

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

Mohamed Boudiaf University of M'sila

Faculty of Technology

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة المسيلة

كلية التكنولوجيا



Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option :Energétique

Présenté par :

BOUAICHAOU OKBA ET ELBEY MOHAMED

Thème

**Simulations des cellules photovoltaïques à base de
chalcopyrite et de silicium (CuInSe₂ (CIS))/Si.**

Devant le jury composé de :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
ZERGANE Said	MCA	Président
Leila Bechane	MAA	Encadreur
BELKHERI Khellaf	MCB	Examineur.

Année Universitaire : 2020 / 2021

N° d'ordre : GM/...../2021



DÉDICACE

Nous commençons notre dévotion en remerciant Dieu, car Il nous a guidés dans notre cheminement d'étude et nous a donné une forte volonté de continuer à étudier.

Nous dédions cet acte humble en signe d'appréciation et de respect à : nos parents, pour nous avoir donné confiance, courage et toutes les possibilités de terminer nos études universitaires.

A nos chères sœurs, qui nous ont toujours préférées,

À tous nos amis et j'espère que nous n'oublierons jamais personne À toute la famille et à tous ceux qui nous connaissent.



REMERCIEMENTS

*Nous remercions notre Dieu pour la santé et le courage qu'il nous a donnés
pour accomplir cet humble travail.*

*Nous remercions nos chers parents qui font de leur mieux dans la vie pour
la réussite de leurs enfants, et je souhaite que Dieu les protège. Cela leur
donne santé et activité.*

*Nous remercions également Me Bechane Leila, qui a mené nos travaux avec
beaucoup de patience et d'amitié malgré ses nombreuses inquiétudes.*

Je la remercie également pour son aide et ses conseils durant ce travail.

*Nous remercions du fond du cœur tous les enseignants du Collège de
technologie, en particulier ses professeurs à*

Département de mécanique d'Al-Msila qui a contribué à ma formation.

*Enfin, je tiens à remercier toutes les
personnes du monde entier qui ont
contribué à la réalisation de ce
travail.*

RÉSUMÉ

L'énergie solaire est la meilleure énergie pure et durable afin de réaliser le processus de conversion et d'éviter les pertes d'énergie et le coût des matériaux composites pour la cellule solaire. Nous devons obtenir les meilleures structures avec les meilleures propriétés pour obtenir une meilleure efficacité et Pour cette raison, Nous avons étudié par simulation utilisons le logiciel AMPS1D la possibilité d'améliorer le rendement des cellules solaires hétérogènes ZnO/CdS/CuInSe₂/métal. Avec l'introduction d'une couche fortement dopée C-Si entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF), nous avons obtenu les résultats suivants pour changer l'épaisseur de chaque couche : réduction de l'épaisseur pour une efficacité optimale, 40 nm pour la couche ZnO et jusqu'à 30 nm pour la couche CdS. En plus d'augmenter l'épaisseur de la couche absorbante CIS jusqu'à 4000 nm (l'augmentation au-dessus de cette valeur n'a aucun effet). La meilleure efficacité a été obtenue à ces valeurs ($\eta = 21,517\%$). L'introduction d'une couche fortement dopée (C-Si) entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) son ajout n'a pratiquement eu aucun effet sur le rendement et l'information électrique.

MOTS-CLES: l'énergie solaire, matériaux , CIS. couche absorbante , AMPS1D.

ABSTRACT

Solar energy is the best pure and sustainable energy in order to carry out the conversion process and avoid the energy loss and the cost of composite materials for the solar cell. We must obtain the best structures with the best properties to obtain better efficiency and For this reason, We have studied by simulation using the AMPS1D software the possibility of improving the efficiency of heterogeneous ZnO / CdS / CuInSe₂ / metal solar cells. With the introduction of a heavily doped layer (C-Si) between the absorbent layer (CIS) and the back contact (BSF), we obtained the following results to change the thickness of each layer: reduction in thickness for optimum efficiency, 40 nm for the ZnO layer and up to 30 nm for the CdS layer. In addition to increasing the thickness of the absorbent layer CIS up to 4000 nm (increasing above this value has no effect). The best efficiency was obtained at these values ($\eta = 21.517\%$). The introduction of a heavily doped layer (C-Si) between the absorbent layer (CIS) and the back contact (BSF) its addition had practically no effect on the efficiency and the electrical information.

KEYWORDS: solar energy, materials, CIS. C-Si, AMPS1D.

الطاقة الشمسية هي أفضل طاقة نقية ومستدامة من أجل تحقيق عملية التحويل وتجنب فقدان الطاقة وتكلفة المواد المركبة للخلية الشمسية. يجب أن نحصل على أفضل الهياكل بأفضل الخصائص للحصول على كفاءة أفضل ولهذا السبب درسنا عن طريق المحاكاة باستخدام برنامج AMPS1D إمكانية تحسين كفاءة الخلايا الشمسية غير المتجانسة ZnO / Métal CdS / CuInSe2. مع إدخال طبقة مخدرة بشدة (C-Si) بين الطبقة الماصة (CIS) والتلامس الخلفي (BSF)، حصلنا على النتائج التالية لتغيير سمك كل طبقة: تقليل السماكة لتحقيق الكفاءة المثلى ، 40 نانومتر لطبقة ZnO وحتى 30 نانومتر لطبقة CdS. بالإضافة إلى زيادة سماكة الطبقة الماصة CIS حتى 4000 نانومتر (الزيادة فوق هذه القيمة ليس لها تأثير). تم الحصول على أفضل كفاءة عند هذه القيم ($\eta = 21.517\%$). إدخال طبقة مخدرة بشدة (C-Si) بين الطبقة الماصة (CIS) والاتصال الخلفي (BSF) لم يكن لإضافتها أي تأثير عملياً على الكفاءة والمعلومات الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: الطاقة الشمسية ، المواد ، CIS ، طبقة ماصة، AMPS1D.

Table des matières

Dédicace	ii
Remerciements	iii
Résumé	iv
Abstract	v
ملخص	vi
Table des matières	vii
Liste des Figures	viii
Liste des tableaux	xi
Sommaire	xii

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.	6
Figure I.2 : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.	9
Figure I.3 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semiconducteur. Le cas a) correspond à un semiconducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect .	11
Figure.I.4 : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde.	12
Figure.I.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .	13
Figure.I.6: Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) .	14
Figure.I.7: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairage et sousobscurité.	16
Figure.I.8 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque (image gauche) et caractéristique I(V) d'une cellule mesurée sous obscurité (image droite).	18
Figures I.9 : Cellules du silicium monocristallin et multicristallin.	20
Figure.I.10: Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe.	24
Figure.I.11: Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX_3 .	25
Figure.I.12: Comparaison des meilleurs rendements obtenus en laboratoire en fonction des années de développements.	26
Figure.I.13 : L'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL)	27
Figure I.14: Principe de la cellule à hétérojonction.	28
Figure I.15 : Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque.	29

Chapitre II

Figure.II.1. Structure de bandes du silicium cristallin.	35
Figure II.2 . Principe du dopage au bore dans le cas de silicium cristallin.	40
Figure II.3 . Diagramme des bandes d'énergie d'un semiconducteur, où le niveau accepteur.	40
Figure II.4. Extrait de la classification périodique.	41
Figure II.5. Dérivation de la chalcopyrite.	45
Figure. II.6. Structure cristalline du matériau CuInSe ₂ .	47
Figure II.7: Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c , et du rapport c/a en fonction du rapport Ga/(Ga+In) pour Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂	47
Figure II.8. Bande interdite E_g en fonction de la constante de réseau a des éléments CuInSe ₂ , CuGaSe ₂ , CuInS ₂ et CuGaS ₂ .	48
Figure. II.9 . Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe ₂ , CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS) .	50
Figure II.10: Variation de l'énergie du gap de CuInSe ₂ en fonction de la température.	51
Figure. II.11 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CuInSe ₂ .	52
Figure II.12 : Les niveaux d'énergie de transition des défauts dans le CuInSe ₂	54
Figure II.13: Structures du CdS et paramètres de mailles des réseaux cubique (a) et hexagonal (b) pouvant être adoptés par le CdS	56
Figure II.14: La structure cristallographique du ZnO de type wurtzite avec les paramètres de maille : $a = 3.250$ et $c = 5.207$.	58
Figure II.15: Transmission, réflexion, et absorption mesurées en fonction de la longueur d'onde pour ZnO	61

Chapitre III

Figure III.1 : différentes fenêtres pour introduire les paramètres	68
Figure III.2 : différentes paramètres pour la couche CIS.	70
Figure III.3 : Défauts donneurs discrets et continues pour la couche CIS.	71
Figure III.4 : Défauts accepteur discrets et continues pour la couche CIS.	74
 Figure III.5 : coefficients d'absorption pour la couche CIS.	75
Figure III.6 : le panneau des courbes.	76
Figure III.7 : Le schéma de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /métal.	77
 Figure III.8 : L'effet de L'épaisseur de la couche ZnO sur les caractéristique J-V.	80
 Figure III.9 : l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /métal.	80
 Figure III.10 : L'effet de L'épaisseur de la couche ZnO sur le rendement quantique.	81
 Figure III.11 : L'effet de L'épaisseur de la couche tampon CdS sur les caractéristique J-V.	82
 Figure III.12 : l'effet de l'épaisseur de la couche CdS sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /métal.	83
 Figure III.13 : L'effet de L'épaisseur de la couche tampon CdS sur le rendement quantique.	84
 Figure III.14 : L'effet de L'épaisseur de la couche absorbeur sur les caractéristique J-V de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /métal.	85
 Figure III.15 : l'effet de l'épaisseur de la couche active CuInSe ₂ sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /métal.	86

Figure III.16 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur sur le rendement quantique.	87
Figure III.17 : l'effet de l'épaisseur de la couche C-Si sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /C-Si/métal.	88

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières.	27
--	----

Chapitre II

Table.II.1. Paramètres utilisés dans le calcul de mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin.	37
Tableau II.2: Les caractéristique stracurales optique et le rendement de chaque couche mince.	43
Tableau II.3. Conductivité électrique des couches minces de (CuInSe ₂).	46
Tableau II. 4 : Type de conduction dans CuInSe ₂ en fonction des rapports.	49
Tableau I.5: Quelques propriétés physiques du sulfure de cadmium.	57
Tableau II.6: Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) .	58
Tableau I.7: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO).	59
Tableau I.8: Quelques propriétés électriques de ZnO.	60
Tableau I.9: Quelques propriétés optiques de ZnO.	62

Chapitre III

Tableau III.1 : Les paramètres des différentes couches de notre cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ /C-Si/métal .	78
Tableau III.2 : Les résultats obtenus pour chaque cellule	88

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I Généralités sur les cellules Photovoltaïque	
I.1.Introduction.....	5
I.2.Le principe de la conversion Photovoltaïque.....	5
I.2.1.Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant.....	6
I.2.2.Historique.....	6
I.3.Notions préliminaires sur le rayonnement solaire.....	7
I.4.L'interaction photon/semi-conducteur.....	10
I.5.Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.....	12
I.6.Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque.....	14
I.7.Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	17
I.8. Les différentes filières photovoltaïques.....	19
1.8.1.La filière silicium cristallin.....	19
1.8.1.1.Le silicium monocristallin.....	20
1.8.1.2.Le silicium multi cristallin.....	20
I.8.2.La filière couches minces.....	21
I.8.2.2.Couches minces de tellure de cadmium (CdTe).....	22
I.8.2.3.Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS).....	23
I.8.3. La filière organique	23

I.8.4.La filière des pérovskites.....	25
I.8.5.Les cellules multi-jonctions à haut rendement.....	27
Conclusion.....	31
Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules solaires en couches minces.....	32
II.1.INTROUDITION.....	33
II.2.Silicium cristallin.....	34
II.2.1. Description générale du matériau.....	34
II.2.2.Propriétés électriques.....	35
II. 2.3. Notion de dopage au bore – cas du silicium cristallin (c-Si):.....	39
II.2.4.Dopage du silicium cristallin.....	40
II.3.Le chalcopryrite CuInSe_2	42
II.3.1.Description général du matériau.....	42
II.3.2.Le choix du matériau.....	43
II.3.3. Structure des composés Cu-III-VI ₂	44
II.3.3.1.Propriétés structurales.....	45
II.3.4.Les différents alliages dérivés du CuInSe_2	47
II.3.5. Propriétés électriques du CuInSe_2	48
II.3.6. Propriétés optiques du CuInSe_2	49
II.3.7. Fabrication d'une cellule à base de CuInSe_2	51
II.3.8. Les couches constituantes d'une cellule solaire à base de CuInSe_2	52
II.3.9.Les impuretés de dopage.....	53
II.3.10.Les niveaux profonds.....	53

II.3.11. Les avantages du CuInSe ₂ sous sa structure chalcopyrite.....	54
II.4. Propriétés du sulfure de cadmium CdS.....	55.
II.4.1. Description générale du matériau.....	55
II.4.2. Structure du CdS.....	56
II.4.3. Propriétés optiques du CdS.....	56
II.4.4. Propriétés physiques du CdS.....	57
II.4.5. Propriétés électriques.....	57
II.5. Oxyde de zinc ZnO.....	58
II.5.1. Description générale du matériau.....	58
II.5.2. Propriétés structurales.....	58
II.5.3. Propriétés électriques.....	59
II.5.4. Propriétés optiques.....	60
II.5.5. Dopage de ZnO.....	62
Conclusion.....	64
Chapitre III Simulation et optimization.....	65
III.1. Introduction.....	66
III.2. Aperçu sur le fonctionnement de logiciel AMPS-1D.....	67
III.2.1. LISTE DES PARAMÈTRES INTRODUIRE.....	67
III.2.1.1. Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier.....	68
III.2.1.2. Paramètres qui s'appliquent à une région particulière.....	69
III.2.1.3 Paramètres qui définissent le spectre d'illumination.....	74
III.2.2. le panneau de différents résultats obtenus.....	75

III.3 Simulation et optimisation d'une cellule solaire ZnO/CdS/CuInSe ₂ /Métal.....	77
III.3.1. Description de la structure.....	77
III.3.2. Simulation de la structure et paramètres d'entrées.....	78
III.3.3. Résultats de simulation et discussions.....	79
III.3.3.1. l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO.....	79
III.3.3.2. l'effet de l'épaisseur de la couche CdS.....	84
III.3.3.3. l'effet de l'épaisseur de la couche active CuInSe ₂	85
III.3.3.4. l'effet de l'épaisseur de la couche C-Si	87
III.4. comparaison entre les deux cellules.....	88
III.5. CONCLUSION.....	89
Conclusion générale.....	91

Introduction générale

Introduction générale

En raison du développement de l'industrie, des transports et des moyens de communication, une augmentation de la consommation mondiale d'électricité a été observée au cours des dernières décennies. Cependant, la majeure partie de l'électricité est produite en brûlant des ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz naturel, énergie nucléaire) et est estimée durer des décennies. De plus, ce type de production d'énergie est très polluant. Par conséquent, le développement d'énergies renouvelables et non polluantes est un sujet brûlant.

Les énergies renouvelables comprennent l'énergie éolienne, les courants océaniques et océaniques, l'énergie géothermique, le solaire photovoltaïque, etc. Ce dernier est une source d'énergie très puissante. En effet, la puissance radiante solaire au sol est d'environ 950 watts par mètre carré. La quantité totale d'énergie solaire reçue du sol en une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz naturel et d'uranium. Mais dans la plupart des cas, il est nécessaire de convertir (convertir) l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique.

L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques. La production d'électricité photovoltaïque connaît une croissance importante depuis les années 1990-1995, pour dépasser les 700 MWc en 2003.

Les cellules solaires font actuellement l'objet de multiples recherches dans le but de réaliser le meilleur rapport entre le rendement énergétique et le prix de revient.

Pour diminuer à la fois le poids et le prix de ces dispositifs tout en augmentant leurs surfaces et leurs souplesses, des cellules en couches minces ont été réalisés.

Les cellules solaires en couches minces qui utilisent le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , représentent l'approche la plus prometteuse au plan de réduction des coûts de production. L'avantage de ce matériau est son élaboration facile d'une part et son haut rendement d'autre part.

