

## Chapitre 2

### Cellules solaires à base de $\text{CuInSe}_2$

L'intérêt du di-séléniure de Cuivre et d'Indium  $\text{CuInSe}_2$  soit en abrégé CIS, pour les applications photovoltaïques date d'il y'a environ quarante ans. En effet, primitivement utilisés comme photo détecteurs dans les systèmes de communication par fibre optique et présentant une réponse plate, plus étendue vers les grandes longueurs d'onde que le Si (Figure 2.1), ont naturellement évolué vers des applications photovoltaïques au moment de la crise de l'énergie. Ceux sont les caractéristiques optoélectroniques performantes du CIS qui en ont fait un convertisseur photovoltaïque attractif puisque des rendements supérieurs à 12% ont été obtenus par Wagner et al [8] sur des monocristaux. A cette époque là, seulement trois autres matériaux présentaient des performances comparables au Si, GaAs, InP et le CdS. Les caractéristiques performantes sont essentiellement :

- Un gap direct présentant une valeur suffisante ( $E_g=1.02$  eV) pour réaliser des structures à homojonctions ou hétérojonctions (avec un partenaire à plus grand gap comme le CdS par exemple ( $E_g= 2.24\text{eV}$ ) ce qui va minimiser les exigences pour les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de l'absorbeur dans la gamme (1 à 1.5 eV) tolérée pour une conversion optimum de l'énergie solaire.
- La possibilité d'obtenir un matériau de type p ou n avec une grande variété de ses propriétés optoélectroniques.
- Un désaccord de réseau et une affinité électronique de 4.3 eV compatible avec la plupart des fenêtres optiques communes (Cd, Zn)S, ZnO, ITO. Le désaccord de réseau de 0.6% avec le CdS permet de réduire les états d'interface.
- Un coefficient d'absorption optique parmi les plus élevé pour un semi-conducteur ( $3$  à  $6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Des propriétés optoélectroniques stables, même après de longues périodes de stockage.

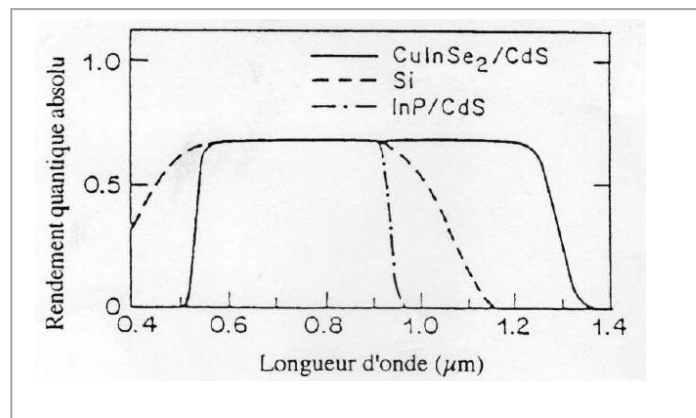


Figure 2.1 : Rendement quantiques absolus des détecteurs à base de Si, InP/CdS et  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ .

Un rendement de 10% étant le minimum qui puisse être envisagé pour des applications à grande échelle de l'électricité solaire, les premiers résultats sur le CIS furent d'une importance considérable si bien que d'autres travaux furent entrepris. Ils démontrèrent que des hétérostructures poly cristallines en couches minces, produites essentiellement par des méthodes d'évaporation sous vide à faible coût, pouvaient être fabriquées et conduire à des rendements prometteurs. Après que Mickelsen et Chen [9] aient obtenu en 1984 des rendements supérieurs à 10% avec une structure CdS/CIS l'intérêt du matériau CIS encore peu connu n'était plus à démontrer.

Les cellules solaires à base de CIS ont alors évolué vers différentes technologies plus ou moins sophistiquées avec toutefois deux éléments clés pour obtenir un rendement correct :

- L'association avec le CIS de type p d'un partenaire de type n à grand gap (le (Cd, Zn) S par exemple) de façon à améliorer la tension de circuit-ouvert ( $V_{co}$ ) et le photo courant.
- L'utilisation d'une sous couche de nucléation riche en Cu pour obtenir un absorbeur CIS de bonne qualité morphologique, éviter la formation de nodules de Cu mieux contrôlé la conductivité.

Par ailleurs, la valeur du gap optique (1.04 eV) du CIS étant encore assez éloignée de l'optimum requis pour la conversion d'énergie (1.4 à 1.5 eV), il est apparu qu'une augmentation de gap ne pouvait qu'être bénéfique et conduire à une amélioration de  $V_{co}$ . Ainsi Boeing [10] introduisit l'utilisation d'un alliage en substituant du gallium à l'indium. Des rendements de 13 à 14 % ont alors été obtenus en 1989 avec du Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> comme absorbeur ( $E_g$  (CuGaSe<sub>2</sub>)= 1.7 eV) avec un  $V_{co}$  de 550mV par exemple pour une concentration en gallium autour de 27 at. % [4,5].

## 2.1. Cellule solaire à homojonction :

Puisque le matériau est un semi-conducteur à gap direct les homojonctions ne sont pas forcément les structures les plus souhaitables pour un rendement de conversion élevé, car la plupart du temps il est difficile de réaliser un gradient de concentration abrupt pour des jonctions p-n. Jusqu'à présent, les seules homojonctions ont été réalisées sur le CuInSe<sub>2</sub> massif. Le CuInSe<sub>2</sub> monocristallin de type p, obtenu par la méthode de zone fondue [15] ou par croissance par fusion [16], est soumis à un traitement thermique sous vapeur de Zn ou plus souvent de Cd entre 300°C et 400°C, afin de réaliser une couche de type n.

