



DOC / 5732.6-19103

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bakr Belkaïd- Tlemcen
Faculté des Sciences- Département de Physique



THESE

Pour l'Obtention du Grade de Docteur

Option : Physique Energétique et Matériaux

Présentée par :

Mme Meriem BENOSMAN

Epouse GHOMARI- TANI

Thème :

Modélisation des cellules solaires en couches minces de type Cu(In,Ga)(S,Se)_2 en vue de minimisation des pertes affectant les performances photovoltaïques

Soutenu le 10 Juin 2009 devant le jury composé de :

Président : Mr M. Benmouna

Professeur à l'Université de Tlemcen

Directeur de Thèse : Mr B. Benyoucef

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineur : Mr J-P. Charles

Professeur à la SUPELEC de Metz- France

Examineur : Mr B. Khelifa

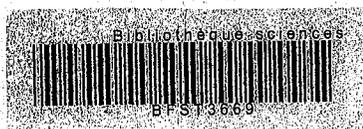
Professeur à l'Université de Lens- France

Examineur : Mr A. Saidane

Professeur à ENSET- Oran

Examineur : Mr N. Chaabane Sari

Professeur à l'Université de Tlemcen



Inscrit Sous le N°
Date 12^e SEP. 2009
Code: 3669

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abou Bakr Belkaïd- Tlemcen
Faculté des Sciences- Département de Physique

THESE

Pour l'Obtention du Grade de Docteur
Option : Physique Energétique et Matériaux

Présentée par :

Mme Meriem BENOSMAN

Epouse GHOMARI- TANI

Thème :

Modélisation des cellules solaires en couches minces de type $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ en vue de minimisation des pertes affectant les performances photovoltaïques

Soutenu le 10 Juin 2009 devant le jury composé de :

- | | |
|--------------------------------------|---|
| Président : Mr M. Benmouna | Professeur à l'Université de Tlemcen |
| Directeur de Thèse : Mr B. Benyoucef | Professeur à l'Université de Tlemcen |
| Examineur : Mr J-P. Charles | Professeur à la SUPELEC de Metz- France |
| Examineur : Mr B. Khelifa | Professeur à l'Université de Lens- France |
| Examineur : Mr A. Saidane | Professeur à ENSET- Oran |
| Examineur : Mr N. Chaabane Sari | Professeur à l'Université de Tlemcen |

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

Mon très cher mari

Mon fils Yassir

Mes sœurs

Tous ce qui me sont cher(e)s

Meriem

Remerciements

Une Partie de ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherche et de Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP)- EDF- Chatou- France dans le cadre du projet Cisel.

Je tiens tous d'abord à remercier chaleureusement Mr B. Benyoucef Professeur à l'Université de Tlemcen pour ses conseils et son expérience qui m'ont été très précieux pour la réalisation de ce travail.

Je remercie cordialement Mr M. Benmouna Professeur à l'Université de Tlemcen en reconnaissance de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Qu'il me soit également permis de remercier profondément, Messieurs les Professeurs J.P. Charles de la SUPELEC de Metz, B. Khelifa de l'Université de Lens, A. Saidane de l'ENSET- Oran et N. Chaabane-Sari de l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr J.F. Guillemoles Docteur de Recherche à l'IRDEP, pour son aide, ses nombreux et précieux conseils et son soutien apporté durant mes séjours à l'IRDEP.

Je remercie Mr J. Connolly Docteur de Recherche à l'IRDEP, pour ses conseils forts bénéfiques et son aide pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier également Mr O. Kerrec Directeur de l'IRDEP et Mr le Professeur D. Lincot Directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris pour leur gentillesse et de leur accueil.

Je remercie également pour leur collaboration Mr N. Bodereau pour sa gentillesse lors des mesures de caractérisation, ainsi que toute l'équipe du projet CISEL.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Bibliographie.....	9
Chapitre I : Présentation Générale des Cellules Solaires.....	10
I- Introduction.....	11
II- La cellule Photovoltaïque ou Photopile.....	13
II-1 Présentation du spectre solaire.....	17
II- 2 L'Absorption dans les cellules solaires.....	18
III- Etat de l'art dans les différentes filières couches minces pour le photovoltaïque.....	20
III- 1 La filière silicium.....	22
III-1-1 Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H).....	22
III- 2 la filière CdTe (Tellure de Cadmium).....	23
III- 3 La filière à base de matériaux chalcopyrites de type Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	24
III- 3- 1 la photopile à base de Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	27
III- 3- 1- 1 Principe de fonctionnement d'une cellule à base de Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	28
III- 3- 1- 2 Principe de fonctionnement.....	29
III- 3- 1- 2- a Caractéristique d'une cellule solaire.....	31
III- 3- 1- 2- b L'énergie de bande interdite.....	31
Bibliographie.....	32
Chapitre II : Présentation des cellules solaires de type CuInSe₂ (CIS).....	35
I- Cellules solaires à base de CuInSe ₂ - Introduction.....	36
II- Caractéristiques de base des dispositifs.....	36
III- Propriétés du CIS.....	38
III- 1 Propriétés physiques.....	38
III- 2 Propriétés structurales.....	40
III- 3 Energie de bande interdite.....	42
III- 4 Diagramme de phase.....	43
IV- Dopage du CIS : Rôle des défauts intrinsèques.....	46
IV- 1 Construction de diagramme de bandes.....	47
IV- 2 Mécanisme de recombinaison.....	49
IV- 2- 1 Rôle de discontinuité ΔE_c à l'interface.....	51
IV- 2- 1- a Incidence de ΔE_c sur les paramètres IV.....	51
IV- 2- 1- b Valeurs de discontinuité pour les différents absorbeurs.....	53
V- Absorbeurs à grande bande interdite.....	54
V- 1 Introduction.....	54
V- 2 Cu(In,Ga)Se ₂	56
V- 3 CuInS ₂	58
V- 4 Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	59
Bibliographie.....	60
Chapitre III: Caractérisation des cellules solaires de type Cu(In,Ga)(S,Se)₂.....	63
I- La structure de l'hétérojonction CIGS.....	64
I- 1 Influence du substrat.....	64
I- 2 Le rôle de la couche interfaciale de MoSe ₂	65
I- 3 Amélioration du gap de l'absorbeur.....	65
I- 4 Amélioration de la qualité de l'absorbeur.....	65

II- Les principales techniques de fabrication de l'absorbeur.....	66
II- 1 L'évaporation (PVD).....	66
II- 2 La pulvérisation cathodique (sputtering).....	67
II- 3 Le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD).....	68
II- 4 La méthode de transport chimique en phase vapeur à courte distance en tube fermé (CSVT).....	68
II- 5 L'électrodépôt (electrodeposition).....	69
III- Hétérojonction ZnO/CdS/CIS.....	69
III-1 Dépôt de la couche CdS.....	69
II-2 Dépôt de la couche fenêtre.....	70
IV- Caractérisation des cellules solaires.....	71
IV- 1 Montage expérimental des mesures courant- tension.....	71
V- La réponse spectrale.....	73
V- 1 Calcul du courant de court circuit à partir de la réponse spectrale.....	74
V- 2 Correction des paramètres IV à partir de la réponse spectrale.....	75
V- 3 Calcul de l'énergie de la bande interdite.....	76
VI- Présentation générale d'une réponse spectrale.....	77
VI- 1 Montage expérimental QE.....	78
VII- Cellules à base de CuIn(S,Se ₂).....	79
VII- 1 Méthode de préparation.....	79
VII- 2 Résultats et discussions.....	82
VIII- Analyse de la caractéristique I-V.....	85
VIII- 1 présentation générale des paramètres I-V.....	86
VIII- 2 Calcul des résistances série et de court circuit (shunt).....	87
VIII- 2- 1 Résistance série.....	87
VIII- 2- 3 Résistance shunt.....	88
VIII- 3 Constante d'idéalité A.....	88
VIII-3-1 Calcul de A et I ₀	89
IX- Cellules CIGS avec traitement brome.....	91
IX- 1 Expérience.....	92
IX- 2 Modification de la morphologie de la surface.....	93
IX- 3 Résultats et discussions.....	97
IX- 3- 1 Caractéristique I-V.....	97
IX- 3- 1- a Calcul du facteur d'idéalité et I ₀	98
IX- 4 Réponse spectrale.....	100
X- Etude bibliographique des mesures I- V en fonction de la température.....	101
X- 1 Caractéristique I-V en fonction de la température.....	102
X- 1- 1 Principe général.....	102
X- 1- 1- a Recombinaison dans la zone de charge d'espace.....	102
X- 1- 2 Dépendance en température du facteur $A^* \ln I_{00}$	103
X- 1- 2- a recombinaison à l'interface.....	104
X- 2 Etude de différents types de cellules Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	107
X- 2- 1 Cellules à base de CuInSe ₂	107
X- 2- 2 Cellules à base de CuIn(S,Se) ₂	108
X- 2- 3 Cellules à base de Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ et de Cu(In,Ga)Se ₂	109
X- 2- 4 Mauvaises cellules à base de Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ - effet du traitement brome.....	109
Bibliographie.....	111

Chapitre IV Modélisation des cellules de type Cu(In,Ga)(S,Se)₂	114
I- Introduction- Problématique.....	115
II- Introduction Scaps.....	116
II- 1 Modèle numérique et algorithme.....	116
II- 2 Présentation Scaps.....	120
II- 2- 1 Contact avant.....	121
II- 2- 2 Propriétés des couches.....	122
II- 2- 2- 1 Mobilité et densité d'état.....	122
II- 2- 2- 2 Affinité électronique.....	123
II- 2- 2- 3 Concentration des porteurs.....	123
II- 2- 2- 4 Coefficient d'absorption.....	123
III- Les états de défauts présentés dans Scaps.....	125
III- 1 Niveaux profonds en volume.....	125
III- 2 La recombinaison à la surface.....	126
III- 3 La recombinaison à l'interface des couches.....	126
IV- L'état des défauts dans la structure Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	129
IV- 1 Effet des défauts sur les performances de la cellule.....	131
IV-1- 1 La recombinaison SRH.....	131
IV- 2 Spectroscopie de défauts.....	132
IV- 2- 1 Spectroscopie d'admittance (AS).....	132
IV- 2- 2 Méthode capacité- tension (CV).....	134
IV- 2- 3 Deep level transient spectroscopy (DLTS).....	134
IV- 3 Résumé des résultats publiés sur l'étude des défauts.....	135
IV- 3- 1 Résultats théoriques.....	135
IV- 3- 2 Résultats expérimentaux.....	136
V- Modélisation de la structure ZnO/CdS/CIGS.....	139
V- 1 Résultats de modélisation.....	142
V- 1- 1 Cellule « modèle » CIGS.....	142
V- 2 Variation des paramètres (Etude de sensibilité).....	144
V- 2- 1 Variation des propriétés de la couche CIGS.....	144
V- 2- 2 Variation des défauts.....	145
VI- Les cellules CIS électrodéposées (CISEL).....	149
VI- 1 Les défauts dans les cellules CIS.....	149
VI- 2 La cellule CISEL modèle.....	153
VI- 2- 1 Etude de variation de la concentration de défauts sur les performances de CIS.....	156
VI- 2- 2 Les limites du modèle.....	158
Bibliographie.....	159
Conclusion.....	162

INTRODUCTION

Les craintes inspirées par le réchauffement climatique ont naturellement ravivé l'intérêt pour des sources d'énergie propres, non productrices de gaz à effet de serre et susceptibles de s'inscrire dans le cadre d'un développement durable. Dans ce contexte, l'Union Européenne a pris la décision ambitieuse de produire plus de 20 % d'électricité renouvelable d'ici 2010 et 20 % d'énergies renouvelables dans sa consommation énergétique globale d'ici 2020. Considérées comme plus proches de la maturité, les techniques de production d'électricité éolienne et de production d'eau chaude par des panneaux solaires ont été les premières à bénéficier de politiques offensives pour aider leur diffusion. Le développement spectaculaire de l'éolien chez les européens, à commencer par l'Allemagne, restera un événement marquant de la décennie.

Moins visible, la production directe d'électricité par des modules photovoltaïques (PV), technique séduisante par l'absence d'éléments mécaniques ou de fluides, connaît aussi un développement explosif. Avec une croissance soutenue de l'ordre de 40 % par an depuis dix ans (figure 1).

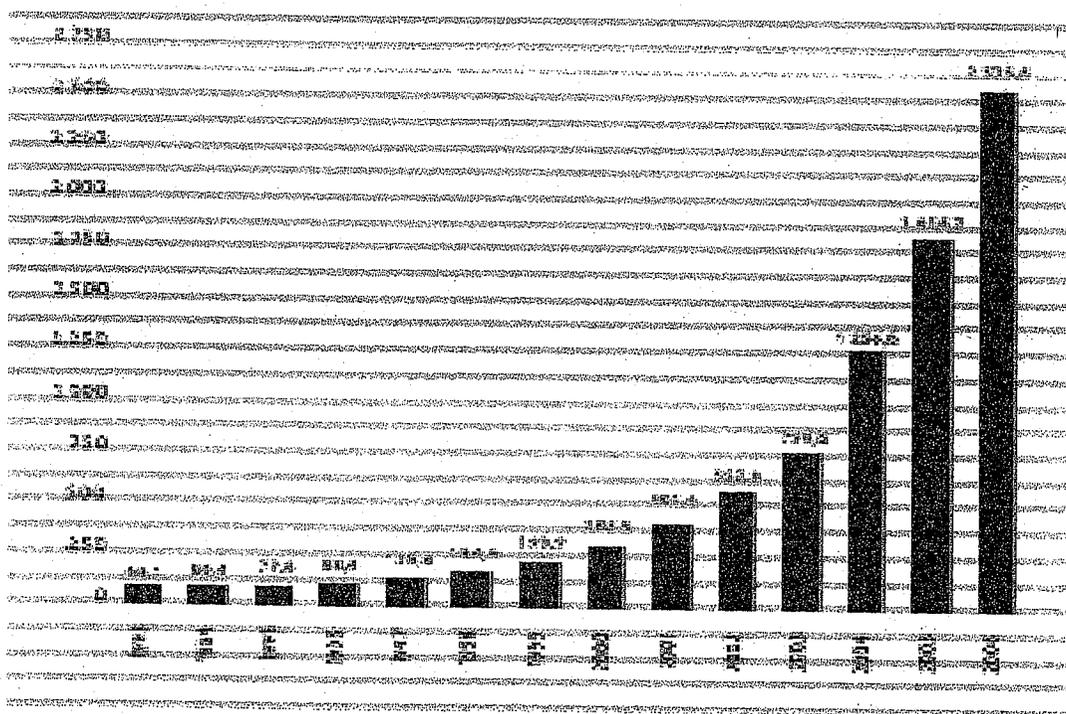


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques (en mégawatts /crête) d'après EurObserv'ER

L'industrie photovoltaïque mondiale a produit en 2006 près de 2500 hectares de modules. Ceux-ci représentent une puissance crête de 2.5 GW^(a) et sont capables de générer environ 2.5 TWh par an. Certes, la contribution actuelle de l'électricité solaire PV à la production d'énergie, est encore négligeable. Avec un parc de 3.4 GW, majoritairement allemand, l'Europe ne produit encore que 3 TWh environ. Il est vrai également que des incertitudes subsistent sur l'insertion de cette forme d'électricité dans les réseaux qui auront à gérer son intermittence et sa disponibilité aléatoire. Néanmoins, cette croissance rapide, témoin de la confiance des utilisateurs et des investisseurs, a fini par attirer l'attention du monde de l'énergie et enracine la conviction que le PV figurera à coup sûr dans le bouquet énergétique futur d'énergies propres.

Les produits PV commercialisés aujourd'hui sont déjà le résultat d'une technique performante qui garantit des produits fiables. Le développement de la filière a été longtemps freiné par un coût jugé excessif face aux énergies fossiles ou nucléaires. Mais la prise de conscience se fait, lentement il est vrai, que les sociétés doivent payer un certain prix pour garantir un avenir supportable en termes de pollution et de sécurité, bref de développement durable.

La France, l'Allemagne et le Japon, qui considèrent qu'il faut des aides de l'Etat pour que cette technique devienne compétitive. Des mesures d'aide fortes ont été prises, à la suite de la loi Energie de 2005, pour encourager les particuliers et les industriels à investir dans le PV, en leur garantissant le rachat de leurs kWh dans des conditions favorables. S'il ne disparaît pas, le critère de stricte compétitivité économique, c'est-à-dire le prix du kWh électrique, n'est donc plus déterminant.

Néanmoins, il est clair que les aides accordées aujourd'hui ne sont pas supposées à fonds perdus. C'est un pari sur l'avenir : les progrès de l'industrie et ceux de la recherche doivent permettre d'atteindre au plus vite la rentabilité, à condition que les comparaisons entre ressources énergétiques soient effectuées sans biais et en prenant en compte tous leurs avantages ou inconvénients.

Trois facteurs contribuent à établir le prix du kWh : le rendement énergétique, c'est-à-dire la fraction du rayonnement solaire convertie en électricité, le coût de fabrication du m² de

modules et la durée de vie de ces modules. Les deux premiers facteurs déterminent le prix du watt-crête (Wc)^[b], tandis que la durée de vie permet une évaluation du coût du kWh à partir du nombre de kWh produits. Les produits commerciaux offrent des rendements allant de 6 à 20 %, mais pour un prix du watt-crête sensiblement constant, de l'ordre de 3 à 5 €/Wc.

La durée de vie excède les 20 ans pour les bons produits, ce qui conduit à un coût du kWh actualisé de l'ordre de 0,20 € à 0,35 €^[c], sans compter les coûts liés à l'installation^[d].

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux absorbé en paires électrons-trous. Dans une jonction, ces paires sont dissociées et un courant et une tension externes sont créés. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique mono(multi) silicium, soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semiconducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal-semiconducteur. Pour les satellites spatiaux, des cellules à très haut rendement sont élaborées, par association de plusieurs hétérojonctions, afin de couvrir toute la gamme du spectre solaire. Ces cellules coûtent extrêmement cher et leur utilisation n'est actuellement réservée que pour une application spatiale.

La grande majorité des cellules solaires commercialisées aujourd'hui sont élaborées à partir de silicium mono ou poly-cristallin. Le silicium est un matériau abondant et très étudié depuis plusieurs dizaines d'années. Les cellules solaires à base de silicium ont bénéficié des connaissances acquises sur ce matériau dans l'industrie de la micro-électronique. Cependant, en raison de sa bande interdite indirecte, le silicium n'est pas le matériau idéal pour une cellule solaire. Les semiconducteurs avec des bandes interdites indirectes n'absorbent pas la lumière aussi efficacement que ceux ayant une bande interdite directe, comme les semiconducteurs III-V (GaAs par exemple) ou II-VI (CdTe par exemple). De plus grandes épaisseurs sont alors nécessaires. Par exemple, 100 μm de silicium sont nécessaires pour absorber 90 % de la lumière, alors que seulement 1 μm de GaAs est nécessaire.

[a] Selon Observ'ER, www.energies-renouvelables.org.

[b] L'unité de mesure de la production de cellules et modules photovoltaïques, et le watt crête installé qui correspond à une puissance de 1 watt lors de l'illumination par le soleil sous incidence normale sous une latitude de 45°.

[c] Le choix du taux d'actualisation de l'investissement et de taux d'inflation explique la large variabilité des chiffres.

[d] Le prix moyen dans l'union européenne de l'électricité à usage domestique est de 0,11 euros/kwh.

Le silicium utilisé doit être également d'excellente qualité, en termes de durée de vie des porteurs minoritaires et de longueur de diffusion, de telle façon que les recombinaisons des porteurs soient minimisées : ceci impose l'utilisation de mono ou multi-cristaux, qui par leur fragilité, limite la surface des panneaux. De plus, les pertes de matériau sont importantes lors de l'élaboration des cellules solaires par sciage de lingots. Toutes ces restrictions rendent les coûts de production élevés et limitent leurs perspectives de réduction.

D'autres matériaux absorbeurs, présentant des bandes interdites directes et donc des coefficients d'absorption plus élevés, ont alors été étudiés. Ces matériaux sont déposés en couches minces selon plusieurs techniques sur des substrats à bas coût comme le verre. Des substrats flexibles peuvent également être utilisés, diminuant alors le poids des modules et augmentant leur flexibilité en termes d'utilisation.

Les principaux matériaux étudiés à présent sont les couches minces de silicium amorphe ($a\text{-Si:H}$), de tellure de cadmium (CdTe) et de di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) et ses différents alliages avec le gallium et/ou le soufre (cités par la suite sous l'abréviation CIS). Le silicium amorphe a les avantages d'avoir un coefficient d'absorption plus élevé que celui du silicium cristallin, ainsi qu'une bande interdite proche de 1,5 eV (valeur optimale pour la conversion photovoltaïque), mais a l'inconvénient d'être peu stable sous illumination, le rendement diminuant alors au cours du temps. Les rendements maximum des cellules à base de silicium amorphe sont de l'ordre de 13 % [1]. On note également que de nombreux laboratoires se sont lancés dans la réalisation de cellules à base de silicium cristallin en couches minces [2]. Cependant, les rendements sont encore très faibles.

Les matériaux les plus prometteurs, pour une utilisation en couches minces, sont les matériaux polycristallins CdTe et Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , qui sont stables sous illumination. Les cellules à base de CuInSe_2 voient même leurs performances augmenter [3]. Le composé CdTe a une bande interdite de 1,4 eV, proche également de la valeur optimale de 1,5 eV. Le rendement record pour CdTe est de 16,5 % [4].

Les matériaux chalcopyrites à base de cuivre, de type CuInSe_2 , sont parmi les matériaux absorbeurs les plus prometteurs. Leurs propriétés peuvent être modifiées en remplaçant une partie

de l'indium par du gallium et une partie du sélénium par du soufre pour former le pentenaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$. Les cellules solaires à base de CIS sont très stables et leur durée de vie de fonctionnement est longue. Cependant, bien que le problème se pose plus pour les cellules à base de CdTe, les cellules solaires en couches minces de CIS contiennent du cadmium, métal lourd toxique, à travers la présence de la couche tampon de CdS. Une des caractéristiques principales de CuInSe_2 , et de ses homologues quaternaires et pentaires, est de présenter un coefficient d'absorption de la lumière supérieur à 10^5 cm^{-1} et donc nettement plus grand que celui du silicium cristallin. De hauts rendements de conversion de 19,5 % ont été atteints [5].

Vingt années de recherche furent nécessaires pour obtenir de tels rendements. Cependant, comme H.W. Schock le dit [6], la plupart des connaissances et succès accumulés ont été obtenus, plutôt par intuition que par le résultat de procédés technologiques basés sur des connaissances théoriques : « nous avons eu de la chance de trouver l'aiguille et nous réalisons maintenant à quel point la botte de foin était grande ».

Les cellules à base de CIS sont élaborées par des méthodes sous vide, qui rendent les coûts de production des panneaux solaires encore trop élevés pour pouvoir espérer concurrencer les énergies conventionnelles. L'électrolyse apparaît alors comme une alternative séduisante. L'électrolyse est une méthode largement répandue au niveau industriel pour le dépôt de métaux et d'alliages métalliques. Ses possibilités ne se limitent pas au dépôt de métaux, mais s'étendent actuellement à d'autres classes de matériaux en couches minces comme les semiconducteurs ou les oxydes supraconducteurs à haute température. L'intérêt majeur de la méthode est d'utiliser des solutions aqueuses ou non aqueuses comme milieux réactionnels, ce qui permet de tirer profit de la richesse de ces milieux comme source de précurseurs dissous (molécules, ions complexés ou non). Cette méthode présente en outre plusieurs avantages qui la rendent très attractive pour les applications industrielles : possibilité de traiter de grandes surfaces à faible coût, simplicité de mise en œuvre, procédés à basse température. Son émergence pour la fabrication de photopiles en couches minces à base de tellure de cadmium en est un exemple.

C'est dans cette dernière filière que se sont engagés depuis 1999 à nos jours, le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA) à l'Ecole Nationale Supérieure de

Chimie de Paris (ENSCP), le CNRS, EDF et L'Institut de Recherche du Développement Photovoltaïque (IRDEP) avec l'appui de l'ADEME, dans le cadre du projet CISEL (CIS ElectroDéposé) et dont le but est la réalisation de panneaux solaires à base de CIS électrodéposé, en vue de leur commercialisation. C'est dans le cadre de ce projet qu'une partie des travaux de thèse a été effectuée.

Des panneaux solaires de 10 % de rendement devraient permettre d'atteindre l'objectif du projet, ce qui impose l'obtention de cellules de laboratoire présentant des rendements de l'ordre de 14-15 %, afin de répercuter la baisse de rendement inhérente au passage à grande échelle. Tels sont les objectifs. Les meilleures cellules à base de CIS ont à l'heure actuelle des rendements de 19 %. L'obtention de tels rendements est donc démontrée. Encore faut-il y arriver par la technique d'électrodépôt. Or, les rendements des cellules élaborées à partir de CuInSe_2 électrodéposé, obtenus avant le début de ces travaux, ont atteint les 7 % [7] et souffraient de nombreux problèmes de reproductibilité, si bien que les rendements, obtenus au début de ces travaux, n'ont pas dépassé les 3 % pendant plus d'un an. Nous avons eu néanmoins la chance de bénéficier d'une arme nouvelle et innovante : la technique de recuit thermique rapide, dont l'utilisation se fait croissante dans la communauté photovoltaïque.

Une cellule solaire consiste en un empilement de différentes couches dont les propriétés sont, pour la plupart, connectées en série : la plus mauvaise imposera ses propriétés à la cellule. Les premiers travaux réalisés ont eu pour objet d'identifier et stabiliser le procédé en cause. Ce travail s'est concentré initialement sur l'étape d'électrodépôt (dans ce cas là, l'aiguille a été difficile à trouver, alors que la botte de foin n'était, en fait, pas si grosse que ça). Ceci fait, nous avons pu alors travailler à l'augmentation des rendements. Ces travaux ont reposé, pour une grande part, sur les connaissances acquises sur ce matériau, élaboré par les techniques sous vide. Nous avons, entre autres, exploré différents alliages à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 : nous avons ainsi élaboré des absorbeurs de CuIn(S,Se)_2 , Cu(In,Ga)Se_2 et de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , en plus de ceux de CuInSe_2 déjà fabriqués au laboratoire. Pour cela, nous avons mis au point, ou adapté, différentes méthodes d'insertion des éléments gallium et soufre. Tout au long de ces travaux, nous avons également gardé en tête la finalité du projet : la réalisation de panneaux. Les différents procédés élaborés ont donc eu pour cahier des charges de favoriser également, tant que faire se peut, un

futur passage à grande échelle. La meilleure cellule élaborée au cours de ces travaux a un rendement de 11,3 %, record pour un absorbeur chalcopyrite élaboré par la voie électrodépôt. Au-delà de ce rendement record, ces travaux ont surtout ouvert de nouvelles voies et perspectives pour de meilleurs rendements.

Etant donnée l'interdépendance des différents procédés sur les propriétés de la cellule, ces travaux ont couvert les différents aspects de l'élaboration de la cellule solaire : l'étape d'électrodépôt de CIS, l'étape de recuit et la formation de l'hétérojonction, en relation étroite avec des phases de caractérisation des matériaux et de diodes.

Tout d'abord, nous décrirons dans le chapitre 1 une étude générale sur les cellules solaires et sur la conversion photovoltaïque. Les différents types de piles solaires sont présentées, ainsi que leurs propriétés et performances.

Dans le chapitre 2, nous présenterons plus en détails les cellules solaires en couche mince et plus précisément les CIS. Leurs propriétés structurales, diagramme de phase, élaboration de diagramme de bande et mécanisme de recombinaison à savoir les discontinuités de bande seront présentées.

Au début du chapitre III, les différentes méthodes de préparation de l'absorbeur CIGS seront présentées, ainsi que les résultats de caractérisation des cellules solaires CIS, élaborées à partir de la méthode d'électrodépôt à savoir les caractéristiques I-V, réponse spectrale, gap, paramètres de diode,...

Aussi, des cellules solaires de type CIGS traitées avec du brome seront présentées afin de pouvoir montrer l'intérêt que porte le traitement brome sur ce type de cellules. Les résultats de caractérisation obtenus seront comparés avec ceux de la cellule CIS.

Enfin le chapitre 4 aura pour objet la modélisation de la cellule CIGS et CIS. En premier lieu, nous présenterons le programme de simulation SCAPS et son mode de fonctionnement.

Le but est de trouver une cellule modèle réaliste semblable à la cellule record CIGS élaborée à NREL avec un rendement de 19,5%. La modélisation est basée sur le choix des paramètres de la cellule ainsi que les propriétés de transport et les recombinaison, ce qui n'est pas facile vu la complexité du matériau CIS et CIGS et le nombre de paramètres utilisé pour la modélisation.

Les résultats de modélisation seront suivis d'une étude de l'influence des défauts présents dans les cellules CIGS et CIS et leur impact sur les performances des cellules.

Bibliographie

- [1] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, K. Hoffman and J. Call, AIP Conf. Proc. 462 (1999) 88-93.
- [2] M.A. Green and S.R. Wenham, Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2907-2909.
- [3] H.-W. Schock and R. Noufi, Prog. Photovolt.: Res. Appl., 8 (2000) 151-160.
- [4] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi and P. Sheldon, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf. (2001), 995.
- [5] M.A. Contreras, Y.K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, Progress in Phtov. Research App. (2005); 13, 209- 216.
- [6] H.W. Schock and U. Rau, Appl. Phys. A 69 (1999), 131-147.
- [7] J-F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lusson, K. Fezzaa, F. Boivison, J. Vedel and D. Lincot, J. Appl. Phys., 79 (1996) 7293-7302.

CHAPITRE I

Présentation générale des cellules solaires

I- Introduction

L'électricité Photovoltaïque (PV) est obtenue par la transformation directe de la lumière en électricité au moyen des photopiles. Parmi les principaux avantages par rapport aux autres méthodes d'utilisation de l'énergie on peut citer :

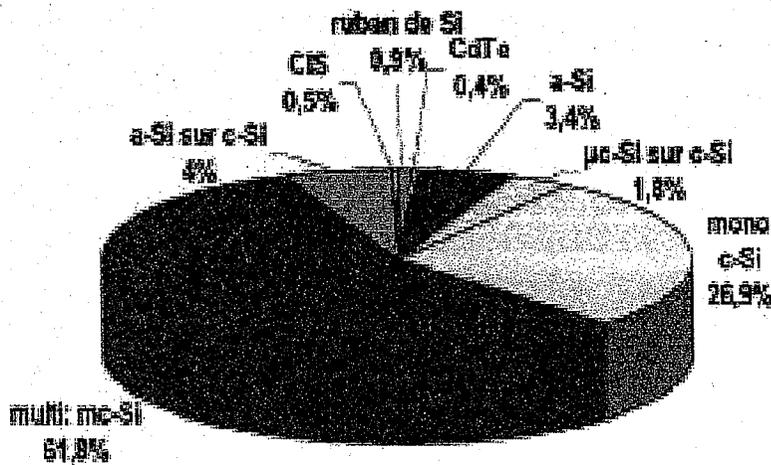
- Pas de maintenance excessive sur des modules qui ne présentent pas de dégradation notable dans le temps,
- Système non polluant et sans risque,
- Fiabilité des modules prouvés par les applications spatiales.

L'étude du phénomène PV a fait son apparition sur la scène scientifique dès le début du siècle dernier mais n'a vu son application industrielle qu'après la seconde guerre mondiale sous forme de panneaux solaires alimentant les premiers satellites. C'est la crise mondiale de l'énergie des années 1970 qui a poussé les chercheurs à s'orienter vers une utilisation de cette énergie pour la production de l'électricité à usage terrestre. C'est le cas notamment d'une utilisation en sites isolés ou dans un pays en voie de développement pour lesquels les implications économiques et solaires peuvent se révéler très importantes.

Le marché du photovoltaïque a connu une croissance moyenne de 15 à 20% par an au cours des dix dernières années et il est à l'heure actuelle d'environ 151 MWP. La croissance du marché serait satisfaisante pour n'importe quel produit conventionnel mais dans le cas du photovoltaïque elle s'avère insuffisante par rapport aux objectifs. Le taux de croissance actuel ne permettrait au photovoltaïque d'occuper une part importante de la demande en énergie mondiale que dans la deuxième moitié du siècle, la principale raison de sa faible pénétration étant le prix de revient encore élevé et les problèmes de stockage.

Bien que différentes filières et technologies se partagent le marché, c'est toujours le silicium cristallin qui occupe la plus grosse part avec 86% répartie presque équitablement entre le silicium monocristallin et polycristallin (figure I-1). Les nouvelles technologies du silicium tel que le moulage en ruban ou les films, n'occupent qu'une très faible part de ce marché, et dans la filière des couches minces le silicium amorphe tient encore la plus grande place (13%).

Ainsi, compte tenu des recherches et des connaissances acquises sur le silicium massif de qualité électronique c'est ce matériau qui est encore à l'heure actuelle commercialisé mais avec une technologie coûteuse et sophistiquée.



D'après Jean-Claude Müller

Figure I-1 : Répartition des différentes filières selon l'utilisation d'après J-C. Muller (2007).

Néanmoins, dans un souci de réduction de coût, d'autres filières, telle que celle des photopiles en couches minces, enregistrent des progrès rapides grâce à certaines propriétés intrinsèques des couches minces et plus particulièrement :

- la faible quantité de matière nécessaire (environ cent fois moins que pour le silicium cristallin) grâce à la forte absorption optique de certains matériaux,
- les modules qui peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces unitaires,
- les faibles épaisseurs des couches autorisant des vitesses de croissance du matériau plus faibles compatibles avec des processus de fabrication utilisant des températures moins élevées.

Ces filières des couches minces présente donc des atouts sérieux et des perspectives de coûts séduisantes. Parmi les matériaux en couches minces utilisées à l'heure actuelle dans les photopiles citons le silicium amorphe, le silicium microcristallin et les matériaux polycristallins tels que le CdTe et les chalcopyrites tels que Cu (In,Ga) (S, Se₂).

II- La Cellule solaire ou photopile

Une cellule solaire (ou photopile) est un composant électronique semi conducteur (jonction p-n permettant la transformation directe de l'énergie lumineuse en électricité). Cette transformation est basée sur le processus d'absorption de photons par un matériau semi-conducteur ce qui va générer une paire électron-trou. Ces charges électriques, comme nous

allons le voir ci-après, devront alors être séparées par un champ électrique et collecté par une grille à l'avant et un contact arrière.

Pour être utilisable les paires électrons trous doivent être dissociées dans le volume du matériau. Pour ce faire, on crée un champ électrique interne en utilisant une barrière de potentiel et ce de différentes façons :

- Par des dopages de types différents dans un même semi-conducteur, conduisant à l'homojonction p-n. La hauteur de la barrière est dans ce cas limitée à la valeur du gap.
- Par variation de la composition du matériau, ce qui conduit aux structures composées à bande interdite variable.
- Par variation du type de dopage et de la composition des matériaux, ce qui conduit aux hétérojonctions. Les photons d'énergie inférieure au gap du matériau frontal le traversent sans être absorbés, ce matériau agit comme une fenêtre. L'avantage des hétérojonctions l'est surtout pour les faibles longueurs d'onde, puisque celles-ci se trouvent absorbés dans la zone de charge d'espace où le rendement quantique est maximal.

La figure I-2 représente quatre exemples différents de barrières de potentiel. L'hétérojonction est la seule solution pour les matériaux qui ne peuvent être dopés que d'un seul type p (ou n) comme par exemple le CdS qui n'existe qu'à l'état n et qui grâce à son gap élevé (2,4 eV) peut jouer le rôle de fenêtre. La fig.I-2-c présente la structure type d'une hétérojonction où l'absorbeur est CuInSe_2 et l'émetteur CdS. Un effet fenêtre est aussi recherché avec le a-Si :H dont l'émetteur allié au carbone présente un gap de 1,8eV (fig.I-2-b). La fig.I-2-d représente la structure de bande d'une photodiode CdS-CdTe, où la jonction est en fait une homojonction n-p à l'intérieur du CdTe, juste derrière la barrière constituée par l'hétérojonctions.

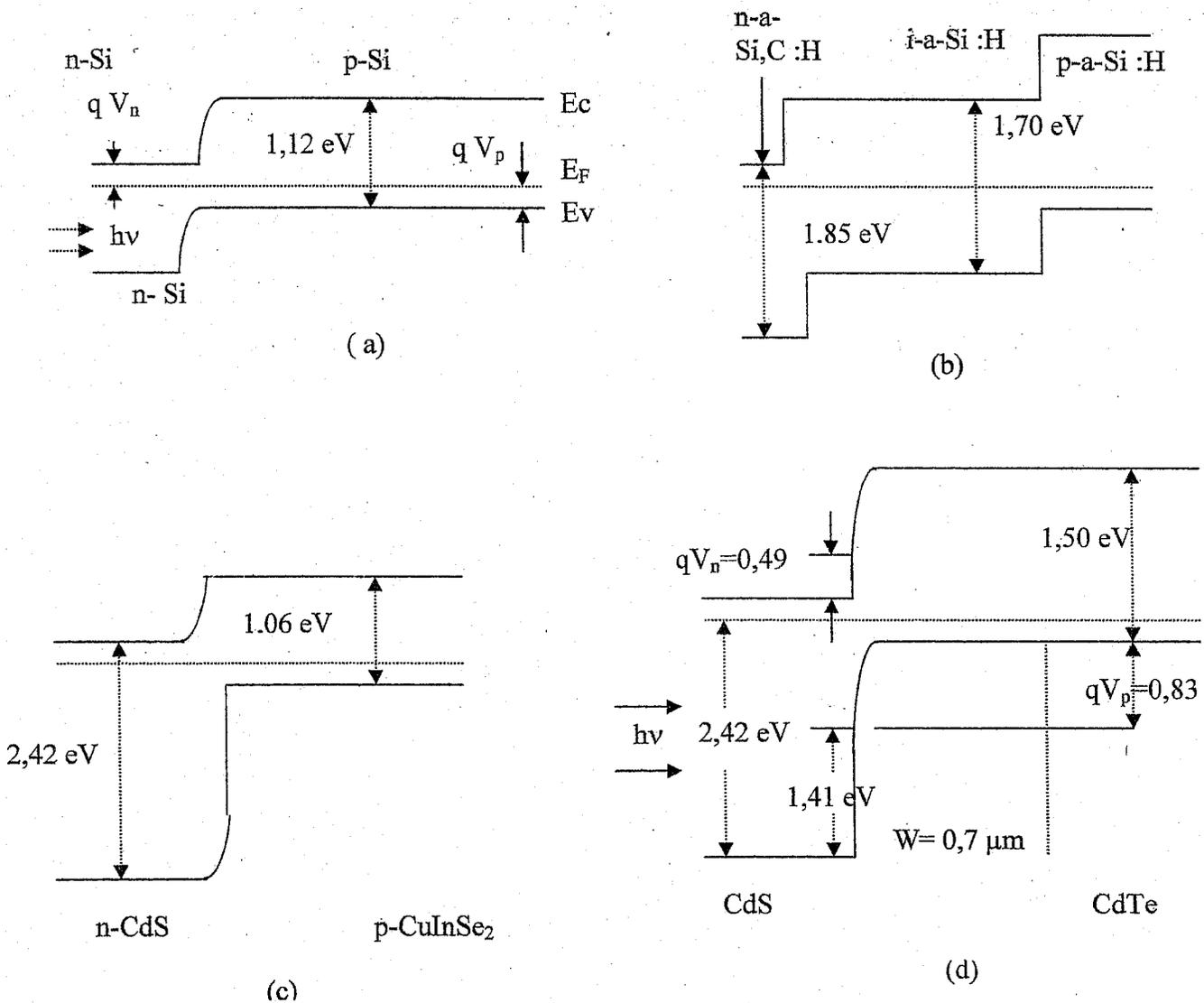


Figure I- 2 : Structures de bandes pour les photodiodes : a) silicium cristallin, b) silicium amorphe, c) n-CdS/CuInSe₂-p, d) n-CdS/n-p CdTe

Entre deux zones n et p d'une jonction un champ électrique élevé et permanent apparaît, résultant du seul contact entre les deux matériaux. Les photons incidents créent des paires électrons trous dans chacune des régions 1, 2 et 3 dont les comportements diffèrent selon la région de création 5 [1].

- Dans les zones (1 et 3) électriquement neutres p ou n (figure I-3), les porteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs créent un photocourant de diffusion.
- Dans la région de charge d'espace (2), les paires électrons trous créées par les photons sont dissociées par les champs électriques, l'électron est propulsé vers la région de

type n et le trou vers la région de type p. Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération.

Dés que les porteurs de charge se trouvent dans une zone de leur type, ils ne risquent plus de se recombinier (si ce n'est que par les défauts du réseau ou de la surface) et ils peuvent alors être collectés par une grille métallique et circuler sans contrainte. En ce qui concerne les trous de la zone p, ils sont remplacés par les électrons éjectés par la grille de collecte.

Les photocourants de diffusion et de génération s'ajoutent pour créer le photocourant résultant I_{ph} qui contribue au courant inverse de la diode.

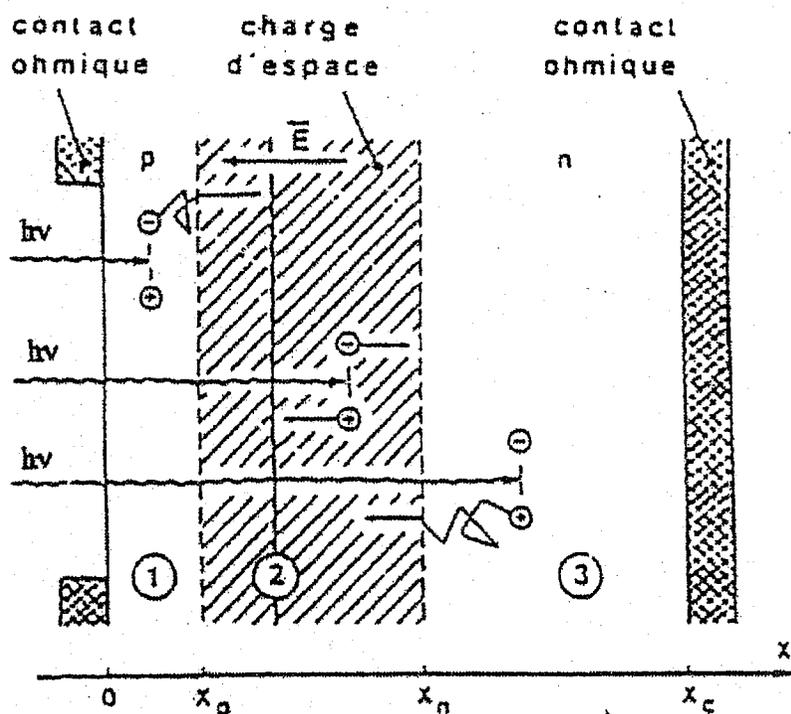


Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une photopile d'après [1]

La barrière, qui est essentielle pour l'effet photovoltaïque, donne aux cellules solaires à l'obscurité les caractéristiques d'une diode. Les caractéristiques I-V d'une cellule ordinaire au silicium sont présentées sur la figure I-4. Sous l'effet de la lumière, la courbe I-V garde la même forme mais est translatée vers le bas sur l'axe des courants négatifs. Il en résulte donc une tension en circuit ouvert (V_{co}) sur l'axe des tensions positives et un courant de court-circuit (I_{cc}) sur l'axe des courants négatifs. Le courant de court-circuit varie linéairement

avec l'éclairement alors que la tension en circuit- ouvert est une fonction logarithmique de l'éclairement.

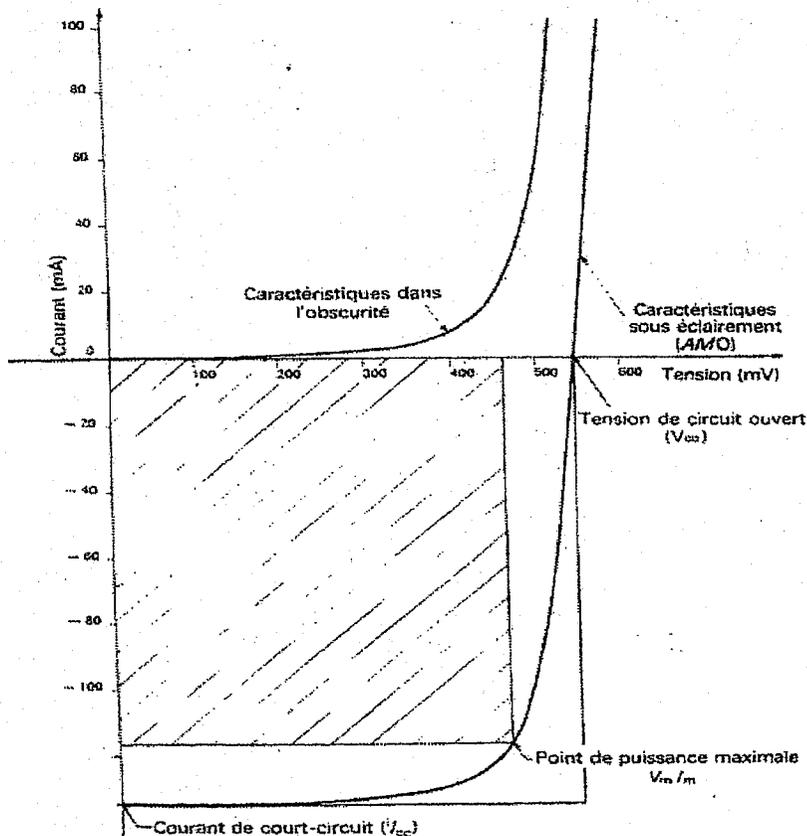


Figure I-4 : Caractéristique I-V d'une cellule solaire ordinaire au silicium sous éclairement AM0 (1353 W/m^2) [2]

La puissance maximale délivrée par une photopile est obtenue en optimisant le produit de I par V. Ce point correspond à une tension V_m qui est légèrement plus faible que V_{co} . La cellule solaire peut être maintenue à son point de puissance maximale soit en appliquant une tension externe V_m soit en couplant la cellule à une puissance de charge $R = V_m / I_m$ (figure I-4)

Le rendement d'une cellule solaire se définit alors comme le rapport entre la puissance électrique que l'on peut extraire de puissance maximale de la courbe I-V et la lumière incidente. De la caractéristique I-V on peut donc déduire les paramètres électriques propres de la photopile et notamment le rendement (η) [3] :

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{\text{Solaire}}} = \frac{FF V_{co} I_{sc}}{P_{\text{Solaire}}} \quad (I-1)$$

FF= facteur de forme de la cellule :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (I-2)$$

(il est égal à 1 dans le cas d'une photopile idéale)

V_{co} = tension de circuit ouvert ou phototension

I_{cc} = courant de court circuit

$V_m I_m$ = puissance électrique maximale disponible aux bornes de la cellule.

II-1 Présentation du spectre solaire

Le spectre solaire s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain en passant par le domaine visible (figure I-5). Pour absorber un maximum de photons, le domaine de sensibilité du matériau absorbeur doit se trouver dans la partie la plus intense du spectre solaire, c'est à dire dans le domaine du visible et d'infrarouge très proche.

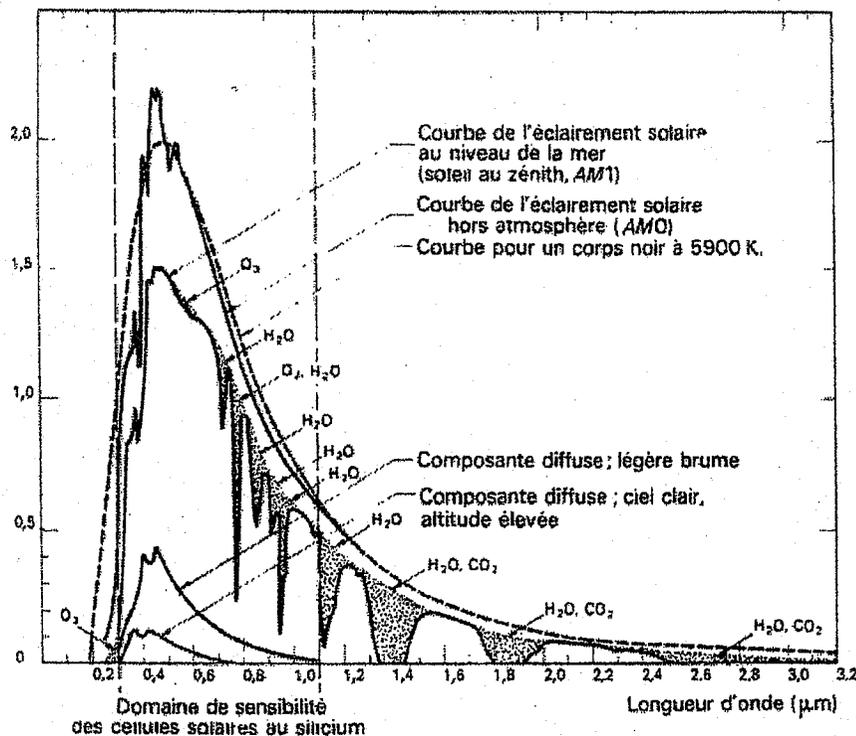


Figure I-5: Domaine de sensibilité des cellules solaires au silicium compare au spectre solaire hors atmosphère et au niveau du sol d'après [2]

Un semi conducteur convertit avec un bon rendement tous les photons d'énergie égale au gap. Les photons d'énergie inférieure au gap ne sont pas absorbés alors que ceux d'énergie supérieure au gap sont absorbés et génèrent des paires électrons trous d'énergie $h\nu = E_g$,

l'excès d'énergie étant perdu par thermalisation. De plus, la tension de sortie de la photopile est proportionnelle au gap du matériau où a lieu l'absorption et le courant diminue lorsque E_g augmente. [3-4]. Par conséquent, il y'a un compromis pour lequel le rendement passe par un maximum en fonction du gap comme on peut le voir sur la figure I-6.

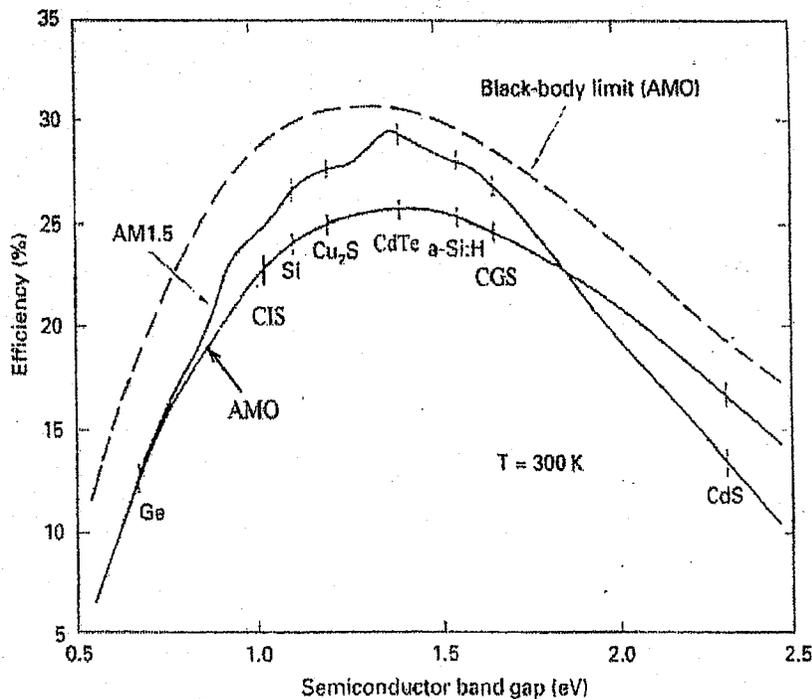


Figure I-6: Rendement de conversion de matériaux pour cellules solaires en fonction du gap [5]

II- 2 L'Absorption dans les cellules solaires

Le gap optimal est voisin de 1,45eV et globalement les matériaux possédant un gap compris entre 1 et 2 eV sont intéressants. Le silicium, avec son gap de 1,1eV est proche du maximum requis mais il possède un gap indirect qui se caractérise, comme le montre la figure I-7, par un front d'absorption peu abrupt et un coefficient d'absorption peu élevé par opposition avec les matériaux à gap direct tel que le CuInSe_2 . Ainsi, l'absorption est plus faible pour un semi conducteur à gap indirecte par exemple, 90% du spectre solaire est absorbé sur une épaisseur de 100 μm de silicium alors qu'il ne faut que 1 μm de CuInSe_2 . De plus, les porteurs photogénérés doivent atteindre la jonction p-n qui est plus ou moins proche de la surface éclairée, dans le cas du silicium la longueur de diffusion des porteurs

minoritaires devra être de $200\mu\text{m}$ c'est à dire deux fois l'épaisseur de la couche de silicium nécessitant un matériau d'une grande pureté et perfection cristalline.

