

Introduction générale

L'évolution des activités humaines au cours du vingtième siècle a entraîné une forte augmentation de la consommation d'énergie. Une grande partie de cette énergie est produite en brûlant les combustibles fossiles, cependant, les problèmes inhérents à l'utilisation de ces combustibles, tel que leur disponibilité en quantité limitées et leurs effets nuisibles sur le plan environnemental est politique, forcent l'humanité à rechercher une nouvelle source d'énergie.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de la planète, est le photovoltaïque. L'énergie, photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité. Elle est assurée via l'utilisation de matériaux semi-conducteurs, qui ont comme propriétés de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) sous l'influence d'une excitation extérieure.

Un des principaux obstacles pour que le photovoltaïque devient plus populaire est le coût par watt d'électricité produite par le photovoltaïque qui est dans la plupart des cas non concurrentiel à celui produit par les méthodes conventionnelles. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs types de semi-conducteurs ternaires et quaternaires ont été développés et proposés sous forme de couches minces. Parmi les semi-conducteurs ternaires les plus prometteurs pour la fabrication des cellules solaires en couche minces, le Di-séléniure de Cuivre et d'Indium : CuInSe_2 noté CIS ou bien CISe sous sa forme chalcopyrite. Les cellules solaires à base de ce matériau ont atteint des rendements très élevés (autour de 19%), elles sont très stables et leur durée de vie est très élevée.

Dans ce travail nous nous proposons de donner une description générale du matériau CIS, les propriétés de base relatives à ce matériau et son utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.

En premier lieu, nous nous intéressons dans le premier chapitre à faire des rappels sur les différentes filières photovoltaïques en couches minces telles que le silicium en couche mince hydrogéné $\mu\text{-Si:H}$, le CdTe et le CIS et donner leurs principales caractéristiques optoélectroniques.

En deuxième lieu, le second chapitre traite les différentes cellules solaires qui ont été élaboré à base de CIS et donne des descriptions des caractéristiques des homojonctions et des hétérojonctions à base de CuInSe_2 , et les améliorations portées à la cellule typique CuInSe_2 avec analyse de son hétérostructure.

En troisième lieu, dans le troisième chapitre nous donnons les propriétés de base du semi-conducteur CIS, à savoir les propriétés structurales, thermodynamiques, et optoélectroniques, aussi les différentes techniques d'élaboration du matériau CIS.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous abordons la simulation numérique d'une cellule CIS typique c'est-à-dire ZnO/CdS/CIS en utilisant le logiciel de calcul SCAPS-1D, avec les paramètres portés dans les différentes publications en donnant des commentaires et des analyses des résultats obtenus.

Chapitre 1

Les matériaux absorbeurs pour photopiles solaires en couches minces

1.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle 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. 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.

1.2. Application des couches minces :

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du XXème siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants :

Microélectronique : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, et on peut les trouver sous types de couche passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.

Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie – architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

Mécanique: revêtements tribologiques (lubrification sèche; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion; barrières de diffusion).

Chimie: les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

Thermique: l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

Magnétique: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs.

1.3. Les différentes filières photovoltaïques en couche minces :

1.3.1. Historique :

En 1839, Alexandre Edmond Becquerel constate les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. En 1877, W. G. Adams et R. E. Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium.

Mais la recherche n'apporte plus rien pendant longtemps. En 1940, Adler, reprenant une idée émise par Garrison en 1923, étudie la tension de circuit ouvert d'une pile et sa variation en fonction de l'intensité d'illumination. R. S. Ohl décrit, en 1941, la première réalisation d'une jonction p-n dans le silicium, à effet photovoltaïque, mais il faut attendre 1955 pour que des chercheurs des Bell Telephone Laboratories (Etats-Unis), C. S. Fuller, G. L. Pearson et M. B. Prince, annoncent la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6 %, marquant ainsi véritablement la naissance de la photopile solaire.

Par la suite, le développement des techniques utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs (redresseurs et transistors) a permis d'améliorer la qualité des matériaux utilisés,

des méthodes de fabrication et de l'organisation des piles photovoltaïques. Cette recherche est encouragée par la naissance de l'industrie spatiale qui cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites. Dès 1959, les Américains lancent un satellite Vanguard qui est alimenté par des piles photovoltaïques. Tous les grands laboratoires s'intéressent à cette nouvelle technologie et en 1960, M. Rodot et H. Valdman réalisent la première cellule photovoltaïque au Centre national de la recherche scientifique (C.N.R.S.).