B.Tell et al [15], a élaboré un matériau CuInSe<sub>2</sub> de type n sur une épaisseur de 500nm, présentant une concentration en donneurs de  $2.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ,

A partir d'un matériau de type p ayant une densité d'accepteur de  $3 \text{ à } 6.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et une mobilité de  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La photodiode, de surface égale à  $0.05 \text{ cm}^2$ , présentait les

caractéristiques suivantes :  $V_{co}= 0.45 \text{ V}$  et  $J_{cc}=10\text{mA/cm}^2$  avec un éclairage à travers la région n. L'homojonction basée sur le CIS monocristallin de type n a été aussi obtenue par diffusion, à des températures relativement basses ( $200^\circ\text{C}$ ), du cuivre pendant 20 mn. Cependant, des problèmes d'instabilité de la diode (surface active= $0.04 \text{ cm}^2$ ) à la température ambiante ont été mis en évidence.

Dans le domaine des couches minces de CIS, on constate qu'il y'a très peu de travaux de recherches pour la réalisation d'homojonctions basées sur ces matériaux. Selon S.Kohiki et al [17], la conductivité des couches minces Cu-In-Se, dont la structure est du type chalcopyrite, change du type n vers le type p par implantation d'ions des éléments de la colonne V (N, P, Sb ou Bi) dans la mesure ou ces ions substituent les atomes de Se dans la couche. A titre d'exemple, une diode à homojonction p-n a été fabriquée par implantation ionique d'ions d'azote à  $450^\circ\text{C}$  dans une couche CIS (type n), pendant une minute [18]. Un rendement de 0.35 % sous éclairage AM 1.0 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ), sur une surface de  $4 \text{ mm}^2$ , a été obtenu sur cette photodiode. On note également les paramètres suivants :  $V_{co}=0.098 \text{ V}$ ,  $J_{cc} = 9.11 \text{ mA/cm}^2$  et un facteur de forme  $FF=39 \%$ .

## 2.2. Cellules solaire à hétérojonction

Etant donné que les matériaux en général sélectionnés comme couches minces pour les cellules solaires sont des semi-conducteurs à gap direct et souvent d'un seul type (n ou p), les hétérostructures sont généralement utilisées pour réaliser une barrière de potentiel [19]. Des exemples de structures types pouvant être obtenues sont représentées sur la figure 2.2 suivante :

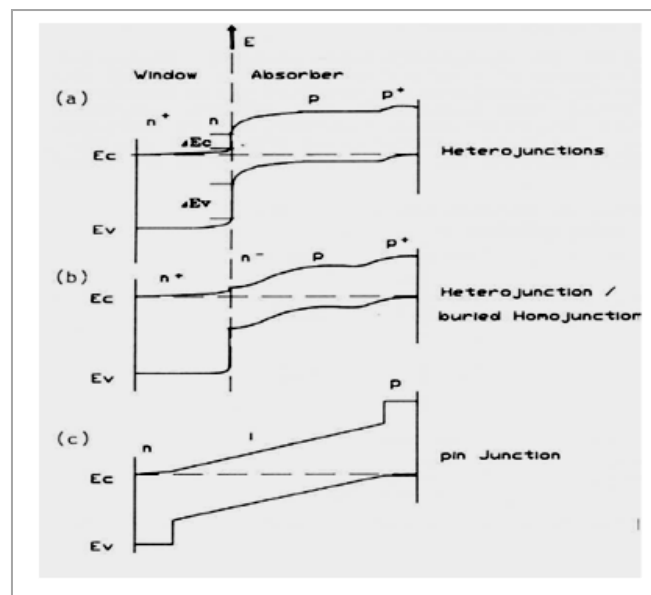


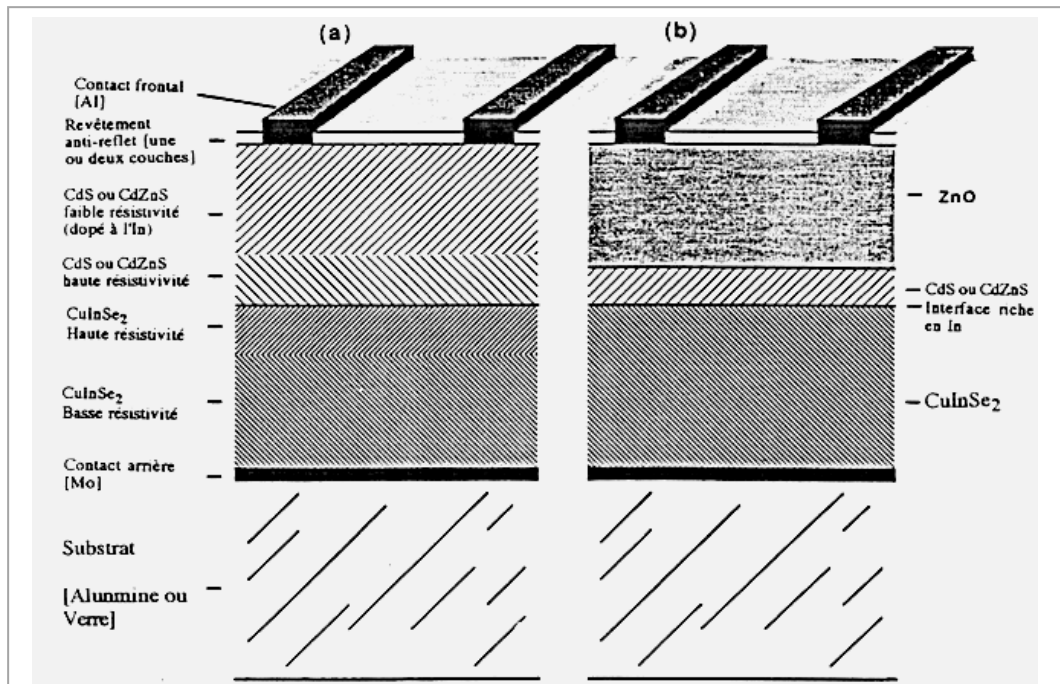
Figure 2.2 : Exemples de jonctions à hétérostructures à base de composés semi-conducteurs polycristallins [19].

