



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: *Energies Renouvelables*

Par :

Mme CHADEL ASMA

Sur le thème

Optimisation et simulation numérique du profil de la couche absorbante et des différentes couches des cellules photovoltaïques à base de CIGS.

Soutenue publiquement le à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHABANE-SARI Nesr eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BENYOUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur
Mr AILLERIE Michel	Professeur	Université de Lorraine	Examineur
Mr YASSA Nour Eddine	Professeur	CDER .Alger	Examineur
Mme GHELAI Nassera	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme BENSMAINE Souhila	Maître .C.A	Université de Tlemcen	Examineur

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu notre Dieu le tout puissant qui nous a dotés de la merveilleuse faculté de raisonnement, de m'avoir donnée le courage et la volonté de mener à terme le présent travail

Mes remerciements vont bien sûr à ma mère, à la liberté qu'elle m'a toujours donnée, aux valeurs fondamentales qu'elle a su m'apprendre, à sa joie de vivre et à son courage ; à ma sœur, jumelle, dont je suis si fière, à chaque membre de ma famille pour leur affection et leur éternel soutien. Je remercie chaleureusement mon mari, Mohammed, pour la grande patience, l'encouragement et la confiance qu'il m'a témoignée dont il a fait preuve à la relecture de mon manuscrit. Je tiens à le remercier surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à **Monsieur Boumediene Benyoucef**, directeur de thèse, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe « énergie renouvelable » de l'URMER, m'avoir fait partager son savoir et son savoir-faire, pour ses conseils, son soutien et son aide ainsi que pour la grande confiance et la gentillesse qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

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

Je tiens également à remercier vivement **Monsieur Michel AILLERIE**, Professeur à l'université de Lorraine & CentralSupélec, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie aussi Monsieur **Mr Nour Eddine YASSA**, Professeur CDER Alger, qui a accepté d'examiner ma thèse.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement **Mme Nacera GHELLAI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également **Mme Souhila BENSMAINE**, Maitre de conférence A, pour accepter m'invitation et participer au jury en tant qu'examineur.

Je remercie cordialement tous mes collègues à **PURMER** pour leurs encouragements et aides apportées dans la réalisation de cette thèse.

À ma petite princesse Fatima Neurane

TABLES DES MATIERES

Remerciments	1
Tables des matières.....	3
Listes des figures	7
Listes des Tableaux	9
Introduction générale.....	10
Références	14
Chapitre I : Les cellules solaires en couche mince à base de CIGS	15
I. L'énergie photovoltaïque.....	15
1. Le potentiel solaire.....	15
2. Le photovoltaïque	16
a) Histoire de la technologie	16
b) Principe de fonctionnement.....	17
c) Les différentes filières Photovoltaïques	20
II. Les couches minces :.....	22
1. Définition d'une couche mince :.....	22
2. Avantage de la couche mince	23
3. Les technologies de la couche mince.....	24
a) Silicium amorphe.....	25
b) Matériaux à base de tellurure de cadmium (CdTe)	25
c) Matériaux à base de séléniure de cuivre et d'indium	26
III. Cellules solaires en couche mince à base de CIGS.....	27
1. Historique de CIGS :.....	27
2. Propriétés du CIGS	29
a) Propriétés structurales.....	29

b)	Propriétés optiques du CuInSe ₂	29
c)	Propriétés semi-conductrices et ajustement de gap	31
3.	Synthèse du CIGS	32
a)	Co-évaporation	32
b)	Sélénisation/ sulfuration de précurseurs métalliques	33
c)	Spray-pyrolyse.....	34
4.	Structure d'une cellule CIGS	34
a)	Le substrat :	36
b)	Le contact arrière :	37
c)	La couche absorbante :	38
d)	La couche tampon :.....	38
e)	La couche fenêtre.....	38
IV.	conclusion.....	39
	Références	40
	Chapitre II : Modélisation et simulation de cellule solaire à base de CIGS	47
I.	Présentation du logiciel de simulation SCAPS.....	47
II.	Description de la structure.....	51
1.	La structure de référence.....	51
2.	Caractéristique électrique de la cellule solaire	53
III.	Résultats et discussions	54
1.	Effet de la couche d'absorbeur CIGS :	54
2.	Effet de la couche tampon CdS :.....	56
3.	Effet de la couche fenêtre ZnO	58
4.	Intégration d'une couche absorbante graduelle	60
IV.	Conclusion.....	63

Références	64
Chapitre III : Remplacement de la couche tampon CdS par Zn(O,S)	67
I. Le rôle critique de la couche tampon.....	67
II. Vers le remplacement du CdS	69
1. Couche tampon à base de Zn(O,S)	70
a) Couches tampon à base de Zn	70
b) Pourquoi la couche tampon Sputtered-Zn (O, S) dans CIGS.....	72
III. Resultats et discussions	75
1. Structure de cellule solaire.....	75
2. Alignement de bande	76
3. L'effet de la couche absorbeur CIGS:	78
4. L'effet de la couche fenêtre ZnO :.....	78
5. L'effet de la couche tampon (CdS/ Zn(O,S)) :	81
IV. Conclusion.....	83
Références	84
Chapitre IV : Simulation numérique de grad-cigs/CdS/grad-Zn(O,S)	87
I. Description de la conception de la simulation :.....	87
II. simulation numerique	88
III. Resultats et discussion.....	89
1. Effet de l'épaisseur de la couche d'absorbante graded-CIGS :	89
2. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre graded-Zn(O,S) :.....	90
3. Effet de dopage de la couche absorbante graded-CIGS :	91
4. Les paramètres optimums	93
IV. Conclusion.....	94
Références	95

Conclusion générale	97
Prespectives	99
Publications Internationales.....	100
Communications Internationales	101
Résume	103

LISTES DES FIGURES

Fig 1. 1 : spectre d'irradiation solaire AM0 et AM1.5G et différentes classifications, [3]	16
Fig 1. 2 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.	18
Fig 1. 3 : Caractéristique J-V d'une cellule solaire	19
Fig 1. 4 : Évolution temporelle des rendements selon le NREL. En violet les technologies multi-jonction, en bleu le silicium cristallin, en vert les couches minces, en rouge les technologies émergentes.....	22
Fig 1. 5 : pourcentage de marché des couches minces [6]	24
Fig 1. 6 : Structure de base de la cellule solaire à base de CdTe [13].....	26
Fig 1. 7: structure cristalline <i>chalcopyrite</i>	29
Fig 1. 8 : Coefficient d'absorption des matériaux [24] (CuInSe ₂ , CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS).....	30
Fig 1. 9 : Diagramme de l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille [26][27]	31
Fig 1. 10 : Représentation schématique du bâti de dépôt par co-évaporation utilisé pour la synthèse des couches de CIGSe.....	33
Fig 1. 11 : Structure standard d'une cellule à base de CIGS.....	36
Fig 2. 1 : Fenêtre du logiciel SCAPS pour écrire les paramètres d'une cellule	50
Fig 2. 2 : Exemple de simulation d'une cellule CdTe/CdS/SnO ₂ dans SCAPS	50
Fig 2. 3 : Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.	51
Fig 2. 4 : Caractéristique I(V) de la cellule solaire en CIGS.....	53
Fig 2. 5 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CIGS	55
Fig 2. 6 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CIGS	55
Fig 2. 7 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CdS.....	57
Fig 2. 8 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de dopage de la couche CdS	57
Fig 2. 9 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO	59
Fig 2. 10 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de dopage de la couche ZnO	59

Fig 2. 11 : Performances de la cellule en fonction du taux de gallium Ga.....	62
Fig 3. 1 : Résumé des meilleures efficacités des cellules solaires à base de réalisées avec différents matériaux de couche tampon sans Cd et déposées par différentes méthodes par rapport à leurs dispositifs de référence contenant du CBD-CdS [1]	70
Fig 3. 2 : Comparaison de l'efficacité quantique entre les cellules solaires CdS / CIGS et Zn (O, S) / CIGS	73
Fig 3. 3 : La relation entre la bande interdite de Zn (O, S) et la fraction d'oxygène dans le faisceau de pulvérisation d'argon pour le dépôt de Zn (O, S)	74
Fig 3. 4 : Structures schématiques des cellules solaires simulées - CIGS	75
Fig 3. 5 : Bandes diagramme pour les deux structures étudiées	77
Fig 3. 6: Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche absorbante sur le rendement	79
Fig 3. 7 : Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre sur le rendement	80
Fig 3. 8 : Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche tampon sur le rendement	82
Fig 4. 1 : Structure schématique de cellules solaires à couche mince typiques basées sur CIGS.....	88
Fig 4. 2 : Variation de rendement et de facteur de forme en fonction de l'épaisseur de CIGS.....	90
Fig 4. 3 : Variation de rendement et Facteur de forme en fonction de l'épaisseur de graded n-Zn(O,S)	91
Fig 4. 4 : Caractéristique I-V de la structure étudiier pour un rendement de 24.23%	92
Fig 4. 5 : Variation de rendement et Facteur de forme en fonction de dopage de graded- CIGS	92

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 2. 1 : Paramètres des matériaux de ZnO, CdS et CIGS utilisés dans la simulation de la cellule solaire.....	52
Tableau 2. 2 : Paramètres de la densité de défauts des matériaux en ZnO, CdS et CIGS.....	52
Tableau 2. 3 : Les paramètres (I_{CC} , V_{CO} , FF et η) d'une cellule solaire à base de CIGS.....	53
Tableau 2. 4 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la fraction molaire x en Ga.	61
Tableau 3. 1: Principales caractéristiques matériau des couches tampon à base de Zn	71
Tableau 3. 2 : Paramètres adoptées pour différentes couches – CIGS.....	75
Tableau 4. 1 : Paramètres adoptées pour différentes couches – CIGS.....	89
Tableau 4. 2 : les paramètres optimaux	93

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution et le développement de l'humanité entraînent une consommation d'énergie de plus en plus forte pendant que les ressources énergétiques usuelles diminuent et que la pollution augmente. Les énergies renouvelables semblent fournir une solution optimale pour répondre au problème énergétique global. Parmi elles, l'énergie solaire offre une voie fiable, propre et adaptable suivant les besoins pour générer chaleur et électricité. Plus particulièrement, le photovoltaïque (PV) constitue une solution « peu coûteuse » pour pallier le problème d'approvisionnement en énergie des pays en développement, grâce à des systèmes autonomes permettant non seulement de fournir de l'électricité mais aussi d'alimenter des systèmes de pompes à eau ou de filtration de l'eau [1]. S'inscrivant dans la démarche de développement durable, les énergies renouvelables permettent à la fois de préserver les ressources planétaires, assurer la sécurité et la diversité de l'approvisionnement énergétique et diminuer l'impact environnemental de notre consommation énergétique.

Le marché du PV est de nos jours essentiellement basé sur la technologie silicium [2]. Plus de 90 % des panneaux PV actuellement commercialisés sont basés sur la première génération de cellules solaires, pour plusieurs raisons :

- le silicium est un matériau longuement étudié et bien connu, notamment grâce au développement de la microélectronique,
- il représente 25,7 % de la croûte terrestre, ce qui fait de lui un des éléments les plus abondants sur Terre et assure son approvisionnement,
- les cellules en silicium présentent une qualité matériau uniforme, simplifiant la compréhension et l'amélioration des dispositifs, ayant permis l'obtention de hauts rendements de conversion relativement stables (après encapsulation) ;
- la technique utilisée pour la fabrication des cellules ne nécessite aucun procédé complexe, et la production peut être facilement augmentée de par la structure modulaire de l'équipement de production.

Cependant, les coûts de fabrication des cellules basées sur le silicium cristallin sont élevés, principalement car une grande partie de ce silicium est perdu lors du sciage des lingots. De plus, le faible coefficient d'absorption optique de ce matériau limite la réduction de l'épaisseur des cellules.

Le coût élevé du silicium cristallin, qui représente près de 50 % du prix de revient du module final, a poussé les industriels à chercher d'autres matériaux, utilisés en moindre grande quantité et/ou moins coûteux, pour produire les cellules solaires [3]. Des techniques de synthèse alternatives, comme la co-évaporation et l'électrodéposition, ont également été favorisées car elles diminuent de façon significative les températures de synthèse nécessaires. Les matériaux de seconde génération les plus prometteurs sont le silicium amorphe et microcristallin, le tellure de cadmium (CdTe) et la famille des chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In}_x, \text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y, \text{Se}_{1-y})_2$ (CIGSSe). Ces matériaux sont utilisés sous forme de couche mince déposée sur un substrat (verre sodé, céramique, polyamide, etc.), ce qui non seulement permet de réduire les coûts du module final, mais également d'élargir la gamme d'applications des cellules solaires.

En quelques années, l'efficacité des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) est passée de 20,8% [4] à 22,6% [5]. La rapidité de ce développement montre que le CIGS est un matériau idéal pour les technologies solaires en couches minces. Les cellules solaires à base de CIGS, constituées d'un empilement de couches minces, contiennent notamment une fine couche appelée couche tampon entre l'absorbeur et le contact avant, nécessaire à l'obtention de rendements de conversion élevés.

La couche tampon est pour le moment généralement composée de sulfure de cadmium (CdS) qui est d'un côté un élément cancérigène (d'un point de vue environnemental) et d'un autre côté la bande interdite du CdS (2,4eV) peut paraître pénalisante, empêchant la génération de porteurs dans l'absorbeur à partir de photons de plus haute énergie.

Introduction générale

Dans la première partie, nous remplaçons la couche tampon CdS par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)) qui présente une bande interdite plus élevée et permet ainsi une meilleure collecte de photons pour obtenir un courant de photons plus élevé [6].

Malgré La rapidité de développement de CIGS, le coût de production de cette technologie doit encore être abaissé pour une meilleure compétitivité de la filaire. Industriellement, un module avec une couche de CIGS plus fine augmenterait le taux de production et réduirait sa consommation en métaux.

Dans la deuxième partie, nous réduisons l'épaisseur de la couche absorbante CIGS en utilisant une couche absorbante graduelle et en remplaçant la couche fenêtre par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)) graduelle.

Notre thèse se répartit en quatre chapitres. Nous abordons dans le premier chapitre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, et nous développons plus particulièrement les cellules à base de CIGS. Après une description des différentes couches constituant la cellule, les propriétés structurales et semi-conductrices du CIGS sont détaillées, et les principales voies de synthèse sont présentées.

Dans le deuxième chapitre, nous développons un modèle de référence dans le logiciel SCAPS pour confirmer la fonctionnalité du logiciel, et une approche par étapes a été utilisée pour inclure des fonctionnalités supplémentaires. La première simulation est d'étudier l'effet de varier les épaisseurs et les concentrations du dopage de chaque couche constituant la structure étudiée ainsi que d'étudier l'influence du taux de Gallium dans l'alliage sur les performances de la cellule.

Le troisième chapitre est consacré au remplacement de la couche tampon CdS déposée par bain chimique sur l'absorbeur par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)) qui a une bande interdite plus élevée et qui est déposée par pulvérisation sur l'absorbeur qui permet ainsi une plus grande collection de photons afin d'obtenir un photon-courant plus élevé.

Introduction générale

Le quatrième chapitre est consacré à mettre en point une cellule solaire à base de cuivre indium galium séléniure CIGS ultramine avec un bon rendement et moins couteux. Pour cela nous utilisons une couche absorbante et une couche fenêtre graduelle.

Dans une dernière partie, nous présentons les principaux résultats avec des résumés et des suggestions en vue de recherche future de larges perspectives.

RÉFÉRENCES

[1] H. Sadamura, N. Suzuki, C. Sotome, & Y. Kanzaki “Electrochemical Disinfection Using Palladium-Coated Carbon Cloth Electrodes II. Electrochemical Disinfection Using a Solar Battery”. *Electrochemistry*, vol 78, No 7, p 594-596. (2010).

[2] A. Jäger-Waldau, “PV Status Report 2009 . Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics” No. EUR--24027-EN . Renewable Energy Unit. (2009)

[3] R. Hezel,. “ Progress in manufacturable high-efficiency silicon solar cells.” In *Advances in Solid State Physics* Springer, Berlin, Heidelberg . p 39-49, (2004)

[4] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, “Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%” , *Phys. Status Solidi RRL*, Vol. 8, p. 219, (2014).

[5] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla “ Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%”. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 10, No 8, p. 583-586 ,(2016)

[6] M.Buffière, S. Harel,C. Guillot-Deudon, L.Arzel, N. Barreau, J. Kessler “Effect of the chemical composition of co-sputtered Zn (O, S) buffer layers on Cu (In, Ga) Se₂ solar cell performance”. *physica status solidi (a)*, vol. 212, No 2, p. 282-290, (2015).

CHAPITRE I : LES CELLULES SOLAIRES EN COUCHE MINCE A BASE DE CIGS

Les atouts principaux de l'énergie solaire sont une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. Le solaire photovoltaïque (PV), dont la recherche a débuté dans les années 1950, est l'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie. Nous commençons ce 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. Puis nous intéressons à l'étude des cellules photovoltaïques en couches minces.

Ensuite, nous présentons les propriétés fondamentales des composés en couches minces à base de CIGS. Nous débutons par ses structures cristallines, ses propriétés électriques et optiques. Ceci sera suivi par définir les techniques et les méthodes expérimentales les plus sollicitées pour le dépôt de ce matériaux

Enfin, le rôle et les caractéristiques des différentes couches constituant la cellule solaire en couche mince CIGS seront détaillés pour introduire la suite du manuscrit.

I. L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE

1. Le potentiel solaire

La température en surface du Soleil est de 5800K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. L'irradiation de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (*Total Solar Irradiance*, TSI) est de 1366 W/m² [1] [2]. En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz (O₃, H₂O et CO₂ notamment) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la Terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement. Cette distance, appelée masse d'air, est fonction de l'angle d'incidence θ du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale, est défini par IEC-60904 de 'International Electrotechnical Commission. Il s'agit du spectre AM1.5G (*Global*), correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle θ de 48.2° *Global* signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Les spectres extra-terrestres (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la figure 1.1.

Ainsi, l'irradiation totale exploitable en surface de la Terre est réduite à environ 1000 W/m², sous forme de rayonnements dont la longueur d'onde s'étend de 280 nm à environ 2500 nm.

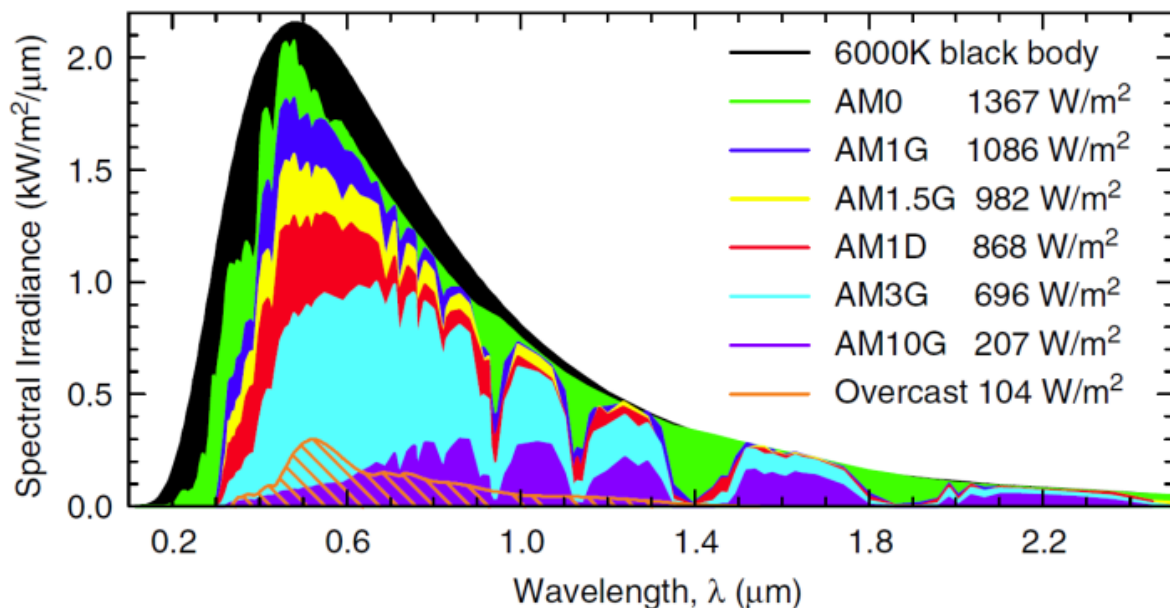


Fig 1. 1 : spectre d'irradiation solaire AM0 et AM1.5G et différentes classifications, [3]

2. Le photovoltaïque

a) Histoire 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 [4]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie.

b) Principe de fonctionnement

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0,2 micron) à l'infrarouge lointain (2,5 microns), avec une majorité dans le visible (0,3 micron –violet– à 0,8 micron –rouge–) autour d'un pic à 0,45 micron. Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons, l'énergie d'un photon étant donnée par la relation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Où h : la constante de Planck, c : la vitesse de la lumière et λ : la longueur d'onde.

Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein (1879-1955) le prix Nobel en 1905.

Une façon commode d'exprimer cette énergie est justement son analogue électrique :

$$E = \frac{1,26}{\lambda} \quad (3)$$

Où si λ est exprimé en micron, E s'exprime alors en électronvolt (noté eV).

La conversion photovoltaïque est justement la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière par la matière. Lorsqu'un photon est absorbé, il éjecte un électron d'un niveau d'énergie inférieur, vers un niveau d'énergie plus élevé, créant ainsi une paire électron-trou, de même énergie électrique (figure 1.2). Généralement cette paire électron-trou revient à

l'équilibre en transformant son énergie électrique en énergie thermique... le matériau chauffe au soleil. Récupérer toute ou partie de cette énergie sous forme électrique est justement l'objectif de la conversion photovoltaïque, comment faire ?

Tout simplement en séparant les paires « électron-trou » créées et en les forçant à passer dans un circuit extérieur. Cela a été rendu possible grâce au fait que les électrons et les trous ont des charges de signes opposés ($-q$; $+q$) et donc que si elles sont soumises à un champ électrique, les forces qui s'exerceront seront de sens opposé et devraient permettre la séparation (figure 1.2). La clé de l'effet photovoltaïque, est là ! Et cela marche, grâce aux cellules solaires faites en associant un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p.

Les niveaux d'énergie impliqués pour l'absorption des photons sont le niveau du haut de la bande de valence et le niveau du bas de la bande de conduction. Ils sont séparés par la bande d'énergie interdite E_g , caractéristique du matériau semi-conducteur, seuls les photons d'énergie supérieure à E_g sont absorbés.

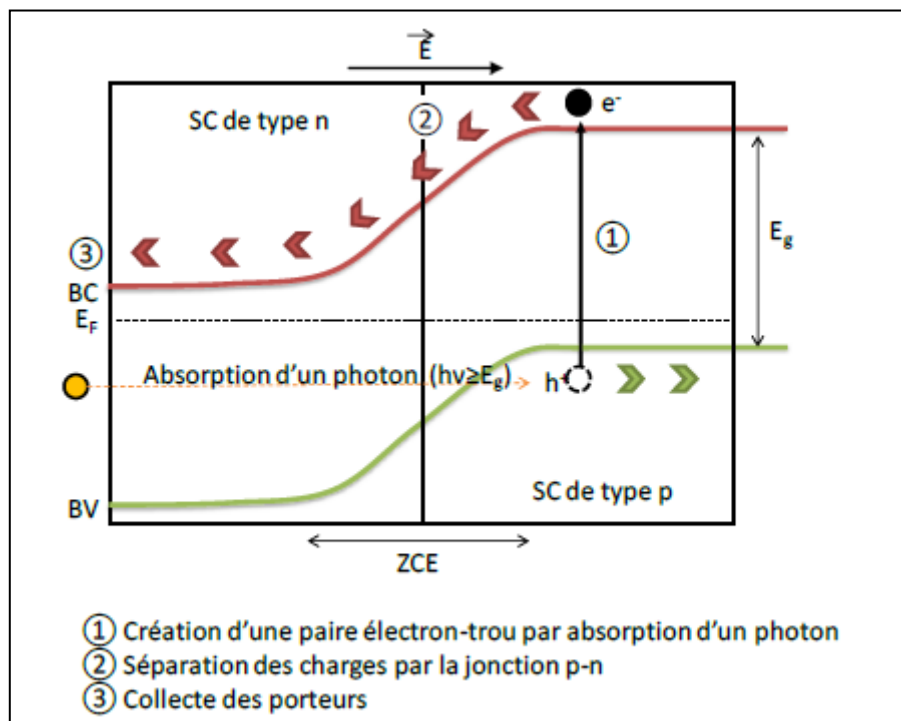


Fig 1. 2 : Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire à homojonction p-n.

Chapitre I : Les cellules solaires en couche mince à base de CIGS

Un champ électrique très fort est créé à l'interface entre ces deux zones, qui permet de générer un courant électrique dans le circuit extérieur (le photo-courant) sous une tension non nulle, dont la puissance est simplement $P = UI$! On obtient alors une cellule solaire qui possède une caractéristique courant-tension (figure 1.3). La puissance maximale est obtenue pour un point particulier de la caractéristique, appelé *point de fonctionnement (Maximum power point)*. Le rapport de cette puissance sur la puissance lumineuse incidente (P_{in}) définit le rendement de la cellule.

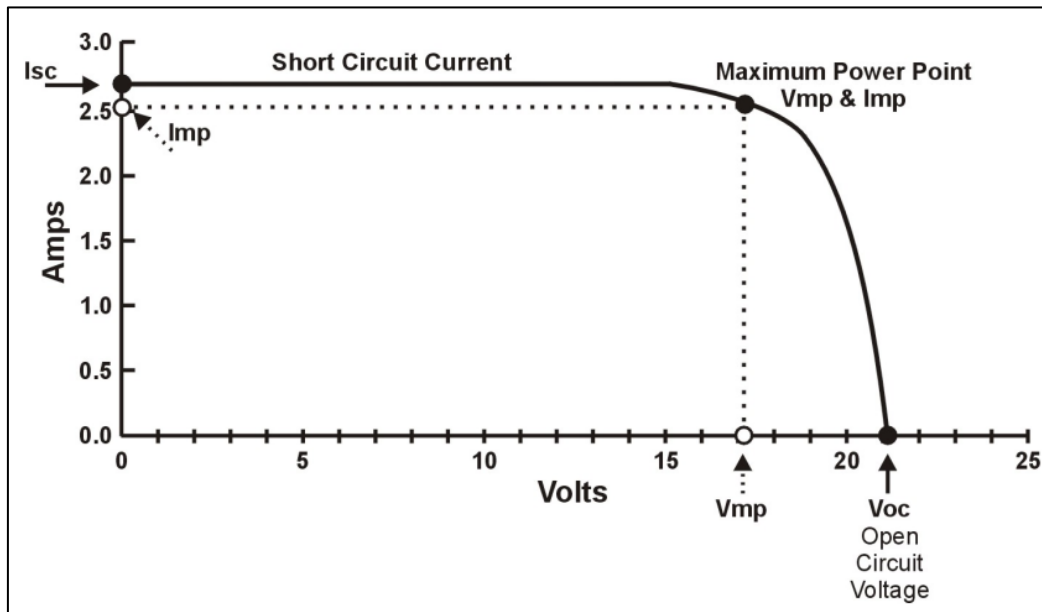


Fig 1. 3 : Caractéristique J-V d'une cellule solaire

On définit I_{mp} et V_{mp} qui sont les courants et tensions au point de puissance maximale. I_{sc} est la valeur absolue du courant de court-circuit et V_{oc} la tension de circuit ouvert de la cellule solaire (figure I. 3). A partir de ces valeurs, le facteur de forme FF est défini :

$$FF = \frac{I_{mp}V_{mp}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (4)$$

Pour une diode idéale, la puissance serait $I_{sc} \times V_{oc}$ (courbe « carrée » abrupte). Le FF représente donc le rapport entre la diode réelle et une diode idéale. Alors le rendement de conversion η est exprimé par :

$$\eta = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{ic}} \quad (5)$$

c) Les différentes filières Photovoltaïques

La première génération de cellules solaires utilise le silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) comme matériau absorbeur. La jonction est une homojonction n-Si/p-Si. Ce matériau a pour avantage d'être très abondant dans la croûte terrestre. De plus, c'est un matériau dont la physique et la technologie sont extrêmement bien développés grâce à son utilisation en micro-électronique. Actuellement, le marché mondial du photovoltaïque est dominé par les cellules de ce type (plus de 80% de parts [5]). L'inconvénient de cette technologie est qu'elle nécessite l'utilisation d'un Si très pur et dont l'épaisseur est d'environ 200 μm , ce qui entraîne des coûts de matière première élevés.

Afin de réduire les coûts matière et d'ouvrir de nouvelles applications, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Le principe des cellules en couches minces est d'utiliser un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin. Dans ce but, des matériaux à gap direct sont généralement utilisés (le Si ayant un gap indirect). Il en résulte la possibilité d'utiliser des matériaux absorbeurs beaucoup plus fins, de l'ordre de 2 μm d'épaisseur (100x moins que le Si cristallin), réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces sont le Si amorphe (a-Si), le Si micro-cristallin ($\mu\text{c-Si}$), le CdTe, le $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) et le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTS). D'excellentes performances ont aussi été démontrées avec des couches minces de GaAs.

La Figure 1.4 montre l'évolution des rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles obtenus en laboratoire. A ce jour, le plus haut rendement obtenu est de 46 % avec une cellule quatre-jonction accordée en maille, sous concentrateur, par l'entreprise Fraunhofer ISE/Soitec Junction [6] [10]. Cette technologie de cellules multi-jonctions à base de matériaux III-V est aujourd'hui principalement utilisée pour l'alimentation des satellites. Néanmoins, son coût reste très élevé, rendant impossible son utilisation pour des applications terrestres.