La simulation des cellules solaires est un outil puissant qui nous permet de lier les caractéristiques de la cellule aux propriétés des matériaux et aux techniques de fabrication pour améliorer les performances des cellules. Le but de cet thèse est de modéliser la cellule

Introduction générale

solaire à couche mince à structure P-N basée sur CuInSe₂ afin d'optimiser les propriétés physiques et géométriques des différentes couches de la cellule par simulation. Ce travail est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre : on fait appel aux notions générales sur l'énergie photovoltaïque
- Le deuxième chapitre est consacré Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules solaires en couches minces;
- Le troisième chapitre est consacré pour la Simulation des cellules photovoltaïques à base de chalcopryrite et de silicium (CuInSe₂ (CIS))/Si par l'utilisation de logiciel AMPS1D..

Chapitre I

Généralités sur les cellules photovoltaïques

I.1.Introduction

Le soleil est une source d'énergie presque illimitée, et l'énergie de cette source peut être couverte par des milliers de fois notre consommation totale d'énergie [1]. Et parce que l'homme a longtemps cherché à exploiter cette énergie disponible sur l'ensemble de la planète, cet objectif a été atteint grâce aux cellules photovoltaïques [2]. L'énergie photovoltaïque provient de la conversion d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. . Cette énergie est convertie à travers une cellule photovoltaïque (PV) basée sur un phénomène appelé effet photoélectrique [3].

Dans ce chapitre, nous allons introduire quelques règles de base dans ce domaine PV. Nous allons donc d'abord parler du principe de la conversion photoélectrique. Nous parlerons ensuite du concept initial du rayonnement solaire, de l'absorption du rayonnement/semi-conducteurs, des caractéristiques de fonctionnement et de sortie d'une cellule photovoltaïque, d'un schéma d'électrode équivalent d'une cellule photovoltaïque, et Les différentes filières photovoltaïques.

I.2.Le principe de la conversion Photovoltaïque

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

La cellule solaire est une jonction (**PN**) dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire [4].

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

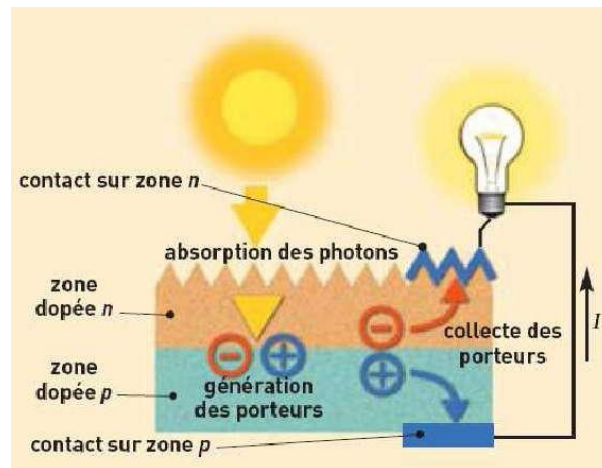


Figure I.1 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .

I.2.1. Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

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

I.2.2. Historique

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

L'énergie photovoltaïque s'est développée dans les années 50 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier a été lancé dans l'espace en 1958 [4]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie. Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.

Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été entrepris pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres [4]. La croissance de l'industrie photovoltaïque est depuis lors spectaculaire.

Quelques autres dates :

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

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

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

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

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

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

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001^[4].

I.3. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0,5 \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ 60 MW/m^2 , soit un total de $9,5 \cdot 10^{25} \text{ W}$ [5]. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclaircissement moyen dans l'année de $1,36 \text{ kW/m}^2$ hors atmosphère.

Cette irradiance est pondérée par divers facteurs à la surface de la terre : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, conditions climatiques, latitude du lieu d'observation et saison. Des gaz comme l'ozone (O_3), pour des longueurs d'ondes inférieures à $0,3 \mu\text{m}$, le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O), pour les infrarouges au-

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

dessus de 2 μm , absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des «trous» dans le spectre solaire visible au sol. Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborées dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'Air Mass (AM). Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith :

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

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta=0^\circ$, $AM=1$: la notation utilisée est AM1. AM0 correspond à l'irradiance hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est AM1.5G, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à AM1.5D qui ne tient compte que des directes. AM1.5G donne une irradiance de 970 W/m², mais a été arrondi à 1kW/m². L'intensité I_D reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [5] :

$$I_D = 1,353 (0,7^{AM})^{0,678} \quad (I.2)$$

Avec I_D en kW/m², pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur

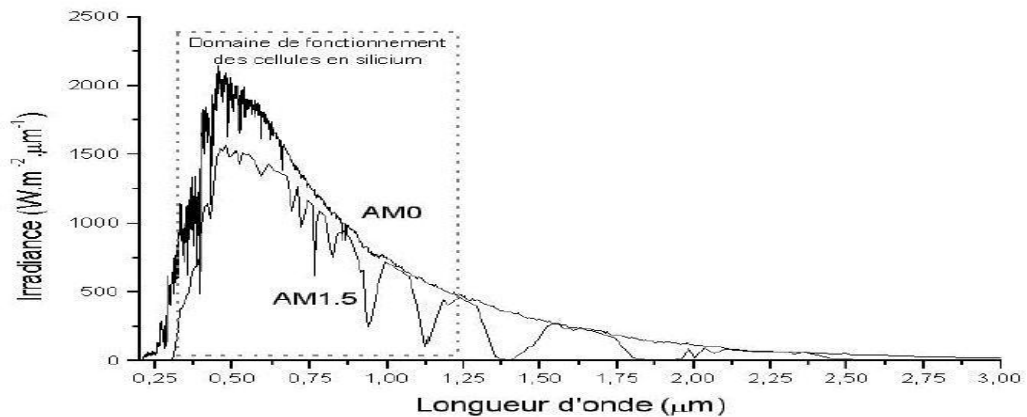


Figure I.2 : Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 d'après [3]. Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.

Il apparaît que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible et du proche infrarouge. Les irradiances définies par le nombre AM ne tiennent toutefois pas compte de la variété des conditions climatiques, et de l'altitude du lieu. La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire : les ensoleillements moyens sur l'année peuvent atteindre 7 kWh/m²/jour dans le nord de l'Australie et au Botswana. En Europe occidentale, la puissance se situe autour de 3 kWh/m²/jour pour les pays comme l'Espagne, à moins de 1 kWh/m²/jour pour le sud de la Suède. La France est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 1,5 et 3 kWh/m²/jour selon les régions.

I.4.L'interaction photon/semi-conducteur

L'écart entre les bandes de valence et de conduction, ou *gap*, représente une caractéristique fondamentale des semi-conducteurs. La figure I-2 présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap. Quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k , il s'agit d'un gap direct. Les transitions inter bandes s'effectuent verticalement, et sont donc radiatives (figure I-3(a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires III-V, tels que le GaAs, beaucoup utilisés en optoélectronique. Dans le cas du silicium, le gap est indirect : les transitions électroniques entre les extrema des bandes sont obliques, donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie. Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un phonon soit au préalable absorbé (ou émis) par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence, pour absorber un photon (figure I-3 (b)). Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12 eV à 300 K (ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm), mais celle du premier gap direct vaut 3,4 eV (soit 365 nm).

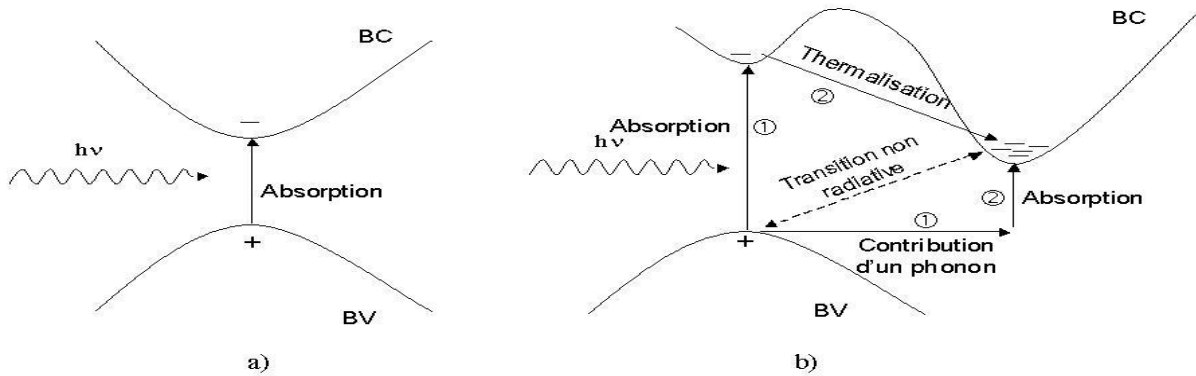


Figure I.3 : Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur. Le cas a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas b) à un gap indirect [3].

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit par une caractéristique essentielle du matériau dans le domaine photovoltaïque : le coefficient d'absorption. Il traduit le nombre de photons absorbés par unité d'épaisseur du matériau en fonction de leur longueur d'onde. La figure I-3 nous donne celui du silicium. Nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée dans les 100 premiers Å du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment, ces transitions directes ne sont plus possibles pour des longueurs d'ondes plus grandes. Il faut alors qu'un phonon au moins vienne assister l'électron pour que ce dernier passe dans la bande de conduction. Ceci réduit la probabilité de transition. L'augmentation de la longueur d'onde des photons entraîne donc une diminution du coefficient d'absorption. Lorsque l'énergie du photon devient inférieure à celle du gap du matériau (à l'énergie d'un phonon près), la transition n'est plus possible et le photon n'est pas absorbé.

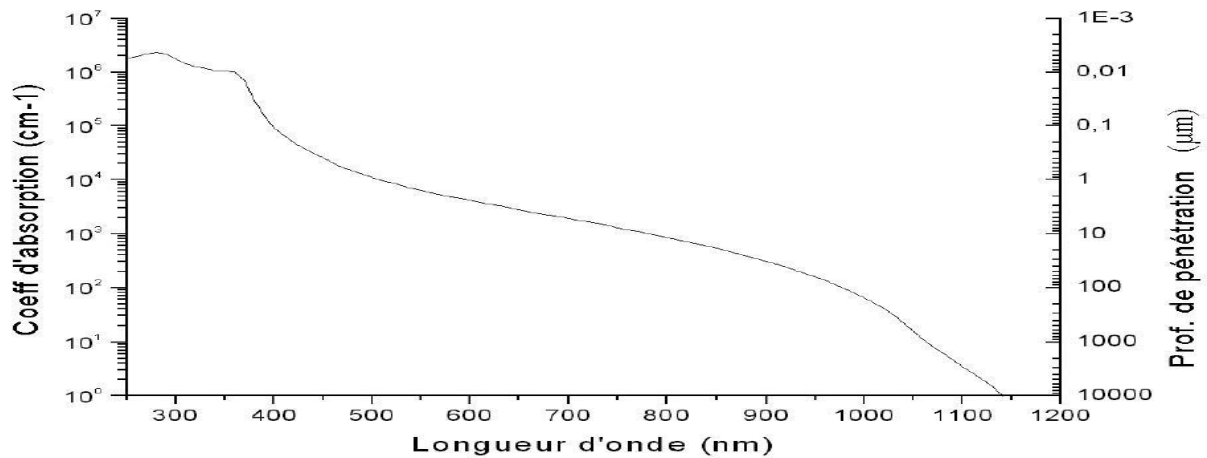


Figure I.4 : Coefficient d'absorption du silicium et profondeur de pénétration des photons en fonction de la longueur d'onde, d'après [5].

L'interaction photon/électron au sein du semi-conducteur se traduit finalement par la génération d'une paire électron-trou, qui modifie localement la conductivité du matériau. Notons que nous nous situons dans un régime de faible injection, c'est à dire que la densité de porteurs photo générés est faible devant celle des porteurs majoritaires au sein du matériau. Ainsi cet excès de porteurs est plus sensible dans le cas des porteurs minoritaires (trous dans la région dopée n et électrons dans celle dopée p). La cellule photovoltaïque se comportant comme un générateur, il s'agit à présent de séparer ces deux types de porteurs pour éviter qu'ils ne se recombinent entre eux, et de les collecter dans un circuit électrique extérieur.

I.5.Principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Le principe d'une cellule photovoltaïque est de transformer des photons absorbés par un semi-conducteur en porteurs de charges électriques (électrons et trous). Cette création de charges va entraîner la création d'une différence de potentiel aux bornes d'électrodes et d'un courant électrique dans un circuit connecté aux électrodes. La Figure I.5 présente le principe de fonctionnement d'un générateur photovoltaïque d'électricité.

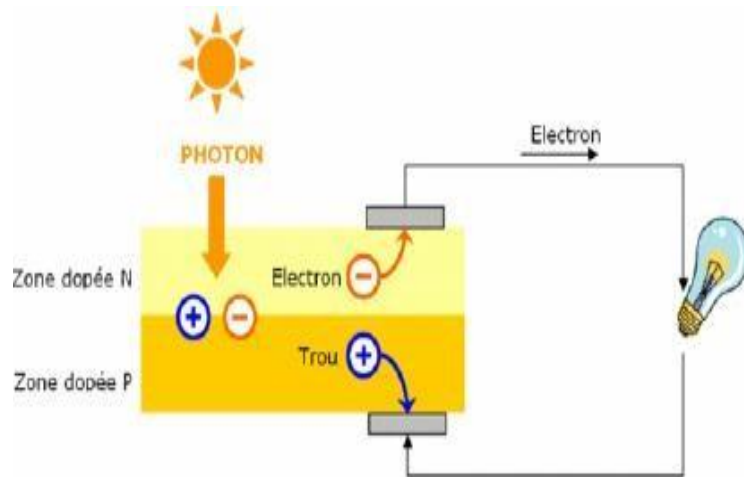


Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [4].

Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électron, dites respectivement dopée n et dopée p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement et la zone initialement dopée p chargée négativement, il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p. Une jonction dite p-n a été formée.

En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie supérieurs ou égale à la largeur de la bande interdite E_g (1,12 eV pour le silicium) communiquent leurs énergies aux atomes où chacun fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de semouvoir. Ce dernier, engendre ainsi une paire électron/trou [6].

Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (Figure I.6).

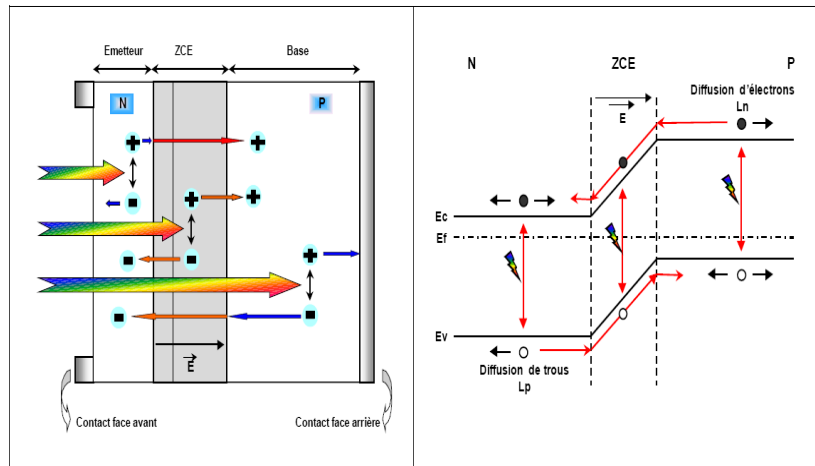


Figure I. 6: Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) [6].

I.6.Caractéristique électrique et paramètres de la cellule photovoltaïque

La partie principale d'une cellule photovoltaïque est une jonction PN [6]. C'est l'éclairement de cette jonction qui va générer des porteurs de charges et permettre de récupérer une puissance électrique. On distingue deux régimes de fonctionnement qui dépendent de la polarisation de la diode : la polarisation directe qui correspond au régime passant (si le potentiel appliqué est supérieur à celui de la barrière de potentiel V_0) et la polarisation inverse qui correspond au régime bloqué (Figure I. 7) : courbe sous obscurité). En régime passant, la barrière de potentiel est levée, les porteurs majoritaires peuvent traverser la jonction sans être bloqués, un courant apparaît. En régime bloqué, seuls les porteurs minoritaires peuvent créer un courant dans la diode car ils n'ont pas de barrière de potentiel qui les retiennent. Ce courant est le courant I_0 ou courant de saturation. **Sous éclairement :**

Les photons incidents vont générer des paires électron/trou dont le comportement va différer selon la zone d'absorption :

- Dans la zone de charge d'espace (ZCE) engendrée par la jonction p-n, les paires électron/trou créées sont dissociées par le champ électrique. Les électrons sont accélérés puis injectés dans la zone n (émetteur) et les trous dans la zone p (base). Un courant photocourant de génération est créé ;
- Dans les zones de base et d'émetteur, les porteurs minoritaires générés (trous dans l'émetteur et électron dans la base) vont diffuser vers la ZCE. S'ils atteignent cette dernière avant de se recombiner, ils sont injectés dans la zone n pour les électrons et dans la zone p pour les trous et deviennent majoritaires. Un

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

photocourant de diffusion est créé.