En fait, le silicium cristallin tient une place sur le marché car il possède une technologie bien établie pour la micro électronique. Cependant il s'avère que des matériaux en couches minces peuvent maintenant avantageusement le remplacer, pourvu que leurs caractéristiques essentielles soient :

- Une absorption par le matériau absorbeur dans la partie la plus intense du spectre solaire : un gap direct compris entre 1 et 2eV, et un fort coefficient d'absorption pour les énergies supérieures au gap (essentiellement, selon E_g , les gammes visibles et proche infra-rouge).
- Des matériaux non toxiques, facilement utilisables.
- Un rendement quantique élevé.
- Une stabilité à long terme.

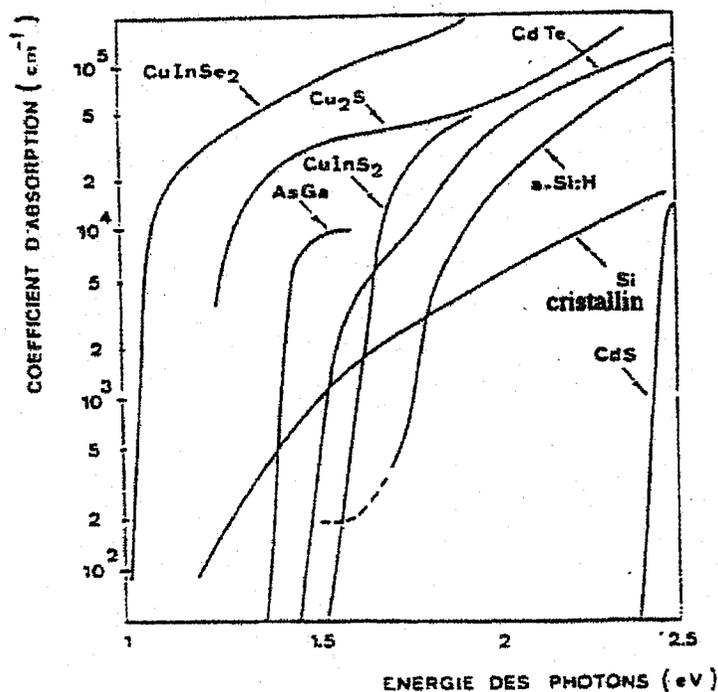


Figure I-7: Coefficient d'absorption de divers matériaux pour les photopiles en couches minces

L'optimisation de la conversion de l'énergie solaire en électricité requiert au moins que trois phénomènes physiques aient lieu quasi simultanément :

- L'absorption du maximum possible de photons,
- La création de paires électrons trous et leur séparation : grâce au champ électrique généré par une homopjonction, une hétérojonction ou une diode Schottky,
- La collecte sans pertes de ces derniers dans un circuit électrique extérieur.

III- Etat de l'art dans les différentes filières couches minces pour le photovoltaïque

A l'heure actuelle, trois filières en couches minces sont en compétition : les filières silicium, CdTe et Cu(In,Ga)Se₂ et sont très prometteuses dans l'optique d'une diminution du prix de revient lié à la réduction des coûts des matériaux et aussi à la possibilité de dépôt sur de grandes surfaces. Par ailleurs, la filière des cellules photoélectrochimiques à colorant organique est en émergence. Le tableau I-1 résume l'état de l'art des technologies en couches minces les plus avancées, le terme couche mince concernant un absorbeur dont l'épaisseur est inférieure à 5µm.

SYSTEMES	ETAT DE L'ART
Alliages a-Si :H	Production
CdTe	Chaîne pilote, production
Cu(In,Ga)Se ₂	Chaîne pilote
Poly-Si (CVD)	laboratoire
µc-Si/poly-Si	Laboratoire
Colorant/TiO ₂	Laboratoire

Tableau I-1 : Etat de l'art de la filière couches minces.

Après plus de 25 ans de recherche, la technologie du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) et de ses alliages a atteint un degré élevé de maturité. En fait, c'est la seule technologie en couches minces assez avancée pour la production de masse (13% de part de marché). Les cellules à base de CdTe se trouvent, quant à elles, dans la transition entre la chaîne pilote et la production tandis que les photopiles au Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) ont atteint des rendements en laboratoire de 19% et des chaînes pilotes sont à l'ordre du jour.

Le dépôt de silicium polycristallin suit deux grandes directions : 1) le dépôt par CVD à partir de SiHCl_3 à des températures proches de 1000°C sur des substrats de graphites ou céramique et 2) le dépôt sur des substrats de verre) des températures inférieures à 550°C utilisant des dépôts plasma.

Dans les deux cas, ce matériau à gap indirect oblige les chercheurs à développer de nouvelles techniques pour un piégeage efficace de la lumière. Des films de silicium polycristallins de $10\mu\text{m}$ déposés par CVD ont atteint des rendements de 11% pour des cellules de laboratoire. Le dépôt de silicium polycristallin en couche mince sur des substrats de verre reste encore un challenge et les rendements obtenus pour des cellules de laboratoires d'épaisseurs de $1,5-3,5\mu\text{m}$ sont de l'ordre de 10%. Cependant, les taux de croissance sont très faibles à cause des températures de dépôt utilisées. Une nouvelle génération de cellules solaires photoélectrochimiques basées sur du TiO_2 nanocristallin sensibilisé à l'absorption optique par un colorant atteint des rendements de 10% en laboratoire. Nous allons à présent présenter quelques-unes de ces filières en couches minces.

III- 1 La filière Silicium

III-1-1 LeSilicium amorphe hydrogéné (a-Si :H)

Le silicium amorphe (a-Si) se caractérise par un gap direct de $1,7\text{eV}$ et un coefficient d'absorption 10 fois plus élevé que celui du silicium cristallin. Ce matériau possède une fraction importante de liaisons covalentes coupées et donc des électrons non appariés. Ces liaisons pendantes conditionnent l'essentiel du comportement du matériau. La présence de 5 à 15% d'hydrogène (a-Si :H) permet , grâce à sa petite taille, de saturer les liaisons pendantes, réduisant ainsi la densité des états localisés dans la bande interdite.

Le principal handicap de la technologie du silicium amorphe est la dégradation sous éclaircissement. La présence de liaisons Si-Si faiblement liées et la facilité relative de diffusion de l'hydrogène peuvent provoquer, par la rupture de ces liaisons, la création de nouvelles liaisons pendantes qui viennent s'ajouter à celles initialement présentes dans le matériau. Cet effet, appelé Staebler- Wronski, se caractérise par la diminution lente de la conductivité sous fort éclaircissement [6]. L'augmentation de la densité des liaisons pendantes réduit le champ électrique dans la partie intrinsèque de la diode et favorise les pertes par recombinaison dans la diode, ce qui détériore les performances de la cellule. La contrainte de dégradation sous éclaircissement a poussé les chercheurs à trouver des astuces dans l'architecture du dispositif. Les durées de vie des porteurs étant très faibles, la collecte s'améliore lorsque l'épaisseur diminue ; mais comme la fraction de la lumière absorbée diminue avec l'épaisseur de matériau traversé ; un compromis est nécessaire.

Les cellules à jonction multiples répondent à ce souci puisqu'on y multiplie le nombre de jonctions avec des gaps différents, absorbant chacun une partie du spectre solaire ce qui permet d'augmenter le rendement quantique dans le rouge, tout en réduisant l'épaisseur de chacune.

La cellule solaire la plus performante est constituée d'un empilement de trois cellules à jonction p-i-n ayant des gaps décroissants. La cellule supérieure qui capture les photons émis dans le bleu utilise le matériau a-Si :H dont le gap est de 1,8eV pour une couche intrinsèque. La couche intrinsèque de la cellule intermédiaire est un alliage de silicium-germanium (a-SiGe :H) avec environ 10- 15% de Ge. Son gap de 1,6eV est idéal pour l'absorption des photons « verts ». La cellule inférieure capture les photons « rouges » et « infra-rouge » et est constituée d'une couche intrinsèque de a-Si :H avec environ 40- 50% de Ge, correspondant de 1,4eV. La lumière non absorbée par la cellule est réfléchi par le réflecteur arrière constitué d'oxyde d'argent et de zinc (Ag/AnO) couramment texturisé pour faciliter le piégeage de la lumière.

III- 2 La filière CdTe (tellure de Cadmium)

La structure de la cellule solaire à base de CdTe la plus couramment employé est constituée de l'empilement : verre/ TCO/n-CdS/ p- CdTe/ contact arrière [7] .

Le CdS, de type n, est généralement déposé par bain chimique CBD (Chemical Bath deposition), due à la relative rapidité et simplicité de la méthode, sur un substrat de verre/ TCO (In_2O_3 ou SnO_2). Son gap de 2,4eV, en fait un très bon candidat pour jouer le rôle de couche fenêtre. L'épaisseur de cette couche de CdS doit être minimale afin de réduire les pertes par absorption (< 50 nm).

Le tellure de Cadmium (CdTe) avec son gap direct de 1,45eV a une valeur idéale pour la conversion de l'énergie solaire et son coefficient d'absorption élevé ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [8] fait que la totalité du spectre solaire est absorbé sur une profondeur de $2\mu\text{m}$. La couche mince de CdTe est en général élaborée par électrodépôt ou CSS (Close Space Sublimation) qui est une modification du procédé d'évaporation dans lequel la différence de température et la distance entre la source et le substrat est faible. D'autres méthodes sont aussi possibles telles que la sublimation/ condensation, le spray chimique (SC), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la pulvérisation cathodique (Sputtering).

Le CdTe étant naturellement de type n, un recuit postérieur est nécessaire à la conversion de type et permet ainsi l'obtention de la jonction p-n. Ce recuit (généralement sous air à 450°C pendant 15 minutes) a un effet significatif sur les couches de CdTe et de CdS qui déterminent les performances de la photopile. En effet, il provoque une recristallisation de ces

deux couches [9-10] et une région d'interdiffusion où le soufre diffuse dans le CdTe et le tellure dans CdS, à l'origine d'une région intermédiaire composée de CdS_xTe_{1-x} et de $CdS_{1-y}Te_y$. Cette zone d'interdiffusion est responsable d'une diminution des centres de recombinaisons à l'interface mais aussi d'une réduction de la réponse spectrale de la photopile aux faibles longueurs d'onde et une augmentation aux grandes longueurs d'onde [11]. Ainsi, une meilleure compréhension des caractéristiques structurales de la région interfaciale est nécessaire à l'amélioration des performances des cellules solaires CdS/CdTe.

Un problème supplémentaire de la technologie du CdTe réside dans l'obtention de bons contacts ohmiques. Le CdTe possède une grande affinité électronique et des métaux ayant un grand travail de sortie sont nécessaires pour former un bon contact ohmique avec le CdTe de type p. Cependant, ce n'est pas le cas pour la plupart des métaux qui induit alors une barrière Schottky. Ce problème peut être résolu en diminuant la barrière par l'introduction d'un semi-conducteur dégénéré qui augmente la conductivité et crée une barrière à effet tunnel. Dans cette optique, la surface de CdTe subit une attaque chimique afin d'obtenir une surface riche en Te [12] de conductivité plus élevée et de type p^+ . Divers matériaux ont été étudiés pour former le contact arrière et les plus fréquemment employés sont Cu/ Au, Cu/ graphite, ZnTe dopé au Cu, Cu/ Mo ou encore Au. Généralement, le contact arrière est obtenu en déposant une mince couche de cuivre (60\AA) ou de Cu/ graphite sur la surface riche en Te. La métallisation est généralement réalisée avec l'or. Le problème de l'utilisation du cuivre pour le contact arrière réside dans la diffusion du cuivre le long des joints de grain et à travers la jonction. Il s'ensuit une diminution des performances de la cellule, principalement le rendement et du facteur de forme, due à la présence de courts circuits. L'utilisation de contacts arrières sans cuivre tel que le Sb_2Te_3 obtenu par Rf sputtering a été développé par Romeo et al [13].

Le rendement record pour de petites surfaces (16,5%) a été obtenu pour du CdTe [14] et du CdS élaborées respectivement par CSS et MONCVD [15]. La température de croissance de 600°C avait nécessité l'utilisation de substrats de verre borosilicate. Des substrats plus classiques (soda lime glass) et moins chers ont donné des rendements de 12% [16] à cause des faibles températures de croissance utilisées. Les vitesses de dépôt élevées ($10\mu\text{m}/\text{mn}$) possibles avec la technique CSS en font une méthode adaptée à la production masse. ANTEC (Allemagne) développe des cellules dans lesquelles les deux couches de CdTe et de CdS sont élaborées par CSS. Ils ont obtenu des rendements de 10,5% pour des modules de $10 \times 10\text{cm}^2$ [17].

L'électrodépôt à partir de solutions aqueuses permet à basses températures d'obtenir des vitesses de dépôt de 60nm/mn et des rendements de 14% pour des cellules de petites surfaces et de 8% pour des modules 30x30 cm² [9]. Des cellules solaires à base de CdS/ CdTe sont en cours d'industrialisation chez BP solar.

Les problèmes d'environnement liés à l'utilisation de cadmium ralentissent le développement de cette filière. Cependant, des études ont montré que des modules peuvent être fabriqués dans des conditions normales de sécurité mais des questions comme celle du recyclage devront être résolues dans un avenir proche.

III- 3 La filière à base de matériaux chalcopyrites de type Cu (In,Ga) (S, Se₂).

Découvert très tôt, en 1954, le système p-Cu₂S/ n-CdS a suscité l'intérêt des chercheurs car le prix de revient prévu pour les applications terrestres pouvaient être très faible. Cependant, des problèmes de dégradation des cellules dus à la formation de courts circuits provenant de l'ion Cu⁺ diffusant dans le CdS, ont poussé les chercheurs vers des matériaux de type Cu-III-VI₂ où le cuivre est beaucoup plus stable. Ces composés ternaires dits chalcopyrites forment un large groupe de matériau semi-conducteurs avec des propriétés optiques, électroniques et structurales différentes. Ils cristallisent sous la forme d'une structure de type chalcopyrite. Le tableau I-2 résume les énergies de gap et le paramètre de maille (a) de quelques composés Cu-III-VI₂ [18].

Composé ternaire I-III-VI ₂	Gap (eV) à l'ambiante	Paramètre de maille a (Å°)
CuGaS ₂	2,76	5,75
CuGaSe ₂ (CGS)	1,68	5,61
CuInS ₂	1,53	5,52
CuInSe ₂ (CIS)	1,04	5,78
CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ (CIGS)	1,0- 1,7	Dépend de x
CuIn (S _x Se _{1-x})	1,0- 1,5	Dépend de x

Tableau I-2 : gap et paramètres de maille de quelques semiconducteurs Cu- III-VI₂.

Des études ont montré que parmi ces matériaux chalcopyrites certains comme le CuInSe₂ (CIS), CuInS₂ et CuGaSe₂ (CGS) et leurs alliages multinaires de type Cu (In, Ga) (S,Se₂) sont particulièrement intéressants pour les raisons suivantes :

- Des valeurs du gap proches de l'optimum requis pour une conversion maximale de l'énergie permettant de réaliser des structures à homojonction ou hétérojonction avec une fenêtre à grand gap
- Un gap transition directe minimisant ainsi les contraintes concernant les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de l'absorbeur
- La possibilité pour certains de contrôler le type de conductivité, en agissant sur la stoechiométrie et la molécularité
- Un désaccord de réseau et une affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres de types n (CdZnS, ZnO, ITO,...)
- Des coefficients d'absorptions optiques très élevés : de l'ordre de $1 \text{ à } 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- Des propriétés optoélectroniques extrêmement stables après de longues périodes de stockage.

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe_2 a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurales de chalcopyrites ternaires semiconducteurs $\text{Cu}(\text{Al,Ga,In})(\text{S,Se,Te})_2$, ont été examinées dans les années 1960 et les années es 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. 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 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et de $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ 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 J_{sc} identiques.

Les valeurs des bandes interdites et les structures cristallographiques de ces composés ternaires et de leurs alliages ont aussi été examinées par calcul théoriques dans les années 1980. Ces études ont montré qu'un alliage continu semblable à ceux obtenus dans les composés III-V pouvait être obtenu. 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.

Actuellement, on assiste à une rapide progression pour ce type de matériaux. Les rendements actuels records sont de l'ordre de 19,5% pour CIGS obtenu à NREL [19], un

rendement semblable à celui du silicium, et de 11,5% pour les cellules de type CIS obtenus à L'Institut de Recherche et de Développement de l'Energie Photovoltaïques (IRDEP) [20].

Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïques à base de CuInGaSe_2 . Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), maintenant Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W). Les rendements moyens des modules sont de l'ordre de $\sim 12\%$. On peut aussi citer la société Würth Solar GmbH, qui développe des modules déposés sur verre avec des rendements de l'ordre de 12% et 11% pour ceux sans cadmium. La société GSE (Global Solar Energy) développe pour sa part des modules flexibles en employant de la polyamide ou de l'acier inoxydable comme substrat.

Des rendements de l'ordre de 10% ont été obtenus sur des modules de faibles tailles. La société Energy Photovoltaics Inc. (EPV) développe une technologie basée sur la déposition par voie physique de CuInGaSe_2 et projette de construire des sites industriels avec 1 MW de capacité au New Jersey, 10 MW en Allemagne et 5 MW en Californie. International Solar Electric Technology (ISET) et Unisun pour leur part développent des procédés ne nécessitant pas de pompes à vides. Leurs technologies se basent sur la pulvérisation chimique et l'impression de poudres de précurseurs sur des substrats recouverts de molybdène. Les rendements sont de l'ordre de 11%.

III-3-1 La Photopile à base de Cu (In,Ga)(S,Se₂)

Ce sont des travaux effectués chez Boeing [21] au début des années 1980 qui ont défini la structure des hétérojonctions à base de CIS. Le CdS présentant un gap de 2,4eV et un bon accord de maille avec le CIS constituait donc la fenêtre optique de la cellule verre/Mo/absorbeur/CdS. Pour augmenter la gamme de transparence de la fenêtre optique, des matériaux à plus grand gap ont été utilisés tels que le (Cd,Zn)S ou le ZnO. Si une jonction absorbeur/OTC (oxyde transparent conducteur) est directement utilisée, la jonction

- L'inadaptation des bandes interdites : leur trop grande différence (1,1-1,7eV et 3,5-4eV) entraîne l'apparition d'effets parasites (effet de pics) au niveau des bandes de conduction et de valence lors du passage d'une couche à l'autre, ces effets sont très néfastes pour les performances de la cellule,
- Les courants de fuites (court-circuit) dus à la présence de zones perturbées aux joints de grains : les deux composés étant relativement conducteurs, une interdiffusion au

niveau des joints de grain peut aller jusqu'à annuler tout l'effet photovoltaïque notamment lors du dépôt de l'oxyde sur la couche absorbante.

De ce fait, il est nécessaire d'introduire une fine couche (couche tampon) entre la couche absorbante et l'OTC afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche tampon doit avoir certaines propriétés qui sont :

- une bande interdite intermédiaire entre l'absorbeur et l'OTC,
- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante dont la valeur doit être plus faible afin d'éviter les effets de fuite de courant,
- une morphologie très homogène,
- une faible épaisseur pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grain.

C'est le groupe Arco Solar (Brevet Choudary et al. En 1986) qui eut l'idée de remplacer le (Cd,Zn)S par deux couches : une très fine (50 à 100Å) de CdS qui, déposée sur l'absorbeur sert de couche tampon et permet le raccord des bandes, suivie du dépôt d'une couche conductrice et transparente de ZnO dopée en général à l'aluminium (ZnO :Al) qui joue le rôle d'électrode transparente.

Le CdS étant très mince, pratiquement tous les photons d'énergie inférieure à 2,4eV peuvent le traverser de même que le ZnO qui a un gap de 3,2eV. Ainsi, il y'a une amélioration de la réponse de la photopile dans le bleu ce qui augmente considérablement le rendement [22]. Cette fenêtre optique à base de CdS/ZnO a été adoptée par la plupart des équipes travaillant sur les photopiles à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 et a permis d'obtenir les cellules les plus performantes.

III-3-1-1 Principe de fonctionnement d'une cellule à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS)

Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-8 (cas du CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:

- *le substrat* : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques.
- un contact ohmique inférieur : souvent le Mo
- une couche absorbante : dans le cas présenté, le CIGS, de type p
- une couche tampon : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n

- un oxyde transparent conducteur (OTC) : ITO, ZnO
- un contact ohmique supérieur (grille métallique) : Ni-Al

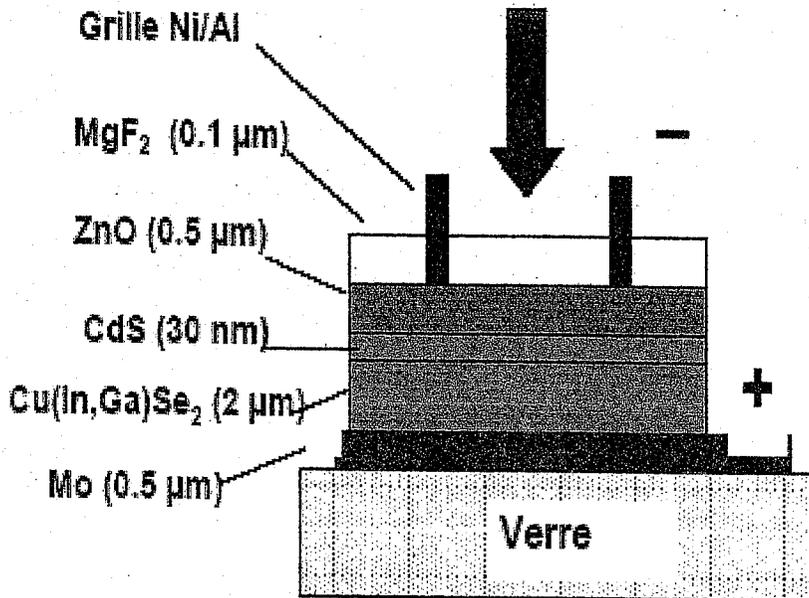


Figure I-8 : Schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS sous éclairage

A ceci est parfois ajouté une couche anti-réflexion (MgF_2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

III-3-1-2 Principe de fonctionnement

Les cellules solaires à base de CIGS ont atteint des rendements de conversion supérieurs de 19,5% [19], les plus hauts parmi les photopiles en couches minces, et cela grâce aux progrès empiriques, et malgré, une compréhension relativement faible des mécanismes sous-jacents et des défauts électroniques qui contrôlent le comportement du composant.

Cependant, une meilleure analyse du mode opératoire de la cellule est en train d'émerger ces dernières années, et devrait permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus et des chemins à suivre pour les améliorer. Les cellules solaires à base de jonction $Cu(InGa)Se_2/CdS$ sont caractérisées par de grands rendements quantiques et courants de court-circuit. Les tensions de circuit ouvert augmentent avec la bande interdite de la couche absorbante et sont peu sensibles aux joints de grains et aux défauts à l'interface $Cu(InGa)Se_2/CdS$. Le modèle de base pour le composant peut être construit à partir de recombinaisons à travers des états pièges dans la zone de charge d'espace de la couche

absorbante Cu(InGa)Se₂. Les recombinaisons à l'interface Cu(InGa)Se₂/CdS sont minimisées par un dopage adéquat ou un traitement de surface pour créer une couche de type n active dans la couche absorbante près de la jonction. Le fonctionnement du composant peut être aussi décrit en identifiant les mécanismes de pertes. Ils peuvent être divisés en trois catégories.

- les pertes optiques qui limitent la génération des porteurs et donc le courant du composant.
- les pertes dues aux recombinaisons qui limitent la tension.
- les pertes parasites, comme les résistances séries, les conductances de shunt, et la dépendance en tension de la collecte du courant, qui sont mis en évidence par leur effet sur le facteur de forme mais qui peuvent aussi réduire Jsc et Voc.

Parmi les pertes optiques, on peut citer l'ombrage du à la grille avant (couverture en général de l'ordre de 4%), les réflexions du CIGS, CdS ou ZnO, l'absorption dans le ZnO ou le CdS, la génération incomplète des porteurs dans le CIGS.

Il est à noter que le coefficient d'absorption optique α du CIGS est très important ($>10^5$ cm⁻¹ pour $E > 1,4$ eV) et que 95% des photons (pour $E > 1,2$ eV) sont absorbés dès le premier micromètre, tandis que seulement 70% des photons d'énergie $E=1.1$ eV sont absorbés à 1,5 μ m.

Pour les mécanismes de recombinaison possible, on peut citer la recombinaison au contact arrière (Mo), à l'interface CIGS/CdS, au sein du CIGS ou bien dans la zone de charge d'espace du CIGS.

Les caractéristiques courant-tension (J-V) sont décrites par une équation standard de diode avec le courant de diode limité par des recombinaisons Shokley-Read-Hall à travers des états de la région de charge d'espace du CIGS. Cela conduit à l'équation suivante :

$$I = I_0 - I_{cc} \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{A k T} \right) \right) + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (I-3)$$

où :

I_{cc} : courant de court circuit

I_0 : courant de saturation

V : Tension

q : charge de l'électron

A : facteur d'idéalité

R_s : résistance série

Rsh : Résistance shunt ou parallèle

Le courant I_0 qui le courant de saturation est décrit par la formule suivante :

$$I_0 = q \left[\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] \quad (I-4)$$

avec :

p_n, n_p : Concentration des porteurs minoritaires

D_n, D_p : Coefficient de diffusion des électrons et des trous respectivement

L_n, L_p : Longueurs de diffusion des électrons et des trous respectivement

Notons que I_0 et A dépendent de mécanisme de recombinaison dominant dans la jonction.

En négligeant les résistances série et parallèles, l'équation I-3 s'écrit sous la forme suivante :

$$I = I_0 [\exp (qV/AkT) - 1] - I_{cc} \quad (I-5)$$

Pour $I=0$, on a $V=V_{oc}$ soit:

$$V_{oc} = E_g \frac{A}{2q} + \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} \right) \quad (I-6)$$

III-3-1-2-a Caractéristique d'une cellule solaire

Les paramètres importants qui caractérisent une cellule solaire sont :

- le courant de court circuit (I_{sc}) qui est le photocourant quand la diode n'est pas polarisée,
- la tension en circuit ouvert (V_{co}) pour laquelle la somme du photocourant et le courant de diffusion est nulle, et est limitée par la valeur du gap
- le facteur de forme donné par l'expression (I-2)
- le rendement de conversion qui est le rapport de la puissance maximale par la puissance incidente (I-1).

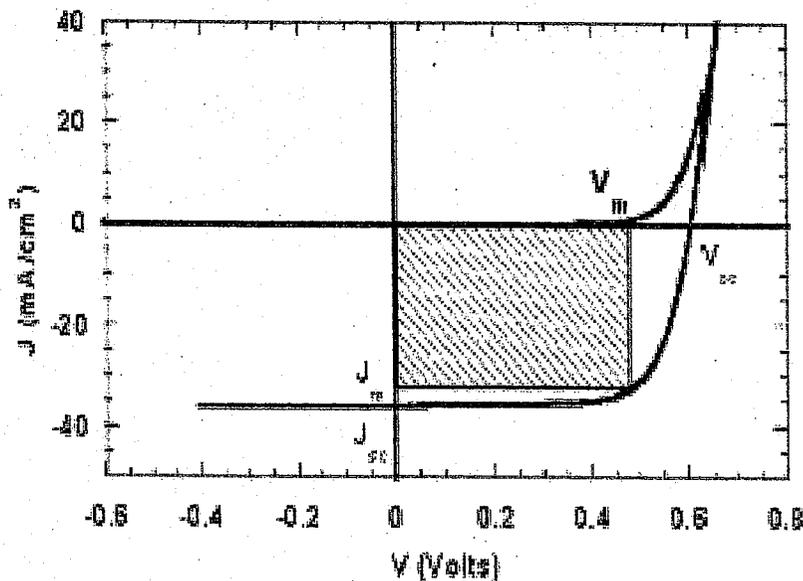


Figure I-9 : Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire sous illumination

Le tracé des caractéristiques (J-V ou I-V) est représenté sous éclaircissement, et à l'obscurité Figure I-9. On peut remarquer que la caractéristique (J-V) d'une jonction p-n passe obligatoirement par l'origine des axes, de sorte qu'avec les conventions de signes habituelles I et V sont toujours de même signe; d'où un produit I.V toujours positif. La jonction absorbe donc à tout moment de l'énergie. Lorsque la jonction d'une photopile est excitée par un rayonnement, la caractéristique (I-V) ne passe plus par l'origine : il existe une région où le produit I.V est négatif. La photopile fournit alors de l'énergie électrique.

En choisissant correctement la charge RL, près de 80 % du produit $I_{cc}V_{oc}$ peut être obtenu; la partie grisée dans la Figure 8 correspond au rectangle de puissance maximale). On peut aussi définir I_m et V_m qui correspondent à la densité de courant et à la tension, respectivement, pour la puissance maximale de sortie $P_m (=J_mV_m)$.

III-3-1-2-b L'énergie de la bande interdite

L'énergie de la bande interdite est ainsi un des paramètres les plus importants du matériau absorbeur d'une cellule solaire. Lorsque E_g augmente, les valeurs de V_{oc} et de FF augmentent et celle de I_{cc} diminue, expliquant l'existence d'un optimum. La valeur optimale de E_g est de 1,5 eV, correspondant à un rendement de conversion théorique de l'ordre de 30 % [2]. De plus hauts rendements peuvent être également atteints avec des structures associant plusieurs couches absorbantes, présentant différentes bandes interdites et couvrant ainsi un domaine d'absorption plus étendu (cellules multijonctions).

Bibliographie

- [1] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Ed. Masson, Paris 1987, p. 459.
- [2] W.Palz, L'électricité solaire, Ed. Dunod, Paris 1981.
- [3] E. Bucher, Appl.Phys. 17, (1978) volume1.
- [4] A. Laugier, J.A. Roger, Les photopilessolaires, Ed. Techniques et Documentations, Paris, 1981.
- [5] A.Goetzberger, C. Hebling. Solar Energy Materials and Solar Cells, 62, (2000),1.
- [6] D. Staebler, C.R. Wronski. Appl. Phys. Lett. 292, (1977), n°3.
- [7] D. Bonnet. 14thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone, 1997, P. 2688.
- [8] A.E. Rakhshani. J. Appl.Phys., 81, (1997), p. 7988.
- [9] J.M. Woodcock, M.E. Özsan, A.K. Turner, D.W. Cunningham, D.R. Johnson, R.J. Marshall. 12thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, (1994), p. 948.
- [10] M.E. Özsan, D.R. Johnson, D.W. Lane, K.D. Rogers. 12thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, (1994), p.1600.
- [11] J.S Lee, H.B. Im. J. Matter Sci. 21, (1986), p. 980.
- [12] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskelä, E. Siponmaa, R. Zilliacus. Solar Energy Materials and Solar Cells, 44, (1996), p. 177.
- [13] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeshi. 14thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference, Vienne, (1998), p. 446.
- [14] A.Romeo and al. Progress in Photov. 2, 2004, 93.
- [15] H. Ohyama, T. Aramoto, S. Kumazawa. Proc. 25th IEEE PVSC, (1996), p. 343.
- [16] D. Bonnet, B. Henrichs, H. Richter. Proc. 22th IEEE Spec. Conf. (1991), p. 1165.
- [17] D. Bonnet, P. Mayers. J. Mater. Res., 13, (1998), p. 2740.
- [18] J.J. Loferski. Cryst. Res. Technol., 31, 1996, p. 419.
- [19] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi. Progress in Photov. 13, (2005), p. 209-216.
- [20] J-F. Guillemoles. Symposium ADEME- CNRS, 19- 21 Novembre (2003)
- [21] R.A. Mickelson, W.S. Chen. 16thIEEE. Photov.Sol.En.Conf., New York, (1983), p. 781-785.
- [22] K. Mitchell and al. Proc. 20th IEEE Photov. Sol. Energy. Conf., New York, 1988, p. 1384.

- [23] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 5415-5422.
- [24] J.E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 5822-5847.
- [25] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, (1986).
- [26] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Meyer and G. Stöger, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 271:153-170, 1953.
- [27] H.W. Spiess, U. Haerberlen, G. Brandt, A. Räiber and J. Scheider, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 62:183-192, 1974.
- [28] N. Yamamoto, T. Miyauchi, *Jpn J. Appl. Phys.* 11 (1972) 1383-1387.
- [29] T. Halboom, T. Godecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herbelholz, H-W. Schock, C. Beilarz and K.W. Benz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 152 E (1997), 249-252.
- [30] R. Herberholz, U. Rau, H-W. Schock, T. Hallboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Benz, D. Cahen, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys* 6 (1999), 131-139.
- [31] R. Noufi, R. Axton, C. Herington, and S.K. Debn *Appl. Phys. Lett.* 45 (1994) 668-670.
- [32] S.B. Zhang, S. Wie, A. Zunger and H. Katayana-Yoshida, *Phys. Rev B.* 57 (1998), 9642-0656.
- [33] S.B. Zhang, S.H. Wie, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 4059-4062.
- [34] M. Shmidt, U. Rau, J. Parisi, *Proc. 13th. European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Nice (1995), 1969-1972
- [35] T. Walter, R. Herbelholz, H-W. Schock, *Solid State Phenomena* 51 (1996), 309-316.
- [36] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Editions Masson, 4^{ème} édition.
- [37] T. Wada, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996), 1253-1256.
- [38] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 83-88.
- [39] R. Scheer, *Research Trends in Vacuum Sci. Technol.* 2 (1997), 77-112.
- [40] T. Löher, W. Jaegermann, C. Pettenkofer, *J. Appl. Phys.* 77 (1995), 731.
- [41] T. Löher, W. Jaegermann, C. Pettenkofer. *Journal of Applied Physics* 77 (2), (1995) 731.
- [42] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmuller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, F. Karg. *Applied Physics Letters* 79 (27), (2001) 4482.
- [43] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H.-W. Schock. *Journal of Applied Physics* 73 (6), (1993) 2902.
- [44] L. L. Kazmerski, P. J. Ireland, F. R. White, R. B. Cooper. *Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, (1978) 184.

- [45] L. Kronik, L. Burstein, M. Leibovitch, Y. Shapira, D. Gal, E. Moons, J. Beier, G. Hodes, D. Cahen, D. Hariskos, R. Klenk, H.-W. Schock. *Applied Physics Letters* **67** (10), (1995) 1405.
- [46] C. Platzer-Björkman, J. Kessler, L. Stolt. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Physics. Mathematics.*, Tartu, (2003) 299.
- [47] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3192-3196.
- [48] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* **87**, 584 (2000).
- [49] D. Schmidt, M. Ruckh, F. Grunwald, H.W. Schock, *Appl. Surf. Sci.* **103** (1996), 409-429.

CHAPITRE II

Présentation des cellules solaires de type CuInSe_2 (CIS)

I- Cellules solaires à base de CuInSe₂ (CIS)- Introduction

On assiste ces dernières années à l'apparition sur le marché de modules photovoltaïques basés sur d'autres matériaux que le silicium : le diséléniure de cuivre et d'indium, CuInSe₂, noté CIS, et ses combinaisons avec du gallium (CIGS) ou du soufre, ainsi que le tellure de cadmium, CdTe [1]. Les rendements de conversion actuels records de ces cellules sont de 19,5 % pour le CIGS et de 16,5 % pour le CdTe. Les modules, dont la commercialisation vient de commencer, atteignent des rendements de 11 à 13 % pour le CIGS et d'environ 9 % pour le CdTe. L'attente envers ces nouvelles filières est de permettre d'importantes réductions des coûts de l'électricité photovoltaïque, en associant des technologies en couches minces (économie de matière car absence de découpe de lingots, épaisseurs de quelques microns, températures d'élaboration inférieures à 600 °C) et des performances élevées. L'objectif est un temps de retour en énergie de moins d'un an, significativement inférieur à celui du silicium (3 ans actuellement), et un coût de module inférieur à 1 € par watt-crête (les modules au CdTe commencent d'ailleurs à percer sur ce plan avec des prix de vente annoncés de l'ordre de 2 €/Wc). Comment un matériau quaternaire aussi complexe que le CIGS, pouvant comporter de très importantes concentrations de défauts, peut-il avoir des performances aussi voisines de celles du silicium polycristallin ultra-pur dans des applications, comme le PV, très sensibles à la durée de vie des porteurs photogénérés ? C'est là un des éléments centraux du « mystère CIGS ». L'incrédulité des débuts a disparu et a ouvert un nouveau champ d'études basé sur ces propriétés surprenantes [2].

II- Caractéristiques de base des dispositifs

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules au CIGS sont du type « hétérojonction », c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de matériaux différents. La figure II-1 montre une coupe transverse vue en microscopie électronique à balayage d'un dispositif réel. Celui-ci comporte cinq couches minces. La première, en molybdène (0,5 µm), joue le rôle de contact métallique arrière. La seconde est la couche de CIGS, épaisse d'environ 2 microns. La troisième, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de 50 nm) déposée à la surface du CIGS, et constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou, de plus en plus souvent, d'oxysulfure de zinc Zn(O,S). Elle se situe à l'interface avec les couches suivantes à base de ZnO (50 nm de ZnO intrinsèque, puis 0,5 à 1 µm de ZnO dopé

Al). La couche de ZnO:Al est dégénérée de type n (10^{20} cm^{-3}), ce qui permet d'atteindre une conductivité élevée (voisine de 10^4 S.cm^{-1}). Elle sert donc, avec le CdS, de partenaire avec le CIS (de type p) pour établir la jonction p-n. Elle sert également d'électrode avant pour le dispositif final. La couche tampon joue un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif, en assurant la transition électrique et structurale entre le CIGS et le ZnO. Sa présence permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

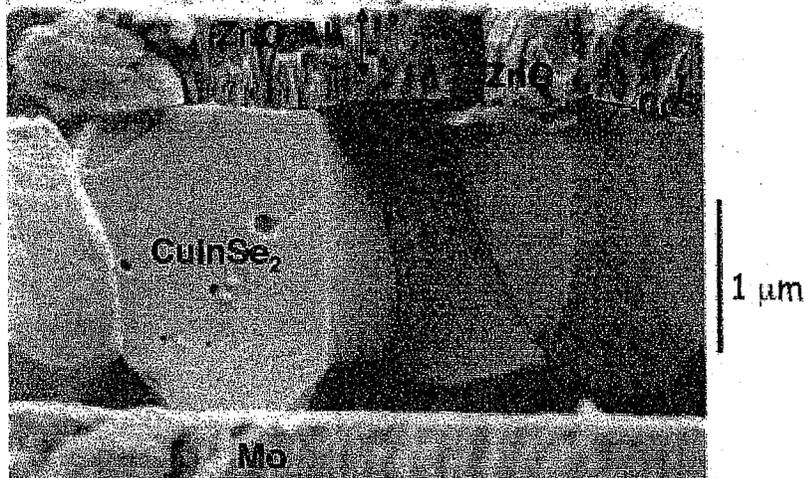


Figure II- 1 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe_2 électrodéposé, élaborée à l'IRDEP [3].

La figure II-2 montre le diagramme de bandes associé aux cellules CIGS (Par la suite la construction de diagramme de bande sera détaillée). Au voisinage de l'interface CIGS/CdS, les bandes d'énergie sont courbées par la variation du potentiel électrostatique à travers la jonction p-n. L'interface entre CIGS et couche tampon présente une discontinuité d'énergie positive (appelée *spike*) au niveau de la bande de conduction du CIGS. Cette discontinuité doit posséder une hauteur optimale pour les performances des dispositifs : trop haute, elle s'oppose au passage des électrons photogénérés, réduisant le photocourant ; trop basse, voire négative, elle augmente le courant d'obscurité et les pertes par recombinaison. La couche de ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur le plan électrique, en évitant le contact direct avec le ZnO:Al électriquement dégénéré. Du fait de largeurs de bande interdite élevées, les couches de ZnO et tampon laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS.

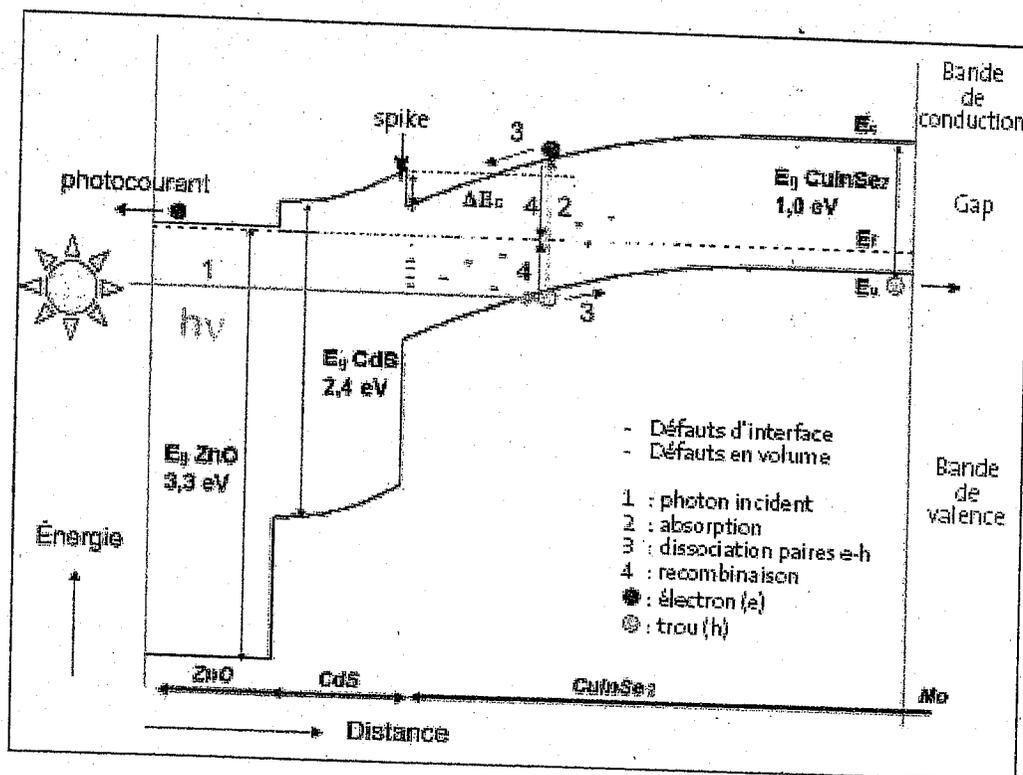


Figure II- 2 : Diagramme de bande d'une cellule CIGS/CdS/ZnO

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 CIGS va s'accompagner d'une augmentation de la tension de circuit ouvert au détriment du photocourant. Le passage de la cellule élémentaire, de quelques cm^2 de surface ou moins, à la réalisation de modules s'approchant du m^2 , s'effectue grâce à des opérations de gravure sélective, conduisant à un mode de connexion très performant appelé connexion monolithique.

III- Propriétés du CIS

III-1 Propriétés Physiques

La structure cristalline du CIS est dérivée de la structure cubique du diamant. Le CIS possède une bande interdite de 1,04 eV, proche de celle du silicium. Mais elle est associée à un mécanisme d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux inoccupés de la bande de conduction, sans faire intervenir le

couplage avec les phonons du réseau (mécanisme indirect), comme c'est nécessaire pour le silicium cristallin. Il en résulte un processus d'absorption très efficace, conduisant à des coefficients d'absorption très élevés (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) dans le domaine du visible, compatibles avec l'utilisation d'une épaisseur de 1 à 2 microns, environ 100 fois plus faible que dans le cas du silicium cristallin. Le CIS est donc un semiconducteur dont les caractéristiques optiques intrinsèques sont mieux adaptées que celles du silicium cristallin à la conversion photovoltaïque, en particulier sous forme de couches minces. Les cellules photovoltaïques à base de CIS utilisent actuellement des couches de type p, avec des concentrations de trous majoritaires comprises entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} et des longueurs de diffusion des électrons minoritaires de l'ordre du micron. Le contrôle de ces concentrations de porteurs, qui dépendent des écarts à la composition stoechiométrique, comporte encore une part d'empirisme.

Pour les composés de la famille du CIS, on peut faire varier ses propriétés par substitution isovalente de tout ou partie des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence (Ga ou Al pour In, S pour Se). Ceci conduit à une famille très riche de composés, notée I-III-VI₂, de largeur de bande interdite et de paramètres de maille ajustables. Les meilleurs résultats ont été obtenus en substituant une partie des atomes d'indium par des atomes de gallium, conduisant à des matériaux de formule $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, notés CIGS, dont la largeur de bande interdite E_g varie entre 1,04 et 1,68 eV : un rendement optimum de 19,5 % est observé pour $x = 0,3$, avec $E_g = 1,15 \text{ eV}$ (figure II-3) [4]. Une autre voie consiste à jouer sur la substitution Se/S (entre 1,04 eV et 1,57 eV).

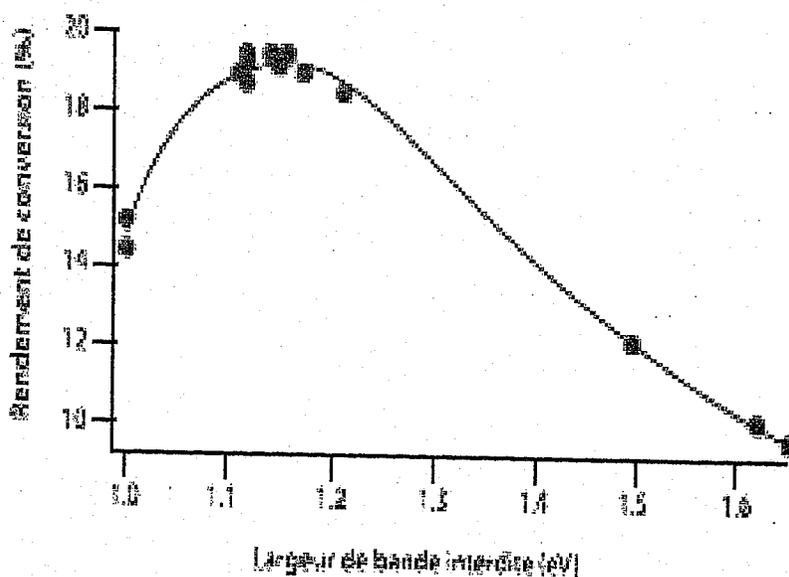


Figure II- 3 : Variation du rendement de conversion avec le gap

III-2 Propriétés structurales

Le composé ternaire CuInSe_2 et ses différents alliages avec Ga et/ou S appartiennent au groupe des composés chalcopyrite. Dans ces structures, chaque atome est relié par des liaisons sp^3 à quatre atomes voisins, formant un tétraèdre. Cette structure tétraédrique peut être considérée comme un réseau dérivé de la structure sphalérite ou de la structure zinc blende, qui a une structure de type diamant, caractérisée par deux réseaux interpénétrés cubiques faces centrées, et décalés d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$. Un sous-réseau est occupé par les cations et l'autre est occupé par les anions. Dans une structure chalcopyrite, les cations sont remplacés par des cations de valence supérieure et des cations de valence inférieure, comme montré sur la figure II-4. Le composé CuInSe_2 peut donc être, pour cette raison, considéré comme l'analogue ternaire de ZnSe . La réduction de la symétrie due aux deux types de cations donne une cellule primitive de huit atomes, comparée à la cellule primitive de deux atomes pour ZnSe : la cellule unité est doublée selon l'axe cristallographique c . Si les cations restent distribués au hasard, le composé ternaire a une structure sphalérite.

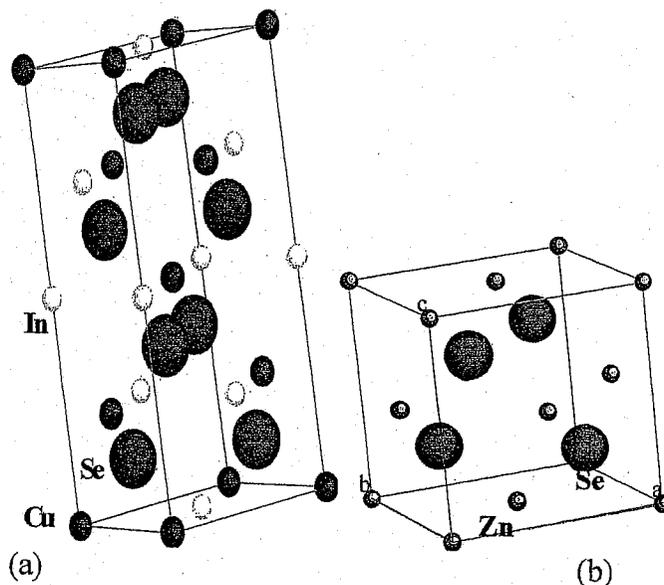


Figure II-4 : (a) Structure cristallographique zinc blende ZnSe et (b) chalcopyrite CuInSe_2
(b)

Chaque atome Se dans le réseau est au centre d'un tétraèdre de quatre cations. Puisque dans la structure chalcopyrite, à la différence de la structure zinc blende, l'atome de sélénium est relié à deux types d'atome différents, les longueurs de liaison ne sont pas identiques. Par conséquent, le tétraèdre n'est pas régulier et se trouve déformé selon l'axe c , de telle façon

que le rapport c/a est différent de la valeur idéale de 2. De plus, les différences entre les longueurs de liaison Se-Cu et Se-In conduisent à un déplacement interne de l'anion, noté u par la suite, ce qui donne une position atomique selon les axes a et b différente de 0,25, et donc un sous-réseau anionique déformé.

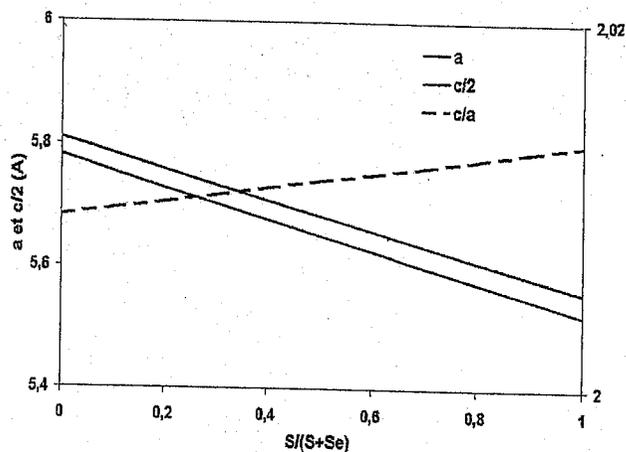
Par exemple, dans le cas de CuInS_2 , la liaison Cu-S est égale à 2,325 Å, alors que la liaison In-S est plus grande et égale à 2,464 Å [5]. Par conséquent, l'atome de soufre s'éloigne des atomes d'indium et se rapproche des atomes de cuivre. La cellule unité est étirée selon l'axe c , avec un rapport entre les paramètres de maille a et c , égal à $c/a = 2,014$ [6]. Dans le cas de CuGaS_2 , la liaison Ga-S est plus courte que la liaison Cu-S. De ce fait, la cellule unité est comprimée selon l'axe c , et le rapport c/a est égal alors à 1,963.