Le silicium sous toutes ses formes domine le marché des applications terrestres. La filière du silicium monocristallin a l'avantage de présenter les plus hauts rendements de conversion qui affiche 27.6% [6] [10] et celle en silicium hétérojonction (HIT) par Kaneka Corporation qui affiche 26.6 % [6] [7] [10] silicium multicristallin est à 21.9 % [6] [10]. Du côté des couches minces, les cellules réalisées à partir de silicium amorphe hydrogéné ont des rendements de l'ordre de 14 % tandis que les technologies CdTe et CIGS ont des valeurs de rendement de 22.1% [8] [10] et 22.6 % [9] [10]. Depuis l'arrivée de cette filière sur le marché, Elle présente des performances équivalentes au silicium polycristallin avec un coût inférieur grâce à un dépôt rapide nécessitant peu d'énergie (par rapport au silicium polycristallin) et avec la possibilité de couvrir de grandes surfaces. Par ailleurs, les cellules en couches minces présentent un grand intérêt pour des applications photovoltaïques flexibles. Enfin, les cellules photovoltaïques émergentes se caractérisent par la plus haute augmentation de rendement sur ces cinq dernières années. Elles sont composées des cellules solaires organiques, des cellules à nanostructures et des cellules à colorant et des cellules à point quantiques. Ces dernières sont d'ailleurs les plus performantes de cette catégorie avec un rendement de 13,4% obtenu par NREL, Université Washington [The Department of Energy's (DOE)] [10] ;

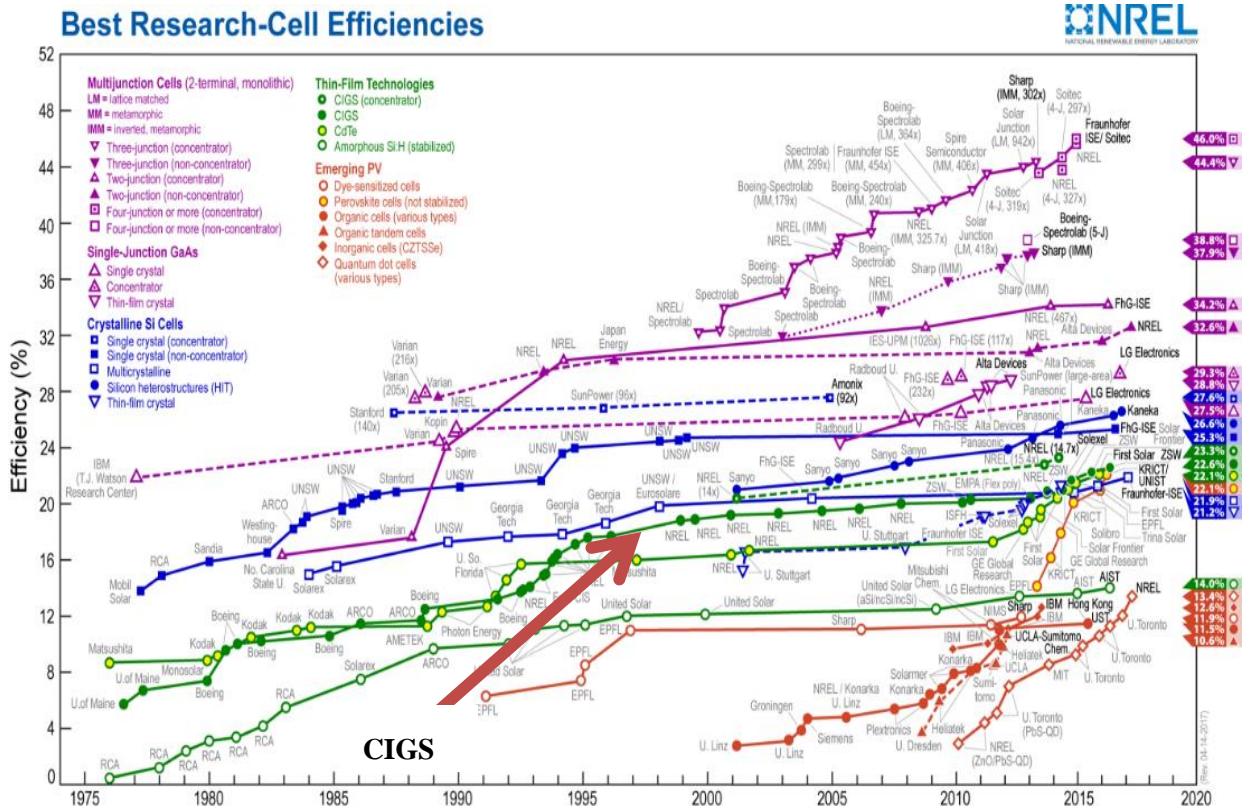


Fig 1. 4 : Évolution temporelle des rendements selon le [NREL](#). En violet les technologies multi-jonction, en bleu le silicium cristallin, en vert les couches minces, en rouge les technologies émergentes.

II. LES COUCHES MINCES :

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 [11]. 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.

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 [11].

2. *Avantage de la couche mince*

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 élevé. 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 prédit 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 coûteuse 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 [12].

3. Les technologies de la couche mince

Les trois technologies émergentes sont aujourd'hui :

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

La figure 1.5 montre que la technologie de Semi-conducteur Poly-cristallin CdTe et l'alliage $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ dominant actuellement le marché du photovoltaïque en couches minces.

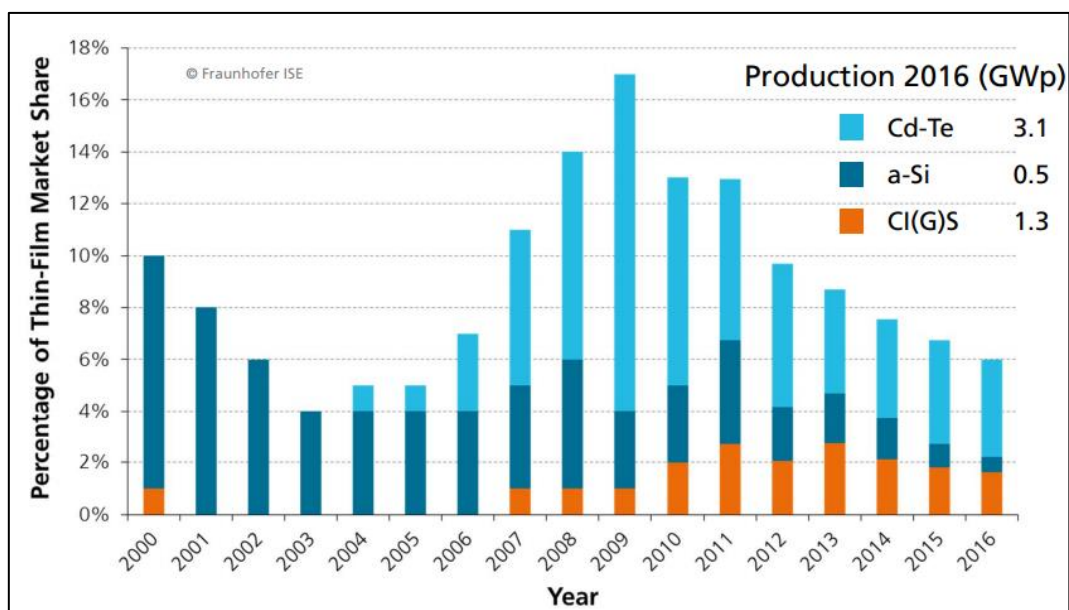


Fig 1. 5 : pourcentage de marché des couches minces [6]

a) Silicium amorphe

Depuis les années 1970 des recherches intensives ont été entreprises pour utiliser du silicium non cristallisé, c'est-à-dire à l'état amorphe. Ce sont les cellules des calculatrices ou des montres. Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairage contrairement au silicium cristallin, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces (de l'ordre de 1 m^2).

Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium amorphe présentent de faibles rendements (inférieurs à 10% au niveau industriel) et une diminution assez rapide de performances au cours du temps.

L'avenir des couches de silicium amorphe passera probablement, par un mariage avec le silicium cristallin. En effet, les hétéro structures à base de silicium amorphe/silicium cristallin (structure HIT de Sanyo présentent des rendements de laboratoire de plus de 21% et de 14% en production industrielle [4] [10] [20]).

b) Matériaux à base de tellurure de cadmium (CdTe)

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. **Tellurure de cadmium** (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 1.6 montre la structure de la cellule solaire la plus courante. Elle consiste en une hétérojonction n-CdS/p-CdTe. Le CdS, dont le gap très élevé de 2,4 eV lui permet d'agir comme fenêtre d'entrée de la lumière et comme barrière de potentiel (hétérojonction CdS-CdTe), est déposé sur le verre couvert d'une couche d'OTC (oxyde transparent conducteur) tel que In_2O_3 ou SnO_2 [13].

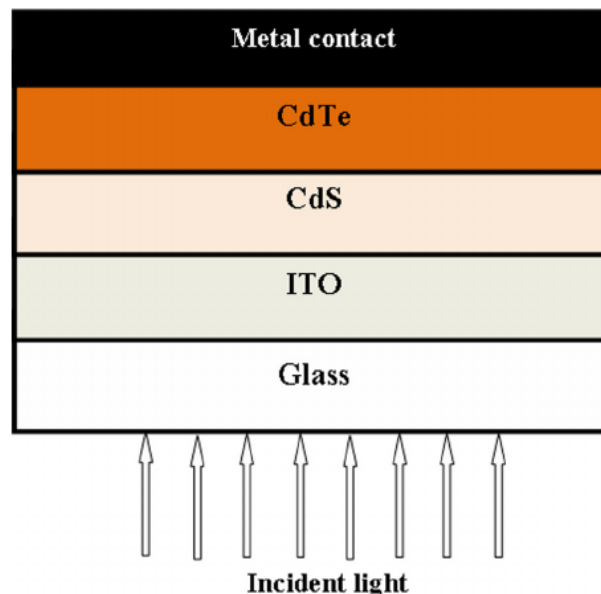


Fig 1. 6 : Structure de base de la cellule solaire à base de CdTe [13]

Les résultats de rendement de conversion sont très encourageants : près de 22.1% en laboratoire [14] [10], de 18.6% en module [15]. Cependant, les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière.

c) Matériaux à base de séléniure de cuivre et d'indium

Malgré leur nature polycristalline, les cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) ont atteint étonnamment un rendement de conversion élevé qui s'approche de 20.8 % dans la référence [16] et 22.6% [10] pour un ensoleillement AM1.5 et de 25 % par simulation [17] et un rendement de 17.5% [18] en module . Ces

résultats positionnent le CIGS comme le CdTe au-dessus des cellules de silicium en termes de compromis coût-rendement. Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire (CuInGaSe_2) et ses nombreuses variantes n'a pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuInSe_2 et du CuGaSe_2 (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des gaps, respectivement, 1,02 eV et de 1,67 eV [17] [19]. En plus cette filière possède certaines caractéristiques exceptionnelles telles que: le coefficient d'absorption qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV, ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 μm , la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle.

III. CELLULES SOLAIRES EN COUCHE MINCE A BASE DE CIGS

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 dans sa structure chalcopyrite est un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ce qui dû à ses caractéristiques, notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration. Ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériau de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

1. Historique de CIGS :

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe_2 ont été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurelles de chalcopyrites ternaires semi-conducteurs $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$, ont été examinées dans les années 1960 et les années 1970.

En 1974, Wagner a produit la première photopile à grand rendement (12,5 %) avec un dispositif $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ où le CdS (*type n*) était évaporé sur un cristal de CuInSe_2 de type p [21]. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9,4 %. En employant des alliages à base de Cu(In, Ga)Se_2 et de CuIn(S, Se)_2 , des couches de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus importantes. Par la suite, des couches à gradient de composition ont été réalisées, permettant d'obtenir des valeurs de (V_{oc}) importantes tout en conservant des valeurs de (I_{cc}) identiques. Les valeurs des bandes interdites et les structures cristallographiques de ces composés ternaires et de leurs alliages ont aussi été examinées par calculs théoriques dans les années 1980. L'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours.

Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans ces dispositifs photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. L'analyse a montré que le haut rendement obtenu dans ces photopiles était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le CuInSe_2 ou ses alliages. Ceci vient du fait que le type de porteurs s'inverse dans ce matériau près de la jonction (*probablement grâce à la diffusion n du cadmium du CdS*), ce qui élimine la recombinaison d'interface comme mécanisme de perte. La recombinaison est alors contrôlée par des états dans la bande interdite de cette région. La perte de porteurs minoritaires aux joints de grains dans la couche absorbante est aussi réduite du fait que les joints de grains sont plus fortement dopés que les grains. Le sodium est lui aussi un élément important dans la réalisation de cellules à fort rendement. Il provient soit directement du substrat de verre sodé soit d'une source extérieure, et permet une croissance et une texturation plus importante des grains, ainsi qu'une plus grande conductivité.

2. Propriétés du CIGS

a) Propriétés structurales

Le matériau à la base du CIGS est le CIS (CuInSe_2). C'est un semi-conducteur I-III-VI₂ qui possède une structure cristalline *chalcopyrite* [22] comme montre la figure 1.7. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures de type *zincblende* dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations) [23]. Le ratio des paramètres de maille c/a est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se.

Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 .

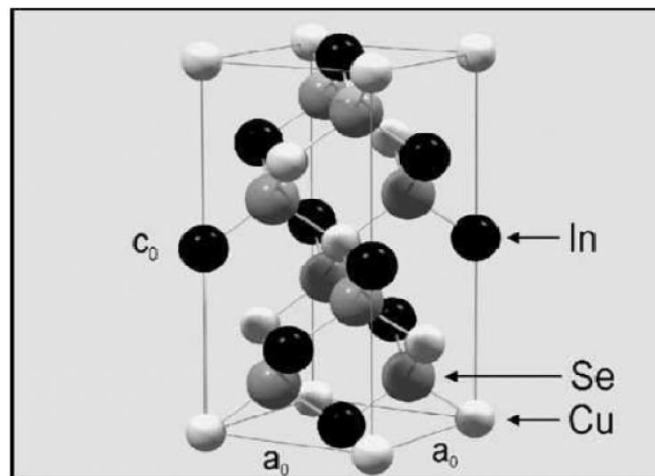


Fig 1. 7: structure cristalline *chalcopyrite*

b) Propriétés optiques du CuInSe_2

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

Les propriétés optiques des couches CuInSe_2 ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche [24].

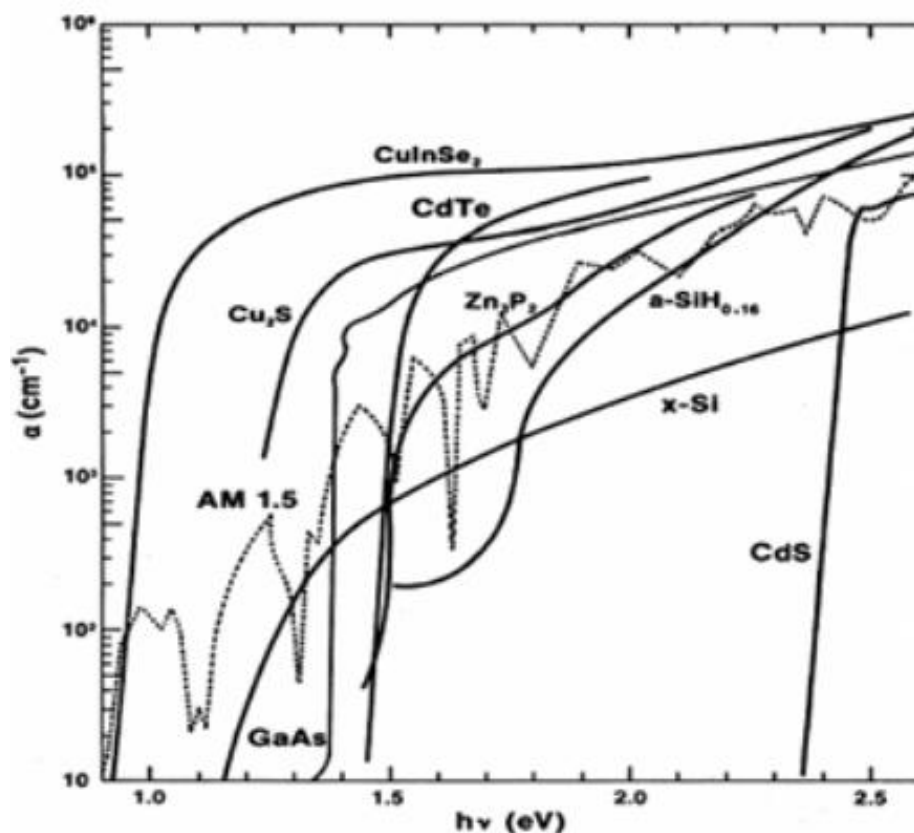


Fig 1. 8 : Coefficient d'absorption des matériaux [24] (CuInSe_2 , CdTe , GaAs , a-Si:H , mono-Si et CdS)

Pour la fabrication des cellules solaires en couches minces dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit [25] :

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Avec B , une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. Cette relation illustre clairement l'influence du gap sur la plage d'énergie dans laquelle le CIGS absorbe. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de : $E_g = 1.02 \pm 0.02$ eV .

La figure 1.8 compare le coefficient d'absorption optique du CIS (ce qui correspond au plus petit gap possible pour le CIGS et donc la plage d'absorption maximale) à celui des autres matériaux photovoltaïques (Si , CdTe , GaAs , CdS , etc.). On remarque qu'il existe un écart d'un ordre de grandeur entre les matériaux photovoltaïques et le

CIS, ce qui montre l'intérêt de ce dernier pour une utilisation en couches minces, Ainsi, une couche de CIGS d'une épaisseur de $1\mu\text{m}$ suffit à absorber 95% du spectre solaire pour les photons dont l'énergie est supérieure à E_g .

Le gap optique du CuInSe_2 est une fonction aussi de la température, il peut être décrit approximativement par la relation suivante :

$$E_0 - E_g(T) = \left(\frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (7)$$

Où E_0 est le gap à 0 K et β est un paramètre du même ordre que la température

c) Propriétés semi-conductrices et ajustement de gap

Les propriétés semi-conductrices des composées I-III-VI₂ dépendent de leur composition. Ainsi, la substitution de l'indium par le gallium, et/ou du sélénium par le soufre permet d'augmenter la largeur de la bande interdite. Le diagramme, présenté sur la figure 1.9, représente l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille $\langle a \rangle$ pour les solutions solides CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 . Ce diagramme montre qu'il est facile de moduler la largeur de bande interdite entre 1,0 et 2,4 eV [26] en variant la composition de la solution solide $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$

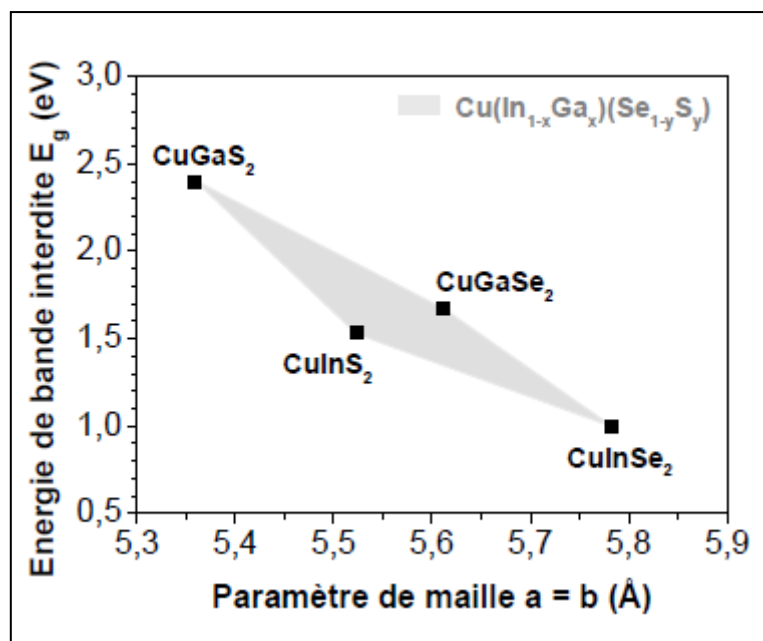


Fig 1. 9 : Diagramme de l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille

[26][27]

Les ternaires CuInS_2 et CuGaS_2 ont une largeur de bande interdite égale à 1,53 et 1,67 eV, respectivement. Ces deux valeurs sont proches de la valeur optimale théorique pour une conversion optimale du spectre solaire, égale à 1,5 eV, mais n'ont permis d'obtenir jusqu'ici que des rendements de conversion égaux à 11,4% pour le CuInS_2 [28] et 9,7% pour le CuGaSe_2 [29]. Ces résultats sont loin des meilleures cellules de Cu(In, Ga)S_2 pour lesquelles des rendement de conversion de l'ordre de 20% sont obtenus [30]

De nombreuses études ont montré que les meilleurs rendements étaient obtenus par augmentation de la largeur de bande interdite au niveau des interfaces avant et arrière du CIGS. Ce double gradient de largeur de bande interdite peut être obtenu par augmentation du taux de gallium vers la face arrière du CIGS et augmentation du taux de gallium ou de soufre vers la face avant, selon la méthode de dépôt.

3. Synthèse du CIGS

Plusieurs méthodes de dépôt sont développées pour le CIGS. Certaines permettent d'atteindre de très hauts rendements en laboratoire, mais le coût du procédé et sa mise en œuvre peuvent s'avérer difficiles à développer à grande échelle, tandis que d'autres sont moins efficaces, mais économiques et facilement transposables en industrie. Le choix de la méthode s'avère important pour allier facilité de mise en œuvre et qualité du matériau. Dans cette partie, les principaux procédés sont décrits.

a) Co-évaporation

La co-évaporation est une méthode de dépôt où le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium sont évaporés indépendamment sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar) sur un substrat chauffé à une température comprise entre 450 et 550 °C, sont déposés simultanément le Se dont le creuset est chauffé entre 300 et 320 °C, le Cu (1360 °C), l'In (900 °C) et le Ga (990 °C). Un schéma du montage est présenté en figure 1.13. La procédure de dépôt permettant d'atteindre les meilleurs rendements de conversion est constituée de trois étapes, appelée « three-stage process », développée par le NREL [31], et désormais majoritairement privilégiée par les laboratoires. Cette procédure est présentée sur la figure suivante :

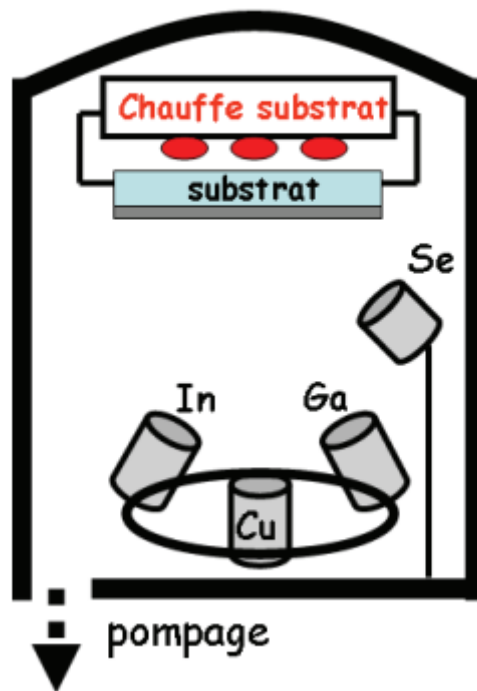


Fig 1. 10 : Représentation schématique du bâti de dépôt par co-évaporation utilisé pour la synthèse des couches de CIGSe

Une première étape implique le dépôt de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ sur un substrat à $300\text{-}350^\circ\text{C}$. Une deuxième étape de dépôt de Cu et Se permet d'obtenir une couche riche en cuivre et d'initier la croissance de gros grains, alors que le procédé se termine par un dépôt riche en indium et gallium pour assurer les bonnes propriétés électroniques de la couche. Les dernières étapes sont effectuées avec une température de substrat de 550 à 600°C . Le refroidissement se fait sous vapeur de Se.

Les meilleures cellules obtenues par ce procédé atteignent un rendement de conversion de l'ordre de 20% [32], avec un record à $20,3\%$ obtenu par le laboratoire ZSW. [30]

b) Sélénisation/ sulfuration de précurseurs métalliques

Cette approche consiste à déposer le Cu, l'In et le Ga couche par couche ou simultanément à basse température (en général inférieure à 200°C), puis à les sélénier pour obtenir l'absorbeur. La sélénisation conduisant souvent à un gradient de Ga vers la face arrière, une sulfuration peut être également afin d'augmenter la largeur de

bande interdite de l'absorbeur en surface. Ce procédé de sélénisation sulfuration permet ainsi d'obtenir un double gradient de gap comme pour la co-évaporation. Le recuit est une étape clé dans la synthèse du CIGS, et sera plus amplement développé dans le 0. On notera plus particulièrement qu'un recuit inadapté conduit à une ségrégation du gallium vers la face arrière du CIGS [33], limitant fortement le V_{CO} et le rendement des cellules [33]

L'entreprise Solar Frontier (anciennement Showa-Shell) [34] a développé des modules de surface $30 \times 30 \text{ cm}^2$ avec $\eta = 17,2\%$ de rendement photovoltaïque (pour une surface active de 808 cm^2) ($V_{oc}/\text{cellule} = 0,693 \text{ V}$; $J_{sc} = 34,6 \text{ mA.cm}^{-2}$; $FF = 71,6\%$) en conditions standard d'éclairement.

c) Spray-pyrolyse

Cette technique consiste à pulvériser sur un substrat chauffé une solution contenant des précurseurs de Cu, In, Ga et Se. En contact du substrat, les éléments vont se décomposer et réagir ensemble sous l'effet de la chaleur. Les précurseurs utilisés sont le plus souvent des chlorures de Cu et d'In, avec un composé chalcogène comme le chlorure cuivreux et la diméthylséléno-urée. Les rendements obtenus ne dépassent malheureusement pas 9,5 %, a été obtenu par cette méthode en 2005 par Theresa John et al [35], ce qui a conduit à l'abandon de cette technique.

4. Structure d'une cellule CIGS

Dans sa configuration la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodo-calcique (*Soda-Lime Glass*, SLG). La figure 1.11 présente la structure standard d'une cellule à base de CIGS.

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique.

La couche située directement au-dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1 μm à 2 μm . Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, les plus communes étant la co-évaporation et le recuit de précurseurs métalliques en présence de vapeurs de sélénium.

L'hétérojonction p-n avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes [36]. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives ((Zn,Mg)O, $\text{In}_2(\text{S,Se})_3$, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition*, CBD).

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (*Window Layer*). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO). La couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon [37]. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter

l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO. Les grilles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt.

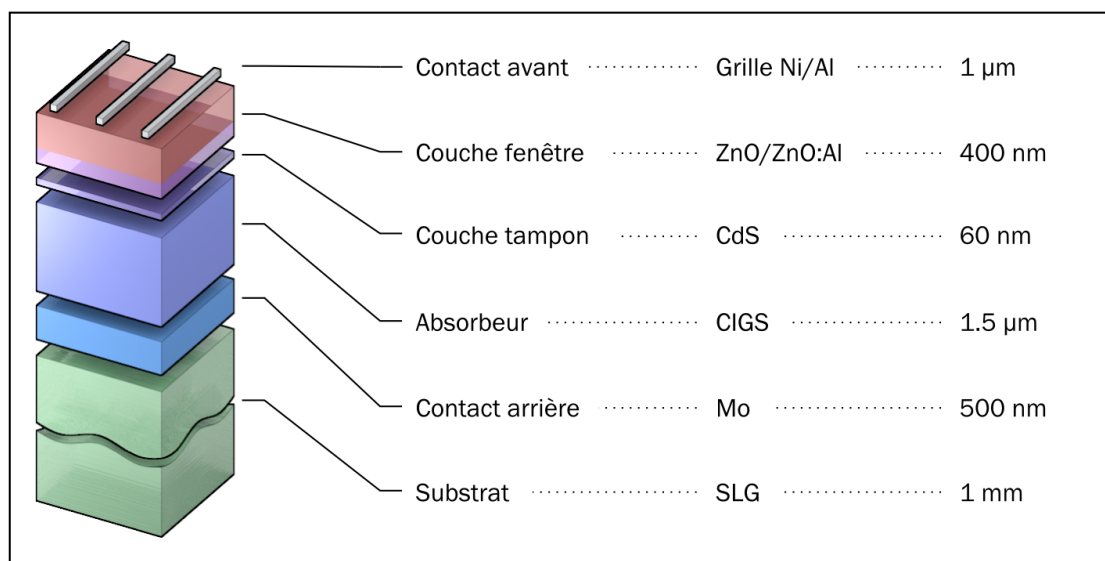


Fig 1. 11 : Structure standard d'une cellule à base de CIGS.

a) Le substrat :

Le substrat le plus largement répandu pour les piles solaires de CIGS est le verre à chaux sodée. Le verre à chaux sodée à prix réduit est approprié pour son coefficient d'expansion thermique adapté à la croissance de couches de CIGSe ainsi que pour sa faible rugosité. Sa bonne tenue mécanique aux températures de synthèse élevées ainsi que sa teneur en sodium sont également importantes. En effet, de nombreux travaux de recherche ont montré que le sodium contenu dans le verre (Na_2O) joue un rôle critique tant au niveau de la croissance que des performances photovoltaïques [38]. Au sein de la couche de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, le sodium se situe principalement aux joints de grains et en surface [39], permettant ainsi de passiver les défauts et d'augmenter la densité d'accepteurs au sein de la couche de CIGSe [40]. L'apport de sodium au sein de l'absorbeur peut également être contrôlé par ajout de couches barrière (Al_2O_3) entre le verre et le molybdène, puis par ajout de précurseurs contenant du Na (e.g. NaF) [41].

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 les substrats métalliques. Ils ont l'avantage de bien résister aux températures rencontrées lors des synthèses du CIGS, sont plus légers que les verres. Les substrats métalliques utilisés peuvent être

l'acier inoxydable, l'aluminium Al, le titane Ti, ou le cuivre Cu. Les meilleurs rendements obtenus pour ces substrats sont 17,7% sur l'acier inoxydable [42] et 16,2% sur titane [43] pour un procédé de co-évaporation, 17,1% sur de l'aluminium pour un procédé d'impression [44].

b) Le contact arrière :

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond d'absorbeur, dont le rôle est de collecter les transporteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe. Le contact métallique arrière doit être un bon conducteur électrique, ne pas réagir avec le CIGS ou y diffuser, résister aux températures élevées rencontrées lors du procédé de fabrication du CIGS (de l'ordre de 550 à 600°C). De nombreux métaux ont été étudiés, comme le tungstène W, le molybdène Mo, le chrome Cr, le tantale Ta, le niobium Nb, le vanadium V, le manganèse Mn [45], l'or Au, l'aluminium Al et l'argent Ag et le cuivre Cu [46]. Le Mo est le matériau le plus utilisé car il possède une bonne tenue en température et il ne diffuse pas dans le CIGS. De plus, il a la capacité de former un contact ohmique avec ce dernier. En effet, le Mo peut réagir avec le Se lors du dépôt de CIGS pour former du MoSe_2 . Donc une diode Schottky se forme entre le Mo et le CIGS. Cette dernière agit comme une barrière au passage des porteurs et entraîne des pertes résistives au sein de la cellule solaire. Le MoSe_2 est un semi-conducteur possédant un gap de 1,41 eV [47] et il a pour effet de donner un comportement ohmique à l'hétéro contact CIGS/Mo [47]. Pour ces raisons le Mo est matériau le plus utilisé pour le contact arrière des cellules CIGS.