### 2.2.1. La photopile primitive (dite Boeing) :

Ceux sont les travaux effectués chez Boeing [9] qui ont défini la structure des hétérojonctions à base de CIS (figure 2.3a). Au cours des premières recherches l'absorbteur CIS de type p étaient formés de deux couches évaporées sur un contact arrière de Molybdène (le Molybdène étant utilisé à cause de sa non réactivité avec le CIS) le rapport Cu/In dans le film de CIS étant le paramètre clé pour les performances de la cellule, la composition de la couche composite finale était un léger excès de Cu par rapport à In près du contact au Mo et l'inverse c.-à-d. un excès d'In par rapport au Cu sur le dessus (donc près de la jonction). Il était prouvé que le rapport Cu/In correct pour un rendement efficace été de 0.92 -0.97. Au dessous de cette valeur les films étaient de type n et ne réalise une bonne jonction avec le CdS dès que Cu/ In est supérieur à 1, il apparait des phases secondaire riche en Cu telles que  $\text{Cu}_2\text{Se}$  qui sont instables et électroniquement indésirables. De plus près de la jonction le Cu peut précipiter sous forme de nodules court-circuitant la photopile.

Après le dépôt de CIS, une couche de CdS de type n (3 à 4  $\mu\text{m}$ ) était déposée par évaporation thermique pour réaliser l'hétérojonction capable d'induire un champ électrique apte à séparer les photoélectrons créés par la lumière. Ici aussi, comme pour le CIS, deux couches de CdS été déposées : La première constituant la couche active de type n était résistive, la seconde couche dopée à l'In était fortement conductrice.

Enfin, une grille d'Al complétait cette structure qui était encore d'un faible rendement et nécessite un traitement thermique sous oxygène pour atteindre 9 à 10 %.



**Figure 2.3 :** Coupe transversale d'une cellule type  $\text{CuInSe}_2/(\text{Cd,Zn})\text{S}$ .

a) structure conventionnelles avec des couches actives et fenêtres optique en bicouches.

b) fenêtre optique  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ .

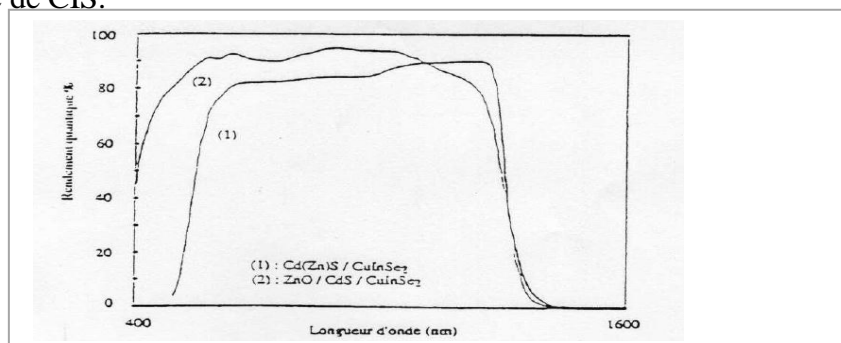
Dans cette structure (figure 2.3a) la couche de CdS ( $E_g = 2.4$  eV) avait un double emploi, à la fois comme partenaire de type n dans l'hétérojonction et fenêtre optique conductrice et transparente (permettant ainsi à la lumière solaire d'atteindre la partie active de la cellule). Mais, une partie de la lumière au lieu de traverser la couche supérieure de CdS y était absorbée et les charges créées ne pouvaient contribuer au photocourant car créées trop loin de la zone de charge d'espace. Au contraire si la lumière arrive jusqu'à la couche de CIS alors la majeure partie (environ 95 %) est absorbée et contribue au courant. Or le CdS absorbe tout les photons d'énergie supérieure à 2.4 eV et le spectre solaire contient une quantité non-négligeable d'une telle lumière. En fait si tous les photons du spectre d'énergie supérieure à 2.4 eV pouvait être transformés en courant électrique, il y'aurait environ  $6\text{mA}/\text{cm}^2$  de plus : Ainsi, pour des courants typiques de  $35\text{mA}/\text{cm}^2$  comme c'est le cas ici, il y'a 20 % de pertes dans le rendement.

Une façon de réduire ces pertes fut l'introduction de Zn dans la couche CdS permettant la formation d'un alliage CdZnS ayant un gap optique supérieur à celui du CdS .Mais au-delà de 20 at.% de Zn la couche CdZnS était trop résistive et avec seulement 20at.%, le gap était de 2.6 eV ce qui n'entraînait pas un gain substantiel en courant.

### 2.2.2. La cellule améliorée :

C'est le groupe Arco Solar (Brevet Choudary et al en 1986) qui eut l'idée de remplacer le CdZnS par deux couches : une couche très fine (50 à 100 Å) de CdS déposée sur le CIS actif par dépôt en bain chimique (CBD : *Chemical Bath Déposition*), suivie du dépôt par sputtering ou MOCVD d'une couche conductrice et transparente de ZnO (1.5 µm) dopée en général à l'aluminium. Le CdS étant très mince pratiquement tous les photons d'énergie supérieure à 2.4 eV peuvent traverser de même que le ZnO qui a un gap optique supérieur à 3 eV (figure 2.3b).

Ainsi c'est l'utilisation de la fenêtre optique ZnO/CdS mince qui, en améliorant la réponse de la photopile dans le bleu (figure 2.4) a permis d'augmenter considérablement le rendement [20]. C'est donc cette technologie qui a été adopté par la plupart des équipes travaillant sur les photopiles à base de CIS.



**Figure 2.4 :** Comparaison des spectres de rendement quantiques des dispositifs à base de couches minces  $\text{CuInSe}_2$  avec : 1) Une fenêtre optique standard (Zn,Cd)S.