Ces deux contributions s'ajoutant pour donner le photocourant de porteurs minoritaires résultant I_{ph} . Qui est proportionnel à l'intensité lumineuse.

Sous obscurité :

Le courant dans une telle structure de type jonction p-n est appelé courant d'obscurité et il a la forme suivante :

$$I_{obs} = I_0 \cdot \left(1 - e^{\frac{qV}{nKT}} \right) \quad (I. 3)$$

Avec

q est la charge élémentaire ($q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C),

V est la tension aux bornes de la jonction,

K est la constante de Boltzmann ($k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T est la température (K)

n facteur d'idéalité de la diode.

Ce courant d'obscurité correspond au courant de diode (I_d), le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad (I. 4)$$

Soit

$$I(V) = I_{ph} - I_S \left(e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right) \quad (I. 5)$$

La cellule solaire, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et le courant d'obscurité.

La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode tandis que sous éclairement la caractéristique a l'allure présentée sur la Figure I. 7.

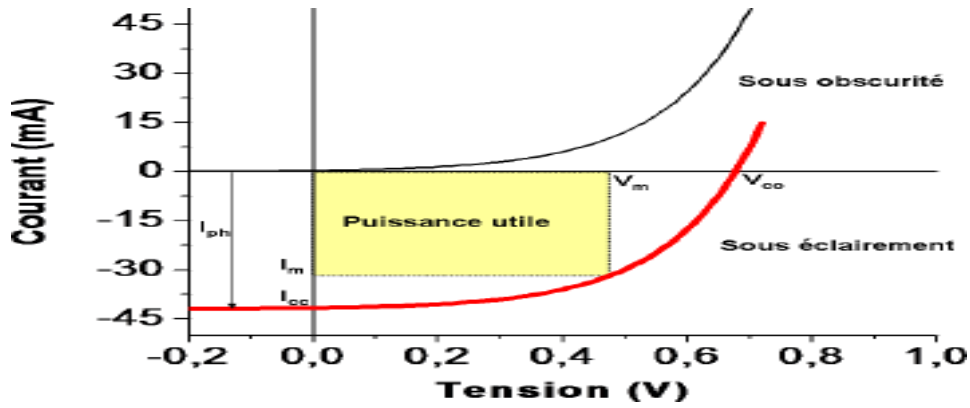


Figure I.7: Caractéristiques courant-tension de la cellule photovoltaïque sous éclairement et sous obscurité.

L'intersection de la caractéristique courant-tension du dipôle associé à la cellule solaire avec la droite de charge définit le point de fonctionnement de ce circuit. Les deux régimes extrêmes sont la tension de circuit (V_{co}) ouvert mesurée aux bornes de la cellule sous éclairement et sans circuit de charge et le courant de court-circuit (I_{cc}) mesuré sous éclairement et en annulant la tension aux bornes de la cellule. Quand on se place au plus près du point de la caractéristique courant-tension pour lequel la puissance électrique (P_m) délivrée à la charge est maximum.

$$P_m = V_m I_m \quad (I. 6)$$

Avec I_m et V_m : courant et tension qui correspondent à la puissance maximale.

Cette puissance s'accroît d'autant plus que le rapport de facteur de forme (FF) augmente.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I. 7)$$

Une autre caractéristique électrique importante est le rendement de conversion (η) qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule solaire et la puissance incidente (P_i) qu'elle reçoit :

$$\eta\% = \frac{V_m I_m}{P_i S} \cdot 100 \quad (I. 8)$$

S : la surface totale de la cellule solaire

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

Le rendement de conversion dépend du spectre solaire. En fonction des caractéristiques d'absorption du matériau semi-conducteur, une partie plus ou moins importante de ce spectre sera utilisable pour la conversion photovoltaïque. En effet, les photons dont l'énergie est inférieure à la largeur de la bande interdite ne sont pas absorbés par le semi-conducteur. L'énergie en excès des photons absorbés se transforme en énergie cinétique, puis se perd thermiquement par collision avec les atomes de réseau cristallin. D'autres facteurs tels que les pertes par réflexion sur la surface éclairée malgré la texturisation et le dépôt d'une couche antireflet constitue une source importante de perte, les caractéristiques électriques propre à la jonction comme le facteur de diode et la résistance série diminuent encore le rendement de conversion des cellules solaires.

Rendement Quantique (QE)

Le rendement de collecte correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total photo-générés. Ce terme tient donc compte des recombinaisons de porteurs survenant dans le volume et en surface de la cellule, et il dépend directement de la durée de vie des porteurs minoritaires (le temps moyen entre la génération et la recombinaison d'un porteur minoritaire) .

$$QE(\lambda) = \frac{\text{nombre d'électrons collectés}}{\text{nombre de photons incidents}} = \frac{N_e}{N_v} = \frac{I(\lambda)/q}{\phi(\lambda)} \quad (I.9)$$

I.7. Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque

La figure I-6 propose un modèle électrique de la cellule photovoltaïque prenant en compte les différents facteurs limitatifs. On y retrouve le générateur de courant I_{ph} , correspondant au courant photogénéré ainsi que des résistances complémentaires, R_s et R_p , et deux diodes d_1 et d_2 . R_c est la résistance de charge [7] .

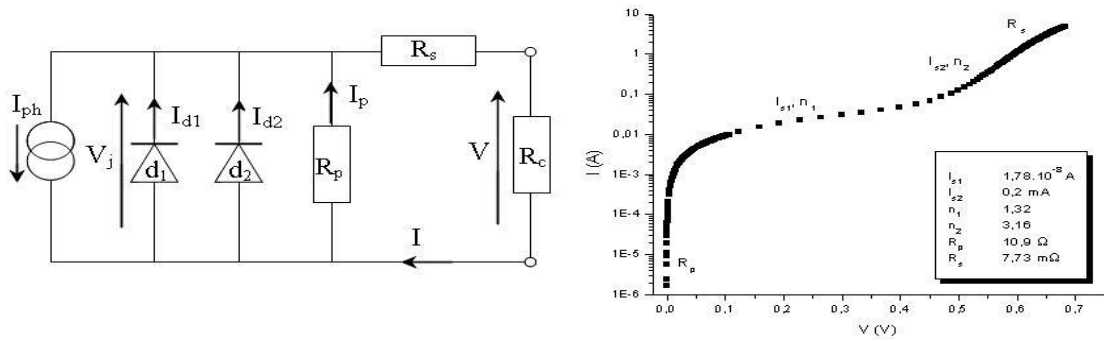


Figure I.8 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque (image gauche) et caractéristique I(V) d'une cellule mesurée sous obscurité (image droite).

La résistance série R_s est due à la résistivité des différentes couches de la cellule : émetteur, base et contacts métalliques (en particulier leur interface avec le semiconducteur). Ce terme doit idéalement être le plus faible possible pour limiter son influence sur le courant de la cellule. Ceci peut être réalisé en optimisant le contact métal/semiconducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

La résistance parallèle ou de court-circuit R_p traduit quant à elle, la présence d'un courant de fuite à travers l'émetteur, causé par un défaut. Ceci est le cas lorsque la diffusion des contacts métalliques à haute température perce l'émetteur. Elle peut aussi être due à un court-circuit sur les bords de la cellule. Cette valeur devra être la plus élevée possible.

Nous avons également tenu compte d'un modèle plus rigoureux au niveau des différents courants en faisant appel à deux diodes. Le terme en I_{s2} correspond au courant de diffusion dans la base et l'émetteur ; I_{s2} à proprement parler est le courant de saturation de ce phénomène. Le paramètre n_2 est le facteur d'idéalité de la diode, et doit être proche de 1 dans ce cas. Le deuxième terme en I_{s1} traduit la recombinaison de porteurs au sein de la zone de charge d'espace. De la même manière, I_{s1} est le courant de saturation, et n_1 est le facteur d'idéalité de cette diode, qui cette fois doit être ≥ 2 .

L'observation de la figure I-6 nous conduit à modifier l'équation courant/tension (I.4) de la cellule photovoltaïque pour obtenir :

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

$$I(V) = I_{ph} - I_{d1} - I_{d2} \frac{V_j}{R_p} = I_{ph} - I_{s1} [\exp(\alpha_1 V_j) - 1] - I_{s2} [\exp(\alpha_2 V_j) - 1] - \frac{V_j}{R_p} \quad (1.10)$$

Avec

$V_j = V + I R_s$ (dans le cas où la courbe I-V est représentée dans Le Cadrant correspondant au courant et à la tension positifs) ;

I_{ph} : courant de photo-génération ;

I_{d1} : courant de génération-recombinaison ou d'effet tunnel dans la zone de charge d'espace ;

I_{d2} : courant de diffusion dans les zones neutres ;

R_p : résistance parallèle ;

R_s : résistance série ;

I_s : courants de saturation ;

$\alpha = q/(nkT)$ avec n : facteur d'idéalité de la diode ;

I.8. Les différentes filières photovoltaïques

1.8.1. La filière silicium cristallin

C'est la filière dominante. L'élément du silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès.



Figures I.9 : Cellules du silicium monocristallin et multicristallin.

Il a été étudié pendant plus de 30 ans afin d'en améliorer le rendement, la première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux Etats-Unis avec un rendement de 6% . Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le multicristallin (figure I-9).

1.8.1.1.Le silicium monocristallin

Il est obtenu par croissance ou tirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ). Les cellules à base de Si monocristallin ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse et coûteuse

1.8.1.2.Le silicium multicristallin

Il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Sa mise au point est moins énergivore. C'est un matériau moins pur.

Par comparaison entre les deux, on trouve que la cellule de silicium monocristallin a un rendement de conversion des cellules légèrement supérieur à celui du multicristallin, mais le coût est élevé pour le premier par rapport au deuxième et le plus utilisé est le Si multicristallin [8].

I.8.2.La filière couches minces

I.8.2.1.La filière silicium microcristallin/silicium amorphe

Le potentiel des cellules photovoltaïques en couches minces n'est aujourd'hui plus à démontrer. Un rendement maximal de conversion de 21,5% a en effet été obtenu par l'équipe

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

de Zhao [9] sur une cellule de 47 μm d'épaisseur. Ce résultat est proche du rendement de conversion record de 24,7% obtenu avec la même technologie sur des plaques de silicium plus épaisses [10]. D'autres résultats sont venus par la suite confirmer la viabilité de cette voie technologique.

Dans un premier temps, la recherche s'est orientée vers la fabrication de cellules photovoltaïques basées sur du silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$), avec une taille de grains inférieure à 1 μm , élaborées sur verre. Les rendements de conversion obtenus sont voisins de 10%. Puis les études se sont dirigées, dans un second temps, vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à large grain déposé sur des substrats résistants à haute température (graphite ou céramique). Les rendements de conversion sont alors de l'ordre de 15% (16,6% par exemple, pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower [11]). Ces substrats permettent, en effet, une plus haute température de dépôt donc une plus grande taille des grains.

Il faut noter, dans ce cas, que l'utilisation du silicium sous sa forme cristalline en couches minces a relevé un handicap majeur, à savoir son faible coefficient d'absorption optique dû à son gap indirect. Sous cette forme, il ne se prête pas à jouer un rôle concurrentiel. C'est sous sa forme amorphe, que le silicium est généralement utilisé en couches minces. Néanmoins, il faut noter que le silicium cristallin n'a jamais été délaissé. En effet, plusieurs travaux de recherche ont succédé pour surmonter ses handicaps. On cite par exemple, les travaux de Redfield, Spitzer et al. et Barnett [10] qui se sont basés sur le principe des pièges de la lumière à travers la structure pour compenser la faible absorption optique de ce dernier. Malheureusement, ces méthodes alourdissent la conception et la réalisation des cellules solaires à faible coût.

Le silicium amorphe (a-Si) a été déposé pour la première fois par Chittik *et al.* [12] en 1969 par décharge du silane. Ses propriétés optoélectroniques ont été révélées par les travaux de Carlson et al. [13] qui ont enregistré un premier rendement de conversion de 2% en 1976. Très rapidement, le rôle bénéfique de l'hydrogène pour améliorer les propriétés photovoltaïques de l'a-Si a été mis en évidence. L'énergie de gap est ainsi modelée par l'intermédiaire de la proportion d'hydrogène incorporé. Dans le même contexte, la réussite de l'incorporation du carbone et du germanium a permis l'élaboration des structures tandem qui ont offert des rendements de conversion de 15,2 % [14].

Les progrès enregistrés, aujourd'hui, doivent leur réussite essentiellement aux progrès

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

intensifs effectués sur les techniques de croissances et essentiellement la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui a permis le dépôt de couches de a-Si de haute qualité sur des surfaces qui atteignent 1 m^2 . Par ailleurs, d'autres améliorations ont été réalisées, notamment la gravure par laser qui a conduit au développement de modules photovoltaïques en connectant un ensemble de cellules solaires a-Si [10].

Plusieurs structures ont été étudiées dès la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe, mais la cellule solaire la plus commercialisée est la structure p-i-n soit en une seule, double ou triple jonctions. La plupart des compagnies industrielles commercialisent la cellule à multi-jonctions puisque qu'elle offre un bon rendement de conversion de 8 % avec une bonne stabilité. En petites surfaces ($0,25 \text{ m}^2$), United Solar a enregistré un rendement de conversion de 13 %. Les structures à triple jonctions montrent une dégradation sous l'effet de la lumière de 10 à 15 %. Les structures tandem affichent une dégradation de 12 à 20% tandis que pour les structures à une seule jonction la dégradation atteint les 18 à 30 % [15].

I.8.2.2.Couches minces de tellurure de cadmium (CdTe)

Jusqu'à une date récente, la filière CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse des cellules solaires à couches minces. Le CdTe est un semi-conducteur à bande interdite directe $E_g = 1,45 \text{ eV}$, qui est une valeur idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire puisque elle s'approche de l'optimum théorique $E_g = 1.4 \text{ eV}$ [16]. En raison de la méthode de fabrication relativement facile et un bon coefficient d'absorption dans le spectre solaire visible, le rendement de la cellule CdS / CdTe a été amélioré significativement au cours de la dernière décennie. En fait, le rendement de conversion maximal est de 18.7% [17]. Comparé aux autres technologies couches minces, le CdTe est plus facile à déposer et donc, plus approprié à la production de module PV de surface importante. Toutefois, l'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium, qui empoisonne les tentatives de développement de cette filière, bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimes [18].

I.8.2.3.Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS)

Malgré leur nature polycristalline, les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga) Se_2 (CIGS) ont atteint étonnamment un rendement de conversion élevé qui

s'approche de 20.8 % [19] au laboratoire pour un ensoleillement AM1.5 et de 25 % par simulation [20]. Ces résultats positionnent le CIGS comme le CdTe au dessus des cellules de silicium en termes de compromis coût-rendement. Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire (CuInGaSe_2) et ses nombreuses variantes n'a pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuInSe_2 et du CuGaSe_2 (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des gaps, respectivement, 1.02 eV et de 1,67 eV [21, 22]. En plus cette filière possède certaines caractéristiques exceptionnelles telles que: le coefficient d'absorption qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV, ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 μm , la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle.

En outre, il existe d'autres matériaux basés sur des alliages et qui sont extrêmement performants, mais aussi extrêmement chers (comme l'arséniure/indium de gallium InGaAs). Ils sont utilisés beaucoup plus pour les applications spatiales à l'aide de concentrateurs de lumière.