L'épaisseur du contact arrière Mo est habituellement 1 µm et généralement déposée par radiofréquence (RF) [48] ou par magnétron (DC) [49]. 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.

c) La couche absorbante :

L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. Le CIGS, il s'agit d'un semi-conducteur I-III-VI₂ de type p à bande interdite directe, possédant un coefficient d'absorption plus élevé que celui du Si dont la bande interdite est indirecte. Le composé obtenu est de structure cristalline chalcopyrite et de nature polycristalline, avec une taille de grains pouvant varier du dixième de micron au micron, suivant les conditions de synthèse. La bande interdite dépend du taux de Ga de la couche.

d) La couche tampon :

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Elle est un semi-conducteur de type N, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 50 nm. Deux rôles lui sont majoritairement attribués : un rôle électrique, et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de fenêtre, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface de CIGS.

Plusieurs semi-conducteurs de type N ont été utilisés comme couche tampon, mais le plus couramment utilisé est le CdS déposé par bain Chimique (CBD), qui a conduit jusqu'ici aux meilleurs rendements. Néanmoins, sa faible largeur de bande interdite, égale à 2,4 eV, engendre des pertes optiques pour la longueur d'ondes inférieures à 500 nm. Pour cette raison, et en plus des contraintes liées à son utilisation (le Cd est métal lourd, très polluant), de nombreuses études sont menées pour substituer le CdS par d'autres matériaux. Parmi eux, on peut citer In₂S₃, Zn(O,OH), In(OH,S), ZnS [36] [51], Zn(O,S) [50], ou ZnSe [47][51].

e) La couche fenêtre

La couche fenêtre doit être simultanément transparente et conductrice, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Dans le domaine du spectre

solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. Cette couche est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO), sur lequel une fine grille métallique est déposée, de façon à réduire la résistance série de la couche fenêtre. Le TCO généralement utilisée est l'oxyde de zinc (ZnO). 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 $9.10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Cette couche fenêtre est constituée de deux couches, l'une fine (50 à 100nm) et très résistive, l'autre épaisse (100 à 1500 nm) et peu résistive.

La première couche est constituée généralement de ZnO intrinsèque (i-ZnO), donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur [52]. La couche conductrice est fréquemment du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO :Al), mais d'autres dopant comme le bore (ZnO :B) [53] ou le galium [54] existent aussi. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité.

IV. CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre des connaissances préliminaires sur les cellules photovoltaïques. En particulier, nous avons cité leurs principes de fonctionnement, le spectre solaire, les caractéristiques et les différentes filières photovoltaïques.

Ensuite, nous avons présenté les cellules solaires en couche mince à base de CIGS ou nous avons donné des aperçus généraux 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.

RÉFÉRENCES

- [1] S.R. Wenham ,M.A. Green and M.E. Watt “Applied Photovoltaic University of the new south wales”, centre of PV device and systems, Australia, p- 42 (1994).
- [2] M. Iqbal “An introduction to solar radiation” . Elsevier,(2012).
- [3] B. Richards, “Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers,” *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 90, pp. 2329–2337, (2006).
- [4]Réalisation de Parc Solaire, Le « Photovoltaïque», M3P Solar : 2009.
- [5] A. Luque, “Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)” -2012
- [6] D.F. Ise, T. Keviszky “. Photovoltaics report. “ Fraunhofer Institute For Solar Energy Systems ISE Freiburg, 12 July 2017 www.ise.fraunhofer.de
- [7]S. Saomoto “ World’s Highest Conversion Efficiency of 26.33% Achieved in a Crystalline Silicon Solar Cell-A World First in a Practical Cell Size” Press Release from New Energy and Industrial Technology Development Organization, Kaneka Corp., 2016. 2017.
- [8] M.Gloeckler “ Realization of the potential of CdTe thin-film PV ” In : Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2016 IEEE 43rd. IEEE,. p. 1292-1292. (2016)
- [9] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla “ Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%.” *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, vol. 10, no 8, p. 583-586, (2016).
- [10] NREL Best Research-Cell Efficiencies, <http://www.nrel.gov/ncpv/ images/ efficiency chart.jpg>,

[11] S. 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.

[12] P. Panse « Copper Gallium Diselenide Solar Cells: Processing, Characterization and Simulation Studies ». Thèse de doctorat à l'université de South Florida, 2003.

[13] H.A. Mohamed “Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses”. Journal of applied Physics, vol. 113, no 9, p. 093105, (2013)

[14] Press Release, First solar, February 23, 2016.

[15] Press Release, First solar, July 15, 2015.

[16] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, “Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%”, Phys. Status Solidi RRL, Vol. 8, pp. 219, (2014)

[17] H. Ullah, B. Marí and H. N. Cui, “Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software” , Applied Mechanics and Materials, Vol. 448, p-1497, (2014)

[18] H. Sugimoto “High efficiency and large volume production of CIS-based modules” 40th IEEE photovoltaic Specialists Conference, Denver, June 2014.

[19] L. Ribeaucourt , G. Savidand, D. Lincot and E. Chassaing. “Electrochemical study of onestep electro deposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells” , Electrochimica Acta. Vol. 56, pp. 6628, (2011)

[20] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, I. Yoshida “Triple-junction thin-film silicon solar cell

fabrication on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%”
Applied Physics Letters,; vol. 106, no 21, p- 213902. (2015)

[21] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, “CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors”, Appl. Phys. Lett. Vol 25, no 8,p 434-435, (1974)

[22] J. Parkes, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire “Crystal data for CuInSe₂” Journal of Applied Crystallography, vol. 6, no 5, p. 414-416. (1973)

[23] L. Kazmerski, S. Wagner “Current topics in photovoltaics” Eds, TJ Coutts, JD Meakin, Academic Press, London, (1985).

[24] A. Luque, S. Hegedus “Handbook of photovoltaic science and engineering” John Wiley & Sons, (2011).

[25] B. Equer “ Energie solaire photovoltaïque. Physique et technologie de la conversion photovoltaïque ”,(Ellipses, UNESCO, 1993), p. 66-137, (1993)

[26] J.E. Jaffe, A. Zunger, “ theory of the band-Gap Anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors” physical Review B, vol 29, no 4: p.1882-1906, (1984)

[27] R. Klenk, M.C Lux-Steiner “Chalcopyrite based solar cells” Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, p. 237-275. (2006)

[28] K.Siemer, J.Klaer, I.luck, J.Bruns, R.Klenk, and D. Braunig, “ Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP),” Solar energy Materials and solar cells, vol. 67, No.1-4, pp.159- 166, (2001).

[29] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher, and M.C. LuxSteiner, “ CuGaSe₂ solar cells with 9,7% power conversion efficiency, “Appl.phy.A-Mater.Sci.process, vol.62, no.2 , pp.181-185, (1996).

[30] P.Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M.Powalla “New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells beyond 20%” Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol 19, no 7, p. 894-897 (2011).

[31] A.M. Gabor, J.R Tuttle, D.S ALBIN, M.A. Noufi, A.M Hermann “High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films”. Applied Physics Letters, vol. 65, no 2, p. 198-200. (1994).

[32] I. Repins, M.A Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L Perkins, B. To, R. Noufi “19.9% efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor” Progress in Photovoltaics: Research and applications, vol. 16, no 3, p. 235-239, (2008).

[33]M. Ganchev, J. Kois, M. Kaelin,S. Bereznev, E. Tzvetkova, O. Volobujeva, N. Stratieva, A. Tiwari “ Preparation of Cu (In, Ga) Se₂ layers by selenization of electrodeposited Cu–In–Ga precursors” Thin Solid Films, vol. 511, p. 325-327, (2006)

[34] H. Sugimoto, T. Yagioka, M. Nagahashi, Y. Yasaki, Y. Kawaguchi, T. Morimoto, Y. Chiba, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, K. Kushiya “Achievement of over 17% efficiency with 30× 30cm²-sized Cu (InGa)(SeS)₂ submodules”. In: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE. IEEE, p. 003420-003423 (2011).

[35] T.T. John, M. MATHEW, C. S. KARTHA, KP. Vijayakumar, T. Abe , Y. Kashiwaba “CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency”. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, vol. 89, No 1, p. 27-36.

[36] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, and T. Törndahl. “Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂

based thin film photovoltaics : present status and current developments” Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol 18, No 6 :411–433, September 2010.

[37] U. Rau, P.O. Grabitz, J.H. Werner “Resistive limitations to spatially inhomogeneous electronic losses in solar cells” Applied Physics Letters, vol. 85, No 24, p. 6010-6012. (2004)

[38] U. Rau, M. Schmitt, F. Engelhardt, O. Seifert, J. Parisi, W. Riedl, J. Rimmasch F. Karg, “Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells” Solid State Communications, vol 107, No 2, p 59-63 (1998)

[39] M. Bodegård, L. Stolt et J. Hedström, “The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications”, Proc. 12ème EUPVSEC, Amsterdam p 1743- 1746 (1994)

[40] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter et H.W. Schock, “Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films”, Solar Energy Materials and solar cells, vol 41, p 335-343, (1996)

[41] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaslin, F.J. Haug et H. Zogg, “Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films”, Thin Solid Films vol 431,p 37-40, (2003)

[42] F.Pianezzi, A. Chirila, P. Biosch, S. Buecheler, L.kranz, C. Fella, and A.N. Tiwari, “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier,” Progress in photovoltaics: Research and applications, vol. 20, no. 03, p 253-259, (2012).

[43] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer, “transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control,” thin solid films, vol. 480, p 515- 519, (2005).

[44] <https://www.solarserver.com/solar-magazine/solar-news/archive-2011/kw40/nanosolar-reaches-171-aperture-area-efficiency-with-printed-cigs-pv-cell.html>

[45] K. Orgassa, H. Schock, J.H. Werner “Alternative back contact materials for thin film Cu (In, Ga) Se₂ solar cells” *Thin Solid Films*, vol. 431, p. 387-391. (2003).

[46] R.J. Matson, O. Jamjoum, A.D. Buonaquisti, P.E. Russell, L.L. Kazmerski, P. Sheldon, R.K. Ahrenkiel “Metal contacts to CuInSe₂”. *Solar Cells*, vol 11, No 3, p. 301-305, (1984)

[47] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä “Thin film deposition methods for CuInSe₂ solar cells”. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, no 1, p. 1-31, (2005)

[48] L. Assmann, J.C. Bernede, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli “Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties”. *Applied Surface Science*, vol. 246, no 1-3, p. 159-166, (2005)

[49] M. Powalla, B. Dimmler “Scaling up issues of CIGS solar cells”. *Thin Solid Films*, vol. 361, p. 540-546, (2000).

[50] A. Chadel, B. Benyoucef, M. Chadel “A comparative study of CIGS solar cells based on Zn(O,S) buffer layers and CIGS solar cells based on CdS buffer layers” *Optoelectronics And Advanced Materials rapid-communication*, vol. 9, no. 5-6, p. 653 – 656, (2015).

[51] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D.L. Batzner, F.J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A.N. Tiwari “Development of thin-film Cu (In, Ga) Se₂ and CdTe solar cells”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol 12, No 2-3, p. 93-111. (2004)

[52] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi “Fabrication of wide-gap Cu (In_{1-x}Gax) Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness ” Solar energy materials and solar cells, vol. 87, no 1-4, p. 541-548, (2005)

[53] Y. Hagiwara, T. Nakada, A. Kunioka “Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO: B window layer”. Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 67, no 1-4, p. 267-271. (2001)

[54] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, O. Yamase “Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering”. Solar energy materials and solar cells, vol. 67, no 1-4, p. 237-245. (2001)

CHAPITRE II : MODELISATION ET SIMULATION DE CELLULE SOLAIRE A BASE DE CIGS

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

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la simulation numérique par SCAPS d'une cellule solaire CIGS. Au début, nous choisissons un modèle de structure selon la littérature pour calibrer notre logiciel et d'établir un code de calcul spécifique aux structure étudiées. Ensuite, nous allons étudier l'effet de l'épaisseur et de dopage des trois couches ZnO, CdS et CIGS sur le facteur de remplissage (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (η). Nous étudions en même temps l'effet de la valeur du gap d'énergie de CIGS sur ces caractéristiques photovoltaïques.

I. PRESENTATION DU LOGICIEL DE SIMULATION SCAPS

La simulation des cellules en couches minces est devenue de plus utilisée ces dernières années, ainsi, plusieurs logiciels de calcul et de simulation ont été développés par la communauté des chercheurs dans ce domaine. On peut citer les logiciels AMPS-1D, PC-1D, ASA, SCAPS-1D, SILVACO

SCAPS (solar cell capacitance simulator) est un logiciel de simulation numérique des cellules solaires en couches minces à hétérojonction. Il a été développé à l'université de Gent en Belgique avec LabWindows/ CVI de National Instruments par Marc Burgelman et al [1]. Il a été mis à disposition à l'université chercheuse dans la communauté photovoltaïque après la deuxième PV de la Conférence mondiale de Wine, 1998.

Le programme SCAPS 1-D résout les équations pour des structures contenant un certain nombre de couche semi-conducteur qui ont un profil de dopage arbitraire (comme fonction de la position), avec une distribution énergétiques arbitraires des

niveaux profonds des donneurs ou des accepteurs sous différents types d'éclairement. Des itérations de résolutions des équations sont faites jusqu'à convergence de l'algorithme. SCAPS 1-D a été introduit dans la littérature avec les articles [2][3]. Alors que les algorithmes de SCAPS sont détaillés dans les références [4]

SCAPS est originellement développé pour les structures de cellules de famille CuInSe₂ et CdTe. Cependant, plusieurs extensions ont amélioré ses capacités de façon à devenir applicable pour les cellules solaires cristallines (de la famille Si et GaAs), ainsi que les cellules solaires amorphes (a-Si et les micro-morphes Si). Les applications de la simulation en utilisant SCAPS peuvent être consultées dans les références [5][6]

L'étude de la plus part des dispositifs à semi-conducteurs est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson (1) et de l'équation de continuité pour les électrons (2) et les trous (3) avec des conditions aux limites appropriées.

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n) \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx} J_n(x) - e \frac{\partial n(x)}{\partial t} - e \frac{\partial \rho_n}{\partial t} = G(x) - R(x) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dx} J_p(x) + e \frac{\partial p(x)}{\partial t} + e \frac{\partial \rho_p}{\partial t} = G(x) - R(x) \quad (3)$$

Tel que ; ψ est le potentiel électrique, e la charge électrique, ε_r permittivité relative, ε_0 permittivité du vide, p et n concentrations de trous et électrons, N_D et N_A la charge des impuretés donneurs et accepteurs, ρ_p et ρ_n la distribution de trou et d'électron, J_p et J_n densité de courant de trou et électron, $G(x)$ et $R(x)$ la génération et recombinaison des charges [7] [8]

L'utilisation de SCAPS est très pratique, il permet de simuler n'importe quelle structure photovoltaïque, selon les matériaux disponibles en fichiers data, en jouant sur les paramètres variables (largeur, surface, dopage, etc...), la fenêtre du logiciel pour écrire ces paramètres est représentée sur la figure 2.1. Les résultats de la simulation,

Chapitre II : Modélisation et simulation de cellule solaire à base de CIGS

sont très proches des résultats expérimentaux, donc c'est un gain de temps et d'argent. On obtenu comme résultat les courbes I-V, C-V, C-f, $Q(\lambda)$, mais aussi le diagramme de bande, densité de porteur, densité de courant, un exemple de résultat est donner dans la figure 2.2.

Chapitre II : Modélisation et simulation de cellule solaire à base de CIGS

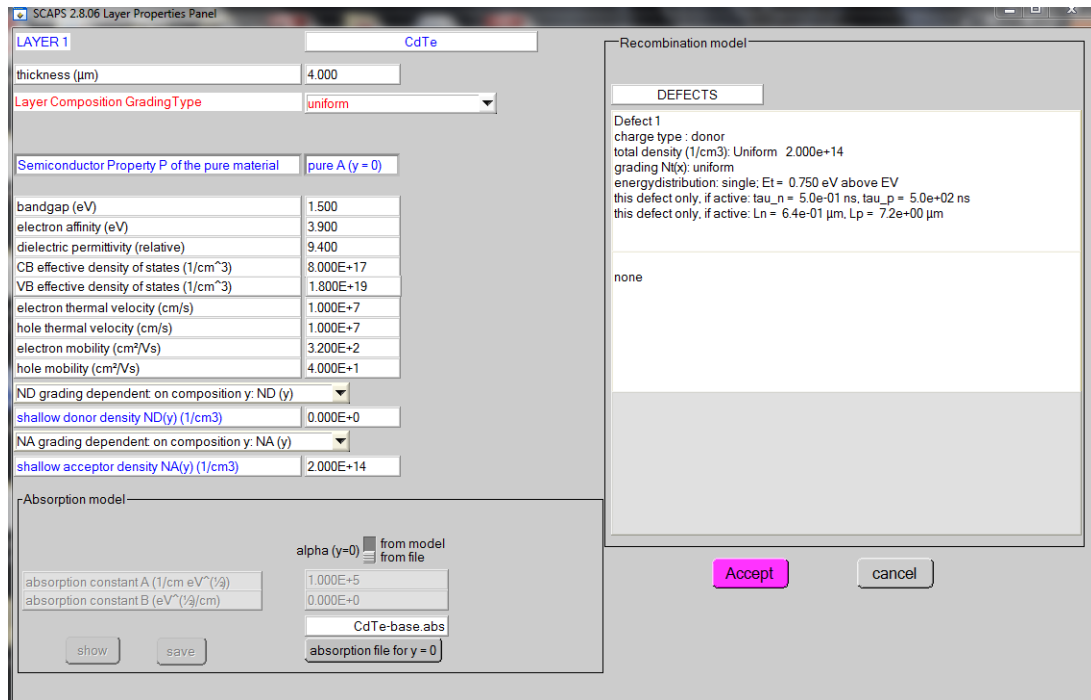


Fig 2. 1 : Fenêtre du logiciel SCAPS pour écrire les paramètres d'une cellule

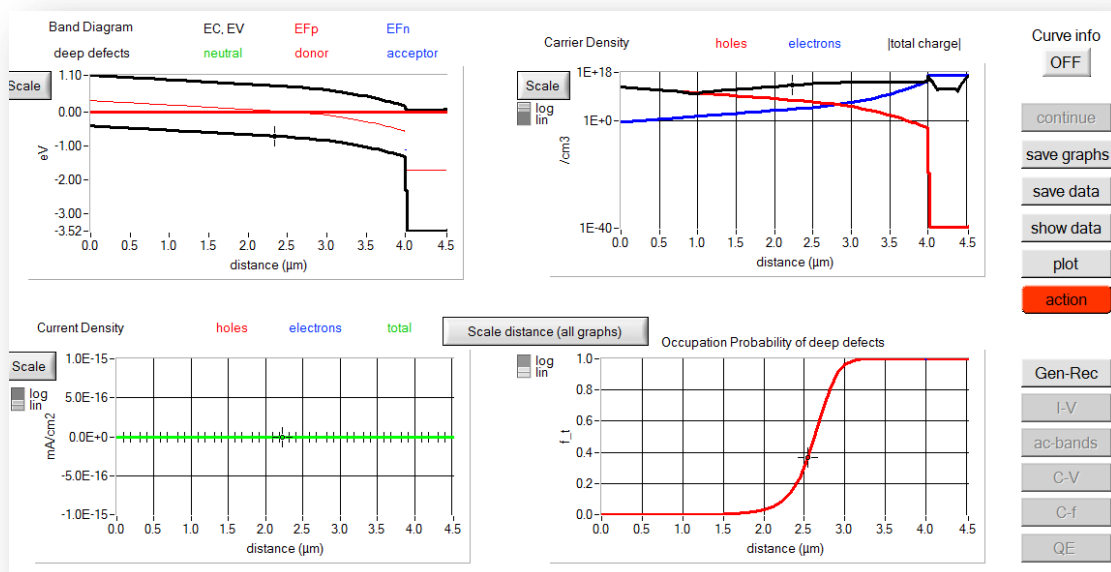


Fig 2. 2 : Exemple de simulation d'une cellule CdTe/CdS/SnO₂ dans SCAPS

II. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

1. La structure de référence

Nous avons pris comme référence la structure développée par Gloeckler [9]. Le schéma simplifié de l'hétérostructure est représenté sur la figure 2.3.

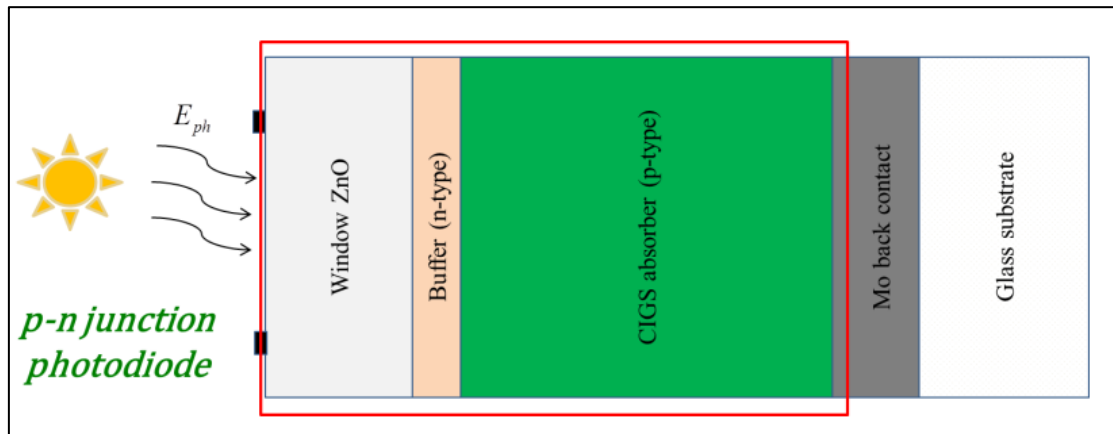


Fig 2. 3 : Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.

Les paramètres des matériaux de ZnO, CdS et CIGS utilisés dans la simulation de la cellule solaire sont reportés de la littérature [9] et sont groupés dans le tableau 2.1.

Dans le tableau 2.2, nous avons groupé les valeurs des paramètres de la densité de défauts où $N_{DG(Ag)}$ est la densité des états accepteurs (donneurs) de formes gaussiennes, $E_{A(D)}$ est l'énergie du pic de la gaussienne, W_G la largeur de la distribution et σ la section de capture. Les valeurs de ces paramètres sont extraites de la référence [9]

Chapitre II : Modélisation et simulation de cellule solaire à base de CIGS

Propriétés du substrat			
	Surface avant	Surface arrière	
$E_c - E_F$	0.01 eV	0.9 eV	
Recombinaison de surfaces des électrons	10^7 cm/s	10^7 cm/s	
Recombinaison de surfaces des trous	10^7 cm/s	10^7 cm/s	
Réfectivité	0.1	0.8	
Les paramètres des matériaux de ZnO, CdS et CIGS			
	ZnO	CdS	CIGS
Epaisseur (um)	0.2	0.05	3
Constante diélectrique	9	10	13.6
Mobilité d'électrons (cm ² /V.s)	100	100	100
Mobilité du trou (cm ² /V.s)	25	25	25
Densité de porteur (cm ⁻³)	10^{18}	10^{18}	$2 \cdot 10^{16}$
Bande de gap	3.3	2.4	1.15
N_c (cm ⁻³)	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$
N_v (cm ⁻³)	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
Affinité électrique (eV)	4.45	4.2	4.5

Tableau 2. 1 : Paramètres des matériaux de ZnO, CdS et CIGS utilisés dans la simulation de la cellule solaire.

	ZnO	CdS	CIGS
N_{DG}, N_{AG} (cm ⁻³)	A : $1.77 \cdot 10^{16}$	A : $1.77 \cdot 10^{17}$	D : $1.77 \cdot 10^{13}$
EA, ED (eV)	Milieu du gap	Milieu du gap	Milieu du gap
WG (eV)	0.1	0.1	0.1
σ_n (cm2)	10^{-12}	10^{-13}	$5 \cdot 10^{-13}$
σ_p (cm2)	10^{-12}	10^{-13}	10^{-15}

Tableau 2. 2 : Paramètres de la densité de défauts des matériaux en ZnO, CdS et CIGS.

2. Caractéristique électrique de la cellule solaire

Nous avons simulé une cellule solaire de référence en films mince de type CIGS/CdS /ZnO avec des propriétés électroniques données dans tableau précédente. La caractéristique courant- tension (I-V) de cette cellule sous un éclairage par le spectre solaire AM 1.5 et densité de puissance de 1000w/m^2 est représentée dans la figure 2.4:

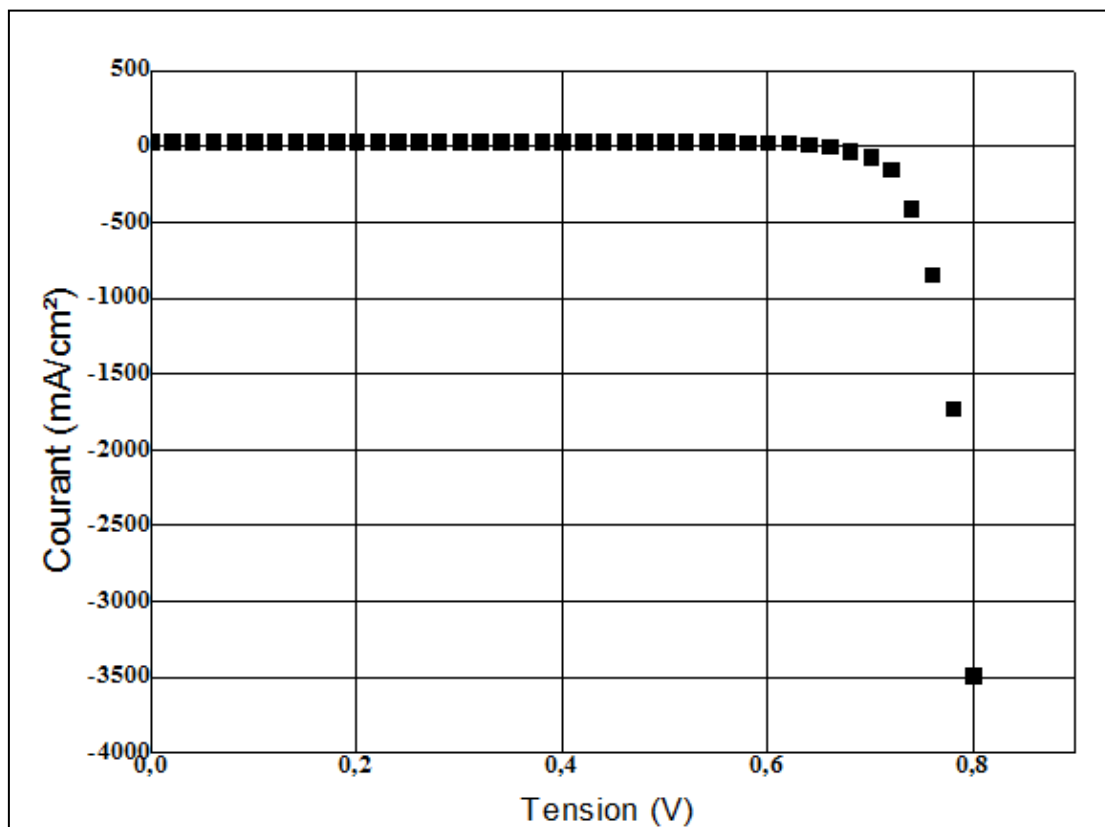


Fig 2. 4 : Caractéristique I(V) de la cellule solaire en CIGS

	Simulation	Référence
I_{cc} (mA/cm ²)	32.90	34.7
V_{co} (V)	0.66	0.64
FF (%)	81.35	79
η (%)	17.71	17.6

Tableau 2. 3 : Les paramètres (I_{cc} , V_{co} , FF et η) d'une cellule solaire à base de CIGS

Les paramètres de la cellule solaire de référence [9] et de simulation sont représentés dans le tableau 2.3. Les paramètres (I_{CC} , V_{CO} , FF et η) que nous avons obtenus par simulation sont en très bon accord avec ceux trouvés dans la référence [9]. A cet effet, nous allons essayer d'améliorer le rendement obtenu de 17,71% en optimisant les deux paramètres électrique (dopage) et technologique (épaisseur) des trois couches (ZnO, CdS, CIGS).

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Effet de la couche d'absorbeur CIGS :

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante X_{CIGS} de 400nm à 4 μ m sur le rendement et le facteur de forme est illustré sur la figure 2.5 pour un dopage de $2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. La figure 2.5 montre que le rendement augmente lorsque l'épaisseur de la couche absorbante CIGS augmente et même remarque concernant le facteur de forme. Ces résultats sont en accord avec des résultats de simulation dans [10] [11]. Pour les petites épaisseurs de la couche absorbante le phénomène de génération de paires électrons- trous se passe près des interfaces avec le CdS et le contact arrière (forte densité de défauts donc de centres de recombinaisons) ce qui réduit le nombre de paires électrons- trous générées, donc le rendement est réduit. En revanche, Plus l'épaisseur de cette couche augmente, plus de photons ayant des longueurs d'onde plus longues peuvent être collectées dans la couche absorbante [12].

La figure 2.6 montre l'effet du dopage de la couche absorbante sur le rendement et le facteur de forme pour des valeurs de dopage dans la gamme entre 10^{12}cm^{-3} et 10^{17}cm^{-3} . Nous remarquons aussi que le rendement subit une augmentation lorsque le dopage augmente. Le rendement le plus élevé est obtenue à la concentration de 10^{17}cm^{-3} .

