevée peut affecter le transport des porteurs au sein de l'absorbeur CIGS ce qui provoque une diminution du rendement.

Selon notre étude basée sur la simulation, l'amélioration du rendement de conversion est obtenue pour une couche de CdS et une couche de ZnO de type n, fortement dopé (de l'ordre de $5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$), ainsi qu'une couche d'absorbeur CIGS dopé de type p de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} .

De même la variation de l'épaisseur peut affecter la collecte les porteurs photogénérés. Nous avons, par ailleurs, pu optimiser des épaisseurs pour chaque couche. Ce qui permet à la fois une meilleure absorption de porteur des photons de courte longueur d'onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

D'après notre étude, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur pour avoir un rendement optimale, 20nm pour la couche ZnO et jusqu'à 5nm pour la couche CdS. Une épaisseur de $4\mu\text{m}$ de l'absorbeur CIGS assure le meilleur transport des porteurs en réduisant leurs recombinaisons au niveau du contact arrière.

En effet, Cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique de la structure ZnO/CdS/CIGS. Nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Effectivement, puisqu'ils affectent les propriétés électriques de la jonction.

***CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES***

Conclusion Générale :

L'objectif de notre travail était d'étudier l'intégration des couches minces chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ dans la technologie photovoltaïque et leur influence sur le rendement électrique tout en identifiant certains verrous qui limitent cette technologie. Ceci dans le but d'optimiser le temps et le coût de fabrication de ces cellules photovoltaïques à couches minces (CIGS) et d'étendre ainsi la technologie à la fabrication en série.

Dans ce travail nous avons utilisé la simulation numérique pour l'étude des caractéristiques de ces dispositifs. Nous avons aussi optimisé les paramètres physiques et électriques d'une structure spécifique de cellule solaire à base de CIGS pour obtenir un rendement de conversion électrique maximal.

La modélisation et la simulation ont été faites par le logiciel Silvaco Atlas-2D, pour étudier les performances des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS).

Nous avons évalué, dans un premier temps, le courant de court-circuit I_{CC} , la tension en circuit ouvert V_{CO} , la puissance maximale P_M , le facteur de forme FF et le rendement électrique η pour une structure typique de ZnO/CdS/CIGS.

Dans la modélisation et la simulation nous avons utilisé les données d'une structure de référence développée par Gloeckler ^[Gloeckler, 05]. Le rendement de la cellule solaire de référence a été évalué à partir de la caractéristique I(V) simulée. Le rendement électrique optimal obtenu est de 16.83% avec un facteur de forme de 76.04%.

Par la suite nous avons étudié l'effet des trois couches ZnO, CdS et CIGS sur le rendement électrique. Nous, nous sommes alors intéressés au dopage et à l'épaisseur des trois couches pour voir l'influence de ces deux paramètres sur le rendement électrique de la structure. Nous avons alors, fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une tout en gardant constants ceux des deux autres couches pour voir l'influence de ces deux paramètres sur le rendement électrique de la structure.

En faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS, un rendement optimal de 17.75% a été obtenu pour un dopage de 10^{16}cm^{-3} et une épaisseur de 4 μm .

En faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO, un rendement optimal de 18.80% a été obtenus pour un dopage de $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ et une épaisseur de 20 nm.

Et en faisant varier le dopage et l'épaisseur de la couche tampon CdS, un rendement optimal de 23.71% pour un dopage de $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ et une épaisseur de 5nm.

En prenant une structure qui combine les paramètres optimaux (épaisseur et dopage) de chaque couche, nous avons pu atteindre un rendement de conversion électrique de 24.36% avec un facteur de forme de 82.96%.

Les paramètres optimums de la structure optimale obtenus par notre simulation pour les trois couches minces (ZnO, Cds et CIGS) sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau V-11 : Paramètres optimum ayant donné $\eta=24.36\%$

ZnO		CdS		CIGS		η (%)	FF (%)	I _{CC} (mA/cm ²)	V _{CO} (V)
N _{D/ZnO} (cm ⁻³)	X _{ZnO} (nm)	N _{D/CdS} (cm ⁻³)	X _{CdS} (nm)	N _{A/CIGS} (cm ⁻³)	X _{CIGS} (nm)				
5×10 ²⁰	20	5×10 ²⁰	5	1×10 ¹⁶	4000	24.36	82.96	44.5	0.66

Cette étude nous a permis d’optimiser le rendement électrique de la structure ZnO/CdS/CIGS et de montrer l’impact de chaque couche sur les performances du dispositif en fonction du rôle de chacune d’elle.