Des mesures de diffraction des rayons X menées sur des cristaux de CuInSe_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 et CuGaS_2 , élaborés par tirage ou par dépôt en phase vapeur, permettent d'avoir des valeurs de référence pour les paramètres de maille, rassemblées dans le tableau II-1 :

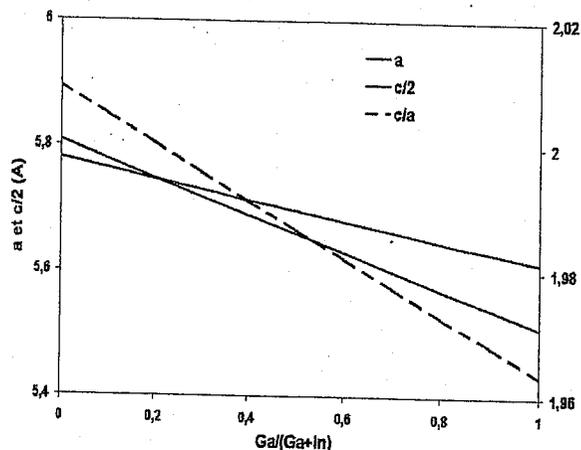
Composé	$a = b$ (nm)	c (nm)	c/a	
CuInSe_2	0,5782	1,1619	2,0095	[25]
CuGaSe_2	0,5614	1,1022	1,9633	[25]
CuInS_2	0,5517	1,106	2,005	[26]
	0,5523	1,112	2,013	[27]
CuGaS_2	0,5347	1,0474	1,959	[25]

Tableau II- 1: Paramètres de maille des ternaires chalcopyrites

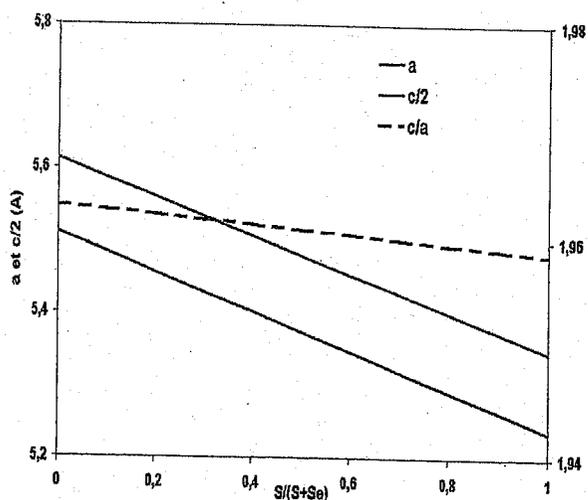
Les solutions solides de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ et $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ ont été caractérisées par de nombreux auteurs : il a été montré que la dépendance des paramètres de maille a et c avec la composition, x ou y , suit la loi de Vegard [7], c'est-à-dire qu'ils varient linéairement entre les valeurs des ternaires associés. Sur la figure II- 5, sont représentées les évolutions des paramètres de maille a et c , ainsi que celles de la distorsion tétragonale selon l'axe c , à travers le rapport c/a , pour les solutions solides $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ et $\text{CuGa}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$.



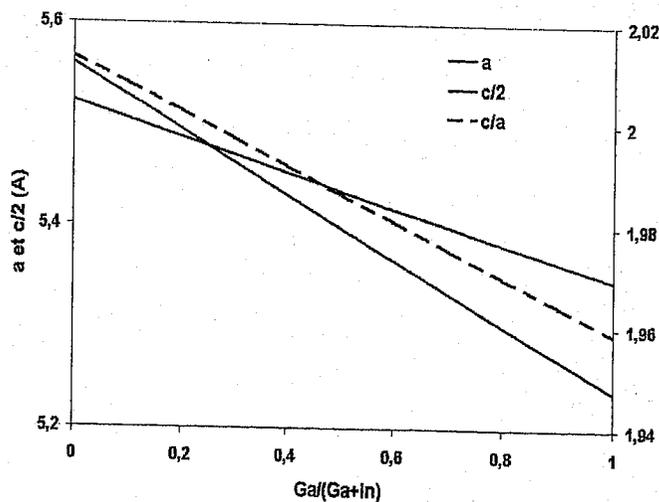
(a) : $\text{CuInSe}_2\text{-CuInS}_2$



(b) : $\text{CuInS}_2\text{-CuGaS}_2$



(c) $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaS}_2$



(d) $\text{CuInS}_2\text{-CuGaS}_2$

Figure II-5 : Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c et du rapport c/a des solutions solides suivant le tableau n° 3 : (a) : $\text{CuInSe}_2\text{-CuInS}_2$, (b) : $\text{CuInSe}_2\text{-CuGaSe}_2$, (c) : $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaS}_2$ et (d) : $\text{CuInS}_2\text{-CuGaS}_2$

III- 3 Energies de bande interdite

Les énergies de bande interdite des matériaux I-III-VI₂ sont plus petites que celles de leurs analogues binaires. Cette différence s'explique par le fait que pour les composés chalcopyrite à base de cuivre, la bande de valence est formée par les orbitales 3d du cuivre et 4p du sélénium. Pour les composés II-VI, elle est formée à partir des orbitales 4s du zinc et est

donc plus profonde en énergie, ce qui a pour conséquence d'élargir la bande interdite. La valeur de bande interdite de CuInSe_2 est relativement faible, égale à 1,00 eV, mais elle peut être ajustée en remplaçant une partie des atomes d'indium et de sélénium par des atomes de gallium et de soufre respectivement. Ainsi, les matériaux chalcopyrite à base de cuivre couvrent un large domaine d'énergie de bande interdite E_g , de 1,00 eV pour CuInSe_2 à 2,40 eV pour CuGaS_2 , et comprenant 1,53 eV pour CuInS_2 et 1,67 eV pour CuGaSe_2 . N'importe quelle bande interdite entre 1,00 et 2,40 eV peut être obtenue à partir d'un alliage entre ces différents composés.

Cependant, bien que CuInS_2 ou CuGaSe_2 présentent des bandes interdites proches de la valeur optimale de 1,5 eV, leurs rendements sont encore trop faibles par rapport au rendement record de 19,5 %, obtenu pour un absorbeur de type Cu(In,Ga)Se_2 [4]. Le rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ de cet absorbeur est compris entre 25 et 30 %, et l'énergie de bande interdite est comprise entre 1,1 et 1,2 eV. Ces différences de rendement sont dues aux mécanismes de recombinaison plus importants lorsque la bande interdite devient supérieure à 1,2 eV. De plus, les matériaux à faible bande interdite ont bénéficié d'une recherche plus étendue jusqu'à présent, en comparaison aux matériaux à plus grande bande interdite, qui aujourd'hui suscitent cependant un regain d'intérêt.

III-4 Diagrammes de phases

Comparé aux autres matériaux utilisés pour les piles solaires en couches minces, le ternaire CuInSe_2 est de loin celui qui a le diagramme de phases le plus compliqué (Figure II- II- 6).

Ce diagramme de phases ternaire complexe peut être réduit à un diagramme pseudo-binaire plus simple, le long de la ligne solide du diagramme ternaire, entre Cu_2Se et In_2Se_3 . Il est élaboré par Haalboom et al. [8], et est représenté sur la figure II- 7. Lors de cette étude, l'attention a été portée sur les températures et compositions utiles pour la préparation de couches minces. Quatre différentes phases apparaissent sur ce diagramme : la phase chalcopyrite α de CuInSe_2 , la phase β de CuIn_3Se_5 , la phase sphalérite δ de CuInSe_2 et la phase binaire Cu_{2-x}Se . Toutes les phases voisines de la phase α sur le diagramme de phases ont une structure similaire.

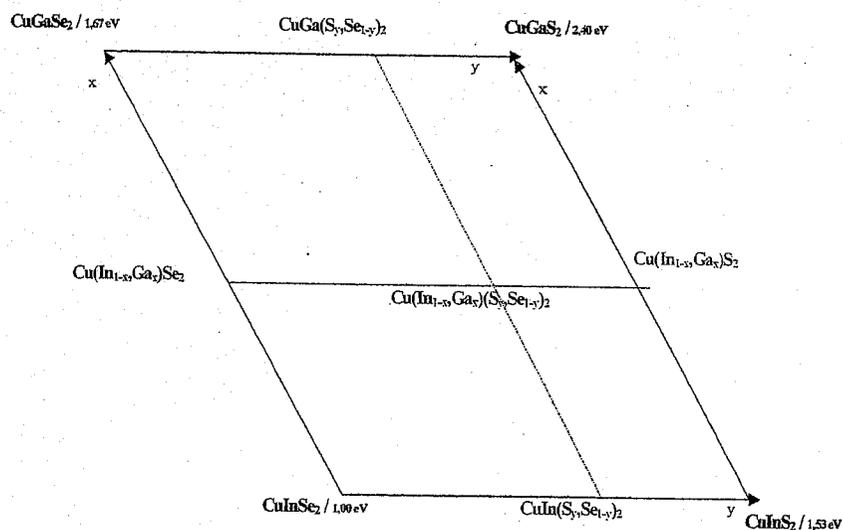


Figure II- 6 : Diagramme des différents alliages de $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ et les énergies de bande interdite correspondantes.

La phase β est une phase chalcopyrite, construite à partir de rangées ordonnées de paires de défauts (lacunes de cuivre V_{Cu} et sites interstitiels In_{Cu}). Similairement, $Cu_{2-y}Se$ peut être vu comme construit à partir de la phase chalcopyrite avec des atomes de cuivre en position interstitielle sur des sites d'indium (Cu_{In}). La phase δ (phase sphalérite) est une phase désordonnée. La transition vers cette phase intervient à $810\text{ }^\circ\text{C}$ pour une teneur en cuivre de 24,5 % et correspond au désordre du sous-réseau cationique. On retrouve alors la structure zinc-blende.

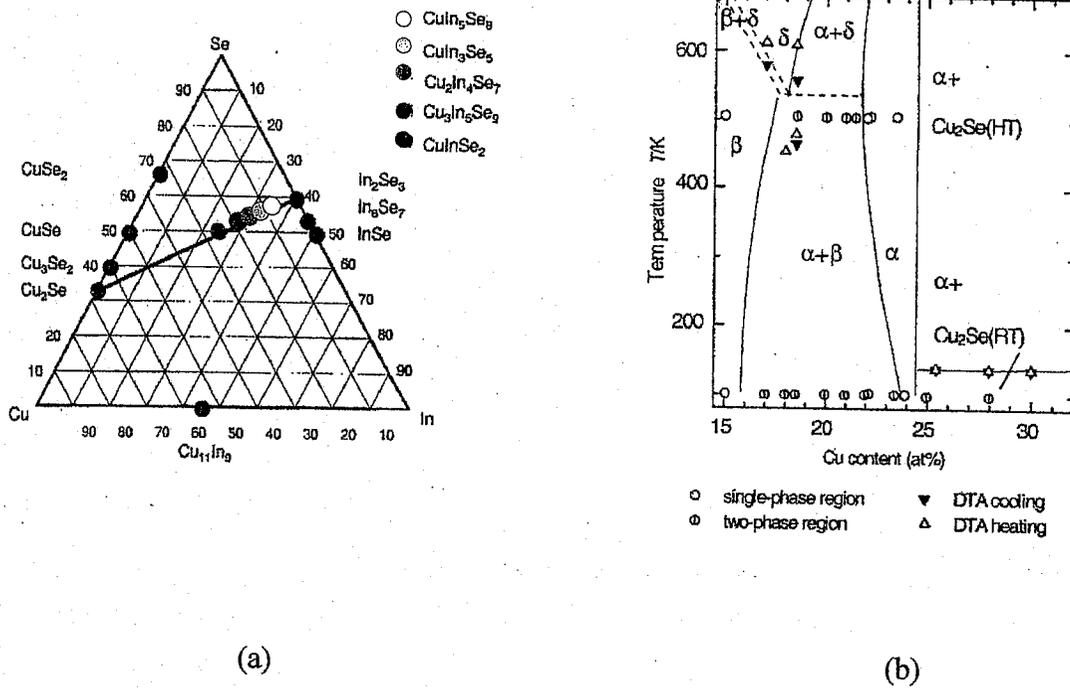


Figure II- 7 : (a) Diagramme de phases ternaire du système Cu-In-Se, (b) diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [29]

Le domaine d'existence de la phase α sur la ligne quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ s'étend sur un domaine très étroit, entre 24 % et 24,5 % de cuivre. Le domaine d'existence de CuInSe_2 monophasé ne comprend même pas la composition stœchiométrique de 25 % en cuivre. Entre 24,5 et 30,0 % de cuivre, un domaine biphasé est observé, dans lequel la phase chalcopyrite α cristallise en présence du binaire Cu_2Se . La teneur habituelle en cuivre des absorbeurs des cellules en couches minces, à base de CuInSe_2 et de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, varie entre 22 et 24 %. A la température d'élaboration, entre 450 et 600 °C, ces concentrations en cuivre sont comprises dans le domaine monophasé de la phase α . Cependant, à température ambiante, ce domaine de concentration est compris dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$ du diagramme de phases (établi à l'équilibre thermodynamique). On devrait observer une ségrégation de phases. Par chance, il s'avère que le remplacement partiel de l'indium par des atomes de gallium, ainsi que l'utilisation de substrats de verre contenant du sodium (verre

sodocalcique ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$) élargissent le domaine monophasé dans le sens de l'augmentation du rapport $(\text{In} + \text{Ga})/(\text{In} + \text{Ga} + \text{Cu})$ [9]. L'amélioration des rendements de conversion obtenue ces dernières années est due en partie à ces deux éléments, à savoir l'utilisation de substrats de verre contenant du sodium et l'utilisation d'alliages de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$.

IV- Dopage du CIS : Rôle des défauts intrinsèques

Le rôle des défauts dans les composés ternaires, quaternaires et pentaires, comme CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ et $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, est fondamental au vu du grand nombre de défauts intrinsèques pouvant être présents et du rôle des centres de recombinaison profonds dans les performances des cellules solaires, c'est ce que nous verrons aux chapitres suivants. Pour plus d'information sur la physique des défauts dans le CIGS, le lecteur pourra se rapporter à différentes études [10, 11]. Le défi auquel est confronté la physique des défauts est d'expliquer trois effets inhabituels :

- dopage de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, dû à la présence de certains défauts intrinsèques
- la tolérance du matériau à de larges écarts à la stoechiométrie
- la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques

Il est évident que la compréhension de ces effets contribue à expliquer pourquoi ce matériau présente de telles performances. Il est connu que le dopage du CuInSe_2 est contrôlé par les défauts intrinsèques : un film de conductivité de type p est obtenu si le matériau est pauvre en cuivre et si le recuit a été effectué sous atmosphère de sélénium, alors qu'un matériau riche en cuivre recuit sans excès de sélénium a tendance à être de type n [12]. Ainsi la lacune de sélénium V_{Se} est considérée comme étant le donneur dominant dans un matériau de type n (et aussi le donneur compensateur dans un matériau de type p), alors que la lacune de cuivre est considérée comme étant l'accepteur dominant dans un matériau pauvre en cuivre de type p.

La lacune de sélénium se comporte électriquement comme un donneur, chargé positivement et libérant deux électrons dans la bande de conduction ($\text{Se}_{\text{Se}}^x \rightarrow \text{Se} + V_{\text{Se}}^{''} + 2e^-$). La lacune de cuivre est chargée, pour sa part, négativement, et sa formation mène à la libération d'un trou dans la bande de valence ($\text{Cu}^x \rightarrow \text{Cu} + V_{\text{Cu}}' + h^+$).

Zhang et al. [13] ont calculé que l'énergie de formation de certains défauts intrinsèques est si faible qu'elle est très influencée par le potentiel chimique des éléments, c'est-à-dire par la composition du matériau. Une énergie négative est même trouvée pour

l'accepteur V_{Cu} dans un matériau stoechiométrique ou pauvre en cuivre, ce qui induit la présence d'un grand nombre de ces défauts à l'équilibre thermodynamique. De faibles énergies de formation positives sont également trouvées pour le défaut constitué d'un atome de cuivre sur un site indium, Cu_{In} , présent dans un matériau riche en cuivre. Ce défaut est un accepteur profond, à qui pourrait être attribuée la conductivité de type p de matériaux riches en cuivre et non déficients en sélénium.

Zhang et al. [14] ont également calculé les énergies de formation de défauts intrinsèques, constitués par l'association de défauts monosites, tels que $(2V_{Cu}, In_{Cu})$ ou (Cu_{In}, In_{Cu}) . Les énergies de formation de défaut sont alors abaissées par rapport à celles des défauts monosites correspondants. Un exemple intéressant est celui du défaut $(2V_{Cu}, In_{Cu})$: alors que le défaut In_{Cu} est un fort centre de recombinaison, le défaut $(2V_{Cu}, In_{Cu})$ ne présente par contre pas de transition électronique dans la bande interdite. Ce défaut $(2V_{Cu}, In_{Cu})$ est un défaut caractéristique d'un matériau riche en indium et ceci explique en partie pourquoi un matériau présentant une forte non-stoechiométrie, notamment un fort excès d'indium, peut avoir de bonnes performances électroniques.

Concentrons-nous sur les principaux défauts, mis en évidence expérimentalement sur les meilleures jonctions (c'est-à-dire riches en indium). Un film riche en indium est en général hautement compensé, avec une concentration nette en accepteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . L'accepteur peu profond V_{Cu} (situé environ 30 meV au-dessus de la bande de valence) est supposé être le principal dopant de ce type de matériau. Les principaux donneurs compensateurs sont considérés comme étant la lacune de sélénium V_{Se} ainsi que le double donneur In_{Cu} , qui est également un fort centre de recombinaison.

Le principal centre de recombinaison est un défaut accepteur situé entre 200 et 300 meV au-dessus de la bande de valence, comme répertorié par différents groupes à partir d'études de spectroscopie d'admittance [15,16]. Ce défaut est attribué au défaut Cu_{In} , en accord avec les calculs menés par Zhang et al. [13]. Sa présence aurait une incidence directe sur la valeur de la tension de circuit ouvert.

IV-1 Construction du diagramme de bandes

Les lois qui gouvernent le transport électronique dans une hétérojonction de ZnO/CdS/CIS sont les mêmes que celles pour les diodes au silicium. Cependant, il existe deux différences majeures : (i) les cellules à base de CIS sont des hétérojonctions ; (ii) les

couches déposées sont des couches minces, d'une épaisseur de l'ordre du micron. L'épaisseur de l'absorbeur est du même ordre de grandeur que la largeur de la zone de charge d'espace.

La construction du diagramme de bandes d'une hétérojonction est plus compliquée que celle d'une homojonction, car interviennent les discontinuités entre les bandes de valence et de conduction à l'interface, dues aux différences d'affinités électroniques et de bandes interdites des deux composés de type p et n. La procédure de construction du diagramme de bandes d'une hétérojonction est décrite en détails dans de nombreux manuels [17].

Le diagramme de bandes à l'équilibre de l'hétérojonction ZnO/CdS/CuInSe₂ est présenté sur la figure II-8. Les valeurs indiquées sur cette figure sont les énergies des bandes interdites E_g de l'absorbeur, de la couche tampon de CdS et de la couche fenêtre de ZnO. Les écarts entre les bandes de valence et de conduction, aux différentes interfaces, sont notés $\Delta E_{c/v}$. Le potentiel de diffusion dans l'absorbeur est notée $V_{d,p}$ alors que celle dans la structure de type n est la somme des chutes de potentiel dans la couche tampon de CdS, $V_{d,CdS}$, et dans la couche fenêtre de ZnO, $V_{d,ZnO}$. Les barrières importantes à considérer sont celles au transport des trous et des électrons, présentes à l'interface CIS/CdS, notées respectivement $\Phi_{b,p}$ et $\Phi_{b,n}$ et égales à $\Phi_{b,p} = qV_{d,p} + \zeta_p$ et $\Phi_{b,n} = \Delta E_c^{CIS/CdS} + \Delta E_{fn}$. La quantité ζ_p est la différence entre le niveau de Fermi et la bande de valence de l'absorbeur dans le volume et est directement liée au taux de dopage. La quantité ΔE_{fn} est la différence entre le bas de la bande de conduction à l'interface CIS/CdS et le niveau de Fermi : c'est une mesure directe de l'inversion de type à l'interface.

Parmi les paramètres jouant un rôle déterminant dans le type de processus de recombinaison impliqué, et donc sur les performances de la cellule solaire, la discontinuité entre les bandes de conduction à l'interface CIS/CdS, $\Delta E_c^{CIS/CdS}$, la quantité ΔE_{fn} et la barrière $\Phi_{b,p}$ sont particulièrement importantes.

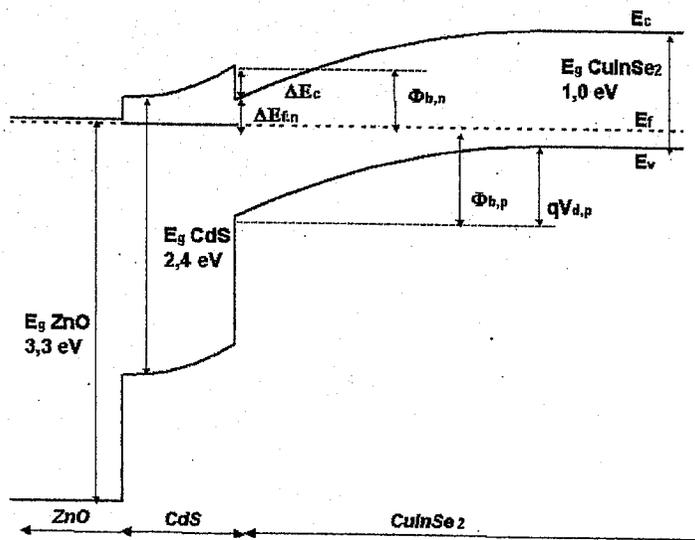


Figure II- 8 : Diagramme de bandes de l'hétérojonction $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$

IV-2 Mécanismes de recombinaison

Les différents modes de recombinaison des porteurs dans l'absorbeur sont indiqués sur le diagramme de bandes de la jonction polarisée positivement, figure II-9. Sont considérées, ici, les recombinaisons dans la zone neutre de l'absorbeur (noté A, sur la figure II-9) et à la surface arrière de l'absorbeur (A'), les recombinaisons dans la zone de charge d'espace (B) et les recombinaisons à l'interface absorbeur/couche tampon (C). Les flèches horizontales indiquent que les deux derniers modes de recombinaison peuvent être amplifiés par effet tunnel en présence d'un fort champ électrique.

Au niveau du contact arrière, durant le dépôt de l'absorbeur, une couche de MoSe_2 se forme à la surface du molybdène, au contact avec le CIGS [18]. Cette couche de MoSe_2 , représentée sur le diagramme de bandes, présente d'une part une discontinuité au niveau des bandes de conduction, $\Delta E_c^{\text{CIS}/\text{MoSe}_2}$, positive et d'autre part, est caractérisée par une faible barrière de Schottky vis-à-vis du molybdène. Ces deux caractéristiques sont bénéfiques pour les performances de la cellule. L'écart des bandes de conduction entre le MoSe_2 et le CIGS agit comme une barrière pour les électrons photogénérés dans l'absorbeur, et diminue ainsi les recombinaisons à l'interface Mo/MoSe_2 . Quant au transport des trous, cette faible barrière de Schottky ne représente pas une résistance série importante.

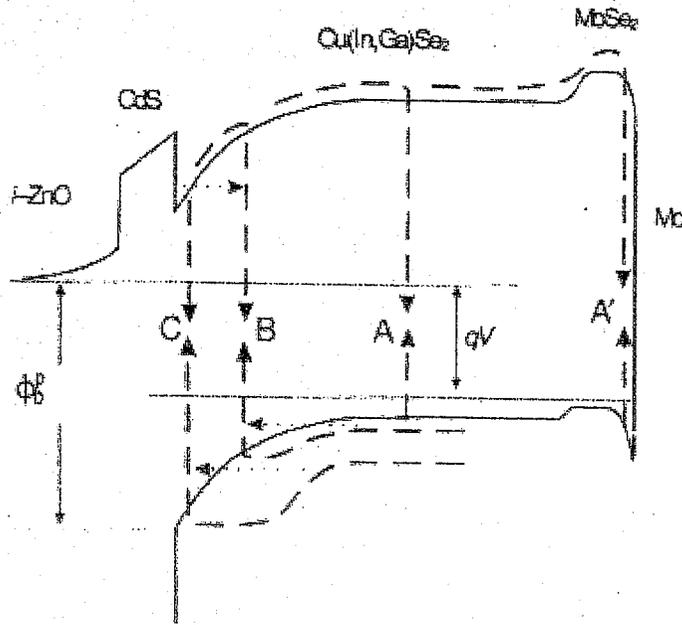


Figure II- 9 : Diagramme de bandes de la cellule Cu(In,Ga)(S,Se)_2 Présentation des différentes recombinaisons dans CdS-Cu(In,Ga)Se_2 . A et A' représentant la recombinaison au volume et au contact arrière. B et C sont les recombinaisons dans SCR et à l'interface.

Tous les courants de recombinaison pour les processus A-C peuvent être écrits sous la forme d'une équation de diode. La densité de courant de saturation i_0 est en général une quantité activée thermiquement, qui peut s'écrire sous la forme :

$$i_0 = i_{00} \exp\left(\frac{-\mu_a}{kT}\right) \quad (\text{II- 1})$$

où μ_a est l'énergie d'activation du processus de recombinaison et i_{00} est un pré-facteur faiblement dépendant de la température. Les quantités i_0 et A dépendent fortement du mode de recombinaison. Puisque les mécanismes A-C sont connectés en parallèle, le plus fort dominera les autres. En circuit ouvert, le courant total de recombinaison i_{rec} compense exactement le courant de court-circuit i_{sc} . Par conséquent, la tension de circuit ouvert s'écrit :

$$V_{CO} = \frac{A\mu_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{i_{00}}{i_{cc}}\right) = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{i_{00}}{i_{cc}}\right) \quad (\text{II- 2})$$

Nous avons remplacé également l'énergie d'activation μ_a par $E_a = A\mu_a$, qui s'avère être la vraie énergie d'activation du processus de recombinaison. Pour des recombinaisons dans la zone de charge d'espace, E_a est égal à E_g ; pour des recombinaisons à l'interface, E_a est inférieur à E_g et égal à $\Phi_{b,p}$. La tension en circuit ouvert V_{CO} sera d'autant plus grande que l'énergie d'activation E_a et le courant de court-circuit j_{sc} seront grands et que le terme i_{00} , définissant le courant de recombinaison, sera faible.

IV-2-1 Rôle de la discontinuité ΔE_c à l'interface

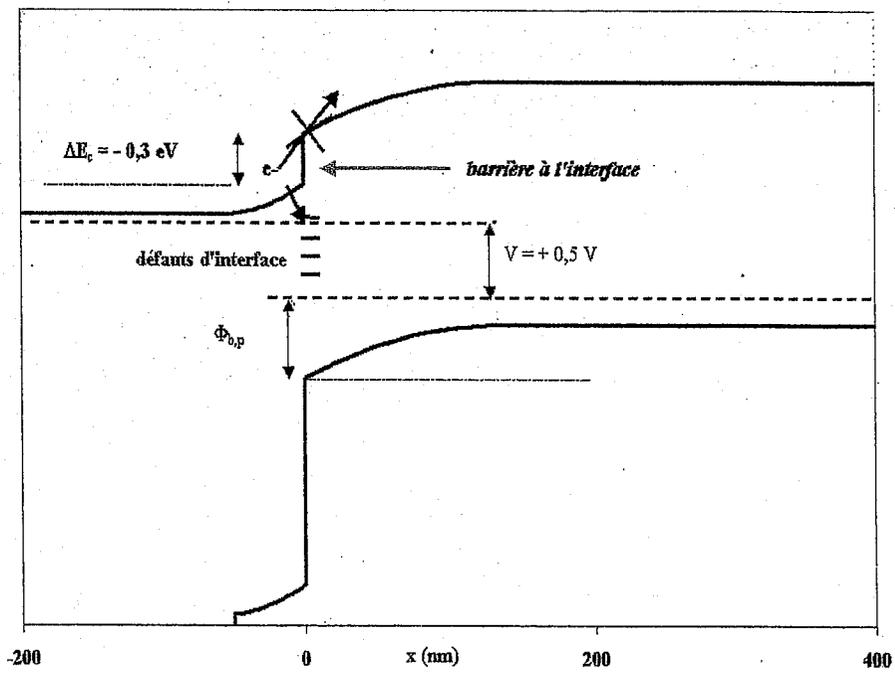
IV-2-1-a Incidence de ΔE_c sur les paramètres IV

Un des paramètres jouant un rôle déterminant dans le type de processus de recombinaison impliqué, et donc sur les performances de la cellule solaire, est la discontinuité entre les bandes de conduction à l'interface CIS/CdS, $\Delta E_c^{CIS/CdS}$, égal à la différence des affinités électroniques. L'effet du signe de $\Delta E_c^{CIS/CdS}$ est représenté sur la figure II- 10-a.

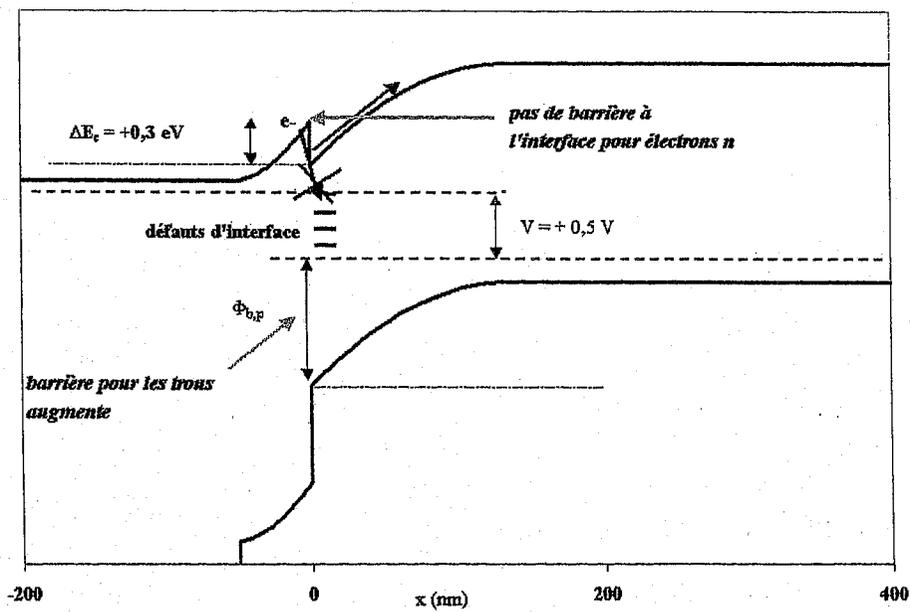
Considérons le cas où $\Delta E_c^{CIS/CdS}$ est négatif (figure II- 10-a), c'est-à-dire lorsque la bande de conduction du CdS est située « en dessous » de celle de l'absorbeur. Lorsque la jonction est polarisée positivement (situation d'éclairement), les barrières de potentiel dans les couches de type n et p diminuent. Des électrons de la couche fenêtre sont alors injectés vers l'absorbeur.

Or la présence de la barrière à l'interface, inhérente au signe de ΔE_c , empêche les électrons d'atteindre la zone de type p. Ces électrons se recombinent alors avec les porteurs majoritaires (trous) de l'absorbeur à l'interface, via les niveaux d'interface. Le courant de recombinaison augmente et la tension de circuit ouvert diminue alors. Le photocourant n'est par contre pas affecté par cette barrière.

Par contre, lorsque ΔE_c est positif (figure II- 10-b), cette barrière pour les électrons injectés n'existe pas : les électrons diffusent et ne se recombinent pas à l'interface. Le V_{CO} n'est pas affecté. Quant au photocourant, il n'est affecté par la barrière uniquement que pour des barrières très grandes, supérieures à 0,4 eV [19]. Le facteur de forme suit les évolutions de J_{sc} et V_{CO} . Le rendement est donc maximal pour des discontinuités $\Delta E_c^{CIS/CdS}$ légèrement positives, de l'ordre de 0,2 – 0,3 eV.



(a)



(b)

Figure II- 10 : Effet du signe de $\Delta E_c^{CIS/CaS}$ sur les recombinaisons à l'interface et la valeur de V_{CO} résultante : (a) $\Delta E_c < 0$, (b) $\Delta E_c > 0$

IV-2-1-b Valeurs de discontinuité pour les différents absorbeurs

De nombreuses études par spectroscopie de photoélectrons [20,21] ont été réalisées afin de déterminer les discontinuités entre les bandes de valence, et donc indirectement celles entre les bandes de conduction, du CdS et de différents absorbeurs. Ces mesures ont été menées et sont présentées sur le tableau II- 2, Sont reportées également les valeurs calculées par Zhang et al. [22].

	Mesurée pour des films polycristallins	Mesurée pour des cristaux mono-cristallins	Calculée [22]
CuInSe₂ / CdS	+ 0,38 eV [23]	+ 0,7 eV [24] +0,55 eV [25]	+ 0,32 eV
CuInS₂ / CdS	-0,60 eV [26] -0,45 eV [27]	+ 0,30 eV [28]	+ 0,12 eV
CuGaSe₂ / CdS	- 0,16 eV [29]	- 0,19 eV [30]	

Tableau II- 2 : Valeurs de discontinuité $\Delta E_c^{CIS/CdS}$ pour différents absorbeurs avec CdS

La couche tampon de CdS assure un ΔE_c favorable pour CuInSe₂ et Cu(Ga,In)Se₂ avec un faible taux de gallium. D'après les calculs de Zhang et al. [23], le CdS devrait être également un bon partenaire pour CuInS₂, mais les mesures expérimentales réalisées sur des films polycristallins montrent le contraire, ΔE_c étant mesuré à -0,45 eV. Ceci est en accord avec des études IV en fonction de la température qui mettent en évidence un mécanisme de recombinaison à l'interface : un ΔE_c négatif a pour effet de réduire la barrière $\Phi_{b,p}$, favorisant l'accumulation de trous et leur recombinaison à l'interface. Cependant, ces valeurs doivent être prises avec précaution, étant donnée l'incertitude inhérente à ce type de mesure (mode de préparation entre autres) et le faible nombre d'études effectuées sur CuInS₂ et plus généralement sur les absorbeurs à grande bande interdite. En effet, d'après les mêmes mesures, la valeur de ΔE_c entre CdS et CuGaSe₂ est également négative. Pourtant, le mécanisme de recombinaison dominant se situe dans la zone de charge d'espace (CuGaSe₂ riche en gallium [31]).

Schmidt et al. [32] ont étudié l'alignement des bandes de conduction dans les alliages de Cu(In,Ga)Se₂ : ces derniers montrent que l'écart entre les bandes de valence est pratiquement indépendant de la teneur en gallium. C'est alors ΔE_c , égal à $\Delta E_v + \Delta E_g$, qui est modifié à travers l'augmentation de la bande interdite avec celle de la teneur en gallium : la

discontinuité ΔE_c diminue lorsque la teneur en gallium augmente et peut même devenir négative. C'est une des raisons pour laquelle les cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 , avec de forts taux de gallium, ont des rendements inférieurs à celles à base d'absorbeurs avec de faibles teneurs en gallium. Par contre, l'insertion de soufre a l'effet inverse : l'élargissement de la bande interdite se réalise par une baisse du niveau de la bande de valence.

V- Absorbeurs à grande bande interdite

V-1 Introduction

L'alliage Cu(In,Ga)(S,Se)_2 offre la possibilité de fabriquer des absorbeurs avec des bandes interdites variant de 1,00 eV pour du CuInSe_2 pur jusqu'à 2,4 eV pour le CuGaS_2 .

L'obtention de grandes tensions de circuit ouvert est particulièrement importante pour la fabrication de modules en couches minces. En effet, à rendement de conversion égal, une augmentation de la tension a pour effet de réduire le nombre de gravures nécessaires pour l'intégration de cellules en module. La baisse inhérente de la densité de courant avec l'augmentation de la bande interdite a pour effet également de réduire l'épaisseur nécessaire des contacts arrière et avant (Mo et ZnO/Ni:Al). Cependant, les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'absorbeurs dont la bande interdite est relativement faible, autour de 1,1 eV. Lorsque la bande interdite dépasse 1,3 eV, les rendements diminuent.

Les différents paramètres des meilleures cellules à base de CIS et de ses différents alliages sont rassemblés dans le tableau II- 3. Ce tableau montre clairement la supériorité de Cu(In,Ga)Se_2 avec un pourcentage relativement faible de gallium. Les meilleures cellules à base de CuInSe_2 ont des rendements inférieurs de plus de 3 % à ceux des meilleures cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 . Ceci est, entre autres, dû à la valeur de la bande interdite plus petite du CIS, moins adaptée à l'absorption du spectre solaire, et d'autre part à l'absence de gallium, dont la présence est favorable pour la croissance des grains et une moindre densité de défauts.

Absorbeur	E_g (eV)	η (%)	V_{CO} (mV)	j_{CC} (mA/cm ²)	FF (%)	A (cm ²)	Ref
Cu(In,Ga)Se ₂	1,12	19,5	692	35,22	79,87	1,3	[4]
Cu(In,Ga)Se ₂	1,12	19,2	689	35,7	78,1		[33]
CuInSe ₂	1,04	15,4	515	41,2	72,6	0,38	[34]
CuGaSe ₂	1,68	8,3	861	14,2	67,9	0,47	[35]
Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	1,36	13,9	775	24,3	74,0	0,5	[36]
Cu(In,Ga)(S,Se) ₂	1,51	9,2	840	15,9	67,0	*	[37]
CuInS ₂	1,57	11,1	728	21,2	70,9	0,48	[38]
CuInS ₂	*	11,4	729	21,8	71,7	0,51	[39]
Cu(In,Ga)S ₂ (2 à 3 % de Ga)**	*	12,0	727	24,8	66,5	0,017	[40]

Tableau II-3 : Paramètres IV des meilleures cellules à base des différents alliages de CIS

La difficulté d'obtenir des cellules à partir d'absorbeurs à grande bande interdite est illustrée en représentant les différentes tensions de circuit ouvert obtenues, en fonction des valeurs de bande interdite des différents absorbeurs (figure II-11). En dessous de 1,3 eV, les V_{CO} suivent une droite d'équation $V_{CO} = (E_g/q) - 0,5$ eV. Lorsque E_g est supérieur à 1,3 eV, l'augmentation ne suit plus cette loi et la différence entre E_g et V_{OC} devient supérieure à 500 mV. Pour les absorbeurs de CuInS₂ et CuGaSe₂, ces différences sont respectivement de 840 mV et 820 mV, alors qu'elle n'est que de 434 mV pour la cellule record de Cu(In,Ga)Se₂.

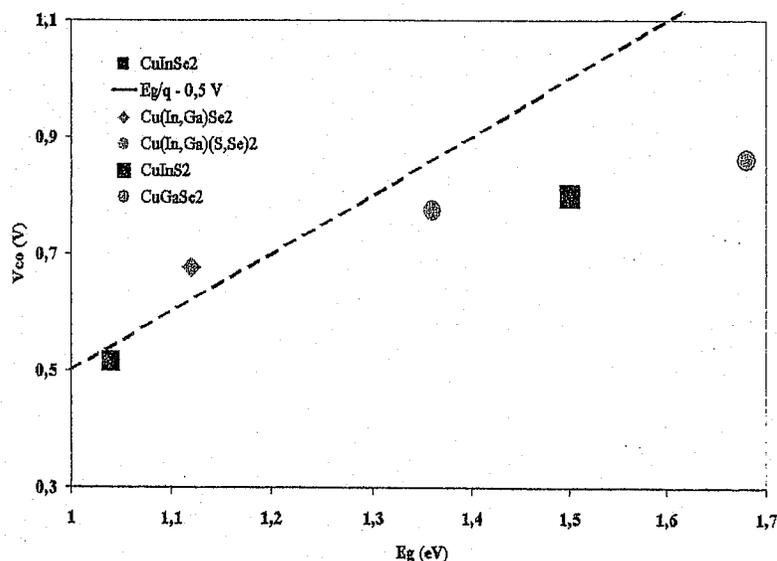


Figure II- 11 : Evolution des V_{CO} des meilleures cellules à base de CIS en fonction de E_g

V-2 Cu(In,Ga)Se₂

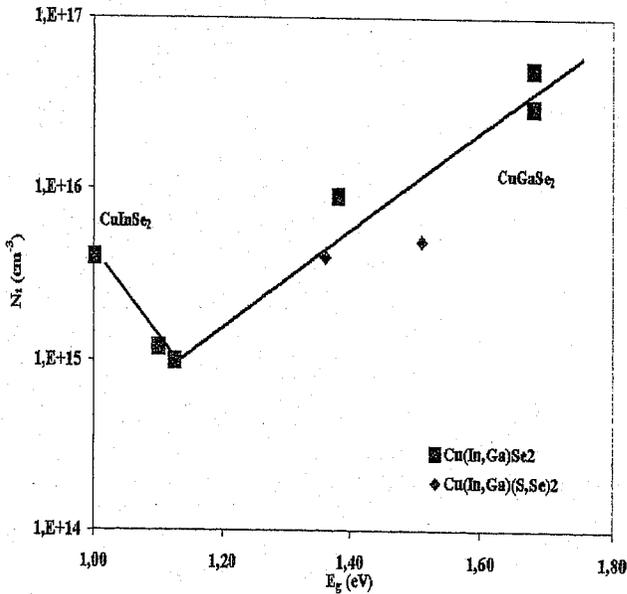
Une des raisons pour laquelle V_{CO} s'éloigne de plus en plus de E_g/q lorsque E_g augmente est tout d'abord l'évolution défavorable de la discontinuité des bandes de conduction à l'interface CIS/CdS, $\Delta E_c^{CIS/CdS}$, lorsque la teneur en gallium augmente. Le niveau de Fermi est déplacé, à l'interface, vers le milieu de la bande interdite et la barrière $\Phi_{b,p}$ reste constante. La barrière $\Phi_{b,p}$ à la diffusion des trous, de l'absorbeur vers l'interface, n'augmente donc pas proportionnellement à la valeur de la bande interdite. Ainsi, la part relative des recombinaisons à l'interface par rapport aux recombinaisons dans le volume de l'absorbeur, régies par la valeur de la bande interdite, augmente.

De plus, les recombinaisons à l'interface sont amplifiées s'il existe en plus une forte densité d'états d'interface et un fort taux de dopage dans l'absorbeur. Ces deux facteurs, en créant un fort champ électrique au niveau de la jonction, amplifient les recombinaisons par effet tunnel. C'est le cas tout particulièrement de CuGaSe₂. Bien que CuInSe₂ et CuGaSe₂ aient a priori des structures électroniques similaires, les rendements atteints par les cellules à base de CuGaSe₂ sont très inférieurs. Le fort désaccord de maille entre la phase de CuGa₃Se₅ en surface et le volume de CuGaSe₂ est proposé comme étant la raison de cette forte densité d'états à l'interface, à la fois pour CuGaSe₂ mais aussi pour les alliages de Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ à forte teneur en gallium.

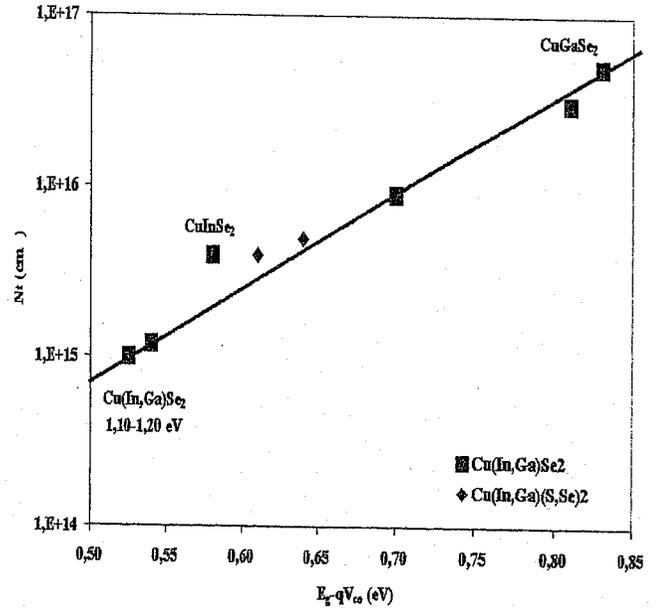
Les densités de défauts de volume sont également particulièrement affectées par une augmentation de la teneur en gallium de l'absorbeur. En effet, l'augmentation modérée de V_{CO} avec E_g peut être due soit à un changement qualitatif, c'est-à-dire un changement du processus de recombinaison, soit à un changement quantitatif, c'est-à-dire un changement de la concentration en défauts pour les absorbeurs à grand gap. Pour les cellules à base de Cu(In,Ga)Se₂ avec des taux de gallium modérés, il est bien établi que ce sont les processus dans la zone de charge d'espace qui régissent le V_{CO} [41], de même que pour le ternaire CuGaSe₂, tant que ce dernier est riche en gallium [42]. Le faible gain du V_{CO} est alors dû, pour les cellules à base de Cu(In,Ga)Se₂ avec des forts taux de gallium, à une forte densité de défauts et un fort taux de dopage [43].

Hanna et al. [44] ont étudié par spectroscopie d'admittance la variation de la densité de défauts du système CuInSe₂/CuGaSe₂. La figure II- 12-a montre la variation de la densité de défauts en fonction de la bande interdite E_g . La densité de défauts présente un minimum à $E_g = 1,15$ eV, alors que les ternaires CuInSe₂ et tout particulièrement CuGaSe₂ présentent des

densités de défauts bien supérieures. Sur la figure II- 12-b est représentée la variation de la densité de défauts, N_t , non pas en fonction de E_g , mais en fonction de $E_g - qV_{CO}$. Cette variation est linéaire et il apparaît clairement que l'écart entre E_g et V_{CO} n'est pas lié directement à E_g , mais à la densité de défauts N_t .



(a)



(b)

Figure II- 12 : Mise en évidence du rôle de la densité de défauts de volume sur V_{CO} pour des cellules à base de $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$ avec $0 < x < 1$ [44]. Densité de défauts N_t en fonction de : (a) E_g (eV) et (b) $E_g - qV_{CO}$ (eV)

Les différents spectres de densité de défauts mettent également en évidence la disparition du niveau d'interface lorsque x est supérieur à 0,60, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'énergie de la bande de conduction et donc avec la diminution de ΔE_c et le déplacement du niveau de Fermi vers le milieu de la bande interdite. Pour les absorbeurs de $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$, les propriétés d'interface et de volume sont donc modifiées lorsque la teneur en gallium augmente.

L'insertion de soufre dans l'alliage $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ semble prometteur pour obtenir des bandes interdites supérieures à 1,3 eV, tout en préservant de bonnes propriétés électriques. L'insertion de petites quantités de soufre a un rôle passivant sur les défauts recombinants.

V-3 CuInS₂

A la différence de Cu(In,Ga)Se₂, le ternaire CuInS₂ ne peut être préparé avec une composition riche en indium. En effet, les films de CuInS₂ riches en indium présentent une conductivité trop faible pour pouvoir être utilisés comme absorbeurs photovoltaïques [45].

Même pour de faibles écarts à la stœchiométrie du côté riche en indium, la ségrégation de la phase spinelle est observée [46]. Les meilleurs rendements des cellules à base de CuInS₂ sont obtenus pour une composition riche en cuivre. Comme pour CuInSe₂, une composition riche en cuivre nécessite le décapage par NaCN (ou KCN) de la phase secondaire de Cu_xS qui se forme à la surface. Le meilleur rendement obtenu à partir de CuInS₂ est de 11,4 % [47]. La principale limite pour obtenir de meilleurs rendements est une tension en circuit ouvert encore trop faible par rapport à la valeur de la bande interdite. Le mécanisme dominant des cellules à base de CuInS₂ est non pas dans la zone de charge d'espace, mais à l'interface.

Il a été montré que l'ajout de Ga [48] permettait d'obtenir des V_{CO} supérieurs à 800 mV. Cependant, les rendements sont limités par des facteurs de forme et des courants de court-circuit encore trop faibles. Steiner et al. [49] incorporent 2 à 3 % de gallium dans des absorbeurs de CuInS₂ (technique d'évaporation séquentielle de précurseurs métalliques) et obtiennent une augmentation des V_{CO} supérieure à celle de la bande interdite E_g ($\Delta V_{CO} > \Delta E_g$). La meilleure cellule CuInS₂:Ga élaborée est de 11,8 % (V_{CO} = 750 mV), alors que la meilleure cellule élaborée par le même procédé sans insertion de gallium est de 10,5 % (V_{CO} = 715 mV). L'effet bénéfique du gallium est interprété comme étant une amélioration des mécanismes de transport. L'augmentation de la tension est également dépendante de la température du procédé, comme reporté sur la figure II- 13.

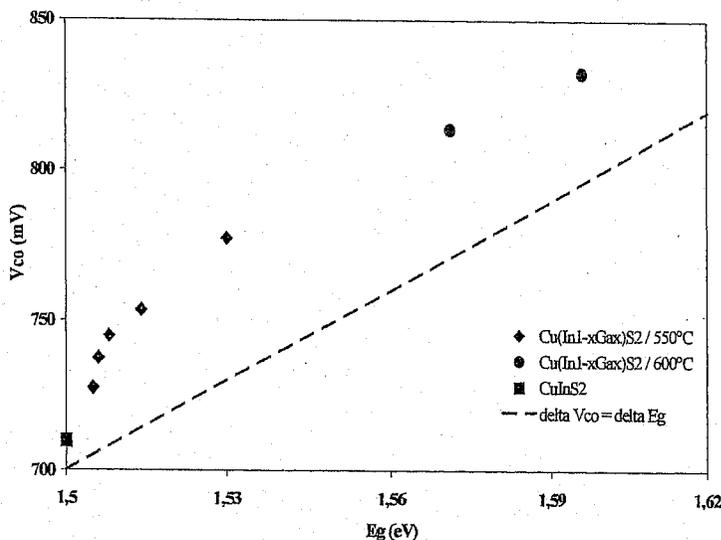


Figure II- 13 : Effet de l'insertion de gallium dans les absorbeurs de CuInS₂ sur l'augmentation de V_{co} par rapport à celle de E_g [81]

L'étude des caractéristiques IV [50] de ces cellules de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ n'a pas mis en évidence un changement du type de mécanisme de recombinaison dominant par rapport à celui des cellules de CuInS_2 . Les mesures d'admittance menées n'ont pas permis de mettre en évidence de différences significatives également. Ohashi et al. [40] ont récemment élaboré une cellule similaire de 12,0 % de rendement (tableau II- 3).

V-4 $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$

Le penternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$, dans la gamme de bande interdite entre 1,3 et 1,5 eV, peut être une alternative aux ternaires à grande bande interdite. Parmi les absorbeurs donnés dans le tableau 3 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ est le seul absorbeur donnant des tensions de circuit ouvert supérieures à 750 mV et des rendements supérieurs à 13 %, dépassant ainsi CuInS_2 . L'absorbeur $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ a pour avantages d'avoir une densité de défauts inférieure à CuGaSe_2 et d'avoir une conductivité supérieure aux absorbeurs CuInS_2 riches en indium.