D'après ces résultats le meilleur rendement est obtenu pour une couche absorbante de 4 μ m et une concentration de 10^{17}cm^{-3}

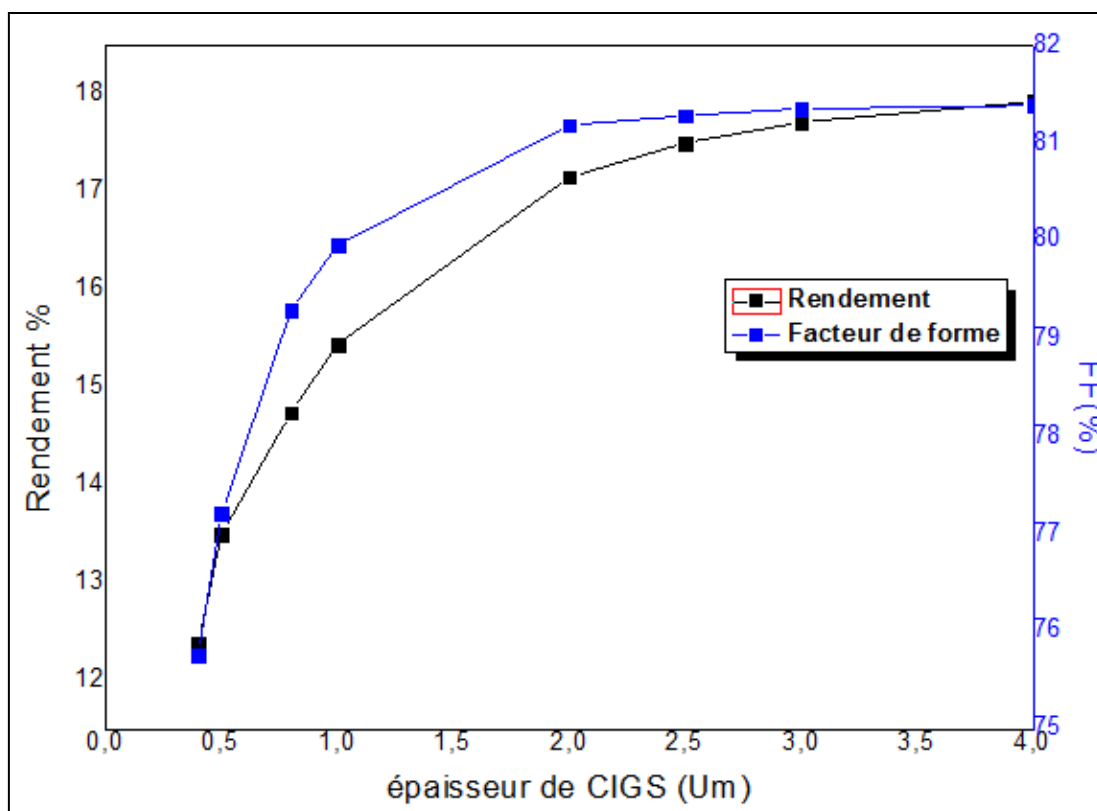


Fig 2. 5 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CIGS

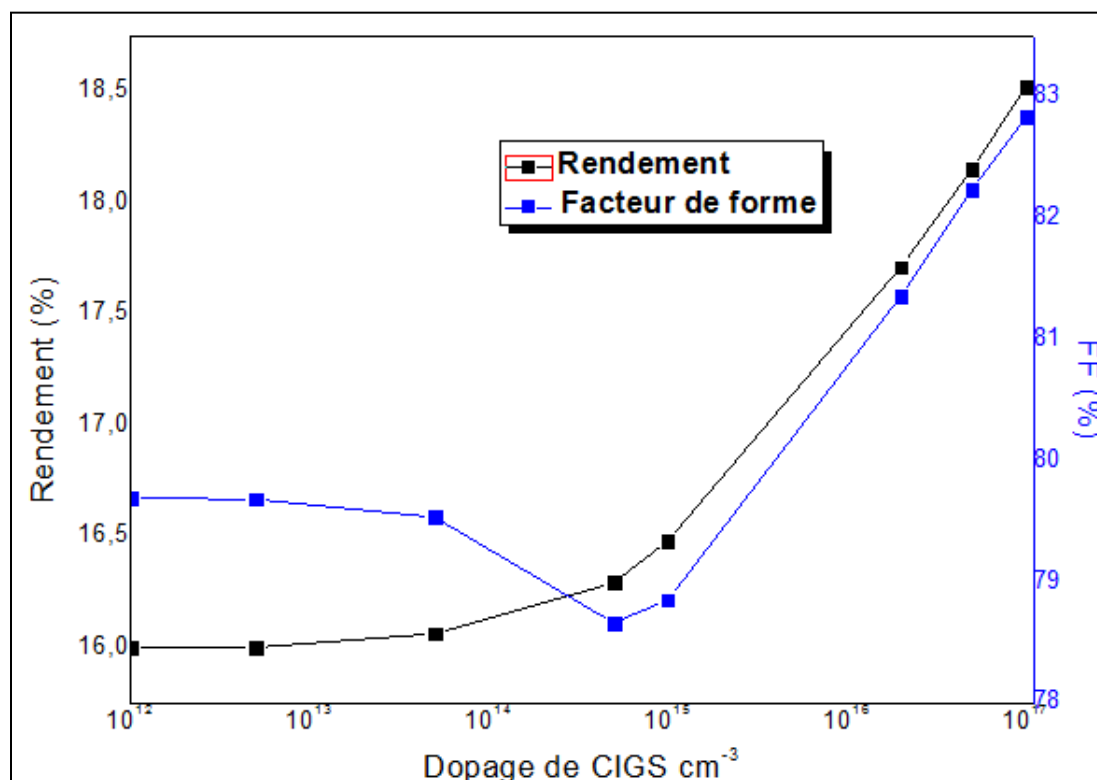


Fig 2. 6 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CIGS

2. Effet de la couche tampon CdS :

La figure 2.7 représente l'effet de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur Les performances de la cellule (rendement et facteur de forme) pour un dopage de 10^{18}cm^{-3} de cette couche. D'après la figure 2.7, nous constatons que le facteur de forme est presque constant avec l'augmentation de l'épaisseur et le rendement photovoltaïque décroît avec l'augmentation de l'épaisseur. Ces résultats sont en accord avec des résultats de simulation d'une cellule solaire en CIGS dans [10]. Ceci s'explique par une absorption considérable de photons ($E_{\text{photon}} > E_{g\text{CdS}} = 2.4\text{eV}$) dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon diminue le nombre des photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_{g\text{CdS}}$. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent pas générer de pair 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 photo courant d'où la diminution du rendement. Il paraît qu'une épaisseur de 10nm de CdS donne un rendement optimal de 18.43% et un facteur de forme 81.40%

La figures 2.8 représente la variation du rendement électrique et le facteur de forme en fonction du dopage pour une gamme de dopage de la couche tampon CdS allant de 10^{15} jusqu'à 10^{20}cm^{-3} et une épaisseur de 50nm de CdS. Nous remarquons que l'accroissement du dopage de 10^{15} à 10^{17}cm^{-3} mène à une augmentation du rendement de l'ordre de 2.1% et une augmentation du facteur de forme de l'ordre de 10% puis ces valeurs seront légèrement augmentées. Ces résultats sont en accord avec des résultats de simulation d'une cellule solaire en CIGS par l'utilisation du simulateur AMPS-1D [12]. 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 photo-générés et donc une augmentation du rendement de conversion.

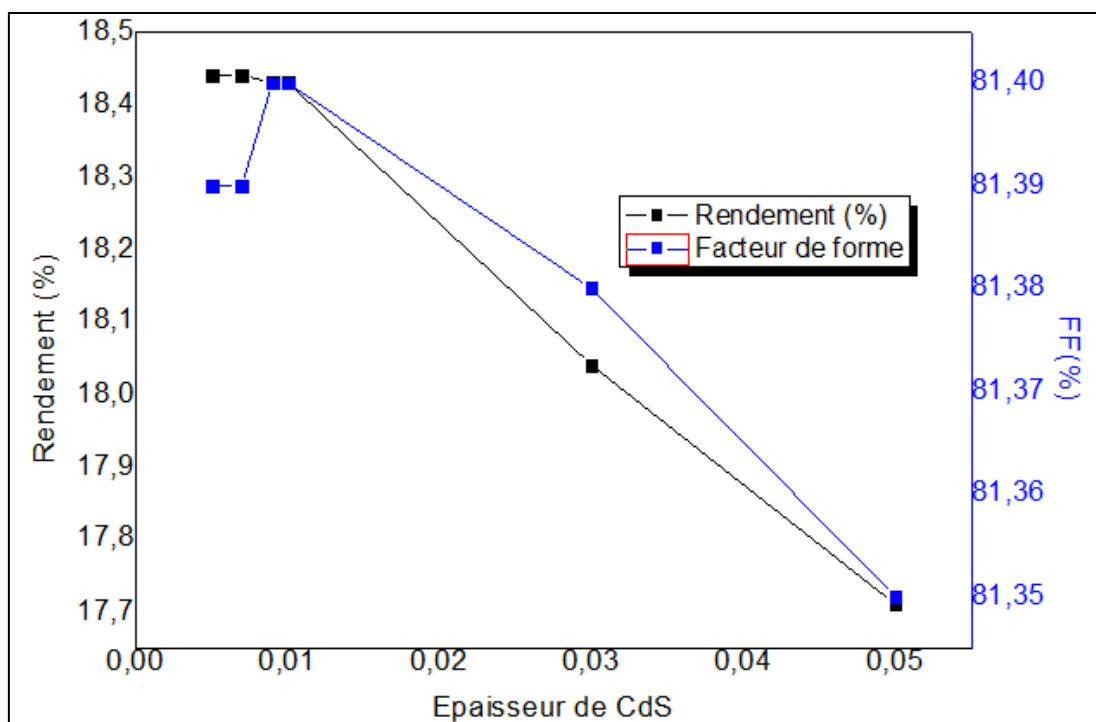


Fig 2. 7 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CdS

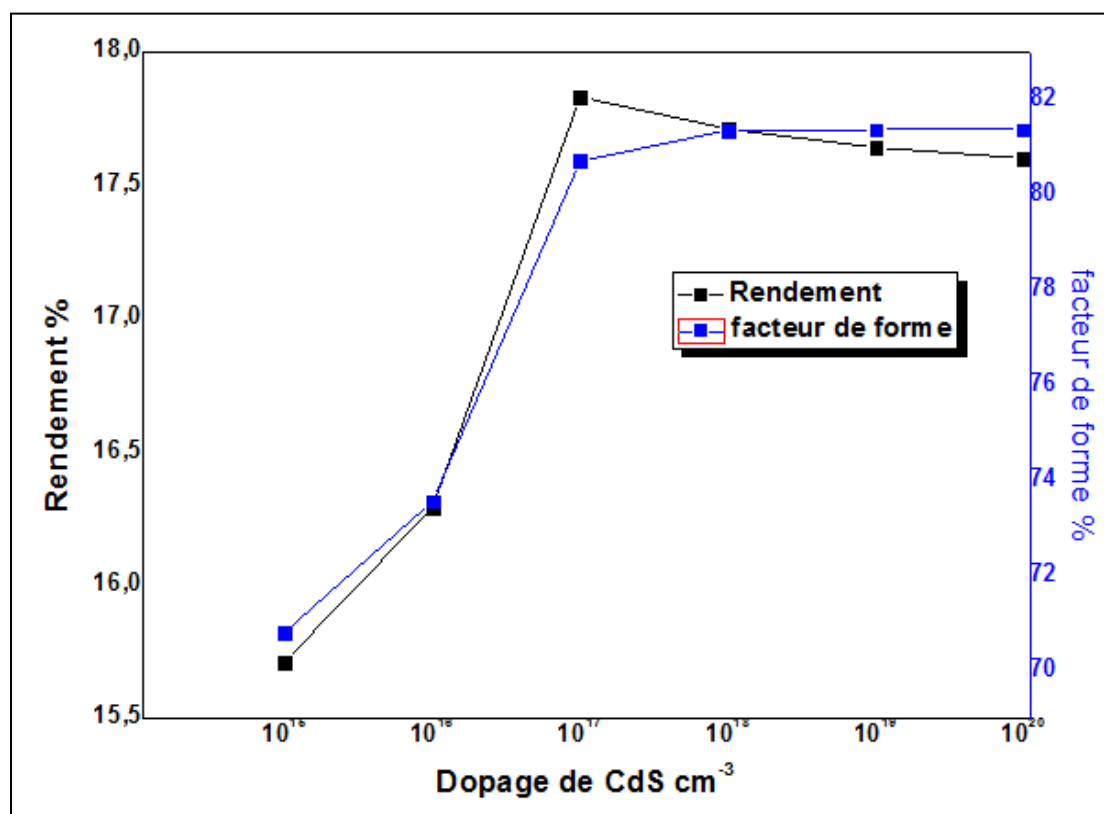


Fig 2. 8 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de dopage de la couche CdS

3. Effet de la couche fenêtre ZnO

Sur la figure 2.9, est représenté le rendement et le facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO pour une concentration du dopage de 10^{18} cm^{-3} et pour des valeurs d'épaisseur allant de $0.01 \mu\text{m}$ à $0.2 \mu\text{m}$. Le facteur de forme est peu influencé, par contre le rendement subit une diminution de 18.06% à 17.7% parce que lorsque cette couche est épaisse, moins de photons peut aller à la couche absorbante de la cellule et causer la diminution du rendement.

L'effet du dopage de la couche fenêtre ZnO sur le rendement électrique et le facteur de forme, a été simulé pour des valeurs de la concentration du dopage dans la gamme entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} pour une épaisseur de $0.2 \mu\text{m}$ de la couche fenêtre ZnO, est représenté dans la figure 2.10. Nous remarquons que lorsque le dopage de la couche fenêtre augmente entre 10^{16} et 10^{18} cm^{-3} le rendement reste constant puis au-delà il subit une légère augmentation de 0.14% et le facteur de forme reste constant pour toutes les valeurs de dopage. 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 de cette concentration que l'augmentation du nombre des dopants peut améliorer la collecte des porteurs photo-générés 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.

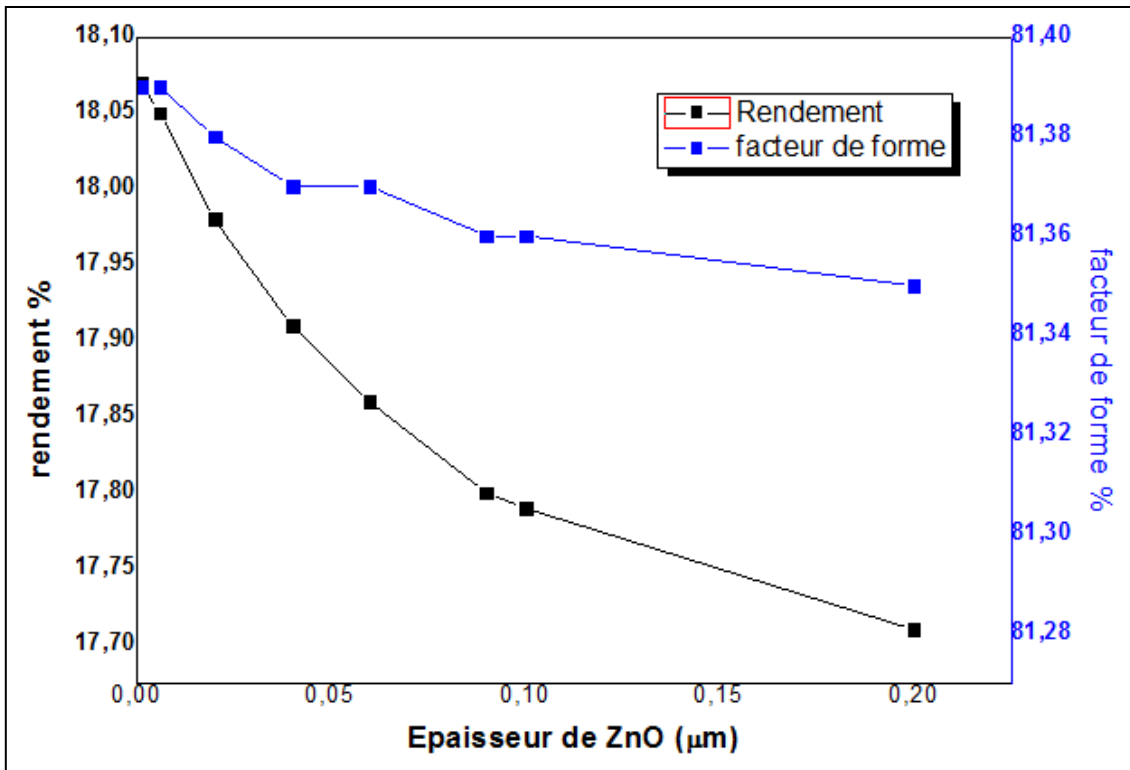


Fig 2. 9 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche ZnO

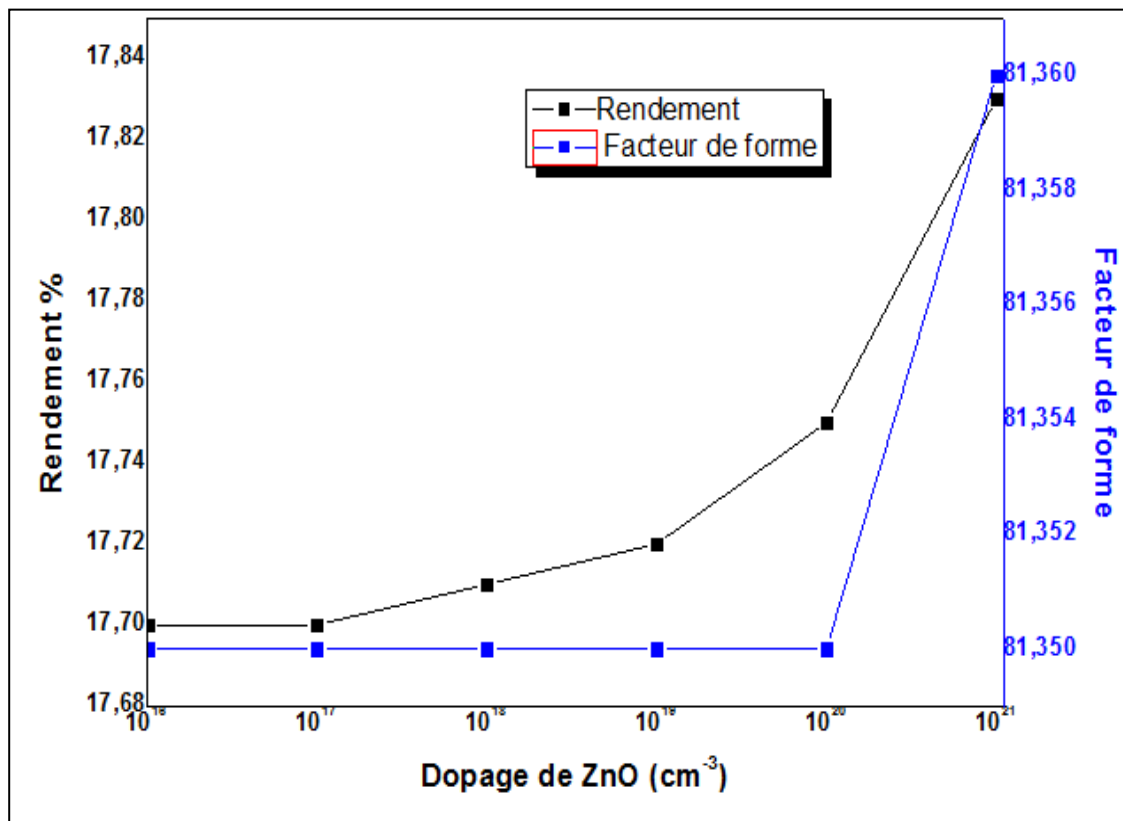


Fig 2. 10 : Variation du rendement et du facteur de forme en fonction de dopage de la couche ZnO

Nous constatons 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 sur les porteurs photo générés. D'un côté, il est préférable d'augmenter la concentration du dopage, car cette augmentation permet une amélioration de la collecte des porteurs photo générés 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^{17} cm^{-3} est suffisant pour donner un meilleur rendement. Du fait des largeurs de bandes interdites élevées, les couches fenêtre (ZnO) et tampon (CdS) laissent passer le rayonnement visible, 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. De même la variation de l'épaisseur peut affecter sur la collecte des porteurs photo-générés. Il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO et de la couche tampon CdS pour avoir un rendement optimale. 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.

4. Intégration d'une couche absorbante graduelle

L'importance de la bande interdite de la couche absorbante est incontestable pour améliorer les performances des cellules solaires, en raison de son impact sur l'absorption et par conséquent, sur la génération des porteurs électron-trou. Pour augmenter la largeur de la bande interdite du CIGS à des valeurs plus convenables et adaptées au spectre solaire AM1.5, les composés du CuInSe_2 sont alliés avec le gallium. Le gap du matériau résultant CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$) varie en fonction du taux de Ga entre 1,02 (CIS) et 1,66 (CGS). La variation du rapport $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$, dénoté x , affecte différents paramètres du matériau (CIGS) tels que la bande interdite [13], l'affinité électronique [13] et le coefficient d'absorption [13] [14] etc. Les effets de l'augmentation de la largeur de bande de ce matériau ont été largement étudiés par plusieurs auteurs [13] [15] [16]. La bande interdite peut se calculer de la façon suivante [13] :

$$E_g = 1.02 + 0.39238x + 0.24762x^2 \quad (4)$$

Tel que :

$$x = \frac{Ga}{In+Ga} \quad (5)$$

Le tableau 2.4 représente la variation de l'énergie du gap en fonction de x.

Composition x	Energie du gap (ev)
0	1.02
0.1	1.06
0.3	1.15
0.5	1.27
0.7	1.41
1	1.66

Tableau 2. 4 : Variation de l'énergie du gap en fonction de la fraction molaire x en Ga.

Les valeurs résultantes ont été utilisées dans la simulation et l'analyse de l'effet du taux de gallium (x) dans le $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ sur le rendement de la cellule en utilisant le logiciel SCAPS-1D. Tous les autres paramètres du matériau ont été maintenus constants. L'épaisseur de la couche absorbante a été fixée à $3\mu m$, l'épaisseur de la couche tampon à $0.05\mu m$ et l'épaisseur de la couche de fenêtre à $0,2\mu m$ respectivement.

La figure 2.11 représente les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire à base de CIGS en fonction du taux de gallium dans le $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$. Nous remarquons que l'effet principal de l'augmentation de l'énergie de gap de la couche en CIGS consiste à l'accroissement de la tension en circuit ouvert et la diminution du courant de court-circuit. Cette valeur est en très bon accord avec [17]. L'accroissement de la

Chapitre II : Modélisation et simulation de cellule solaire à base de CIGS

largeur du gap fait augmenter la tension en circuit ouvert qui atteint la valeur 0.65 V en $x=1$ tandis qu'il y'a diminution du courant de court-circuit due à la réduction du nombre de photons absorbés. Les paramètres photovoltaïques de la cellule solaire en fonction de l'énergie de gap de la cellule CIGS sont représentés dans la figure 2.11 montre que le rendement et le facteur de forme augmentent avec l'augmentation de la largeur du gap jusqu'à qu'ils atteignent une valeur 0,3 (30%) de taux du gallium. Cette valeur est en très bon accord avec celles reportées par d'autres auteurs [13] [18] [19]. Au-delà de cette valeur ($x = 0,3$), le rendement décroît jusqu'à 6.8% en $x=1$. Une haute composition en Ga x correspondante à une densité de défauts élevée cause une chute du courant de court-circuit et en suite le rendement de la cellule solaire.

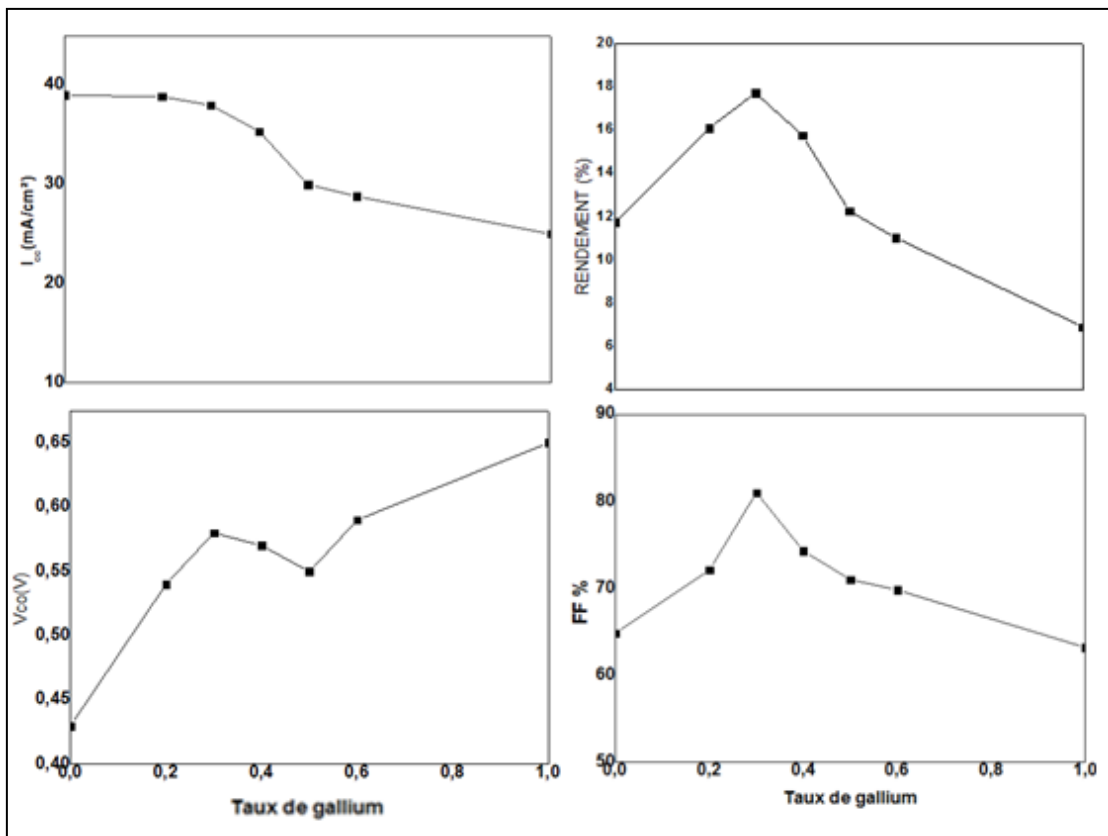


Fig 2. 11 : Performances de la cellule en fonction du taux de gallium Ga

IV. CONCLUSION

Dans cette partie, nous testons un modèle de référence pour confirmer la fiabilité et la fonctionnalité du logiciel SCAPS. Puis, nous étudions l'effet de varier l'épaisseur et la concentration du dopage de chaque couche constituant la structure étudiée sur les performances de la cellule solaire CIGS. D'un autre côté, de trouver les paramètres optimums de chacune des différentes couches constituant la structure solaire (ZnO, CdS et CIGS) qui donnent les meilleurs rendements pour une énergie de gap de CIGS constante.

Nous constatons que l'épaisseur et le dopage ont un impact très significatif sur l'amélioration de l'efficacité de la cellule solaire. Il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO et de la couche tampon CdS afin d'augmenter l'épaisseur de l'absorbeur CIGS à 4 μm pour avoir un rendement optimale. Il est préférable d'augmenter la concentration du dopage de ZnO et de CdS mais un dopage de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} de CIGS est suffisant pour donner un meilleur rendement. Les résultats de simulation ont montré que la fraction molaire x de la couche en CIGS a une valeur optimale autour de 0.3 qui correspond à une énergie du gap de 1.15 eV.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Niemegeers, M. Burgelman, K. Decock, J. Verchraeagen, S. Degrave “SCAPS3201 Manual”. ELIS, September (2013)
- [2] A. Niemegeers M. Burgelman, “Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells”. In : Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE. IEEE. p. 901-904, (1996).
- [3] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave, “Modelling polycrystalline semiconductor solar cells”. Thin Solid Films, vol. 361, p. 527-532, (2000).
- [4] A. Niemegeers, S. Gillis, M. Burgelman “A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D.” In : Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, JRC, European Commission,.. p. 672-675, (1998).
- [5] A. Niemegeers, M. Burgelman “Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells”. Journal of Applied Physics, vol. 81, no 6, p. 2881-2886, (1997).
- [6] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave “Electronic behaviour of thin-film CdTe solar cells”. Applied Physics A, vol. 69, no 2, p. 149-153, (1999)
- [7] H. Movla, “Optimization of the CIGS Based Thin Film Solar Cells: Numerical Simulation and Analysis,” Optik-International Journal for Light and Electron Optics, Vol 125, no 1, p. 6770 (2014).
- [8] O.K. Simya, A. Mahaboobbatcha, K. Balachander, “A Comparative Study on the Performance of Kesterite Based Thin Film Solar Cells Using SCAPS Simulation Program,” Superlattices and Microstructures, Vol. 82, pp. 248261 (2015).
- [9] M. Gloeckler, J. R. Sites, W.K. Metzger, “Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells”, Journal of applied physics vol 98, no 11, p 113704, (2005).

- [10] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin “Performance analysis of copper–indium–gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS”. *Current Applied Physics*, vol. 10, no 3, p. S387-S391.(2010)
- [11] N. Amin, P. Chelvanathan, M.I. Hossain, K. Sopian “Numerical modelling of ultra-thin Cu (In, Ga) Se₂ solar cells”. *Energy Procedia*, vol. 15, p. 291-298, (2012)
- [12] J. Song, T.J. Anderson, S.S. Li “Material parameter sensitivity study on CIGS solar cell performance” In : *Photovoltaic Specialists Conference, PVSC'08. 33rd IEEE. IEEE*. p. 1-4, (2008)
- [13] N. Khoshsirat, N.A.M. Yunus ,M.N. Hamidon, S. Shafie, N. Amin “ Analysis of absorber layer properties effect on CIGS solar cell performance using SCAPS” *Optik international journal for light and electron optics*, vol 126, no 7-8 ,p 681–686, (2015)
- [14] N.E. Gorji, M.D. Perez, U. Reggiani, L. Sandrolini, “A new approach to valence and conduction band grading in CIGS thin film solar cells”, *IACSIT international journal of Engineering and technology*, vol 4, no 5, p 573–576, (2012)
- [15] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, “The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells”. *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 520-525, (2005)
- [16] M. Gloeckler and J.R. Sites, « Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells », *Thin Solid Films*, Vo. 480-481, p 241, (2005)
- [17] M. Saadat, , M. Moradi, M. Zahedifar “CIGS absorber layer with double grading Ga profile for highly efficient solar cells” *Superlattices and Microstructures*, vol 92, p 303-307, (2016)
- [18] N. Touafek, R. Mahamdi “Impact of [Ga]/[In+Ga] Ratio on the GenerationRecombination Rates of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells” , *Proceedings of*

Engineering and Technology – PET, Conférence Internationale des énergies renouvelables CIER-(2014).

[19] S. Ouédraogo, F. Zougmore , J. M. Ndjaka, “Numerical Analysis of CopperIndiumGallium Diselenide- Based Solar Cells by SCAPS-1D”, International Journal of Photoenergy, vol 2013, (2013)

CHAPITRE III : REMPLACEMENT DE LA COUCHE TAMPON CDS PAR ZN(O,S)

La cellule solaire à couche mince à base de cuivre-indium-gallium-diséléniure $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ contient une fine couche tampon de sulfure de cadmium (CdS). Pour des raisons environnementales et industrielles, son remplacement par un matériau sans Cd déposé sous vide fait partie des défis de la communauté de la recherche. Dans ce chapitre, nous remplaçons la couche tampon CdS par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)) qui a une bande interdite plus élevée et permet ainsi une plus grande collection de photons pour obtenir un photon-courant plus élevé.