Quelques années plus tard, en 1973-1974, en pleine crise pétrolière, on se précipite sur toutes les possibilités de remplacer le pétrole et les énergies fossiles. Parmi les énergies renouvelables envisagées, la production directe d'électricité par l'effet photovoltaïque est en bonne place. On disposait, en effet, de photopiles à base de silicium monocristallin d'assez bon rendement, héritées des applications spatiales, mais à un prix relativement élevé et d'une productivité encore limitée. Il fallait donc fabriquer massivement des photopiles fiables à bon marché et de rendement acceptable. Le pari est gagné, les performances augmentent en flèche : 1 mégawatt-crête (= 1 000 000 watts) dès 1978 et 20 en 1985, pour atteindre 50 en 1992 : 50 millions de fois mieux en 20 ans.

De plus, l'essor de la microélectronique et des ordinateurs, qui utilisent également le silicium dans la fabrication des microprocesseurs (puces), contribue à la diminution du coût de ce matériau (d'un facteur 10 tous les six ou sept ans).

Des laboratoires de recherches ont proposés d'autres matériaux sous d'autres formes qui pourraient remplacer le silicium dans la fabrication des composants photovoltaïques, tels que le CdTe ou le CIGS élaborés sous la forme de couche minces et tout les deux souvent associé à une couche fenêtre au CdS [1].

En effet, il était admis jusqu'à une date récente, que la filière au CdS-CdTe représentait l'une des approches les plus prometteuses pour la conversion photovoltaïque terrestre. Les premières cellules au CdTe ont été réalisées au Batelle Institut de Francfort, dès 1972. Après le démantèlement du Batelle en 92-93, cette activité a été reprise par quelques employés sous le nom de ANTEC. Depuis vingt ans que la recherche est active, les propriétés des films de CdS et de CdTe sont maintenant bien connues des chercheurs. Au moins huit techniques de dépôt de la couche active ont été envisagées: PVD (dépôt physique en phase vapeur), CVD (dépôt chimique en phase vapeur), CSVT (*Close Space Vapor Transport*), ED (dépôt électrolytique), Screen Printing (sérigraphie), Spray Pyrolysis (vaporisation suivie de pyrolyse), Hot Wall Epitaxy (épitaxie en phase vapeur à courte distance), dépôt contrôlé de couches atomiques successives (*Atomic Layer Epitaxy*) [2].

Cette filière a connu un développement considérable durant ces dernières années sous l'impulsion de l'américain First Solar, qui après de longues années de gestation, est en passe de devenir le premier producteur mondial de modules photovoltaïques au CdS-CdTe.

L'autre filière photovoltaïque qui s'avère ayant des propriétés remarquables est le CIGS. Il est aujourd'hui l'un des matériaux sur lequel repose des technologies photovoltaïques qui ont permis d'atteindre des rendements records, cependant, ces nombreux succès reviennent à une longue période de recherches et de développement. Le CuInSe_2 a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953 et proposé comme matériau absorbeur pour cellules solaires en 1974. Dans les années 1983-1984 Boeing Corp. atteint des rendements dépassant les 10% pour les films en CIGS. Mais il faut attendre 1998 pour connaître sa première commercialisation. Actuellement, shell solar, wurth solar en Europe, Global solar, ISET aux Etats-Unis, showa shell au Japon et autres compagnies ont développé le CIGS pour modules solaires photovoltaïques avec différentes techniques d'élaboration [3].