2) Une fenêtre multicouches ZnO/CdS.

L'amélioration de la cellule est également passée par celle de l'absorbeur qui représente un point crucial. Une caractéristique importante des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  s'écartant de la stœchiométrie est la nature de la surface. Pour la couche riche en cuivre, il a été observé une ségrégation de la phase  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en surface qui joue d'ailleurs un rôle dans le mécanisme de croissance [21]. La surface des couches riche en Indium est par contre constituée d'une phase ternaire à lacunes ordonnées, le  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  en général, comme observé par divers chercheurs [22.23]. Le type de conductivité en surface de ces couches riches en Indium est inversé et l'on se trouve dans le cas d'une jonction « enterrée » dans la structure à hétérojonction  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  réalisée. Par conséquent, les dispositifs ne sont pas strictement des hétérojonctions. Schmidt et al [24] ont proposé un modèle dans lequel la jonction p-n ne se situe en fait entre  $\text{CuInSe}_2$  (p) et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (n) et non entre  $\text{CuInSe}_2$  et la fenêtre optique  $\text{CdS}/\text{ZnO}$ .

Le schéma de la cellule serait alors celui donnée sur la figure 2.5. Une telle surface avec notamment un accord de maille entre  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  [24] permettrait de déplacer la zone de recombinaison loin de l'hétérojonction CIS/CdS qui comporte plus de défauts.

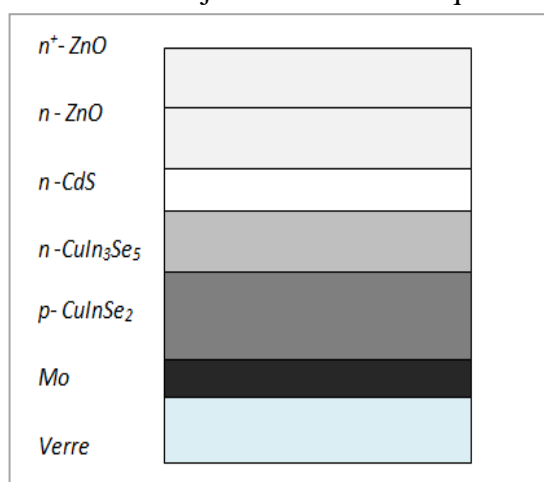


Figure 2.5 : Schéma d'une cellule à base de  $\text{CuInSe}_2$  en considérant la couche  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  de type n en surface du  $\text{CuInSe}_2$ .

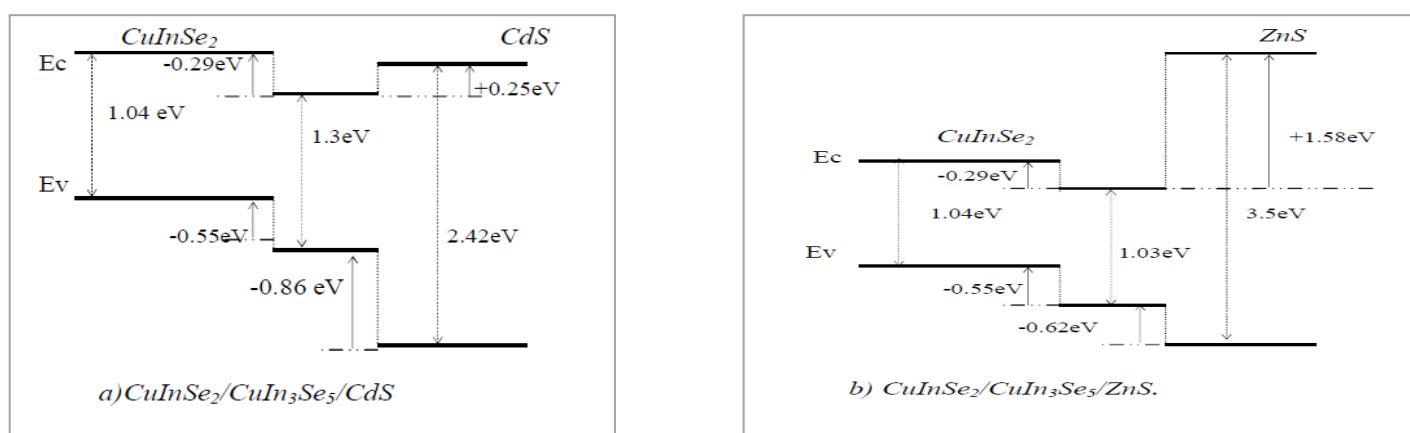
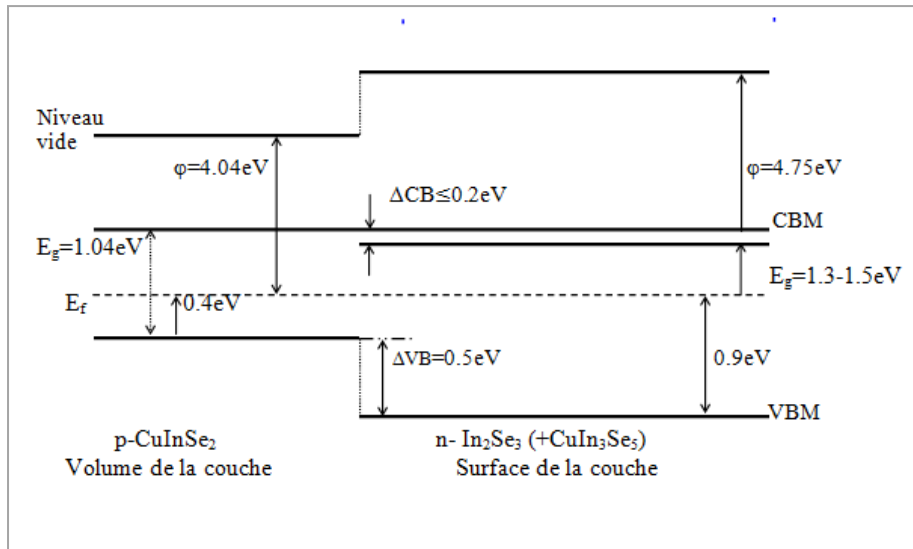