Nous utilisons un code de simulation pour faire une étude comparatif entre les deux structures $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CBD-CdS}/\text{ZnO}$ et $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{PVD}-(\text{Zn}(\text{O},\text{S}))/\text{ZnO}$, la première structure basée sur une couche tampon de CdS et la deuxième basée sur une couche tampon Zn(O,S). Nous effectuons la simulation avec le logiciel SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator), en commençant par les paramètres réels disponibles à partir des données industrielles pour le traitement des cellules commerciales.

I. LE ROLE CRITIQUE DE LA COUCHE TAMPON

Dans les cellules solaires à hétérojonction, la fonction première de la couche tampon est théoriquement de former la jonction électrique avec l'absorbeur de type p. En outre, cette couche devrait avoir des pertes d'absorption minimales et devrait être capable de chasser les charges photo-générées avec des pertes de recombinaison minimale. et de transporter les porteurs photo-générés au le circuit externe avec une résistance électrique minimale. Pour un débit optique élevé avec une perte résistive minimale, la bande interdite de la couche de fenêtre doit être aussi élevée que possible et la couche doit être aussi mince que possible pour maintenir une faible résistance en série. Il est également important que toute «pointe» potentielle dans la bande de conduction à l'hétérojonction soit minimisée pour un transport optimal du porteur minoritaire. Les effets qui en découlent à la jonction sont importantes pour les couches

Chapitre III : Remplacement de la couche tampon CdS par Zn(O,S)

épitaxiales ou hautement orientées. Dans le cas des couches microcristallines, les mésappariements varient dans l'espace et donc l'effet compliqué, le cas échéant, est moyen. Les exigences sont énumérées ci-dessous.

- Une large bande interdite pour transmettre un maximum de photons vers l'absorbeur ;
- Une structure de bande optimale
- La juxtaposition des structures cristallines au niveau de la jonction doit être idéale de façon à générer le moins de défauts (et donc de centres de recombinaisons) possibles lors de la croissance de la couche tampon ; pour les mêmes raisons, le composé doit être stable dans le temps
- Le dopage n de la couche tampon doit être idéalement plus élevé que celui de l'absorbeur de façon à confiner la ZCE dans l'absorbeur; une forte densité de dopage est également nécessaire afin d'éviter la génération des porteurs minoritaires, permettant ainsi de réduire le courant inverse; cependant, un trop fort dopage pourrait également entraîner un courant de recombinaison par effet tunnel à l'interface dans le cas d'une forte discontinuité de bande
- Le matériau doit également avoir une faible résistivité, de façon à ne pas perturber le passage du courant ; il peut être résistif mais doit dans ce cas être déposé en couche très fine (< 15 nm) afin de permettre le passage des électrons par effet tunnel ;
- Ce matériau doit pouvoir être synthétisé suivant une méthode de dépôt permettant de passer les états de surface du CIGSe sans endommager la surface, tout en assurant un recouvrement total de l'absorbeur.
- La technique de dépôt par CBD permet un recouvrement optimal de la surface de la couche absorbante même pour des épaisseurs très faibles et des surfaces de CIGSe à forte rugosité; ce recouvrement permet la formation de la jonction et la passivation de défauts sur toute surface libre de l'absorbeur (y compris dans les crevasses qui peuvent se former entre les grains de CIGSe); il permet également de protéger efficacement la surface de l'absorbeur du dépôt de la couche de ZnO par pulvérisation cathodique

II. VERS LE REMPLACEMENT DU CDS

Le remplacement de la couche tampon CdS par une couche tampon exempte de cadmium est un des challenges de la communauté depuis une vingtaine d'années. En effet, le cadmium est un élément hautement cancérigène, qui bien que présent en très faible quantité en tant que couche tampon et pouvant être recyclé en fin de vie des panneaux, représente un danger potentiel lors de son stockage sur les sites de production. Un autre problème posé par cette couche tampon concerne le rendement du dispositif, puisque les photoporteurs générés à partir de l'absorption de photons dans le CdS ($E_g = 2,4$ eV) ne sont pas collectés. Enfin, au niveau industriel, la synthèse de ce composé s'effectue par CBD et entraîne une rupture du vide sur la chaîne de production, ainsi que des coûts occasionnés par le stockage de réactifs dangereux (cadmium, thiourée, ammoniac) et le traitement des déchets toxiques. La problématique est donc double, puisqu'il s'agirait dans l'idéal de substituer à la fois le matériau et la technique de dépôt.

Parmi les nombreux travaux réalisés par la communauté internationale du CIGSe sur cette substitution, les couches tampon alternatives synthétisées donnant les dispositifs avec les meilleurs rendements sont à base de zinc ou de sulfure d'indium. La figure 3.1 donne une aperçue de ces rendements en fonction de la technique de dépôt et de la nature des matériaux utilisées [1].

Une comparaison des efficacités des cellules sans Cd montre que, pour la plupart des techniques de dépôt, il est possible d'atteindre des rendements de conversion équivalents ou supérieurs aux cellules de référence CdS correspondantes

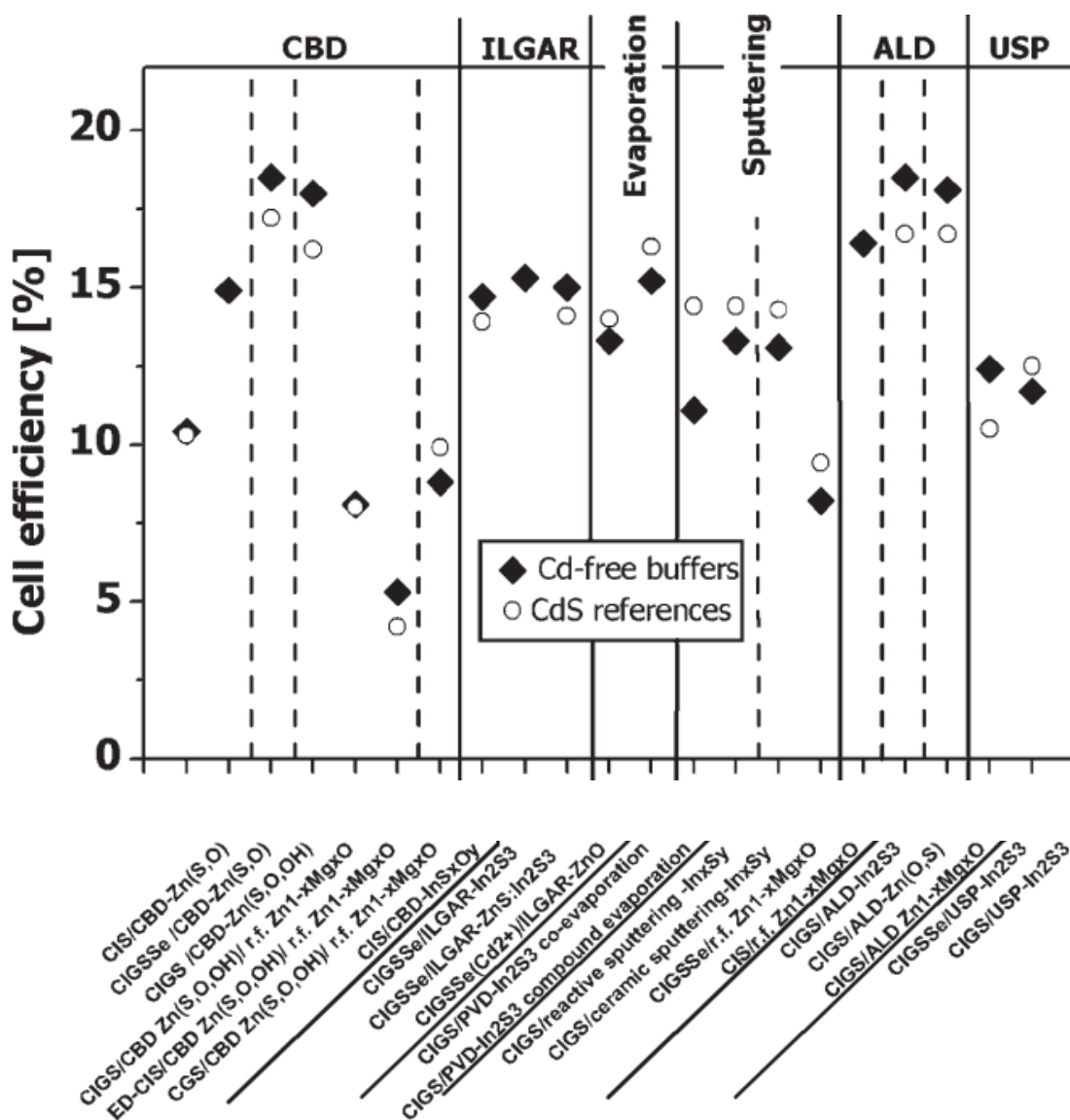


Fig 3. 1 : Résumé des meilleures efficacités des cellules solaires à base de réalisées avec différents matériaux de couche tampon sans Cd et déposées par différentes méthodes par rapport à leurs dispositifs de référence contenant du CBD-CdS [1]

1. Couche tampon à base de Zn(O,S)

a) Couches tampon à base de Zn

Les composés à base de Zn étudiés en tant que couches tampon alternatives font partis du groupe des semi-conducteurs II-VI et ont une bande interdite directe, contrairement aux composés à base de sulfure d'indium également étudiés. Le ZnS, le ZnSe et le ZnO ainsi que certains de leurs composés ternaires sont parmi les matériaux

Chapitre III : Remplacement de la couche tampon CdS par Zn(O,S)

donnant les meilleures performances électriques. Les principales caractéristiques matériaux des couches tampon à base de Zn ont été répertoriés dans la table 3.1 [2].

	Eg (ev)	Affi elec. (ev)	structure	Parametre de maille (Å)	Densité (g/cm ³)
ZnO	3.3	4	Wurtzite	a=3.25 ; c=5.21	5.6
ZnS	3.8	3.9	Wurtzite	a=3.82 ; c=6.26	4.1
ZnS	3.8	3.9	Blende	5.42	4.0
ZnSe	2.7	---	Blende	5.68	4.0
CdS	2.4	3.8	Blende	5.83	4.8
CdS	2.4	3.8	Wurtzite	a=4.16 ; c=6.76	4.8

Tableau 3. 1: Principales caractéristiques matériau des couches tampon à base de Zn

Le *sulfure de zinc* (ZnS) a été le premier matériau étudié pour remplacer le CdS, le zinc suivant le cadmium dans la colonne 12 de la classification périodique. Les premiers résultats de cellules solaires CIGSe à couche tampon ZnS, reportés en 1992 [3], [4], atteignaient à peine 10 % de rendement dû au large CBO (~ 1,6 eV) présent à l'interface absorbeur/couche tampon [3]. Les couches minces de ZnS répertoriées dans la littérature ont été synthétisées selon cinq techniques de dépôt différentes : le CBD, le dépôt par couche atomique (Atomic Layer Deposition, ALD), l'évaporation, la pulvérisation cathodique et une technique constituée de successions de dépôts de précurseurs et d'expositions sous flux gazeux réactif (Ion Layer Gaz Reaction, ILGAR) [5]. Les deux premières CBD-ZnS offrant une toxicité réduite ont été développées en premier chez Showa Shell Sekiyu, avec des efficacités de cellules solaires de 14-15% sur des substrats de 100 cm², puis par Nakada et Contreras sur un absorbeur de record du monde menant à la record efficacité de conversion de 18,6% [6] [7].

Les couches tampon à base de *séléniure de zinc* (ZnSe) ont également permis l'obtention de hauts rendements de conversion. Ces couches peuvent être déposées par CBD, ALD, co-évaporation ou épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy, MOVPE) [5]. Un rendement maximal 15,7% [8] a été atteint.

Lorsque la fenêtre ZnO est directement déposée sur CIGS par MOCVD ou pulvérisation cathodique la cellule solaire peut être interprétée comme cellule sans couche tampon. D'un point de vue technologique, ceci est avantageux pour réduire les coûts, car il élimine une étape supplémentaire de dépôt de couche tampon par une technologie différente. Différentes techniques ont été utilisées pour faire croître une couche tampon ZnO [ALD, électrodéposition (ED), MOCVD, CBD, ILGAR, et pulvérisation cathodique] dans la dernière décennie. Récemment, des cellules de prise d'enregistrement avec des rendements proches de 21% ont été fabriquées en utilisant la couche tampon ZnO, [18]

Un nouveau développement avec un potentiel élevé pour remplacer le tampon CBD CdS est le tampon ZnMgO pulvérisé. Le meilleur rendement de 16,2% (surface active) a été atteint par Matsushita Electric Industrial [9]. À l'heure actuelle, le potentiel de ce matériau à large bande passante est en cours d'investigation [10].

b) Pourquoi la couche tampon Sputtered-Zn (O, S) dans CIGS

Dans la structure classique de la cellule solaire à base de CIGS, CdS, contenant le matériau dangereux-Cd, est largement utilisé comme une couche tampon dans la cellule solaire à couche mince. Afin d'augmenter sa compatibilité environnementale, une couche tampon sans Cd peut être souhaitable dans les cellules solaires CIGS. En outre, le CdS avec une énergie de bande interdite d'environ 2,4 eV, où la plupart des photons bleus sont absorbés, limite la collection de photo-courant et donc l'efficacité des cellules. Par conséquent, une couche tampon alternative avec une bande interdite plus élevée est nécessaire pour remplacer la couche tampon CdS.

Le Zn (O, S), un matériau sans Cd et abondant avec une bande interdite plus élevée (variant avec une teneur en oxygène de 3.3 à 3,6 eV), est un candidat intéressant et prometteur pour remplacer le CdS conventionnel [11] [12] en tant que couche tampon. La figure 3.2 montre l'amélioration correspondante du photo-courant et de l'efficacité de conversion des cellules Zn (O, S) / CIGS. Les deux cellules de la figure 3.2 ont été fabriquées en utilisant le même absorbeur CIGS mais une couche tampon différente (CBD-CdS et pulvérisé Zn(O, S), respectivement) à NREL. De plus, la bande interdite

Chapitre III : Remplacement de la couche tampon CdS par Zn(O,S)

du Zn (O, S) pulvérisé peut être modifiée en faisant varier la fraction d'oxygène (voir Fig. 3.3). Zn (O, S), donc, est susceptible d'obtenir un meilleur décalage de bande de conduction lorsque Ga élargit la bande interdite de l'absorbeur CIGS, de manière à obtenir des cellules CIGS plus efficaces [13] [14]. Enfin, comparé au dépôt de bain chimique et au dépôt de couche atomique, le dépôt par pulvérisation de couche tampon de Zn (O, S) est le processus le plus attrayant en termes de traitement de jonction en ligne, à haut débit et à faible coût [15]

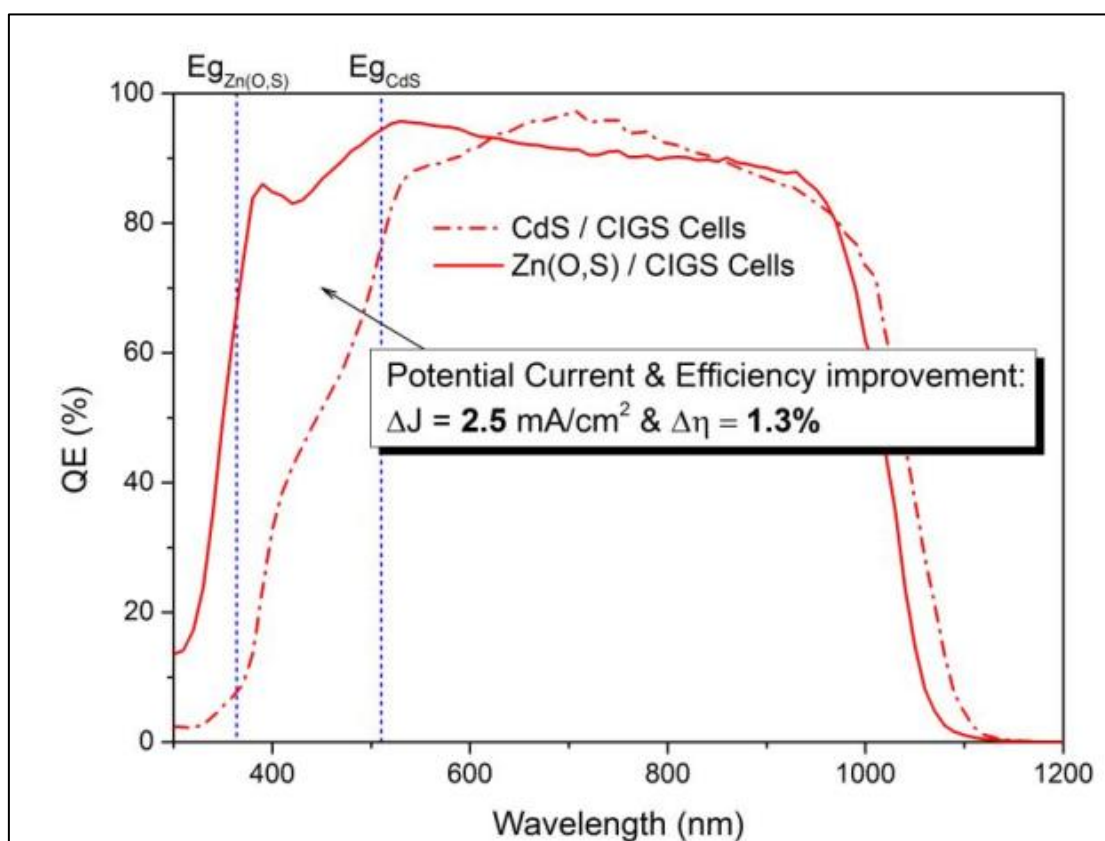


Fig 3. 2 : Comparaison de l'efficacité quantique entre les cellules solaires CdS / CIGS et Zn (O, S) / CIGS

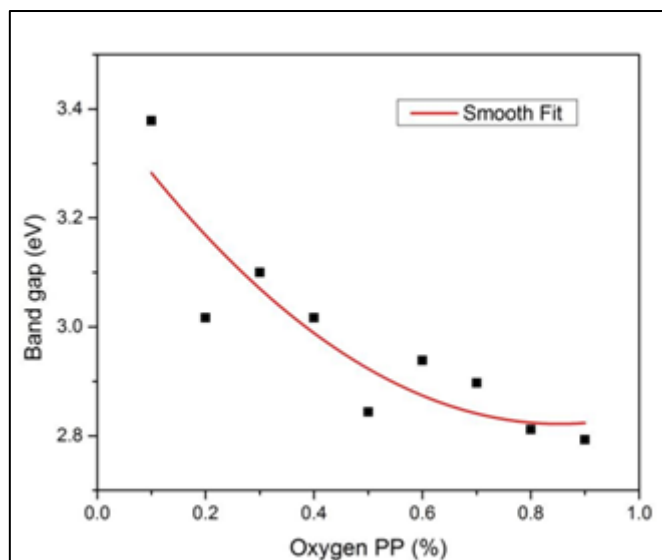


Fig 3. 3 : La relation entre la bande interdite de Zn (O, S) et la fraction d'oxygène dans le faisceau de pulvérisation d'argon pour le dépôt de Zn (O, S)

Habituellement, une courbe J-V bien tenue dans les cellules solaires devrait atteindre un facteur de remplissage plus élevé et donc une meilleure performance cellulaire. Cependant, des courbes J-V déformées ont été observées dans certaines des cellules Zn (O, S) / CIGS fabriquées à NREL et mesurées à la CSU. Des travaux antérieurs de Pudov et al [15] ont suggéré qu'une barrière secondaire à l'interface tampon-absorbeur est responsable de la distorsion du J-V dans les cellules CdS / CIGS.

Kanevce et al [16] ont trouvé que, dans la simulation numérique, les paramètres qui influencent la hauteur de la barrière, et donc la distorsion, sont l'amplitude du décalage de la bande de conduction (CBO), le dopage des couches p et n, la densité de défauts du CdS et les épaisseurs des couches CdS.

Dans cette partie, des couches tampons Zn (O, S) avec différentes teneurs en soufre ont été utilisées dans des cellules solaires CIGS. Le gap de ce matériau varie en fonction du taux de soufre entre 3.3 (ZnO) et 3.6 (ZnS) [14]. Les propriétés des cellules solaires correspondantes sont évaluées par SCAPS.

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Structure de cellule solaire

Dans cette section, nous analysons par simulation avec le programme SCAPS, l'impact des structures des cellules PV à base de CIGS sur ses performances intégrant les deux types des couches tampons (CdS et Zn(O,S)). Les deux structures des cellules solaires CIGS dans cette partie ($\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CBD}-\text{CdS}/\text{ZnO}$ et $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{PVD}-(\text{Zn}(\text{O,S})/\text{ZnO}$), sont présentées dans la Fig. 3.4. Les paramètres pour toutes les couches considérées sont illustrées le tableau 3.2.

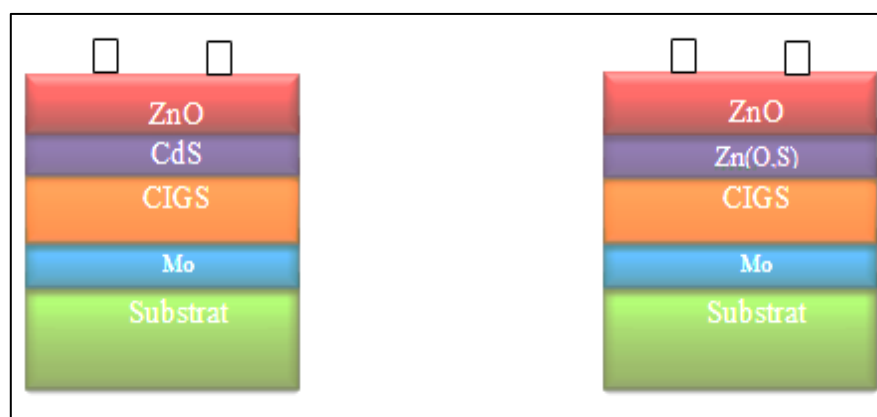


Fig 3. 4 : Structures schématiques des cellules solaires simulées - CIGS

	ZnO	CdS	Zn(O,S)	$\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$
Epaisseur (um)	0.2	0.05	0.05	3
Constante diélectrique	9	10	9	13.6
Mobilité d'électrons (cm²/V.s)	100	100	100	100
Mobilité du trou (cm²/V.s)	25	25	25	25
Densité de porteur (cm⁻³)	10^{18}	10^{18}	10^{17}	$2 \cdot 10^{16}$
Bande de gap (ev)	3.3	2.4	3.3 → 3.6	1.15
N_c (cm⁻³)	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$
N_v (cm⁻³)	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{19}$

Tableau 3. 2 : Paramètres adoptées pour différentes couches – CIGS

2. Alignement de bande

T. Minemoto et al ont simulé l'évolution des paramètres électriques standards en fonction de la valeur du CBO [17]. Cette simulation a montré que l'un des facteurs les plus importants de la couche CdS conduisant à haute performance dans des cellules solaires CIGS est l'appropriation du décalage de la bande de conduction à l'interface CdS/CIGS.

Dans ce but, les diagrammes de bande correspondants pour les deux types de cellules sont représentés sur la figure 3.5. La différence de gap entre les couches donne une discontinuité dans la bande de conduction « EC » et la bande de valence « EV ». Comme on le voit sur la figure 3.5, pour les deux structures, il est nécessaire que ΔE_V soit négative pour diminuer la recombinaison entraînée par l'injection des trous à partir de la couche absorbante à couches tampons. Dans les deux cellules, ΔE_V est égale à -1,2eV, -1.95eV pour CIGS/CdS et CIGS/Zn(O,S), respectivement. Au contraire, ΔE_C est positive pour les structures CIGS/CdS et CIGS/Zn(O,S), égale à 0,2eV et 0,1eV, respectivement, Un décalage positif est souvent appelé une "spike" créée à l'interface entre la couche tampon et la couche absorbante induisant une barrière pour le photocourant d'électrons générés dans la couche CIGS.

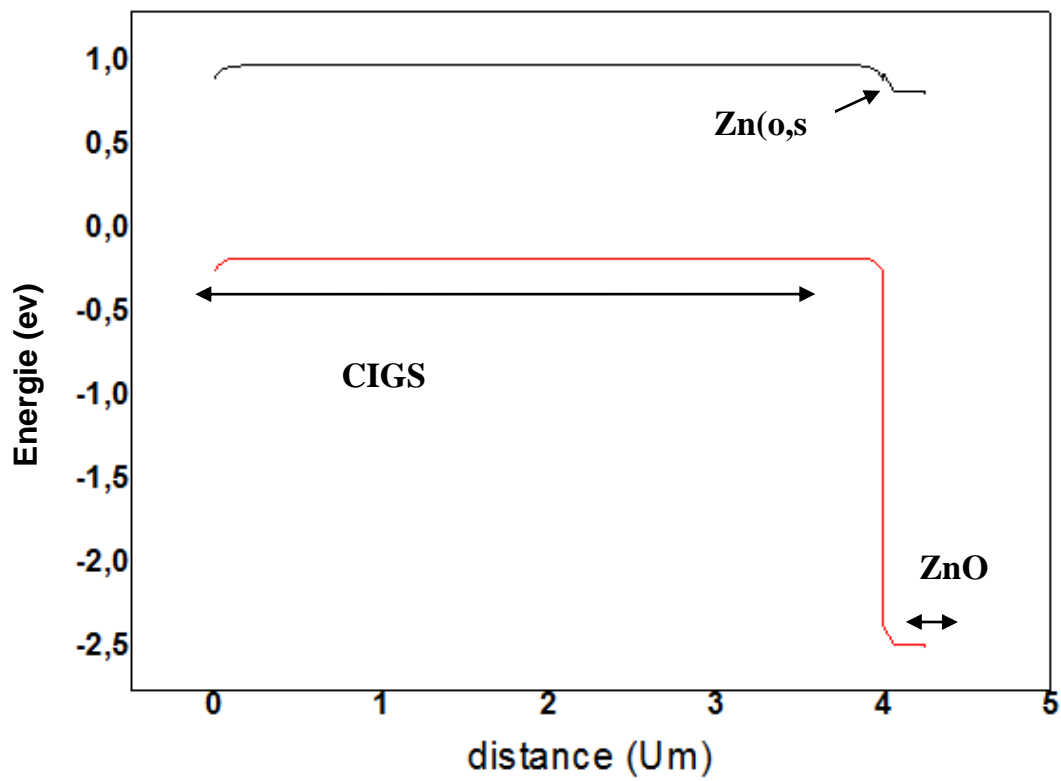
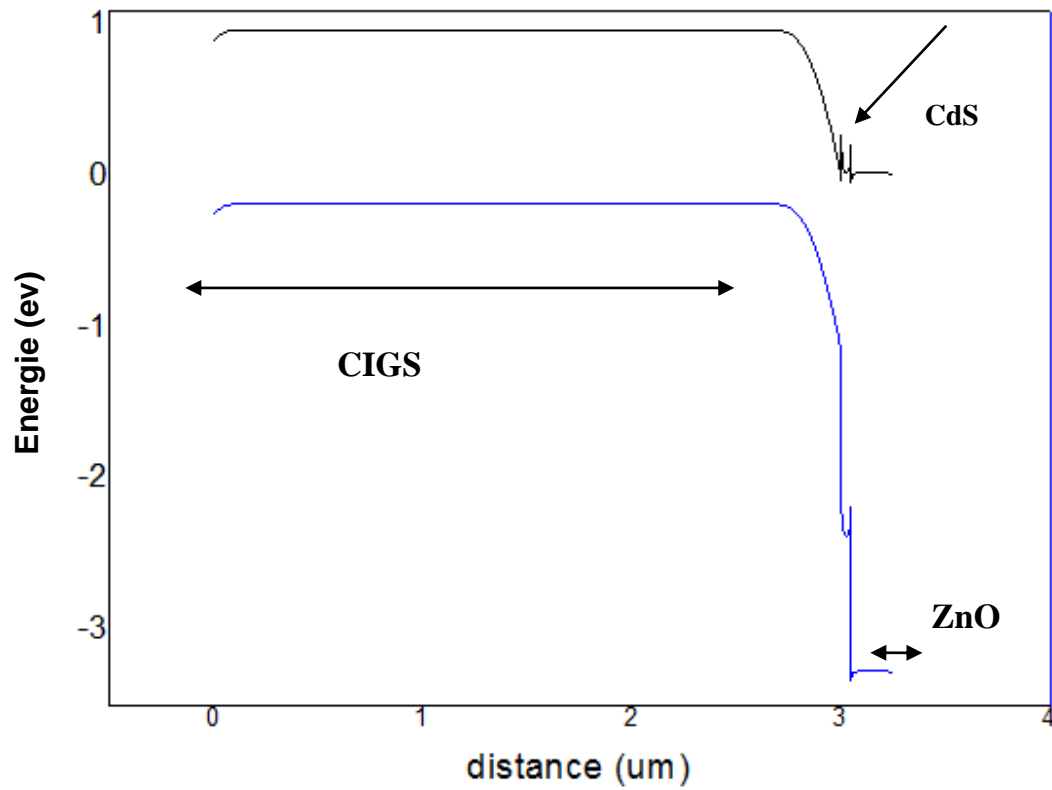


Fig 3. 5 : Bandes diagramme pour les deux structures étudiées

3. L'effet de la couche absorbeur CIGS:

L'effet de la variation de l'épaisseur X_{CIGS} de 0.4 μm à 4 μm et la concentration de dopage de la couche absorbante sur le rendement de la cellule solaire à base de CIGS pour les deux structures est illustré sur la figure 3.6. Nous notons quand l'épaisseur et le dopage augmentent l'efficacité de la cellule solaire augmente. Plus la couche de type p augmente, plus les photons ayant une grande longueur d'onde peuvent être collectés dans la couche d'absorbeur. Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés. Ils sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais ceux-ci souvent ces impuretés ou imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, donc une forte concentration de défauts discrimine le transport porteur, réduire l'efficacité de la conversion.

Le rendement est au maximum lorsque le dopage est $2.5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 18% pour la première structure (CdS / CIGS) et 17.85% pour la deuxième structure (Zn (O, S) / CIGS). Nous notons aussi que 3 μm de CIGS donnent le meilleur rendement pour les deux structures. On note que les performances obtenues pour les deux structures CIGS / CdS, CIGS / Zn (O, S) est équivalent à chaque point.

4. L'effet de la couche fenêtre ZnO :

La figure 3.7 représente la variation de rendement électrique en fonction de l'épaisseur et de la concentration de dopage pour la couche de fenêtre ZnO. A partir de la figure 3.7, le rendement augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de dopage de la couche de fenêtre. Il est maximum pour les deux structures lorsque l'épaisseur est 0.02 μm , 18.85% pour la première structure et 18.8% pour la deuxième structure. Donc pour avoir une amélioration des performances, il faut utiliser une couche fenêtre ZnO fine et fortement dopée. Nous notons que la performance obtenue pour les deux structures CIGS / CdS, CIGS / Zn (O, S) est équivalente à chaque point. L'épaisseur de 0,02 μm et une concentration de 10^{22}cm^{-3} du ZnO doivent être choisie pour avoir un rendement maximal.