L'analyse par spectroscopie d'admittance montre que le spectre de densité de défauts est similaire à celui des cellules de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ présentant les meilleurs rendements. La densité des défauts d'énergie d'activation $E_a = 300$ meV est relativement faible, comparée à celle des absorbeurs à forte teneur en gallium. La présence d'une transition à 200 meV, caractéristique d'un défaut d'interface, indique que l'inversion de type à l'interface absorbeur/couche tampon est toujours présente. Il semble donc possible d'élaborer des absorbeurs de bande interdite supérieure à 1,3 eV, avec de bonnes propriétés, avec l'alliage $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Le penternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ offre également la possibilité d'élaborer des structures à bande interdite variable, afin d'optimiser les propriétés électroniques. Ces variations de bande interdite sont réalisées à la fois par les procédés de co-évaporation et ceux de sélénisation/sulfuration. Le but est de repousser les charges électriques en dehors des zones critiques de recombinaison, c'est-à-dire les zones à fort taux de recombinaison : les interfaces contact arrière/absorbeur et absorbeur/couche tampon. Ceci est réalisé par l'augmentation du rapport In/Ga au niveau du contact arrière et du rapport S/Se à la surface de l'absorbeur.

Bibliographie

- [1] A. Romeo. Progress in Photovoltaics, 12 (2004) 93.
- [2] J.F. Guillemoles. Thin Solid Films, 403 (2002) 405.
- [3] J.M. Raulo. Phys. Rev. B, 7103 (2005) 317.
- [4] M.A. Contreras. Progress in Photovoltaics, 13 (2005) 209-216.
- [5] S.C. Abrahams and J.L. Bernstein, J. Chem. Phys., 59 (1973) 5415-5422.
- [6] J.E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B, 28 (1983) 5822-5847.
- [7] N. Yamamoto, T. Miyauchi, Jpn J. Appl. Phys. 11 (1972) 1383-1387.
- [8] T. Halboom, T. Godecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herbelholz, H-W. Schock, C. Beilarz and K. W. Benz, Inst. Phys. Conf. Ser. 152 E (1997), 249-252.
- [9] R. Herberholz, U. Rau, H-W. Schock, T. Hallboom, T. Godecke, F. Ernst, C. Benz and D. Cahen, Eur. Phys. J.: Appl. Phys 6 (1999), 131-139.
- [10] D. Cahen, Proc. 7th. Int. Conf. Ternary and multinary Compounds, Mat. Res. Soc., 433-442
- [11] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier and J.F. Guillemoles, J. Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1657-1663.
- [12] R. Noufi, R. Axton, C. Herington, and S.K. Debn Appl. Phys. Lett. 45 (1994) 668-670.
- [13] S.B. Zhang, S. Wie, A. Zunger and H. Katayana-Yoshida, Phys. Rev B. 57 (1998), 9642-0656.
- [14] S.B. Zhang, S.H. Wie and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 4059-4062.
- [15] M. Shmidt, U. Rau and J. Parisi, Proc. 13th. European Photovoltaic Solar Energy Conf., Nice (1995), 1969-1972
- [16] T. Walter, R. Herbelholz and H-W. Schock, Solid State Phenomena 51 (1996), 309-316.
- [17] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Editions Masson, 4^{ème} édition.
- [18] T. Wada, N. Kohara, T. Negami and M. Nishitani, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996), 1253-1256.
- [19] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama and M. Kitagawa, Solar Energy Materials & Solar Cells 67 (2001) 83-88.
- [20] R. Scheer, Research Trends in Vacuum Sci. Technol. 2 (1997), 77-112.
- [21] T. Löher, W. Jaegermann and C. Pettenkofer, J. Appl. Phys. 77 (1995), 731.
- [22] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3192-3196

- [23] M.A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane, R. Noufi, 35th IEEE PV Specialist Conference, Washington DC, 1996, p. 809
- [24] T. Löher, W. Jaegermann and C. Pettenkofer, *J. Appl. Phys.* 77 (1995), 731
- [25] A. J. Nelson, C. R. Schwererdtfefer, S.H. Wie, A. Zunger, D. Rioux, R. Patel and H. Höchst, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2557-2559.
- [26] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th.W. Matthes, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rofriguez, M.Ch. Lux-Steiner, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 97-104
- [27] R. Scheer, I. Luck, H.J. Lewerenz, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994, 1751.
- [28] A. Klein, T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1299
- [29] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, H.W. Schock, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 152 (1998) 955-958
- [30] A. Klein, J. Fritsche, W. Jaegermann, J.H. Schön, C. Kloc, E. Bucher, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 508-512
- [31] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 87, 584 (2000).
- [32] D. Schmidt, M. Ruckh, F. Grunwald and H.W. Schock, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996), 409-429.
- [33] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, *Progress in Photovoltaics* 11 (2003) 1-6.
- [34] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus and H.W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 597-599.
- [35] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek and H.W. Schock, *J. Appl. Phys.* 87 (2000), 584-593.
- [36] T.M. Friedlmeier and H.W. Schock, *Proc. 2nd. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998)*, 1117-1120.
- [37] H.W. Schock, U.Rau, T. Dullweber, G. Hanna, M. Balboul, T. Margorian-Friedlmeier, A. Jasenek, I. Kötschau and H. Wiesner, *Proc. 16th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf., Glasgow (2001)*
- [38] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Töpfer, R. Klenk, K. Ellmer and D. Bräuning, *Proc. 2nd. World Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998)*, 537-540.
- [39] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Bräunig, *solar energy Mat. & solar cells* 67 (2001) 159-166.

- [40] T. Ohashi, Y. Hashimoto and K. Ito, *Solar energy Mat. & solar cells* 67 (2001) 225-230
- [41] U. Rau and H. Schock, *Appl. Phys. A* 69, (1999), 131.
- [42] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 87, (2000), 584.
- [43] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 87, (2000), 594.
- [44] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau and H.W. Schock, *Thin Solid Films* 387 (2001), 71-73.
- [45] T. Walter, A. Content, K.O. Velthaus and H-W. Schock, *Solar Energy Mat. and Solar Cells* 26 (1992), 357-368.
- [46] T. Walter and H.W. Schock, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32-3 (1993), 116-119.
- [47] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Brätinig, *solar energy Mat. & solar cells* 67 (2001) 159-166.
- [48] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th. W. Matthes, J. Alvarez-Garcia, A. Perz-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez and M.Ch. Lux-Steiner, *Tech. Digest 11th. Int. Sci. Eng. Conf., Tokyo* (1999), 955-956.
- [49] M. Ch. Lux-Steiner, A. Annaoui, Ch.H. Fischer, A. Jäger-Waldau, J. Klaer, R. Klenk, R. Könenkamp, Th. Matthes, R. Scheer, S. Siebentritt and A. Weidinger, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 533-539.
- [50] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, M. Ch. Lux-Steiner, *Thin solid films* 361-362 (1999) 458.

CHAPITRE III

Caractérisation des cellules

solaires de type

$\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$

I- La structure de l'hétérojonction CIGS

Comme on l'a mentionné au chapitre I, la cellule CIGS est composée de plusieurs couches. Une couche de Molybdène Mo de $1\mu\text{m}$ déposée sur un substrat de verre et servant comme contact arrière de la cellule. La couche Cu(In,Ga)Se_2 est déposée à l'avant du Mo et est considérée comme le matériau absorbeur. Cette couche a une épaisseur de $1\text{-}2\mu\text{m}$.

L'hétérojonction est complétée par une couche tampon CdS de 50nm déposée par bain chimique (CBD) et une couche fenêtre $\text{ZnO} : \text{i}$ ($50\text{-}70\text{nm}$) et une autre couche de ZnO dopée par l'Aluminium : $\text{ZnO} : \text{Al}$.

Au début, nous allons rappeler les importantes innovations de la technologie durant la dernière décennie et qui ont conduit à l'amélioration du rendement à $19,5\%$. Ces étapes sont les éléments clés de la technologie de la cellule Cu(In,Ga)Se_2 .

I-1 Influence du substrat

Le substrat employé a aussi son importance. En effet, les meilleurs rendements ont été obtenus avec des substrats de verre riche en sodium. Lors de la croissance du film à des températures proches du point de ramollissement du verre, les ions sodium provenant du substrat de verre diffusent à travers le contact arrière de Mo dans le semi conducteur [1].

Deux aspects principaux résultent de cette incorporation : (i) une augmentation de la taille des grains corrélés par la réduction des défauts intra-glanulaires et (ii) une amélioration des propriétés électroniques conduisant à une tension de circuit ouvert et un facteur de forme élevé.

Jusqu'à présent, les tentatives d'explication des effets bénéfiques du sodium étaient basés sur l'amélioration du sodium dans les sites de cuivre (Na_{Cu}), la formation d'une phase ségréguée de type Na(In,Ga)Se_2 ou l'existence de Na_{Me} ($\text{Me}=\text{In,Ga}$) [2]. Cependant, aucun de ces modèles n'a pu expliquer l'augmentation de la taille des grains des films contenant du Na, ce phénomène impliquant que ce dernier joue un rôle prépondérant au cours de la croissance. Brauger et al [2] sont arrivés, en se basant sur diverses expériences à la conclusion que le sodium influence la croissance par son interaction avec le sélénium.

Dans les films non exposés à l'air, le sodium est principalement situés dans les joints de grain sous la forme de Na_2Se_x qui selon ces auteurs joue le rôle de « réservoir » de sélénium pendant la formation du film et l'oxydation. Les substrats de verre riche en sodium outre leurs avantages économiques contribuent à l'amélioration des performances des cellules bien que les mécanismes exacts d'incorporation et la corrélation avec les caractéristiques optoélectroniques et structurales soient encore à l'étude. Par conséquent, dans le but

d'améliorer les performances des cellules, du sodium supplémentaire peut être ajouté intentionnellement en plus de celui existant naturellement dans le substrat [3].

I-2 Rôle de la couche interfaciale de MoSe₂

Durant le dépôt de l'absorbeur, une couche de MoSe₂ se forme à la surface du molybdène. Le MoSe₂ est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de 1,3 eV. Il possède une structure en feuillets, reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals, liaisons beaucoup moins fortes que des liaisons covalentes, le long de l'axe c. Si les plans denses de MoSe₂ étaient orientés parallèlement au plan de la couche de molybdène, ils provoqueraient une faible adhérence de la couche de CIS et inhiberaient le transport électronique. Heureusement, il s'avère que cette couche de MoSe₂ se forme parallèlement à l'axe c. Ayant une valeur de bande interdite plus grande que celles des absorbeurs usuels de CIGS, le MoSe₂ forme au niveau de la bande de conduction une barrière pour les électrons photo-générés et limite alors leur recombinaison au niveau de la barrière de Schottky formée entre le MoSe₂ et la couche de molybdène. La présence de ce miroir électronique pour les électrons photo-générés est connue, dans la littérature, sous le nom d'effet BSF (Back Surface Field).

I-3 Amélioration du gap du l'absorbeur

Initialement, l'absorbeur consiste en une couche de CuInSe₂. Afin d'augmenter son gap (1,02eV) Robbins et al [4], Hörig et al [5] et Parioci et al [6] ont suggéré dans les années 70 de substituer le gallium à l'indium ou/et le soufre au sélénium ce qui a permis d'améliorer la tension en circuit ouvert (V_{co}). Ainsi, le gap du quaternaire CuIn_xGa_{1-x}Se₂ est contrôlé en ajustant x, et peut varier de 1,02eV (x =1) à 1,7eV(x=0). En fait, la substitution de l'indium par le gallium n'influence pas seulement la valeur du gap mais aussi les autres propriétés du matériau telles que la densité de porteurs, la composition et la structure du film ainsi que l'alignement des bandes dans l'hétérojonction. La cellule la plus performante à base de CIGS, avec un rendement de 19,5% a été obtenue par NREL avec un gap de 1,14eV avec un taux de gallium proche de 30%. Au-delà de cette valeur, la tension en circuit ouvert n'augmente plus proportionnellement au gap et le rendement diminue Carle courant de court circuit diminue aussi.

I-4 Amélioration de la qualité de l'absorbeur

Des phases secondaires sont observées dans certaines conditions de croissance et suivant la composition de l'absorbeur (riche en cuivre ou riche en indium/gallium). Elles sont généralement considérées comme néfastes car elles peuvent affecter les propriétés électriques

des films et font apparaître des différences très importantes en taille et forme des cristallites que l'on peut observer pour tout le système $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$. La morphologie des couches riches en cuivre est bénéfique aux porteurs minoritaires, mais le matériau lui-même ne peut être utilisé pour les photopiles à cause de la ségrégation des phases binaires de cuivre. La région chalcopyrite monophasée est limitée aux compositions stœchiométriques et légèrement riches en cuivre peut être éliminée par une attaque chimique dans du KCN. Les films présentent alors une conductivité plus faible mais encore élevée par rapport à celle des matériaux déficients en cuivre, par contre la densité des porteurs et les longueurs de diffusion augmentent. Ainsi, les absorbeurs pour cellules solaires requièrent deux aspects contradictoires :

- Des couches riches en cuivre pour avoir une morphologie à gros grains (Large Grain Precursor)
- Une surface riche en élément du groupe II pour réaliser une bonne barrière et jonction. Le compromis à réaliser nécessite donc un processus de croissance bien étudié pour faire varier l'incorporation de cuivre et d'éléments du groupe II.

Rockett et al. [7] ont passé en revue des différents facteurs qui contribueraient aux recombinaisons. Selon Shwartz et al. [8], l'augmentation de la tension en circuit ouvert de la photopile est liée à la durée de vie des porteurs minoritaires qui est typiquement inférieure à 1 ns. Or, en plus de la jonction elle-même et de la présence de phases secondaires dans l'absorbeur, la durée de vie peut être encore réduite par le taux de recombinaison non radiative très élevés dont les centres de recombinaison peuvent être notamment : les défauts ponctuels, les défauts cristallins et les joints de grain.

II - Les principales techniques de fabrication de l'absorbeur

La compétitivité commerciale des matériaux en couches minces dépend fortement de la technique de dépôt utilisée. Des méthodes de croissance très diverses ont été utilisées pour fabriquer l'absorbeur de la cellule CdS/CIGS.

II-1 L'évaporation (PVD)

Consiste à placer des sources distinctes à une certaine distance du substrat. Ces sources sont portées à une température spécifique optimisée de façon à éviter la formation de phases secondaires, cette méthode permet d'effectuer des dépôts simultanés (co-évaporation) ou des dépôts séquentiels.

Dans le procédé de co-évaporation, tous les éléments sont déposés simultanément sur un substrat maintenu à une température élevée (40 à 600°C). La procédure a été initiée chez

Boeing [9] sous forme de bicouche où la croissance de la couche de CIS démarre dans des conditions riches en cuivre pour finir avec un excès de d'indium : par un phénomène d'interdiffusion une couche homogène de composition quasi-stoechiométrique en résulte alors. L'extension de ce procédé à des températures et à des concentrations en cuivre plus importantes, dans les conditions initiales, a permis la croissance de couches de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à partir de gros grains de Cu_xSe d'où le nom de précurseur à gros grain. Ce processus a permis d'obtenir des rendements de conversion élevés ($>15\%$) mais il subsiste certains problèmes comme la difficulté de l'étendre sur de grandes surfaces à cause des problèmes d'inhomogénéité des couches et la nécessité de travailler à haute température.

Dans le cas du dépôt séquentiel, il est possible de débiter la croissance par une couche de précurseur de cuivre ou de sélénium du groupe III. Zweigart et al [10] ont étudié les deux séquences suivantes : $\text{GaSe}_x/\text{Cu}/\text{InSe}_x$ et $\text{Cu}/\text{InSe}_x/\text{GaSe}_x$ et ont observé que les propriétés d'adhérence de la couche étaient bien meilleures dans le premier cas. De plus, Gabor et al [11] ont montré qu'il était possible d'obtenir des cellules performantes en commençant par le dépôt de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Ensuite, le cuivre diffusait dans la couche sous atmosphère de sélénium jusqu'à une composition riche en cuivre puis l'ajout de quantités de (In,Ga) permettait d'atteindre la composition quasi-stoechiométrique. Zweigart et al [12] ont développé un procédé où après l'évaporation de $(\text{In,Ga})\text{Se}$ à 250°C la diffusion du cuivre et du sélénium dans la couche s'effectuait à 600°C .

Les films de CIGS préparés par le procédé de dépôt en trois étapes ont donné des cellules de rendement supérieur à 19% : la cellule record de $19,5\%$ par le NREL mais également des cellules à $18,5\%$ par Matsushita [13], ainsi que la meilleure cellule sans cadmium, à $18,1\%$, élaborée avec une couche tampon de ZnS [14].

II-2 La pulvérisation Cathodique (sputtering)

Consiste à arracher les atomes de la surface de la cible (cathode) à l'aide d'un bombardement d'ions non réactifs (généralement des ions d'argon) après une décharge électrique dans le gaz de même type sous basse pression ($0,002- 0,2$ Torr). Ces atomes extraits se condensent sur le substrat pour former la couche métallique. Pour l'élaboration du CIS, le sputtering peut être effectué à partir de cibles élémentaires ou de cibles constituées de composés [15]. Dans le premier cas, le concept met en jeu la formation, à faible température de croissance, d'un précurseur de In_2Se_3 suivi de celle de Cu et se à des températures plus élevées pour obtenir le matériau final CIS.

Les meilleurs cellules à base de CIS sur substrats de verre atteignent des rendements de 10% et le nouveau challenge est d'incorporer le gallium dans le matériau du CIS à

partir d'une cible élémentaire. Par contre, le sputtering à partir de cibles constituées de composés (binaires, ternaires ou quaternaires) à faibles températures ($<200^{\circ}\text{C}$) est suivi d'une recristallisation par sélénsation à températures élevées ($\sim 500^{\circ}\text{C}$). Les meilleurs résultats ont été obtenus par des films élaborés à partir d'un mélange de cibles CIGS + Cu_2Se . Le film obtenu était polycristallin mais riche en cuivre et l'ajout de In, Ga et Se par sputtering ou évaporation permettait d'obtenir la composition stoechiométrique mais l'incorporation du gallium sur l'épaisseur du film n'était pas uniforme.

II-3 Le dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD)

Consiste à amener à proximité d'un substrat chauffé un mélange de composés organométalliques qui vont se décomposer thermiquement en libérant les éléments intervenant dans la croissance cristalline de la couche semi-conductrice. Une variante de cette technique où le dépôt est réalisé sur des substrats épitaxiaux a été bien étudié. Cette méthode, l'épitaxie en phase vapeur (MOVPE) permet d'élaborer des couches minces polycristallines de très bonne qualité cristalline pour l'étude des propriétés fondamentales du matériau. Ainsi, Hara et al [16] ont élaboré des matériaux de type $\text{CuTn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ sur des substrats de GaP. Chichibu et al [17] ont utilisé la même technique de croissance mais à basse pression (LP-MOVPE), les substrats étant du GaAs et du GaP. Krampschulte et al [18] ont aussi par LP-MOVPE étudié la croissance de CGS sur substrats de GaAs. Tous ces auteurs ont élaboré des couches d'excellente qualité cristalline qui leur ont permis l'étude des propriétés fondamentales du matériau (optiques, électriques, photoluminescence,...).

II-4 La méthode de transport chimique en phase vapeur à courte distance en tube fermé (CSVT)

Consiste à transporter les éléments constituant la source vers le substrat situé très près de celle-ci à l'aide d'un agent réactif, en général l'iode. La source chauffée est constituée d'un matériau massif sous forme de poudre comprimée. Cette technique obéit aux mêmes lois que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) mais la courte distance source-substrat, de l'ordre du mm, permet d'obtenir de grandes surfaces homogènes avec des vitesses de dépôt relativement élevées ($1\mu\text{m}/\text{mm}$). Cette méthode de croissance remarquablement rapide permet d'obtenir des couches très épaisses jusqu'à $40\mu\text{m}$ avec des tailles de grains voisines de $10\mu\text{m}$.

Cette technique est appliquée avec succès par l'équipe du Prof. Massé de l'Université de Perpignan pour l'obtention de matériaux chalcopyrites de type $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{S})_2$ déposés sur substrat de verre, de Mo ou de verre/ SnO_2 [19-20]. Des cellules solaires de type (In,Se)-CIGS/ SnO_2 ont permis d'atteindre un rendement de 10% [21].

II-5 L'électrodépôt ou électrolyse (electrodeposition)

L'électrodépôt est une technique en phase liquide utilisée pour la préparation de métaux, de semiconducteurs et d'oxydes conducteurs en couches minces. Ses avantages incluent la possibilité d'un transfert sur grandes surfaces. L'équipement utilisé est relativement simple et les températures de dépôt sont très inférieures à celles utilisées dans les techniques en phase gazeuse. L'électrodépôt est ainsi une technique à bas coût, elle consiste à élaborer le matériau à partir de bains électrolytique contenant les éléments simples sous forme de sels. Les cations se déchargent au début de l'électrolytique sur la surface cathodique et lorsque ceux-ci sont assez nombreux le germe peut croître et ensuite le cristal selon les directions privilégiés.

C'est dans cette optique où sont engagés le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA), CNRS et EDF (IRDEP) : Institut de Recherche et du Développement de l'Energie Photovoltaïque dans le but de réaliser des panneaux solaires électrodéposés de l'ordre de 14-15% en vue de leur commercialisation, ce qui mène à élaborer des cellules au laboratoires avec un rendement de 14%. Actuellement le rendement record obtenu est de 10,5%. Les résultats de ce type de cellules seront traités par la suite.

Quoiqu'il en soit, la technique PVD reste encore à l'heure actuelle la plus performante et a permis d'obtenir des rendements de 19,5% pour les cellules de type CIGS.

III- Hétérojonction ZnO/CdS/CIS

L'hétérojonction ZnO/CdS/CIS est généralement déposé par dépôt à bain chimique (CBD : *chemical bath deposition*) d'une couche tampon CdS (50nm) suivie par une couche fenêtre ZnO :i intrinsèque (50-70nm) et d'une couche de ZnO :AL dopées à l'aluminium (0,5-1 μ m) déposée par pulvérisation cathodique (sputtering).

III-1 Dépôt de la couche tampon CdS

La surface de passivation et la formation de la jonction est réalisée par le dépôt de la couche de CdS par (CBD) à partir d'une solution contenant des ions de Cadmium « Cd ». Le rôle de la couche de CdS est très bénéfique pour les raisons suivantes :

- Le dépôt de CdS par CBD assure une couverture complète de la surface rugueuse de la couche absorbante CIGS.
- Le CdS assure une protection contre les dégâts et les réactions chimiques potentielles, dues au dépôt de ZnO par pulvérisation cathodique.
- Les ions cadmium décappent le sélénium élémentaire à la surface.

- Les ions de Cd diffusent sur la surface de la couche pauvre en cuivre où il est possible de former Cd_{Cu} de type donneurs [19-20]. Ces donneurs renforceraient l'inversion de type, en augmentant la densité de charges positives en surface.
- Les limites potentielles des tensions en circuit ouvert sont en partie imposées par les recombinaisons à l'interface, qui peuvent être réduites en abaissant la vitesse de recombinaison. Le dépôt de CdS baisserait donc la concentration des états d'interface, autres que ceux responsables de l'inversion de type à la surface, et donc contribueraient à augmenter la tension de circuit-ouvert.

Etant données les propriétés très favorables de la couche de CdS, il semble délicat à l'heure actuelle de lui trouver un remplaçant. Cependant le CdS représente un enjeu environnemental et donc industriel. En effet, le CdS est un matériau toxique (présence de cadmium, métal lourd). Etant données les contraintes et les obligations environnementales auxquelles se doit de répondre tout procédé industriel, et tout particulièrement un procédé qui prétend contribuer à la protection de l'environnement, le remplacement de cette couche de CdS semble inévitable à terme.

De nombreuses recherches essaient d'y remédier de deux façons différentes, en développant, d'une part, d'autres méthodes de dépôt de la couche fenêtre sans dépôt préalable d'une couche tampon en solution et en cherchant, d'autre part, des matériaux autres que CdS pour la couche tampon. Les matériaux les plus prometteurs sont actuellement les composés $In(OH,S)$, $Zn(OH,S)$ et $ZnSe$. Cependant, modifier la couche tampon par un autre matériau implique de devoir optimiser les propriétés d'interface à nouveau, et donc en partie les propriétés de surface de l'absorbeur, à travers le procédé d'élaboration.

III-2 Déposition de la couche fenêtre ZnO

Le matériau le plus utilisé pour la couche fenêtre est le ZnO dopé avec du Bore ou l'aluminium. Les premiers modules grande surface produit par ARCO Solar (devenu ensuite Siemens Solar Industries) avaient une couche fenêtre de $ZnO:B$, déposée par dépôt chimique en phase vapeur. A présent, ce sont les procédés par pulvérisation cathodique qui font l'unanimité pour la production en ligne. Comme mentionné précédemment, une couche non-dopée de $i-ZnO$ de 50-100 nm est nécessaire pour l'optimisation de l'hétérojonction.

Cependant la stabilité du ZnO en milieu humide est problématique. A cet effet, l'ITO (Indium Tin Oxide : mélange d'oxydes d'étain et d'indium) est plus avantageux. De plus, il a une bande interdite supérieure à celle de ZnO, ce qui élargit le domaine d'absorption du CIS dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

IV- Caractérisation des cellules solaires

La principale méthode de caractérisation d'une cellule est la mesure de son rendement de conversion et de ses différents paramètres courant-tension, à partir des caractéristiques courant-tension (I-V) : la tension en circuit ouvert, V_{CO} , le courant de court-circuit, J_{CC} , le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η). La mesure de ces paramètres est réalisée par une mesure de la caractéristique tension-courant. La mesure du rendement quantique (QE) d'une cellule est également couramment menée, afin de calculer le courant de court-circuit sur le spectre solaire de référence (AM 1,5) et la valeur de la bande interdite de l'absorbeur. Ces deux méthodes constituent la procédure de base de caractérisation des cellules solaires produites.

IV-1 Montage expérimental des mesures courant-tension

Pour les mesures menées dans cette étude, chaque coupon de verre/Mo/CIS/CdS/ZnO est analysé. Des cellules sont gravées mécaniquement et ainsi isolées les unes des autres, comme illustré sur la figure III- 1. Ces cellules ont une surface de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2$, cinq fois plus petites que celles considérées dans la littérature. Ces faibles surfaces ont pour but de s'affranchir :

1. de la résistance série, en raison de l'absence de grille collectrice
2. des hétérogénéités dues aux procédés de recuit et d'électrodépôt
3. des courts-circuits éventuels

Il est évident que par la suite, de plus grandes surfaces de cellule devront être réalisées, ce qui impose d'améliorer l'homogénéité des couches.

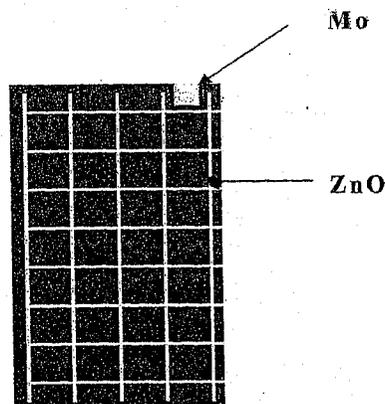


Figure III- 1 : Coupon de verre/Mo/CdS/CIS/ZnO gravé en plusieurs cellules de $0,1 \text{ cm}^2$

Les contacts sur la cellule sont pris au niveau du molybdène (électrode de travail) et du ZnO (électrode de référence et contre électrode).

Le contact sur le ZnO est pris par des pointes fines en tungstène, dont la position est réglée grâce à des micromanipulateurs, dont la précision latérale est de l'ordre de $10\mu\text{m}$. ces pointes assurent un contact avec la couche tout en la laissant intact, de plus elles ne génèrent pas une ombre importante sur la cellule, minimisant ainsi les pertes.

Le contact avec le molybdène est pris avec un tige en cuivre. Pour assurer un meilleur contact ohmique, la couche de molybdène est recouvert d'un eutectique d'In-Ga.

Le flux standard international utilisé pour le test des cellules solaires est celui du spectre solaire AM 1,5, correspondant à une densité surfacique de puissance de $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La source lumineuse utilisée lors des mesures est une lampe halogène. La densité de l'intensité lumineuse dépend fortement de la distance entre la lampe et la cellule analysée.

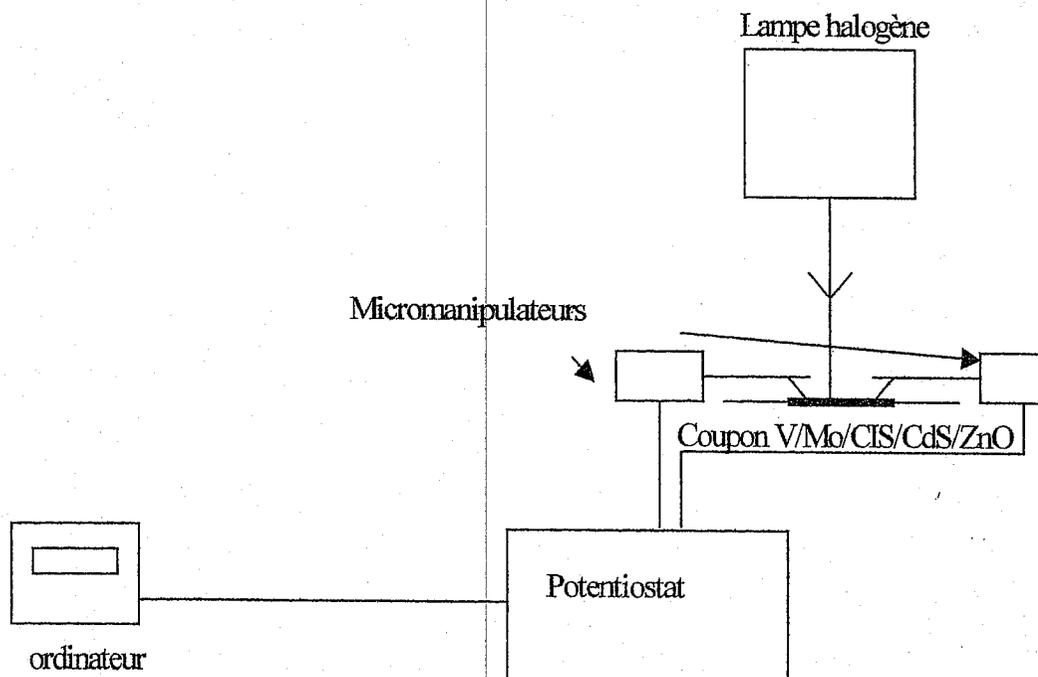


Figure III- 2 : Banc de mesure des caractéristiques courant-tension

Le schéma du montage est représenté sur la figure III- 2. Le potentiostat utilisé est un EG&G 362. Il impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail (Mo) et l'électrode de référence qui en contact avec la couche de ZnO. Le courant est mesuré entre

l'électrode de travail et la contre-électrode, en contact également avec la couche de ZnO. Cette méthode permet ainsi d'éliminer la résistance série de contact entre la pointe et le ZnO.

V- La réponse spectrale

Pour caractériser une cellule solaire, la mesure de son rendement quantique, QE (Quantum Efficiency) est essentiel. Ce dernier nous permet de mesurer la part des photons incidents contribuant au courant de court-circuit J_{CC} à la longueur d'onde λ , et égal à :

$$QE(\lambda) = \frac{j_{cc}(\lambda)}{qn_0(\lambda)} \quad (III-1)$$

où $n_0(\lambda)$ est le flux de photons incident par unité de surface, défini par $n_0(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{\lambda}{hc}$,

$I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse incidente et q est la charge élémentaire. Le rendement quantique est déterminé par la fraction des photons incidents absorbés au sein de l'absorbeur, générant des paires électrons-trous et la probabilité que ces porteurs soient collectés par la jonction pn. Le photocourant, en conditions de court-circuit et collecté par une cellule solaire illuminée par une lumière monochromatique, est décrit par la relation suivante :

$$j_{cc}(\lambda) = q \int_0^d [1 - R(\lambda)] G(x) \eta_c(x) dx \quad (III-2)$$

avec d , l'épaisseur de l'absorbeur, $R(\lambda)$, le coefficient de réflexion, $G(x)$, le taux de génération de paires électrons-trous à la distance x de l'hétérojonction et $\eta_c(x)$, le rendement de collecte. Dans le cas idéal où l'absorption des porteurs libres peut être négligée, chaque photon absorbé crée une paire électron-trou, et par conséquent $G(x) = -dn(x)/dx = n_0\alpha(\lambda)e^{-\alpha x}$, où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption optique. Le rendement quantique $QE(\lambda)$ à la longueur d'onde λ est donc égal à :

$$QE(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \int_0^d [\alpha(\lambda) \exp(-\alpha x) \eta_c(x) dx] \quad (III-3)$$

On distingue le rendement quantique externe, qui est le rendement quantique effectivement mesuré et le rendement quantique interne, qui tient compte des phénomènes d'absorption et de recombinaison dans la cellule, mais ne tient pas compte des processus de réflexion. Tous les rendements quantiques par la suite, seront les rendements quantiques externes.

Une approximation analytique qui relie les paramètres de l'absorbeur et de la cellule, tels que les coefficients d'absorption, les vitesses de recombinaison ou les durées de vie des porteurs, entre autres, a été proposée par Gärtner [21] et utilisée, entre autre, par Klenk et Schock pour simuler les photocourants de cellules à base de CIGS [22]. Le rendement quantique est donné par la relation suivante :

$$QE = 1 - \exp(-\alpha x_p) \left(\frac{1}{1 + \alpha L} - \frac{L\alpha}{L^2\alpha^2 - 1} \frac{\exp(-\alpha \bar{x}) - \exp(-\frac{\bar{x}}{L})}{\sinh(\frac{\bar{x}}{L})} \right) \quad (III-4)$$

où L est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, x_p est la largeur de la zone de charge d'espace dans l'absorbeur et \bar{x} est égal à $(d - x_p)$. Le deuxième terme de la parenthèse représente les recombinaisons au niveau du contact arrière. Les hypothèses faites pour obtenir cette relation sont, entre autres, une jonction de type n^+p , une collecte complète dans la zone de charge d'espace et aucune perte à l'interface. Cette expression est celle du rendement quantique interne, puisque l'absorption et la réflexion dans la couche fenêtre ne sont pas prises en compte. Les mesures de rendement quantique sont utiles pour caractériser les cellules solaires, et la contribution qualitative de chaque couche. Cependant, en raison du grand nombre de paramètres impliqués, la détermination précise d'un paramètre est délicate.

Si les recombinaisons au niveau du contact arrière peuvent être négligées ($1/\alpha \ll d$), l'expression (7) simplifie et devient :

$$QE = 1 - \frac{\exp(-\alpha w_p)}{1 + \alpha L} \quad (III-5)$$

Cette relation sera utilisée plus loin, afin de simuler les rendements quantiques expérimentaux et d'estimer la longueur de diffusion.

V-1 Calcul du courant de court-circuit à partir de la réponse spectrale

Il est possible, à partir de la mesure du rendement quantique, de calculer le courant de court-circuit de la cellule, par rapport au spectre solaire de référence AM 1,5, et d'obtenir ainsi une valeur calibrée. Cette mesure est particulièrement importante, lorsqu'on veut connaître la valeur exacte du courant de court-circuit, autrement que par la mesure directe

obtenue à partir de la mesure de la caractéristique IV, réalisée avec la lampe halogène et dont le spectre est différent du spectre solaire. Le courant de court-circuit, ou photocourant, est calculé par la relation ci-dessous :

$$j_{cc, QE} = \int_{0,4 \mu m}^{\lambda_g} j_{cc}(\lambda) d\lambda = q \int_{0,4 \mu m}^{\lambda_g} QE(\lambda) N_{sol}(\lambda) d\lambda \quad (III-6)$$

où j_{cc} est exprimé en $mA.cm^{-2}$, $N_{sol}(\lambda)$ est le flux de photons à une longueur d'onde donnée, correspondant au spectre solaire ($\lambda^{-1}.cm^{-2}$) et λ_g est la longueur d'onde correspondant à la bande interdite de l'absorbeur E_g .

Toutes les réponses spectrales sont mesurées sans polarisation externe de la cellule. Le courant calculé à partir du rendement quantique correspond donc au photocourant à 0 V. Comme nous le verrons plus loin, ce photocourant dépend en fait de la polarisation.

V-2 Correction des paramètres IV à partir de la réponse spectrale

Afin de pouvoir donner une mesure de rendement calibrée sur le spectre solaire de référence (AM1,5, 100 $mW.cm^{-2}$), les V_{CO} , J_{CC} et FF, mesurés à partir de la caractéristique IV, sont corrigés à partir de la valeur de photocourant (calculée à partir de la mesure de rendement quantique). Le courant de court-circuit corrigé, $J_{CC, cor}$, est égal au courant calculé à partir de la relation (III- 6), $J_{CC, QE}$. La tension en circuit ouvert corrigée, $V_{CO, cor}$, est calculée à partir de la relation ci-dessous :

$$V_{CO, cor} = V_{CO, mes} + \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{j_{CC, QE}}{j_{CC, mes}} \right) \quad (III-7)$$

où A est la constante d'idéalité, calculée à partir de l'analyse de la caractéristique IV. La correction du facteur de forme est effectuée en utilisant la loi décrivant sa variation avec V_{CO} [23] :

$$FF = \frac{v_{CO} - \ln(v_{CO} + 0,7)}{1 + v_{CO}} \quad (III-8)$$

où v_{CO} est un nombre adimensionnel défini par $v_{CO} = qV_{CO}/AkT$. Cette loi ne tient pas compte des résistances série et de court-circuit. La variation de FF est obtenue en reportant la

différence entre les deux valeurs de facteur de forme, calculées à partir de la relation (III-8) avec $V_{CO,mes}$ et $V_{CO,cor}$.

Le rendement de conversion corrigé est finalement calculé à partir des valeurs de V_{CO} , J_{CC} et FF corrigées.

Pour confirmer ces mesures, les cellules ont été analysées sur le simulateur solaire (Spectra Nova) et ont donné les mêmes résultats.

V-3 Calcul de l'énergie de la bande interdite, E_g

Dans le domaine des faibles coefficients d'absorption (longueurs d'onde d'énergie proche de celle de la bande interdite), on a $\alpha w_p \ll 1$ et $\alpha L \ll 1$ et l'expression (III-5) se simplifie de nouveau et devient :

$$QE = \alpha(L + w_p) \quad (III-9)$$

Pour un semiconducteur à gap direct, le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est relié à l'énergie $h\nu$ du photon de longueur d'onde λ :

$$\alpha(h\nu) = a(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (III-10)$$

où a est un coefficient dépendant du matériau. Pour $Cu(In,Ga)Se_2$, a est compris entre 8×10^4 [23] et $1 \times 10^5 \text{ eV}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{-1}$ [24]. Le rendement quantique élevé au carré, $QE^2(\lambda)$, obéit à la relation :

$$QE^2(h\nu) = a^2(L + w_p)^2(h\nu - E_g) \quad (III-11)$$

Près du seuil d'absorption, $QE^2(\lambda)$ décrit une droite dont l'intersection avec l'axe des longueurs d'onde permet d'obtenir la valeur de la bande interdite E_g . Ceci est illustré sur la figure III- 3 qui représente le rendement quantique élevé au carré, $QE^2(\lambda)$, d'une cellule dont la bande interdite est égale à 1,47 eV.

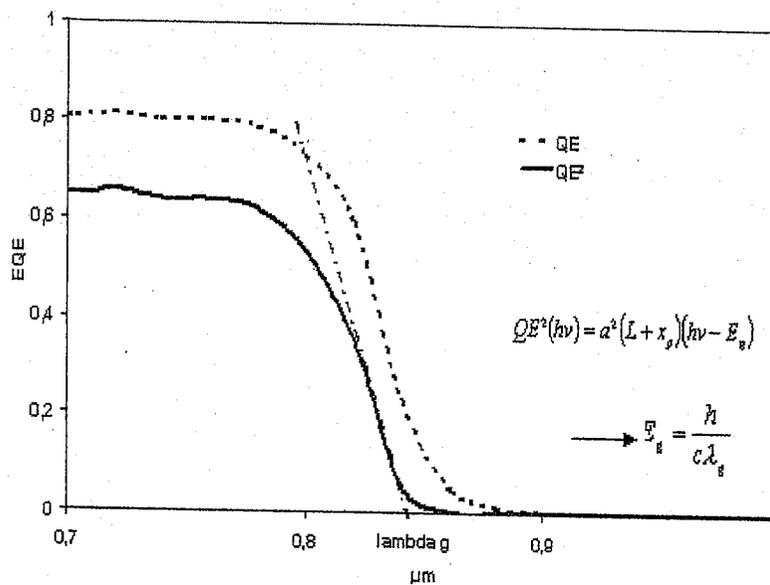


Figure III-3 : Calcul de l'énergie de bande interdite à partir du rendement quantique externe (EQE)

VI Présentation générale d'une réponse spectrale

Le nombre de photons arrivant à la surface de l'absorbeur n'est pas identique à celui incident à la surface de la cellule solaire. Une partie de la lumière incidente est absorbée dans le ZnO : les photons absorbés ne contribuent pas à la génération de photocourant. Cette perte affecte les photons dont l'énergie est supérieure à la valeur de la bande interdite de ZnO, égale à 3,3 eV : cette perte est de l'ordre de $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. De plus, les photons de longueur d'onde supérieure à $0,9 \mu\text{m}$ sont absorbés par les porteurs libres au sein de la couche de ZnO. Dans les cellules à haut rendement, on tente donc de diminuer l'absorption par les porteurs libres en optimisant la conductivité de la couche fenêtre, en baissant d'une part la concentration en porteurs, tout en augmentant leur mobilité.

Une autre portion du spectre solaire est absorbée dans la couche tampon. En présence d'une couche tampon de CdS, présentant un front d'absorption abrupt à 2,4 eV, le courant de court-circuit baisserait alors de $46,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $38,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour une cellule à base de CuInSe_2 . Cependant, étant donnée la faible épaisseur de la couche tampon, 80 % des photons entre 390 nm (bande interdite du ZnO) et 520 nm (bande interdite du CdS) ne sont pas absorbés. De plus, une partie des paires électron-trou générées dans CdS contribuent au photocourant, en fonction du taux de recombinaison des trous à l'interface CdS/absorbeur. Les différentes contributions au photocourant sont schématisées sur la figure III- 4.

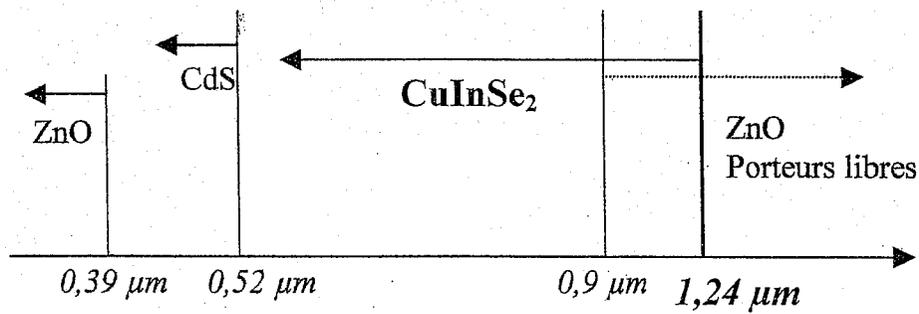


Figure III-4 : Domaine d'absorption des différentes couches constituant une cellule de CIS/CdS/ZnO

VI-1 Montage expérimental QE

Le montage expérimental utilisé pour l'acquisition des réponses spectrales est schématisé sur la figure III- 5. Un ordinateur commande un moteur pas-à-pas, afin de fixer la longueur d'onde en sortie du monochromateur, et une détection synchrone EG&G 5606 à travers une interface de type IEEE 488. Un potentiostat est utilisé pour appliquer le potentiel pendant la mesure. Le flux de la lumière monochromatique est mesuré en utilisant un détecteur pyro-électrique dans les mêmes conditions expérimentales. Afin de pouvoir travailler avec de faibles signaux, un chopper est utilisé au niveau du signal incident afin d'obtenir une modulation d'amplitude du signal lumineux. En sortie, le photocourant est obtenu en démodulant le signal courant du potentiostat par la détection synchrone. La fréquence du chopper est fixée à 110 Hz. Une fibre optique est fixée à la sortie du monochromateur. L'extrémité de cette fibre optique est placée à quelques millimètres de la cellule de CIS/CdS/ZnO. La taille de la tâche lumineuse est d'environ 1 mm². Les contacts électriques sont identiques à ceux de la mesure IV.

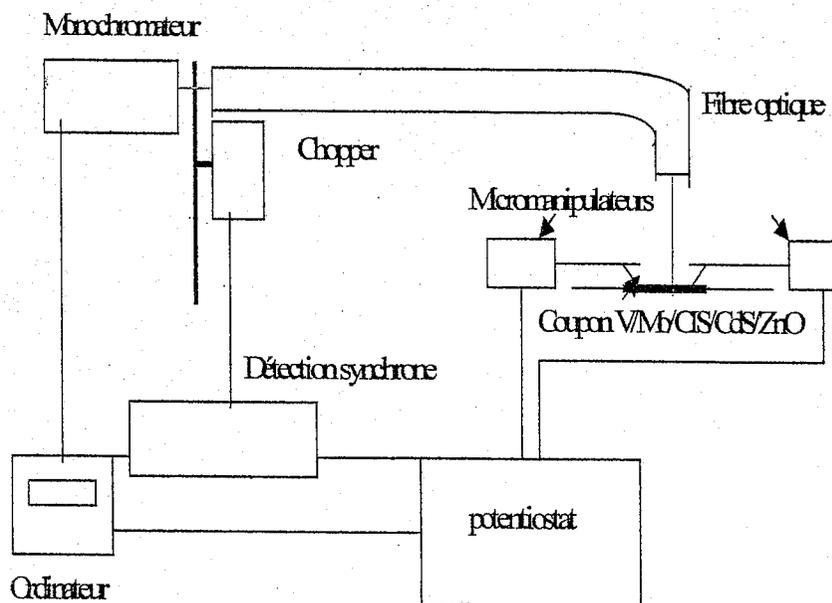


Figure III- 5 : Schéma du banc de mesure des réponses spectrales

VII- Cellules à base de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$

VII-1 Méthode de préparation

C'est dans le cadre du projet CISEL que les cellules de type CIS ont été élaborées. En effet, pour relever le challenge, le projet CISEL a pour but de développer une technologie à bas coût : électrodépôt. Les prévisions montrent un fort potentiel de réduction de coût de Wp si (i) le rendement est supérieur à 10%, (ii) avoir de grandes surfaces dans l'ordre du m^2 sur une grande échelle de production ($> 30\text{MWp}$) et (iii) processus d'environnement acceptable.

Cette approche a été développée depuis 1989 en France au LECA [37]. Ceci a conduit à une collaboration entre EDF et le CNRS en 1998. Ce projet a conduit à des rendements record pour des cellules électrodéposées de l'ordre de 10-11%.

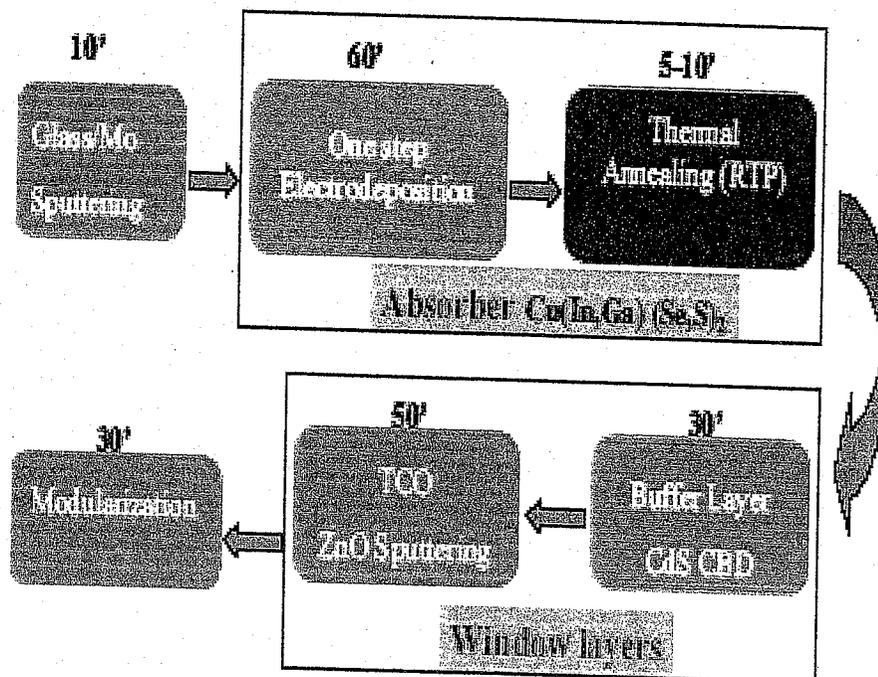
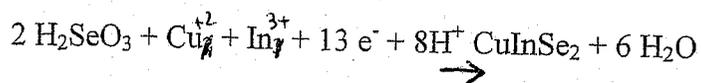


Figure III- 6 : résumé du projet CISEL des différentes étapes pour les cellules CIS électrodéposées [23].

Le processus est résumé sur la figure III- 6. Toutes les étapes pour l'obtention du rendement record pour des petites surfaces pour les cellules électrodéposées sont les mêmes à grande échelle 30 x 30. L'absorber CuInGaSeS_2 est synthétisé en deux étapes : la formation du précurseur du film basé sur une étape d'électrodépôt sur des couches Mo/ verre élaboré à saint Gobain suivie par un recuit thermique rapide. La jonction est formée par le dépôt d'une couche CdS par CBD et à la fin une couche ZnO déposée par sputtering.

Le processus d'électrodépôt consiste sur des ions dissous dans une solution et peut être démontrée pour CuInSe_2 à partir de la réaction suivante :



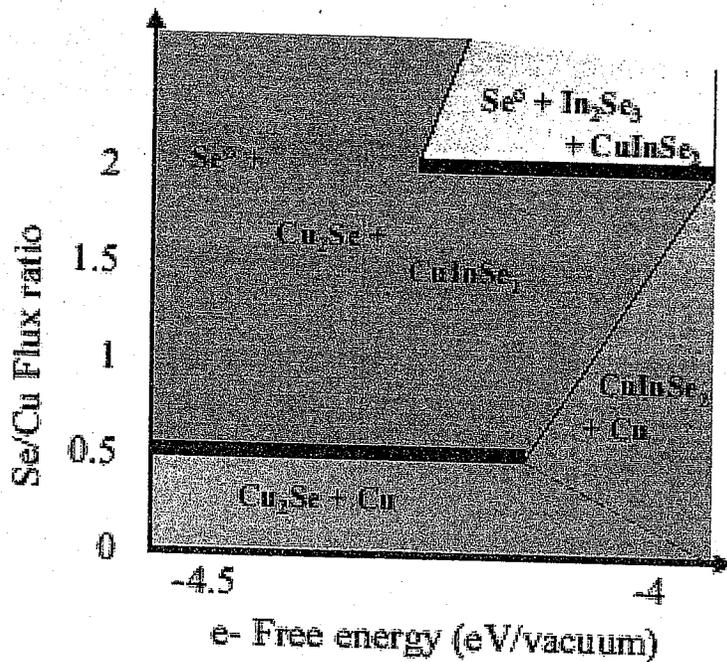


Figure III-7 : Shéma de composition du système Cu-In-Se par électrodépôt dépendant du potentiel appliqué à l'électrode-électron d'énergie libre)

Cependant l'augmentation l'énergie libre des électrons (i.e potentiel appliqué à l'électrode) favorise la formation de CuInSe_2 . L'énergie libre des électrons dépend de l'échelle du potentiel électrochimique par $E \text{ (V)} \# -4.5 - E \text{ (eV)}$. Comme le montre la figure III- 7, une grande rangée de composition est élaborée pour une étape d'électrodépôt de la couche CIS. Essentiellement, le taux Se/Cu dans le film est contrôlé par un flux diffusionnel relatif de l'élément et peut être ajusté en changeant la concentration d'ions dans l'électrolyte. L'incorporation de In est essentiellement contrôlée par le potentiel appliqué quand celle ci est plus élevée que celle du Se.