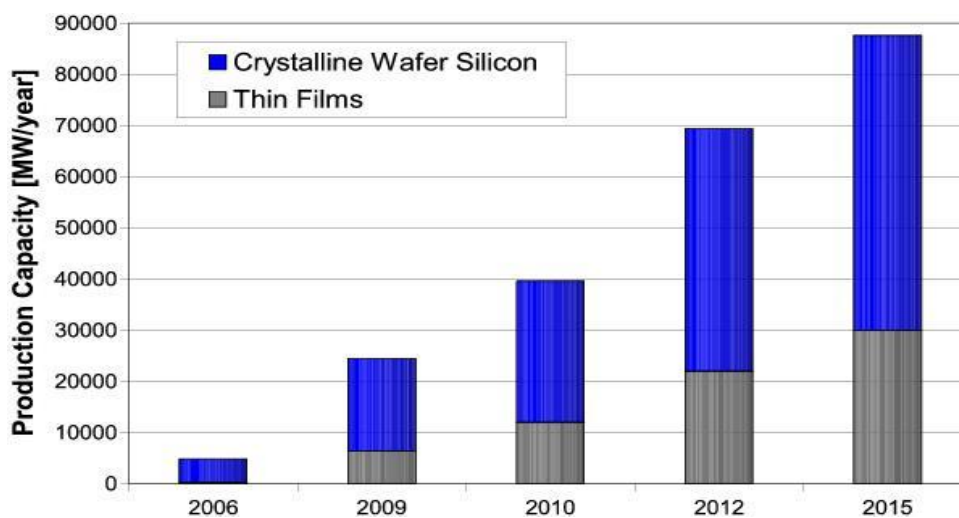


Figure 1.1: Evolution et perspective de la production de modules photovoltaïques en silicium cristallin et par les autres technologies utilisant les couches minces.

1.3.2. Le silicium en couches minces :

Depuis la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium en couche minces hydrogéné, en 1975, les scientifiques et les industriels du monde entier ont déployé une intense activité dans le domaine des films minces. Cet engouement était principalement dû au fait que ces films ont un coefficient d'absorption de la lumière solaire bien plus supérieur à celui du silicium cristallin et qu'ils sont souvent produits directement à partir de la phase gazeuse. Ainsi, un module photovoltaïque en films minces peut être réalisé en une couche 400 fois plus mince qu'une cellule photovoltaïque cristalline et avec une surface 40 fois plus grande. Il semble donc évident que les coûts devraient être beaucoup plus faibles, la disponibilité des matériaux de base plus grande et le procédé de fabrication plus simple.

En plus d'une consommation bien moins importante en silicium, les cellules photovoltaïques en couches minces ont de nombreux avantages par rapport aux cellules en silicium massif. D'abord, le rendement théorique limite est plus élevé dans des dispositifs

minces. Ceci s'explique par la diminution linéaire du taux de recombinaison en volume avec la diminution de l'épaisseur, alors que l'absorption de la lumière demeure presque inchangée (80 μm de silicium suffisent pour absorber 90% des photons incidents) [4].

Pour les cellules solaires utilisant le silicium en couche minces ($\mu\text{c-Si}$), le choix de l'épaisseur de la couche absorbante est crucial. La minimisation de l'épaisseur de celle-ci est désirée à cause de la faible vitesse du dépôt dans la technique PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), quelques A/s. D'autre part, une épaisseur minimale est exigée pour une absorption suffisante de la lumière. La figure 1.2 montre le coefficient d'absorption du $\mu\text{c-Si:H}$ mesuré par PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*). Pour une comparaison des données ceux du a-Si:H et du c-Si sont montrés sur le même graphe [6].

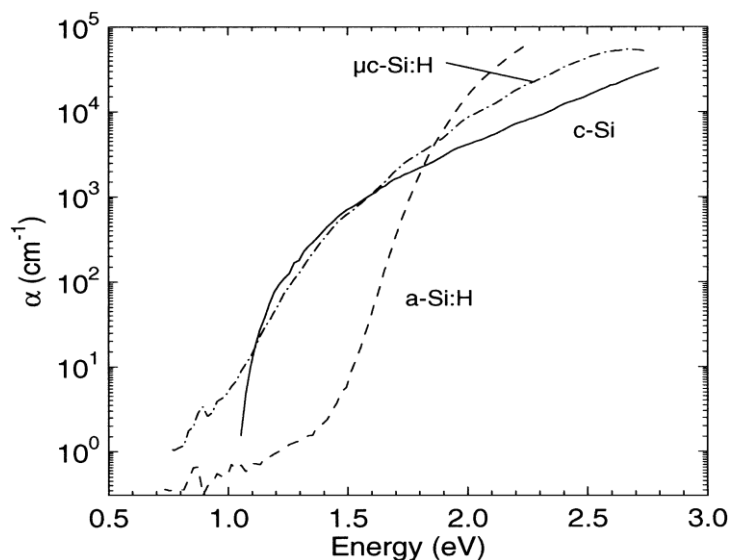


Figure 1.2: Coefficient d'absorption d'un cristal de silicium c-Si, du silicium amorphe (a-Si:H) et du silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si:H}$) obtenu par PDS [6].