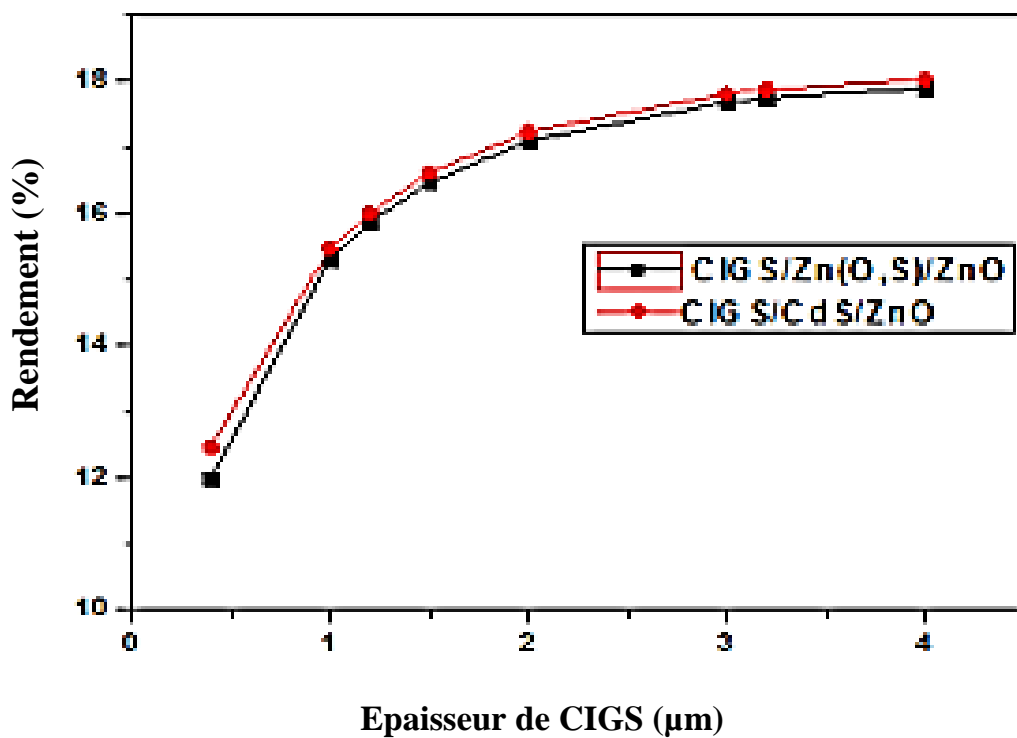
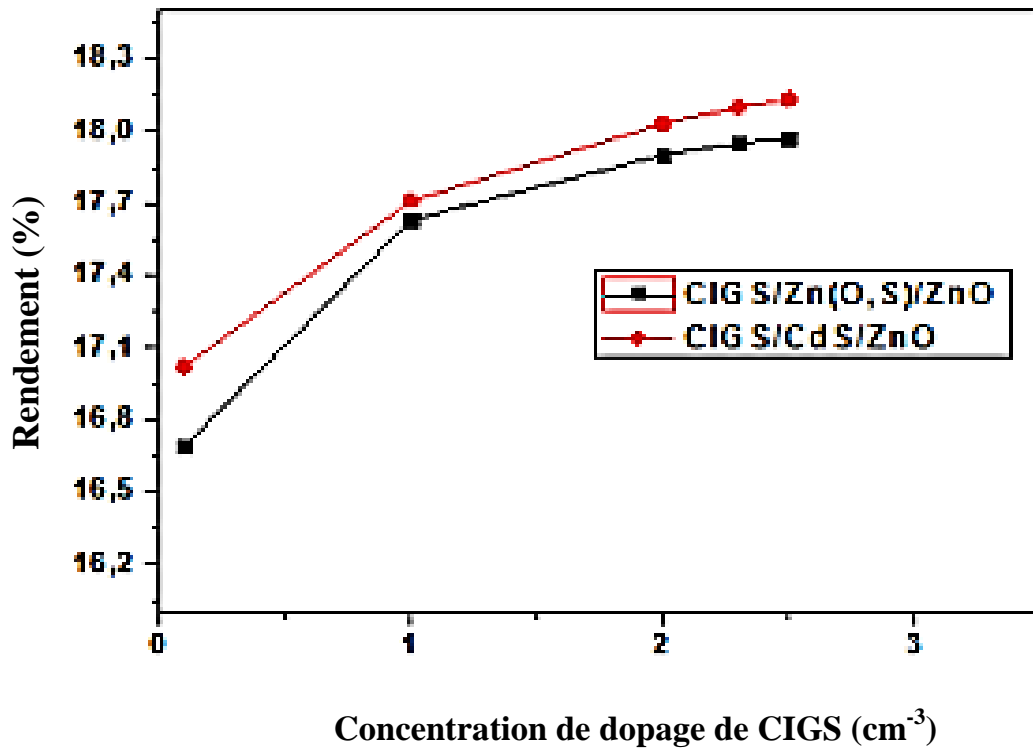


Fig 3. 6: Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche absorbante sur le rendement

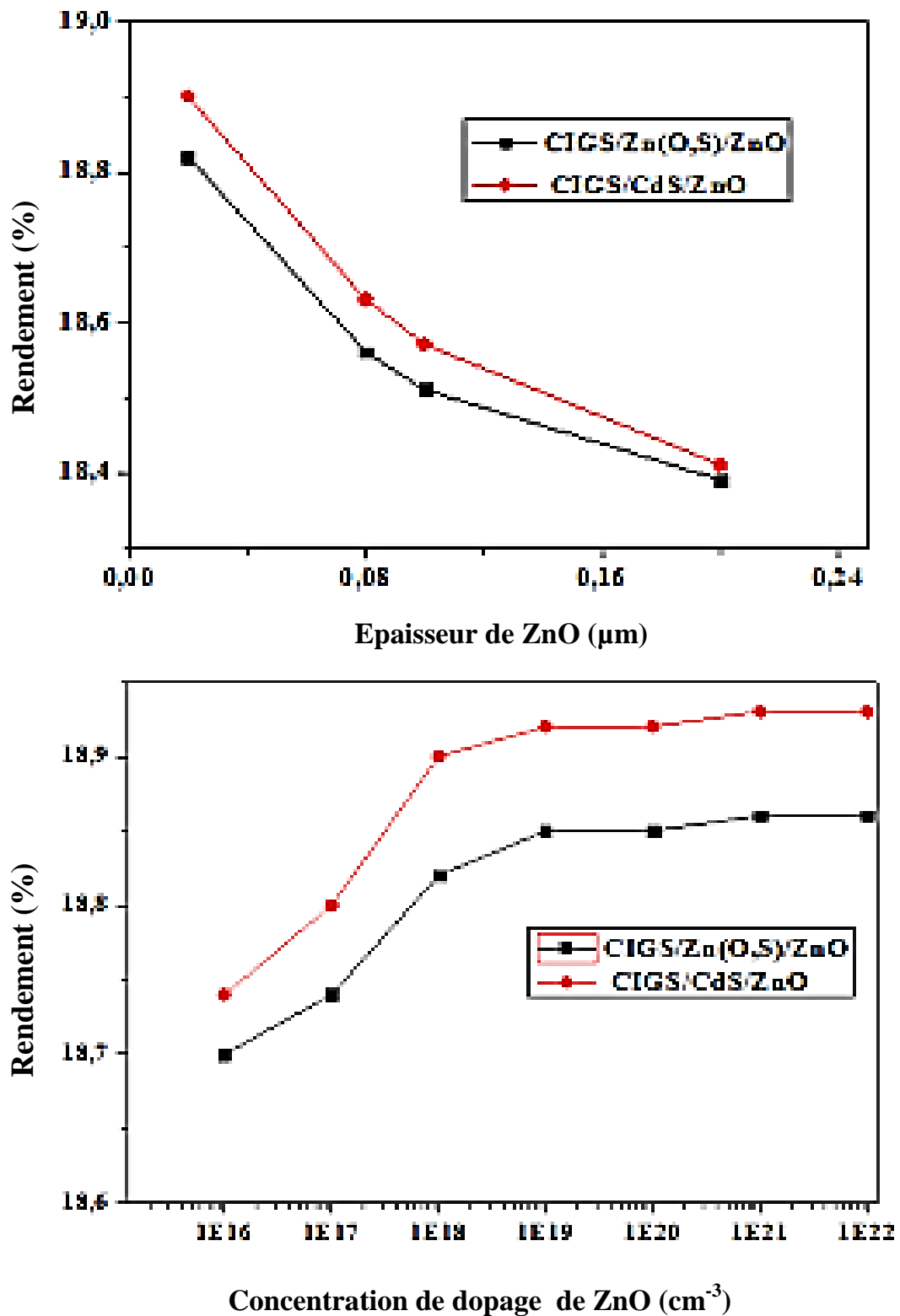


Fig 3. 7 : Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre sur le rendement

5. L'effet de la couche tampon (CdS/ Zn(O,S)) :

L'effet de la variation de l'épaisseur et de la concentration de dopage de la couche tampon sur l'efficacité de deux types de cellules solaires est illustré sur la figure 3.8. La variation de l'épaisseur de la couche tampon avec l'efficacité montre qu'il y a une diminution du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci c'est expliqué par une absorption significative des photons dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon réduit le nombre des photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_g$ (couche tampon). Tous les photons ayant une longueur d'onde supérieure à celle associée à l'intervalle de la longueur d'onde du semi-conducteur ne peuvent pas générer une paire électron-trou et sont donc perdus sous forme de chaleur. Cela affecte la création de paires électron-trou contribuant au photo-courant global où la diminution de l'efficacité. L'objectif est de récupérer les photons perdus pour améliorer la conversion des performances de la cellule solaire. Comme la lumière absorbée dans cette couche ne contribue pas de manière significative au photo-courant collecté, il est souhaitable que cette couche ait une épaisseur minimale. Le rendement est identique pour les deux structures lorsque l'épaisseur est $0.005 \mu\text{m}$.

La figure 3.8 représente la variation des performances électriques en fonction de dopage de 10^{16} jusqu'à $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ avec l'épaisseur de la couche tampon $0,005 \mu\text{m}$. Nous notons quand le dopage de la couche tampon augmente le rendement augmente. Lorsque le dopage de la couche tampon augmente, la barrière de potentiel dans l'hétérojonction CdS / CIGS ou Zn (O, S) / CIGS diminue, permettant une augmentation de la région de charge d'espace, améliorant ainsi la collecte de porteurs photo-générés et augmentant ainsi l'efficacité de la conversion. Le rendement atteint 18.95% pour CdS / CIGS et 18.85% pour Zn (O, S) / CIGS. On note que la performance obtenue pour les deux structures CIGS / CdS, CIGS / Zn (O, S) est équivalente à chaque point. Par conséquent, Zn (O, S) est un matériau prometteur à utiliser dans les cellules solaires à base de CIGS en tant que couche tampon sans Cd.

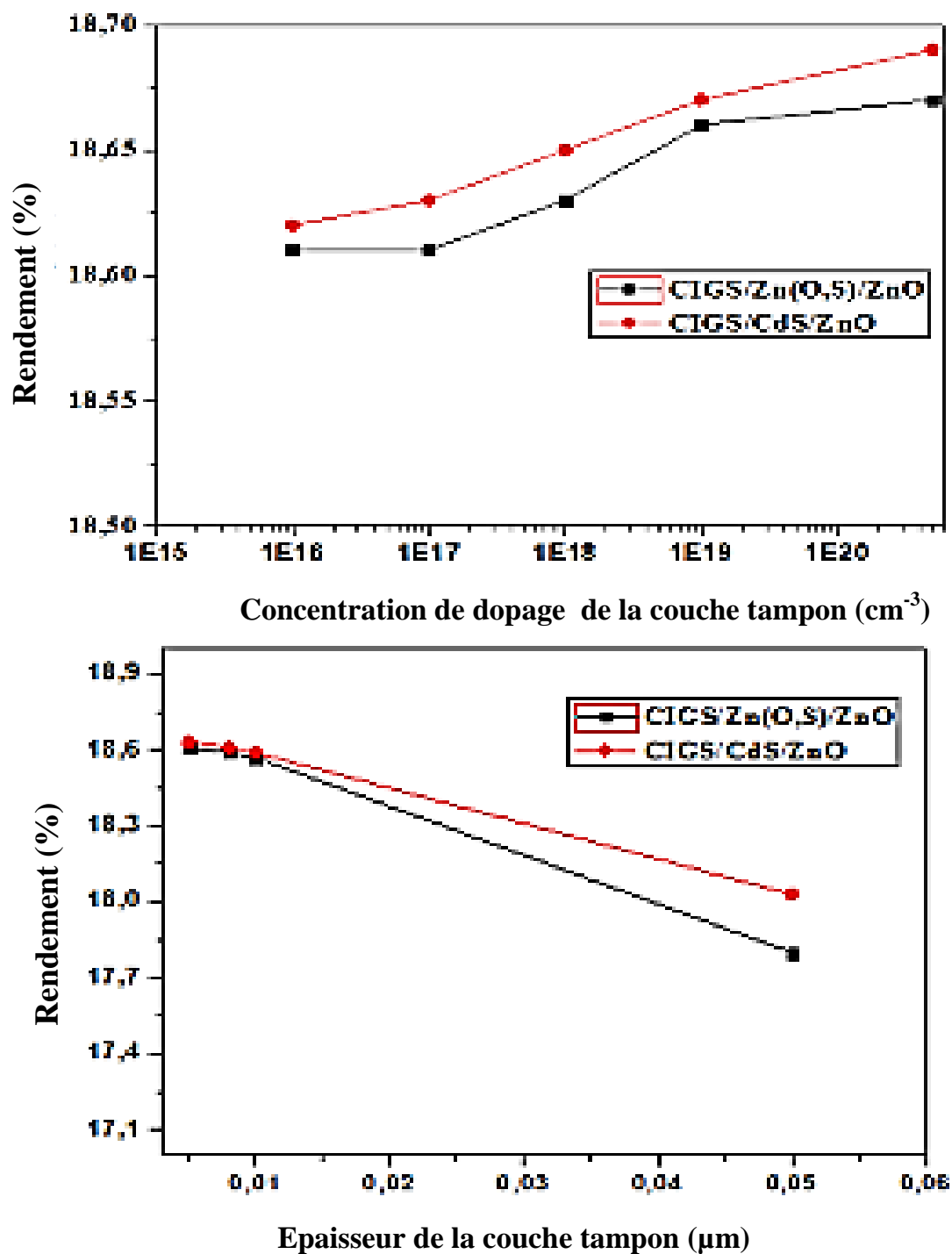


Fig 3. 8 : Variation de la concentration de dopage et l'épaisseur de la couche tampon sur le rendement

IV. CONCLUSION

Dans cette partie nous remplaçons la couche tampon traditionnelle CdS de type n par une couche tampon Zn(O,S) de type n. Cette couche n'est pas toxique., elle a une bande interdite plus élevée et elle est déposée par pulvérisation PVD, qui est moins chère que le dépôt de bain chimique CBD. Nous trouvons que la cellule solaire $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2 / \text{Zn}(\text{O}, \text{S}) / \text{ZnO}$ peut obtenir une performance électrique équivalente à la cellule solaire qui est basée sur $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2 / \text{CdS} / \text{ZnO}$, de sorte que nous pouvons remplacer la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)). Donc le Zn (O, S) est un matériau prometteur à utiliser dans les cellules solaires à base de CIGS en tant que couche tampon sans Cd.

RÉFÉRENCES

- [1] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.H.Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl, “Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ based thin film photovoltaics: present status and current developments”, *Progress in Photovoltaics.: Research and Applications*, vol 18, no 6, p 411-433, (2010)
- [2] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler et L. Stolt, “Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient” *Journal of Applied Physics*, vol 100, no 4, p- 044506, (2006)
- [3] R. Ortega Borges, D. Lincot, J. Vedel “Chemical bath deposition of zinc sulfide thin films” *Proceedings of the 11th EC PVSEC, Montreux, Switzerland*, p 862–865. (1992)
- [4] J. Kessler, M. Ruckh, D. Hariskos, U. Ruhle, R. Menner, H.W. Schock “Interface engineering between CuInSe_2 and ZnO ” *Proceedings of the 23rd EC PVSEC, Louisville*, p 447–452, (1993)
- [5] D. Hariskos, S. Spiering et M. Powalla, “Buffer layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells and modules”, *Thin Solid Films* vol 480, p 99–109, (2005).
- [6] T. Nakada, M. Mizutani “18% Efficiency Cd-free $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers”. *Japanese Journal of Applied Physics*; vol 41, no 2B, p L165–L167, (2002).
- [7] R.N. Hattacharya, M.A. Contreras, G. Teeter “18.5% Copper indium gallium diselenide (CIGS) device using single-layer chemical-bath-deposited $\text{ZnS}(\text{O, OH})$ ” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 43, no 11B, p L1475–L1476, (2004)

[8] W. Eisele, A. Ennaoui, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, C. Pettenkofer, J. Krauser, M. Lux-Steiner, S. Zweigart and F. Karg, "XPS, TEM and NRA investigations of Zn(Se,OH)/Zn(OH)₂ films on Cu(In,Ga)(S,Se)₂ substrates for highly efficient solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol 75, no1-2, p 17-26, (2003).

[9] T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, Y. Hashimoto "Cd free CIGS solar cells fabricated by dry processes" 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, USA ,p. 656, (2002).

[10] T. Glatzel, H. Steigert, R. Klenk, M.C. Lux-Steiner, T.P. Niesen, S. Visbeck, "Zn_{1-x}Mg_xO as a window layer in completely Cd-free Cu (In, Ga)(S, Se)₂ based thin film Solar cells". *Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok*, p 707-708. (2004).

[11] D.A.R Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, D.B. Mitzi "Cd-free buffer layer materials on Cu₂ZnSn (S_xSe_{1-x})₄: Band alignments with ZnO, ZnS, and In₂S₃". *Applied Physics Letters*, vol 100, no 19, p 193904. (2012)

[12] M.T. Htay, Y. Hashimoto, N. Momose, K. Sasaki, H. Ishiguchi, S. Igarashi, K. Sakurai, K. Ito "A cadmium-free Cu₂ZnSnS₄/ZnO heterojunction solar cell prepared by practicable processes". *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 50, no 3R ,p 032301, (2011).

[13] M. Gloeckler, J.R. Sites, "Band-gap grading in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol 66, no 11, p 1891-1894, (2005).

[14] S. Sharbati, J.R. Sites "Impact of the Band Offset for n-Zn (O, S)/p-Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells". *IEEE Journal of photovoltaics*, vol 4, no 2, p. 697-702. , (2014).

[15] K. Ramanathan, J. Mann, S. Glynn, S. Christensen, J. Pankow, J. Li, J. scharf, L. Mansfield, M. Contreras, R. Noufi "A comparative study of Zn (O, S) buffer layers

and CIGS solar cells fabricated by CBD, ALD, and sputtering”. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE. IEEE. p. 001677-001681, (2012).

[16] A. Kanevce, M. Gloeckler, A.O. Pudov, J.R. Sites “Conduction-band-offset rule governing JV distortion in CdS/CIGS solar cells”. MRS Online Proceedings Library Archive, Vol. 865, (2005)

[17] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa “Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation” Solar Energy Materials & Solar Cells , vol 67,p 83-88, (2001).

[18] R.L. Garris, J.V. Li, M.A. Contreras, K. Ramanathan, L.M. Mansfield, B. Egaas, A. Kanevece “ Efficient and stable CIGS solar cells with ZnOS buffer layer”. Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th. IEEE, p. 0353-0356, (2014).

CHAPITRE IV : SIMULATION NUMÉRIQUE DE GRAD-CIGS/CDS/GRAD-ZN(O,S)

Dans le but d'avoir une cellule solaire à base de cuivre indium galium sélénure CIGS ultra-mince avec un bon rendement et moins couteux, nous simulons une nouvelle structure utilisant une couche absorbante qui possède une énergie de gap variante graduée et une couche fenêtre graduée. Nous utilisons un simulateur de capacitance de cellule solaire à 1 dimension (SCAPS-1D) pour étudier les propriétés des cellules solaires à base de cuivre-indium-gallium-disélénure (CIGS). L'étude se concentre sur la simulation des caractéristiques d'un module photovoltaïque (le facteur de forme et la performance de la cellule).

I. DESCRIPTION DE LA CONCEPTION DE LA SIMULATION :

Les cellules solaires basées sur l'absorbeur Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ (CIGS) à couche mince ont des contributions majeures dans la technologie photovoltaïque grâce à leur coût réduit, leurs modules flexibles et leur rendement de conversion énergétique supérieur à 22% [1] [2]. L'absorbeur fonctionne comme une zone dopée de type p dans le modèle CIGS avec une épaisseur typique de 1-2 μm [3] [4] [10]. Cependant, en vue d'une production de masse à bas coût, il faudra encore réduire l'épaisseur. La principale raison à cela est le coût du matériau, le fait que les ressources en indium et en gallium sont limitées et la nécessité de réduire la durée du processus afin d'obtenir une production plus élevée. En introduisant la teneur en gallium, $[\text{Ga}] / ([\text{Ga} + \text{In}])$, la bande interdite de CIGS peut varier de 1,02 à 1,65 eV [2] [5].

Nous avons déjà montré les effets de la bande interdite de l'absorbeur sur les performances de la cellule solaire CIGS dans le deuxième chapitre, dans cette partie, la bande interdite CIGS est variante. Pendant la croissance du tampon CdS sur l'absorbeur CIGS, l'épaisseur critique de la couche tampon CdS s'est avérée être d'environ 50 nm [6] trouvé dans chapitre II. Le Zn(O,S) est utilisée dans le chapitre précédent comme couche tampon ,maintenant nous considérons comme couche fenêtre

c'est à dire nous remplaçons la couche fenêtre ZnO par l'oxysulfure de zinc (Zn (O, S)) qui a une bande interdite graduelle dans l'intervalle 3.3 à 3.6 eV [7]

II. SIMULATION NUMERIQUE

Dans cette partie, la cellule solaire étudiée est une hétérojonction (n-p) qui se compose d'une couche absorbante de Cu (In, Ga) Se₂, qui a un gap variant (graduelle) de 1.02 à 1.65 eV, et une couche tampon CdS déposée par bain chimique [8] et une couche fenêtre graduelle Zn(O,S) déposée par pulvérisation cathodique (PVD) [7]. La structure est montrée dans la figure 4.1.

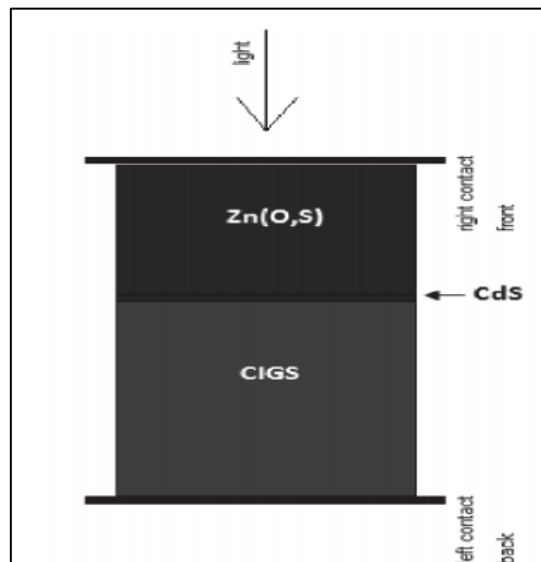


Fig 4. 1 : Structure schématique de cellules solaires à couche mince typiques basées sur CIGS

Dans cette étude, nous utilisons le logiciel de simulation numérique SCAPS pour prédire les changements apportés aux performances des cellules solaires CIGS qui sont introduites par la présence des épaisseurs d'absorbeur et de fenêtre. Les paramètres pour toutes les couches considérées sont illustrés dans le tableau 4.1

	ZnO	Grad-Zn(O,S)		Grad-CIGS	
Epaisseur (um)	0.2	0.05		3	
Constante diélectrique	9	9		13.6	
Mobilité d'électrons	100	100		100	
Mobilité du trou (cm ² /V.s)	25	25		25	
Densité de porteur (cm ⁻³)	10 ¹⁸	10 ¹⁷		2*10 ¹⁶	
Bande de gap (ev)	3.3	3.3	3.6	1.02	1.65
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	

Tableau 4. 1 : Paramètres adoptés pour différentes couches – CIGS.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Plusieurs groupes de recherche tentent d'améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de CIGS [9][10]. De plus, le remplacement de la couche tampon CdS toxique par d'autres matériaux a été rapporté [11] [6]. L'un des principaux défis dans les cellules solaires à base de CIGS est le coût des matériaux dont la production en masse de ces dispositifs est limitée par rapport aux cellules solaires à silicium simple ou poly-cristallin conventionnelles. L'épaisseur typique de l'absorbeur CIGS est d'environ 1 à 2 μm [4], mais elle n'est pas rentable et l'épaisseur de la cellule doit être réduite. Cette partie présente une étude visant à optimiser la cellule solaire basée sur CIGS en considérant les effets de l'épaisseur de couche sur la performance de la cellule et la structure graduée de Zn (O, S). A cet égard, la structure de la cellule solaire à couche mince basée sur CIGS est représentée sur la figure 4. 1.

1. Effet de l'épaisseur de la couche d'absorbante gradée-CIGS :

La figure 4.2 montre la variation de l'efficacité et du facteur de remplissage par rapport à l'épaisseur CIGS. On montre qu'en augmentant l'épaisseur de 0,05 μm à 0,3 μm, l'efficacité passe de 14,91 à 24,22%, l'efficacité augmente d'environ 10% et après 0,3 μm chute. De la simulation, des résultats ont été trouvés que la valeur

optimisée du p-CIGS gradué est de $0,3 \mu\text{m}$, ce qui conduit à une cellule solaire plus fine et moins chère.

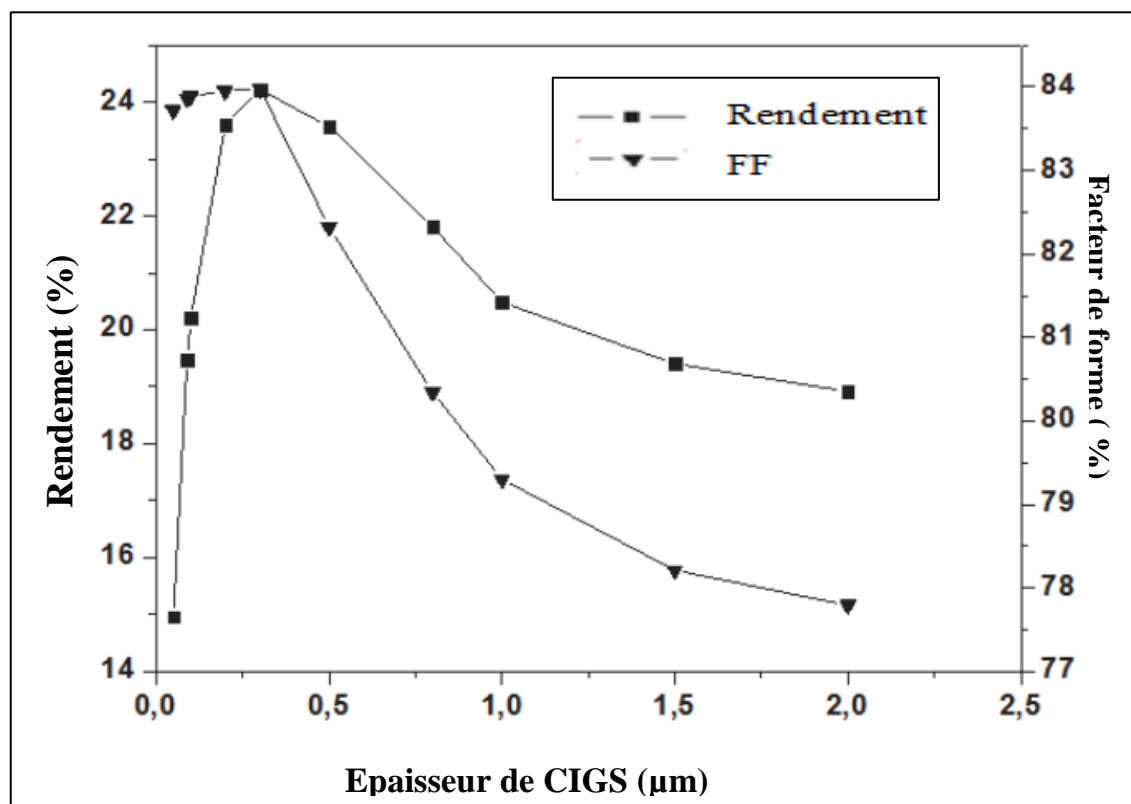


Fig 4. 2 : Variation de rendement et de facteur de forme en fonction de l'épaisseur de CIGS.

2. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre graded-Zn(O,S) :

La figure 4.3 montre la variation de l'épaisseur de l'oxyde conducteur transparent (TCO), $n\text{-Zn(O,S)}$ graduée, en fonction du facteur de remplissage (FF) et de l'efficacité. On montre qu'en diminuant l'épaisseur du Zn(O,S) graduée, le rendement cellulaire augmente. C'est grâce à ce fait que $n\text{-Zn(O,S)}$ n'est pas totalement transparent pour la lumière et que cette couche absorbe et réfléchit toujours la lumière du soleil. Comme le montre la figure 4.3, en augmentant l'épaisseur de Zn(O,S) , l'absorption de la lumière augmente et conduit à une efficacité plus faible. En diminuant l'épaisseur de la couche de Zn(O,S) graduée de $1 \mu\text{m}$ à $0,001 \mu\text{m}$, il est prédit que le rendement cellulaire augmente d'environ 20,10% à 20,80%. De plus, la courbe FF a le même taux croissant que celui représenté sur la figure 4.3. Le calcul montre que la variation de l'épaisseur de Zn(O,S) n'a aucun effet sur la densité de

courant. Les résultats de simulation montrent une valeur optimisée de CIGS et une épaisseur de n-Zn (O, S) graduée est respectivement de 0,3 μm et 0,002 μm .