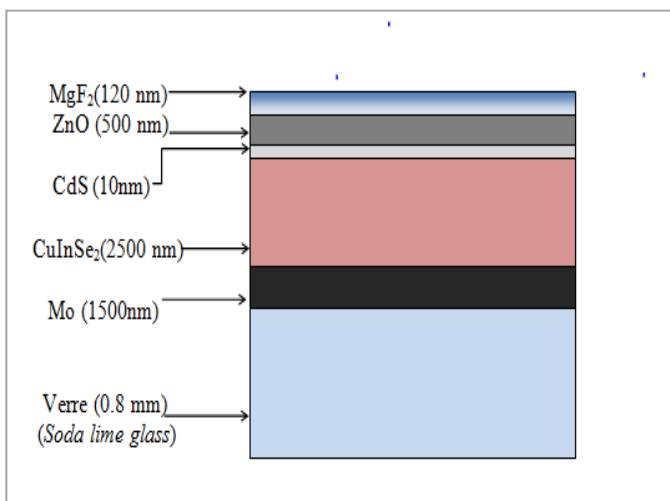
Figure 2.6 : Diagramme de bandes des hétérostructures :  
 a)  $\text{CuInSe}_2/\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CdS}$ .  
 b)  $\text{CuInSe}_2/\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{ZnS}$ .

La figure 2.6 illustre les alignements des bandes d'énergie du  $\text{CuInSe}_2$  en surface, donc en présence de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $E_g=1.3$  eV) avec deux fenêtres optique CdS et ZnS. On remarque que la présence de cette phase ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ) réduit la discontinuité des bandes d'énergie entre l'absorbeur et la fenêtre optique dans l'hétérojonction CdS/CIS [25].

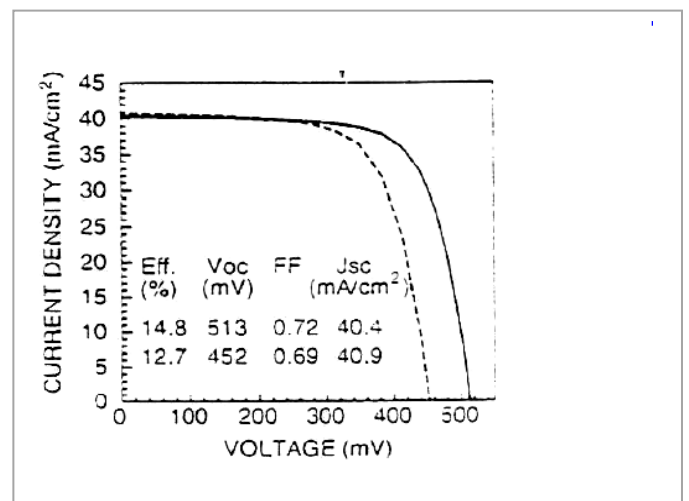
D'après Nelson et al. [26], la surface des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ (p) est également riche en In et de type n mais constituée d'une fine couche d' $\text{In}_2\text{Se}_3$  avec une épaisseur d'environ 200 nm ( $E_g\approx 1.5$  eV) et une couche intermédiaire de  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (épaisseur entre 700-900 nm et  $E_g\approx 1.3$  eV). Le diagramme de bandes d'énergie à l'interface de l'homojonction  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CuInSe}_2$  est présenté sur la figure 2.7.



**Figure 2.7 :** Diagramme de bandes d'énergie à l'interface de l'homojonction  $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CuInSe}_2$  [26].



**Figure 2.8 :** Représentation schématique d'une cellule solaire à base de  $\text{CuInSe}_2$  ayant aboutit au rendement de 15%.



**Figure 2.9 :** Caractéristiques I-V de cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$ .

Sur substrat de verre : ———

Sur substrat d'Alumine : - - - - -

Le tableau 2.1 résume les différentes structures réalisées dont les rendements de conversion dépassent 11%. La structure ainsi que les caractéristiques I-V de la meilleure cellule ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> [13] sont présentées sur les figure 2.8 et 2.9, respectivement.

<b>Tableau 2.1 : Les hétérojonctions (Cd, Zn)S/CIS avec des rendements supérieurs à 11%.</b>						
Structure de la cellule.	V <sub>co</sub> (mV).	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ).	Facteur de forme.	Rendement (surface active) %	Surface (cm <sup>2</sup> ).	Référence.
ZnO/CdS/CIS	519	41.2	0.750	16	0.33	[14]
ZnO/CdS/CIS	508	41.0	0.677	14.1	3.5	[20]
ZnO/CdS/CIS	486	39.8	0.720	13.9	0.25	[13]
ZnO/CdS/CIS	483	38.3	0.667	12.4	1	[27]
Ar/CdZnS/CIS	440	40.9	0.688	12.4	1	[28]
ITO/CdZnS/CIS	426	36.1	0.637	11.2	0.1	[29]
AR/CdS/CIS	444	38.4	0.653	11.2	1	[30]