1.3.3. Le Tellurure de cadmium (CdTe) :

Le CdTe est un semi-conducteur composé du groupe II-VI avec une bande de gap direct qui est très adéquat pour la conversion de la lumière du spectre solaire en énergie électrique. La bande de gap direct, 1.5 eV, et le coefficient d'absorption élevé $> 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ du CdTe donne une collecte élevée des photons incidents dans une large gamme de longueurs d'ondes. Des photons de courtes longueurs d'onde, avec des énergies plus grandes que E_g , sont absorbés à la surface, faisant du CdTe un matériau attrayant pour les cellules solaires en couches minces. Le rendement théorique du CdTe et le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du gap pour différents semi-conducteurs utilisés en conversion photovoltaïque sont montrés sur la figure 1.3. L'épaisseur de la couche CdTe utilisée est de l'ordre de 2 μm [5].

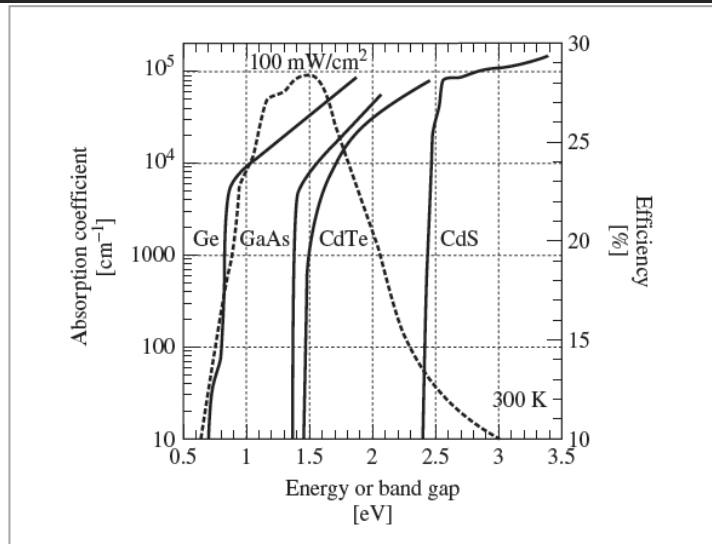


Figure 1.3: Rendement théorique (en pointillé) sous un spectre AM1.5 en fonction du gap et coefficient d'absorption (lignes continues) en fonction de l'énergie pour différents matériaux photovoltaïques [5].

1.3.3.1. Technologie :

La plupart des cellules au CdTe utilisent en superstrat une couche de CdS de type N, 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). La couche fenêtre a en général une épaisseur de quelques dixièmes de microns. Le procédé de fabrication nécessite qu'au moins une étape se fasse à plus de 400°C, qu'il s'agisse du dépôt de CdTe ou du recuit postérieur indispensable. On ne sait toujours pas bien contrôler le dopage de type P du CdTe, naturellement N, à cause des lacunes de Cd. Un traitement avec Cd Cl₂ est trouvé bénéfique. Tout à la fois, il passive les grains, accroît leur taille et dope. On doit ajouter une couche ZnTe de type P, ce qui complique encore les procédés, rajoutant deux interfaces à caractériser.

Un autre problème difficile à résoudre est la formation d'un contact ohmique sur le CdTe à la fois bon et stable dans le temps. On cherche à enrichir la surface en Te pour minimiser la résistance de contact. Beaucoup utilisent une couche intermédiaire de graphite ou de carbone entre le CdTe et le métal.

Il reste enfin un manque de compréhension dans la formation de la jonction P-N. Il semblerait qu'on ait affaire à une jonction N-P enterrée dans la couche de CdTe [2].