Les investigations montrent que les films sont composés de nanoparticules de taille 5 à 50 nm.

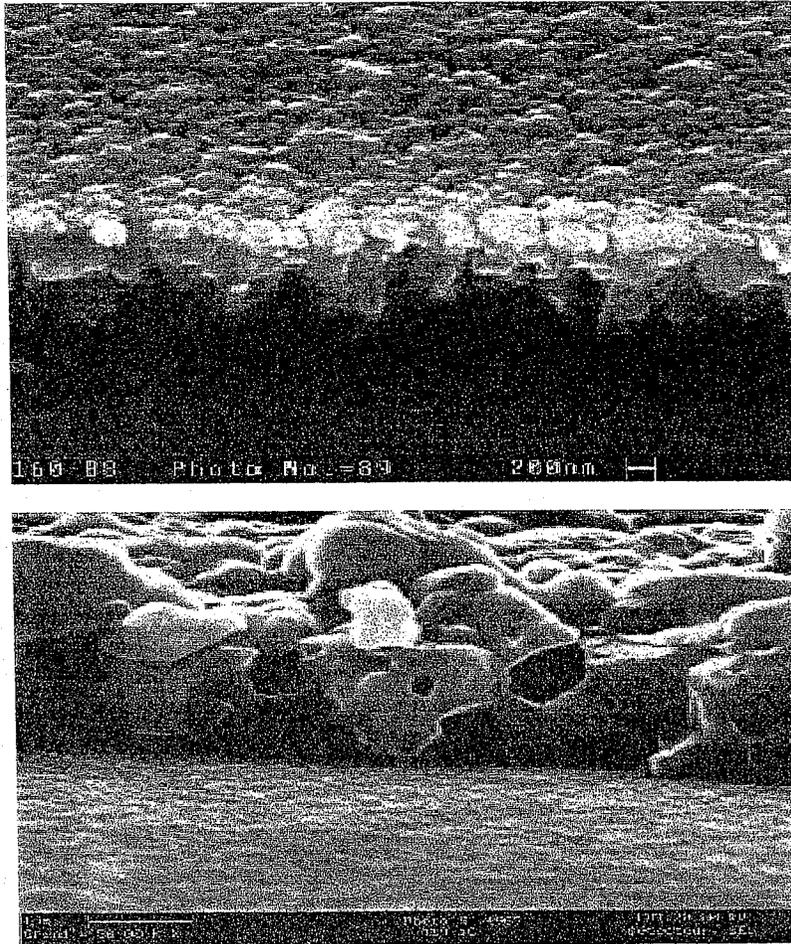


Figure III- 8 : micrograph SIM : déposée : figure avant et après recuit : figure arrière.

Le processus d'électrodépôt est contrôlé en réalisant une bonne uniformité de l'épaisseur ($\pm 10\%$) et une composition latérale ($\pm 5\%$). Après recuit, les films précurseurs sont composés de gros grains si les conditions nécessaires sont utilisées. Ils doivent être denses (similaires à ceux observés pour les films coévaporés (figure III-8). Il a été démontré que la morphologie reste la seule issue pour l'obtention des rendements élevés et cela tout en respectant la contrôlabilité et l'homogénéité.

Par la suite, la couche de CdS est déposée par CBD et le contact avant par une couche de ZnO réalisée par Sputtering.

VII-2 Résultats et discussion

Les résultats de la caractéristique I-V sont obtenus pour une cellule CIS élaborée à l'IRDEP. Cette dernière est considérée comme une bonne cellule. La méthode de préparation a été décrite dans le paragraphe VIII. Les résultats de la caractéristique I-V, la réponse spectrale et les performances photovoltaïques sont présentés sur la figure III- 9, figure III- 10 et le tableau III- 1 respectivement.

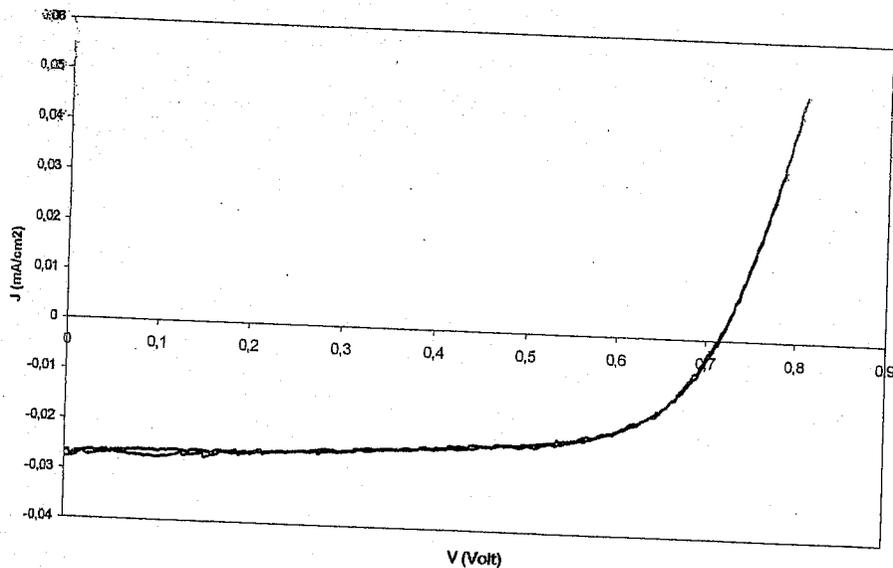


Figure III- 9 : Caractéristique I-V de la cellule CIS électrodéposée

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CIS électrodep.	718	22,3	66	10,5

Tableau III-1: Performances de la cellule CIS.

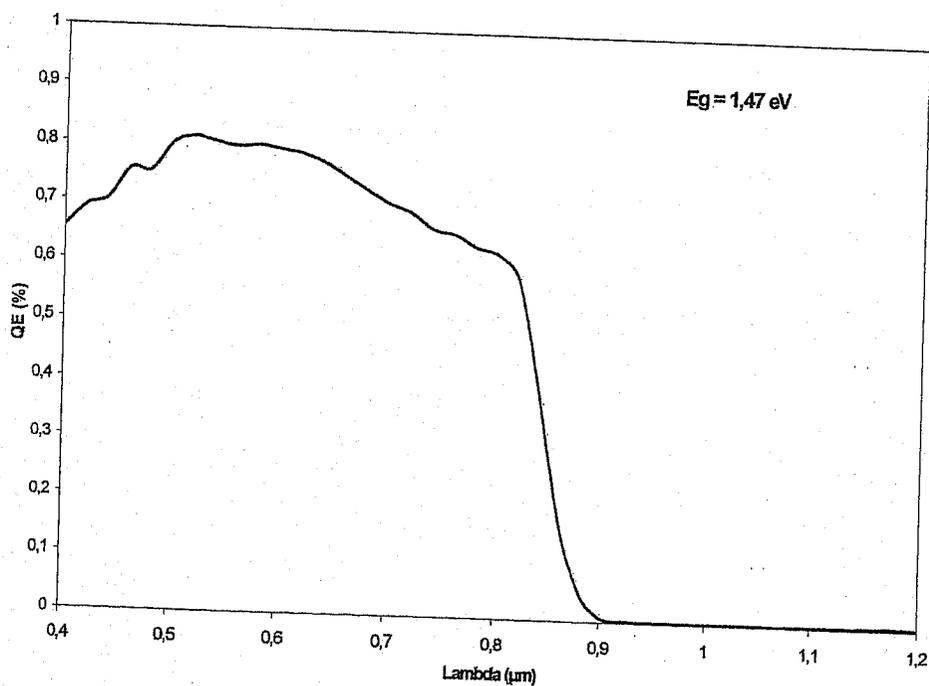


Figure III- 10 : Réponse spectrale de la cellule CIS à 10,5% [38]

Cette cellule a un rendement proche de la cellule élaborée à base de CuInS_2 , (11,4%). La valeur élevée de la tension de circuit ouvert, égale à 718 mV, est peut être due à la valeur de la bande interdite de 1,47 eV. Le courant de court-circuit est légèrement supérieur en raison certainement de la plus faible valeur de bande interdite, qui augmente le domaine spectral d'absorption. Le facteur de forme reste néanmoins très inférieur à ceux reportés dans la littérature et de l'ordre de 70 %. Ce facteur de forme est également inférieur à celui de la meilleure cellule à base de CuInSe_2 , alors que l'on pourrait s'attendre à une hausse du facteur de forme avec la tension de circuit ouvert.

Le front du rendement quantique au niveau du seuil d'absorption de CuIn(S,Se)_2 est très abrupt, à la différence des réponses spectrales des cellules élaborées à partir de films de CuInSe_2 . Dans cette gamme spectrale, la transmission de la couche de ZnO ne varie pas. Le front abrupt révèle ainsi une bonne longueur de diffusion, supérieure à celle que suggère le front d'absorption des cellules à base de CuInSe_2 . Ceci est dû en partie au fait que, dans ce domaine de longueurs d'onde, la transmission de ZnO est constante.

Entre 0,50 et 0,65 μm , le rendement quantique est proche de 80 %. Puis, survient une diminution du rendement quantique entre 0,65 et 0,70 μm , qui alors devient constant jusqu'à 0,80 μm avant de diminuer brusquement. Cette chute pourrait correspondre à un second seuil d'absorption dû à la présence d'une couche à plus grande bande interdite au sein de la couche de CuIn(S,Se)_2 . La ségrégation de la phase ternaire de CuInS_2 est exclue car la longueur d'onde correspondant à la bande interdite de CuInS_2 est égale à 0,80 μm et ne peut donc expliquer la chute du rendement quantique à partir de 0,65 μm .

La phase donnant naissance à ce second front d'absorption pourrait être la phase de MoS_2 . La bande interdite de MoS_2 est de 1,77 eV, correspondant à une longueur d'onde de 0,70 μm . Les porteurs photogénérés dans cette phase contribueraient alors au photocourant et ne se recombineraient pas au niveau du contact arrière. Ces recombinaisons ne sont que partielles, car si elles étaient totales au niveau du contact arrière MoS_2/Mo , le rendement quantique serait stable lorsque la longueur d'onde diminue.

Cependant la présence de ce second front d'absorption dû à la couche de MoS_2 peut sembler étonnante a priori. En effet, ce dernier apparaît dans un domaine de fortes longueurs d'absorption, pour lesquelles les photons devraient être absorbés dans ou au voisinage de la zone de charge d'espace. La présence de ce second front, dû à une absorption par MoS_2 , mettrait en évidence de plus faibles propriétés d'absorption, qui nécessiteraient alors un absorbeur de plus grande épaisseur.

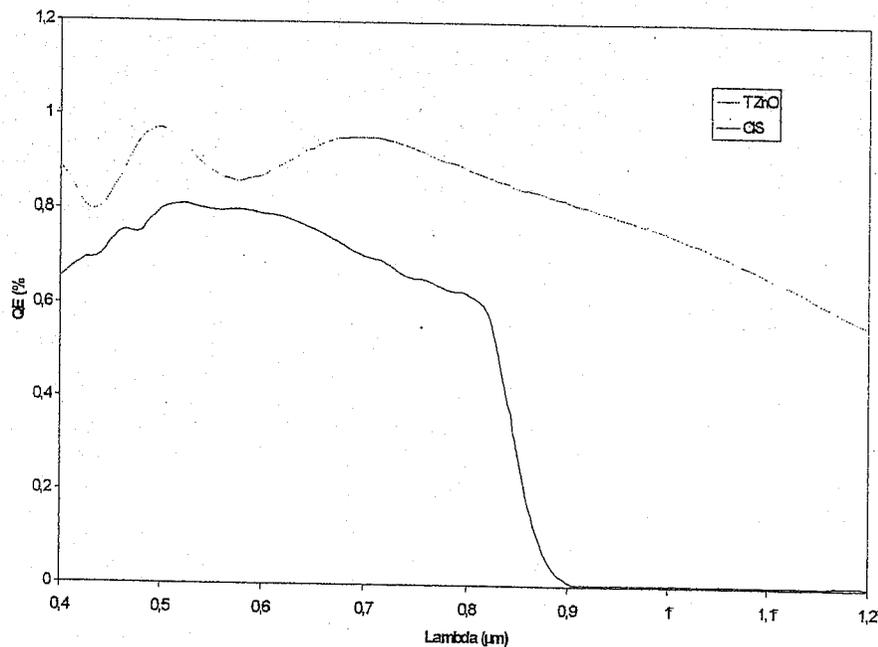


Figure III- 11 : Réponse spectrale de la cellule CIS et transmission de ZnO [23]

Si on compare la réponse spectrale de notre cellule avec la transmission de ZnO (figure III-11), on constate que cette dernière décroît fortement à partir de $0,8 \mu\text{m}$, en raison de l'absorption par les porteurs libres dans ZnO dopé. Cette décroissance de la transmission de ZnO explique la faible pente du front d'absorption. Une couche de ZnO moins dopé devrait permettre d'augmenter la transmission près du seuil d'absorption de CuInSe_2 et ainsi augmenter le photocourant, de l'ordre de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Notons par ailleurs que dans le domaine spectral compris entre $0,5$ et $0,9 \mu\text{m}$, le rendement quantique externe étant égal à la transmission du ZnO, le rendement quantique interne est égal à 1 : tous les photons sont absorbés et contribuent au photocourant. Ceci correspond à un rendement de collecte de 100 %.

VIII- Analyse de la caractéristique I-V

L'analyse des caractéristiques courant-tension des cellules solaires apporte un grand nombre d'informations. Outre les paramètres décrits précédemment, le courant de saturation I_0 , les résistances série r_s et de court-circuit R_{sh} et la constante d'idéalité peuvent être obtenus par un traitement de la caractéristique IV, que nous allons présenter ici.

VIII-1 Présentation générale des paramètres I-V

La relation décrivant le comportement de la diode sous illumination, ne tient pas compte en fait des résistances série et de court-circuit. La résistance série provient des différentes

résistances série des différentes couches constituant la cellule. La résistance de court-circuit provient principalement de la couche de CIS, et peut être due par exemple à la présence de porosités inter-granulaires ou à la ségrégation de phases très conductrices, telles des binaires de Cu_xSe , dans la couche de CIS ou à l'interface CIS/CdS. Le schéma équivalent de la diode est présenté sur la figure III- 12.

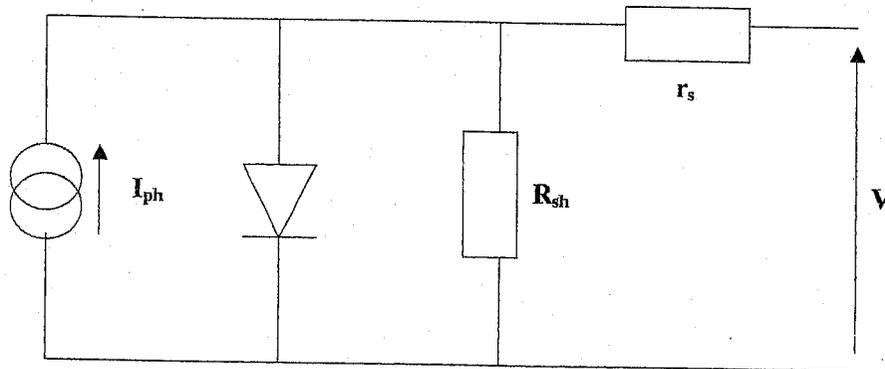


Figure III- 12 : Schéma équivalent d'une cellule solaire

L'influence respective des résistances de court-circuit et série sur la caractéristique IV d'une diode est représentée sur la Figure III- 13. La résistance série influe sur la caractéristique IV dans le domaine des polarisations positives, alors que la résistance de court-circuit influe dans le domaine des polarisations négatives. Une forte résistance série et une faible résistance de court-circuit détériorent le facteur de forme.

En prenant en considération les résistances série et shunt l'équation de diode s'écrit sous la forme suivante :

$$J = J_0 \left(\exp \frac{q(V - R_s J)}{A k T} - 1 \right) + J_{cc} + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} \quad (\text{III- 12})$$

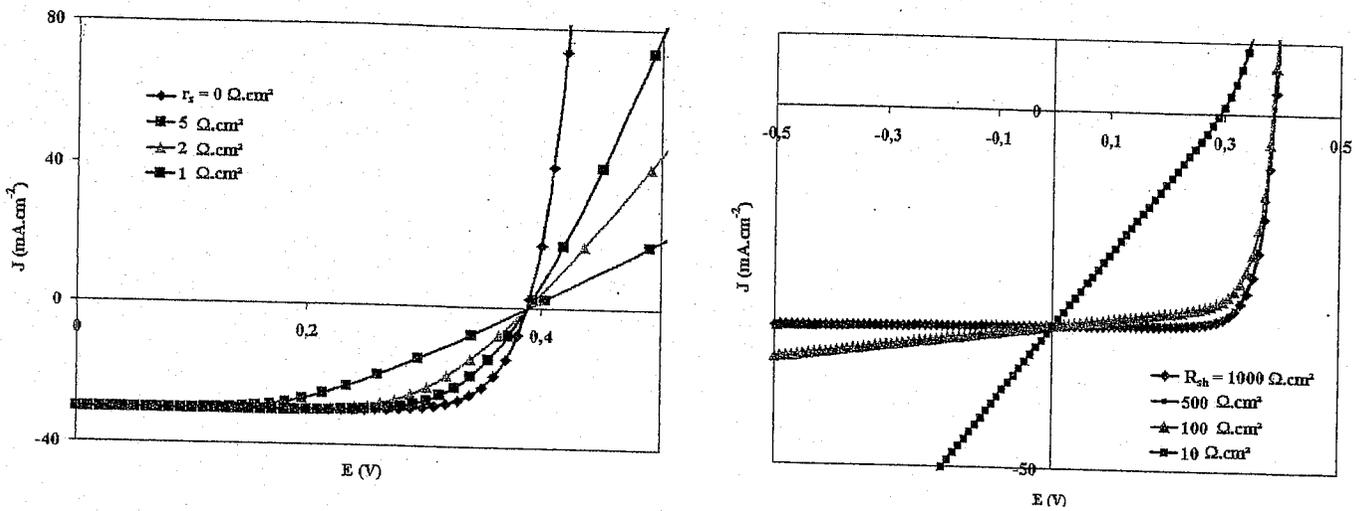


Figure III- 13 : Influence des résistance série r_s et de court-circuit R_{sh} sur l'allure des caractéristiques IV : (a) influence de r_s (b) influence de R_{sh}

La résistance série influe sur la caractéristique IV dans le domaine des polarisations positives, alors que la résistance de court-circuit (shunt) influe dans le domaine des polarisations négatives. Une forte résistance série et une faible résistance de court-circuit détériorent le facteur de forme.

VIII-2 Calcul des résistances série et de court-circuit (shunt)

VIII- 2-1 Résistance série

Dans le domaine des polarisations positives, la résistance de court-circuit et le courant de saturation J_0 peuvent être négligés et dV/dJ s'écrit :

$$\frac{dV}{dJ} = r_s + \frac{AkT}{q} \left(\frac{1}{j - j_{cc}} \right) \quad \text{(III- 13)}$$

dV/dJ décrit en fonction de $1/(J - J_{CC})$ une droite de pente égale à AkT/q et d'ordonnée à l'origine égale à r_s . Lorsque la polarisation positive augmente, le rapport $1/(J - J_{CC})$ tend vers 0 et la dérivée dV/dJ tend vers r_s .

VIII- 2- 2 Résistance shunt

La valeur de la résistance de court-circuit est déterminée dans la gamme des polarisations négatives, à l'obscurité afin de s'affranchir de la variation du photocourant avec le potentiel. Dans la gamme de potentiel étudiée, le terme $I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - R_s I)}{AkT} \right) - 1 \right)$ peut être négligé et l'équation se réduit à :

$$j = \frac{V - r_s j}{R_{sh}}, \quad \text{soit} \quad \frac{dj}{dV} = \frac{1}{R_{sh}} \quad (\text{III-14})$$

R_{sh} est alors obtenu en représentant dJ/dV en fonction de V . Pour la plupart des cellules étudiées par la suite, la résistance de court-circuit est élevée, supérieure à $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et peut donc être négligée par la suite.

VIII-3 Constante d'idéalité A

La constante d'idéalité A est un paramètre fondamental d'une cellule solaire, car elle reflète la nature du processus de recombinaison. Une cellule est d'autant meilleure que sa constante d'idéalité sera faible. Lorsque A est égal à 1, les processus de recombinaison ont lieu dans la zone neutre de l'absorbeur. Lorsque A est compris entre 1 et 2, les processus dans la zone de charge d'espace deviennent dominants. Lorsque A est supérieur à 2, les recombinaisons deviennent assistées par effet tunnel et/ou ont lieu à l'interface. Le calcul de A est réalisé habituellement à partir de la caractéristique IV selon la procédure utilisée dans la littérature par de nombreux auteurs [19]. Elle est reprise succinctement ici.

D'après la relation (III- 13), dans le domaine des polarisations positives, dV/dJ décrit une relation affine en fonction de $1/(J - J_{CC})$ du type $ax+b$, avec $a = r_s$ et $b = AkT/q$. Il est alors possible d'extraire la valeur de A en traçant dV/dJ en fonction de $1/(J - J_{CC})$. Le courant de saturation I_0 est alors extrait à partir de la relation (III- 12).

Cependant cette méthode suppose que le photocourant est constant avec le potentiel, c'est-à-dire toujours égal à J_{CC} qui est le photocourant lorsque la diode n'est pas polarisée. Or ce n'est pas le cas, comme nous allons le voir. Les valeurs extrapolées de la constante d'idéalité A et du courant de saturation J_0 à partir de cette expression sont alors faussées. De nombreux auteurs citent la variation de photocourant en fonction du potentiel comme source d'incertitude dans le calcul des constantes d'idéalité et des courants de saturation [20].

VIII-3-1 Calcul de A et I_0

Afin de déterminer la constante d'idéalité A et le courant de saturation I_0 , la caractéristique IV est corrigée de la perte du photocourant avec la polarisation, comme montré ci-dessous :

$$I_{cor} = I_{exp} + J_{CC} (1 - \eta(V)) \quad (\text{III- 15})$$

Après donc correction de R_{sh} , r_s et $\eta(V)$, le courant obéit à l'équation simplifiée :

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right) + I_{cc} \quad (III-16)$$

Il est alors possible d'extraire les paramètres A et I_0 suivant la relation :

$$\ln(I - I_{sc}) = \ln(I_0) + \frac{q}{AkT} V \quad (III-17)$$

La gamme de potentiel utilisée pour le calcul est comprise entre le potentiel correspondant à la puissance maximale et le potentiel de circuit ouvert. Une droite est obtenue, comme le montre la figure III- 14. Le facteur d'idéalité A est calculé à partir de la pente et le courant de saturation est obtenu à partir de l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

Les paramètres calculés sont alors validés en modélisant la caractéristique IV. Les courbes théoriques et expérimentales se confondent parfaitement, notamment dans le quadrant ($V > 0 ; I < 0$), où les processus de recombinaison sont les plus critiques. Les valeurs de constante d'idéalité obtenues en tenant compte de la variation du photocourant avec le potentiel sont supérieures de l'ordre de 10 % à celles obtenues à partir de la méthode précédemment utilisée.

Dans le cas de notre cellule, le facteur d'idéalité et le courant d'obscurité sont présentés sur la figure III- 14.

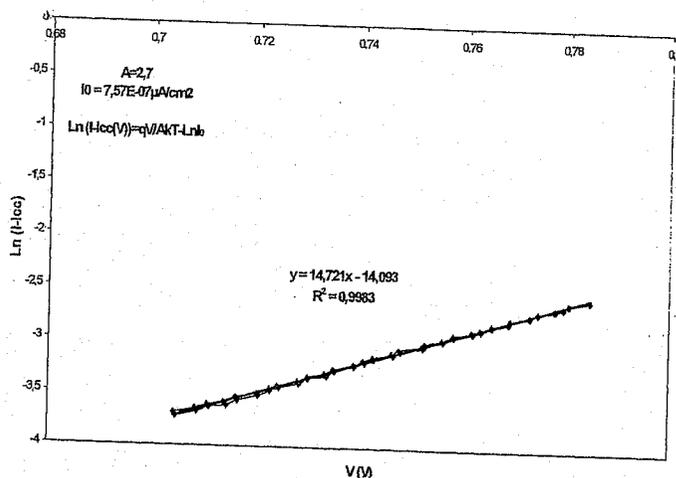


Figure III- 14: Calcul de la constante d'idéalité A et du courant de saturation I_0 à partir du tracé de $\ln(I - I_{cc}(V))$ en fonction du potentiel pour la cellule à 10,5%

Les résultats de l'analyse I-V de notre cellule sont présentés sur le tableau III- 2. On remarque bien que notre cellule présente de bonnes performances que l'on peut attribuer à une résistance série plus faible, un courant d'obscurité fortement réduit et un facteur d'idéalité faible (Tableau III- 2). En effet, cette résistance série est encore plus élevée, en l'abaissant à $0,2\Omega\text{cm}^2$, on pourrait avoir un gain de 0,5 à 1% en rendement, grâce à un meilleur facteur de forme.

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega.\text{cm}^2$)	A	I_0 (mA/cm^2)
CIS elect. Cisel	22,3	718	66	10,5	0,5	2040	2,7	$7,57.10^{-7}$

Tableau III- 2 : Paramètres de diode extraits de la caractéristique I-V de la cellule CIS (10,5%)

Le facteur d'idéalité A indique un mécanisme de recombinaison au niveau des interfaces (tableau III- 2). Pour confirmer ce résultat, des mesures de la tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de la températures sont nécessaires afin d'avoir l'énergie d'activation. Par la suite, nous montrons les études menées sur ce sujet ainsi des différents types de recombinaisons.

IX- Cellules CIGS avec traitement Brome

Les matériaux de type $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se}_2)$ sont considérées du point de vue technologique comme très importants pour les cellules solaires en couches minces. L'un des challenges scientifiques essentiels est d'améliorer les propriétés des interfaces CIGS/CdS/ZnO. A cause de la complexité chimique des états d'interfaces pour ce type de dispositif, et pour des raisons fondamentales, il est difficile d'obtenir un rendement élevé. En effet, les surfaces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se}_2)$ obtenues par co-évaporation sont généralement très rugueuses d'ou la difficulté d'avoir une caractérisation précise des surfaces et une interprétation claire des données expérimentales.

En 1988, R. Birkmire et B.E. Mc Candless ont montré qu'une gravure avec du brome permet de préparer des surfaces spéculaires de CIGS [25]. En effet, la mise au point d'un traitement au Brome, qui est un agent oxydant et décapant, a permis l'obtention d'une surface de CIGS spéculaire avec un contrôle de la morphologie, de la rugosité (jusqu'à 20 Å au lieu de 750 Å initialement) et de la vitesse de décapage (de 0,5 à 9 $\mu\text{m}/\text{min}$) par le suivi du temps de traitement et/ou de la concentration en brome. Ce traitement conduit à la formation de Se°

en surface qui peut être éliminé par l'action d'une solution de type KCN. Une amélioration significative des rendements des cellules photovoltaïques est alors observée comme indiquée dans le tableau III- 3 ainsi que sur la caractéristique I-V (figure III- 15).

Traitement Chimique	I _{cc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
sans (cellule de référence)	25 - 32	560 - 570	68 - 71	10 - 12
Br 0,2 M 20s + KCN 0,1M 2min	28 - 32	680 - 690	79 - 81	15 - 16

Tableau III-3: Effet du traitement brome sur les performances photovoltaïques des cellules de type CIGS

Plusieurs séries d'expériences différentes ont ainsi montré une amélioration notable des performances des cellules suite au traitement brome, notamment sur les valeurs V_{co} et FF de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme qui deviennent très élevées.

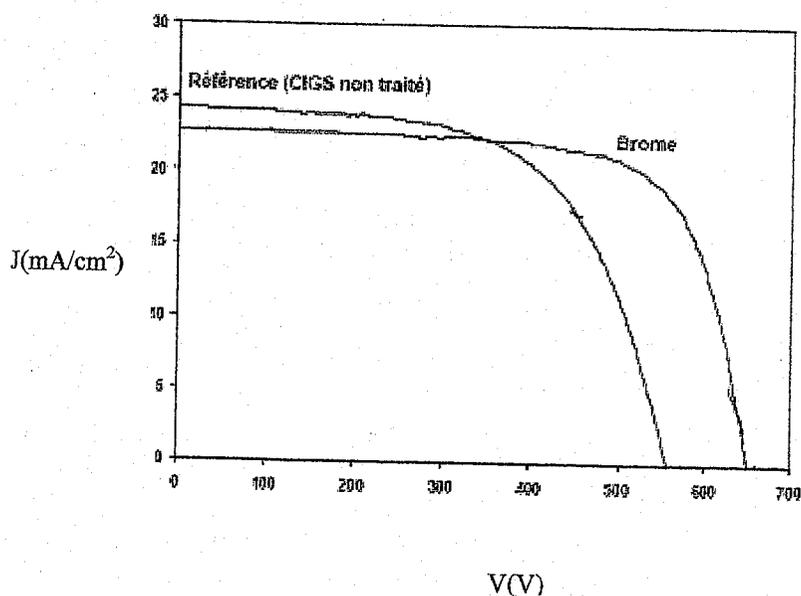


Figure III-15 : Caractéristique I-V d'une cellule CIGS en fonction du traitement brome

On voit bien que les dispositifs réalisés après un seul décapage brome avec l'ajout d'une étape supplémentaire, basée sur un traitement cyanure, présentent toujours des performances fortement exaltées, avec des rendements supérieurs de 3 % en moyenne en valeur absolue à la même pile non traitée.

IX-1 Expérience

Un des objectifs de cette étude est d'obtenir des surfaces bien définies de CIGS en terme de composition chimique et de morphologie/rugosité d'une part et d'autre part d'améliorer les propriétés électriques des dispositifs, en terme de rendement de conversion.

Ceci nous permet d'avoir une compréhension des mécanismes impliqués, et notamment la mise en évidence du rôle majeur de l'état de surface initial du CIGS sur la construction de la jonction.

Les études ont été réalisées sur des échantillons de CIGS préparés sur le verre couvert de molybdène et par coévaporation à Zentrum für Solarenergie und Wasserstoff (ZSW) en Allemagne[26].

La composition est :21,5% Cu, 17,9% In, 8,8% Ga et 51,8% Se. La structure des échantillons est verre/Mo/CIGS/CdS/ZnO où la couche tampon de Cd est déposée par bain chimique (CBD) et le ZnO par la pulvérisation. Avant le dépôt de Cd et de ZnO, la surface de CIGS a été réalisée par un traitement chimique en deux étapes. Ces deux étapes consistent en une forte gravure oxydante (brome) de la surface de l'absorbeur suivie d'une étape de traitement du cyanure (KCN), ce dernier a pour rôle de décaper les binaires de type $Cu_x(S,Se)$ et le sélénium élémentaire de la surface. Pour les étapes de mesure, une partie de la surface de CIGS est protégée par la résine. Après la gravure cette résine est éliminée en utilisant l'éthanol.

La solution de gravure est une solution de brome avec une concentration allant de 0.001 à 1 Mole/L. La concentration de la solution aqueuse de KCN est de 0.1 Mole/L. KBr est ajoutée à la solution pour aider à la dissolution du brome. La gravure du brome a été réalisée à température ambiante, durant un temps variable (t_{Br}) (de deux ou trois secondes à quelques minutes), alors que le traitement cyanure KCN est réalisé à 60°C pendant 2 heures [27].

Trois séries d'échantillons ont été étudiées dans ce travail : Non traité (échantillons 1) ; Br -seulement (5 échantillons avec une durée de gravure du brome variable (t_{Br}) : 10 s à 200 s) et Br-cyanure (6 échantillons avec une durée de gravure de brome variable (t_{Br}) : 10 s à 110 s)

L'utilisation d'une durée de gravure du brome variable nous permet d'avoir un profil de défaut électroniquement actif du dispositif complet d'une part, et d'autre part une amélioration significative des performances photovoltaïques.

IX-2 Modification de la morphologie de la surface

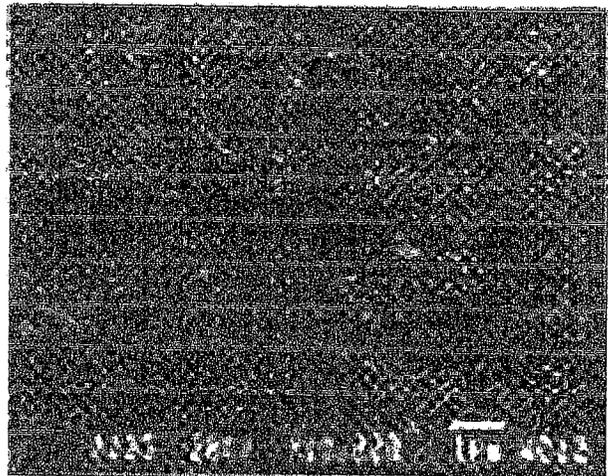
Les surfaces de CIGS ont été analysées par balayage micro électronique (MEB) pour l'étude de la morphologie et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour identifier la nature des espèces présentes et la composition de surface.

Les films de CIGS sont déposés avec une surface texturisée de 1 à 2 μ m. La rugosité des surfaces peut être déterminée en utilisant un profilomètre. La rugosité moyenne obtenue est de l'ordre de 750 $^{\circ}$ A.

Après la gravure dans une solution aqueuse de brome avec une concentration de brome de 0,001-1 mol/L, la surface devient plane (Figure III- 16).



(a)



(b)

Figure III- 16 : Morphologie des surfaces de CIGS, (a) avant traitement brome, (b) après traitement

Pour un temps de gravure suffisant, La surface de CIGS apparaît complètement spéculaire sous SEM observation. Ceci est confirmé sur la figure III- 16 (a) et (b). L'épaisseur du film était de l'ordre de 2,5 μ m avant traitement alors qu'actuellement elle est de l'ordre de 1,4 μ m, dû au processus de gravure.

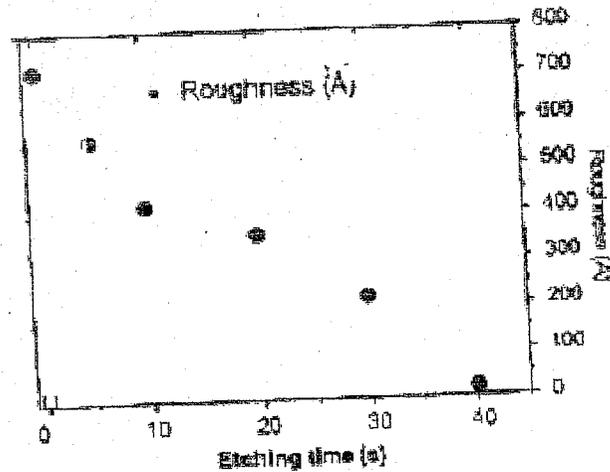


Figure III- 17 : Variation de la rugosité de la surface en fonction du temps de gravure du brome. Concentration de brome : 0,2 mol/l [26]

La figure III- 17 montre quantitativement l'évolution de la rugosité en fonction de la durée de gravure pour une concentration de brome fixe. On observe que la rugosité de la surface diminue fortement, d'une manière quasi- linéaire plus faible que 20°A comparée à la valeur initiale qui est de 750°A. Ceci montre que la préparation d'une surface plane est possible avec cette procédure.

Donc la possibilité d'obtenir des surfaces spéculaires de CIGS ouvre la voie à de nouvelles études avec l'utilisation de techniques comme l'ellipsométrie par exemple.

Des études de cellules CIGS ont été réalisées sur ces surfaces, les résultats sont présentés sur le tableau III- 4.

Br (M)	Temps (s)	KCN	Voc (mV)	Icc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
/	0	0,1-60°C-1min	645	17,8	73,6	8,5
0,2	5	0,1-60°C-1min	653	22,8	74,4	11,1
0,2	10	0,1-60°C-1min	669	24,4	73,3	12,0
0,2	20	0,1-60°C-1min	692	22,4	72,4	11,2

0,2	30	0,1-60°C-1min	695	23,5	73,9	12,0
0,2	40	0,1-60°C-1min	685	23,1	69,3	11,0
/	0	0,1-60°C-1min	645	17,8	73,6	8,5
0,4	20	0,1-60°C-1min	643	20,5	75,3	10,0
0,4	65	0,1-60°C-1min	663	23,6	74,2	11,6
0,4	80	0,1-60°C-1min	669	23,6	74,9	11,8
0,4	110	0,1-60°C-1min	692	22,1	76,5	11,7
0,4	140	0,1-60°C-1min	690	22,0	76,0	11,6
0,4	180	0,1-60°C-1min	690	23,9	73,0	12,0
0,2	0	/	568	25,0	58,1	8,2
0,2	5	/	659	18,2	46,0	5,5
0,2	10	/	678	19,8	48,7	6,5
0,2	20	/	657	21,8	56,6	8,1
0,2	30	/	659	20,1	55,9	7,3
0,2	40	/	645	18,6	55,9	6,7

0,2	50	/	661	20,7	57,8	7,8
0,2	60	/	665	18,4	52,5	6,4
0,2	70	/	665	16,8	53,0	5,9
0,2	80	/	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau III- 4 :Résultats des cellules de CIGS avec traitement en brome seul et traitement en brome + cyanure

Sur le tableau III- 4, on peut distinguer deux types de traitements, d'un côté un traitement brome seul (sans cyanure), de l'autre un traitement brome à deux concentrations différentes suivi d'un traitement cyanure.

- Traitement brome : Quelque soit la concentration en brome utilisée pour le décapage, celle-ci n'influence que peu les rendements obtenus sur les piles, qui restent similaires, même si des temps de décapage plus élevés peuvent être utilisés pour des concentrations plus faibles de brome, mais uniquement pour un problème de l'épaisseur du CIGS disponible. En effet, le décapage brome conduit à une diminution importante de l'épaisseur de la couche de CIGS, or dès que cette dernière devient inférieure à environ $0,8\mu\text{m}$, il n'est plus possible de réaliser une jonction de qualité, et les piles obtenues présentent des rendements quasi nuls. Le point important qu'on peut noter est l'impact du traitement couplé brome avec cyanure, qui permet d'améliorer très sensiblement les performances des dispositifs. Ainsi il est possible de gagner près de « à 5% en absolu sur la valeur du rendement par rapport à une cellule de référence (non traitée).

X-3 Résultats et discussions

X- 3- 1 Caractéristique I-V

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons avant et après traitement brome. Les performances et la caractéristique I- V sont présentées sur le tableau III- 5 et figure III- 19 respectivement.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CIGS avec Br	665	28,04	77,2	14,4
CIGS sans Br	558	25,63	68	9,7

Tableau III- 5: Performances des cellules CIGS
avec et sans brome

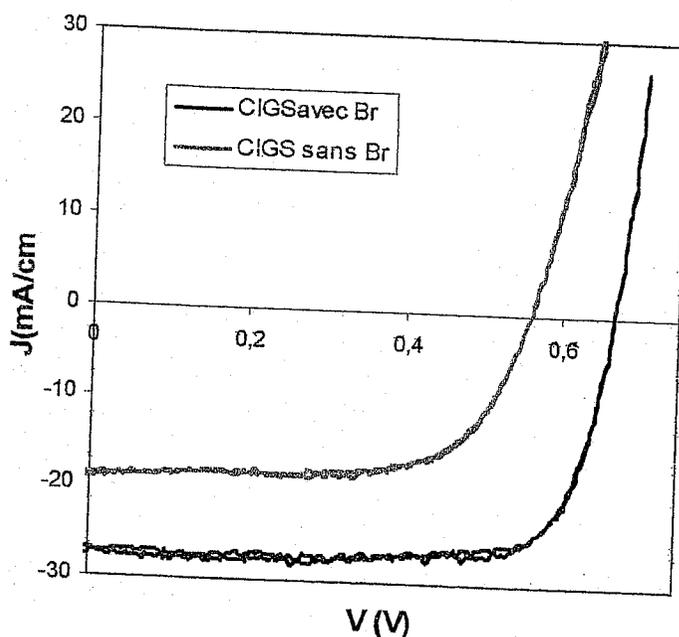
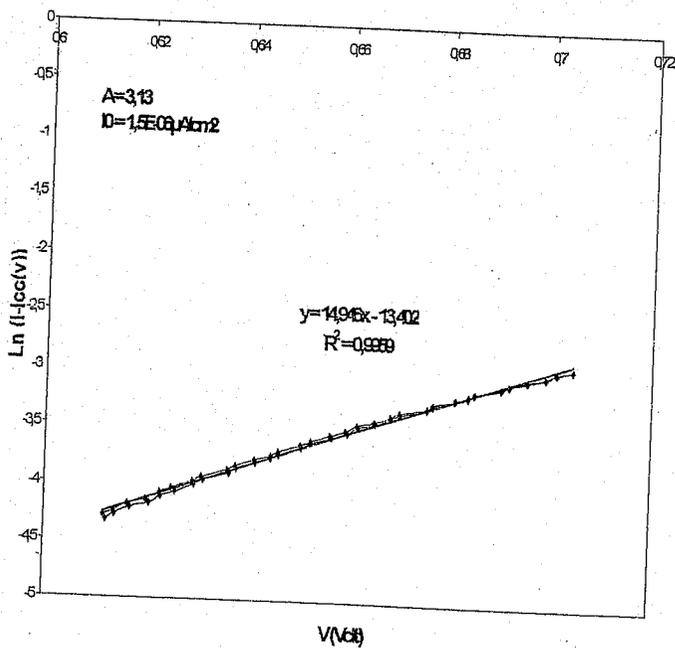


Figure III- 19 : caractéristique I-V pour une cellule traitée avec du brome et une autre non traitée

Les résultats obtenus montrent bien l'effet du brome sur les surfaces des cellules. En effet, un rendement de 14,4 % est obtenu avec une cellule CIGS traitée avec du brome alors que dans le cas où la cellule n'est pas traitée, le rendement est de 9,7%. Avant traitement, les rendements des cellules sont de l'ordre de 9 %, nettement inférieurs à ceux obtenus à partir d'absorbeurs de CIGS ZSW, sortant du bâti d'évaporation, et compris entre 13 et 15 %. Après traitement brome, les rendements sont rétablis [38].

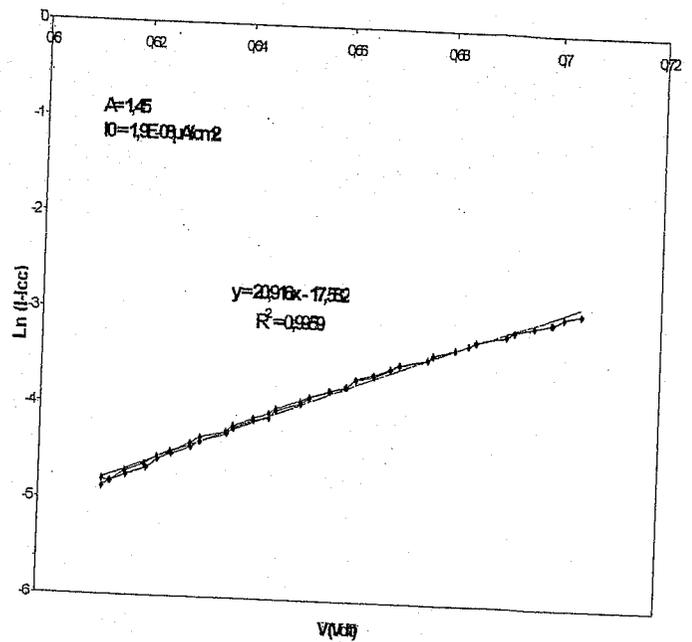
X- 3-1- a Calcul du facteur d'idéalité A

De la même manière que dans la partie précédente, le calcul du facteur d'idéalité et le courant d'obscurité sont calculés, les résultats sont présentés sur la figure III- 20 (a) et (b).



V(V)

(a)



V(V)

(b)

Figure III- 20 : Calcul du facteur d'idéalité A et I_0 à partir du tracé de $\ln(I_{cc}-V)$ en fonction du potentiel pour une cellule traitée avec brome (b) et sans brome (a).

	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{mV})$	FF (%)	η (%)	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	A	I_0 (mA/cm^2)
CIGS coev.(NREL)	35,22	692	79,87	19,5	0,2	10000	1,3	$3,6 \cdot 10^{-8}$
CIS elect. (Cisel)	22,3	718	66	10,5	0,5	2040	2,7	$7,57 \cdot 10^{-7}$
CIGS avec Br	28,04	665	77,2	14,4	0,4	3192	1,45	$1,5 \cdot 10^{-8}$
CIGS sans Br	25,63	558	68	9,7	0,2	1486	3,13	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Tableau III- 6 : Paramètres de la cellule CIGS (NREL), CIS et des cellules CIGS avec et sans brome

D'après les résultats obtenus, on constate bien que A dans le cas des cellules traitées avec du brome est égal à 1,45 alors que pour les cellules non traitées, il est de l'ordre de 3,13.

Ce qui explique que le processus de recombinaison est très dominant au niveau des interfaces pour ce type de cellules. Les faibles rendements sont expliqués par une contribution importante des recombinaisons à l'interface. On peut dire donc que le traitement en brome

améliore les propriétés de surface, diminue les recombinaisons à l'interface et augmente alors le rendement.

IX-4 Réponse spectrale

La mesure du rendement quantique est présentée sur la figure III- 21. On remarque bien que le rendement quantique de la cellule traitée avec du brome est nettement élevé par rapport à celle qui est non traitée. Une partie de la lumière incidente est absorbée dans le ZnO, donc les photons ne contribuent pas à la génération du photocourant. Aussi, une autre partie du spectre solaire est absorbée dans la couche tampon CdS. Cette couche étant de très faible épaisseur, une très grande partie des photons compris entre 390 nm et 520 nm ne sont pas absorbés. On constate aussi, que pour une longueur d'onde comprise entre 500 et 650 nm, le rendement quantique est très élevé (proche de 95%), vient après une chute jusqu'à 700nm et qui devient constante jusqu'à 800 nm. Au-delà de cette longueur d'onde une diminution du rendement quantique est remarquée [38].

L'énergie de gap extraite à partir de la mesure de la réponse spectrale est présentée sur le tableau III- 7.

	CIGS co-evap. sans brome	CIGS co-evap.avec brome
Eg (eV)	1,12	1,20

Tableau III- 7 : Energie de gap des différentes cellules $Cu(In,Ga)(S,Se_2)$ avec et sans brome

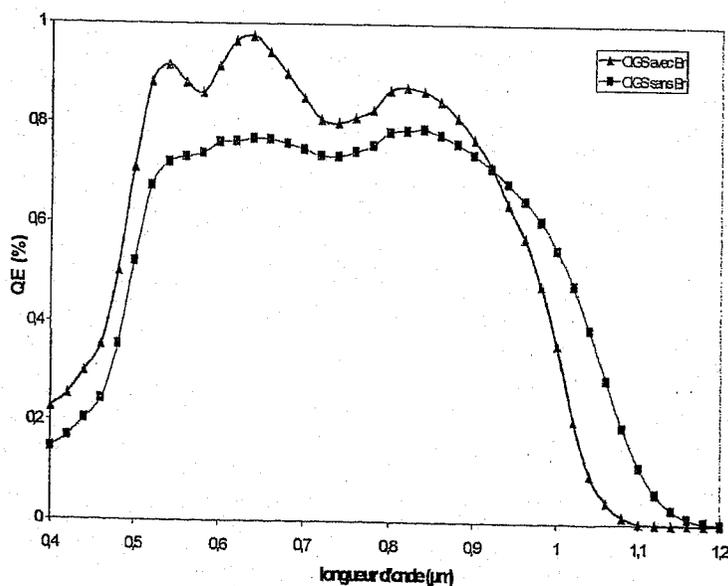


Figure III- 21 : Réponse spectrale d'une cellule CIGS avec et sans traitement brome.

X- Etude bibliographique des mesures courant-tension en fonction de la température

Les mesures IVT sont couramment menées afin de déterminer les mécanismes de recombinaison. Les énergies d'activation extrapolées et les constantes d'effet tunnel sont évidemment différentes selon le type d'absorbeur. Les principales tendances sont résumées ici.

Pour les cellules de type CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 avec de faibles taux de gallium, les énergies d'effet tunnel sont très faibles et inférieures à 10 meV. Ainsi, pour la cellule record à base de CuInSe_2 , E_{00} est égal à 3,9 meV [27]. Pour la cellule record à 19,5 %, à base de Cu(In,Ga)Se_2 , E_{00} est égal à 6,5 meV [27]. Les énergies d'activation extrapolées à partir de la variation de A^*LnI_0 avec la température sont légèrement supérieures aux valeurs de la bande interdite. L'obtention de valeurs supérieures à E_g est alors attribuée à l'élargissement de la bande interdite en surface. La variation de la constante d'idéalité est modélisée par la relation (III-17), caractéristique de recombinaisons dans la zone de charge d'espace [31]. Lorsque la teneur de l'absorbeur en gallium augmente, l'énergie d'effet tunnel augmente d'une part et l'énergie d'activation extrapolée devient inférieure à E_g . Ceci est attribué à des recombinaisons à l'interface. Les valeurs de E_{00} répertoriées pour CuGaSe_2 par exemple dépendent beaucoup de la composition de l'absorbeur et du type de préparation. Jasenek et al. [32] obtiennent des valeurs de E_{00} comprises entre 60 et 96 meV.

Pour les cellules à base de CuInS_2 , les études sont moins nombreuses. Töpfer et al. [33] obtiennent des valeurs de l'ordre de 85 meV. Hengel et al. [34] obtiennent des valeurs de l'ordre de 70 meV également pour des absorbeurs de CuInS_2 avec des faibles taux de gallium ($\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 20\%$). Dans tous les cas, les processus de recombinaison ont lieu à l'interface, avec effet tunnel.

Des changements du type de recombinaison sous illumination et à l'obscurité sont couramment répertoriés. Par exemple, Rusu et al. [31] obtiennent sous illumination des énergies d'activation de 1,11 eV pour des cellules à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 ($E_g = 1,07$ eV), et donc proches de E_g . Ceci est attribué à des processus dans la zone de charge d'espace. Ces énergies d'activation sont obtenues à partir de mesures de V_{CO} entre 180 et 300 K, sous différentes illuminations. L'évolution de la constante d'idéalité est, quant à elle, parfaitement décrite par la relation (III- 17). A l'obscurité, les énergies d'activation obtenues à partir des mesures IV sont plus élevées, égales à 1,21 eV. La variation de la constante d'idéalité est alors décrite par la relation (III- 18), caractéristique de processus de recombinaison dans la

zone de charge d'espace avec effet tunnel. L'obtention d'une énergie d'activation supérieure à E_g est justifiée par l'élargissement de la bande interdite en surface. Rien n'est mentionné ici quant à une éventuelle variation du terme $A \cdot \ln I_{00}$ avec la température. Hengel et al. [34] obtiennent un changement de processus de recombinaison pour des cellules à base de CuInS_2 avec de faibles quantités de gallium qui a lieu dans la zone de charge d'espace sous illumination et à l'interface à l'obscurité. Malmström et al. [35] mettent également en évidence une augmentation de l'énergie d'activation à l'obscurité pour des absorbeurs de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, avec x variant entre 0 et 1.

Nos mesures ont été réalisées à l'obscurité, et les processus de recombinaison sont probablement différents sous illumination. D'ailleurs, les plus grandes constantes d'idéalité obtenues à l'obscurité à température ambiante semblent aller dans ce sens. Des mesures de V_{CO} en fonction de la température devront être réalisées, afin de compléter ces études.

X-1 Caractéristiques I-V en fonction de la température

X-1-1 Principe général

L'objet de cette étude est d'identifier les mécanismes de recombinaison des différents types de cellules élaborées lors de ces travaux par l'intermédiaire de mesures de caractéristiques IV à l'obscurité, à différentes températures (mesures IVT). Le but de cette étude est, entre autres, d'expliquer l'évolution des tensions de circuit ouvert en fonction de l'énergie de bande interdite, présentée précédemment au chapitre II.