Nous pouvons dire que les paramètres de la couche tampon CdS jouent un rôle très important dans l’amélioration du rendement des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Effectivement, une jonction p-n est créée au niveau de l’interface CdS/CIGS. Celle-ci affecte à la fois les propriétés électriques de la jonction et la protège contre les réactions chimiques (pulvérisation) et les dommages mécaniques.

De même, les paramètres de la couche fenêtre ZnO et de l’absorbeur CIGS ont une influence significative sur la performance de la cellule solaire. La couche de ZnO établie, avec la CdS, la jonction p-n en permettant une meilleure collecte de porteur de photon de courte longueur d’onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l’interface. Du fait des largeurs de bande interdites élevées, les couches de ZnO et la couche tampon CdS, laissent passer le rayonnement visible (d’où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS.

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques des cellules dépendent étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces.

Perspectives :

1. Nous allons par la suite étudier les propriétés optiques pour la même structure de la cellule solaire en optimisant le **rendement quantique**. Car ce type de cellule solaire est caractérisé par un rendement quantique élevé. Nous ferons une simulation en trois dimensions (3D).
2. Nous simulerons et optimiserons une structure à base de CIS pour entamer par la suite, la modélisation des cellules photovoltaïques tandem de deuxième génération CIS-CIGS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Astier, 12] : Stéphan Astier, « Conversion photovoltaïque : du rayonnement solaire à la cellule ». Technique de l'ingénieur D3935, 2012.
- [Bailly, 10] : Loïc Bailly, « Cellules Photovoltaïques Organiques Souples A Grande Surface ». Thèse de doctorat à l'université Bordeaux I. 2010.
- [Béchiri, 99] : L.Béchiri, M.Benabdslem, N.Benslim, L.Mahdjoubi, et G.Nouet, « Morphologie et Propriétés Physiques des Couches Minces (300°A) Co-évaporées de CuInSe_2 ». Revue : Energie Renouvelable, Valorisation (1999) 33-36.
- [Benosman, 03] : M.Benosman, M. Bouchaour, F. Dujardin, J.P. Charle et B. Benyoucef, «Le Rôle Du Mécanisme de Recombinaison sur Les Performances Photovoltaïques des Cellules Solaires de Type $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ », Revue : Energie Renouvelable: ICPWE (2003) 103-106 .
- [Benyoucef, 08] : Abdallah Benyoucef, « Développement de Surfaces à Base de Dioxyde De Titane par PVD Pour Une Application Aux Cellules Solaires», Thèse de doctorat, 2008.
- [Bouraoui, 09] : Assia Bouraoui, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe_2 par Electrodéposition », Thèse de doctorat, à l'Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [Gallière, 08] : Jean-Marc Gallière, Jérôme Boch, « Mise en œuvre de la simulation mixte électrique/TCAD pour décloisonner l'enseignement de la microélectronique », 10^{es} Journées Pédagogiques du CNFM, 2008.
- [Ghaffour, 02] : Kheir-Eddine Ghaffour ,«Cours et Travaux Pratiques de Physique des Matériaux et de Dispositifs à Semi-conducteurs», Polycopié Tome 1, 2002.
- [Gloeckler, 04]: M. Gloeckler et J. R. Site, «Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells», Université de Colorado 2004.
- [Gloeckler, 05a]: Markus Gloeckler, James R. Sites, Wyatt K. Metzger, “Grain-boundary recombination in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells”, Journal of applied physics 98, 113704, 2005.
- [Gloeckler, 05b] : Markus Gloeckler, DEVICE PHYSICS OF $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ THIN-FILM SOLAR CELLS, Thèse de doctorat à l'université Colorado, 2005.