I.8.3. La filière organique

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie faible, de l'ordre de 10^{-5} %. Dès 1978, Merritt prévoyait que les valeurs de ne pourraient dépasser les 1 % [23], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint avec les travaux de Tang (0,95 %) [24]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen [24], 3,6 % avec ceux de Peumans [26] sous éclairement AM 1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et enfin 4,2 % avec une double hétérostructure de C60 et de phthalocyanine de cuivre [27]. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est détenu par la

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

firme *Konarka* avec un rendement qui dépasse les 5 % [28]. L'équipe de Heeger a même obtenu un rendement de 6,7 % avec des cellules de type «Tandem». Cette valeur reste encore très faible si on la compare aux rendements obtenus par les autres technologies. En effet, les cellules organiques peuvent être mises en forme facilement, avec des techniques issues de l'industrie de la microélectronique, afin de fabriquer des cellules à différentes structures (Fig. (I.7)) telles que la structure monocouche (jonction Schottky) et la structure bicouches (hétérojonction PN). Les structures monocouches sont formées d'un polymère conjugué unique, déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Fig. (I.7) (a)), tandis que la structure bicouche est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (Fig. (I.7) (b)).

De plus, les quantités des matériaux utilisés sont relativement faibles, les films ayant des épaisseurs de 100 nm. L'ingénierie moléculaire permet, en outre, d'adapter les valeurs de la bande interdite et des niveaux d'énergie.

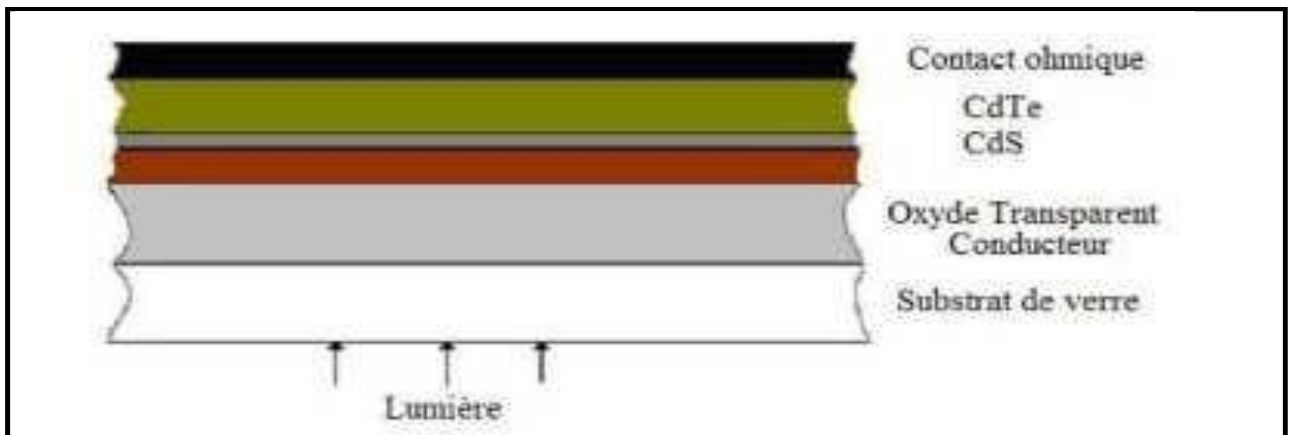


Figure I.10: Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe [21].

I.8.4. La filière des pérovskites

C'est un nouveau type des cellules photovoltaïques. Elle n'est pas encore sortie des laboratoires. La pérovskite est une structure cristalline calquée sur celle du titanate de calcium CaTiO_3 . Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un cation (le calcium) et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du cristal.

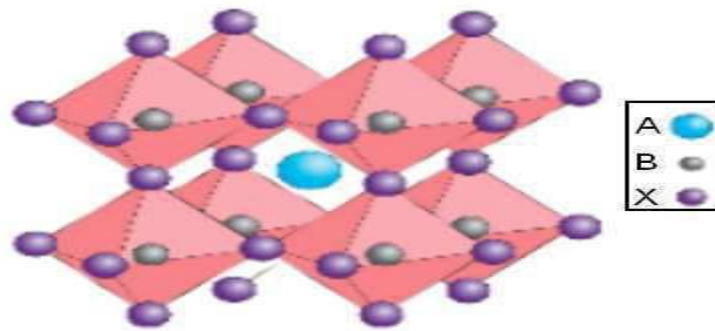


Figure I .11 : Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX₃.

Ses qualités photovoltaïques, la capacité d'absorption des photons 10 fois supérieure au silicium, la bonne séparation des charges électriques et leur mobilité, sont en revanche le fruit d'une découverte très récente. Cette découverte revient à deux experts du domaine : Michael Graetzel, de l'École polytechnique de Lausanne, et Henry Snaith, de l'université d'Oxford. L'université de Toin au Japon a inventé la première cellule photovoltaïque avec un rendement de 3,8 % en 2009 [29]. Et le record mondial de cette filière a été obtenu par l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) [30]. Mais le grand défi pour les cellules solaires pérovskite est la stabilité à long terme et la présence de plomb dans sa molécule.

Les cellules solaires en pérovskite sont une alternative diablement séduisante aux cellules en silicium qui dominent aujourd'hui le marché, mais dont les limites – performances, rigidité... – sont connues depuis plusieurs années. Par comparaison entre le silicium et les pérovskites, le premier a besoin de 30 ans pour atteindre le record 25,7%, mais les pérovskites ont besoin que 6 ans pour atteindre à 20% (figure I-11)

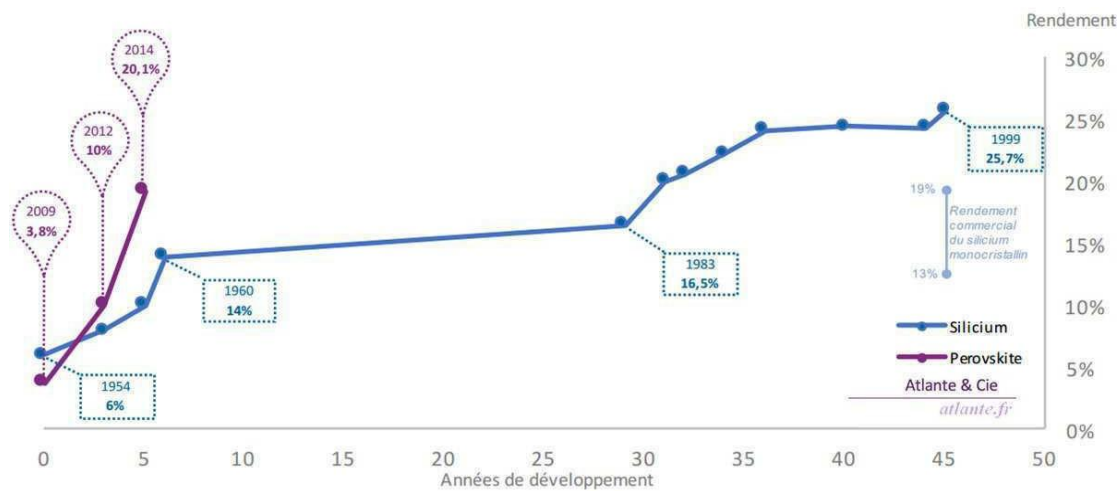


Figure I.12: Comparaison des meilleurs rendements obtenus en laboratoire en fonction des années de développements.

Mais les cellules à pérovskites ne peuvent pas de concurrencer le silicium car elles se dégradent à partir de 40°C, et aussi elles sont instable lorsque l'humidité dépasse 35 %. Donc l'intérêt des chercheurs n'est pas toujours à trouver des meilleurs rendements, mais ils cherchent aussi à améliorer la stabilité des ces cellules.

Tableau I.1 : Évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d'après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières.

Type de cellule	Rendement (%) juin 2013	Rendement (%) aout 2015
Silicium monocristallin	25	25.6
Silicium polycristallin	20.4	20.8
Couche mince silicium	13.4	13.6
Tellurure de cadmium CdTe	18.7	21.5
Diséléniure de cuivre et indium CIGS	20.4	21.7
Organiques	11.5	11.5
Pérovskite hybride	14.1	20.1

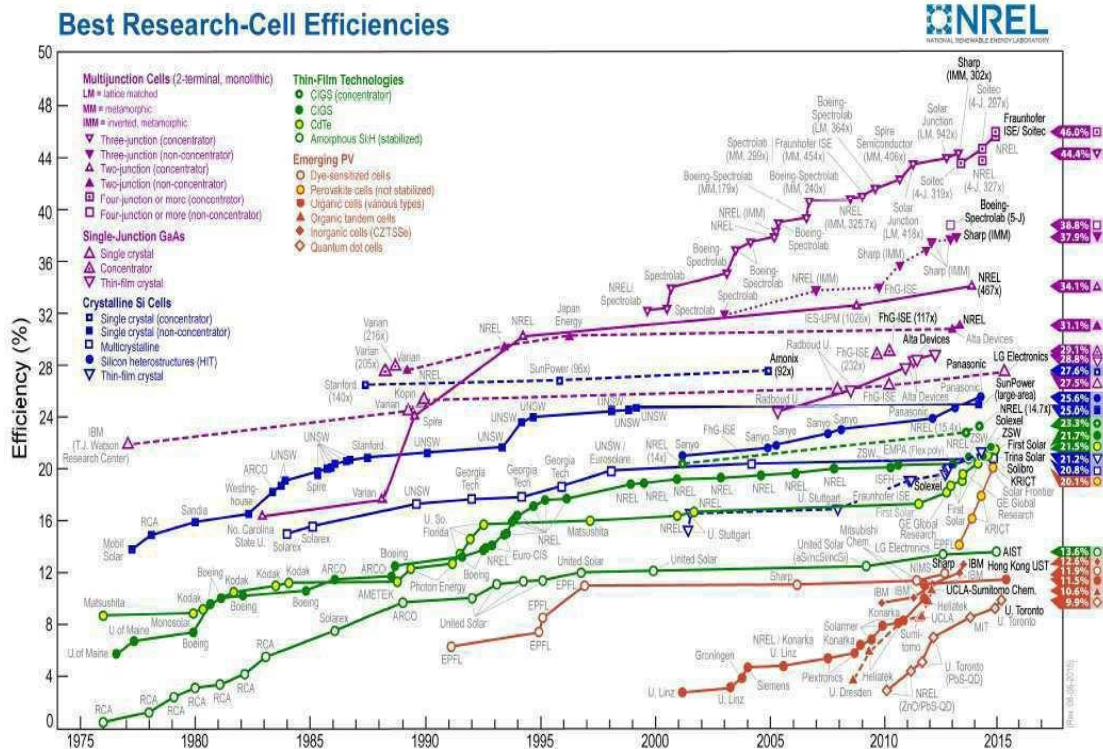


Figure I.13 : L'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL).

I.8.5. Les cellules multi-jonctions à haut rendement

Aujourd'hui, la plupart des cellules photovoltaïques inorganiques sont constituées d'une simple jonction PN. Dans cette jonction, seuls les photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la bande interdite du matériau (notée E_g en eV) sont capables de créer des paires électron-trou. En d'autres termes, la réponse photovoltaïque d'une cellule simple jonction est limitée. Seule la proportion du spectre solaire dont l'énergie des photons est supérieure au gap d'absorption du matériau est utile, l'énergie des photons plus faible n'est donc pas utilisable. D'autre part, même si l'énergie des photons est suffisante, la probabilité de rencontrer un électron est faible. Ainsi, la plupart des photons traversent le matériau sans avoir transféré leur énergie. Une première réponse pour limiter les pertes est connue de longue date du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants, (Figure 2-14). Ainsi il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants.

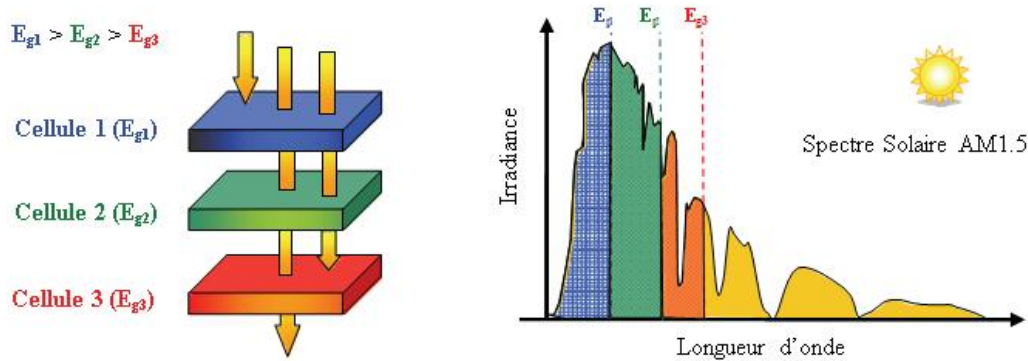


Figure I.14 : Principe de la cellule à hétérojonction.

Des cellules PV multi-jonctions à base d'associations de matériaux semi-conducteurs III-V ($GaAs$, $AlGaAs$, $InGaAs$, etc) ont ainsi été mises au point depuis les années 60 présentant des rendements très élevés supérieurs parfois à 40%. Elles ne sont pas connues du grand public à cause de leur coût de fabrication, de loin, les plus élevés actuellement (fabrication sous ultra vide, croissance très lente, problème de casses et de défauts aux interfaces). Le développement des cellules à haut rendement a été motivé en priorité par les applications spatiales. En effet, dans ce domaine, le critère principal n'est pas le prix par watt crête ($\text{€}/W_c$) mais plutôt le nombre de watts par kilogramme (W_c/kg). Il faut savoir qu'envoyer un satellite dans l'espace coûte entre 3 000 € et 30 000 € par kilogramme (le prix dépend de l'altitude de mise en orbite). Dès lors, il est compréhensible qu'on utilise les technologies photovoltaïques les plus performantes afin d'optimiser le poids de l'ensemble et faire en sorte qu'il soit le plus longtemps possible autonome.

Un dernier avantage à signaler pour ces cellules est leur robustesse vis-à-vis des radiations et des impacts. Au cours du temps, ces cellules ont démontré qu'il était possible d'avoir des générateurs d'énergie qui vieillissent très bien et qui peuvent produire de l'énergie même en ayant subi quelques détériorations. Le rendement des modules commercialisés contenant des cellules multi-jonction actuellement avoisine les 30% pour un spectre AM0. Certaines recherches se concentrent sur l'amélioration des technologies de fabrication pour en

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

baissier le coût et les adapter aux besoins terrestres. Ils se frottent principalement aux problèmes d'interfaces et de passage de petits volumes de fabrication à des grandes quantités. Aujourd'hui, les véhicules de courses terrestres ou bateaux en utilisent pour assurer leur autonomie. Mais cela reste des cellules beaucoup trop chères pour des applications domestiques.

En utilisant des concentrateurs solaires, certains pensent pouvoir baisser les prix (moins de surface de cellule utilisée) et prendre une place dans le marché conventionnel terrestre. Ainsi, si on compare le meilleur rendement sans concentrateur d'une triple jonction $G_aI_nP/G_aAs/G_e$ atteignant les 32%, cette même cellule arriverait à 40.7% avec concentrateur [16, 17]. On peut même envisager des rendements encore plus importants avec des cellules complexes de 4 à 6 jonctions voir plus [18]. L'idée basique du concentrateur photovoltaïque (CPV) est de réduire le prix de revient d'un système PV en focalisant les rayons lumineux sur une cellule solaire de surface F_c par le biais d'une lentille optique de surface F_o . Le ratio de concentration C est approximativement $C=F_o/F_c$ comme indiqué en Figure 2-13.