Trois zones principales de recombinaison peuvent être distinguées : dans la zone neutre de l'absorbeur, dans la zone de charge d'espace et à l'interface. Les processus ayant lieu dans ces deux dernières zones peuvent être assistés par effet tunnel. L'énergie d'activation et la variation de la constante d'idéalité en fonction de la température sont différentes selon le processus de recombinaison qui régit les propriétés de la cellule. Le courant de saturation peut être mis sous la forme suivante :

$$i_0 = i_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right) \quad (\text{III-18})$$

Si on considère le terme $A \ln(I_{00})$ comme indépendant de la température, il est possible d'extraire l'énergie d'activation du processus de recombinaison E_a à partir de la variation de $A \ln I_0$ en fonction de $1/T$, qui s'écrit :

$$A \ln I_0 = A \ln I_{00} - E_a/kT \quad (\text{III-19})$$

L'obtention d'une énergie d'activation égale à la valeur de la bande interdite est alors attribuée à un processus de recombinaison dans la zone de charge d'espace ou dans le volume de l'absorbeur. Une énergie d'activation inférieure est attribuée à la barrière à l'interface et caractéristique d'un processus de recombinaison à l'interface.

Cependant, ceci est vrai à la condition que le terme A^*LnI_{00} soit indépendant de la température. Les différents auteurs justifient la validité des résultats en avançant une faible dépendance de ce terme, qui n'affecte pas l'extrapolation de l'énergie d'activation. En particulier, rien n'est mentionné quant à la présence d'effet tunnel sur la détermination de cette énergie.

X-1-1-a Recombinaisons dans la zone de charge d'espace

- *Variation de la constante d'idéalité*

Pour des processus de recombinaison dans la zone de charge d'espace, la constante d'idéalité est décrite par la relation suivante :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} \right) \quad (III-20)$$

Cette relation décrit le facteur d'idéalité résultant de recombinaisons via une distribution de centres de recombinaison avec une distribution exponentielle en énergie, définie par :

$dN_i(\eta) = (kT^*)^{-1} \exp(-\eta/kT^*) d\eta$, où kT^* est l'énergie caractéristique de la distribution et η est égal à $(E_v - E_t)$ ou $(E_t - E_c)$. Cette distribution a son maximum au bord de la bande de valence ou de conduction. Lorsque T^* tend vers l'infini, l'équation décrit des recombinaisons via des centres au milieu de la bande interdite et A est égal à 2. Pour les cellules à base de $Cu(In,Ga)Se_2$, kT^* est compris entre 100 et 150 meV [27]. A est alors compris entre 1,6 et 1,7. La variation de la constante d'idéalité est représentée sur la figure III- 22.

En présence d'un fort taux de dopage, l'effet tunnel peut être important. Ceci entraîne une nouvelle dépendance du terme A^*LnI_{00} avec la température. En présence d'effet tunnel assistant les recombinaisons dans la zone de charge d'espace, la constante d'idéalité devient :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(kT)^2} + \frac{T}{T^*} \right) \quad (III-21)$$

où E_{00} est l'énergie caractéristique du processus d'effet tunnel. Cette équation décrit donc la transition, à travers la valeur de la constante d'idéalité, entre des processus dominés par effet tunnel et des processus sans contribution d'effet tunnel à plus haute température. La variation de la constante d'idéalité A , en présence ou non d'effet tunnel, est représentée sur la figure III- 22.

Les termes kT^* et E_{00} considérés sont égaux à 125 meV et 10 meV, valeurs souvent considérées pour des cellules à base de CuInSe_2 . La dépendance en température de la constante d'idéalité est beaucoup plus marquée en présence d'effet tunnel. La contribution de l'effet tunnel est majeure aux basses températures.

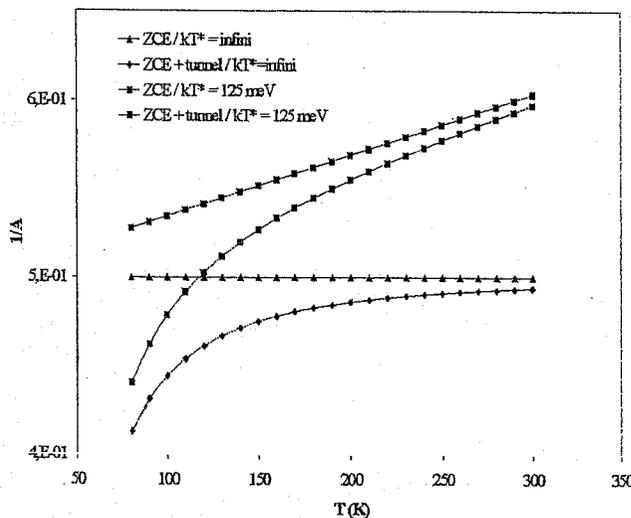


Figure III- 22 : variation de la constante d'idéalité A en fonction de la température pour des processus de recombinaison avec et sans effet tunnel, dans la zone de charge d'espace, avec ou sans effet tunnel, pour deux distributions de défauts : $kT^* = \infty$ et 125 meV, $E_{00} = 10 \text{ meV}$ [28]

X-1-2 Dépendance en température du facteur $A \cdot \text{Ln} I_{00}$

L'étude de la dépendance du terme $A \cdot \text{Ln} I_{00}$ en fonction de la température montre qu'elle ne peut être négligée pour l'extrapolation de l'énergie d'activation à partir de la relation de la variation de $A \cdot \text{Ln} I_0$.

Considérons la variation du terme $A \cdot \text{Ln} I_{00}$. Par identification de la relation (III- 19) avec les relations décrivant les recombinaisons respectivement dans la zone neutre de l'absorbeur et dans la zone de charge d'espace [29], le courant de recombinaison peut être mis sous la forme :

$$I_0 = B(n_i^2)^{1/4} = B(N_c N_v)^{1/4} \exp\left(\frac{-E_g}{AKT}\right) \quad (\text{III- 22})$$

où B est le facteur rassemblant la longueur de diffusion L_e , la constante de diffusion D_e et le taux de dopage, N_a . Nous voyons que la validité de l'extrapolation de l'énergie d'activation à partir de l'évolution de A^*LnI_{00} en fonction de $1/T$ dépend de la dépendance en température du terme $A^*Ln(B(N_cN_v)^{1/A})$, à travers les termes suivants :

1. le terme $(N_cN_v)^{1/A}$ ($\propto T^{3/A}$)
2. la constante d'idéalité, à travers la relation (III- 20). Cette dépendance croît lorsque A augmente de 1 à 2.
3. Pour des processus dominants dans la zone de charge d'espace, le facteur B dépend de T à travers le terme kT [27]

Les barrières aux différents joints de grains sont autant de facteurs qui limitent la longueur de diffusion : le transport à travers ces barrières est un processus activé thermiquement, et la longueur de diffusion baisse avec la température. Le taux de dopage qui entre dans l'expression des courants de saturation est en fait le taux de dopage apparent, décrit précédemment. Comme il a été vu, ce taux de dopage baisse lorsque la température diminue.

Ces résultats montrent qu'il faut rester prudent quant à la valeur de l'énergie d'activation extrapolée à partir de l'évolution de A^*LnI_0 avec la température. Dans ce qui suit, nous allons discuter de la validité de la relation A^*LnI_0 pour des recombinaisons à l'interface avec ou sans effet tunnel.

X-1-2- a Recombinaisons à l'interface

- ***Sans effet tunnel***

Pour des processus de recombinaison à l'interface, le courant de recombinaison i_{rec} à l'interface s'écrit [30] :

$$i_{rec} = qS_p (p - p_0)_{interface} = qS_p N_v \exp\left(-\frac{\Phi_{b,p}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (III- 23)$$

où S_p est la vitesse de recombinaison des trous à l'interface et p est la concentration en trous à l'interface hors équilibre, c'est-à-dire sous l'application d'un potentiel extérieur ou sous illumination. L'expression ci-dessus suppose que l'application d'un potentiel extérieur V se répartit uniquement dans la zone de type p. Or, pour des dopages élevés dans l'absorbeur, la jonction ne peut plus être considérée comme étant de type n^+p . Le potentiel se répartit en

partie dans l'absorbeur et en partie dans le CdS et le ZnO. Les variations de chutes de potentiel dans les zones de type p et n sont respectivement égales à $\Delta V_{d,p} = \alpha V$ et $\Delta V_{d,n} = (1-\alpha)V$, en supposant que cette répartition se réalise de façon linéaire. Le facteur α est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{dV_p}{dV_p + dV_n} \propto \frac{N_d}{N_d + N_a} \quad (\text{III- 24})$$

Ainsi dans le cas d'un absorbeur peu dopé ($N_a \ll N_d$), α tend vers 1. Par contre, dans le cas d'un absorbeur très dopé, le facteur α peut être inférieur à 0,5 (cette relation suppose qu'il n'y a pas d'états chargés à l'interface). La barrière à l'interface, en fonction du potentiel, devient donc $\Phi_{b,p}(V) = \Phi_{b,p} + \alpha V$ ($0 < \alpha < 1$) et l'expression du courant de recombinaison à l'interface, en introduisant la constante d'idéalité $A = 1/\alpha$, s'écrit :

$$i_{rec} = qS_p N_v \exp\left(-\frac{\Phi_{b,p}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) \quad (\text{III-25})$$

et le courant de saturation i_0 est défini par :

$$i_0 = qS_p N_v \exp\left(-\frac{\Phi_{b,p}}{kT}\right) = i_{00} \exp\left(-\frac{\Phi_{b,p}}{kT}\right) \quad (\text{III- 26})$$

Dans la littérature, l'obtention d'une valeur de E_a inférieure à E_b à partir de $A \cdot \ln I_0$ vs. $1/T$ est interprétée comme la preuve d'un mécanisme de recombinaison à l'interface et la valeur de l'énergie d'activation est considérée comme étant la valeur de la barrière à l'interface. Ceci est donc bien vérifié ici. Nous avons supposé ici que la vitesse de recombinaison à l'interface était constante avec la température. Ceci est vrai pour des recombinaisons de type radiatif

- **Contribution d'effet tunnel**

Examinons désormais la situation où les recombinaisons à l'interface sont assistées par effet tunnel. Dans ce cas, les expressions de A et de I_0 sont modifiées. La constante d'idéalité obéit à la relation suivante [30]:

$$A = \frac{A_{tun}}{\alpha} - \frac{1}{\alpha} \frac{E_{00}}{kT} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \quad (\text{III- 27})$$

Sur la figure III- 23 est représentée la variation du facteur d'idéalité A avec la température, pour deux valeurs de E_{00} avec $\alpha = 0,70$. Pour de fortes valeurs de E_{00} , la constante d'idéalité augmente fortement à basse température.

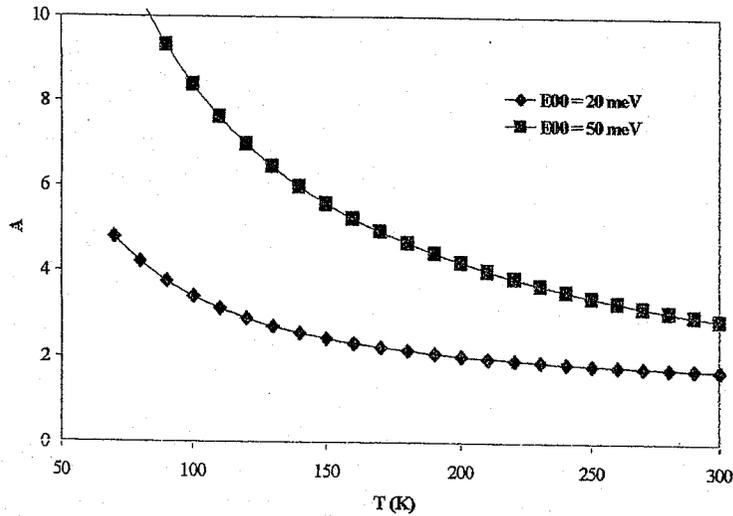


Figure III- 23 : Variation de la constante d'idéalité avec la température pour des recombinaisons à l'interface avec effet tunnel. Les paramètres considérés sont : $\alpha = 0,70$, $E_{00} = 20$ et 50 meV.

La relation (III- 27) peut être en fait approximée, pour des valeurs de E_{00} supérieures à 30 meV, par :

$$A = \frac{1}{\alpha} \frac{E_{00}}{kT} \quad (III- 28)$$

En présence d'effet tunnel, l'expression (III- 26) du courant de saturation est modifiée et devient [30]:

$$i_0 = i_{00} \exp\left(-\frac{\Phi_{b,p}}{\alpha A kT}\right) \quad (III- 29)$$

avec :

$$i_{00} = qS_p N_v \sqrt{\frac{\pi q V_{d,p} E_{00}}{kT \cosh(E_{00}/kT)}} \exp\left(-\frac{(E_f - E_v)}{kT} \left(\frac{1}{A} - 1\right)\right) \quad (III- 30)$$

Le courant de saturation, et donc le courant de recombinaison assisté par effet tunnel, est plus important pour des fortes valeurs de E_{00} et de $V_{d,p}$. Le courant de recombinaison à l'interface assisté par effet tunnel est dominant à basse température.

X-2 Etude de différents types de cellules Cu(In,Ga)(S,Se₂)

X-2-1 Cellule à base de CuInSe₂

L'énergie d'activation extrapolée à partir de la variation du produit A^*LnI_0 est égale à 1,03 eV et donc pratiquement égale à l'énergie de la bande interdite.

Au regard des résultats de la littérature, cette valeur d'énergie d'activation est synonyme de recombinaisons dans la zone de charge d'espace. Cependant, si on considère désormais la variation de la constante d'idéalité avec la température (figure III- 24), on voit qu'elle ne peut être modélisée par les relations (III- 20) et (III- 21), décrivant des processus dans la zone de charge d'espace avec et sans effet tunnel respectivement. Par contre, elle est parfaitement modélisée par la relation (III- 22), décrivant des recombinaisons à l'interface avec effet tunnel. La valeur de E_{00}/α est de 105 meV. Ce résultat semble donc en désaccord avec l'énergie d'activation déterminée.

Cependant, comme nous l'avons montré précédemment, l'énergie d'activation extrapolée devient difficilement exploitable dans ce cas, car très dépendante des valeurs de α et E_{00} .

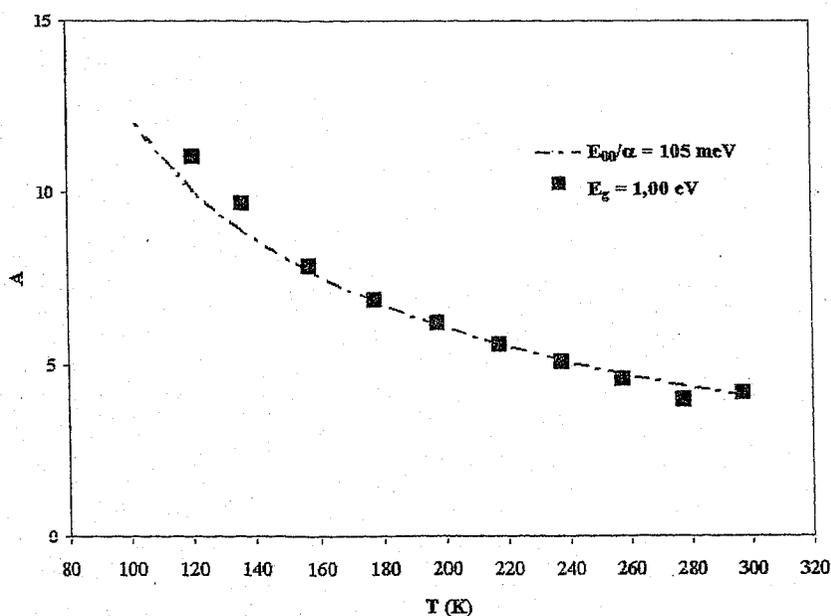


Figure III- 24 : Variation de la constante d'idéalité d'une cellule de CuInSe₂ avec la température

X-2-2 Cellule à base de $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$

La cellule étudiée ici est élaborée à partir d'un absorbeur de $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ présentant un rendement de l'ordre de 10 %. L'extrapolation de l'énergie d'activation à partir de la variation de A^*LnI_0 est représentée sur la figure III- 25-b : la contribution de l'effet tunnel est flagrante à basse température, caractérisée par l'écart croissant entre la variation expérimentale de A^*LnI_0 avec celle théorique, caractérisée par une faible dépendance en température du terme A^*LnI_0 . L'énergie d'activation extrapolée est égale à 1,45 eV. Encore une fois, cette énergie d'activation est très proche de la valeur de bande interdite de l'absorbeur, égale à 1,47 eV.

Cependant, comme montré sur la figure III- 25-a, la variation de la constante d'idéalité est décrite par la relation (III- 28) également, décrivant des mécanismes de recombinaison à l'interface par effet tunnel, avec $E_{00}/\alpha = 100$ meV.

A basse température, une contribution plus forte d'effet tunnel survient. En dessous de 180 K, la variation peut être alors modélisée par la relation (III- 28) avec $E_{00}/kT = 150$ meV. L'apparition d'une seconde contribution est couramment observée pour des cellules à base de CuInS_2 [36].

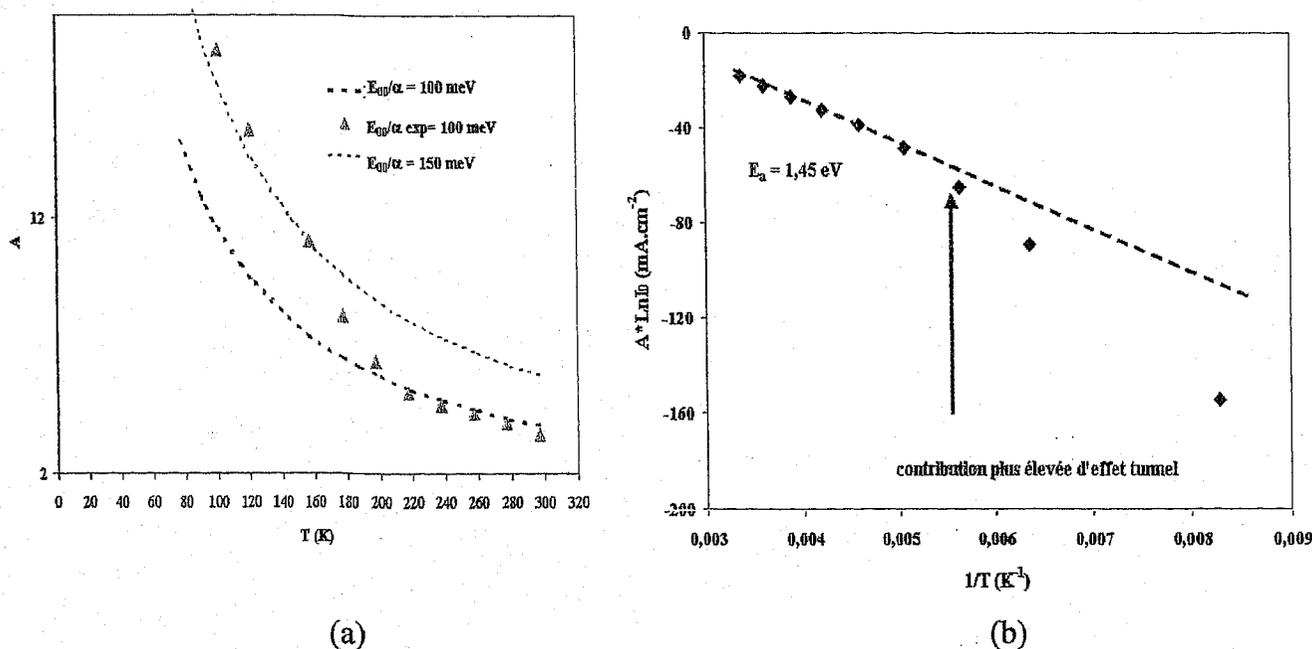


Figure III- 25 : (a) variation de la constante d'idéalité à l'obscurité, avec la température, d'une cellule de type $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ avec $E_g = 1,47$ eV élaborée dans les mêmes conditions que la cellule record et présentant des caractéristiques IV similaires, (b) variation du produit A^*LnI_0

X-2-3 Cellules à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 et de Cu(In,Ga)Se_2

Sur la figure III- 26, sont représentées les variations de la constante d'idéalité avec la température des cellules élaborées à partir de Cu(In,Ga)Se_2 et de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Ces cellules sont également caractérisées par des processus de recombinaison assistés par effet tunnel à l'interface.

Le facteur E_{00}/α est identique à haute température pour les deux cellules, égal à 100 meV. A basse température, apparaît de manière analogue à la cellule à base de CuIn(S,Se)_2 une seconde contribution plus forte d'effet tunnel. Pour la cellule soufrée, elle intervient à 200 K et correspond à un facteur E_{00}/α de 350 meV. Cette seconde contribution survient à plus basse température (≈ 100 K) pour la cellule gallium sans soufre.

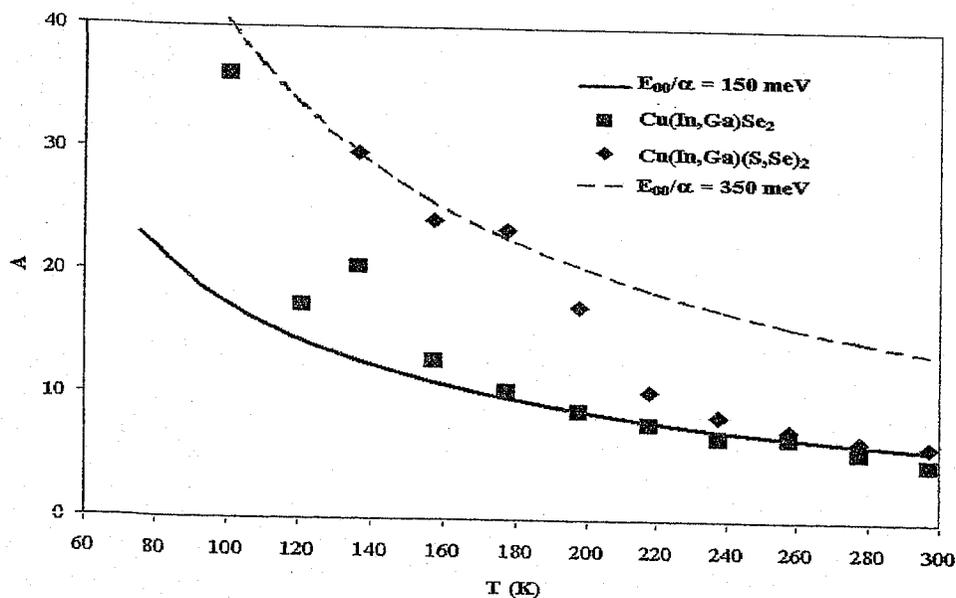


Figure III- 26 : Variation de la constante d'idéalité à l'obscurité en fonction de la température pour des cellules à base de Cu(In,Ga)Se_2 et Cu(In,Ga)(S,Se)_2

X-2-4 Mauvaise cellule à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 - effet du traitement brome

La figure III- 27 présente les variations de la constante d'idéalité d'une cellule élaborée à partir d'un film mal cristallisé de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 et celle d'une cellule élaborée à partir d'un film identique mais décapé préalablement par un traitement brome. Encore une fois, ces variations sont caractéristiques de recombinaisons à l'interface avec effet tunnel. Les

facteurs E_{00}/α sont proches, égaux à 105 et 125 meV pour les cellules respectivement non traitées et traitées au brome.

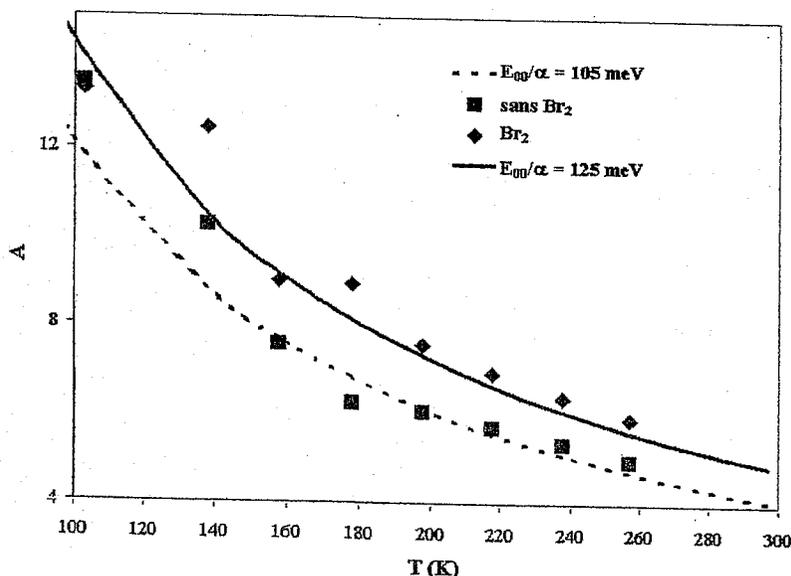


Figure III- 27 : Variation de la constante d'idéalité à l'obscurité avec la température d'une cellule à base de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 présentant de mauvaises caractéristiques IV, avant et après traitement brome

Ce sont par contre les énergies d'activation extrapolées à partir de la variation de A^*LnI_0 qui sont très différentes. L'énergie d'activation extrapolée est de 0,82 eV pour la cellule non traitée et de 1,85 eV pour la cellule traitée. Après traitement brome, il y a donc une augmentation nette de l'énergie d'activation, cohérente avec l'augmentation de la tension de circuit ouvert.

Avant traitement brome, le niveau de Fermi est ancré au milieu de la bande interdite à l'interface. La barrière résultante $\Phi_{b,p}$ est alors très faible. Après traitement brome, les niveaux d'interface ancrant le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite disparaissent, et la barrière $\Phi_{b,p}$ augmente. L'obtention d'une énergie supérieure à la valeur de bande interdite est due certainement à un facteur α faible.

Bibliographie

- [1] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner and L. Solt, D. Hariskos, H. W. Shock. Proc. 23th IEEE Photov. Specialists Conf., Louisville, 1993 (IEEE, New York, 1993) P. 364.
- [2] D. Brauger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau and H.W. Shock. Thin Solid Films, 1999 (161). P. 361-362.
- [3] M. Bodegard, J. Hedström, K. Granath, A. Rockett and L. Solt. Proc. 13th European Photov. SolarEnergy Conf., Nice, 1995, p. 2080.
- [4] M. Robbins, J.C. Philips and V.G. Lambrecht. J. Phys. Chemistry solid, 34, 1973, P. 1205.
- [5] W. Hörig, W.M. Möller, H. Neumann, E. Reccius and G. Kühn. Phys. Status Solidi, B92 1979, K1.
- [6] C. Parioci, L. Zonotti, N. Romeo, G. Sbervegleiri and L. Tarricone. Solar energy Matter 1, 1979, 3.
- [7] A. Rockett, F. Abouelfoutouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T.W.F. Russel, R.D. Tomlinson, J. Tuttle, L. Solt, T. Walter and T.M. Peterson. Thin Solid Films, 273, 1994.
- [8] R.J. Schartz, and J.L. gray, Proc. 21st IEEE Photov. Sol. Ener. Conf. Kissimmee, 1990. p. 570.
- [9] R.A. Michelson, W.S. Chen. Proc. 16th IEEE Photov. Sol. En. Conf., (New York), 1083. P. 781-785.
- [10] S. Zweigart, G. Bilger, H.W. Schock. 13th European Photov. Sol. En. Conf., Nice, 1995. P. 1991.
- [11] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, M. Contreras, D.S. Albin, A. Franz, D.W. Niles, R. Noufi. 12th European Photov. Sol. En. Conf., Amsterdam, 1994. P. 939.
- [12] S. Zweigart, TH. Walter, Ch. Köble, S.M. Sun, U. Rühle, H.W. Shock. IEEE, 1994. P. 60.
- [13] T. Negami, Y. Hashimoto and S. Nishiwaki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 67 (2001) 331-335.
- [14] T. Nakada and M. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002), L165-L167.
- [15] M. A. Contreras, T.J. Gillespie, C.H. Marshall, T. Berens, R.N. Bhattacharya, D.L. Schulz, C.J. Curtis, D.S. Ginley, K. Ramanathan, R. Noufi, 14th European Photov. Sol. En. Conf. Barcelone, 1997. P. 2354.
- [16] K. Hara, T. Shinozawa, J. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 437.

- [17] S. Chichibu, Y. Harada, M. Uchida, T. Wakiyama, S. Matsumoto, S. Shirakata, S. Isomura, H. Higuchi, J. APP. Phys., 76, 1994, 3009.
- [18] T. Kampuschulte, A. Bauknecht, U. Blieske, S. Chichibu, M.Ch. Lux-Steiner, 26th IEEE. Photov. Specialists Conf., 1997.P. 391-394.
- [19] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. Bhattacharya, J. Keane, M.A. Contreras and R. Noufi, Proc. 2nd. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998), 428-433.
- [20] T.Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami and M. Nishitani, Proc. 2nd. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998), 403-408.
- [21] W.W. Gärtner, Phys. Rev., 116:84, 1959.
- [22] R. Klenk and H.W. Shock, Proceedings of the 12th EPVSC, Amsterdam, (1994) p 1588-1591.
- [23] J.-F. Guillemoles, M. Benosman, O. Roussel, O.Ramdani, C. Hubert, JP. Fauvarque, A. Chomont, N. Bodereau, P.Panheleux, P. Fanouillère, J. Kurdi, N. Naghavi, P.P. Grand,L. Parissi, M.Ben-Farah, J. Connolly, S. Taunier, P.Mogensen, D. Lincot and O. Kerrec. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France
- [24] H. Neumann, W. Hörig, V. Savelev, J. Lagzdonis, B. Schumann and G. Kühn, Thin solid Films, 79:167-171, 1981.
- [25] B. Dimmler and H. W. Schock: Prog. Photov. Res. Appl., 4 (1996) 425.
- [26] B. Canava, J. F. Guillemoles, J. Vigneron, D. Lincot, A. Etcheberry, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1791-1796.
- [27] U. Rau and H.W. Schock in Clean Electricity From Photovoltaics, Imperial College Press, Editors Mary D. Archer, Robert Hill.
- [28] Thèse de doctorat de Dennis Guimard 2004.ENSCP- LECA- Paris.
- [29] K. Taretto, U. Rau and J.H. Werner, J. Appl. Phys. Vol. 93, N°9 (2003), p. 5447.
- [30] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek and H.W. Schock, J. Appl. Phys. 87-1 (2000) 584-593.
- [31] M. Rusu, W. Eisele, R. Würz, A. Ennaoui, M.Ch. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg, J. Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 2037-2040.
- [32] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau and H.W. Schock, J. Appl. Physics, Vol 87, N° 1 (2000).
- [33] K. Töpfer, J. Bruns, A. Bolden, J. Klaer and D. Bräunig, Proceedings of the 2nd World Conference on Solar Energy Conversion 1998, 557-560.
- [34] I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk, C. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films, 361-362 (2000) 458-462.

- [35] J. Malmström, J. Wennerberg, M. Bodegard and L. Stolt, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, 1265-1268.
- [36] M. Rusu, A. Rumberg, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Würz, S.M. Babu, M. Dzedzina, C. Kelch, S. Siebentritt, R. Klenk, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner, J. Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1849-1853.
- [37] J-F. Guillemoles, P. Cowache, P. Lusso, A. Fezzaa, K. Boisivon, F. Vedel and D. Lincot, J. Appl. Phys. (1996), 79, 7293.
- [38] M. Benosman and B. Benyoucef. Press in: Physical and Chemical News. May 2009.

CHAPITRE IV

Modélisation des structures

de type $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$

I- Introduction -Problématique

La modélisation numérique des cellules solaires en couche mince a évolué d'un domaine de recherche plutôt exotique dans les années 80, à un champ développé de recherches et à une pratique admise actuellement.

Un des problèmes qui freinent ce développement est la structure compliquée des dispositifs photovoltaïques en couche mince telles que Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Néanmoins la complexité chimique des couches composant une cellule de type chalcopyrite est la présence d'une hétéro- interface rendant la compréhension des phénomènes physiques plus difficile que dans le cas du silicium, d'où la nécessité d'entreprendre des études fondamentales qui permettront une meilleure compréhension de la physico-chimie de ces dispositifs et à partir de là de mieux maîtriser leur technologie.

Plusieurs mesures ont été présentées pour obtenir l'information au sujet du fonctionnement optique et électronique interne de ces cellules. Cependant, l'interprétation de ces mesures est souvent difficile, en raison du manque de modèles précis. La modélisation numérique est une nécessité pour la description réelle des dispositifs photovoltaïques en couche mince. Dans cette optique, plusieurs choix des outils de simulation numérique pour les piles solaires en couche mince sont actuellement disponibles, tels que PC1D [1], AMPS (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures [2], ASA (Amorphous Semiconductor Analysis) [3] et SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) que nous détaillons par la suite.

En effet, plusieurs questions sont posées actuellement à propos de la modélisation numérique. Par exemple : Pourquoi modéliser une cellule? Les résultats de modélisation sont-ils réalistes? Quels sont les modèles possibles, appropriés, nécessaires pour ces cellules ? La simulation numérique nous conduit-elle à une amélioration du fonctionnement physique d'une structure solaire en couche mince ? Les résultats sont-ils confiants? Les expériences numériques sont-elles appropriées comme alternative à de vraies expériences ? La simulation numérique peut-elle indiquer des paramètres critiques pour l'exécution de cellules ? Peut-elle donner des recettes pour l'amélioration des cellules ? et, seule peut-elle réaliser ce travail ? Et bien d'autres questions que nous essayons de répondre tout le long de ce travail.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents moyens de modélisation numériques et particulièrement, le logiciel SCAPS que nous utilisons dans notre travail. En premier temps, nous détaillons SCAPS par son mode de fonctionnement. Par la suite, tous les paramètres physiques, nécessaires, choisis, utilisés pour la modélisation des cellules CIGS ainsi que le mode de recombinaison dans les couches et les interfaces sera développé. En

dernier, nous établissons un modèle numérique réaliste de cellule de type CIGS proche de la cellule record (19,5% obtenu par NREL).

II-Introduction - SCAPS

Les cellules solaires en couches minces telles que CdTe et CIGS sont considérées actuellement comme des cellules solaires de troisième génération et à rendement élevé. En effet, ce type de cellules possède une structure électronique compliquée comparée à une cellule Silicium par exemple. La pile CIGS est constituée de verre/Mo/CIGS/CdS/ZNO-i/ZnO :Al. Les bandes de ces différentes couches peuvent présenter des discontinuités (chapitre II), et les pièges à l'interface peuvent être présents entre les couches.

Les recherches menées actuellement dans le domaine de modélisation de ces cellules sont très avancées et les programmes numériques de simulation peuvent être utilisés pour simuler les cellules réalistes à partir des mesures de caractérisation. Parmi ces programmes, on cite SCAPS. Il est développé à l'Université de Gent en Belgique. Ce dernier nous permet d'avoir le diagramme de bande de la structure étudiée, le profil de recombinaison, et le transport de porteur à une dimension. Ceci est basé sur la résolution de l'équation de Poisson et les équations de continuité de trou et d'électron sous les conditions aux limites, les algorithmes sont détaillés dans [4], [5], [6].. Les courants de recombinaison sont calculés par le formalisme Shockley-Read-Hall (SRH), nous verrons par la suite la contribution de la recombinaison au volume de la couche et à l'interface.

II-1 Modèle numérique et algorithme

Le programme SCAPS résout les solutions numériques d'un système de trois équations différentielles qui constituent la base des équations des semiconducteurs. Ce sont l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous.

Les conditions aux limites à l'interface semiconducteur- semiconducteur suppose que le mécanisme de transport à travers l'hétérojonction est l'émission thermoionique [15].

La recombinaison à l'interface est traitée par la théorie de Pauwels-Vanhoutte (P-V) [11,12, 16] développée dans le laboratoire ELIS à Gent (Belgique).

Le modèle classique pour la recombinaison à l'interface considère seulement une recombinaison directe c'est-à-dire l'électron d'un semiconducteur peut se recombiner avec un trou du même semiconducteur, ce qui n'est pas le cas pour notre structure. La théorie de P- V met en considération les conditions aux limites pour les recombinaisons possibles. Les conditions à la surface métal semiconducteur sont de type de barrière de Schottky, l'émission thermoionique pour les porteurs majoritaires et la recombinaison en surface pour les porteurs minoritaires.

Dans le cas général, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base des semiconducteurs peut être utilisé pour modéliser une cellule solaire en couche mince. Les équations de base sont : l'équation de Poisson (IV- 1), (IV- 2), reliant les charges à un potentiel électrostatique Ψ et l'équation de continuité des électrons et les trous.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} [-n(x) + p(x) - N_A^- + N_D^+ + \rho(n, p)] = 0$$

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} - G(x) + R_n [n(x), p(x)] = -\frac{\partial n}{\partial t} \quad (IV-1)$$

$$\frac{\partial j_p}{\partial x} - G(x) + R_p [n(x), p(x)] = -\frac{\partial p}{\partial t}$$

où

$$F_\Psi(\Psi, n, p) = 0$$

$$F_n(\Psi, n, p) = -\frac{\partial n}{\partial t} \quad (IV-2)$$

$$F_p(\Psi, n, p) = -\frac{\partial p}{\partial t}$$

(Ψ, n, p) sont les variables de base, j_n et j_p sont les densités de courants d'électrons et des trous, R_n et R_p sont les densités de recombinaison des charges, G est le taux de génération, N_A^- et N_D^+ sont les densités d'accepteurs et donneurs ionisés, et $\rho(n, p)$ est la charge localisée dans les niveaux profonds.

Il est évident que dans ces équations la dépendance de temps se produit seulement dans les relations de continuité, pas dans l'équation de Poisson. Ceci conduit à des difficultés dans la méthode à résoudre ce système d'équations. Une autre différence majeure existe et se situe dans l'analyse de recombinaison. Les expressions globales dans le cas de la recombinaison Shockley-Read-hall (SRH) sont :

$$\begin{cases} R_n [n(x), p(x)] = c_n n(x)(1 - f_t(t))N_t - e_n f_t(t)N_t \\ R_p [n(x), p(x)] = c_p p(x)(1 - f_t(t))N_t - e_p f_t(t)N_t \end{cases} \quad (IV-3)$$

où R_n et R_p sont les taux de recombinaison des électrons et des trous respectivement, N_t est la densité d'état profond et f_t est la fonction d'occupation de ces états, c_n , c_p sont la probabilité de capture et e_n , e_p sont les probabilités d'émission. Dans le cas d'équilibre, $R_n = R_p$ et f_t suit simplement les équations ci-dessus. Dans le régime transitaire :

$$R_n - R_p = -\frac{\partial \rho(n, p)}{\partial t} \quad (IV-4)$$

où $\rho(n,p)$ est la charge dans l'état profond. Ceci implique que la fonction d'occupation soit résolue à partir de l'équation différentielle :

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} + [c_n n(x,t) + e_n + c_p p(x,t) + e_p] f_t = c_n n(x,t) + e_p \quad (\text{IV-5})$$

Cette équation ne peut être résolue analytiquement, donc elle nécessite une solution numérique. De ce fait, l'équation (IV-5) agit comme une quatrième équation supplémentaire au système d'équation (IV-2). Ceci étant, un programme peut lever cette difficulté en posant $R_n = R_p$ et en négligeant aussi la charge située dans les niveaux profonds [51].

Cela conduit à ce que les électrons et les trous sont toujours créés en paires et que la présence de la charge est négligée. Cette simplification est justifiée dans le cas des matériaux de bonne qualité dans lesquels la concentration d'état de pièges occupés est plus petite comparée à celle des porteurs. En appliquant cette hypothèse, l'équation (IV-5) n'est pas nécessaire.

Dans notre cas, on n'a besoin d'adapter Scaps pour la simulation de ces états profonds pour voir l'influence de ces derniers sur les caractéristiques électriques et cela, à cause de la nature des matériaux utilisés pour les cellules solaires en couches minces. Ceci est important pour la solution numérique du problème.

Dans cette analyse, le schéma Gummel est utilisé pour résoudre les équations de base des semiconducteurs, en utilisant la méthode de Newman [52]. Ceci consiste à la solution de chaque équation de base (IV-2) séquentiellement, au lieu de résoudre tout le système immédiatement. Si nous avons l-th itération de variables $(\psi_l^{k+1}, n_l^{k+1}, p_l^{k+1})$ au temps $k+1$ et nous avons la solution (Ψ^k, n^k, p^k) , alors on trouve la prochaine itération $\Psi_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}$ en résolvant les trois équations consécutivement :

$$\begin{cases} F_\Psi(\Psi_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow \Psi_{l+1}^{k+1} \\ \frac{n_{l+1}^{k+1} - n^k}{\Delta t^k} + F_n(\Psi_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow n_{l+1}^{k+1} \\ \frac{p_{l+1}^{k+1} - p^k}{\Delta t^k} + F_p(\Psi_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow p_{l+1}^{k+1} \end{cases} \quad (\text{IV-6})$$

Chacune des trois équations de (IV-6) est résolue par la méthode de Newton, et durant chaque étape d'itération, l'équation (IV-5) est résolue numériquement. Ainsi dans chaque étape intérieure d'itération dans une des trois équations de (IV-6) on trouve $(l+1)^{\text{th}}$ itération

de l'une des variables Ψ_{l+1}^{k+1} , n_{l+1}^{k+1} ou p_{l+1}^{k+1} , l'équation différentielle pour la fonction d'occupation (IV- 5) est résolue avec des valeurs mises à jour de Ψ_{l+1}^{k+1} , n_{l+1}^{k+1} ou p_{l+1}^{k+1} .

L'équation (IV -5) ne peut être résolue analytiquement à cause des coefficients des équations différentielles qui dépendent aussi des variables $n(x, t)$ et $p(x, t)$, qui doivent être résolues.

L'échelle de temps associée à la génération et recombinaison est largement plus grande que celle de l'étape qui nécessite l'obtention de solutions pour les variables (Ψ , n , p).

Par ailleurs, Scaps est conçu pour avoir une grande attention sur l'influence des états profonds en volume et aux interfaces. C'est pourquoi, nous mettons à jour ces termes de recombinaison durant chaque étape d'itération du système total.

Les premiers tests de cet algorithme montre une convergence à la solution, d'où la difficulté d'interpréter les résultats. Le problème majeur est que l'équation de continuité concernant le courant total $\frac{\partial J_{tot}}{\partial x} = 0$ est « violée », où J_{tot} est donné par :

$$J_{tot} = J_{déplacement} + qj_p - qj_n \quad (IV-7)$$

Avec :

$$J_{déplacement} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t \partial x} \quad (IV- 8)$$

Pour surmonter ce problème, une différence stable est suggérée [53] ou l'équation de Poisson (IV- 1) est remplacée par :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\frac{\partial j_n}{\partial x} - \frac{\partial j_p}{\partial x} \right) = 0 \quad (IV- 9)$$

qui représente l'équation de Poisson combinée avec les deux relations de continuité pour les électrons et les trous (IV- 1) et le temps dépendant de la recombinaison (IV- 4). Un grand avantage de l'équation (IV- 9) est qu'elle ne contient pas un terme de génération ou de recombinaison. Dans ce cas, la relation de continuité du courant totale peut être résolue sans avoir besoin de résoudre l'équation (IV- 5). La solution de ce système composé de l'équation (IV- 9) et les deux relations de continuités (IV- 1) devrait à priori satisfaire la relation de continuité du courant total.

II- 1- 2 Conclusion

Scaps est capable de trouver une solution au problème qui consiste à résoudre les équations des semiconducteurs (IV- 1) en les combinant avec l'équation différentielle de la fonction d'occupation (IV- 5). La convergence existe en appliquant l'itération Gummel pour

ce système d'équations. Pour la simulation des problèmes simples (diode pn^+ avec un seul niveau profond dans la couche p), nous observons que la solution converge à la valeur équilibrée du courant pour des valeurs élevées du temps t . Mais nous avons toujours des doutes au sujet de l'exactitude des étapes de temps intermédiaires entre $t = 0$ et le moment où la situation d'équilibre est atteinte. C'est la raison pour laquelle la relation de continuité du courant totale est « violée ». Actuellement, la méthode Gummel est combinée avec la méthode décrite par Mock [53], où l'équation de Poisson est remplacée par l'équation de continuité du courant totale (IV- 9).

Enfin, si le programme simule réellement les cellules solaires en couches minces, plusieurs autres conditions peuvent être rencontrées. Il doit tenir compte de nombre de couches qui existe dans le semiconducteur. Dans le cas de la cellule CIGS, 5 couches sont nécessaires. A l'interface des couches, des discontinuités des bandes d'énergie E_c et E_v et le gap peuvent être présentes, et la recombinaison d'interface est produite. Le programme de simulation devrait pouvoir traiter toutes ces hypothèses. Il devrait aussi traiter correctement la recombinaison dans les états profonds et à l'intérieur du volume des couches.

Aussi, le calcul et la simulation des mesures électro-optiques sont nécessaires, non seulement la caractéristique I-V mais aussi la réponse spectrale $Q(\lambda)$, les mesures de capacité C-V et C-f, sous la température ambiante. Ce sont les points les plus importants que doit traiter un programme de simulation pour ce type de structures.

II-2 Présentation- SCAPS

Dans le programme SCAPS, une structure de 9 couches peut être présentée. Les paramètres des matériaux peuvent être présentés dans chaque couche. Comme nous l'avons mentionné précédemment, Scaps traite le problème de recombinaison de charges dans les niveaux d'énergie profonds situés au volume de la couche, par exemple, dans une couche trois différents niveaux profonds peuvent être spécifiés.

Aux interfaces des couches, les discontinuités de bande d'énergie E_c , E_v et E_g sont présentées.

La première couche est le contact avant et la dernière et le contact arrière. L'utilisateur peut déterminer les propriétés des couches intermédiaires (maximum 7). Pour chaque couche, on peut déterminer 3 centres de recombinaison (type SRH) de type discret ou sous forme de distribution énergétique et pour chaque interface, 3 centres de recombinaison aussi sont définis.

II-2-1 Contact avant

Les propriétés du contact avant sont définies par :

- Paramètre vitesse pour les électrons et les trous
- Fonction du travail du métal

On peut les spécifier comme suit :

1) Pour les porteurs majoritaires, le modèle utilisé est celui de l'émission thermoionique. La définition de paramètre vitesse est donc « vitesse thermique » v_{th} . Le courant des porteurs majoritaires J_{maj} au contact avant est donné par :

$$J_{maj} = qv_{th}N_c \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)\left(\exp\left(\frac{qv}{kT}\right)-1\right) \quad (IV-10)$$

où :

$$J_{maj} = qv_{th}N_v \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)\left(\exp\left(\frac{qv}{kT}\right)-1\right) \quad (IV-11)$$

Tout dépend des porteurs majoritaires (électrons ou trous respectivement). La hauteur de la barrière est calculée pour la fonction de travail du métal Φ_m par l'affinité électronique χ et l'énergie de gap E_g .

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi \quad (\text{type n : hauteur de la barrière des électrons})$$

$$\Phi_B = \chi + E_g - \Phi_m \quad (\text{type p : hauteur de la barrière des trous})$$

2) Pour les porteurs minoritaires, le modèle est la description classique de recombinaison de surface des porteurs minoritaires. Dans ce cas, la signification du paramètre vitesse est la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires. Le courant des porteurs minoritaires J_{min} est donné par :

$$J_{min} = qS_c(c - c_0) \quad (IV-12)$$

où C est la concentration des électrons ou des trous, C_0 est la concentration d'équilibre des électrons ou des trous au contact arrière et S_c est la vitesse de recombinaison des trous ou électrons, elle est donnée par : $S_c = N_i\sigma_p v_{th}$

3) La fonction de travail Φ_m (pour les porteurs majoritaires peut être définie par l'utilisateur. Cependant, l'utilisateur peut choisir option « flat band », dans ce cas, Scaps calcule pour chaque température la fonction de travail Φ_m de telle sorte que Φ_m sera défini par :

$$\phi_m = \chi + Ln\left(\frac{N_c}{N_d - N_a}\right) \quad \text{type n} \quad (\text{IV- 13})$$

$$\phi_m = \chi + E_g - Ln\left(\frac{N_c}{N_a - N_d}\right) \quad \text{type p} \quad (\text{IV- 14})$$

où N_d et N_a sont les concentrations donneurs et accepteurs respectivement.

Bien que cette situation ne correspond pas à une situation physique, elle permet juste à l'utilisateur d'avoir un contact ohmique parfait.

Tous les paramètres issus du contact avant sont supposés être indépendants de la température.

II-2-2 Propriétés des couches

- Les épaisseurs des couches sont choisies selon les dispositifs expérimentaux.
- Les constants diélectriques et l'énergie de gap sont connues dans la littérature ou peuvent être mesurées à partir de QE par exemple.

II-2-2-1 Mobilité et densité d'état

La mobilité et la densité d'état sont des paramètres généralement inconnus. Néanmoins, des mesures peuvent être utilisées pour le choix de ces paramètres :

- les mobilités des cellules CIGS monocristallines ont été mesurées et sont égales à μ_n 300 cm²/Vs pour les électrons et μ_p de 30 cm²/Vs pour les trous. Les mobilités pour les matériaux polycristallins devraient être inférieures à ces valeurs à cause de l'effet dus aux effets des joints de grain, mais pas trop petit puisque l'épaisseur de couche est semblable à la grosseur du grain.

Les rapports de mobilité μ_n/μ_p devraient être semblables au rapport inverse des masses effectives m_p^*/m_n^* .

Les masses effectives des électrons et des trous sont estimées à : $m_n^* = 0,2m_0$ et $m_p^* = 0,8 m_0$ [8].

- les densités d'états effectives des électrons et des trous sont calculées à partir des relations suivantes [7] :

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{IV- 15a})$$

$$N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{IV- 15-b})$$

Ceci est valable pour les couches de ZnO, CdS et CIGS.

II-2-2-2 Affinité électronique

L'affinité électronique est définie à partir des discontinuités de bandes (chapitre II). La figure VI- 1 montre la structure de trois couches d'une cellule solaire de CIGS où les couches sont séparées.

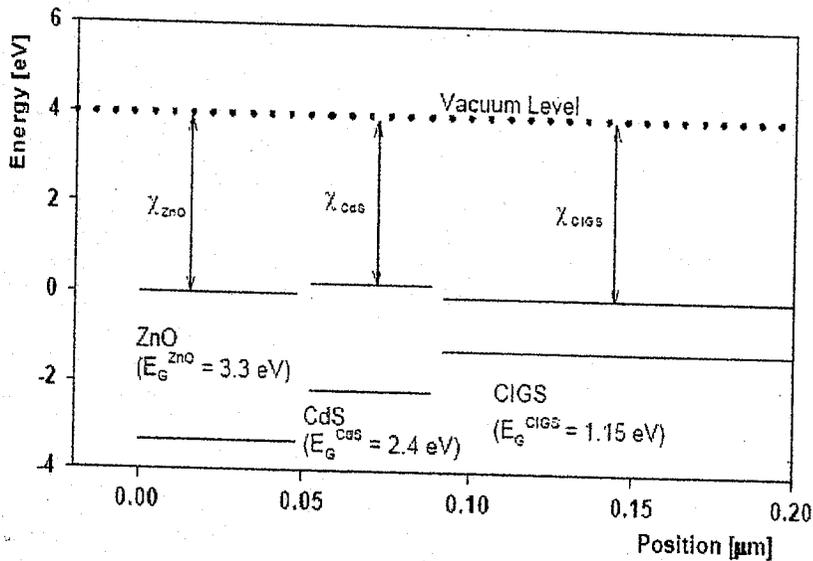


Figure IV- 1 : Structure ZnO/CdS/CIGS séparée

L'affinité électronique est définie comme étant l'énergie qu'il faut fournir à l'électron situé dans le bas de la bande de conduction pour l'amener au niveau du vide (constante physique du semiconducteur).

$$\chi = E_{\text{vide}} - E_c \quad (\text{IV- 16})$$

II-2-2-3 Concentration de porteurs

Les matériaux ZnO et CdS sont considérés comme des matériaux de type n avec des concentrations de porteurs élevées, alors que le CIGS est de type p. la détermination des concentrations des porteurs est déterminée à partir des mesures d'admittance par exemple.