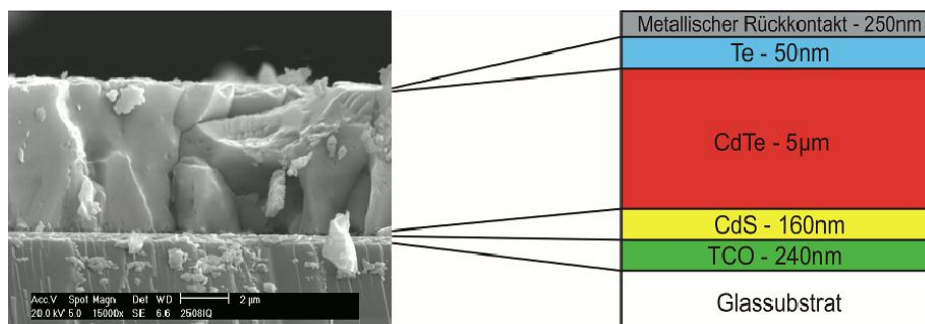


Figure 1.4: Image en microscopie électronique à transmission (MET) d'une coupe transversale d'une hétérojonction CdTe/CdS [7].

1.3.3.2. Toxicité :

Les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium empoisonnent les tentatives de développement stratégique de cette filière. Pourtant le Cd est un élément déjà utilisé dans des proportions bien plus considérables; il est produit à partir de l'extraction du Zn à raison de 20 000 t par an; il est très utilisé dans l'industrie, notamment dans les accumulateurs au Cd-Ni (58 %), comme pigment des peintures rouges (18%), et comme stabilisant pour le PVC (12 %). Une usine fabriquant 2 MW de photopiles au CdTe en produirait seulement 60 kg par an (soit moins d'un gramme par module de 30 W). L'élément Cd présente une toxicité certaine quand on s'y trouve exposé de façon chronique (dans le long terme, il peut provoquer des dysfonctionnements rénaux ou des cancers du poumon); les composés du Cd tels que CdO, CdCl₂, CdSO₄, sont très solubles dans l'organisme humain. Ils sont donc dangereux, surtout au cours du processus de fabrication. Les fumées de CdO en particulier peuvent être très nocives.

Certaines protections sont donc à prendre par les opérateurs dans le procédé de fabrication: manipulation des solutions, rejets, évacuation des fumées, d'où la nécessité de visites médicales à intervalles réguliers.

En fait, dans le procédé " Electro-Deposition ", les opérateurs sont en général exposés à des concentrations 100 fois plus faible que la recommandation donnée par le HSE EH 40/93 (*Occupational exposure limits*: ISBN 011 882080X) qui est pour le Cd de 0.05mg /m³ par 8h d'exposition. La concentration létale est de 290 mg /m³ pendant 10 mn. Plusieurs recommandations sont en cours d'élaboration à l'Union européenne pour limiter la production et l'utilisation du Cd dans l'industrie.

CdS et CdTe ne sont pas solubles dans l'organisme; le CdTe en particulier est un composé extrêmement stable qui ne présente pas de toxicité sous cette forme. Le produit fini sous forme de module encapsulé ne présente donc aucun danger, même en cas d'incendie. Le battage médiatique autour du Cd empêche le développement de cette filière sur la base d'arguments plus émotionnels que scientifiques, ce qui fait dire aux acteurs de la filière que le CdTe est plus politiquement dangereux que chimiquement toxique [2].

1.3.4. Le diseleniure de Cuivre et d'Indium (CuInSe₂) [2] :

Les alliages à base de sélénure de cuivre indium CuInSe₂ ont été étudiés surtout par Boeing, Siemens Solar et un consortium européen mené par le ZSW (Stuttgart) qui a obtenu un rendement de conversion record de 12.7% sur un module de 730 cm². Malgré la difficulté connue de maîtriser cette filière à grande échelle, de nombreuses start-up, et notamment aux Etats-Unis, tentent actuellement de passer à un stade industriel. Mais au final, peu d'entreprises proposent des modules commerciaux et surtout, la majorité d'entre elles opère encore à un stade d'usine pilote. En 2009, Wurth Solar ainsi que Solibro proposent les produits avec les meilleurs rendements (autour de 11%), atteints grâce au procédé de co-évaporation.