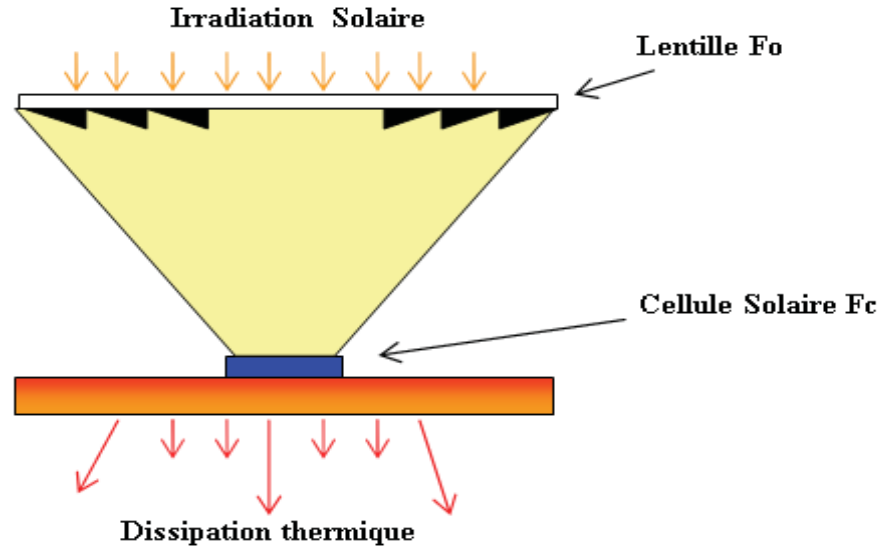


Figure I.15 : Schéma de principe d'un concentrateur photovoltaïque.

La réduction de la surface des cellules permet d'utiliser des cellules plus performantes qui étaient encore trop chères pour être utilisées sur de grandes surfaces de modules PV. En pratique, la plus grande différence à noter entre un GPV composé de modules PV classiques et un CPV est la nécessité d'ajuster pour ce dernier l'orientation du système pour suivre la

Chapitre I Généralités sur les cellules photovoltaïques

course du soleil. En effet, un mauvais angle de pénétration de la lumière pourrait priver complètement les cellules de lumière, d'autant plus que ces capteurs ne peuvent utiliser que le rayonnement direct du spectre solaire. Cette fonction, réalisée par un système suiveur ou tracker, doit être prise en compte dans le prix global du CPV et représente une part non négligeable de l'investissement rendant en fin de compte ce système encore trop coûteux pour le grand public. Le nombre d'exemples de centrales solaires à concentration montrent cependant bien l'intérêt de ces systèmes et leur viabilité [19,20]. Ils sont aujourd'hui destinés aux très grandes centrales énergétiques dépassant la centaine de kW. Des problèmes thermiques liés à la concentration des rayons sur les cellules nécessitent un dispositif de dissipation thermique performant. Une technique intéressante permet d'allier la production solaire photovoltaïque à la production solaire thermique, en récupérant la chaleur émise, par le biais d'un liquide caloporteur, et ainsi créer également un chauffe-eau solaire.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit quelques règles de base dans ce domaine photoélectrique. Ainsi, nous avons d'abord parlé du principe de la conversion photoélectrique. Ensuite, nous avons parlé du concept initial du rayonnement solaire, de l'absorption du rayonnement/du semi-conducteur, des caractéristiques de fonctionnement et de sortie d'une cellule photovoltaïque, Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque, et Les différentes filières photovoltaïques.

Chapitre II

Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

II.1.INTROUDITION

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule photovoltaïque (PV) basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque. Les cellules photovoltaïques sont constituées d'un matériau dit « semi-conducteur », la plupart du temps du silicium. Ce type de matériau se trouve à mi-chemin entre les isolants et les conducteurs. Sa conductivité électrique est donc moyenne mais suffisante pour permettre le passage d'un courant électrique, notamment lorsqu'il est dopé (on lui a ajouté des charges + ou -).

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques propriétés de base de certains des matériaux impliqués dans la synthèse des cellules photovoltaïques. Nous allons donc parler des propriétés électriques, des propriétés optiques, des propriétés structurelles et de certaines des autres propriétés des matériaux suivants :

- Silicium cristallin (C-Si).
- Le chalcopryrite (CuInSe₂).
- Le sulfure de cadmium (CdS).
- L'oxyde de zinc (ZnO).

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

II.2.Silicium cristallin

La cellule à hétérojonctions de silicium est majoritairement constituée d'un substrat en silicium cristallin. Le silicium, même si on ne le trouve pas à l'état de corps pur dans la nature est extrêmement présent sous forme de composés en particulier dans la silice. Les propriétés de ce semi-conducteur sont maintenant assez bien connues puisqu'il a fait la renommée de la *Silicon Valley* aux États-Unis et qu'il est massivement utilisé pour la fabrication des nombreux appareils électroniques utilisés quotidiennement sur la planète.

II.2.1. Description générale du matériau

Le silicium est un semiconducteur simple et appartient à la colonne IV de la classification périodique des éléments. À température ambiante, il cristallise dans une structure diamant dans laquelle chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes dans un réseau cubique à faces centrées.

La relation de dispersion $E_{C,V}(\vec{k})$ du silicium donnée à la figure(.II.1) fait apparaître que le minimum de la bande de conduction E_C est décalé par rapport au maximum de la bande de valence E_V ce qui est caractéristique des semi-conducteurs à gap indirect. À travers cette transition, l'interaction avec un phonon est nécessaire pour qu'un photon puisse être absorbé et produire une paire électron- trou. La largeur du premier gap direct vaut 3.4 eV ce qui est beaucoup plus grand que la largeur de 1.12 eV du gap indirect. Les transitions radiatives sont donc largement défavorisées dans le silicium cristallin par rapport aux semi-conducteurs à gap direct.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

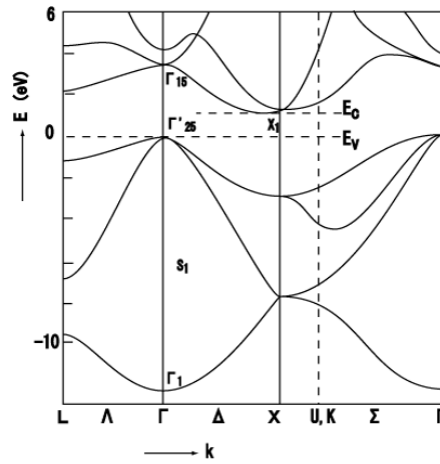


Figure.II.1 : Structure de bandes du silicium cristallin.

II.2.2. Propriétés électriques

Les propriétés électroniques du silicium cristallin dépendent de plusieurs paramètres qui ne sont pas complètement indépendants. Un premier paramètre à prendre en compte est la densité de porteurs libres à l'équilibre notée n_0 pour les électrons et p_0 pour les trous et dont les expressions sont les suivantes :

$$n_0 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \quad p_0 = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1})$$

où N_C et N_V sont respectivement les densités d'états effectives des bandes de conduction et de valence, k_B la constante de BOLTZMANN et T la température. À l'aide de ces concentrations, on définit également la densité de porteurs intrinsèques n_i avec l'expression suivante :

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (\text{II.2})$$

Les densités d'états aux bords de bandes N_C et N_V sont données par les expressions suivantes :

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

$$N_C = 2\left(\frac{2\pi m_c kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad N_V = 2\left(\frac{2\pi m_v kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (\text{II.3})$$

avec m_c et m_v respectivement la masse effective des électrons dans la bande de conduction et celle des trous dans la bande de valence.

La largeur de bande interdite du silicium cristallin varie avec la température. Sa paramétrisation est donnée par :

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{II.4})$$

avec l'énergie de bande interdite à température nulle $E_g(0) = 1,17$ eV et les coefficients $\alpha = 4,73 \times 10^{-4}$ eV.K⁻¹ et $\beta = 636 \pm 50$ K [36].

Afin de satisfaire la condition de neutralité électrique du matériau, les concentrations de charges positives et de charges négatives doivent être égales. En tenant compte des charges des atomes dopants, cette condition s'écrit :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (\text{II.5})$$

où N_a^- et N_d^+ sont respectivement les concentrations d'atomes accepteurs ionisés

et d'atomes donneurs ionisés avec $N_a^- = 0$ en cas de dopage de type N et $N_d^+ = 0$ pour le dopage de type P. En régime d'épuisement des impuretés (typiquement $T > 100$ K), tous les atomes donneurs et accepteurs sont ionisés, et, pour des valeurs de $(N_a - N_d)$ grandes devant n_i , les concentrations n_0 et p_0 peuvent s'écrire simplement :

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

dopage type N	dopage type P
$n_0 = N_d$	$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a}$
$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d}$	$p_0 = N_a$

La mobilité μ des porteurs libres est également un autre paramètre important qui caractérise la facilité qu'ont les porteurs à se déplacer dans le matériau. Elle peut être mesurée par effet HALL ou par temps de vol [37,38]. La paramétrisation de la mobilité des porteurs majoritaires en fonction de la concentration d'atomes dopants dans c-Si est donnée par la relation suivante [39] :

$$\mu = \mu_{i,min_1} \exp\left(-\frac{P_{c,i}}{N_{dop}}\right) + \frac{\mu_{i,max} - \mu_{i,min_2}}{1 + \frac{N_{dop}}{N_{i,ref1}} x_{i,1}} - \frac{\mu_{i,1}}{1 + \frac{N_{i,ref2}}{N_{dop}} x_{i,2}} \quad (\text{II.6})$$

avec N_{dop} la concentration d'atomes dopants. Les autres paramètres sont donnés dans le tableau II.1 :

paramètre	unité	électrons $i = n$	trous $i = p$
μ_{min_1}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	68.5	44.9
μ_{min_2}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$		0
μ_{max}	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	1414	470.5
μ_1	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	56.1	29.0
P_C	cm^{-3}	0	$9,23 \times 10^{16}$
N_{ref1}	cm^{-3}	$9,20 \times 10^{16}$	$2,23 \times 10^{17}$
N_{ref2}	cm^{-3}	$3,41 \times 10^{20}$	$6,10 \times 10^{20}$
x_1	-	0.711	0.719
x_2	-	1.98	2.00

Table.II.1 : Paramètres utilisés dans le calcul de mobilité des porteurs majoritaires dans le silicium cristallin [39].

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

La mobilité des électrons est ainsi de l'ordre de $1360 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des trous de l'ordre de $480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un dopage de type N avec une concentration $N_{\text{dopants}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à la température de 300 K.

Les matériaux semi-conducteurs sont souvent classés d'après leur conductivité ou résistivité. La conductivité σ est liée à la concentration des porteurs de charge et à leur mobilité :

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (\text{II.7})$$

avec e la charge élémentaire. La résistivité est l'inverse de la conductivité :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{II.8})$$

Ces paramètres dépendent comme les autres essentiellement du dopage et de la température. Pour un substrat c-Si dopé avec $N_{\text{dop}} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à la température de 300 K, la résistivité vaut $4,5 \Omega \cdot \text{cm}$ pour un dopage de type N et $13,2 \Omega \cdot \text{cm}$ pour un dopage de type P.

Photo génération

Lorsqu'un photon est absorbé par le semi-conducteur, il y a création d'une paire électron-trou. Le rayonnement lumineux modifie donc la concentration de porteurs n et p dans le matériau. Les nouvelles expressions des concentrations sont :

$$n = n_0 + \Delta n \quad p = p_0 + \Delta p \quad (\text{II.9})$$

Avec Δp et Δn les concentrations de porteurs photo générés. La quantité d'électrons et de trous photo générés dans la cellule est la même, on a donc $\Delta p = \Delta n$.

En utilisant des expressions similaires à celles des concentrations de porteurs à l'équilibre, les concentrations des porteurs sous éclairage peuvent être écrites :

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{Fn}}{k_B T}\right) \quad p = N_V \exp\left(-\frac{E_{Fp} - E_V}{k_B T}\right) \quad (\text{II.10})$$

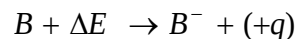
En introduisant les quasi-niveaux de FERMİ E_{Fn} pour les électrons et E_{Fp} pour les trous. Dans les cellules en c-Si, le champ électrique est quasi nul dans la majorité du dispositif (sauf près des interfaces), et la neutralité électrique ainsi que la création par paires entraîne $\Delta n = \Delta p$. On définit alors deux principaux régimes de fonctionnement en comparant Δp à la concentration de porteurs majoritaires à l'équilibre (égale à la concentration de dopants actifs) :

- régime de faible injection : $\Delta p < N_{dop}$.
- régime de forte injection : $\Delta p > N_{dop}$. Dans cette situation, les concentrations de porteurs minoritaires et majoritaires sont proches.

II. 2.3. Notion de dopage au bore , cas du silicium cristallin (c-Si):

Lors de l'introduction des atomes de bore en substitution dans le réseau cristallin de silicium, les trois électrons périphériques du bore s'engagent dans des liaisons de valence avec trois atomes de silicium voisins, formant l'atome neutre de bore B_3^0 (figure.II.2 ,II.3). L'atome B_3^0 correspond à un niveau énergétique extrinsèque E_A vide d'électrons. Ce niveau est situé près de la bande de valence (figure II.3).

L'ionisation de l'atome de bore peut avoir lieu par le transfert vers celui-ci d'un électron de valence appartenant à un atome de silicium voisin, c'est-à-dire par la transition d'un électron de la bande de valence vers le niveau extrinsèque E_A . De ce fait, l'atome de bore se transforme en ion négatif stable ; ce dernier engage alors une quatrième liaison de valence avec un atome voisin de silicium. La disparition d'un électron dans la bande de valence signifie la création d'un trou libre dans cette bande :



$\Delta E_A = E_A - E_V$ est l'énergie d'ionisation de l'impureté.

La valeur de l'énergie d'ionisation ΔE_A dépend du type d'imperfection. Pour le cas du bore dans un cristal de silicium, cette énergie est suffisamment faible (0,045 eV) pour que tous

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

les atomes de bore soient ionisés à la température $T = 300\text{ K}$.

Généralement, dans un semi-conducteur dopé au bore, la conduction électrique est due aux trous libres, dont la concentration (p) dans la bande de valence est supérieure à la concentration (n) d'électrons de la bande de conduction. On dit que le semi-conducteur est de type-p et que les trous (électrons) sont les porteurs majoritaires (minoritaires).

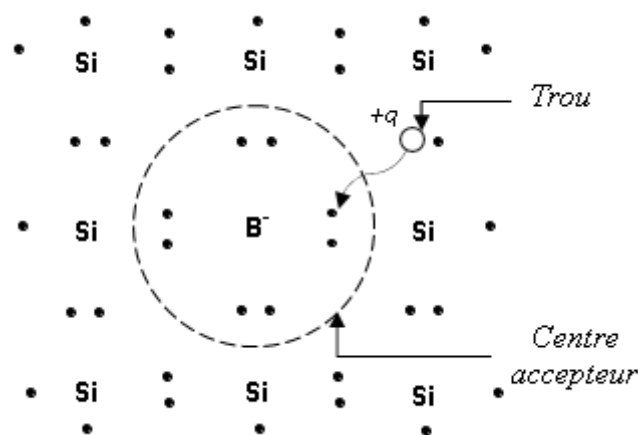


Figure II.2 : Principe du dopage au bore dans le cas de silicium cristallin.

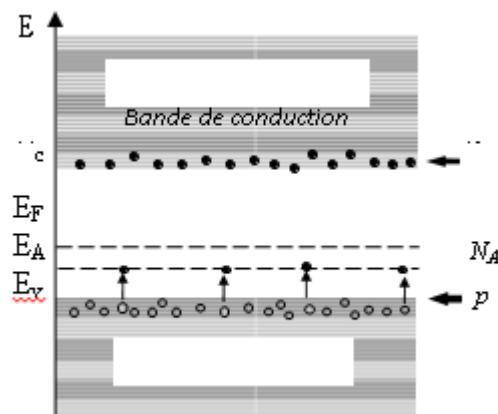


Figure II.3 : Diagramme des bandes d'énergie d'un semiconducteur, où le niveau accepteur.

E_A : est dû à l'incorporation d'atomes de bore en site substitutionnel. Son occupation par les électrons de la bande de valence crée un excès de trous.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

II.2.4. Dopage du silicium cristallin

Pour réaliser le dopage du silicium, on introduit d'autres atomes dans le réseau cristallin. Si l'on souhaite réaliser un dopage de type N, on introduit des atomes situés dans la colonne V de la classification périodique (phosphore, azote, arsénic ...). Les atomes dopants se lient à quatre atomes de silicium via des liaisons covalentes, huit électrons sont mis en commun et le neuvième électron de l'atome dopant, en excès, est délocalisé sur le réseau cristallin. L'atome dopant est ionisé X^+ et qualifié de *donneur* d'électrons. L'électron supplémentaire est *libre* dans le réseau. Dans ce type de dopage, les électrons sont les *porteurs majoritaires* et les trous les *porteurs minoritaires*.