### 2.2.3. Différents types de cellules :

Un intérêt particulier a été porté aux « dangers » relatifs à l'utilisation du métal toxique qu'est le Cd dans le domaine photovoltaïque. Notons ici que le développement des couches tampons sans Cd est essentiel pour que les cellules solaires à base de CIS soient acceptées pour la commercialisation. Quoiqu'il en soit, le fait de remplacer la couche fenêtre CdS de 2µm d'épaisseur par une couche fenêtre CdS/ZnO (épaisseur CdS égale à 0.05 µm) réduit considérablement la quantité de Cd utilisé dans les cellules solaires. Des efforts importants sont actuellement fournis pour fabriquer des hétérojonctions ne contenant pas du tout de Cd. Le tableau 2.2 résume l'ensemble des meilleurs résultats obtenus sur les hétérojonctions sans Cd. Des travaux effectués pour la réalisation de cellules ZnO/CIS au laboratoire SSI (*Siemens Solar Industries*) [20] ont permis d'atteindre des rendements de conversion de 13.3 % sur une surface active de 3.5 cm<sup>2</sup>. Des tensions de circuit ouvert élevées (autour de 400mV= ainsi que des densités de courants de court-circuit J<sub>cc</sub> de l'ordre de 40 mA/cm<sup>2</sup> ont été obtenues sur des structures utilisant le séléniure de Zinc ZnSe, appartenant à la famille des II-VI, possède un gap direct de 2.67 eV et présente une conductivité de type p ou n selon le type de dopant utilisé.

D'autres recherches sont actuellement dirigées vers l'étude d'autres nouveaux matériaux (toujours sans Cd) pour l'utilisation comme couche tampon pour l'hétérojonction à base de CuInSe<sub>2</sub> et ses alliages [31,33]. L'emploi du composé In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> comme couche tampon pour



la formation de la jonction a permis d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 11.3% [31] sur des cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ , respectivement, comme le montre le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Hétérojonction sans couche tampon CdS.						
Structure de la cellule	V <sub>co</sub> (mV)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Facteur de forme	Rendement (Surface active) %	Surface (cm <sup>2</sup> )	Référence
ZnO/CIS	477	39.5	0.704	13.3	3.5	[20]
ZnO/BF/BF	443	37.7	0.620	10.3	0.25	[29]
ZnO/ZnSe/CIS	391	40.1	0.641	10.0	3.5	[20]
ZnO/ZnSe/Se	420	33.7	0.604	8.5	1.2	[30]
ZnO/In <sub>x</sub> (OH,S) <sub>y</sub> /CIS	448	37.5	67	11.3	-	[31]

## 2.3. L'hétérostructure et les mécanismes de pertes :

### 2.3.1. L'hétérostructure :

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules à base de CIS sont du type « hétérojonction », c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de deux matériaux différents. La figure 2.11 montre une coupe transversale vue en microscope électronique à balayage d'un dispositif réel, celui-ci comporte cinq couches minces telles que montrées sur la figure 2.10. La première, en molybdène (0.5  $\mu\text{m}$ ), joue le rôle de contact métallique arrière, la seconde est la couche CIS, épaisse environ 2 $\mu\text{m}$ . La troisième, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de 50 nm) déposée à la surface du CIS et constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou de plus en plus souvent d'oxysulfure de Zinc (0.5 $\mu\text{m}$ ), elle se situe à l'interface avec la couche à base de ZnO (50 nm intrinsèque, puis 0.5 à 1  $\mu\text{m}$  de ZnO dopé Al). La couche de ZnO :Al est dégénérée de type n ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) ce qui permet d'atteindre une conductivité élevée. Elle sert donc avec le CdS, de partenaire avec le CIS (de type p) pour établir la jonction p-n comme elle sert aussi d'électrode avant pour le dispositif final.

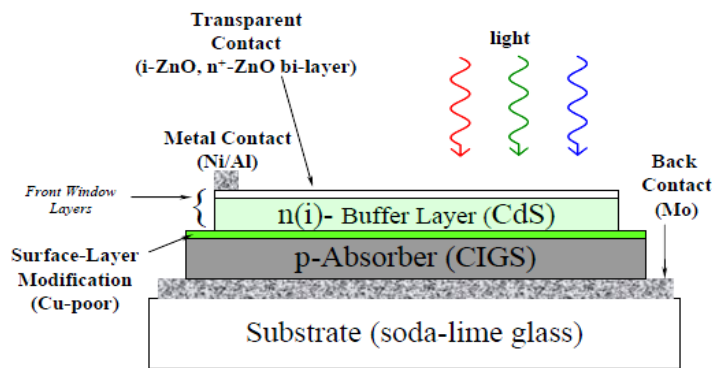


Figure 2.10 : Structure de la cellule au Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>.

La couche tampon joue un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif, en assurant la transition électrique et structurale entre le CIS et le ZnO. Sa présence permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

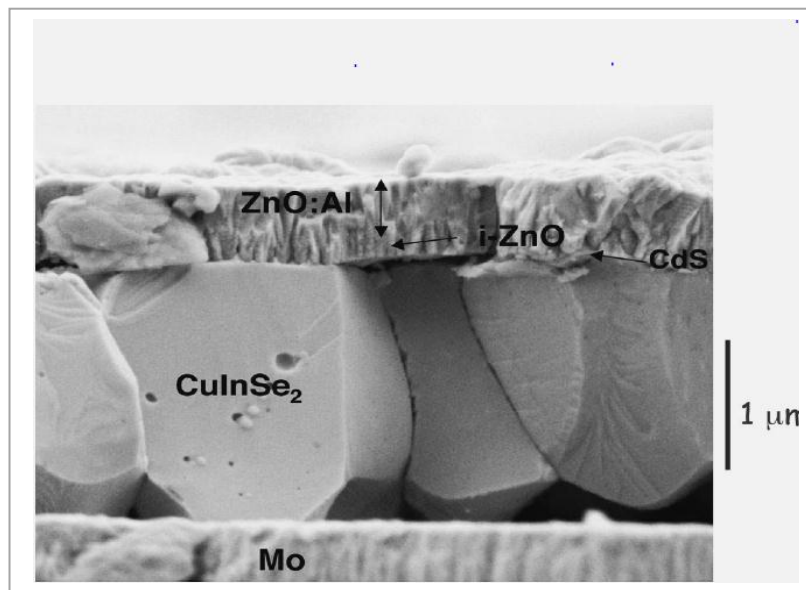


Figure 2.11 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe<sub>2</sub> électro déposé [35].