II-2-2-4 Coefficient d'absorption

Les matériaux CIGS, CIS sont des matériaux de bande d'énergie directe et sont considérés parmi les absorbants les plus prometteurs pour les dispositifs en couche mince, à cause de leur coefficient d'absorption élevé. Pour le CIS avec un gap de 1,55eV [9] absorbe dans l'ensemble du spectre solaire et son coefficient d'absorption est approximativement égal à 10^5 cm^{-1} [10].

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ permet d'avoir l'évolution de la lumière absorbée dans le matériau pour une certaine longueur d'onde. Dans Scaps, $\alpha(\lambda)$ est défini par la relation suivante :

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (\text{IV-17})$$

où : E_g est le gap du matériau

$h\nu$: Energie du photon

A et B : constantes définies

Aussi, des fichiers d'absorption sont intégrés dans Scaps et ceci pour chaque couche (figure IV-2).

D'après Glockler [8], le gap du matériau $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ dépend de sa composition, de ce fait, la courbe d'absorption est présentée sur la figure IV-2.

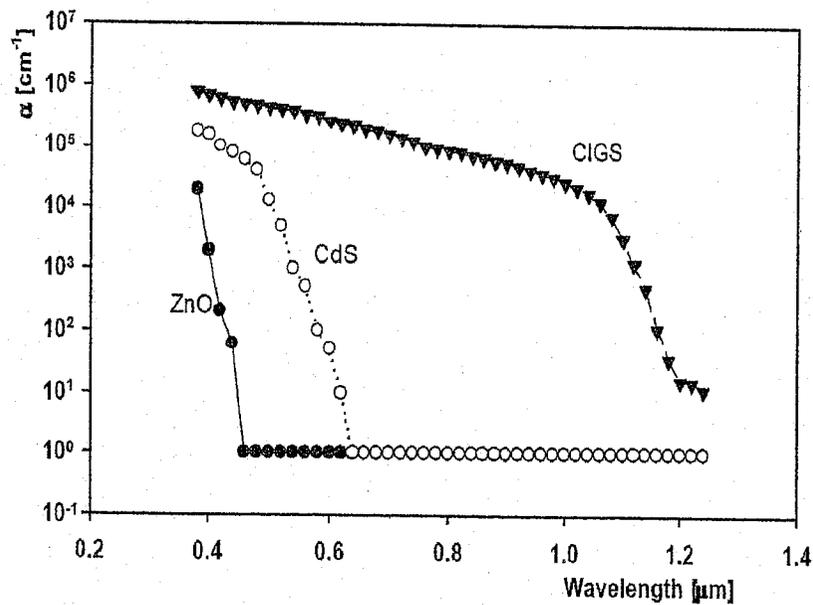


Figure IV-3 : Coefficient d'absorption de CIGS, CdS et ZnO selon [8]

Des fichiers d'absorption sont introduits dans Scaps pour le cas de CIS, et sont donnés selon Chopra et al [49] et He et al [50] et sont présentés sur la figure IV-3.

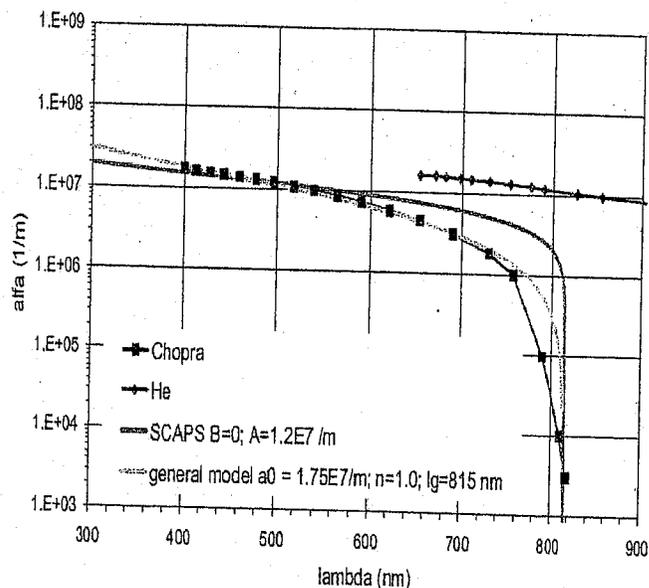


Figure IV- 3 : Coefficient d'absorption de CIS selon He et Chopra utilisé dans Scaps.

III- Les états de défauts présentés dans Scaps

III-1 Niveaux profonds en volume

Dans chaque couche, le type (donneur ou accepteur) et la densité d'état d'un niveau peu profond est définie ; elle est complètement ionisée et ne contribue pas à la recombinaison.

Aussi, 3 niveaux profonds peuvent être présentés. La recombinaison dans ces niveaux et leur occupation est décrite par le formalisme de SRH, et la charge est définie par le niveau d'occupation et son type (donneur ou accepteur, ou « neutre » c'est-à-dire qu'il n'est pas chargé). Dans le cas d'un défaut neutre, la recombinaison SRH contribue mais pas dans la zone de charge d'espace. Dans ce cas le produit de la section de capture σ des porteurs et la densité de pièges N_t affectent la durée de vie des porteurs τ donnée par l'expression :

$$\tau_{(n,p)} = \frac{1}{\sigma_{(n,p)} N_t v_{th}} \quad (IV-18)$$

Ce type de défaut est déterminé si on veut déterminer la durée de vie des électrons et des trous sans spécifier la densité de défaut qui affecte la zone de charge d'espace.

Le niveau peut être énergétiquement distribué par un niveau simple (single level), bande uniforme, distribution gaussienne (Gauß), ou queue de bande (exponentiel tail). Le tableau IV- 1 résume les types de défauts et leur distribution dans la couche.

	Description	Valeur	Défaut
Type	Type de défaut	Donneur Accepteur Neutre	Neutre
Sigma n (cm ²)	Section de capture des électrons	Numérique	1. E-15
Sigma p (cm ²)	Section de capture des trous	Numérique	1. E-15
Distribution Energétique	Type de distribution de défaut	Simple Uniforme Queue de bande E _c Queue de bande E _v Gaussienne	Simple
E _t (eV)	Niveau d'énergie de pièges à partir de E _v	Numérique	0,5
Profile	Variation spatiale de la densité de défaut	Constant Linéaire exponentiel	constant

Le tableau IV-1 : Types de défauts et leur distribution dans la couche dans SCAPS

III -2 La recombinaison à la surface

Les interfaces entre les couches polycristallines sont riches en défauts générés par la disparité du réseau et les impuretés ce qui cause un courant de recombinaison [7, 8]. Le paramètre utilisé pour décrire ce courant de recombinaison est donné par le terme de vitesse de recombinaison en surface qui est égale à $10^7/\text{cm}^2$, ce qui correspond approximativement à la vitesse thermique des électrons [8].

III-3 La recombinaison à l'interface des couches

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, la recombinaison à l'interface est modélisée par la théorie de Pauwels-Vanhoutte. Cette théorie est une extension

du modèle classique du formalisme SRH dans le cas de la recombinaison à l'interface. A l'aide de la théorie de Pauwels-Vanhoutte [11,12] figure IV- 4, les états d'interface communiquent avec 4 bandes au lieu de 2 dans le cas classique ; c'est-à-dire la bande de conduction et de valence des deux semiconducteurs à l'interface. La probabilité d'occupation de l'état d'interface est cependant déterminée par 4 concentrations.

L'état d'interface est caractérisé par la densité de surface, niveau d'énergie et 4 sections de capture. Pour plus de détails pour les calculs et la description du formalisme voir [11] et [13].

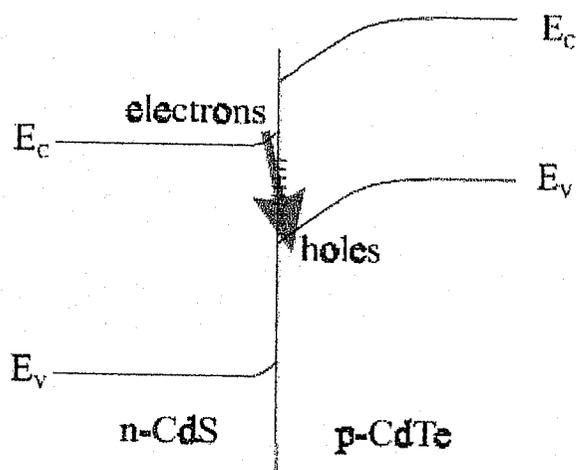


Figure IV-4 : Le modèle de Pauwels-Vanhoutte pour l'hétérojonction CdS/CdTe.

Dans le modèle classique, la recombinaison à l'interface est considérée comme étant la somme de deux processus de recombinaison (électron du semiconducteur se recombine avec le trou du même semiconducteur). Dans la théorie de Pauwels- Vanhoutte, l'électron du semiconducteur 1 se recombine avec le trou du semiconducteur 2 et vice versa. La recombinaison la plus importante dans cette structure est celle des électrons de la couche fenêtre avec les trous de l'absorbeur (présence de discontinuité de bande ΔE_c (figure IV- 4)).

Le programme Scaps suppose que les quasis niveaux de Fermi des l'électron et des trous sont discontinus à une interface si le courant traverse cette dernière. La discontinuité a été traitée dans l'algorithme numérique en présentant un noeud supplémentaire à chaque interface [4].

Le transport des porteurs libres à travers l'interface est modélisé par l'émission thermoionique. Pour deux semiconducteurs de bande directe avec une masse effective identique [14], le courant des électrons s'écrit sous la forme :

$$j_{thn} = v_{thn} \left(n^{(1)} \exp\left(-\frac{\Delta E_c}{kT}\right) - n^{(2)} \right) \quad (IV-19)$$

où : j_{thn} est le courant de particules du semiconducteur 1 au semiconducteur 2, v_{thn} est la vitesse thermique des électrons et $n^{(1)}$ et $n^{(2)}$ sont les concentrations des électrons. Dans l'équation précédente, le semiconducteur 1 est celui où la bande de conduction se trouve au minimum par rapport au semiconducteur 2, ΔE_c est la discontinuité de la bande de conduction (positive). Appliquons ce cas pour la figure IV- 4, l'équation précédente montre que seulement l'électron de la couche fenêtre avec une énergie supérieure à ΔE_c peut atteindre l'absorbeur. L'expression est la même pour le cas des trous.

Au contact métal-semiconducteur, les conditions aux limites sont imposées sur l'équation de continuité pour les électrons et le courant s'écrit :

$$j_n = S_n (n - n_{eq}) \quad (IV- 20)$$

où n_{eq} est la concentration des électrons au contact à l'équilibre thermique. La signification de S_n dépend du type des porteurs libres qui sont majoritaires au contact. Si on considère que les électrons sont minoritaires au contact, S_n serait alors la vitesse de recombinaison des électrons à la surface. S'ils sont majoritaires, le courant j_n peut être déterminé avec les conditions aux limites classiques de la théorie de l'émission thermoionique pour le courant des porteurs majoritaires et S_n s'écrit sous la forme :

$$S_n = \frac{A^* T^2}{q N_c} = v_{th} \quad (IV- 21)$$

où A^* est la constante effective de Richardson, N_c est la densité d'état dans la bande de conduction.

Dans le cas où le niveau d'énergie à l'interface est simple, la vitesse de recombinaison des électrons et des trous à l'interface est donnée par :

$$S_n = N_i \sigma_n V_{th,n} \text{ et } S_p = N_i \sigma_p V_{th,p}$$

Dans Scaps, on peut définir entre deux couches les caractéristiques de l'interface, ainsi donc, trois défauts peuvent être présentés. Le tableau IV- 2 montre comment sont représentées les différentes caractéristiques aux interfaces des couches.

	Description	Valeur	Défaut
Type	Type de défaut	Donneur Accepteur Neutre	Neutre
Σn (cm ²)	Section de capture des électrons de la bande de conduction	Numérique	1. E-15
Σp (cm ²)	Section de capture des trous de la bande de valence	Numérique	1. E-15
Distribution Energétique	Type de distribution de défaut	Simple Uniforme Queue de bande E _c Queue de bande E _v Gaussienne	Simple
E _t (eV)	Niveau d'énergie de pièges à partir de E _v	Numérique	0,5
N (cm ² eV)	Concentration de défaut	Numérique	0

Tableau IV-2 : Présentation des défauts à l'interface dans Scaps.

IV- L'état des défauts dans la structure Cu (In,Ga) (S,Se2)

Les imperfections dans un cristal sont référées à des défauts. Les impuretés et les défauts peuvent créer des états localisés électriquement actifs à l'intérieur de la bande interdite (Gap) des semi-conducteurs. Ces états sont classés en deux catégories : les états profonds et les états peu profonds. Historiquement, un état est désigné peu profond si son niveau énergétique est proche d'un bord de bande permise, autrement, il est considéré état profond. Actuellement, une définition plus précise considère les défauts dont le potentiel coulombien est de courte

portée comme défauts profonds. Avant de rentrer dans les détails, il est nécessaire de comprendre ce qu'est un défaut dans les couches minces. En effet il existe plusieurs types de défauts et en particulier :

- Les défauts ponctuels : ce sont des défauts intrinsèques pouvant introduire des niveaux d'impuretés superficiels ainsi que des niveaux profonds dans le gap et des défauts extrinsèques pouvant occuper les sites du réseau ainsi que les sites interstitiels. Ces défauts dépendent du processus de croissance et contribuent aux recombinaisons non radiatives.
- les défauts cristallins : dislocations, macles, défauts d'empilement... contribuent la dégradation des durées de vies des porteurs minoritaires.
- Les joints de grain : dans un matériau polycristallin, les grains d'orientation et de taille différentes sont séparés les uns des autres par des zones perturbées, les joints de grain. Ces derniers agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires et comme des barrières de potentiel pour les majoritaires, ce qui constitue la pire des combinaisons car ainsi ils diminuent le photocourant, augmente le courant d'obscurité ainsi que la résistance série et de plus ils font apparaître une résistance de fuite. On pourrait donc dire que les matériaux polycristallins sont inutilisables pour la conversion photovoltaïque, mais il n'en est rien car tout dépend de la taille des grains, de leurs orientations, de la profondeur de la jonction et de la longueur de diffusion. Si les grains sont orientés au hasard seuls ceux de la surface sont actifs : les porteurs de charge doivent traverser plusieurs joints et les performances sont dégradés. Par contre, si les grains sont orientés en structure colonnaire, tous les grains sont actifs et le dispositif peut être considéré comme une juxtaposition de photopiles filamenteuses en parallèle. La seule différence avec le cas du monocristal est l'existence de surfaces supplémentaires de recombinaison sur les bords. on peut donc espérer une photopile de bonne qualité si l'on satisfait aux conditions suivantes : la hauteur des grains doit être égale à l'épaisseur, les dimensions latérales doivent être au moins égales à la longueur de diffusion, un traitement doit réduire les recombinaisons sur les bords des grains. La filière en couches minces utilisant des matériaux à bande interdite directe, en raison des faibles épaisseurs requise et de leurs faibles longueurs de diffusion, répond aux conditions requises.

La détection des défauts dans les structures en couches minces de type CI(G)S est difficile à déterminer à cause de la complexité de leur nature polycristalline. Les joints de grain peuvent être détectés grâce à scanning électron microscope (SEM), et les dislocations par

transmission électron microscopy (TEM) [18]. Par ailleurs, il reste difficile à déterminer les défauts par ces méthodes, par conséquent une caractérisation électrique est nécessaire.

IV-1 Effet des défauts sur les performances de la cellule

Comme on l'a dit précédemment pour produire de l'électricité, les électrons excités dans la bande de conduction du matériau de type p (absorbeur) doivent être conduit dans le matériau de type n. Généralement, pas tous les électrons se retrouvent dans la partie n, ce qui résulte une perte de courant généré, ceci s'explique par la recombinaison avec les trous dans la bande de valence à travers les états d'énergie du gap c'est ce qu'on appelle des pièges. Ce type de recombinaison est connu par recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH) utilisée dans Scaps [19]. Récemment, Herberholz et al. ont montré qu'une faible concentration de piège de trous est corrélée par un rendement élevé [20]. Aussi, un groupe de l'Institut for Physical Electronics (IPE) de l'université de Stuttgart montre que ce même niveau de piège limite les performances de la cellule et est responsable des pertes sur la tension, ceci a été vérifié par la spectroscopie d'admittance [21,22]. Eventuellement, les mêmes défauts détectés par la caractérisation électrique montrent bien qu'ils sont responsables des pertes sur le courant et la tension.

IV-1-1 La recombinaison SRH

Les transitions électroniques entre les défauts localisés dans le gap et les états étendus des bandes de conduction et de valence, peuvent être décrites par les théories formulées par Shockley et Read et Hall. Entre un niveau de défaut et deux bandes d'énergie, quatre transitions peuvent prendre place comme indiquée sur la figure IV - 5.

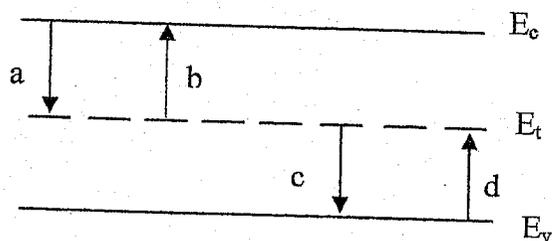


Figure IV-5 : Les quatre transitions électroniques de base entre un niveau de défaut E_t et les bandes permises.

(a) et (b) désignent la capture et l'émission d'électrons, (c) et (d) désignent la capture et l'émission de trous, respectivement.

Les taux d'émission ou de capture de ces quatre processus sont donnés par :

(a) capture d'électrons : $c_n n p_t$

(b) émission d'électrons : $e_n n_t$

(c) capture de trous : $c_p p n_t$

(d) émission de trous : $e_p p_t$

avec les coefficients de capture (c_n, c_p) et les fréquences d'émission (e_n, e_p) correspondants pour les électrons et les trous respectivement. n est la concentration d'électrons dans la bande de conduction, p est la concentration de trous dans la bande de valence. Les concentrations des électrons piégés et des trous piégés sont données par $n_t = N f_t$ et $p_t = N_t(1 - f_t)$ respectivement.

$N_t = n_t + p_t$ est la concentration totale de porteurs piégés et f_t est la probabilité d'occupation du défaut par les électrons.

Pour les pièges à électrons, les transitions (a) et (b) sont prédominants. Le défaut est dit piège à trous dans le cas où les principales transitions sont (c) et (d). Le défaut est dit centre recombinant lorsqu'il favorise les transitions (a) et (c).

IV-2 Spectroscopie de défauts

Les méthodes de spectroscopie de défauts permettent une meilleure compréhension des phénomènes de transport des porteurs de charge dans les composants semiconducteurs, utilisant des homojonctions, des hétérojonctions ou des contacts de type Schottky. La mesure de la capacité de la jonction de composants semiconducteurs peut être effectuée en faisant varier la température, la tension de polarisation et la fréquence de la tension du signal alternatif appliqué, dans le but de remonter aux informations sur les propriétés des défauts. La spectroscopie d'admittance permet par exemple de déterminer le profil de la densité de défauts dans le gap et les fréquences d'émission des porteurs de charge à partir de ces défauts, alors que le profil $C-V$ (i.e. capacité en fonction de la tension de polarisation à une fréquence et une température fixes) permet dans certaines conditions de remonter à la concentration du dopage.

IV-2-1 Spectroscopie d'admittance (AS)

La technique de spectroscopie d'admittance a été utilisée pour la première fois pour étudier les défauts dans les composants à semiconducteur par D.L. Losee en 1975. Losee avait développé cette technique pour étudier les caractéristiques des défauts dans les structures Schottky. Les principales applications de cette technique sont, en particulier :

- L'étude des défauts dans les structures de type diode n^+p (ou p^+n) telles que les cellules PV ;
- La détermination des discontinuités de bandes dans les composants à hétérojonctions.

Donc, les défauts dans les semiconducteurs peuvent être étudiés en mesurant l'admittance complexe de la jonction à différentes températures et fréquences. Une faible tension alternative de fréquence $f = 2\pi/\omega$ est appliquée à l'hétérojonction ou au contact Schottky. La réponse à ce signal test, l'admittance $Y = G + i\omega C$, est déterminée expérimentalement. G est la conductance et C la capacité. Les niveaux pièges dans la zone de charge d'espace de la jonction contribuent à l'admittance comme suit : Ils sont remplis d'électrons jusqu'au niveau de Fermi et interagissent avec les états étendus de la bande permise la plus proche (figure IV- 6), par émission et capture thermiques des porteurs de charge. Le faible signal alternatif appliqué à la jonction, module la position du niveau de Fermi par rapport aux seuils des bandes permises. Les niveaux piège se trouvant alors au voisinage immédiat du niveau de Fermi, voit leur occupation par les porteurs de charge modifiée en conséquence. Ainsi, leur état de charge change et une composante alternative de la charge est générée, ce qui augmente la capacité totale de la jonction (i.e. la partie imaginaire de l'admittance). Pour un défaut idéalement discret dans le gap, l'approximation usuelle du premier ordre conduit à une contribution capacitive. La figure IV- 6 présente le spectre de densité d'états pour une cellule de type ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂.

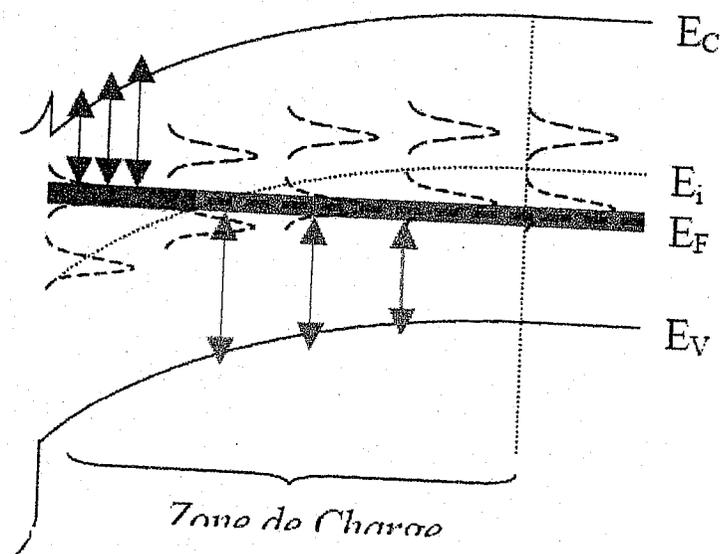


Figure VI- 6: Diagramme de bande d'une hétérojonction N+p, où la Zone de Charge d'Espace est plutôt étendue côté semiconducteur p. Les échanges par capture et émission thermiques entre les défauts localisés dans le gap et les états étendus proches sont indiqués.

IV-2-2 Méthode Capacité – tension (CV)

Cette méthode est une « variété » de la technique de spectroscopie d'admittance. Elle est utilisée pour déterminer la densité de dopage dans les jonctions pn ou Schottky. La capacité C dépend de la tension appliquée. A fréquence et température fixes, en plus du signal test appliqué à la structure étudiée, on applique une polarisation inverse V continue.

Un modèle simple permet, dans le cas de structures de type Schottky, n+p ou p+n, de remonter à la densité de charge au seuil de la zone de charge d'espace $N(W)$ [38]:

$$N(W) = \frac{C^3}{q\epsilon A^2 \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)} = - \frac{2}{q\epsilon A^2} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{C^2} \right)}{\partial V} \right]^{-1} \quad (\text{IV- 22})$$

où W est l'épaisseur de la zone de charge d'espace, ϵ la permittivité du matériau semiconducteur et A la section du dispositif. L'équation (IV- 22) suppose que seule la densité de charge au seuil de la zone de charge d'espace change avec la polarisation.

Un modèle simple permet, dans le cas de structures de type Schottky, n+p ou p+n, de remonter à la densité de charge au seuil de la zone de charge d'espace. Pour un semiconducteur dopé avec des impuretés fortement ionisées, la densité $N(W)$ représente pratiquement la densité de porteurs libres qui est alors égale à la densité des dopants. Cette loi simple n'est pas forcément vérifiée lorsque la zone de charge d'espace n'est pas uniquement contrôlée par la concentration des dopants. Ceci est le cas lorsqu'il existe de fortes densités de défauts profonds et/ou de défauts d'interface. Il peut en être ainsi dans les dispositifs à base de matériaux polycristallins (i.e. CIGS entre autres) et amorphes [39,40].

IV-2-3 Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

La méthode DLTS a été introduite par Lang [41] en 1974. Le principe de cette mesure peut être résumé comme suit. Une jonction pn ou un contact Schottky est perturbé par une impulsion lumineuse ou électrique. Après cette impulsion dite de remplissage, les porteurs de charge ainsi piégés sont émis pour permettre le retour au régime permanent. Le temps de réponse de ce processus est relié à la fréquence d'émission des électrons ou des trous à partir du piège correspondant. Il est alors possible, en observant ces processus d'émission sous forme de courant ou de capacité transitoires, d'obtenir les caractéristiques du niveau piège, incluant la densité et le type de défaut. Lorsque le semiconducteur est suffisamment conducteur, cette technique peut apporter des informations complémentaires de celles obtenues par spectroscopie d'admittance.

IV-3 Résumé des résultats publiés sur l'étude des défauts

IV-3-1 Résultats théoriques

Actuellement, les chercheurs ont détecté des états de défaut dans le matériau de type CIS, en absence de modèles théoriques, ces défauts n'ont pas pu être comparés à ceux qui ont déjà été détecté. Cependant, durant ces dernières années et grâce à l'intérêt porté sur le matériau CIS et son alliage CGS et CIGS, ceci a encouragé un grand nombre de chercheurs et en particulier ceux du laboratoire National de l'Energie Renouvelable (NREL) à présenter théoriquement les états d'énergie des défauts présents dans le CIS et le CGS [24,25]. Ces résultats théoriques ont pu être comparés et ont complété les résultats expérimentaux des défauts dans le CIS (figure IV- 7). Dans ce travail, nous essayons à partir des résultats théoriques et expérimentaux obtenus de la littérature de trouver un modèle numérique réaliste pour ce type de structure.

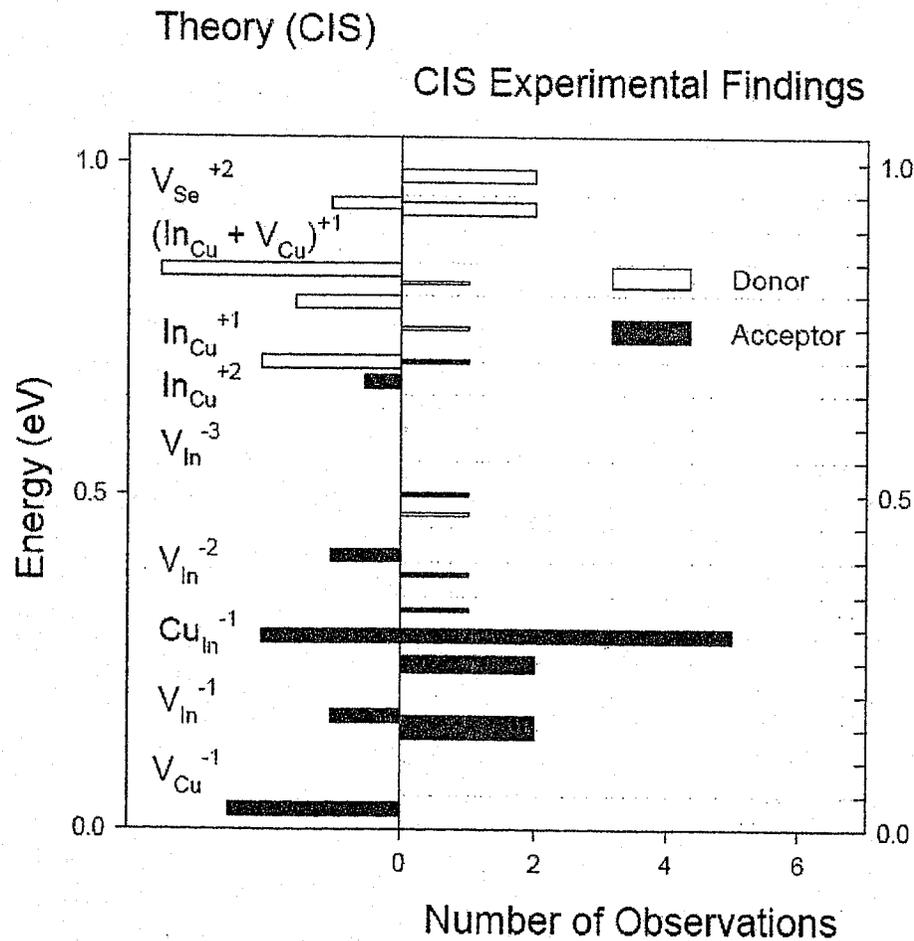


Figure IV- 7: Niveaux de défaut théoriques et expérimentaux de CIS d'après Zhang [24]

IV-3-2 Les résultats expérimentaux

Les résultats présentés reportent les défauts dans le CIS, CIGS avec une couche de CdS de type n. A gauche de la figure IV- 8, sont présentés les niveaux d'énergie des défauts dans le gap du CIS [24], sur le côté droit, les niveaux de défaut déterminés expérimentalement avec leurs énergie d'activation ainsi que le type du défaut (accepteur ou donneur). Les résultats présentés sont issus de la littérature [26,27, 28-29].

Il a été reporté dans la littérature que dans les matériaux riches en cuivre, la concentration d'accepteur est de l'ordre de $10^{16}/\text{cm}^3$. Un niveaux accepteur a été détecté et est situé à 270 à 300 meV au dessus de la bande de valence, c'est ce qu'a été rapporté par Igalson et Schock (1996). Le groupe de l'institut IPE (Stuttgart) et leurs collaborateurs détectent la présence de défauts majeurs dans CI(G)S N_1 et N_2 . N_1 est considéré comme donneurs (piège d'électron) situé à l'interface CdS/ CI(G)S à une énergie d'activation de 50 à 200 meV. Le défaut N_2 est accepteur (piège de trous) avec une énergie d'activation de 200 à 300 meV.

Cependant des études d'admittance effectuée à l'Université d' Oregon détectent un seul défaut similaire au défaut N_1 . Ce dernier a une énergie d'activation de 50 à 300meV [29]. Les résultats sont présentés sur la figure IV- 8.

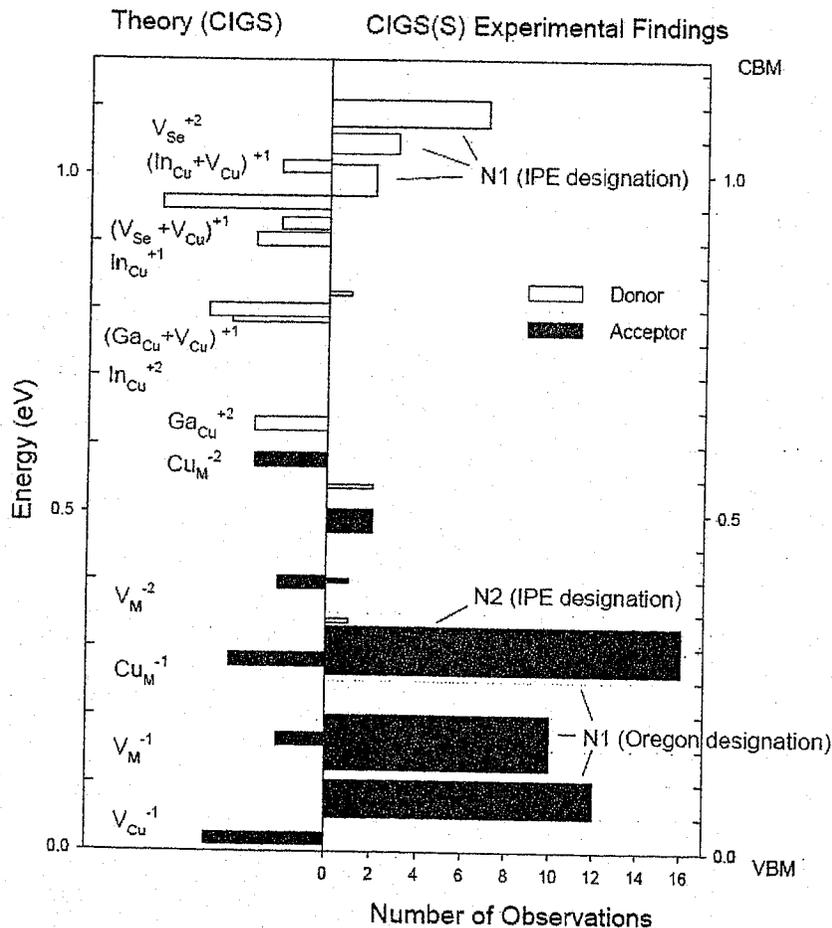


Figure IV- 8 : les niveaux de défaut théoriques et expérimentaux détectés dans le CIGS d'après Zhang [24].

La largeur des barres expérimentales et théoriques indique la rangée des valeurs publiées, alors que la longueur horizontale des barres indique le nombre d'échantillons observé et rapporté avec un certain défaut.

Le tableau IV-3 présente les différents défauts cités dans la littérature.

Méthode de détection	Niveau de piège d'électron (meV)	Niveau de piège de trous (meV)	Groupe de recherche	Références
AS	60, 70, 110		Gent and IPE	[29]
AS, DLTS	77		IPE	[30]
DLTS	90, ~100	270	NREL	[31]
AS	~100	105	IPE	[32]
AS	120-140	290	IPE	[33]
AS	130		IPE and Warsaw	[26]
AS, DLTS	157		IPE	[30]
DLTS	200		Warsaw	[34]
AS, DLTS	347		IPE	[30]
DLTS	630		NREL	[35]
DLTS	830		NREL	[31]
AS		66, 74	U of Oregon/NREL	[29]
AS		61, 70, <100, ~100	U of Oregon	[29]
AS		~150, 187, ~200	U of Oregon	[29]
DLTS		260	NREL & Warsaw	[31, 34]
AS		280	IPE	[36]
AS		~300	IPE	[32]
AS, DLTS		308	IPE	[30]
AS		400	IPE	[29]
AS, DLTS		470, 508	IPE	[30]

Tableau IV-3 : défaut détecté dans le dispositif CIGS (S).

Les propriétés des défauts sont discutées par Heath [29] et principalement dans les couches minces polycristallins de type (CIGSS) et sont montrés sur la figure IV- 8. Aussi, plusieurs résultats expérimentaux et théoriques sont présentés dans la figure IV- 7 et dans le tableau IV- 3 qui montre les énergies d'activation rapportées sur les défauts de la figure IV- 8, la méthode de détection, et le groupe qui a rapporté les valeurs.

Les différences liées au dépôt de CIGS ne peuvent expliquer le manque de deux défauts dans les mesures de spectroscopie d'admittance, il convient donc de noter que la majorité des dispositifs montrent la présence de deux défauts avec incorporation de CI(G) S par un seul processus d'évaporation, alors que la majorité des dispositifs étudiés en Oregon incorporent le CIGS par un processus d'évaporation de 3 étapes. En se basant sur les mesures de spectroscopie d'admittance, il a été montré que le défaut N_1 n'est pas un défaut

d'interface, mais plutôt un défaut situé au volume de la couche [29]. Ce résultat est basé sur la variation de l'épaisseur de la couche et du type de conductivité. Si N_1 était un défaut d'état d'interface, ceci sera contradictoire avec les paramètres déterminant la couche qui est du type n dans ces dispositifs.

Deux études [29, 37] ont été faites et essaient de montrer la corrélation des densités de défaut avec les performances des cellules et qui incluent des paramètres plus détaillés des dispositifs étudiés.

Cependant, la conclusion de l'une de ces études [29] est qu'il ne semble avoir aucune corrélation entre les énergies d'activation ou les densités de défaut avec la quantité de Ga utilisée ou le rendement et le facteur de forme (FF). Cependant, l'autre étude corréle la tension à circuit ouvert élevée (V_{oc}) avec la concentration des défauts située au milieu du gap [37].

Cette même étude attribue la contribution des porteurs libres à des niveaux de défauts accepteurs peu profonds, ceci est détecté par AS.

Ceci étant, et d'après les résultats de spectroscopie d'admittance et DLTS, on observe que ces défauts ont une influence très significatives sur la tension en circuit ouvert (V_{oc}) [37].

En effet, les défauts dans la couche absorbeur, la recombinaison à l'interface absorbeur/fenêtre affectent les propriétés électroniques de la cellule. Pour les cellules en couches minces, elles sont caractérisées par des densités de défauts élevées. Par conséquent, le mécanisme de pertes dominant est du à ces défauts, c'est le cas de $CuInS_2$ où 12 défauts intrinsèques existent.

Comme mentionné au chapitre III, Le courant d'obscurité I_0 et le facteur d'idéalité n dépendent de mécanisme de recombinaison dominant dans la cellule (recombinaison au volume ou à l'interface). Cependant, il est possible d'introduire dans l'équation de diode un terme exponentiel dépendant de la température. Alors cette dernière s'écrit sous la forme suivante :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{nkT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (IV-23)$$

où E_a est l'énergie d'activation, dépend de mécanisme de recombinaison.

Les résultats concernant n et E_a sont présentés sur le tableau suivant :

Mécanisme de recombinaison dominant	Facteur d'idéalité n	Energie d'activation Ea
Recombinaison dans la région neutre	1	Eg
Recombinaison dans la région de charge d'espace	2	Eg
Recombinaison à l'interface	1	Ea < Eg
Recombinaison en queue de bande	$2/1+kT/E^*$	Eg

Tableau IV- 4 : Facteur d'idéalité et Energie d'activation pour différentes mécanismes de recombinaison.

Comme le montre le tableau IV- 4, dans le cas où $n=1$, IV est limité par la diffusion, donc la recombinaison est dominée dans la région neutre de l'absorbeur. Souvent, ceci n'est pas le cas pour les cellules en couches minces. Le deuxième cas est celui où $n=2$, la recombinaison est de type SRH dominé dans la région de charge d'espace. Le dernier cas est celui où les centres de recombinaison ont une distribution exponentielle, alors, s'ajoute à cette distribution une énergie dite énergie caractéristique E^* (Walter et al, 1996) [23].

V- Modélisation de la structure ZnO/CdS/CIGS

Durant toutes ces années d'études, et malgré les progrès récents dans l'amélioration des performances des cellules solaires en couches minces, les chercheurs constatent toujours une grande diversité de situations. En effet, chaque matériau a ses propres caractéristiques et propriétés qui le rend meilleur à un autre. Aussi, le chercheur peut être confronté à des phénomènes, ou à de grand nombre de données dont il ignore l'originalité. Une des études pouvant faire face à ce genre de situations peut se résumer dans l'étude de la sensibilité des paramètres vis à vis des performances de la structure.

A l'heure actuelle, un des phénomènes limitant les performances de la structure Cu (In,Ga) (S,Se₂) est les défauts.

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Souvent ces imperfections (défauts) dans le réseau agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'étude des caractéristiques des centres de défauts peut être obtenue à partir de mesure de capacité en utilisant différentes méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'admittance (AS) [33] ou deep level transient spectroscopy (DLTS)[26].

L'objectif du travail qui va suivre est de reproduire une cellule modèle « record » CIGS proche de la cellule record obtenue à NREL (19,5%) et une cellule CISEL d'un rendement de 10% , en utilisant le programme Scaps et ce à partir des paramètres qu'on a présenté au paragraphe III et IV. Ces cellules seront considérées comme cellules de référence.

Afin de pouvoir identifier les différentes pertes et en particulier les pertes dues aux recombinaisons (dans le volume de l'absorbeur, dans région de charge d'espace et à l'interface CIS/CdS), l'étude de sensibilité est indispensable. Nous nous baserons plus particulièrement sur la concentration de défauts.

Le choix des paramètres utilisés à été étudié aux paragraphes précédents à partir des propriétés des couches (épaisseur, gap , mobilité, N_c , N_v , α , χ , N_a , N_d ...) et de la littérature [54,55,56]

Les paramètres sont présentés sur le tableau IV- 5.

	Al : ZnO	i : ZnO	CdS	CIGS
Épaisseur: (μm)	0,5	0,05	0,050	2
E_g (ev)	3,4	3,4	2,45	1,12
χ (ev)	4,5	4,5	4,5	4,5
ϵ_r	9	9	10	13,6
N_c (cm^{-3})	2.10^{18}	2.10^{18}	2.10^{18}	6.10^{17}
N_v (cm^{-3})	10^{19}	10^{19}	1.10^{19}	$1.5.10^{19}$
$V_{th}(n)(cm^{-2})$	10^7	10^7	10^7	10^7
$V_{th}(p)(cm^{-2})$	10^7	10^7	10^7	10^7
$\mu_n(cm^2/Vs)$	200	200	5	4
$\mu_p(cm^2/Vs)$	20	20	0,5	0,5
N_d (cm^{-3})	10^{20}	10^{15}	2.10^{17}	0
N_a (cm^{-3})	0	0	0	$5,5.10^{16}$

Tableau VI- 5 : Paramètres des couches de la cellule ZnO/CdS/CIGS utilisés pour la modélisation.

Pour le cas des défauts, ils sont présentés sur le tableau (IV- 6).

	Al : ZnO	i : ZnO	CdS	CIGS
Défaut 1				
Type		Neutre	Neutre	Neutre
Concentration de défauts $N_{def}(cm^3 eV)$		10^{14}	10^{18}	10^{15}
Energie de pièges : Et eV)		1	1,20	0,50
Sigma n (cm2)		10^{-15}	10^{-15}	$9 \cdot 10^{-15}$
Sigma p (cm2)		10^{-15}	10^{-15}	$5 \cdot 10^{-14}$
Distribution Energétique		Simple	Simple	gaussienne
Défaut 2				
Type				Donneur
Concentration de défauts $N_{def}(cm^3 eV)$				$6 \cdot 10^{17}$
Energie de pièges : Et eV)				1,15
Sigma n (cm2)				10^{-15}
Sigma p (cm2)				10^{-18}
Distribution Energétique				Tail band CV
Défaut 3				
Type				accepteur
Concentration de défauts $N_{def}(cm^3)$				10^{16}
Energie de pièges : Et eV)				0,30
Sigma n (cm2)				$4 \cdot 10^{-16}$
Sigma p (cm2)				10^{-15}
Distribution Energétique				gaussienne

Tableau IV- 6 : Distribution des défauts dans les couches de la structure ZnO/CdS/CIGS

A l'interface CdS/CIGS sont présents deux défauts et sont :

Défaut n°1 : de type donneur avec une concentration $N_{def} = 10^{12} / \text{cm}^2$ avec une distribution simple à un niveau d'énergie de 1,10 eV.

Défaut n°2 : de type neutre avec une concentration $N_{def} = 10^{10} / \text{cm}^2$ avec une distribution simple à un niveau d'énergie de 0,60 eV.

V-1 Résultats de la modélisation

V-1-1 Cellule « modèle » CIGS

Les résultats de modélisation de la caractéristique I-V sous illumination et sous obscurité ainsi que la réponse spectrale de la cellule modèle sont présentés sur la figure IV- 9 et IV- 10 respectivement et sont comparés avec ceux de la cellule record CIGS obtenue à NREL (voir tableau IV- 7). Les performances obtenues sont : $V_{oc} = 0,719 \text{ V}$, $J_{sc} = 36,63 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 74,15\%$ et $\eta = 19,54\%$.

	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	FF (%)	η(%)
Cellule CIGS NREL	0,692	35,22	79,87	19,5
Cellule CIGS Scaps	0,717	36,65	75,3	19,81

Tableau IV- 7 : Comparaison des résultats de performances de la cellule NREL et ceux obtenus avec Scaps.

Le rendement est similaire à la meilleure cellule obtenue à NREL. Le rendement quantique montre une réponse d'un pic Presque à 100% et il chute à partir de 520nm à cause de l'absorption et la recombinaison dans la couche CdS. Par la suite, une perte est observée dans la partie rouge ce qui explique l'absorption dans l'absorbeur.

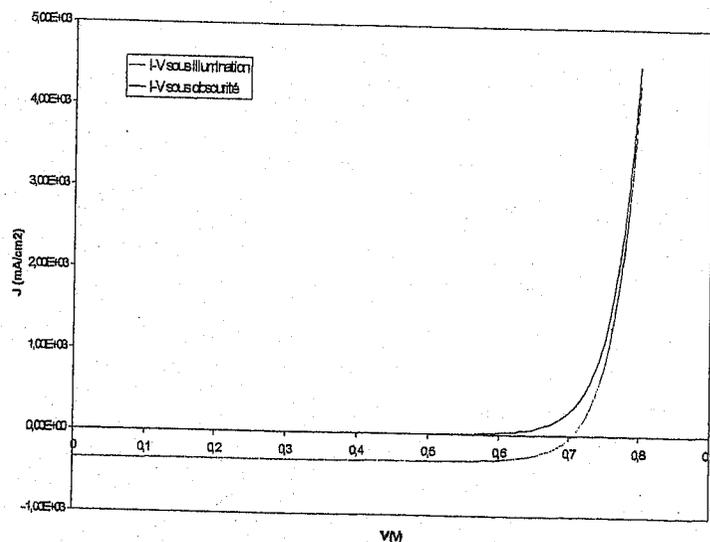


Figure VI- 9 : caractéristique I-V sous illumination et sous obscurité de la cellule modèle CIGS réalisée avec SCAPS

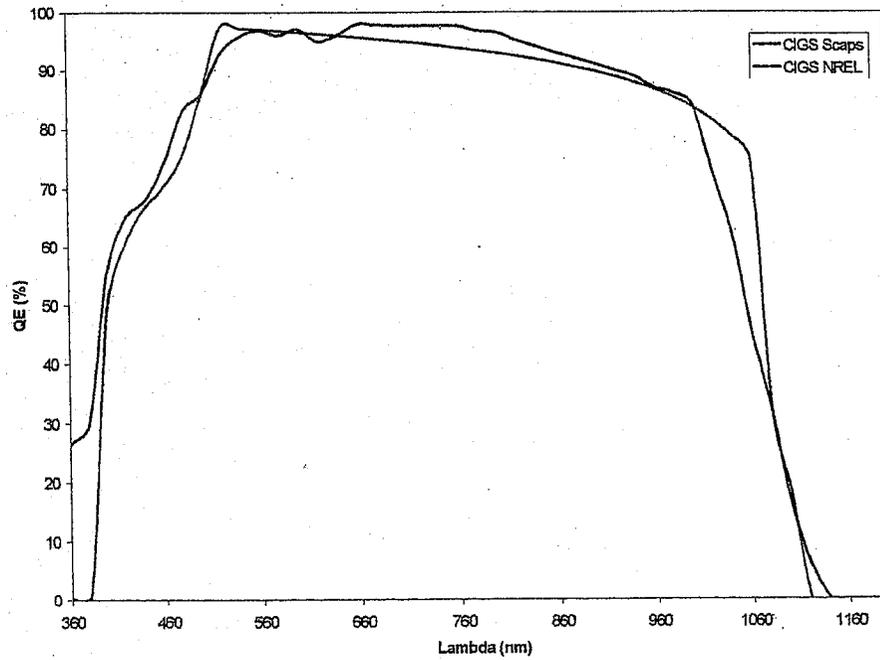


Figure IV- 10 : Réponse spectrale de la cellule CIGS SCAPS et NREL

Les paramètres de diode de cette cellule sont extraits à partir d'un programme d'ajustement en fortran effectué par J. Connolly (Voir manuel : Physics Analysis Workstation « Paw » <http://wwwcn.cern.ch/pl/paw/>). Ce programme utilise un modèle à deux diodes décrits comme suit :

On rappelle l'équation de diode qui caractérise une cellule solaire s'écrit sous la forme suivante :

$$I = I_{\text{Diode}} + \frac{V}{R_{\text{shunt}}} = I_0 \left(\exp\left[\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right] - 1 \right) - I_L + \frac{V}{R_{\text{shunt}}} \quad (\text{IV- 24})$$

L'analyse de la cellule est présentée avec un modèle à deux diodes présentant les mécanismes de recombinaison caractérisés par deux facteurs d'idéalité n_1 et n_2 et de deux courants d'obscurité I_{01} et I_{02} . Dans ce cas, l'équation IV- 24 s'écrit sous la forme suivante :

$$I_D = I_{01} \left[\exp\left(\frac{q(V - I_D R_s)}{n_1 K_B T}\right) \right] + I_{02} \left[\exp\left(\frac{q(V - I_D R_s)}{n_2 K_B T}\right) \right] + \frac{(V - I_D R_s)}{R_p} \quad (\text{IV-25})$$

Les résultats obtenus sont effectués sous obscurité et sont présentés en échelle logarithmique sur la figure VI- 10.

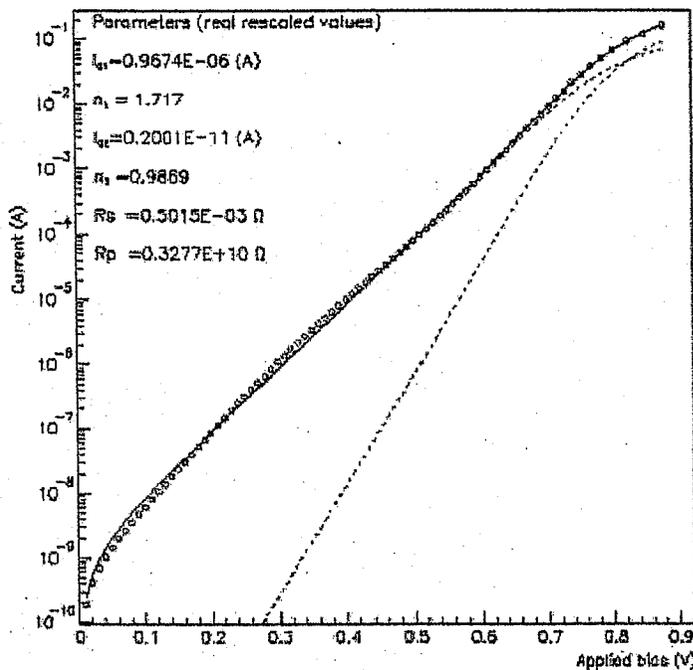


Figure IV-11 : Ajustement de I-V de la cellule record réalisée par Scaps

D'après la figure IV-11, les deux courants de diode sont présentés en pointillé (bleu), les données en rouge et l'ajustement en noir. La première diode a un facteur d'idéalité égal à 1,7 (presque pareille que CIGS obtenue par NREL), tandis que la deuxième, il est ~ à 1.

La diode avec une idéalité égale à 1 signifie que la recombinaison au volume de la couche (chapitre III), alors que celle d'un facteur d'idéalité de 1,7 ce qui se rapproche de la recombinaison à l'interface (proche de 2).

V-2 Variation des paramètres (Etude de sensibilité)

V-2-1 Variation des propriétés de la couche CIGS

Pour les cellules CIGS, la densité des porteurs N_a peut être déterminées à partir des mesures C-V. On peut voir la variation de N_a à partir des relations classiques de courant d'obscurité et de V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{cc}}{I_0} + 1 \right) \quad \text{et} \quad I_0 = A \left(\frac{qD_n n_i^2}{L_n N_a} + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_d} \right) \quad (\text{IV-26})$$

- L'augmentation de N_a conduit à la diminution de I_0 et par conséquent V_{oc} augmente. Le changement de Q_E et J_{sc} est influencé par la profondeur dans la zone de déplétion, puisque les photons rouges sont absorbés en profondeur dans le matériau, alors les électrons créés pour qu'ils soient collectés, dépendent forcément de la diffusion.