En introduisant des atomes situés dans la colonne III de la classification périodique (bore, aluminium, gallium ...), les atomes dopants se lient également à quatre atomes de silicium via des liaisons covalentes et huit électrons sont alors nécessaires. L'atome dopant s'ionise X^- en utilisant un électron du réseau cristallin.

Cet atome est qualifié d'atome *accepteur* d'électrons. Un trou libre apparaît dans le réseau. Dans cette configuration, les trous sont porteurs majoritaires et les électrons porteurs minoritaires.

Pour les applications photovoltaïques, le silicium est généralement dopé avec des atomes de phosphore (type N) et de bore (type P).

Terreux			Carbonides			Azotides		
13	IIIA		14	IVA		15	VA	
5	10.811		6	12.011		7	14.007	
B			C			N		
BORE			CARBONE			AZOTE		
13	26.982		14	28.086		15	30.974	
Al			Si			P		
ALUMINIUM			SILICIUM			PHOSPHORE		
31	69.723		32	72.64		33	74.922	
Ga			Ge			As		
GALLIUM			GERMANIUM			ARSENIC		

Figure II.4 : Extrait de la classification périodique.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

Les premières recherches sur les cellules photovoltaïques en silicium ont essentiellement été effectuées pour alimenter les premiers satellites envoyés dans l'espace. En dehors de l'atmosphère terrestre, les matériaux subissent un plus fort bombardement de particules. Les cellules photovoltaïques à homojonctions basée sur du silicium cristallin de type P se sont montrées plus résistantes à ce type de rayonnement que les cellules de type N [40]. L'industrie photovoltaïque des cellules à homojonctions s'est alors tournée vers l'utilisation du silicium de type P et c'est ce qui explique que le marché actuel est encore dominé par les cellules basées sur un absorbeur de type P. Cependant, pour des applications terrestres, de meilleurs résultats sont obtenus, à structure identique, sur des cellules basées sur des absorbeurs de type N. La principale raison est la présence de défauts très recombinaisons dans le silicium de type P, notamment les paires bore-oxygène créées sous illumination et responsables de la perte de rendement des cellules les premiers mois de fonctionnement (on parle alors de vieillissement causé par la lumière *LID* (Light Induced Degradation)). Les cellules basées sur du silicium de type N dopé avec du phosphore ne présentent pas ce type de défauts [41,42].

II.3. Le chalcopyrite CuInSe_2

II.3.1. Description général du matériaux

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

Historique : L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ par S. Wagner et coll. de Bell Téléphone en 1974-1975 [43]. S. Wagner et coll. ont rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ à partir d'un monocristal CuInSe_2 , dont la

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la couche fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (>70%) uniformes entre 0,55 et 1,25 μm . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement : CuGaSe_2 , CuInS_2 , Cu(In, Al)Se_2 et Cu(In, Ga)Se_2 .

Matériau	a(nm)	c(nm)	Eg(eV)	Rendement (%)
CuGaSe_2	0.560	1.099	1.67	8.3
CuInS_2	0.551	1.106	1.53	11.4
Cu(InAl)Se_2	0.575	1.145	1.16	16.9
CuInSe_2	0.577	1.155	1.02	15.4
Cu(InGa)Se_2	0.572	1.143	1.12	18.8

Tableau II. 2 : Les caractéristiques structurales optiques et le rendement de chaque couche mince.

Actuellement la recherche est orientée vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires dans ces applications, il s'agit des composés type I-III-VI₂ de structure chalcopyrite. Des avancées remarquables ont été obtenues sur ces matériaux, avec comme référence le diséleniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 ou (CISe), la première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première photopile de CuInSe_2 avec un rendement de 12,5%. Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de CuInSe_2 ont été largement étudiées, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [44]. Un rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS-(p) CuInSe_2 se situe autour de 25%. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type $\text{Cu (Ga, In) (Se, S)}_2$ ont récemment atteint des rendements de conversion record de 20 % en laboratoire [45].

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

II.3.2. Le choix du matériau

Pour qu'un semi-conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux ont été investigués dans la littérature. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($> 2,5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayant des basses longueurs d'ondes; et il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire.

Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites, parmi ces composés le CuInSe_2 apparaît comme un candidat prometteur.

L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :

- Une valeur suffisante d'énergie de gap directe ($E_g=1,04$) [46] pour la réalisation des hétérojonctions et un coefficient d'absorption de 10^5 cm^{-1} pour le visible.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres optiques.
- La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de L'homojonction ou hétérojonction.
- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et $(\text{CdZn})\text{S}$, permet de réduire les états d'interface.

II.3.3. Structure des composés Cu-III-VI₂

Les composés étudiés dans ce travail font partie de la famille des composés I-III-VI₂ qui peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne IV du tableau périodique, la figure (II.5) nous permet d'exprimer cette dérivation. L'élément IV de structure diamant possède des liaisons tétraédriques, à partir de cette structure on dérive les binaires (II-VI) et (III-V) qui ont la structure zinc blende. La substitution successive des cations de la blende, en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires. Avec le mélange des atomes des deux colonnes I et III sur les positions des cations, il se produit un changement de groupe d'espace caractérisant les composés à structure blende au groupe qui caractérise la structure quadratique. La structure sphalérite, appartenant au système cubique, est caractérisée par une séquence d'empilement des cations et des anions. Les cations I et III se répartissent aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

VI occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). Quand à la structure chalcopyrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a , a et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de l'anion VI et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'un autre cation, il en découle alors que chaque atome de Se du composé Cu-III-VI_2 est entouré de deux atomes des autres espèces. L'alternance des cations dans la structure quadratique introduit deux modifications structurales importantes: une compression quadratique et un déplacement anionique.

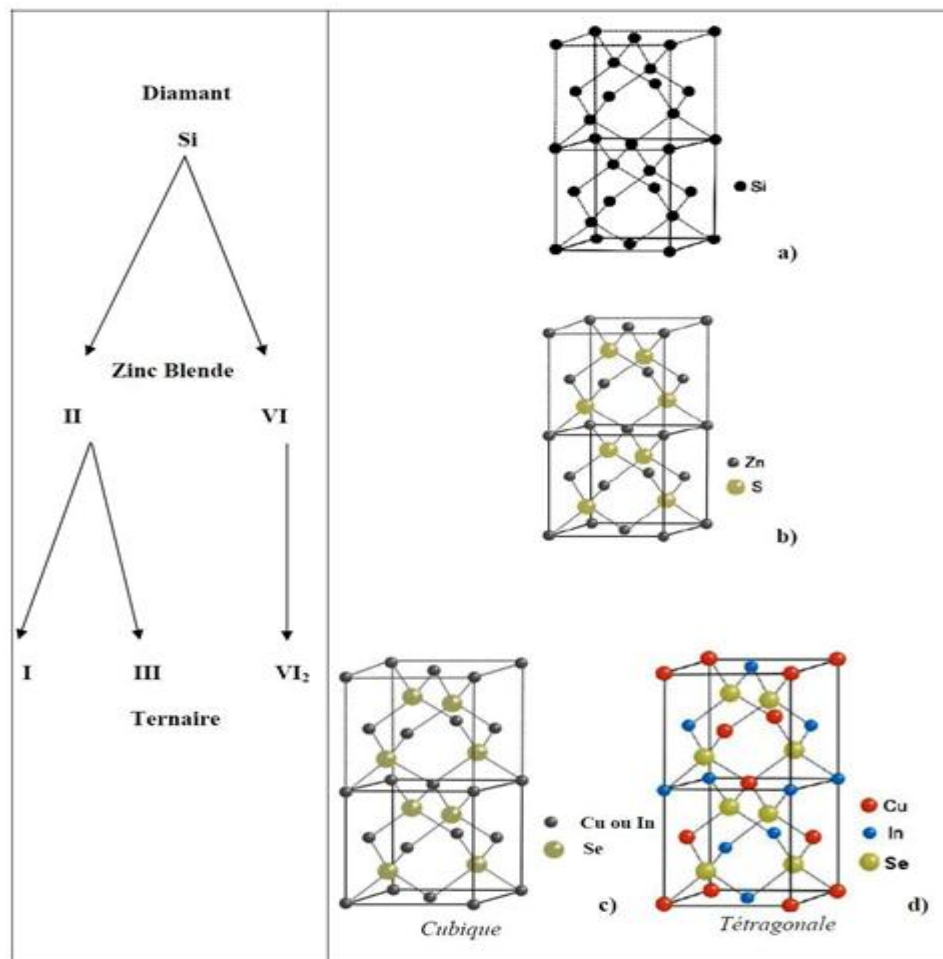


Figure II.5 : Dérivation de la chalcopyrite a) Structure diamant
b) Structure zinc blende
c) Structure sphalérite

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

d) Structure chalcopyrite

II.3.3.1. Propriétés structurales

Avec un gap optique direct de 1.02 eV, un peu en deçà de la valeur optimale pour une cellule à deux niveaux, ce matériau a une absorptivité optique remarquable de 105cm^{-1} entre 1.1 et 2.6 eV.

Sa conductivité électrique, comme celle de nombreux composés I-III-VI de structure chalcopyrite est contrôlée par les écrits de stœchiométrie, en particulier par le rapport Cu/In. Ainsi on peut obtenir un matériau de type P ou N, de résistivité faible ou élevée.

Les propriétés électriques sont directement liées à la présence de défauts natifs.

Des mobilités d'électrons de $1000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ et de trous de $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été mesurées dans le monocristal. Les niveaux accepteurs dominants dans le cristal seraient liés aux lacunes de cuivre, et les niveaux donneurs aux lacunes de sélénium. Cependant cette influence des défauts intrinsèques est loin d'être claire. On sait cependant que les films minces, riches en cuivre ($\text{Cu/In} > 1$) sont toujours de type P et de faible résistivité, quelque soit le rapport Se/Métal, supérieur ou inférieur à 1, les interstitiels de Cu joueraient donc le rôle d'accepteurs dans les films minces.

Enfin on peut dire que CuInSe_2 serait excellent comme matériau actif dans la cellule à faible gap d'une structure tandem [47].

Se/M > 1		Se/M < 1	
Cu/In > 1	Cu/In < 1	Cu/In > 1	Cu/In < 1
type p ρ faible	type p ρ faible ou type n ρ élevée	type p ρ faible	type p ρ élevée ou type n ρ faible
M = (Cu + In) métal			

Tableau II. 3 Conductivité électrique des couches minces de (CuInSe_2) .

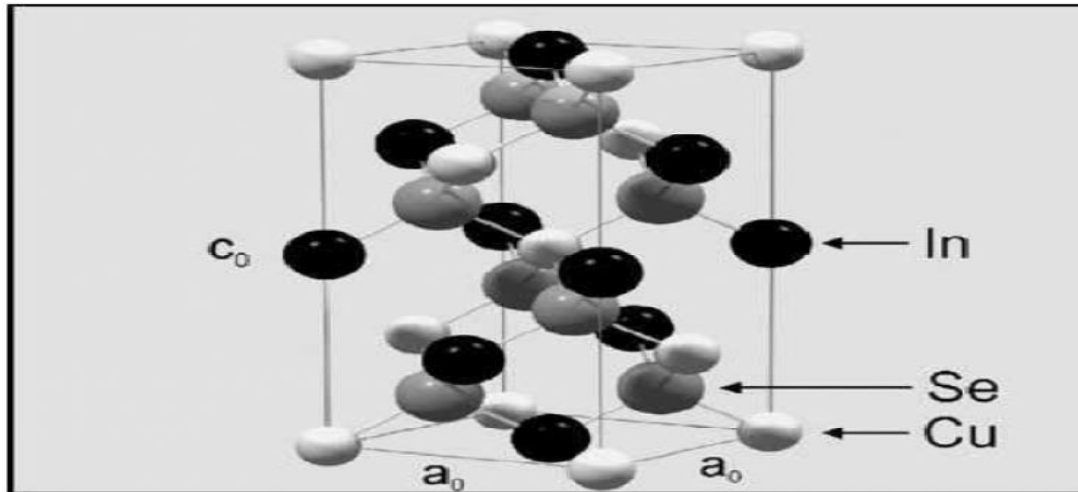


Figure. II.6. Structure cristalline du matériau CuInSe_2 .

II.3.4. Les différents alliages dérivés du CuInSe_2

Les différents alliages dérivés du CuInSe_2 sont groupés sous le terme $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ou $x = \text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga})$ est la composition en Ga représentant le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. Les différentes solutions solides quaternaires de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ont été caractérisées par de nombreux auteurs. L'évolution des paramètres de mailles suit la loi de Vegard, c'est-à-dire que les paramètres évoluent linéairement entre les valeurs des deux ternaires associés. L'évolution des paramètres de maille du quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ est représentée sur la figure (II.7).

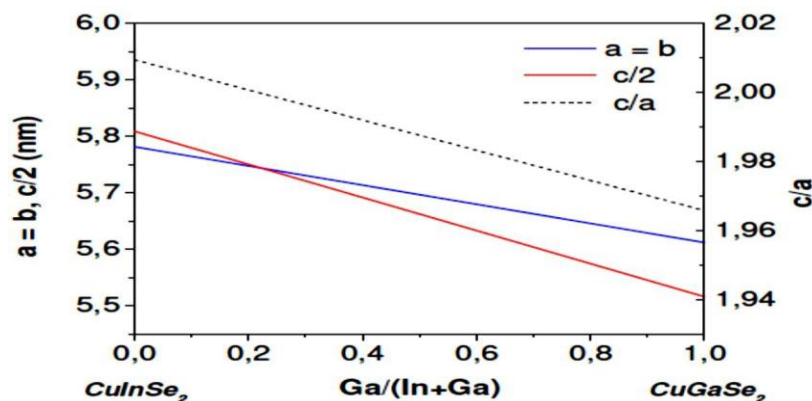


Figure II.7: Evolution des valeurs de paramètres de maille a et c , et du rapport c/a en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ pour $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

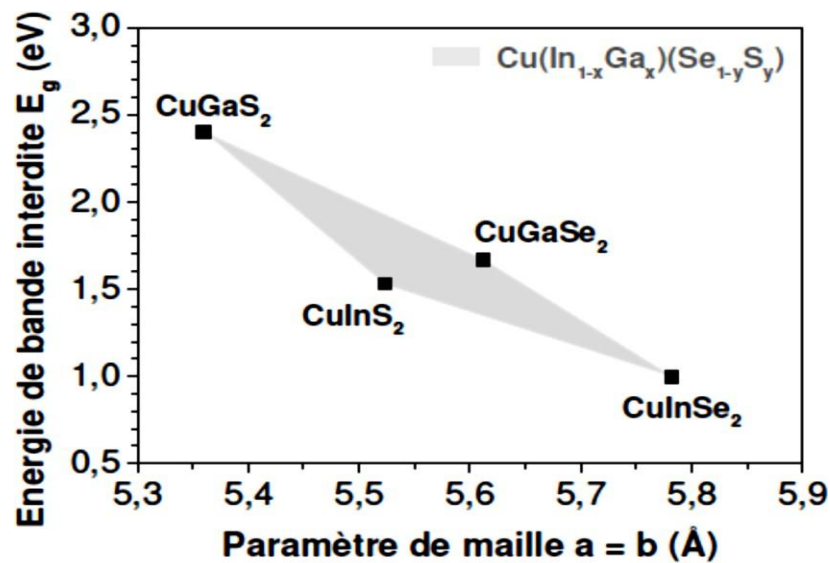


Figure II.8 : Bande interdite E_g en fonction de la constante de réseau a des éléments CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 et CuGaS_2 .

Le diagramme présenté sur la figure (II.8), représente l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille a pour les éléments CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 . Ce diagramme montre que la largeur de la bande interdite par exemple de 1,04 eV jusqu'à 2,4 eV pour les deux composés CuInSe_2 et CuGaS_2 respectivement, et même 1,67 eV pour le CuGaSe_2 , ainsi, couvrant la plupart du spectre visible.