- [Hariech, 09] :** Sana HARIECH, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ». Mémoire de Magistère de l'université Mentouri– Constantine, 2009.
- [Hull, 06]:** R .Hull, R.M. Osgood, jr, J. Parisi H. Warlimont, WIDE GAP CHALCOPYRITES (1 Cu-Chalcopryrite – Unique Materials For Thin-Films Solar Cells 1, 2). Edition Springer 2006.
- [Jackson, 11] :** Philip Jackson, DimitriosHariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, «New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%», Progress in photovoltaic, 2011.
- [Kaghouché, 10] :** Bessem Kaghouché, « Etude par TCAD-SILVACO d'une structure MOS pour la réalisation de capteur ISFET : paramètres technologiques et électriques », Mémoire de magister, université de Mantouri-Constantine, 2010.
- [Lincot, 10] :** Daniel Lincot, Jean-François Guillemoles, « Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂ », Revue scientifique « Reflet de la Physique », n°5, 2010.
- [Lundberg, 03]:** Olle Lundberg, MarikaBodegard, Jonas Malmstrom and Lars Stolt., “Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ Thickness and Ga Grading on Solar Cell Performance” Prog. Photovolt: Res. Appl. 2003; 11:77–88.
- [M3P Solar, 09] :** Réalisation de Parc Solaire, Le « Photovoltaïque», M3P Solar : 2009.
- [Madani, 06] :** Malika Madani, « Réalisations des Couches Antireflets Dans Les Cellules Solaires A Couches Minces », Mémoire de Magister à l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2006.
- [Markvart, 05 a]:** Tom Markvart et Luis Castaner, « SOLAR CELLS Material, Manufacture and Opération (partie IIa, chapitre 1 : principes of solar cell operation 6-15), First Edition 2005.
- [Markvart, 05 b]:** Tom Markvart et Luis Castaner, “Solar Cells Material, Manufacture and Opération” (partie II, chapitre 4: Cu(Ga,In)(S,Se)₂Thin-Films Solar Cells) 305,312,322, First Edition 2005.
- [Mostefa Kara, 09] :** Selma Mostefa Kara, « Les Matériaux Chalcopryrites : Elaboration, Application Photovoltaïques et Classification », Mémoire de fin d'étude (DES) à l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2009.

- [Moualkia, 10] :** Hassiba Moualkia, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », Thèse de doctorat, Université Mentouri - Constantine, 2010.
- [Muller, 07] :** Jean Claude Muller, «Electricité Photovoltaïque, Principes», Technique de l'ingénieur BE 8578, 2007.
- [Ouled Ali, 10] :** Mohammed Ouled Ali, « propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu(In,Ga)Se₂ appliquée aux cellules photovoltaïques ». Mémoire de magister à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, 2010.
- [Panse, 03] :** Pushkaraj Panse « Copper Gallium Diselenide Solar Cells: Processing, Characterization and Simulation Studies ». Thèse de doctorat à l'université de South Florida, 2003.
- [Petibon, 09] :** Stéphane Petibon, «Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques » Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [Ramanathan, 98]:** K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R.N. Bhattacharya, M.A. Contreras, and R. Noufi, «High-Efficiency Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells Without Intermediate Buffer Layers», 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion; 1998; Vienna, Austria.
- [Repins, 08]:** I.Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, and J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi. «Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers» Conference Paper NREL/CP-520-42539, May 2008.
- [Repins, 09]:** I.Repins, S. Glynn, J. Duenow, T.J. Coutts, W. Metzger, and M.A. Contreras, «Required Materials Properties for High-Efficiency CIGS Modules», Conference Paper NREL/CP-520-46235, juin 2009.
- [Ricaud, 05] :** Alain Ricaud, « Module Photovoltaïques, Filières Technologiques», Techniques de l'ingénieur D 3940, 2005.
- [Shafarman, 97]:** WN. Shafarman « Effect of reduced deposition temperature, time and thickness on Cu(In,Ga)Se₂ films and devices». Proceedings of the 26th IEEE PVSEC, Anaheim, 1997.
- [siteweb1, 11]:** <http://www.ef4.be/fr/photovoltaique/aspectstechniques/cellulesphotovo>