1.3.4.1. Le matériau CIS :

Le diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite très prometteur, puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n)CdS-(p)CuInSe₂ se situe autour de 25 %. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu (Ga,In)(Se,S)₂ ont récemment atteint des rendements de 17 %. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe₂ ($E_G = 1.02$ eV) par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe₂ et CuInS₂. Le coefficient d'absorption a le même seuil que celui du c-Si mais est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1.1 à 2.6 eV. La conductivité électrique est contrôlée par les écarts à la stoechiométrie, en particulier par le rapport Cu/In. Des mobilités d'électrons de 1000 cm²/Vs et de trous de 20 cm²/Vs ont été mesurées dans le monocristal. Les niveaux accepteurs dominant sont liés aux lacunes de Cu et les niveaux donneurs aux lacunes de Se. L'utilisation du ZnS, en plus d'éviter le cadmium toxique, a l'avantage d'une bande interdite plus large (3.2 eV contre 2.4 eV) : ce qui permet des densités de courants plus fortes.

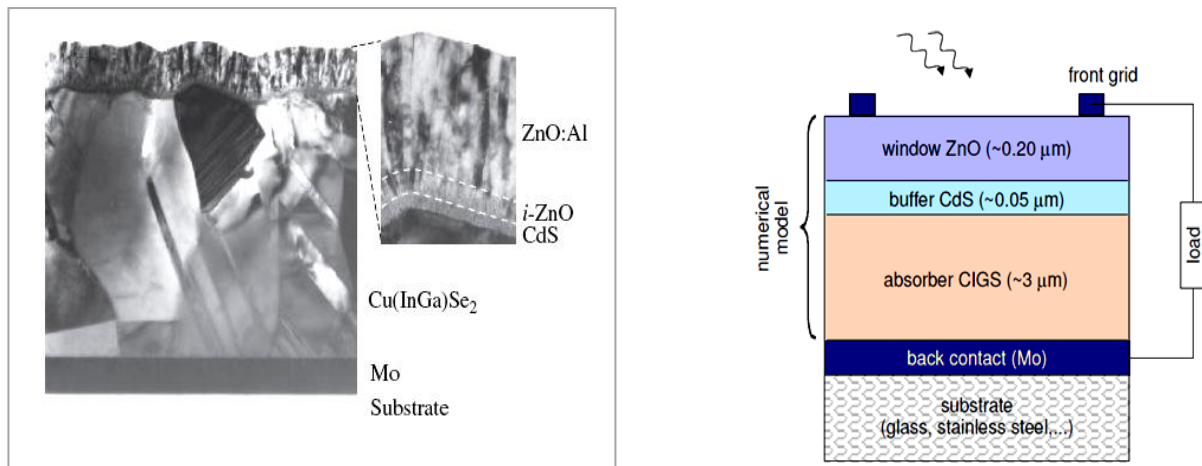


Figure 1.5: Schéma et Image MET d'une coupe transversale d'une hétérojonction CIS/CdS [3].

1.3.4.2. Technologie :

Parmi les très nombreuses méthodes de dépôt essayées, on notera: la co évaporation des trois éléments, la sélénisation de films d'In et de Cu, la pulvérisation cathodique de cibles pré déposées, l'irradiation laser d'un empilement de films des trois éléments, l'électrochimie, la technique de pulvérisation par spray, la sérigraphie qui seront développées dans le chapitre 3.

La première méthode est celle qui a permis à Siemens-Solar d'atteindre les plus hauts rendements. Le spray est certainement la plus simple à mettre en œuvre mais son rendement est assez faible. A cause des problèmes d'environnement suscités par la présence même en très faible quantité de Cd dans la couche fenêtre, la communauté des chercheurs est en quête de matériaux inoffensifs, tels que certains oxydes transparents semi-conducteurs comme le ZnO [2].

Conclusion

Grace à leur développement récent; les piles solaires basées sur le CuInSe_2 et les autres matériaux photovoltaïques en couches minces ont attiré un grand intérêt du à leur potentiel d'être fabriqué avec un coût inférieur relativement au silicium massif, cependant après plus de vingt cinq ans de recherche et développement le CuInSe_2 , s'est récemment distinguée par son industrialisation et ses avantages en matière de coût de production.