II.3.5. Propriétés électriques du CuInSe_2

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

Comme nous avons cité auparavant, on peut réaliser avec ce semi-conducteur des homo-jonctions et des hétérojonctions. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe_2 présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie. Des recherches ont montré qu'en agissant sur les rapports :

$$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}} \right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\text{Se}}{\text{In} + \text{Cu}} \right)$$

On peut changer le type de conduction dans le semi-conducteur CuInSe_2 .

Le tableau II. 3 rassemble les évolutions des types de conduction du semi-conducteur

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

CuInSe₂ en fonction des rapports après dépôt. D'autres travaux ont montré que généralement les atomes de sélénium dans le CuInSe₂ se comportent comme des donneurs et conduisent ainsi à une conduction de type n. Les couches CuInSe₂ qui présentent un excès d'indium et qui contiennent des lacunes de cuivre sont généralement de type p [47].

$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) > 1$		$\left(\frac{Se}{Cu + In}\right) < 1$	
$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$
Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne ou type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte ou type n avec une résistivité faible

Tableau II. 4 : Type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports.

II.3.6. Propriétés optiques du CuInSe₂

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

Les propriétés optiques des couches CuInSe₂ ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche. Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que 10⁵ cm⁻¹ dans le domaine du visible et le proche infrarouge (Fig. II.9).

De plus, le CuInSe₂ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV[47].

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

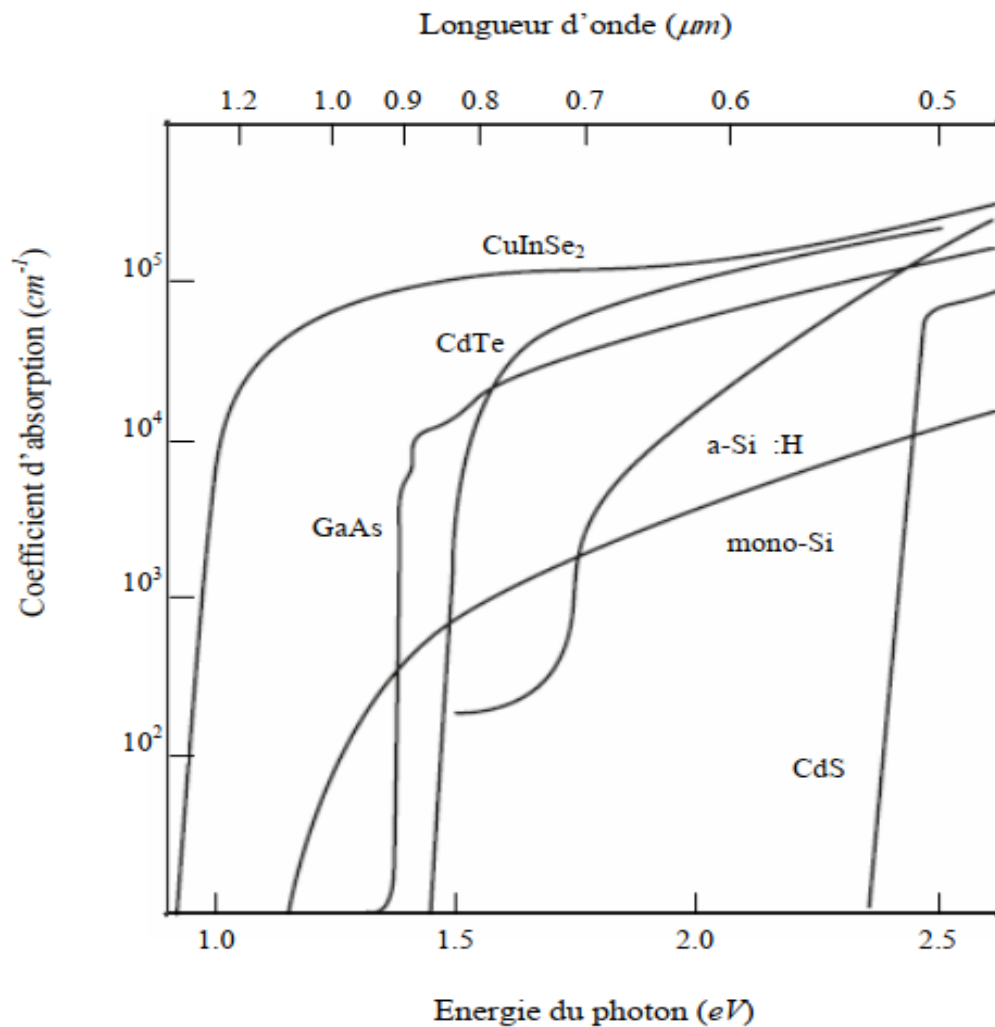


Figure. II.9 : Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS) .

Pour la fabrication des cellules solaires en couches minces dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit [48] :

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II. 11})$$

Avec B, une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de : $E_g = 1.02 \pm 0.02$ ev.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

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

$$E_0 - E_g(T) = \left(\frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (\text{II. 12})$$

Où $E_g(0)$ est le gap à 0 K, α et β sont des constantes spécifiques à chaque semi-conducteur. Dans le cas du CuInSe_2 , ils sont respectivement égaux à $3,6 \times 10^4 (\text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$ et 350 K. En général, dE_g/dT est de l'ordre de $-2 \times 10^{-4} (\text{eV} \cdot \text{K}^{-1})$.

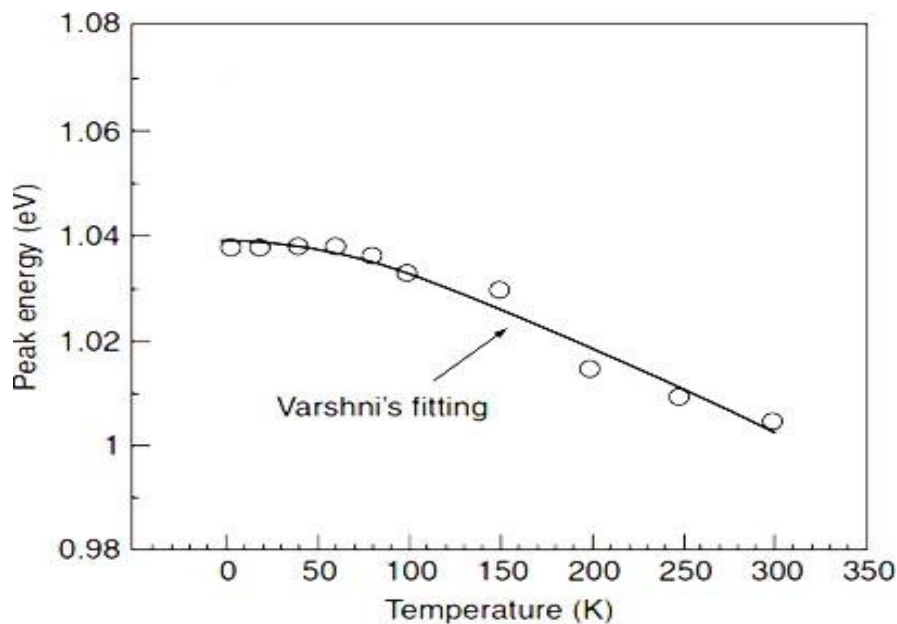


Figure II.10: Variation de l'énergie du gap de CuInSe_2 en fonction de la température.

II.3.7. Fabrication d'une cellule à base de CuInSe_2

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale de 5 μm (Figure II. 4). Le substrat de ce composant électronique est en verre.

La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 μm d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

thermique ou pulvérisation cathodique. Cette couche est le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, car, elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).

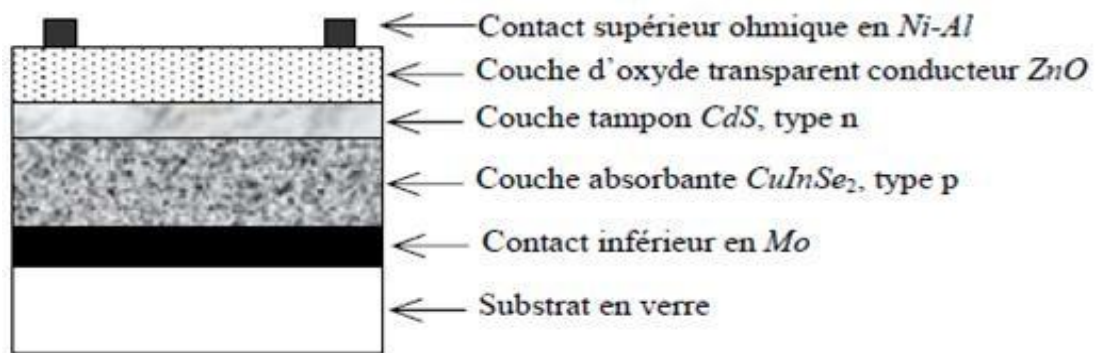


Figure. II.11 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $CuInSe_2$.

II.3.8. Les couches constituant d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$

Généralement il existe six couches principales dans une cellule solaire à couches minces (Figure II. 18) [48] :

- **Le substrat** : Généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique ;
- **Le contact inférieur** : C'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
- **La couche absorbante** : Avec une conduction type p , souvent en Si , $CdTe$, $CuInSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$, etc.
- **La couche tampon** : Avec une conduction de type n , souvent en CdS , ZnS , etc. ou bien du $CuInSe_2$ pour la fabrication des homojonctions .

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

- **Une couche d'oxyde transparent conducteur** : En ITO (indium tin oxyde) ou ZnO.
- **Le contact supérieur** : Sous forme de grille métallique en Ni-Al.
- Notons que, dans des cas particuliers, une couche dite anti-réfléchissante en MgF_2 est ajoutée.

II.3.9. Les impuretés de dopage

II.3.9.1. Les impuretés de dopage usuelles :

On appelle impuretés de dopage usuelles, les impuretés qui introduisent dans la bande interdite du semiconducteur :

- Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1meV ou 10meV)
- Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1meV ou 10meV)

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" ou "shallow levels".

II.3.10. Les niveaux profonds

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergies situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels).

Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'accepteurs (capteur d'électron) ou de donneurs (fournisseur d'électrons). Toutefois en raison de l'éloignement de leur niveau de la bande de conduction (donneur) ou de la bande de valence (accepteur) elles ne constituent pas des dopants commodes puisqu'elles ne s'ionisent qu'à température élevée. Elles ont néanmoins une action sur la conductivité du matériau par effet de compensation. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités. Les défauts de niveaux d'énergies profonds jouent des rôles totalement différents. Ils

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

contribuent de façon négligeable à la concentration des porteurs de courant. Par contre, leur fonction dans la plupart des cas est de réagir comme des catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ceci est accompli en leur fournissant un niveau quelque part au centre de la bande interdite. Puisque pour qu'une recombinaison d'un électron avec un trou puisse avoir lieu une quantité d'énergie égale à l'énergie de gap doit être dissipé en petites fractions.

A partir de la figure 3.7 qui montre les niveaux d'énergies de transition des défauts, V_{Cu} a un niveau accepteur superficiel $E(-/0) = E_V + 0.03eV$, V_{In} a un niveau profond qui est $E(-/0) = E_V + 0.17eV$. Tous les autres niveaux sont profonds incluant les deux niveaux accepteurs V_{In} . Les états de charges pour ces transitions sont donnés entre parenthèse [49].

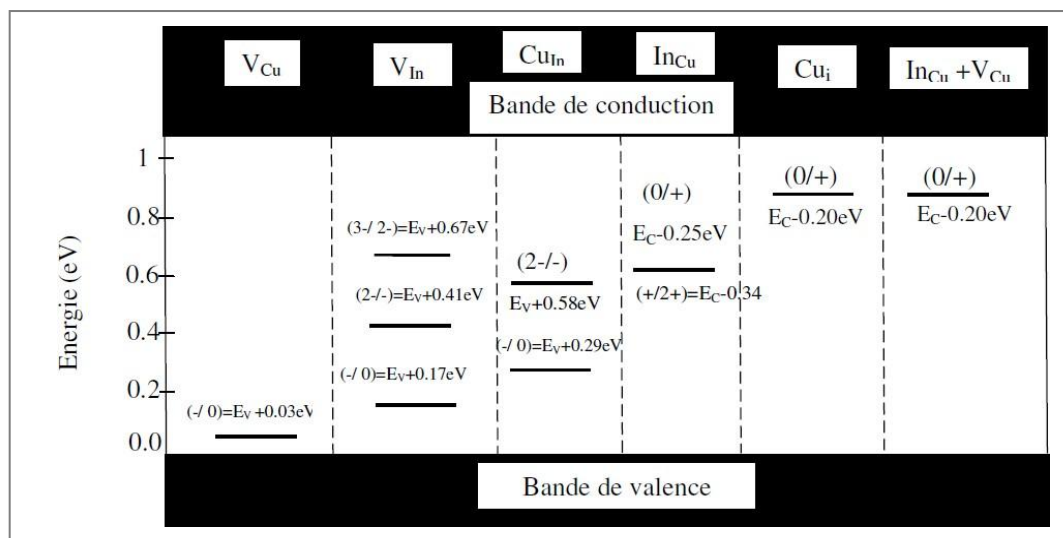


Figure II.12 : Les niveaux d'énergie de transition des défauts dans le $CuInSe_2$ [49].

II.3.11. Les avantages du $CuInSe_2$ sous sa structure chalcopyrite

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants [48] :

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet de d'absorber une large gamme du spectre solaire ;
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

infrarouge ; une couche de CuInSe_2 avec une épaisseur de $1\text{ }\mu\text{m}$ permet l'absorption de 99 % des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ de $300\text{ }\mu\text{m}$;

- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers ;
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat ;
- Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituant la cellule solaire à savoir le CdS, ITO, ZnO, etc. ;
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations ;
- Excellente résistance aux irradiations.

II.4. Propriétés du sulfure de cadmium CdS

II.4.1. Description générale du matériau

Le CdS appartenant au groupe II-VI est un semi-conducteur important de type n, à température ambiante, une résistivité électrique assez élevée permettant de l'utiliser comme une couche tampon très mince dans les cellules solaires photovoltaïques poly-cristallines bien connues telles qu'en CdTe et CIGS et dans les cellules solaires photo électrochimiques (PEC). La structure de la cellule solaire basée sur le CdS montre une meilleure absorption de la lumière et des rendements élevés [50].

Les films formés par les semi-conducteurs II-VI à large gap optique sont d'intérêt technologique considérablement attrayant, car leurs émissions couvrent la région spectrale bleue et verte. En particulier, les films minces de CdS méritent l'attention parce que leur émission se trouve dans le domaine visible [51].

II.4.2. Structure du CdS

Le sulfure de cadmium CdS est un semi-conducteur II-VI constitué par l'association des atomes de la colonne II (Cd) avec ceux de la colonne VI (S) de la table périodique des éléments chimiques. Le CdS est un semi-conducteur ayant deux types de structures : La structure cubique zinc blende de la sphalérite (figure. I.14.a) et la structure hexagonale wurtzite (figure. II.20.b).

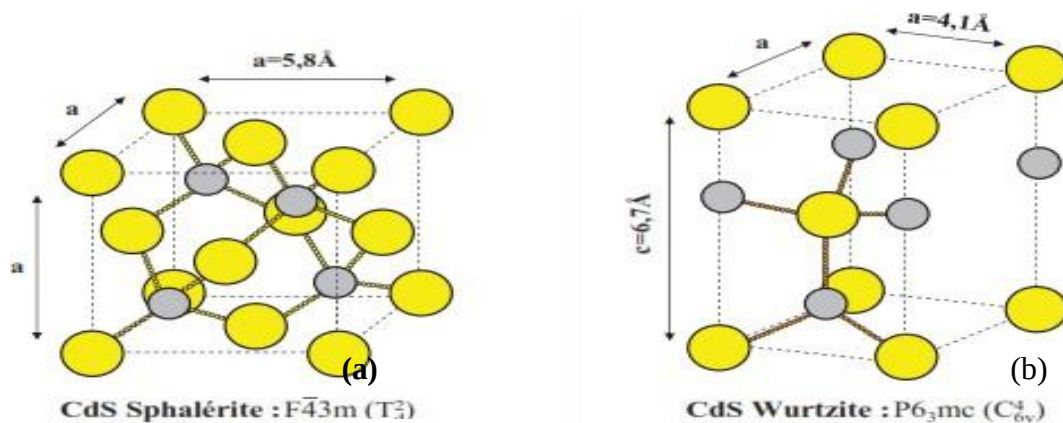


Figure II.13: Structures du CdS et paramètres de mailles des réseaux cubique (a) et hexagonal (b) pouvant être adoptés par le CdS[52].