La figure 4.4 montre les caractéristiques J-V pour des valeurs optimisées telles que J_{SC} (courant de court-circuit), V_{OC} (tension de circuit ouvert), facteur de remplissage FF et rendement η sont de 40,28 mA / cm^2 , 0,7198 V, 83,56% et 24,23% respectivement

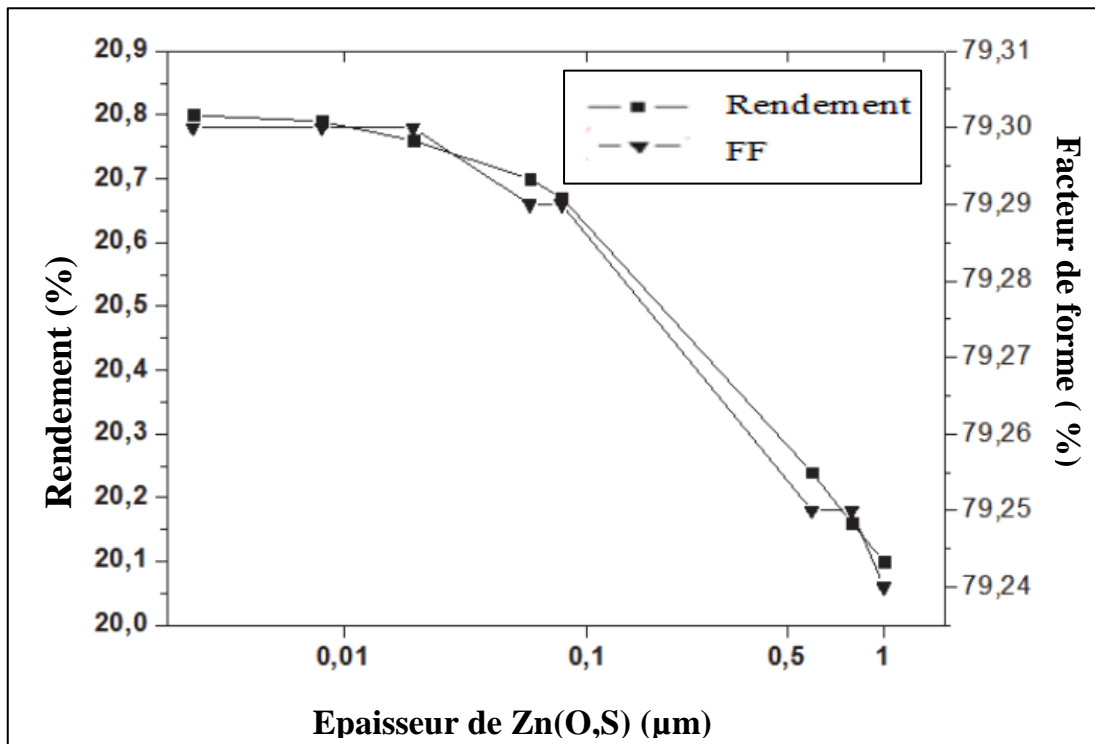


Fig 4. 3 : Variation de rendement et Facteur de forme en fonction de l'épaisseur de graded n-Zn(O,S)

3. Effet de dopage de la couche absorbante gradée-CIGS :

Nous notons quand la concentration de dopage de la couche absorbante augmente l'efficacité de l'augmentation de la cellule solaire. Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés. Ils sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais ceux-ci souvent ces impuretés ou imperfections dans le réseau, à partir d'un certain seuil, agissent comme facteurs de perte, donc une forte concentration de défauts discrimine le transport porteur, réduire l'efficacité de la conversion.

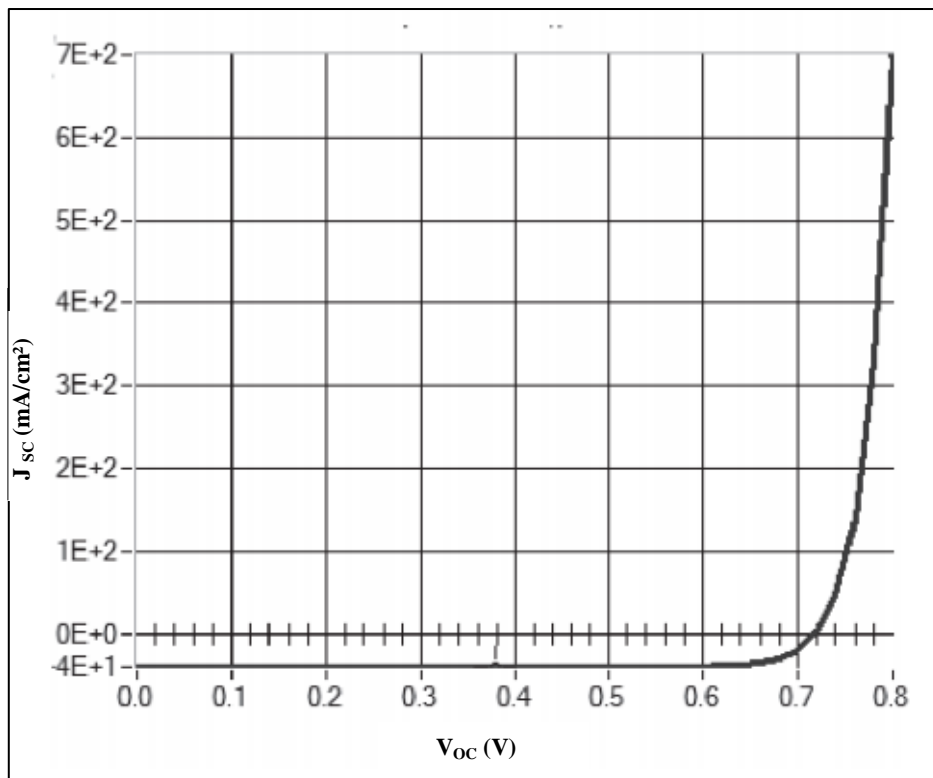


Fig 4. 4 : Caractéristique I-V de la structure étudié pour un rendement de 24.23%

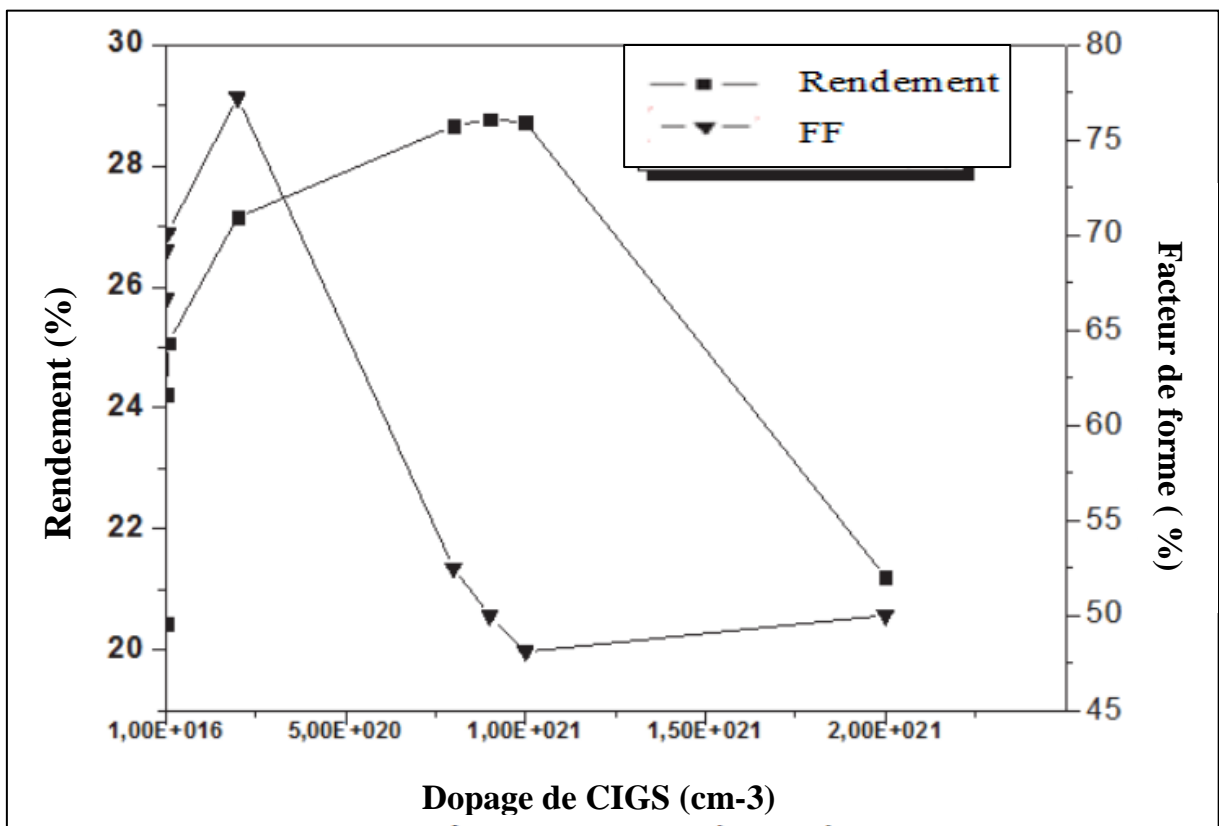


Fig 4. 5 : Variation de rendement et Facteur de forme en fonction de dopage de graded- CIGS

Chapitre IV : Simulation numérique de grad-CIGS/CdS/grad-Zn(O,S)

La figure 4.5 montre la variation de l'efficacité et du facteur de remplissage par rapport au dopage de CIGS. Il est montré qu'en augmentant le dopage de CIGS de $2 \cdot 10^{16}$ à $9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ le rendement augmente d'environ 8% (l'augmentation de l'efficacité de 20.44 à 28.77%) et après 10^{21} cm^{-3} tombe. Ces résultats de simulation concordent bien avec l'estimation théorique. Mais nous notons que pour cette valeur du dopage, le facteur de remplissage est faible donc il ne correspond pas à la valeur optimale. La meilleure valeur qui donne de bonnes performances et un bon facteur de remplissage est pour un dopage de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

4. Les paramètres optimums

Nous avons constaté que les deux paramètres, épaisseur et dopage, ont un impact très significatif sur l'amélioration du rendement de la conversion électrique. En effet, la variation de l'épaisseur peut affecter sur la collecte des porteurs photo-générés. Il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la couche fenêtre Zn(O,S) pour avoir un rendement optimale. Une épaisseur de $0.3 \mu\text{m}$ de l'absorbeur CIGS assure le meilleur transport des porteurs en réduisant leurs recombinaisons au niveau du contact arrière. De même le dopage peut affecter sur les porteurs photo générés. Au niveau de l'absorbeur CIGS, il est préférable d'augmenter la concentration du dopage à 10^{20} cm^{-3} de cette fine couche pour un meilleur rendement.

Les paramètres optimaux de la structure optimale obtenus par notre simulation pour les deux couches minces (Zn (O, S), CIGS) sont présentés dans le tableau 4.2 suivant.

Zn(O,S)		CIGS		V _{oc}	J _{sc}	FF	η
0.002 μ m	10^{17} cm^{-3}	0.3 μm	$2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	0.92 V	38.33mA/cm ²	77.23%	27.51 %

Tableau 4. 2 : les paramètres optimums

IV. CONCLUSION

Cette partie indique une étude numérique de cellules solaires à base de CIGS. Des optimisations numériques ont été effectuées en ajustant des paramètres tels que la combinaison de bande interdite, ainsi que la structure spécifique de la cellule. A partir du résultat de la simulation, on a trouvé que par optimisation de la structure graded-CIGS/CdS/ graded-Zn(O,S), la valeur optimisée de l'épaisseur CIGS graduée et Zn (O, S) graduée est de 0,3 μm et 0,002 μm respectivement. Une amélioration de l'efficacité de conversion est à 24,23%. Lorsque le dopage de CIGS est de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, l'efficacité augmente à 27,51%. L'épaisseur de la couche CIGS est très importante car elle influence sur l'efficacité et les coûts de fabrication. En raison de ces deux faits, l'argument a été fait que des forts absorbeurs, d'épaisseur plus mince et peu coûteuse peuvent donner la meilleure optimisation.

RÉFÉRENCES

- [1] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%,” *Physica Status Solidi (RRL)*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, (2016)
- [2] M. Asaduzzaman, M. Hasan, and A. N. Bahar, “An investigation into the effects of band gap and doping concentration on Cu(In,Ga)Se₂ solar cell efficiency,” *Springer Plus*, vol. 5, no. 1, p 578 , (2016)
- [3] A. O. Pudov, A. Kanevce, H. A. Al-Thani, J. R. Sites, and F. S. Hasoon, “Secondary barriers in CdS–CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 6, 064901 pages, (2005).
- [4] A. Chadel, B. Benyoucef, M. Chadel “Numerical analysis of the effect graded Zn (O,S) on the performance of the graded CIGS based solar cells by SCAPS-1D” *International Journal Nanoelectronics and Materials*, vol 9, no 1-7, p 103-110, (2016).
- [5] N. Khoshsirat, N. Amziah, M. Yunus, M.N. Hamidon, S. Shafie, N. Amin “Analysis of absorber layer properties effect on CIGS solar cell performance using SCAPS” *Optik International Journal for Light and Electron Optics*, vol 126, no 7-8, p 681–686, (2015).
- [6] M. Asaduzzaman, M. Hosen, M. Ali, Md, A.N Bahar “Non-toxic buffer layers in flexible Cu (In, Ga) Se₂ photovoltaic cell applications with optimized absorber thickness”. *International Journal of Photoenergy*, vol. 2017,(2017)
- [7] M. Buffière, S. Harel, C. Guillot-Deudon L. Arzel, N. Barreau, J. kessler “Effect of the chemical composition of co-sputtered Zn (O, S) buffer layers on Cu (In, Ga) Se₂ solar cell performance”. *physica status solidi (a)*, vol 212, no 2, p 282-290, (2015)
- [8] M.A. Mahdi, S.K.J. Al-Ani “Optical characterization of chemical bath deposition Cd_{1-x}Zn_xS thin films” *International journal nanoelectronics and materials*, vol. 5, p. 11-24, (2012)

[9] P. Chelvanathan, M.I Hossain, N. Amin “Performance analysis of copper–indium–gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS”. *Current Applied Physics*, vol 10, no 3, p S387-S391, 2010

[10] J. Pettersson, T. Torndahl, C. Platzer-Bjorkman, A. Hultqvist, M. Edoff “The Influence of Absorber Thickness on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Different Buffer Layers” *IEEE Journal Of Photovoltaics*, Vol. 3, no. 4, p 1376-1382, (2013).

[11] E. Gautron, M. Buffière, S. Harel, L. Asmann, L. Arzel, L. Brohan, J. Kessler, N. Barreau “Microstructural characterization of chemical bath deposited and sputtered Zn (O, S) buffer layers”. *Thin solid films*, vol 535, p 175-179, (2013).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'intégration des couches minces chalcopyrite cuivre – indium - gallium - disélénaire CIGS dans la technologie photovoltaïque et leur influence sur le rendement électrique tout en identifiant certains verrous qui limitent cette technologie. Ceci permet 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. La cellule solaire à couche mince à base de cuivre-indium-gallium- disélénaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ contient une fine couche tampon de sulfure de cadmium (CdS). Pour des raisons environnementales et industrielles, nous procédons au remplacement par un matériau sans Cd déposé sous vide, ceci représente une bonne partie de nos travaux de recherche. L'épaisseur de la couche CIGS est très importante car elle influence sur l'efficacité et les coûts de fabrication. Pour ces raisons nous une structure à mince absorbeur et à cout réduit donnant ainsi un rendement optimal.

L'objectif principal de la première partie de cette thèse est de remplacer la couche tampon CdS par l'oxysulfure de zinc $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ qui a une bande interdite plus large que CdS et il est déposé par co-pulvérisation (moins chère que le dépôt de bain chimique CBD). Nous commençons notre contribution de choisir une cellule de référence et testé par le logiciel SCAPS. Cette cellule se compose principalement d'une couche absorbante CIGS, une couche tampon CdS et une couche fenêtre de ZnO. Nous étudions la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire aux grandeurs épaisseur et dopage des couches CdS, ZnO et couche CIGS ainsi que la fraction molaire x du CIGS. A partir des résultats de la simulation, nous trouvons que la contribution de la région de charge d'espace dans la densité de photo-courant est dominante par rapport à celles des régions neutres. Cependant, les augmentations de l'épaisseur de la couche tampon ne font que réduire les performances de la cellule. En revanche, l'épaisseur optimale de la couche absorbante est de l'ordre de $3\ \mu\text{m}$ à $4\ \mu\text{m}$. On note une valeur optimale de rendement pour un taux de galium ($[\text{Ga}] / ([\text{Ga} + \text{In}])$) $x=0.3$ qui correspond à une énergie de gap $1.15\ \text{eV}$.

Conclusion générale

La cellule solaire basée sur $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Zn}(\text{O}, \text{S})/\text{ZnO}$ permet d'obtenir une performance électrique équivalente à la cellule solaire qui est basée sur $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$, de sorte que nous pouvons remplacer la couche tampon habituelle de sulfure de cadmium (CdS) par l'oxysulfure de zinc ($\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$) au moment où ce dernier n'est pas toxique. Par conséquent, $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ est un matériau prometteur à utiliser dans les cellules solaires à base de CIGS en tant que couche tampon sans Cd.

Dans la deuxième partie, nous réduisons l'épaisseur de la couche absorbante CIGS. La principale raison pour cela est le coût du matériau, le fait que les ressources en indium et en gallium sont limitées et la nécessité de réduire la durée du processus afin d'obtenir une production plus élevée. Dans une première étape, nous introduisons une couche absorbante graduelle qui peut varier de 1.02 à 1.65 eV et une couche fenêtre graduelle à la base de l'oxysulfure de zinc ($\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$) (à une bande interdite graduelle varie de 3.3 à 3.6 eV). Ainsi nous obtenons un meilleur rendement par optimisation de la structure $\text{graded-CIGS}/\text{CdS}/\text{graded-Zn}(\text{O}, \text{S})$. Ainsi la valeur optimisée de l'épaisseur CIGS gradué et $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ graduée est de 0,3 μm et 0,002 μm respectivement. Ces épaisseurs donnent une efficacité de conversion de 24,23%. Lorsque le dopage de CIGS est de $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, l'efficacité est de 27,51%.

PRESPECTIVES

Les travaux entamés dans cette thèse de doctorats permettent d'envisager un développement de nouvelle structure à haut rendement :

- Un résultat optimisé avec un meilleur rendement pour un taux de gallium $x=0.3$ ($\text{Cu In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$)
- Structure a envisagé avec une couche tampon sans cadmium Cd.
- Zn(O,S) est un matériau prometteur en vue d'utiliser dans les cellules solaires à base de CIGS
- L'utilisation de la couche absorbante graduelle en vue de réduire l'épaisseur de la cellule pour un meilleur rendement.
- Simulation numérique donne un rendement de 27.51%

Plusieurs pistes existent pour poursuivre le travail sur la recherche présentée dans cette thèse.

- 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 simulerons et optimiserons une structure à base de CIGS bicouches en utilisant un simulateur dimensionnel SCAPS-1D.
- Nous simulerons et optimiserons une structure à base de CZTS pour entamer par la suite, la modélisation des cellules photovoltaïques tandem de deuxième génération CZTS/CIGS, dont le but de réduire l'épaisseur de la couche CIGS

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- **A. Chadel**, B. Benyoucef, Et M. Chadel “A comparative study of CIGS solar cells based on Zn (O, S) buffer layers and CIGS solar cells based on CdS buffer layers”. Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, vol. 9, no 5-6, p. 653-656, (2015)
- **A.Chadel**, B. Benyoucef, et M. Chadel “Numerical analysis of the effect graded Zn (O, S) on the performance of the graded CIGS based solar cells by SCAPS-1D”. Int. J. Nanoelectron. Mater, 2016, vol. 9, p. 103-10.
- M. Chadel, B. Benyoucef, **A.Chadel**, M.M. Bouzaki, A. Benyoucef. “Study of a photovoltaic system connected to the network with different technologies the panel PV centred” International Journal of Applied Engineering Research , 10 pp 38931-38936, (2015)
- M. Chadel, M.M. Bouzaki, **A. Chadel**, M. Aillerie, B. Benyoucef “Influence of the spectral distribution of light on the characteristics of photovoltaic panel. Comparison between simulation and experimental”. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, p. 020054, (2017)
- M. Chadel, M.M. Bouzaki, **A. Chadel**, M. Aillerie, B. Benyoucef “Thickness optimization of the ZnO based TCO layer in a CZTSSe solar cell. Evolution of its performance with thickness when external temperature changes”. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, p. 012006, (2017)
- M. Chadel, **A. Chadel** , M.M. Bouzaki, M. Aillerie, B. Benyoucef, J-P Charles “Optimization by simulation of the nature of the buffer, the gap profile of the absorber and the thickness of the various layers in CZTSSe solar cells. Materials Research Express, , vol. 4, no 11, p. 115503 ,(2017)

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

M. Chadel, B. Benyoucef , **A.Chadel** “Etude et simulation numérique des performances d’une cellule solaire à base de CdTe ”. ; conférence international en énergie renouvelable 2013- Tunisie- , CIER 13.

A. Chadel, B. Benyoucef, M. Chadel “ Modélisation et optimisation d’un système hybride photovoltaïque éolien de puissance moyenne en vue d’alimenter une petite communauté ” conférence international en énergie renouvelable 2013, - Tunisie- CIER 13.

A.Chadel, B. Benyoucef, M. Chadel, M.M. Bouzaki “Simulation study of CIGS/CdS/Zn(O,S) structure solar cells”; The north african workshop on dielectric materials for photovoltaic systems NAWDMPV’2014.

M. Chadel, B. Benyoucef , **A.Chadel**, M.M. Bouzaki “Study of a PV system connected to the network and simulated by the code PVSYST” The north African workshop on dielectric materials for photovoltaic systems NAWDMPV’2014.

A. Chadel, B. Benyoucef M. Chadel, M.M. Bouzaki “Etude et simulation numérique des performances d’une cellule solaire à base de CIGS” 7th International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications May 6-8, 2014, Marrakesh-Morocco

M. Chadel, B. Benyoucef, **A. Chadel** “Study of a photovoltaic system connected to the network with different technologies of the panel PV”.; International Symposium on Computational and experimental investigations of Fluid and Structure Dynamics CEFSD’2015, Hammamet, TUNISIA.16-18, Mars 2015

A.Chadel, M. Chadel, M. Aillerie, B. Benyoucef “ Technical and economic analysis of hybrid solar/wind energy source for the site of Tlemcen-Algeria “. Energy Procedia, 2017, vol. 119, p. 29-37.

Chadel M, Bouzaki M M, **Chadel A**, Aillerie M, Benyoucef B. “Thickness optimization of the ZnO based TCO layer in a CZTSSe solar cell. Evolution of its performance with thickness when external temperature changes”. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 879(2017) 012006.

Résumé : L'objectif de cette thèse était de simuler une nouvelle cellule de sélénure de cuivre, d'indium et de gallium ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$) à haute efficacité. Ceci est accompli en créant un modèle dans le programme SCAPS. Un modèle de référence est testé pour confirmer la fonctionnalité du logiciel, et une approche par étapes est utilisée pour inclure des fonctionnalités supplémentaires. La première addition est le remplacement de la couche tampon traditionnelle CdS de type n par une couche tampon $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ de type n. La couche tampon $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ s'est avérée avoir un meilleur alignement de bande que CdS et a entraîné une amélioration significative des performances du dispositif. La cellule solaire basée sur $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Zn}(\text{O},\text{S})/\text{ZnO}$ permet d'obtenir une performance électrique équivalente à la cellule solaire qui est basée sur $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$,

Cela est suivi par l'inclusion de deux couches une couche absorbante graduelle $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ et une couche fenêtre graduelle $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ dont le but de réduire l'épaisseur de la couche absorbante. La simulation finale a abouti à une cellule $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ qui fonctionne à 24.23 % d'efficacité pour une épaisseur $0.3\mu\text{m}$ de CIGS gradué

Mots clé : $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, Couche tampon, ultramince, SCAPS1-D

ABSTRACT: The objective of this thesis was to simulate a new cell of selenium of copper, indium and gallium ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$) with high efficiency. This is done by creating a template in the SCAPS program. A reference model was tested to confirm the functionality of the software, and a stepwise approach used to include additional features. The first addition was the replacement of the traditional CdS type buffer buffer with an n-type $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ buffer. The $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ buffer layer was found to have better band alignment than CdS and resulted in a significant improvement in device performance. The solar cell based on $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Zn}(\text{O},\text{S})/\text{ZnO}$ makes it possible to obtain an electrical performance equivalent to the solar cell which is based on $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$,

This was followed by the inclusion of two layers of a $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ gradual absorbent layer and a gradual $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ graded layer but to reduce the thickness of the absorbent layer. The final simulation resulted in a $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ cell that operates at 24.23% efficiency for $0.3\mu\text{m}$ thickness of graduated CIGS

Keywords: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, buffer layer, Ultrathin, SCAPS1-D

ملخص: الهدف من هذه الرسالة هو محاكاة خلية جديدة من السلينيوم من النحاس والإنديوم والغالسيوم ($\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$) بكفاءة عالية. تم تحقيق ذلك عن طريق محاكاة باستعمال برنامج SCAPS. تم اختبار نموذج مرجعي لتأكد من وظيفة البرنامج، وتم استخدام نهج متدرج لتضمين ميزات إضافية. وكانت الإضافة الأولى هي تغيير الطبقة العازلة التقليدية من النوع CdS بنوع آخر $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ و تم العثور على أن طبقة $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ أدت إلى تحسن كبير في أداء الجهاز. تمكن الخلية الشمسية القائمة على $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{Zn}(\text{O},\text{S})/\text{ZnO}$ من الحصول على أداء كهربائي مكافئ للخلية الشمسية التي تعتمد على $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$

في المرحلة الثانية سنستعين بطبقة ماصة تدريجية $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ وطبقة نافذة تدريجية $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ هدفها التقليل من سمك الطبقة الماصة. المحاكاة النهائية أدت إلى خلية $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ التي تعمل بكفاءة 24.23% لسمك $0.3\mu\text{m}$ من CIGS المتدرجة

الكلمات المفتاحية: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, الطبقة العازلة, طبقة رقيقة, SCAPS1-D

A comparative study of CIGS solar cells based on Zn (O, S) buffer layers and CIGS solar cells based on CdS buffer layers

A. CHADEL*, B. BENYOUCEF, M. CHADEL
URMER Research unit, Tlemcen University BP. 119, Tlemcen, Algeria

Thin film solar cell based on copper-indium-gallium-diselenide Cu(In,Ga)Se_2 contain a thin cadmium sulfide (CdS) buffer layer. For environmental and industrial reasons, its replacement by a Cd-free material deposited under vacuum is among the challenges of the research community. In this work, we replaced the CdS buffer layer by the oxysulfure of zinc (Zn(O,S)) which has a higher band gap and thus allows greater blue photon collection to achieve higher photon current. In this work we used a simulation code we replace the CdS with Zn (O, S) for different thickness of each layer. We have shown that the solar cell based on CIGS / Zn (O, S) / ZnO can obtain an equivalent efficiency of the solar cell based on CIGS / CdS / ZnO for all thicknesses are studying the absorbent layer and the layer window.

(Received March 21, 2015; accepted May 7, 2015)

Keywords: Simulation, SCAPS 1-D, CdS, CIGS, Performance

1. Introduction

Copper-indium-gallium-diselenide (CIGS) thin film solar cell has achieved the highest conversion efficiency [1] compared to other Cu-chalcopyrite thin film solar cells as well as CdTe and amorphous Si thin film solar cells. CIGS Solar cells, constituted by a pile of thin layers [2], contain in particular a fine layer called buffer layer between the absorber and before the contact, necessary for the obtaining of high efficiencies on conversion. This buffer layer is generally consisted of sulphide the cadmium (CdS) and presents three major problems from an environmental point of view, cadmium is a carcinogenic element [3], which although is present in very small quantity as a plug layer and being able to be recycled at the end of the lifetime panels, its represents a potential danger during its storage on the production sites

Concerning the efficiency on the device, band-gap energy of the CdS (2,4 eV) can seem penalizing and preventing the generation of carriers in the absorber from photons of higher energy.

At the industrial level, the synthesis of the CdS is made by CBD [4] (Chemical bath deposition) and entraine a break of the space on the production line, as well as costs caused by the storage of dangerous reactives (cadmium, thio-urea, ammonia water) and the treatment of toxic waste

One of the materials candidates for the replacement of the CdS, allowing the obtaining of equivalent efficiency on conversion, is the oxysulfure of zinc (Zn (O, S)).

2. Materials and methods

2.1 Why Zn(O,S) buffer layer in CIGS

Zn(O,S), a Cd-free and abundant material with higher band gap (varying with oxygen content from 2.8 to 3.6 eV), is an attractive candidate. Fig. 1 shows the corresponding enhancement of photocurrent and conversion efficiency of Zn(O,S)/CIGS cells. The two cells in Fig. 1 were fabricated by using the same CIGS absorber but different buffer layer (CBD-CdS and sputtered-Zn(O,S), respectively) at NREL. Zn(O,S), thus, is likely to achieve better conduction-band offset when Ga expands the band gap of CIGS absorber, so as to obtain a higher efficiency CIGS cells [5], [6]. Finally, compared to chemical bath deposition and atomic layer deposition, the sputtering deposition of Zn(O,S) buffer layer is the most attractive process in terms of its suitability for inline, high throughput, and low-cost processing of junction [7].

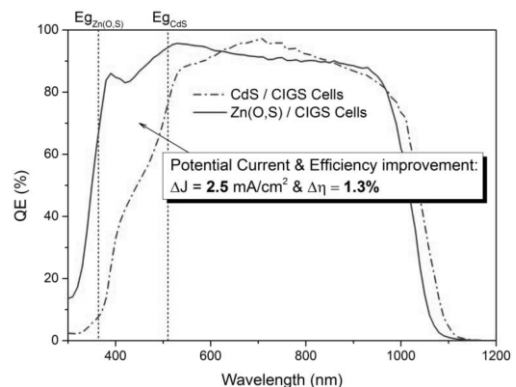


Fig. 1. Quantum efficiency comparison between CdS/CIGS and Zn(O,S)/CIGS solar cells.

2.2 Solar cell structure

The solar cell with Copper indium gallium diselenide Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) consists typically of a layer of Mo deposited on a glass substratum with lime sodium as contact defers for the solar cells. Cu(In,Ga)Se₂ is deposited on the back electrode of Mo as photovoltaic material absorber. The heterojunction is then achieved by the deposit of chemical bath (CBD) of CdS or by Sputtered-deposited (PVD) of Zn (O, S) and by the deposit of spraying(pulverizing) of an intrinsic nominally not doped layer of ZnO, then a layer strongly doped by ZnO. Which has an energy of gap for 3.3 eV is transparent for the main part of the solar spectrum which is thus noted as layer of window of solar cells.