La figure 2.12 montre le diagramme de bande associé à la cellule ZnO/CdS/CIS. Au voisinage de l'interface CIS/CdS, les bandes d'énergie sont courbées par la variation du potentiel électrostatique à travers la jonction p-n. L'interface entre le CIS et la couche tampon présente une discontinuité d'énergie positive (appelée *Spike*) au niveau de la bande de conduction du CIS.

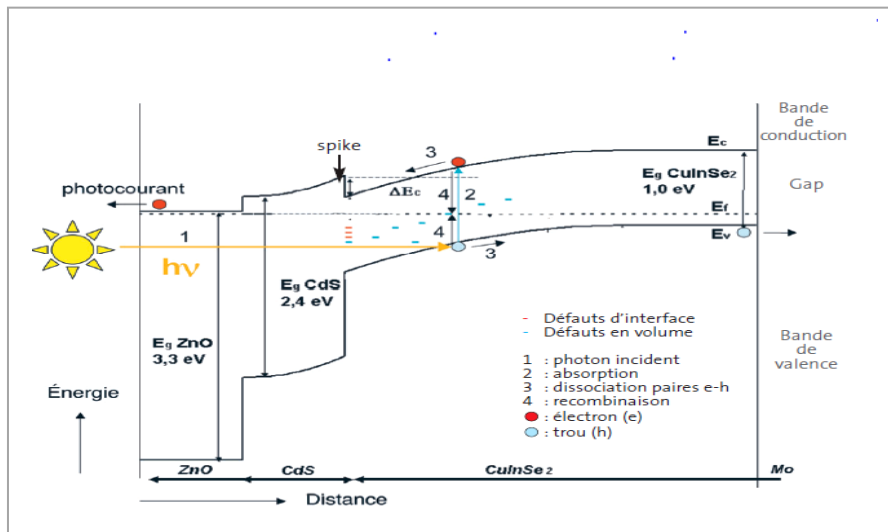


Figure 2.12 : Diagramme de bandes d'une cellule ZnO/CdS/CIS.

Cette discontinuité doit posséder une hauteur optimale pour les performances des dispositifs : trop haute, elle s'oppose au passage des électrons photo générés réduisant le photo courant, trop basse, voire négative elle augmente le courant d'obscurité et les pertes par recombinaison.

La couche ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur le plan électrique, en évitant le contacte direct avec le ZnO :Al électriquement dégénérée. Du fait de leurs largeurs de bandes interdites élevées les couches ZnO et tampon laissent passer le rayonnement visible (d'où leurs noms de couches fenêtres) qui est en suite absorbé dans la couche CIS.

Les caractéristiques des cellules vont donc au final dépendre étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces. L'augmentation, par exemple, de la largeur de bande interdite du CIS va s'accompagner d'une augmentation de la tension de circuit ouvert au détriment du photo courant [34].

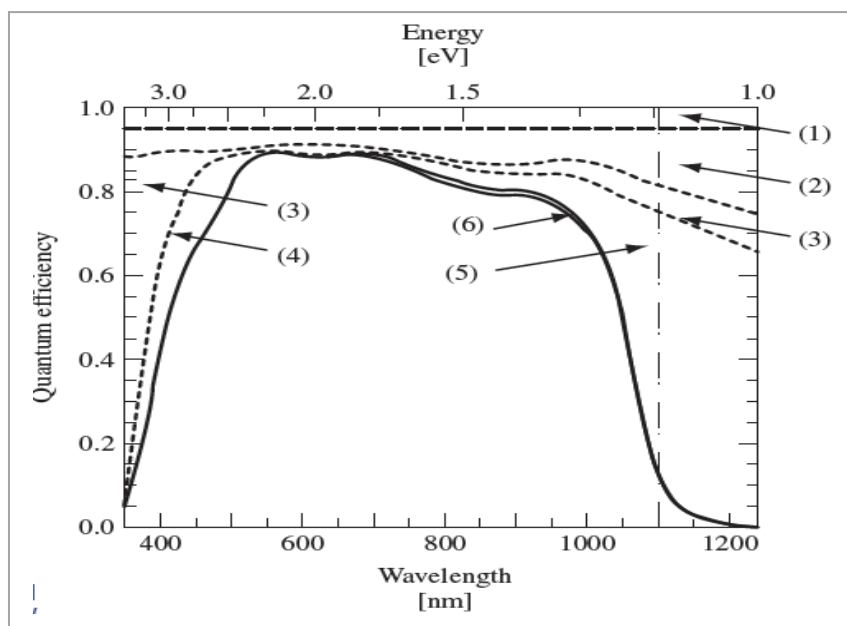
### 2.3.2. Les mécanismes de pertes

Le rendement quantique QE est un paramètre qui caractérise le courant collecté dans la cellule solaire. Il est défini par le nombre d'électrons créés dans la cellule sur le nombre de photons incident.

$$QE(\lambda) = \frac{\text{nombre d'électrons collectés}}{\text{nombre de photons incidents}} = \frac{N_e}{N_v} = \frac{I(\lambda)/q}{\varphi(\lambda)} \quad (2.1)$$

Où  $I(\lambda)$  est le photo courant,  $q$  la charge électrique élémentaire, et  $\varphi(\lambda)$  le flux de photons. Par conséquent il décrit la capacité de la cellule solaire à convertir la lumière incidente en photo courant. Dans le cas d'une photodiode idéale le rendement quantique serait une fonction

échelon unité pour toutes les longueurs d'onde au-dessous de la longueur d'onde correspondante à la bande interdite de l'absorbeur, en réalité ceci n'est jamais atteint à cause des différents mécanismes de pertes dans le rendement quantique tel que montrée sur la figure 2.12 [37].