Les densités d'état effectives sont généralement connues puisqu'elles dépendent des masses effectives.

Le résultat du produit $N_c \cdot N_v$ détermine la concentration intrinsèque n_i et la variation de V_{oc} est apparente à partir de l'équation IV- 26.

- La mobilité des électrons utilisée est choisie pour un facteur trois fois plus petit que la valeur des matériaux cristallins. Sa variation montre que V_{oc} varie fortement avec la mobilité des porteurs minoritaires. Elle est définie en fonction des coefficients de diffusion des électrons et des trous D_n et D_p respectivement comme suit :

$$\mu_n = \frac{q}{kT} D_n \quad \text{et} \quad \mu_p = \frac{q}{kT} D_p \quad (\text{IV-27})$$

L'augmentation de la mobilité des électrons tend à accroître I_0 et diminue donc V_{oc} .

V-2-2 Variation des défauts

Les performances de la cellule dépendent fortement du nombre des défauts et de la section de capture, alors que la distribution énergétique des défauts profonds à une légère influence sur le rendement. En effet, le nombre de défaut introduit de plus en plus de centre de recombinaison.

La première étape consiste à changer la densité de défauts N_{def} dans chaque défaut de la couche CIGS i.e 1^{er} défaut qui est considéré comme neutre, le 2^{ème} donneurs et le 3^{ème} accepteur.

- Pour le 1^{er} défaut : L'influence de cette variation sur le V_{oc} , I_{cc} et FF est présentée sur les figures VI- 12- a et VI- 12- b respectivement :

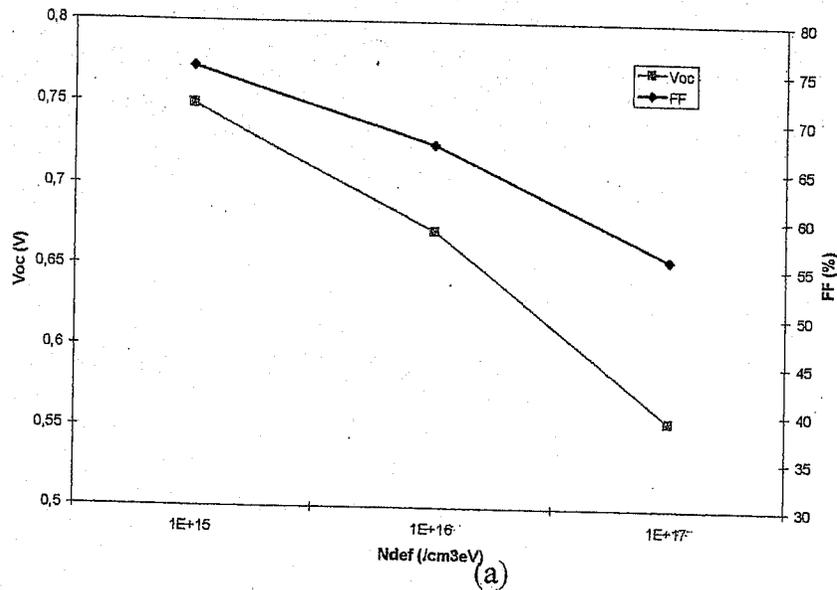


Figure VI-12(a) : Variation de V_{oc} et FF en fonction de la concentration du défaut neutre N_{def}

Pour le défaut n°1 : Il est considéré neutre, au milieu du gap. Jusqu'à une concentration de défaut de 10^{14} cm^{-3} , V_{oc} et le facteur de forme restent pratiquement constants, au-delà de cette valeur, ils commencent à diminuer. La région où la recombinaison est dominante est celle où la tension est élevée avec augmentation de la concentration des défauts.

Donc l'augmentation de la densité d'état pour ce défaut conduit à une diminution de V_{oc} , I_{cc} et FF, aussi, plus N_{def} augmente, plus la recombinaison est dominée par SRH.

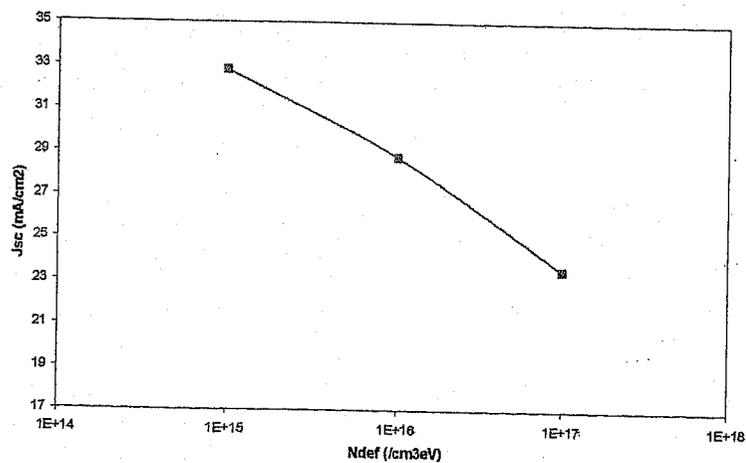


Figure VI-12(b) : Variation de J_{sc} en fonction de la concentration du défaut neutre N_{def}

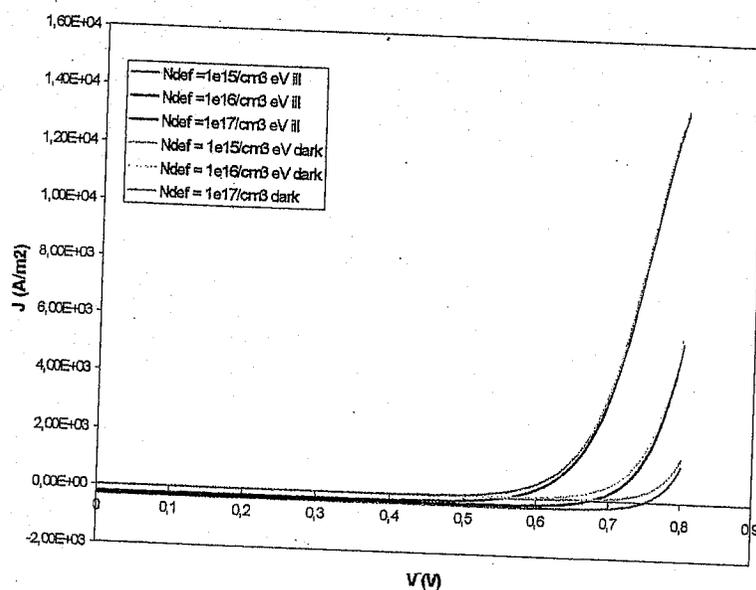


Figure IV- 13 : I-V sous illumination et sous obscurité de CIGS en fonction de la variation du premier défaut : neutre.

Les résultats des performances sont sur le tableau IV- 8 :

N défauts /cm ³ eV	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
10 ¹⁵	0,717	36,65	75,3	19,81
10 ¹⁶	0,639	29,712	67,7	14,25
10 ¹⁷	0,525	22,972	55,88	7,49

Tableau IV- 8 : Performances de la cellule modèle en fonction de la variation de la concentration de défaut neutre.

Pour mieux comprendre cette variation de rendement, l'extraction des paramètres de diode est importante. Ceci est présenté dans le tableau IV- 9.

N défauts /cm ³ eV	I ₀₁ (A)	I ₀₁ (A)	n ₁	n ₂	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
10 ¹⁵	9,9.10 ⁻⁷	7,4.10 ⁻¹²	1,7	1	9,8.10 ⁻²	9,2.10 ¹⁰
10 ¹⁶	8,8.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻¹¹	1,7	0,9	1,2.10 ⁻¹	7,9.10 ⁷
10 ¹⁷	3,3.10 ⁻³	6,7.10 ⁻¹⁰	2	0,8	1,1.10 ⁻¹	10 ¹²

Tableau IV- 9 : Paramètres de diode en fonction de la densité de défauts dans le défaut neutre de la couche CIGS.

D'après ces résultats, on voit bien que plus la concentration de défauts augmente, plus l'idéalité tend vers 2. Dans la région neutre, le courant est du à la diffusion des porteurs minoritaires.

Cependant, pour $n=1$, on est dans le cas d'une diode shockley ce qui explique que la recombinaison prend place dans la partie neutre de l'absorbeur et cela pour une faible densité de défaut. Par ailleurs, pour une densité de défauts élevée, n tend vers 2 et dans ce cas, la recombinaison SRH devient de plus en plus dominante.

- Dans le cas du deuxième défaut qui est considéré comme défaut donneurs avec queue de bandes, la variation de la concentration de défaut n'a aucune influence. Il a été reporté que la contribution d'une telle distribution sur le courant de recombinaison est négligeable [16].
- Pour un 3^{ème} défaut de type accepteur, les résultats de I-V sous illumination et sous obscurité et les performances sont présentés sur la figure IV-13 et le tableau IV-9 et IV-10.

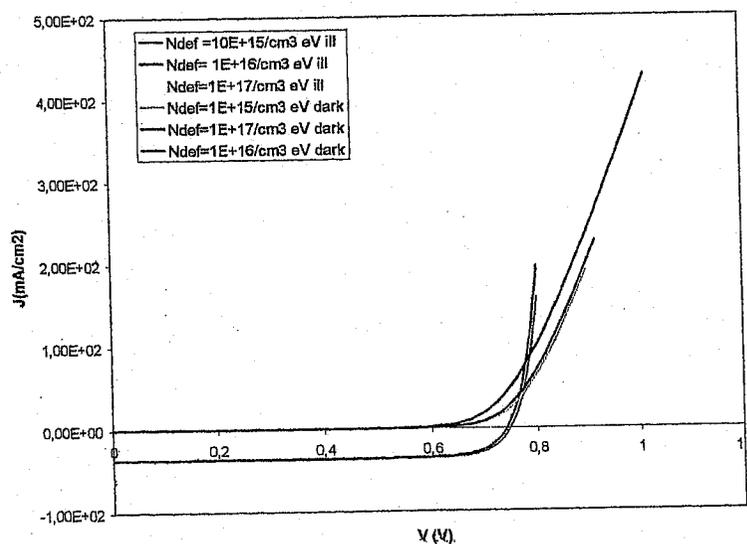


Figure IV-12 : IV sous illumination et sous obscurité en fonction de la variation du défaut accepteur dans CIGS

N défauts (/cm ³ eV)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
10 ¹⁵	0,726	37,130	76,76	20,70
10 ¹⁶	0,719	36,662	76,13	20,08
10 ¹⁷	0,687	34,194	73,34	17,22

Tableau IV- 10: Performances de la cellule CIGS dans Scaps en fonction de la densité de défaut dans le 3^{ème} défaut (accepteur)

N défauts (/cm ³ eV)	I ₀₁ (A)	I ₀₂ (A)	n ₁	n ₂	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
10 ¹⁵	1,1.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻¹²	1,7	0,9	5.10 ⁻²	1,6.10 ¹¹
10 ¹⁶	9,5.10 ⁻⁵	3,4.10 ⁻¹²	1,7	0,9	5.10 ⁻²	6,3.10 ¹⁰
10 ¹⁷	7,7.10 ⁻⁵	6.10 ⁻¹²	1,5	0,9	4,8.10 ⁻²	4,310 ¹⁰

Tableau IV-11 : Paramètres de diode en fonction de la densité de défaut dans le 3^{ème} défaut (accepteurs) de la couche CIGS.

L'augmentation de la densité de défaut dans ce cas conduit à la diminution du courant, cela est lié à la longueur de diffusion qui diminue avec l'augmentation du courant d'obscurité.

Les résultats de I₀₂ et n₂ sont du au fait que Scaps utilise un modèle à une diode. Le facteur d'idéalité ~2 dans la majorité des cas. Le fait que n ou bien A n'augmente pas au delà de 2 dans la majorité des cas est du peut être que Scaps ne tient pas compte des recombinaisons tunnel.

VI- Les Cellules CIS électrodéposés (CISEL)

VI- 1 Les défauts dans les cellules CIS

L'étude par admittance des cellules à base de Cu(In,Ga)Se₂ met en évidence la présence d'un niveau à l'interface, situé entre 50 et 200 meV de la bande de conduction, selon les conditions de recuit à l'air de la cellule avant la mesure [42], et celle d'un niveau de type accepteur dans le volume de l'absorbeur, situé à environ 300 meV de la bande de valence [36]. La tension de circuit ouvert est directement corrélée à la concentration de ce niveau de volume, qui est donc le principal centre de recombinaison. Ce centre est attribué à Cu_{In}. Un spectre d'admittance caractéristique [23] est représenté sur la figure IV- 14 : le défaut

d'interface est caractérisé par un pic de densité d'états plus intense et étroit que celui de la densité d'états du niveau de volume.

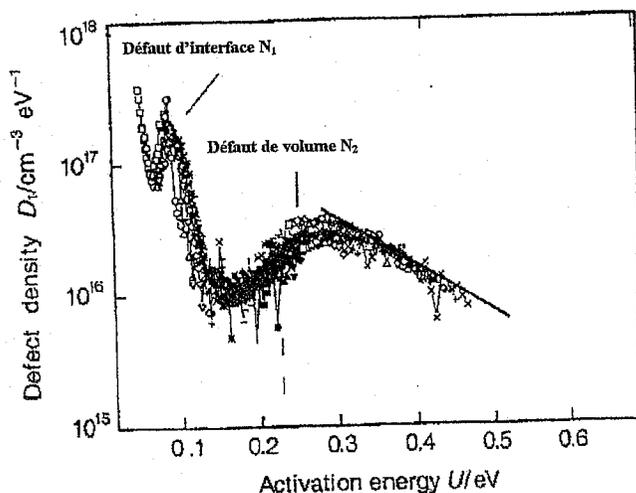


Figure VI- 14 : Spectre de densité d'états obtenu par spectroscopie d'admittance d'une cellule de ZnO / CdS / Cu(InGa)Se₂ [23]

Luck et al [43], dans le cadre d'une étude sur l'influence du sodium sur les propriétés des absorbeurs de CuInS₂, ont mis en évidence un niveau à 300 meV, qui ne dépend pas de la teneur en sodium. La position de ce niveau n'est pas discutée. Kneissel et al. [44] identifient pour des cellules à base d'absorbeurs de CuInS₂, élaborées par sulfuration de précurseurs de Cu/In, avec un excès en cuivre, deux niveaux, à 290 et à 510 meV. Ces deux niveaux sont parfois observés sur un même spectre. Ces deux pics sont analysés par DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) et identifiés comme étant des défauts de porteurs majoritaires, c'est-à-dire de type accepteur. De plus, les mesures à différentes polarisations montrent que la position des niveaux ne change pas, ce qui montre que ces niveaux sont associés à des défauts de volume. L'hypothèse est faite ici que le niveau de Fermi n'est pas ancré à l'interface. Il est possible de corréler le V_{CO} à la densité du défaut à 510 meV, de manière analogue aux cellules de Cu(In,Ga)Se₂: V_{CO} décroît lorsque la densité de défauts augmente. Siemer et al. [45] ont montré que la présence des défauts dans CuInS₂ dépendait cependant fortement de la méthode de préparation. Le défaut à 500 meV est corrélé à la valeur de V_{CO}, de manière analogue aux cellules de Cu(In,Ga)Se₂ avec le défaut à 300 meV. Cependant, il s'avère que des cellules ne présentant pas de défaut à 500 meV n'ont pas forcément un meilleur V_{CO}. Les

paramètres d'élaboration et la présence de ce niveau à 500 meV n'ont pas pu être corrélés au cours de cette étude.

Siemer et al. [46] ont étudié également par admittance des cellules de CuInS_2 préparées par recuit thermique rapide de précurseurs de Cu/In sous atmosphère de soufre élémentaire. Un seul niveau à 140 meV est observé, attribué à un défaut d'interface. Aucune corrélation significative n'a pu être mise en évidence entre les paramètres du recuit thermique rapide, les paramètres IV et les densités d'états.

Töpper et al. [47] ont étudié également des cellules à base de CuInS_2 élaborées selon le même procédé, mais présentant des rendements nettement inférieurs. Ils observent un seul niveau de très faible énergie, compris entre 10 et 20 meV, selon le rapport Cu/In. Ce défaut est attribué à un défaut d'interface, par le fait qu'un niveau doit croiser le niveau de Fermi pour être mesuré par admittance.

Turcu et al. [30] ont étudié des cellules élaborées à partir d'absorbteurs de $\text{CuIn}(\text{S}_y, \text{Se}_{1-y})_2$ et de $\text{Cu}(\text{Ga}_{0,3}\text{In}_{0,7})(\text{S}_y, \text{Se}_{1-y})_2$, le taux de sulfuration y variant entre 0 et 0,7. Ces absorbteurs sont préparés par co-évaporation. Les auteurs identifient un niveau de volume et un niveau d'interface, de manière analogue aux cellules de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. Au fur et à mesure que le taux de sulfuration augmente, les énergies d'activation des deux niveaux augmentent.

Ces énergies augmentent également en présence de gallium. En l'absence de gallium, les niveaux de volume et d'interface augmentent respectivement de 308 meV à 388 meV et de 67 à 290 meV, lorsque y augmente de 0 à 0,59. En présence de gallium, pour $y = 0,7$, les niveaux de volume et d'interface sont alors situés à 508 et 347 meV. On note que le niveau de volume tend vers 500 meV, valeur également répertoriée par Kneissel et al. [44], lorsque le taux de sulfuration de $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ augmente. Par contre, à la différence de ces derniers, Turcu et al. [16] ont mis en évidence la présence d'un défaut d'interface. Toutes ces études montrent que les valeurs de niveaux répertoriées pour CuInS_2 sont relativement disparates, et dépendent fortement de la méthode de préparation de l'absorbeur.

Récemment, Darga et al [48] ont étudié deux cellules $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se}_2)$ électrodéposées, une de rendement de 10% semblable à notre cellule de 10,5% étudiée au chapitre III et l'autre un peu moins bonne de 7% de rendement. Ils ont noté la présence de deux défauts N_1 et N_2 .

Le défaut N_1 apparaît dans le rang de température allant de 80K à 130K alors que le défaut N_2 est situé entre 190K et 260K. Pour la cellule à 7% un autre défaut N_3 apparaît à des températures élevées (290K- 340K). Les niveaux de défauts peuvent alors affecter le transport électronique dans la cellule et ce par le biais de leur densité et la position énergétique à l'intérieur du gap de l'absorbeur et cela par : des niveaux peu profonds qui peuvent être considérés comme dopants et contribuent à l'augmentation de la concentration des porteurs libres ou par des niveaux profonds qui peuvent agir comme des centres de recombinaison réduisant ainsi les performances de la cellule.

Les énergies d'activation et les concentrations des défauts sont présentées sur le tableau IV- 11 et la figure IV- 14.

	$E_{a1}(\text{meV})$	$E_{a2}(\text{meV})$	$E_{a3}(\text{meV})$
Cellule de 10%	93	231	
Cellule de 7%	103	232	510

Tableau IV-12 : Energie d'activation des défauts N_1 , N_2 et N_3

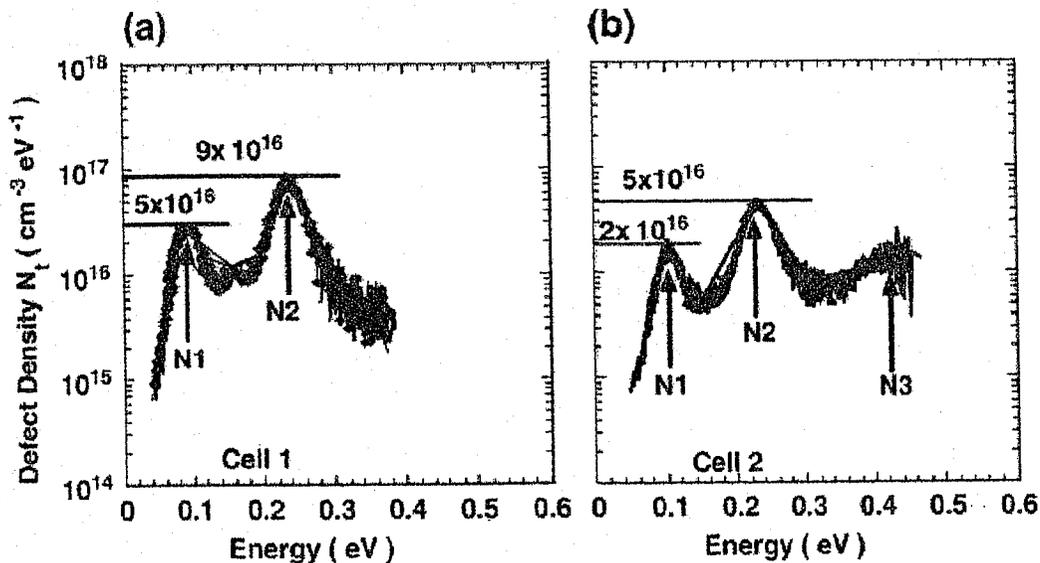


Figure IV- 15 : Distribution de densité des défauts N_1 et N_2 déterminée par AS pour la cellule 1 (a) et la cellule 2 contenant N_3 (b)

Darga et al constate que la densité des défauts N_1 et N_2 présents dans la bonne cellule est plus élevée que celle trouvée dans la mauvaise, donc c'est le défaut N_3 présent dans la mauvaise cellule qui est à l'origine des pertes dans le rendement. En effet, un défaut profond avec une énergie d'activation de 510 meV peut être à l'origine d'un centre de recombinaison qui limiterait le rendement.

VI-2 La cellule CISEL modèle

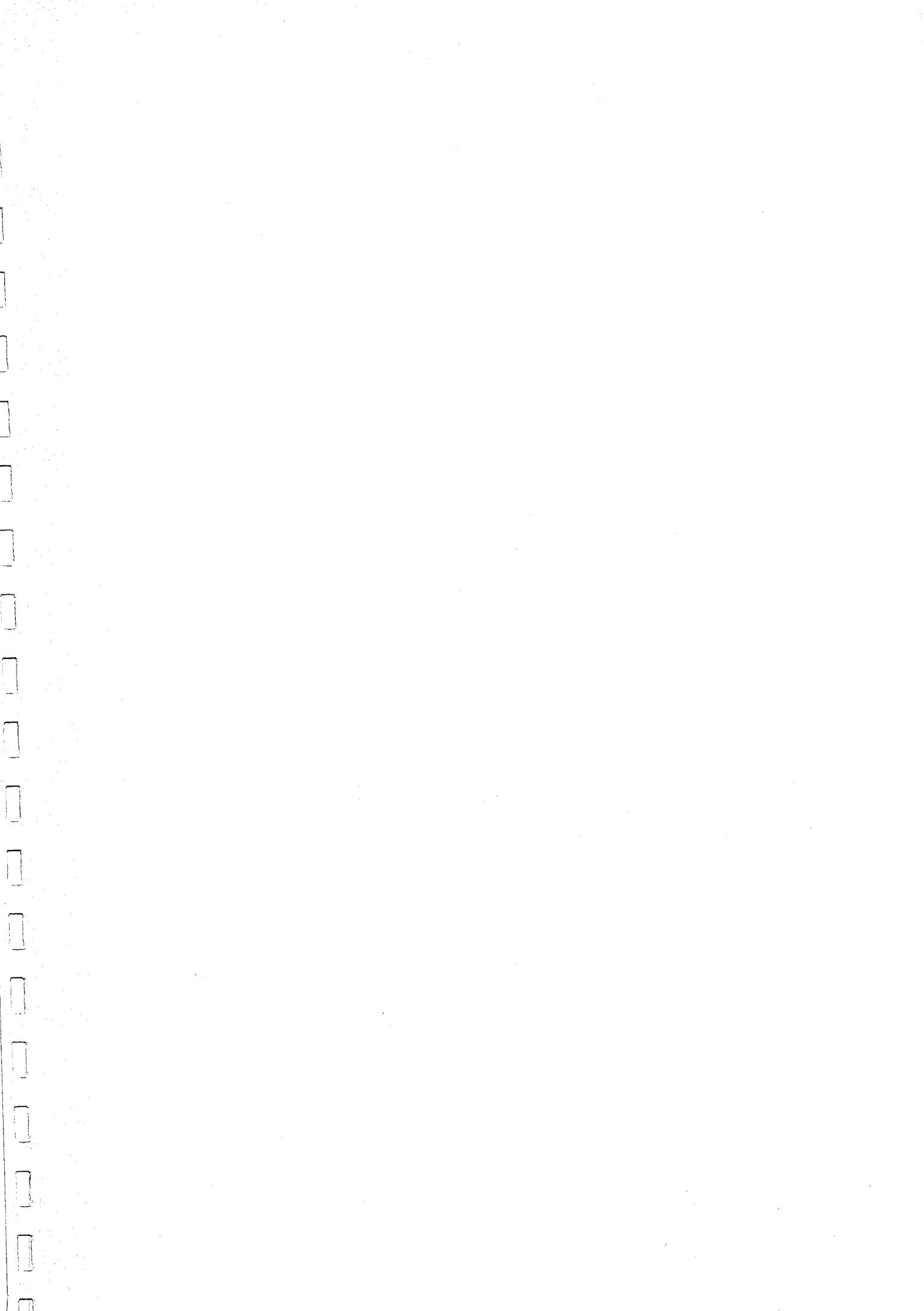
Dans le cas des cellules CISEL, la même étude de modélisation a été faite que pour les cellules CIGS. Puisque la cellule CIGS « modèle » est utilisée comme référence, le choix des paramètres des couches de ZnO et de CdS est le même, reste à déterminer les paramètres de la couche CIS.

Le modèle de cette cellule a été fait à partir d'un ensemble de paramètres correspondant aux cellules CIS électrodéposée. De nombreux paramètres non disponibles ont été choisis parmi des valeurs typiques pour les semiconducteurs. Les paramètres des différentes couches sont présentés sur le tableau IV- 13.

	Al : ZnO	i : ZnO	CdS	CIS
Épaisseur: (µm)	0,5	0,05	0,050	2
Eg (ev)	3,4	3,4	2,45	1,12
χ (eV)	4,5	4,5	4,5	4
ε _r	9	9	10	13,6
N _c (cm ⁻³)	2.10 ¹⁸	2.10 ¹⁸	2.10 ¹⁸	7.10 ¹⁷
N _v (cm ⁻³)	10 ¹⁹	10 ¹⁹	1.10 ¹⁹	10 ¹⁹
V _{th} (n)(cm ⁻²)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
V _{th} (p)(cm ⁻²)	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷	10 ⁷
μ _n (cm ² /Vs)	200	200	5	10
μ _p (cm ² /Vs)	20	20	0,5	5
N _d (cm ⁻³)	10 ²⁰	10 ¹⁵	2.10 ¹⁷	10 ¹⁰
N _a (cm ⁻³)	0	0	0	1,7.10 ¹⁶

Tableau IV- 13 : Paramètres des couches de la structure ZnO/CdS/CIS.

Notons qu'il n'est pas évident de trouver les valeurs exactes sur ces paramètres vu que les recherches sur les cellules CIS électrodéposées sont peu nombreux comparés à ceux de la cellule CIS évaporées ou CIGS. Nous nous sommes basés sur la reproduction des mesures expérimentales de la cellule CIS élaborée à l'IRDEP (Chapitre III).



A l'interface CdS/CIGS est présenté le défaut de type accepteur avec une concentration $N_{\text{def}} = 10^{10}/\text{cm}^2$ avec une distribution simple à un niveau d'énergie de 0,15 eV.

Les résultats de modélisation de la caractéristique I-V, réponse spectrale ainsi que les performances sont présentées sur la figure IV- 16, figure IV-17 et tableau IV- 15 et sont comparées à celle de la cellule CISEL de rendement de 10,5% (voir chapitre III).

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CIS électrodéposée	0,718	22,3	66	10,5
CIS Scaps	0,644	21	78,4	10,61

Tableau IV- 15 : Performances des cellules CISEL et CIS réalisée avec Scaps.

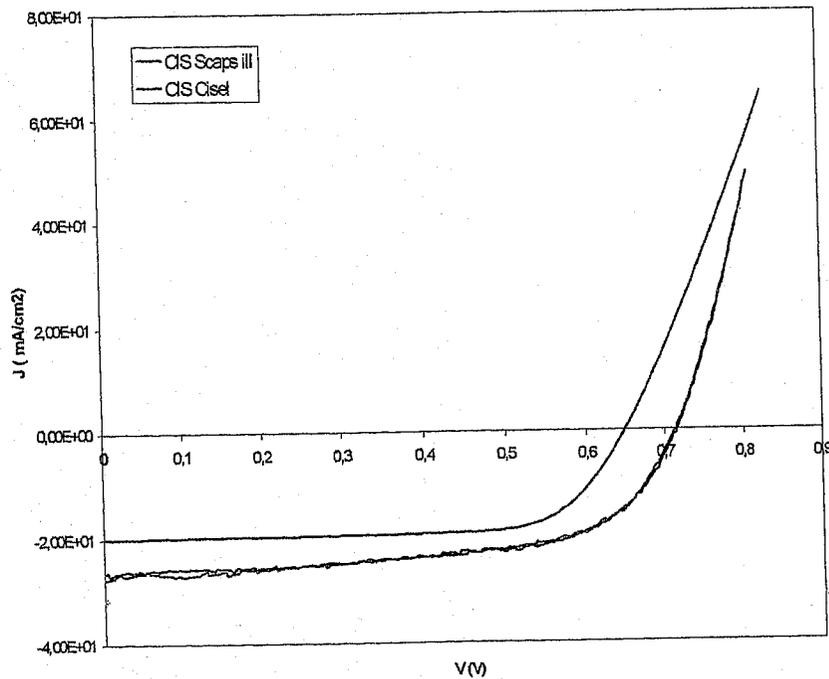


Figure IV- 16 : Caractéristique I-V de la cellule CIS réalisée par Scaps.

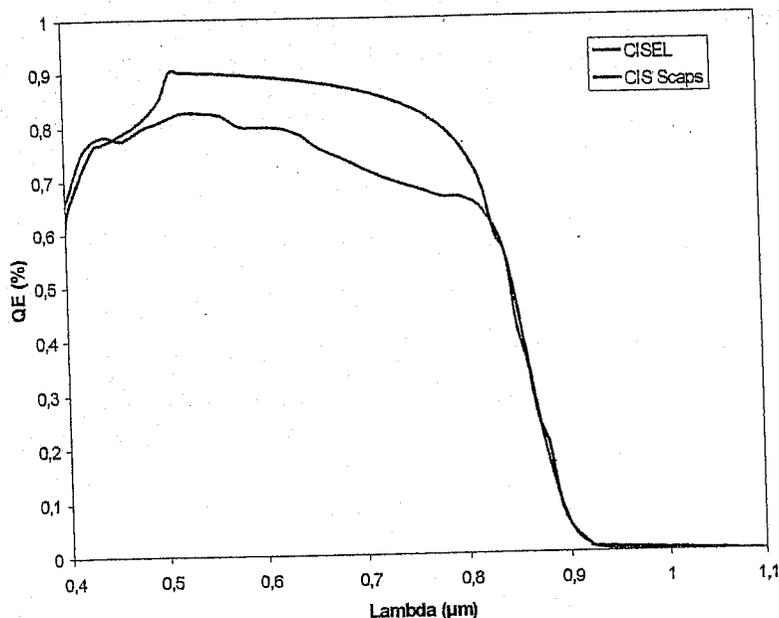


Figure IV- 17 : Réponse spectrale de la cellule CISEL et CIS réalisée par Scaps.

Les résultats de la réponse spectrale de la cellule CIS modélisée par Scaps est en concordance avec La cellule CISEL. On voit bien que le rendement quantique de CIS modélisée est supérieur à celui de la cellule CISEL et cela dans le bleu et dans le domaine d'absorption de CdS et De CIS.

IV-2-1 Etude de la variation de la concentration de défauts sur les performances de CIS

Comme il a été montré précédemment, la recombinaison dominante dans les cellules de type CIS est à l'interface CdS/CIS. Par ailleurs, cette recombinaison limite la tension en circuit ouvert, (voir au chapitre II), surtout si elle est assistée par effet tunnel.

Pour valider cela, une simulation par Scaps a été effectuée afin de mieux voir le rôle de facteur de perte que joue cette recombinaison, pour cela, comme dans le cas de CIGS dans la partie précédente, la variation de la concentration de défaut est étudiée. Les résultats sont présentés sur le tableau IV- 16.

N_{def} ($cm^{-3} eV$)	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
$5 \cdot 10^{16}$	683	21,3	77	11,2
10^{17}	681	20,3	75	10,4
10^{18}	669	16,3	66	7,2
$5 \cdot 10^{18}$	652	12,7	58	4,8

Tableau IV- 16 : Influence de la variation de la densité de défaut sur les performances de CIS réalisé avec Scaps.

Si la densité de défaut est entre 10^{16} et 10^{17} , la recombinaison à l'interface domine. Au-delà de 10^{18} , la recombinaison devient au niveau du volume. Cependant, ce changement montre l'effet dramatique sur les valeurs de Jsc plus que sur Voc et FF. Par exemple pour $N_d = 10^{18} cm^{-3} eV$, la valeur de Jsc diminue de plus de 40% alors que pour Voc et FF elle est de 5%.

L'analyse I-V effectuée révèle que le facteur d'idéalité A est supérieure à 2, d'où l'explication que la recombinaison est à l'interface avec effet tunnel. Une première étude de simulation par SCAPS a mis en évidence l'influence de la densité de défaut à l'interface CdS/CIS. Les résultats sont présentés sur le tableau IV-17.

$N_{defCdS/CIS}(cm^{-2})$	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
10^{10}	0,644	21,013	78,93	10,61
10^{11}	0,582	21,034	78,4	9,6
10^{12}	0,515	21,034	77,98	8,45
10^{13}	0,453	21,034	76,86	7,32
10^{14}	0,393	21,034	74,95	6,19
10^{15}	0,335	21,036	72,11	5,08
10^{16}	0,286	21,031	66,61	4,01

Tableau IV- 17 : Variation de $N_{defCdS/CIS}$ dans la cellule CIS réalisée avec SCAPS.

On voit très bien que la détérioration des performances de la cellule est due aux valeurs élevées de la densité de défaut à l'interface surtout pour le Voc qui diminue plus de

50%. Pour confirmer ces résultats, il est préférable de déterminer A, mais malheureusement, comme SCAPS n'inclut pas la recombinaison avec effet tunnel, il nous est impossible de déterminer le facteur d'idéalité avec précision. Néanmoins, d'après toutes les études menées et les résultats obtenus (chapitre III), pour les cellules CIS A est plus grand de 2 ~3, ce qui signifie que l'effet tunnel est présent, alors la diminution du rendement des cellules est due au fait que A augmente en fonction du grand nombre de défaut et de leur densité.

IV- 2- 2 Les limites du modèle

L'approche que nous avons adoptée mène à un modèle qui est capable de décrire le principe de base dans les dispositifs de type CIGS. Le modèle est basé sur des paramètres des différentes couches présentés précédemment. Le choix et la disponibilité des paramètres sont très difficiles à déterminer, et malgré cette difficulté, nous avons pu obtenir une concordance des résultats obtenus avec ceux de l'expérience. Cependant, pour une première étude, les résultats sont satisfaisants et peuvent conduire à une amélioration des performances de ces structures. Le point le plus susceptible du modèle utilisé est la non disponibilité des recombinaisons avec effet tunnel.

Bibliographie

- [1] Clugston D, Basore P. PC1D Version 5: 32-bit Solar Cell Modeling on Personal Computers. Conference Record, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA, September 1997; 207-210. Also, see <http://www.pv.unsw.edu.au/pc1d/>
- [2] Analysis of Microelectronic and Photonic Structures (AMPS) software was developed at Pennsylvania State University under the direction of S.J. Fonash with funding from the Electric Power Research Institute. Also, see <http://www.psu.edu/dept/AMPS/>
- [3] M. Zeman, M. Kroon and J. van den Heuvel.
- [4] A. Niemegeers, S. Gillis and M. Burgelman. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6- 10 July, 1998, Vienne, Autriche. PP. 672-675.
- [5] S. Degrave, m. Burgelman and P. Nollet. 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1é-16 May 2003, Osaka, japan . PP. 554- 558.
- [6] M. Burgelman, p. Nollet and S. Degrave. Thin solid films, 361-362 (2000). PP. 527- 532.
- [7] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [8] M. Gloekler. Numerical Modeling of CIGS Solar Cells: Definition of the Baseline and Explanation of Superposition Failure. Ph D. Colorado State University. 2003
- [9] B. Tell, J. L. Shay and H. M. Kasper. Phys. Rev. B 4 (8), 1971. PP. 2463.
- [10] R. Scheer, K. Diesner and H- J. Lewerenz. Thin solid films 168, 1995. PP. 130.
- [11] A. Niemegeers, Physical model for polycrystalline heterojunctions. Ph D, Dissertation, Gent, Belgique, 1998.
- [12] H. Pauwels and G. vanhoutte. J. Phys. D: Applied Physics, Vol. 11, 1978. PP. 649.
- [13] M. Burgelman. Proceeding of the 12th European PVSEC, Amsterdam, 1994. PP. 1557.
- [14] S.J. fonasch. Communication in Solid- State Electronics, Vol.22, 1979. PP. 907- 910.
- [15] S.M. Durbin and J. L. Gray. Proceeding of the first WCPEC, 1994. PP. 1746.
- [16] M. Burgelman, A. De Vos and A. Niemegeers. Proceeding of the 12th European PVSEC, Amsterdam, 1994. PP. 1557.
- [17] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, New York, 1983.
- [18] F. S. Hasoon. Thin Solid Films 387, 2001, 1.
- [19] A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, 1967.
- [20] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock, J. Appl. Phys. 83, 318, 1998.

- [21] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, *Phys. Status Solidi A* 179, 2000.
- [22] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, *Thin Solid Films* 387, 71, 2001.
- [23] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 80, 1996. PP. 4411-4420.
- [24] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* 57, 9642 (1998).
- [25] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3199 (1998).
- [26] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 83, 318 (1998).
- [27] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, *Phys. Status Solidi A* 179 (2000).
- [28] L. B. Fabick and K. L. Eskenas, *Proc. of the 18th IEEE PVSC*, 754 (1985).
- [29] J. T. Health. PhD thesis, University of Oregon, 2002.
- [30] M. Turcu, I. M. Kötschau, and U. Rau, *J. Appl. Phys.* 91, 39 1 (2002).
- [31] R. N. Bhattacharya, A. Balcioglu, K. Ramanathan, W. K. Batchelor, and R. K. Ahrenkiel, *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2000).
- [32] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, and H. W. Schock, *Phys. Status Solidi A* 179 (2000).
- [33] U. Rau et al., *J. Appl. Phys.* 86, 497 (1999).
- [34] M. Igalson and P. Zabierowski, *Thin Solid Films* 361 (2000).
- [35] J. AbuShama, S. Johnston, R. Ahrenkiel, and R. Nou fi, *Proc. of the 29th IEEE PVSC*, 740 (2002).
- [36] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H. W. Schock, *Thin Solid Films* 387, 71 (2001).
- [37] U. Rau et al., *Solid State Commun.* 107, 59 (1998).
- [38] G. L. Miller, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-19, 1103 (1972).
- [39] J. P. Kleider, D. Mencaraglia and Z. Djebbour, "A new treatment of Schottky barrier capacitance-voltage characteristics: discussion of usual assumptions and determination of the deep gap states density in a-SiGe alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids* 114, 432 - 434 (1989).
- [40] Heath et al. *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, 3, 1002 (2004).
- [41] D. V. Lang. Deep-Level transient spectroscopy : A new method to characterize traps in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 45 : 3023, (1974).
- [42] U. Rau, A. Jasenek, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, D. Lincot and L. Kronik, *Proc. 2nd. World Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna* (1998), 428-433.
- [43] I. Luck, J. Kneisel, K. Siemer, J. Bruns, R. Scheer, R. Klenk, N. Janke, D. Bränig, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 151-158.

- [44] J. Kneissel, F. Siemer, I. Luck and D. Bräunig, *J. Appl. Phys.* (2000), Vol 88, N°9.
- [45] K. Siemer, J. Kenisel, I. Luck, J. Klaer, R. Scheer, R. Klenk, D. Brüning, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 Suppl. (2000)
- [46] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67 (2001) 159-166.
- [47] K. Töpfer, J. Bruns, A. Boden, J. Klaer and D. Bräunig, *Proceedings of the 2nd World Conference on Solar Energy Conversion*, 1998, Vienna, 557-560.
- [48] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, A. Migan Dubois, V. Bermúdez, J.P. Connolly, C.M. Ruiz, J.-F. Guillemolles, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6999- 7003.
- [49] Chopra, *Thin Film Solar Cells*, (1983).
- [50] Y.B. He, A. Polity, H.R. Alves, I. Österreicher, W. Kriegseis, D. Pfisterer, B.K. Meyer, M. Hardt, *Thin solid Films* 403- 404 (2002) 62- 65.
- [51] D. Clugston, P. Basore, *Proceeding of the 26th IEEE Potov. Special. Conference*, (IEEE, Anaheim CA, 1997), 207- 210.
- [52] S. Selberherr: *Analysis and Simulation of Semiconductors Devices*, (Springer- Verlag, Wien, 1984).
- [53] M.S. Mock, *Analysis of Mathematical Models of Selmiconductors Devices*, (Boole Press, Dublin, 1983).
- [54] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beir, R. Schäffler, J. parisi, *Thin solid Films* 403- 404, (2002), 280- 286.
- [55] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H.W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, S. Zott, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 5, (1997), 121- 130.
- [56] U. Rau and H.W. Shock, *Book: Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells*, (2001)

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié les cellules solaires en couche mince de type CI(G)S. En premier temps, nous avons mené dans le cadre du projet CISEL, une étude de caractérisation des cellules $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ (CIS) électrodéposées. L'objectif était de montrer l'intérêt que porte la méthode d'électrodépôt (électrolyse) qui s'avère une méthode simple et peu coûteuse. Nous avons donc réussi à réaliser des cellules à base de CuInSe_2 avec excès de soufre dont le rendement est de 10,5 %, ce qui représente un record pour des cellules préparées par électrolyse.

Des mesures de caractérisation ont été effectuées. La principale méthode de caractérisation d'une cellule est la mesure de son rendement de conversion et de ses différents paramètres, issus des caractéristiques courant-tension, à savoir la tension en circuit ouvert, V_{CC} , le courant de court-circuit, J_{CC} , le facteur de forme. La mesure du rendement quantique d'une cellule est également couramment menée, afin de calculer le courant de court-circuit sur le spectre solaire de référence (AM 1,5) et la valeur de la bande interdite de l'absorbeur. Ces deux méthodes constituent la procédure de base de caractérisation des cellules solaires produites.

D'après les résultats de caractérisation obtenus, le facteur de forme de la cellule (meilleure), sont faibles, inférieurs à 70 %, par rapport aux valeurs de la littérature : ceci est caractéristique de forts taux de recombinaison. Les rendements quantiques et les valeurs de constante d'idéalité suggèrent des processus de recombinaison à l'interface. Les énergies de bande obtenues sont de l'ordre de 1,47eV ce qui nous permet de dire que pour les plus fortes valeurs de bande interdite, nos rendements se rapprochent des meilleures cellules de la littérature. Au vu de ces résultats, on peut dire que « notre procédé est plus adapté pour la réalisation de cellules à grande bande interdite ».

Dans une deuxième étape, nous avons mis en évidence l'effet du traitement brome sur des cellules de type CIGS. Les échantillons ont été élaborés à ZSW et ont montré l'effet bénéfique que porte le traitement brome sur ce type de cellules. A cause de la complexité chimique des états d'interfaces pour ce type de dispositif, et pour des raisons fondamentales, il est difficile d'obtenir un rendement élevé. En effet, les surfaces de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se}_2)$ obtenues par co-évaporation sont généralement très rugueuses d'où la difficulté d'avoir une caractérisation précise des surfaces et une interprétation claire des données expérimentales.

De ce fait, la mise au point d'un traitement au Brome, a permis l'obtention d'une surface de CIGS spéculaire avec un contrôle de la morphologie, de la rugosité. Ce traitement conduit à la formation de Se^0 en surface qui peut être éliminé par l'action d'une solution de

type KCN. Une amélioration significative des rendements des cellules photovoltaïques est alors observée.

Les résultats obtenus pour les cellules non traitées, montrent que le processus de recombinaison est très dominant au niveau des interfaces pour ce type de cellules. Les faibles rendements sont expliqués par cette contribution. On peut dire donc que le traitement en brome améliore les propriétés de surface, diminue les recombinaisons à l'interface et augmente alors le rendement.

Pour valider ces résultats, nous avons présenté la méthode de détermination des énergies d'activation, ceci est effectué par des mesures IVT. L'énergie d'activation obtenue pour les cellules CIS est de l'ordre de 1,45 eV proche de la valeur de la bande interdite qui est de 1,47eV, ce qui permet de confirmer nos résultats obtenus. Encore une fois, les cellules mesurées montrent une contribution flagrante de recombinaison à l'interface accompagnée d'effet tunnel.

Dans le cas du traitement brome, L'énergie d'activation extrapolée est de 0,82 eV pour la cellule CIGS non traitée et de 1,85 eV pour la cellule traitée. Après traitement brome, il y a donc une augmentation nette de l'énergie d'activation, cohérente avec l'augmentation de la tension de circuit ouvert.

En dernier, pour mieux comprendre les pertes qui affectent nos cellules, nous avons trouvé nécessaire de faire une modélisation de ce type de structures. Cette dernière est effectuée par le programme Scaps. L'objectif était de trouver un modèle à partir de lequel, la contribution des pertes sur les performances sera déterminée. L'étude est basée sur le choix de paramètres et de leur sensibilité vis-à-vis des performances de la cellule. Nous avons réussi à modéliser une cellule modèle de type CIGS d'un rendement proche de 19,5% obtenu par NREL et un modèle de la cellule CISEL de 10,5% de rendement. Nous nous sommes basé sur la variation des paramètres défauts (concentration au volume et à l'interface CdS/CIS) et voir son évolution par rapport au rendement des cellules.

Dans le cas de la cellule CIGS, nous avons constaté que jusqu'à une concentration de défaut de 10^{14}cm^{-3} , Voc et le facteur de forme restent pratiquement constants, au-delà de cette valeur, ils commencent à diminuer. La région où la recombinaison est dominante est celle où la tension est élevée avec augmentation de la concentration des défauts. Donc l'augmentation de la densité d'état pour ce défaut conduit à une diminution de Voc, Icc et FF, aussi, plus N_{def} augmente, plus la recombinaison est dominée par SRH.

Pour la cellule CIS, On voit très bien que la détérioration des performances de la cellule est due aux valeurs élevées de la densité de défaut à l'interface surtout pour le Voc qui diminue plus de 50%.

Enfin, le modèle présenté est capable de décrire le principe de base dans les dispositifs de type CIGS. Il est basé sur des paramètres des différentes couches. Le choix et la disponibilité des paramètres sont très difficiles à déterminer, et malgré cette difficulté, nous avons pu obtenir une concordance des résultats obtenus avec ceux de l'expérience.

Cependant, pour une première étude, les résultats sont satisfaisants. Des études complètes sur l'influence de divers paramètres du dispositif ont été réalisées pour confirmer la validité du modèle et pour améliorer la compréhension physique des cellules de CIGS. Avec des petits changements dans le modèle de base, il est possible de modéliser avec succès un vrai dispositif avec une structure simple de trois couches : ZnO/CdS/CIGS.

Les travaux futurs se concentreront sur l'application de la technique de modélisation pour expliquer d'autres mécanismes de pertes qui sont observés dans des dispositifs expérimentaux, par exemple les fluctuations de gap (gradient) ou encore mieux contrôler les recombinaisons. Du côté expérimental, les perspectives de développement se situent à deux niveaux. D'une part, l'augmentation du rendement, dont le potentiel peut être situé entre 20 et 25 %, nécessitera des efforts importants de caractérisation, de compréhension, d'optimisation et d'innovation. D'autre part, la production de masse de modules verra sans doute l'émergence de filières à bas coût au côté des filières de haut rendement, et l'utilisation de substrats souples et légers, de type plastique ou métal. Ce sont autant de défis à relever pour les chercheurs sur des bases fortement pluridisciplinaires.

ملخص

هذا العمل يتعلق بدراسة خصائص ونماذج الخلايا الشمسية من النوع الرقيق على شكل Cu(In,Ga)(S,Se)_2 حاليا وصل مردود هذه الخلايا إلى 19,5% متحصل عليه في المخبر الأمريكي للطاقت المتجددة بواسطة طريقة التبخر، طريقة أخرى بسيطة وأقل تكلفة وهي طريقة إيلكترودبنيو أظهرت أنه يمكن الحصول على مردود يساوي 10,5% وهذا بالنسبة للخلايا الشمسية من نوع CuInSe_2 (CIS) بعد إجراء قياسات لدرجة الحرارة أظهرت النتائج أن روكمبينزو بجوار CdS/CIGS هي المسيطر لفهم أفضل لهذه الظاهرة، نموذجة هذه الخلايا الشمسية مهمة ويمكن فعلها عن طريق برنامج يدعى SCAPS الهدف هو الحصول على نموذج للنوعين من الخلايا، هذا ممكن وذلك بناء على النتائج التجريبية المحصلة عليها سابقا وكذلك على طريقة اختيار المكونات التي تميز هذه الخلايا النتائج الأولية بينت وجود خسائر للمردود وقد أكدت هذه النتائج بدراسة للحساسية للمكونات والأبعاد، أخيرا بفضل هذه الدراسة وهذه النماذج المحصلة عليها تحديد أي نوع من الخسائر التي تؤدي إلى انخفاض المردود.

Résumé

Ce travail concerne la caractérisation et la modélisation des cellules solaires de type Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Actuellement les cellules de type ZnO/CdS/CIGS ont un rendement de 19,5% obtenu par NREL, elles sont fabriquées sous vide. L'électrodéposition paraît une méthode simple et moins coûteuse pour l'élaboration des cellules de type CuInSe_2 (CIS). Grâce à cette méthode, un rendement élevé de 10,5% a été obtenu et est considéré parmi les rendements record pour ce type de cellule électrodéposées (CISEL). Après des mesures effectuées sous température, les résultats de caractérisation révèlent que la recombinaison dominante est au niveau de l'interface CdS/CIS .

Pour pouvoir mieux comprendre ce phénomène, une modélisation des cellules CIGS et CIS a été effectuée par le programme Scaps. Le but est d'obtenir une cellule ou un modèle de référence pour les deux types de cellules. Cela est basé sur le choix des paramètres des différentes couches. Les premiers résultats obtenus mettent en évidence la présence de pertes par recombinaison, ceci a été vérifié par l'étude de sensibilité des paramètres et en particulier les défauts. A partir de ces deux modèles de base, on pourra déterminer les différentes pertes qui affectent les performances des cellules (recombinaison, optiques,...) ainsi donc, l'amélioration du rendement.

Abstract

This work relates the characterization and the modelling of the solar cells of type Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Recently, the ZnO/CdS/CIGS solar cells have a efficiency of 19,5% obtained by NREL, by co evaporation method. The electrodeposition appears a simple and less expensive method for the development of CuInSe_2 (CIS) solar cells. Thanks to this method, efficiency of 10,5% was obtained and is considered among the record efficiency for these cell (CISEL). After the measurements taken under temperature, the results of characterization reveal that the dominant recombination is on the level of the CdS/CIS interface.

For comprehension of this phenomenon, a modelling of CIGS and CIS solar cells was carried by the Scaps program. The objective is to obtain a cell or a model of reference for the two types of cells. That is based on the choice of the parameters of layers. The first results obtained the presence of losses by recombination, this was checked by the study of sensitivity of the parameters and in particular the defects. From these two basic models, one will be able to determine the different losses which affect the performances of the cells (recombination, optics,...) thus, improvement of efficiency.