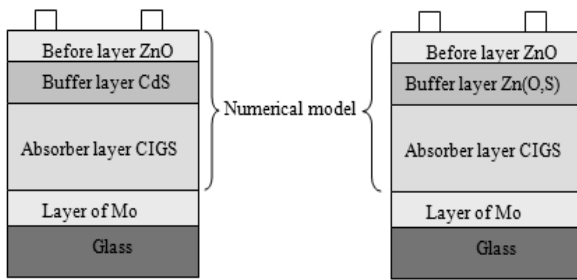


Fig. 2. Schematic structure of the simulated solar cell.

2.3 Solar cell characteristics

The current-voltage (J - V) characteristic of the cell is given by the following equation [8]:

$$J = J_{ph} - J_0 \left(e^{\frac{V}{Q U_t}} - 1 \right)$$

Table 1. Parameter values adopted for the solar cell in the simulation.

Parameter	CIGS	CdS	Zn(O,S)	ZnO
Layer thickness W[nm]	3000	50	50	200
Relative permittivity ϵ/ϵ_0	13,6	10	9	9
Electron mobility μ_e [cm ² /Vs]	100	100	100	100
Hole mobility μ_h [cm ² /Vs]	25	25	25	25
Acceptor or Donor concentration[cm ⁻³]	P:2 × 10 ¹⁶	N:10 ¹⁷	N:10 ¹⁷	N:10 ¹⁸
band gap Energy Eg [eV]	1,15	2,4	3,3 – 3,6	3,3
Effective density of states N _C [cm ⁻³]	2,2 × 10 ¹⁸	2,2 × 10 ¹⁸	2,2 × 10 ¹⁸	2,2 × 10 ¹⁸
Effective density of states N _V [cm ⁻³]	1,8 × 10 ¹⁹	1,8 × 10 ¹⁹	1,8 × 10 ¹⁹	1,8 × 10 ¹⁹

Where: the saturation current density J_0 is extrapolated according to equation. [9]:

$$J_0 = J_{00} e^{\frac{-E_g}{QKT}}$$

Where: J_{00} is a constant which depend to temperature.

The diode ideality factor Q and J_{00} are extracted from the reference [10].

From the J - V characteristic, we can easily deduce the short-circuit density J_{sc} , the open circuit voltage

V_{co} and the maximum power P_m given respectively by:

$$J_{sc} = J_{ph} ; \quad V_{co} = Q U_t \cdot \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} \right) ; \quad P_m = (J \cdot V)_{max}$$

And hence, the fill factor and the conversion efficiency are deduced by the following equations:

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{co}} ; \quad \eta = \frac{P_m}{P_i}$$

2.4 Simulation parameters

The results of our bibliographic research has inspired us the variation range of parameters, where: w_n varies from 10 to 100 nm [11], w_p varies from 1 to 4μm [11].

The Material and device parameters used in the simulation are shown in the Table 1.

3. Results and discussion

3.1 Optimization of thickness of different layers

The effect of the variation of the thickness absorber layer of 0.4 μm to 4 μm and the doping concentration for the CIGS on the efficiency solar cell is illustrated on the Fig. 3. We note when the thickness and the doping concentration increase the efficiency of the solar cell increase. As the p-type layer is increased more photons with longer wavelength can be collected in the absorber layer. The characteristics of the semiconductor materials are strongly influenced by the impurities. They are added to increase the electrical conductivity or the control of the duration of life, but these often these impurities or imperfections in the network, from a certain threshold, act as factors loss, therefore a high concentration of defects discriminates the carrier transport, thereby reducing the conversion efficiency. We note that the performance obtained for the two structures CIGS/CdS, CIGS/Zn(O,S) is equivalent to each point.

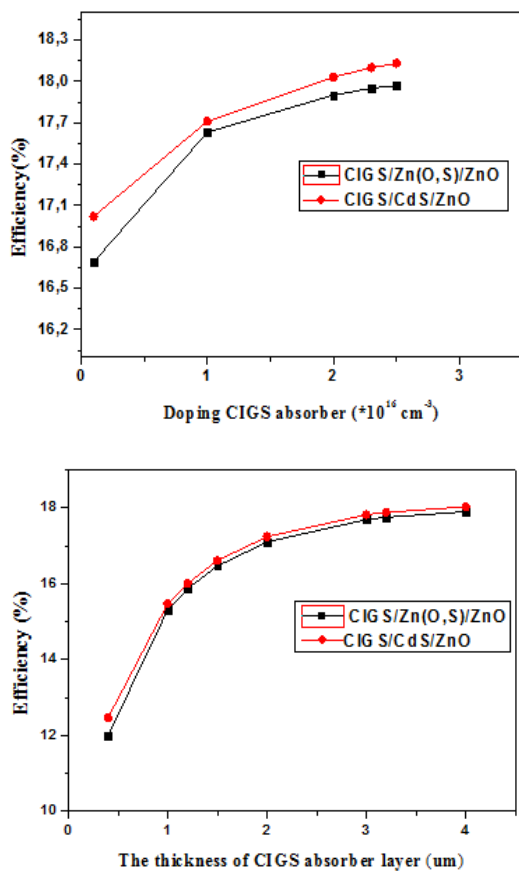


Fig. 3. Effects of the variation of the thickness and the doping concentration for the absorber layer on the performance of the solar cell.

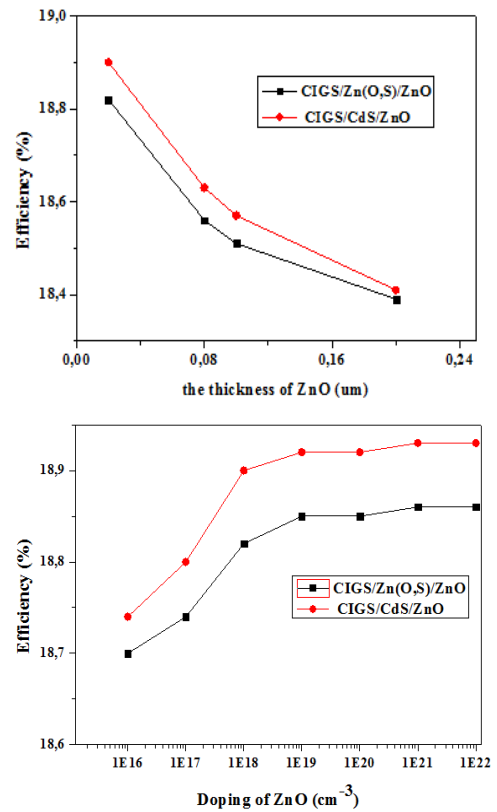


Fig. 4. Effects of the variation of the thickness and the doping concentration for window layer on the performance of the solar cell.

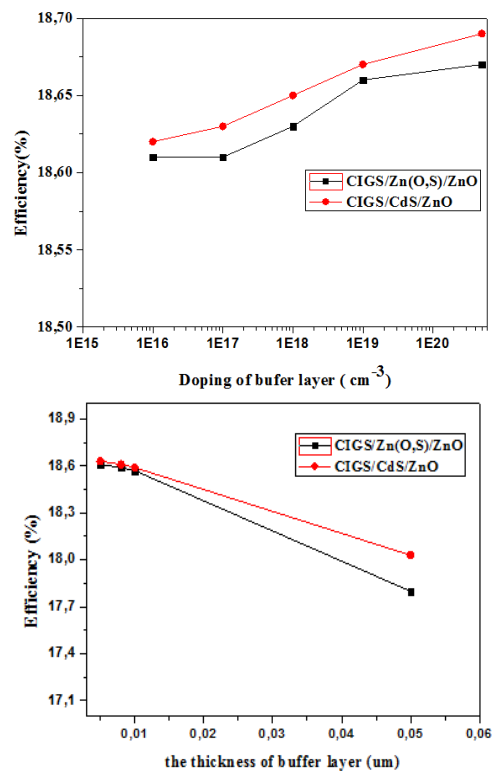


Fig. 5. Effects of the variation of the thickness and the doping concentration for buffer layer on the performance of the solar cell.

You should choose a threshold CIGS with thickness of 4 μm and a concentration $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ to have the maximal electric performance

3.2 The layer effect of window ZnO:

The Fig. 4 represents the variation of the electrical performance in function of the layer's thickness and the doping concentration for the window layer ZnO between. From the Fig. 4, the efficiency increases slightly with increasing doping concentration of the window layer. So to have a performance improvement, we should use a window layer ZnO heavily doped. We note that the performance obtained for the two structures CIGS/CdS, CIGS/Zn(O,S) is equivalent to each point

The thickness of the ZnO should be choose with 0,02 μm and a concentration of 10^{22} cm^{-3} to have the maximal electric performance.

3.3 The layer effect of buffer

The effect of the variation for the thickness and the doping concentration for the buffer layer from the efficiency solar cell is illustrated on the Fig. 5. The variation of the thickness of the buffer layer with the efficiency shows that there is a reduction in efficiency with increasing thickness. This is explained by a significant absorption of photons in this layer. The absorption in the buffer layer reduces the number of photons incidents which have an energy $h\nu > E_g$ (buffer layer). All photons having a wavelength greater than that associated with the gap of the semiconductor wavelength cannot generate electron-hole pair and therefore, are lost as heat. This affects the creation of electron-hole pairs contributing to the overall photocurrent where the decrease in efficiency. The objective is to recover the lost photons to improve performance conversion of the solar cell. Since the light absorbed in this layer does not contribute significantly in the photocurrent collected, it is desirable that this layer is of minimal thickness.

That Fig. 5 represent the variation of the electrical performance in terms of the doping from 10^{16} till $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ with the thickness of the buffer layer 0,005 μm . We note when the doping for the buffer layer increase the efficiency increase. when the doping of the buffer layer increases, the potential barrier in the heterojunction CdS / CIGS or Zn(O,S)/CIGS decreases, allowing an increase of the space charge region, thereby improving the collection of photo-generated carriers and thus increasing the conversion efficiency. We note that the performance obtained for the two structures CIGS/CdS, CIGS/Zn(O,S) is equivalent to each point

Following these results, we can say that for improved performance for CIGS, we must use a buffer layer heavily doped and thickness is in the order of 0,005 μm .

4. Conclusion

In this work, an analytical model is used to simulate a (CIGS)-based thin film solar cells. From the simulation results, it is found that the contribution of the space charge region in the photocurrent density is dominant compared to those of the neutral regions. However, the increases of the buffer layer thickness only reduce the cell performance. In contrast, the optimum thickness of the absorber layer is around 3 μm for 4 μm .

The solar cell based on CIGS/Zn(O,S)/ZnO to get electric performance equivalent to the solar cell which is based on CIGS/CdS/ZnO, so we can replace the buffer layer of cadmium sulfide (CdS) with oxysulfide of zinc (Zn (O,S)) by the moment that this last one is not toxic, it is field on the CIGS with the co-sputtering (PVD) which is less expensive than the chemical bath deposition of CBD and it has a very big gap energy of 3,7 eV.

References

- [1] I. Repins, Prog. Photovolt: Res. Appl. **16**, 235-9 (2008).
- [2] A. O. Pudov, A. Kanevce, H. Al-Thani, J. R. Sites, F. S. Hasoon, J. Appl. Phys. **97**, 1063 (2005).
- [3] Site web officiel de l'OSHA (Occupational Safety&Health Administration of USA) <http://www.osha.gov/SLTC/cadmium/index.html>.
- [4] M. A. Contreras, M. J. Romer, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, Thin Solid Films, **404**, 204-11 (2002).
- [5] M. Gloeckler, Ph.D thesis "device physics of cu(In,Ga)se2 thin-film solar cells", in Department of Physics. 2005, Colorado State University.
- [6] S. Sharbati, J. Sites, IEEE journal of photovoltaics, **4**(2), (2014).
- [7] K. Ramanathan., et al. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE. 2012. IEEE.
- [8] S. M. Sze, Physics of semiconductor Devices. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc; 1981.
- [9] M. Schmid, R. Klenk, M. Ch. Lux-Steiner, J. Krc, M. Topic, Applied Physics Letters; **94**(5), 1-3 (2009).
- [10] A. Mcevoy, T. Markvart, L. Castañer, Published by Elsevier Ltd;, p. 323-371 (2012).
- [11] P. Chelvanatan, M. I. Hossain, N. Amin, Current Applied Physics; 10:S387-S391 (2010).

*Corresponding author: a-chadel@hotmail.com



Numerical analysis of the effect graded Zn (O, S) on the performance of the graded CIGS based solar cells by SCAPS-1D

Chadel Asma^{1*}, Benyoucef Boumdienne¹, Chadel Meriem¹

¹URMER Research unit, Tlemcen University BP. 119, Tlemcen, Algeria

Received 29 March 2015; Revised 28 May 2015; Accepted 9 Nov. 2015

Abstract

We used a one-dimensional simulation program solar cell Capacitance Simulator in 1 Dimension (SCAPS-1D) to investigate Copper-Indium-Gallium-Diselenide- (CIGS-) based solar cells properties. CIGS Solar cells, constituted by a pile of thin layers, contain in a particular fine layer called buffer layer cadmium sulfide (CdS) between the absorber (CIGS) and before the contact oxysulfure of zinc (Zn(O,S)). The study will focus on the simulation of the characteristics of a photovoltaic module (the open circuit voltage, the short circuit current, the form factor and performance of the cell). The results obtained after optimization of the thickness and doping of the holders of the absorbent layer and the window layer are $V_{oc} = 0.92$ V, $I_{cc} = 38.33$ mA/cm², $FF = 77.23\%$ and the energy conversion efficiency is 27.51%.

Keywords: Thin film solar cells; Graded CIGS; Graded Zn (O, S); Thickness optimization; SCAPS 1-D.

PACS: 73.50Gr, 84.60Jt, 68.55.jd,

1. Introduction

Thin film solar cells offer a number of interesting advantages compared to the bulk silicon devices, which are fairly complicated and expensive to produce [1]. Chalcopyrite Cu (In,Ga)Se₂ (CIGS) is a very promising material for thin film photovoltaic's and also, chalcopyrite based solar modules uniquely combine advantages of thin film technology with the efficiency and stability of conventional crystalline silicon cells [2,3]. CIGS based thin film solar cells have up to now yielded efficiencies of up to 20% in lab scale fabrication [1], however, there is a large gap between the efficiency of lab scale fabricated cells and commercial modules. This can be narrowed by a concerted effort at the fundamental science of thin film materials and interfaces [4]. CIGS absorbers today have a typical thickness of about 1–2 μm , however, on the way toward low-cost mass production, it will be necessary to reduce the thickness even further [5]. The main reasons for this are the material costs, the fact that indium and gallium resources are limited, and the need to cut the process duration in order to achieve a higher production output. So far, absorbers down to a thickness of about 0.5 μm have already been achieved with no or only little reduction of the open circuit voltage and the fill factor [6]. But, the short-circuit current density is decreased significantly in those devices, as the absorber thickness is no longer much larger than the absorption and

*) For Correspondence, Tel: + (213) 696448654, E-mail: a-chadel@hotmail.com.

it should be necessary to optimize all cell structure. CIGS devices are typically fabricated in a substrate configuration by sequentially depositing metal and semiconductor layers on a suitable base substrate (*figure 1*).

In this paper, in order to investigate the effects of cell composed layers' thickness on the performance of the cell, a typical CIGS structure which composed of five layers, a layer of Mo deposited on a glass substratum with lime sodium as contact defers for the solar cells. Cu (In,Ga)Se₂ is deposited on the back electrode of Mo as photovoltaic material absorber. The heterojunction is then achieved by the deposit of chemical bath (CBD) of CdS [8] and by deposit Sputtered deposited (PVD) of Zn (O, S), the structure is shown in figure 1.

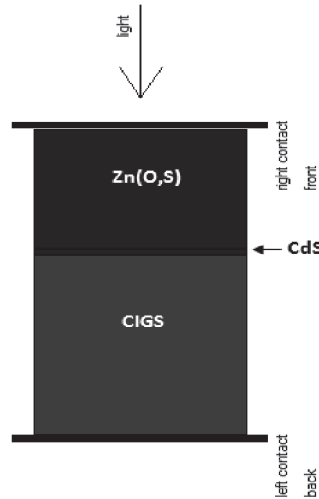


Fig. 1: Schematic structure of typical CIGS based thin film solar cells

This paper indicates a simulation study to optimize the CIGS based thin film solar cells. In this study we use SCAPS numerical simulation software to predict the changes to CIGS based solar cell performance that are introduced by the presence of the thicknesses of absorber, window and TCO (transparent conductive oxide) layer. An optimum value of the thickness of this structure has been calculated and it is shown that by optimizing the thickness of the cell, the efficiency has been increased and the cost of production can be reduced.

2. Numerical simulation

We have modeled the J–V characteristics, fill factor (FF) of graded Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ solar cells with the numerical simulation package SCAPS [9, 10]. Electron and hole mobility's of 100 cm²/V s and 25 cm²/V s selected [10]. Poisson's equation commonly used for semiconductor device simulation is:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon_r}(p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n). \quad (1)$$

Where ψ is electrostatic potential, e is electrical charge, ϵ_r is relative and ϵ_0 is the vacuum permittivity, p and n are hole and electron concentrations, N_D is charged impurities of donor and N_A is acceptor type, ρ_p and ρ_n are holes and electrons distribution, respectively. The continuity equations for electrons and holes are:

$$\frac{d}{dx} J_n(x) - e \frac{\partial n(x)}{\partial t} - e \frac{\partial p_n}{\partial t} = G(x) - R(x) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dx} J_p(x) - e \frac{\partial p(x)}{\partial t} - e \frac{\partial p_p}{\partial t} = G(x) - R(x) \quad (3)$$

Where

$$J_n = -\frac{\mu n}{e} n \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \quad (4)$$

$$J_p = \frac{\mu p}{e} n \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \quad (5)$$

Where J_n and J_p are electron and hole current densities, E_{Fn} and E_{Fp} are Quasi- Fermi level for electrons and holes, $G(x)$ and $R(x)$ are charge generation and recombination rates. SCAPS calculates solution of the basic semiconductor equations in one-dimensional and in steady state conditions. These are the Poisson equation for electrostatic potential, and the continuity equations for electrons and holes together with the appropriate boundary conditions [8]. Recombination in deep bulk levels and their occupation is described by the Shockley–Read–Hall (SRH) formalism. The current transport mechanism of our model can be explained in general terms by considering the effect of light on the band diagram [10]. Since the calculations require the input of device parameters, the surface recombination velocities of both electrons and holes were set at 10^7 cm/s. The solar AM 1.5 radiations was adopted as the illuminating source with power density of 100mW/cm². The light reflection of the front and back contacts was set at 0.1 and 1 respectively. The light absorption coefficient for CIGS layer was taken from absorption file. The other simulating parameters are given in table 1.

Table 1: Parameter values adopted for the solar cell in the simulation

Parameter	Graded p-CIGS		CdS	Graded n-Zn(O,S)	
Relative permittivity ϵ/ϵ_0	13.6		10	9	
X (ev)	4,5		4,2	4,45	
band gap Energy E_g [eV]	1	1,65	2.4	3.3	3,6
Electron mobility μ_e [cm ² /Vs]	100		100	100	
Hole mobility μ_h [cm ² /Vs]	25		25	25	
Acceptor or Donor concentration [cm ⁻³]	P : 2*10 ¹⁸	P : 2*10 ¹⁶	n : 5. 10 ²⁰	n : 10 ¹⁷	
Effective density of states N_c [cm ⁻³]	2.2*10 ¹⁸		2.2*10 ¹⁸	2.2*10 ¹⁸	
Effective density of states N_v [cm ⁻³]	1.8*10 ¹⁹		1.8*10 ¹⁹	1.8*10 ¹⁹	

3. Results and discussion

Several research groups have an attempt to improve the efficiency, of CIGS based solar cells [11]. Also, replacing toxic CdS buffer layer with other materials has been reported [12]. One of the main challenges in CIGS based solar cell is the cost of materials which it is limited the mass production of these devices that of module price in comparison with conventional single or polycrystalline silicon solar cells is too high. Typical thickness of CIGS absorber is about 1–2 μm but it is not cost efficient and thickness of the cell should be reduced. This paper indicates a study to optimize the CIGS based solar cell by considering the effects of layer thickness on the performance of the cell and the graded structure of Zn(O,S). In this respect, the structure of CIGS based thin film solar cell is shown in figure 1.

Figure 2 shows the variation of efficiency and fill factor versus CIGS thickness. It is shown that by increasing the thickness from 0.05 μm to 0.3 μm , efficiency increase from 14.91 to 24.22% efficiency increase about 10% and after 0.3 μm falls down. From the simulation, results were found that the optimized value of the graded p-CIGS is 0.3 μm which leads to a thinner and cheaper solar cell.

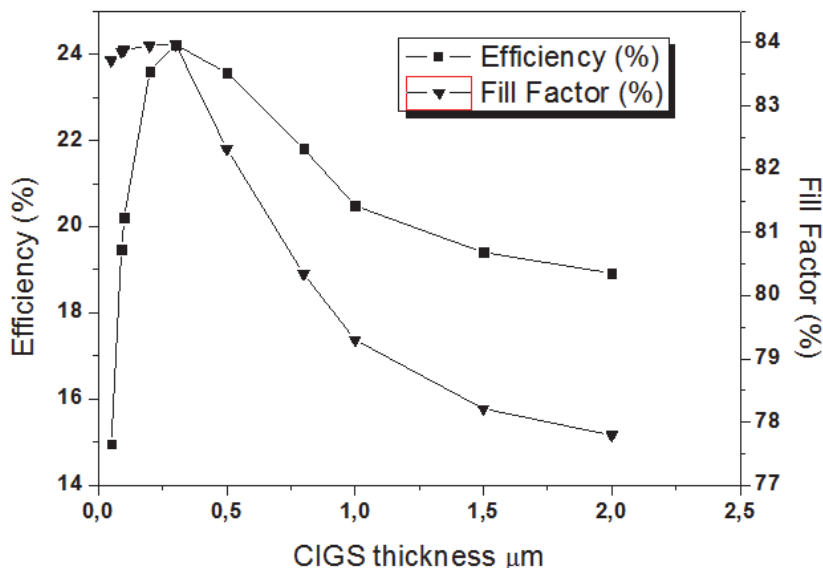


Fig. 1: Variation of efficiency and fill factor as a function of graded CIGS thickness

Figure 3 shows variation of transparent conductive oxide (TCO) thickness, n-Zn(O,S), versus fill factor (FF) and efficiency. It is shown that by decreasing the thickness of graded n-Zn(O,S), cell efficiency increases. It is due to this fact that n-Zn(O,S) is not fully transparent for light and this layer always absorbs and reflects the sunlight. As shown in Figure 3, by increasing the Zn(O,S) thickness, light absorption increases and leads to lower efficiency. By decreasing the Zn(O,S) layer from 1 μm to 0,001 μm , it is predicted that cell efficiency increases from about 20.10 % to 20.80 %. Also, FF curve has the same increasing rate as shown in Figure 3 .Calculation shows that variation of the Zn(O,S) thickness has no effect on the current density. Simulation results shows optimized value of CIGS and graded n-Zn(O,S) thickness is 0.3 μm and 0.002 μm respectively. The figure 4 shows the J-V characteristics for optimized values such as J_{SC} (short circuit current), V_{OC} (Open circuit voltage), Fill Factor FF and efficiency η are 40.28 mA/cm^2 , 0.7198 V, 83.56% and 24.23% respectively.

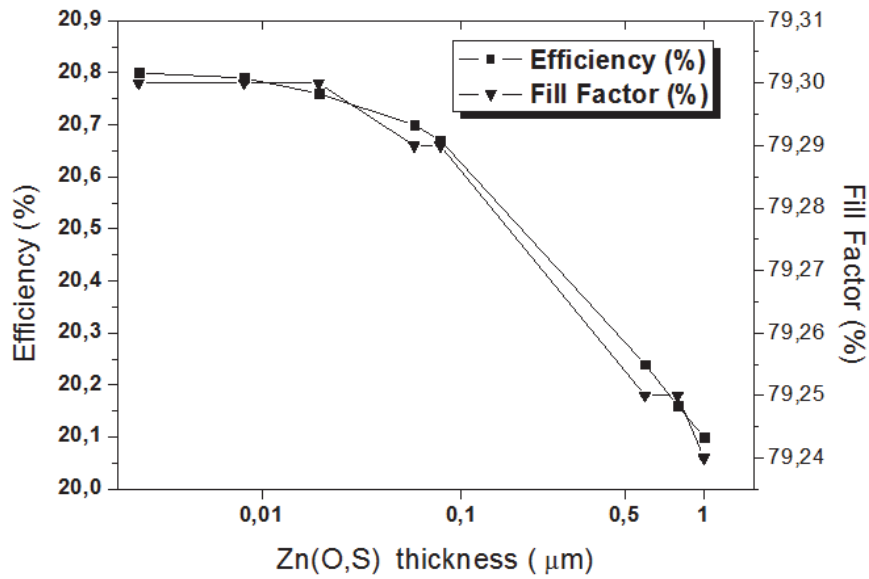


Fig. 2: Variation of efficiency and fill factor as a function of graded Zn (O, S) thickness

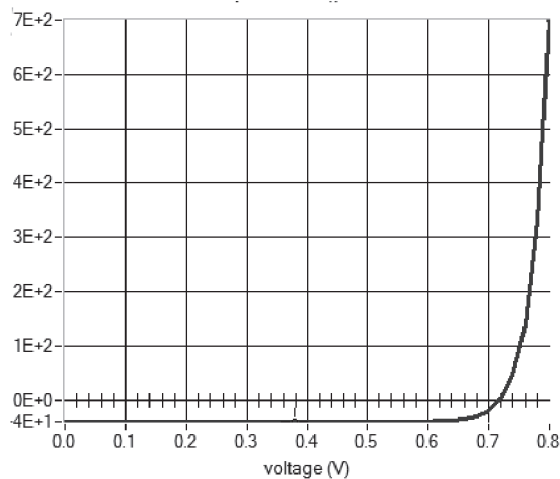


Fig. 3: J-V characteristics of optimized graded CIGS

We note when the doping concentration of the absorber layer increase the efficiency of the solar cell increase. The characteristics of the semiconductor materials are strongly influenced by the impurities. They are added to increase the electrical conductivity or the control of the duration of life, but these often these impurities or imperfections in the network, from a certain threshold, act as factors loss, therefore a high concentration of defects discriminates the carrier transport, thereby reducing the conversion efficiency.

Figure 5 shows the variation of efficiency and fill factor versus doping of CIGS. It is shown that by increasing the doping of CIGS from 2.10^{16} to $9.10^{20} \text{ cm}^{-3}$, efficiency increase from 20.44 to 28.77% efficiency increase about 8% and after 10^{21} cm^{-3} falls down. This simulation results have a good agreement with the theoretical estimation. But we note that for this value of the doping, fill factor is small so it does not correspond to the optimal value. The best value that gives good performance and fill factor for doping $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

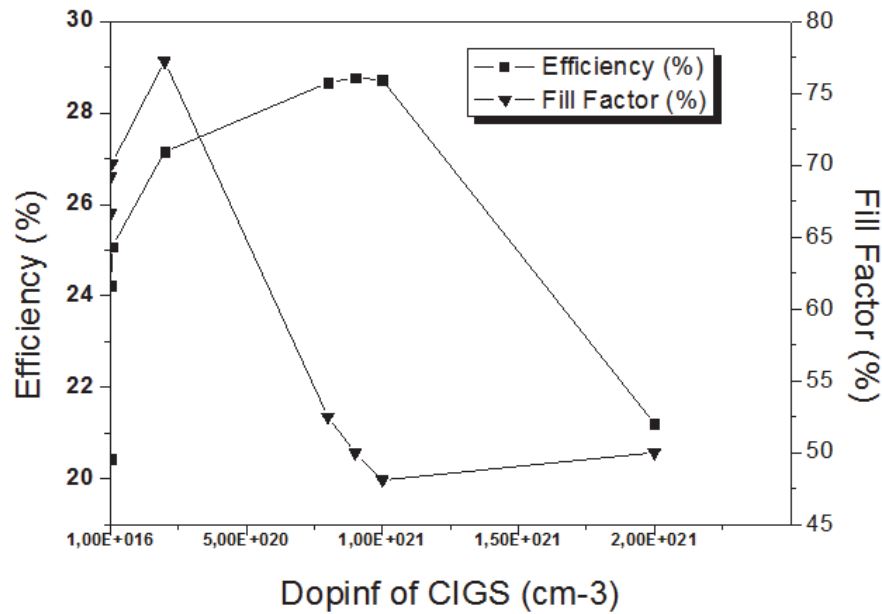


Fig. 4: Variation of efficiency and fill factor as a function of doping of graded CIGS cm⁻³

The optimum parameters of the optimum structure obtained by our simulation for the two thin layers (Zn (O, S), CIGS) are presented in the following table 2.

Table 2: The optimum parameters obtained by our simulation

Zn(O,S)		CIGS		V _{oc}	J _{sc}	FF	η
0.002μ m	10 ¹⁷ cm ⁻³	0.3μm	2.10 ²⁰ cm ⁻³	0.92 V	38.33mA/cm ²	77.23%	27.51 %

4. Conclusion

This paper indicates a numerical investigation of graded CIGS based solar cells. Numerical optimizations have been done by adjusting parameters such as the combination of band gap, as well as the specific structure of the cell. From the simulation result, it was found that by optimization of the considered structure, optimized value of graded CIGS and graded Zn(O,S) thickness is 0.3 μm and 0.002 μm and an improvement of conversion efficiency has been observed in comparison to the conventional CIGS which cell efficiency increase to 24.23%. When the doping of CIGS is 2. 10²⁰ cm⁻³ the efficiency is 27.51%. CIGS layer thickness is very important since it influence through efficiency and through manufacturing costs. Because of these two facts, the argument has been made that highly absorbing, thinner thickness, and inexpensive absorbers may give the best optimization.

References

- [1] P. Jackson, D. Hariskos *et al.*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **19**, (2011) 894
- [2] M. Kaelin, D. Rudmann *et al.*, Solar Energy **77** (2004) 749
- [3] S.Ouédrago, F.Zougmore *et al.*, International Journal of Photoenergy Vol. 2013, Article ID 421076, 9
- [4] S. Schleussner, U. Zimmermann *et al.*, Solar Energy Mater. Solar Cells **95** (2011) 721
- [5] K. Zweibel, Solar Energy Mater. Solar Cells **63** (2000) 375
- [6] I. Repins, M. Contreras *et al.*, 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (2008)
- [7] M. Burgelman, J. Verschraegen *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **12** (2004) 143
- [8] M.A. Mahdi, S.K.J. Al-Ani, Int.J . Nanoelectronics and Materials **5** (2012) 11
- [9] H. Movla, D. Salami *et al.*, Appl. Phys. A **109** (2012) 497
- [10] J.M. Burgelman, Thin Solid Films **515** (2007) 6276
- [11] K. Ramanathan, J. Keane *et al.*, 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference, (2009)
- [12] E. Gautron, M. Buffière *et al.*, Thin solid films **535** (2013) 175