**Figure 2.13 :** Rendement quantique avec représentation des pertes optiques de la cellule ZnO/CdS/CIS [37].

La connaissance des origines des pertes dans le rendement quantique permet de tirer une grande variété de conclusions à partir d'analyse qualitatives. Des mesures sous tension ou optiques peuvent être complémentaires. Dans la plupart des cas, ce sera suffisant malgré l'existence d'autres analyses basés sur des modèles théoriques afin de les évaluer. Cette discussion sera basée sur la cellule CuInSe<sub>2</sub> (montrée sur la figure 2.10), mais la plupart des processus sont aussi important dans d'autres cellules basées sur d'autres types de couches

<b>Tableau 2.3 :</b> Pertes de courant $\Delta J$ du aux pertes optiques représentée sur la figure 2.12.		
Région sur la figure 2.12	Mécanisme de perte	$\Delta J$ (mA/cm <sup>2</sup> )
(1)	Ombrage de la grille de collecte.	1.7
(2)	La réflexion.	3.8
(3)	L'absorption du ZnO.	1.8
(4)	L'absorption du CdS.	0.8
(5)	Absorption incomplète dans le CIS.	1.9
(6)	Collecte incomplète dans le CIS.	0.4

mince. En se référant à la figure 2.13 la réduction de l'efficacité quantique peut être attribuée aux processus donnés sur le tableau 2.3.

**(1) Les ombrages des grilles de collection :**

Utilisée dans la plupart des dispositifs, dans les modules reliés ceux sont remplacé par les interconnexions.

**(2) La réflexion :**

Toutes les surfaces air/ZnO/CdS/CIS et les interfaces sont susceptible de refléter une partie de la lumière incidente. Les indices de réfraction jouent un rôle très important comme il a été montré par Orgassa et al [36].

Dans les cellules les plus performantes, elle est réduite par un enrobage antireflet avec l'évaporation d'une couche de 100 nm de  $MgF_2$ . Pour des surfaces très lisses les faces arrière et avant constituent un interféromètre et conduisent à une figure d'interférence.

**(3) L'absorption de l'oxyde transparent conducteur TCO (couche ZnO) :**

La couche fenêtre transparente conductrice d'oxyde (TCO) habituellement du ZnO a une absorbance de 1 à 5% dans la partie visible du spectre. En raison de l'absorption des porteurs libres, l'absorbance du TCO augmente dans le proche infrarouge en fonction de la concentration des porteurs libres dans la couche, tant dis que la bande de gap limite l'absorption dans l'ultraviolet. Les porteurs créés dans cette couche ont une durée de vie très faible et ne diffusent pas dans la zone de charge d'espace [36].

**(4) L'absorption de la couche tampon CdS :**

La bande de gap du CdS engendre des parties supplémentaires si elle est plus étroite que celle du ZnO. La combinaison du ZnO/CdS engendre un échelon dans la courbe du rendement quantique en 400 nm et 520 nm. L'ampleur de cette augmentation dépend de l'épaisseur de la couche CdS, si la couche tampon CdS est trop épaisse ( $> 150\text{nm}$ ) tout les photons dans cette gamme de longueur d'onde sont absorbés. La majorité des trous dans le CdS de type-n ne sont pas collectés c'est pourquoi l'absorption dans la couche CdS constitue une perte.

Ceci peut être aussi attribué à l'inversion du type de conduction, qui augmente le taux de recombinaison des trous de la couche tampon à l'interface CdS/CIS, tandis que il y'a réduction du taux de recombinaison des électrons du côté de l'absorbeur (les électrons deviennent majoritaires à l'interface), par conséquent la collecte à partir du CIS est renforcée pendant qu'elle diminue du côté du CdS. En dehors de cela, la recombinaison sur l'interface CdS/ZnO peut nuire aussi à la collecte du côté de la couche tampon. D'autres suggèrent que l'influence du grand nombre des états pièges dans le CdS fait de son absorption un mécanisme de perte [36].

### (5) L'absorption incomplète :

A cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant absorbé d'une épaisseur inférieure à  $1/\alpha_g$  où  $\alpha_g$  est le coefficient d'absorption juste au dessus de la bande de gap, les pertes par transmission des grandes longueurs d'onde importantes. Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter l'absorption d'une manière significative.

### (6) Collection incomplète

C'est la diminution dans le rendement de collecte ou le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photo générés, en effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule, le phénomène dépend directement de la durée de vie  $\tau$  des porteurs minoritaires. Dans les cellules les moins performantes, ces pertes sont peut être dues aussi aux recombinaisons aux interfaces, éventuellement accentuée par les décalages (*spike*) des bandes de conduction.

## Conclusion

La filière CIS est basée sur les caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles, passionnantes sur le plan fondamental de ce matériau et de ses composés dérivés avec le gallium et le soufre.

On a effectivement vu dans ce chapitre comment l'élaboration des cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  s'est développée et la contribution de chaque groupe de chercheurs dans l'amélioration de leurs performances, commençant par son utilisation comme matériau massif élaboré soit par la méthode de zone fondue ou par croissance par fusion pour la fabrication des homojonctions p-n, qui d'ailleurs n'ont pas prouvé des efficacités appréciables.

Par ailleurs, le CIS sous forme de couche mince est communément utilisé pour la formation des hétérojonctions, avec le CdS comme matériau partenaire de type n afin de réaliser la jonction p-n, mais il fallait rajouter du Zn au CdS pour augmenter la bande de gap et limiter les pertes par absorption au niveau de la couche CdS. Mais, beaucoup de fabricants de dispositifs photovoltaïques tel que ARCO solar ont contribué à apporter des améliorations considérables à la structure de la photopile solaire CIS, en déposant une couche CdS par la technique de dépôt en bain chimique CBD suivi d'une couche de ZnO souvent dopée en Aluminium pour donner la structure la plus adoptée actuellement pour la mise au point de la cellule solaire CIS.