- Itaiques.html, Décembre 2011.
- [siteweb2, 11]:** <http://www.actu-environnement.com/ae/news/marche-solaire-photovoltaïque-europe-allemagne-chine-usa-2010-12598.php4>.
 Décembre 2011.
- [siteweb3, 12]:** http://www.Silvaco.com/products/device_simulation/atlas.html. Mai 2012.
- [Spinner, 03] :** Bernard SPINNER, Edouard FABRE, Jean Claude MULLER, Une Politique De Recherche Et Développement Pour Des Energies Durables, « Les Composants photovoltaïques pour la production d'énergie » p104, 2003.
- [Tuzen, 09] :** Ozge TUZEN, « Polycrystalline Silicon Films by Aluminum Induced Crystallization and Epitaxy: Synthesis, Characterizations and Solar Cells » Thèse de doctorat à l'Université de Strasbourg, 2009.
- [Udai P. Singh, 10]:** Udai P. Singh et Surya P. Patra, «Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells», Journal International de Photo-énergétique, 2010.
- [Vinodh, 05]:** Vinodh Chandrasekaran, «Effect of heat treatments and reduced absorber layer thickness on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells», Thèse de doctorat, Université de south florida, 2005.
- [Zerga, 05] :** Abdellatif ZERGA « Caractérisation, Modélisation et Simulation Numérique des Cellules Photovoltaïques à base de Silicium Polycristallin en Couche Mince Déposée par "RT-CVD" », Thèse de doctorat, Université Abou BekrBelkaid, 2005.

Résumé :

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 20% ces dernières années.

Dans ce travail de modélisation et de simulation, nous utilisons le logiciel Silvaco Atlas-2D, pour étudier les performances des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Nous évaluons dans un premier temps, le courant de court circuit I_{CC} , la tension en circuit ouvert V_{CO} , la puissance maximale P_M , le facteur de forme FF et le rendement électrique η pour une structure typique de ZnO/CdS/CIGS. Par la suite nous nous intéressons au dopage et à l'épaisseur des trois couches (ZnO, CdS et CIGS) pour étudier l'influence de celles-ci sur le rendement électrique de la structure.

Mots Clés: Cellule solaire, photovoltaïque, couches minces, Cu(In,Ga)Se_2 , simulation, Silvaco, Atlas.

Abstract:

In the global context of the diversification of the use of the natural resources, the recourse to renewable energies and in particular the solar photovoltaic one is done more and more loud. For this reason, the development of a new generation of photovoltaic cells based on Cu (In, Ga) Se_2 seems promising. Indeed, the efficiency of these cells has exceeded the 20% these last years.

In this work of modeling and simulation, we use the software Silvaco Atlas-2D, to study the performances of the solar cells based on Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). We evaluate initially, the current of short-circuit I_{SC} , the tension in open circuit V_{OC} , maximum power P_M , the factor of form FF and the electrical efficiency η for a typical structure of ZnO/CdS/CIGS. Thereafter we are interested by the doping and the thickness of the three layers (ZnO, CdS and CIGS) to investigate the influence of these-ones on the electrical efficiency of the structure.

Keys Words: Solar cells, photovoltaic, thin films, Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS), simulation, Silvaco, Atlas.

ملخص:

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية، الرجوع إلى الطاقة المتجددة و بشكل خاص الطاقة الشمسية الكهروضوئية أصبح أقوى. و لهذا ، تطوير جيل جديد من الخلايا الضوئية القائمة على أساس Cu(Ga,In) Se_2 تبدو واعدة. في الواقع، فاق أداء هذه الخلايا 20٪ في السنوات الأخيرة.

في هذه النمذجة والمحاكاة، نستخدم برنامج-Silvaco Atlas-2D ، لدراسة أداء الخلايا الشمسية القائمة على Cu(Ga,In) Se_2 (CIGS). نقيم في البداية، القصوى الطاقة P_M ، عامل الشكل FF والمردود الكهربائي η للهيكल النموذجي ZnO/CdS/ CIGS. نهتم بعد ذلك بسمك و شوائب الطبقات الثلاث ZnO ، CdS و CIGS لدراسة تأثير هذه الأخيرة على المردود الكهربائي للخلية الضوئية.

كلمات مفتاحية: الخلايا الشمسية، الكهروضوئية، الأفلام الرقيقة، Cu(Ga,In) Se_2 (CIGS)، المحاكاة، Atlas، Silvaco.