Toutes les deux, se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive contient 4 cations (Cd^{2+}) et quatre anions (S^{2-}). Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets. La structure du CdS a un paramètre de maille $a = 5.8 \text{ \AA}$, et pour la phase Wurtzite les paramètres des maille $a = 4.1 \text{ \AA}$ et $c = 6.7 \text{ \AA}$.

II.4.3. Propriétés optiques du CdS

Les propriétés optiques généralement rapportées sont : la transmission optique, avec quelques études également sur la photoluminescence. Tous les films CdS ont une transparence

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

optique très élevée (en général entre 70% et 80%) [53], dans les régions visibles du spectre solaire, idéal pour les applications photovoltaïques. Le CdS en couche mince est un matériau à gap optique direct, sa valeur varie entre 2.33 et 2.56 eV [54], ou entre 2.1 à 2.4 eV [55] à différentes températures. L'indice de réfraction de couche mince en CdS est 2.5 [56].

II.4.4. Propriétés physiques du CdS

Beaucoup d'attention a été portée au sulfure de cadmium en couche mince grâce principalement à leurs propriétés remarquables dans le domaine de la conversion photovoltaïque en tant que fenêtre optique pour l'absorbeur CdTe, et en tant que couche tampon pour CIS/CIGS du fait que son paramètre de réseau est voisin de celui du di-séléniure de cuivre indium CuInSe_2 . Le tableau (I.4) regroupe certaines propriétés physiques de CdS.

Propriétés	Structure de CdS	
	Zinc-blende	Wurtzite
Paramètres de maille (nm)	$a_0 = 0.582$	$a_0 = 0.4135, c_0 = 0.664$
Masse volumique (g. cm^{-3})	4.87	4.82
Energie du gap E_g (eV)	2.50	2.50
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)		1750
Indice de réfraction		2.506, 2.529
Constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$	9.3	
Constante diélectrique optique $\varepsilon(\infty)$	6.3	
Masse effective de l'électron m_e^*	$0.19 m_0$	
Masse effective du trou m_h^*	$0.8 m_0$	
Rayon de Bohr (nm)	3	

Tableau I.5: Quelques propriétés physiques du sulfure de cadmium [57].

II.4.5. Propriétés électriques

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur de type n [54]. La résistivité convenable pour un usage photovoltaïque (entre 1 et $100 \Omega \cdot \text{cm}$) pour des couches minces de CdS d'épaisseur variant entre 1 et 4 (μm) ne peut être obtenue qu'après dopage ou un recuit thermique adéquat. Certes, les propriétés électriques des couches minces de CdS sont liées aux paramètres d'élaboration. Dans le cas des couches minces de

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

CdS déposées selon le procédé CBD, la résistivité électrique est généralement très grande à cause de la très faible épaisseur des couches élaborées, elle peut atteindre des valeurs dépassant 10^5 ($\Omega \cdot \text{cm}$) [57]. Le tableau (I.5) montre quelques paramètres du CdS.

Paramètre	Symbole	Valeur
Bande interdite	E_g	2.42 eV
Mobilité des électrons	μ_n	$250 \text{ cm}^2/\text{V s}$
Mobilité des trous	μ_p	$15 \text{ cm}^2/\text{V s}$
Permittivité relative	ϵ_r	8.9
Durée de vie des porteurs	$\tau_p = \tau_n$	$1 \mu\text{s}$

Tableau II.6: Paramètres du sulfure de cadmium (CdS) .

II.5. Oxyde de zinc ZnO

II.5.1. Description générale du matériau

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composant font de lui un candidat idéal comme film fenêtre ou contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces.

II.5.2. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur binaire de type II-VI non toxique en comparaison avec le CdS. La cristallisation de l'oxyde de zinc se fait selon le système hexagonal de structure wurtzite comme représentée dans la figure II.14.

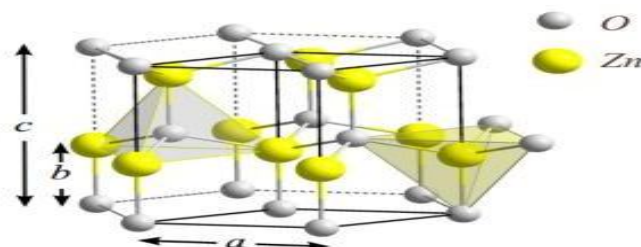


Figure II.14: La structure cristallographique du ZnO de type wurtzite avec les paramètres de maille : $a = 3.250$ et $c = 5.207$.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

Quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et entourent chaque atome de zinc. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression et température (300K) sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$. Le rapport de c/a est également 1,602 . Dans la direction parallèle au c - axe, la distance de Zn-O est 0,1992 nm , et c'est 0,1973 dans toutes trois autres directions de l'arrangement tétraédrique des plus proches voisins.

Dans le tableau (I.6) on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc [58].

Réseau		Hexagonal, wurtzite
Paramètre de maille		$a = 3.25 \text{ \AA}$ $c = 5.207 \text{ \AA}$
		$c/a = 1.602$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , les plus proche voisins		Suivant l'axe c $d = 1.992 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1.973 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.		$Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1.31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0.66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$

Tableau II.7: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO).

II.5.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante [59-60]. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre 10^{-4} de $\Omega \cdot \text{cm}$).

Une conductivité élevée ($> 5 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [58]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

30 cm²/V.s. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de [48]. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001. Le tableau (I.7) résume quelques propriétés électriques de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300 K	3.4 ± 0.02 eV
Masse effective des électrons	0.28 m_0
Masse effective des trous	0.6 m_0
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	200 cm ² /V.s
Densité d'états dans BC	3.71 10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16 10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ω . cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω . cm

Tableau I.8: Quelques propriétés électriques de ZnO.

II.5.4. Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le domaine visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. Ceci lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO ("transparent conductive oxide") lorsqu'il est dopé [59]. D'un autre côté, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces [61]. Pour un semi-conducteur à gap direct tel que ZnO, le coefficient d'absorption α (cm⁻¹) pour

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

une énergie des photons est défini par l'équation de Tauc[62]:

$$(\alpha \cdot hv) = B(hv - E_g)^{1/2} \quad (I.14)$$

Où hv est l'énergie des photons incidents, E_g le gap optique et B une constante.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir du coefficient de transmission T (%), du coefficient de réflexion R (%) et de l'épaisseur d de la couche mince[62]:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (I.15)$$

Dans la figure (I.16) est représentée la transmittance optique, réflexion, et absorption mesurées en fonction de la longueur d'onde pour ZnO.

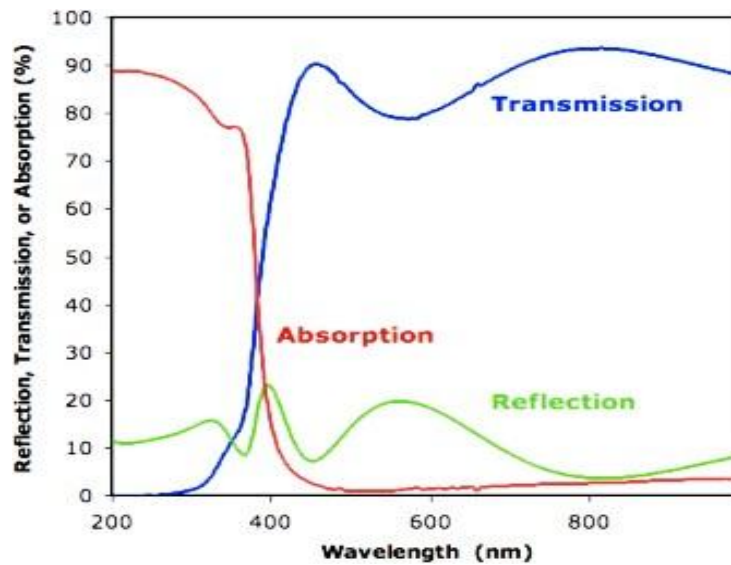


Figure II.15: Transmission, réflexion, et absorption mesurées en fonction de la longueur d'onde pour ZnO [63].

Dans le tableau (II.8) sont groupées quelques propriétés optiques de ZnO.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

Coefficient d'absorption α (cm^{-1})	10^4
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013 – 2.029
Constante diélectrique ϵ	8.7
Transmittance T (visible) 350 (°C)	80 %

Tableau II.9: Quelques propriétés optiques de ZnO[64].

II.5.5. Dopage de ZnO :

II.5.5.1. Dopage de type n du ZnO :

Il y a deux groupes de dopants de type n :

- Eléments du groupe III: Al, Ga, In
 - En substitution sur les sites Zn.
 - Conductivité élevée ex : $6.2 \cdot 10^{-4} (cm)^{-1}$
- Eléments du groupe VII : Cl, I
 - En substitution sur les sites O.

II.5.5.2. Dopage de type p du ZnO :

Là aussi, Il y a essentiellement deux groupes de dopants de type p :

- Eléments du groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag.
 - Lacunes des sites Zn (pb solubilité faible, niveau profond dans le gap, pb en interstitiel : donneurs)
- Eléments du groupe V : N, P, As
 - Lacunes en site O (faible contribution à la conduction p).
- L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.
 - N_2 , N_2O , NH_3 , Zn_3N_2 .

Le dopage p du ZnO est un challenge important et une des clefs du développement des composants en ZnO.

Non intentionnellement dopé le ZnO est un semiconducteur de type n.

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

Type n :

- Zn en site O.
- Zn_i en site interstitiel.
- Lacune O, Vo.
- Présence de H

En général les semiconducteurs ZnO, GaN, ZnS, ZnSe sont aisément dopés n et très difficilement p. (sauf pour ZnTe) [65].

Chapitre II Propriétés des matériaux photovoltaïques des cellules en couches minces

Conclusion

Dans ce chapitre présente quelques propriétés de base de certains des matériaux impliqués dans la synthèse des cellules photovoltaïques. Ainsi, nous parlerons des propriétés électriques, des propriétés optiques, des propriétés structurales et de quelques autres propriétés des matériaux Silicium cristallin (C-Si) , Le chalcopryrite (CuInSe_2).Le sulfure de cadmium (CdS). L'oxyde de zinc (ZnO).

Chapitre III

Simulation et optimisation

III.1.Introduction

Quelle que soit la structure de la cellule solaire, ses paramètres doivent être optimisés pour avoir de bonnes performances. Généralement, les paramètres à optimiser incluent l'épaisseur de la cellule, la configuration des contacts et les limitations optiques. Bien entendu, la structure de la cellule solaire, la qualité du matériau du substrat (mobilité, durée de vie), la qualité du contact ohmique et la vitesse de recombinaison de surface (avant et arrière) sont autant de facteurs d'influence. Par conséquent, l'optimisation des cellules solaires consiste à étudier les effets de ces paramètres sur le rendement afin d'obtenir la structure qui produit le maximum d'efficacité. Nous utilisons le logiciel AMPS1D développé par le professeur Fonash [66] comme modèle de simulation.

L'objectif principal de ce travail est d'explorer la possibilité d'améliorer l'efficacité de la cellule solaire à hétérojonction **ZnO/CdS/CIS/ Métal** avec l'insertion d'une couche (C-Si) hautement dopée entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) est d'optimiser les différentes couches de la cellule et trouver l'ensemble des paramètres structurels caractérisant chaque couche constituant la cellule. Afin de réduire la perte de recombinaison et ainsi augmenter le rendement.

III.2.Aperçu sur le fonctionnement de logiciel AMPS-1D

L'AMPS-1D en anglais (Analysis of Microelectronic and Photonic structures in one Dimension) développé à l'université de Pennsylvanie par l'équipe du Professeur Fonash [67]. L'AMPS-1D est un logiciel de simulation pour analyser et concevoir de physique de transport dans les dispositifs à semi-conducteur. Il résout numériquement les trois équations de dispositif de semi-conducteur (l'équation de Poisson et les équations de continuité d'électron et de trou) sans faire aucune à des suppositions à propos mécanismes de transport dans ces dispositifs. Il diffère des autres logiciels d'analyse de transport tel que SPICE et SCAPS, à savoir, sa capacité de mener tout type de défaut, l'énergie du gap et la distribution spéciale, son incorporation de la recombinaison et S-R-H et bande à bande, son incorporation des statique de Boltzmann et de Fermi-Dirac, sa capacité de définir les propriétés variables des matériaux, son traitement globale des contacts et sa capacité de manier le transport dans les dispositifs sous polarisation, sous éclairnement ou les deux à la fois. Dans ce chapitre nous étudions les concepts et utilisation de ce logiciel.

Dans le travail qui suit on a utilisé l'AMPS-1D pour simuler un structure des cellules solaires originales dites « tandem », afin d'étudier les performances photovoltaïques des cellules envisagées et pour avoir la meilleur structure à haut rendement de conversion.

III.2.1. LISTE DES PARAMÈTRES INTRODUIRE

La figure **III.1**, est une liste de paramètres d'entrée que L'AMPS a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et de conditions aux limites. En général, cette liste s'appliquera à toutes les versions du programme en cours à quelque exception mineurs. Les différences dans la liste des paramètres entre chaque version de programme seront mentionnées comme elles sont discutées[68].

Les paramètres peuvent se trouver dans l'une des trois catégories générales suivantes :

- 1-paramètres qui s'appliquent au dispositif entier.
- 2-paramètres qui s'appliquent à une région particulière du dispositif.
- 3-paramètres qui définissent les spectres d'illumination (pour le cas de la lumière)

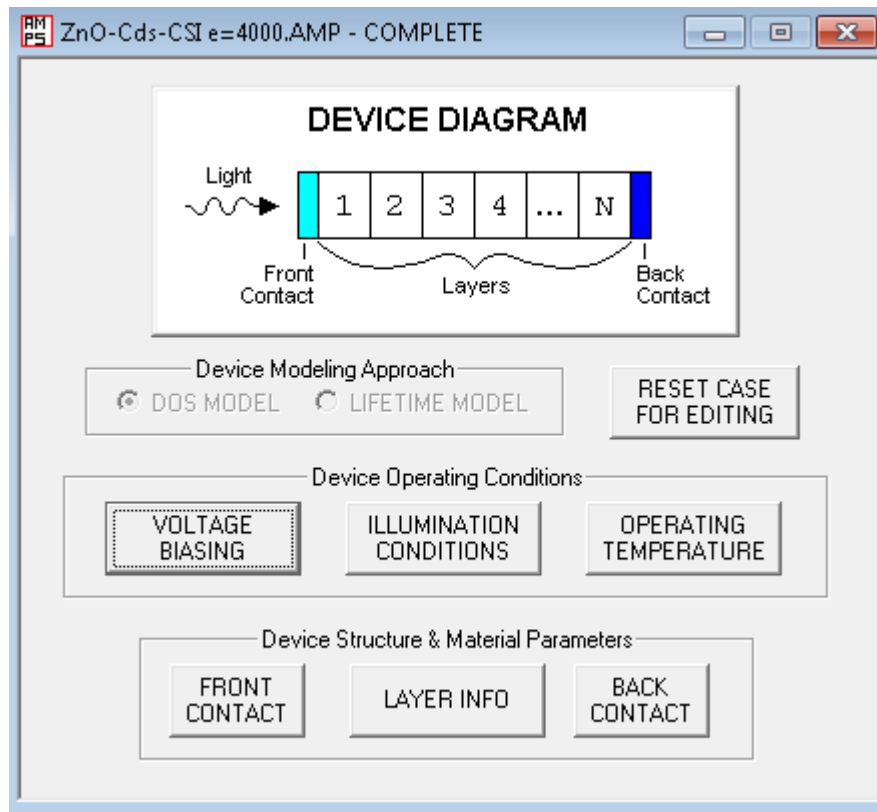


Figure III.1 : différentes fenêtres pour introduire les paramètres.

Les paramètres peuvent appartenir à l'une des trois catégories suivantes :

- Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier.
- Paramètres qui s'appliquent à une région particulière de dispositif.
- Paramètres qui définissent les spectres d'illumination (pour le cas de la lumière)

III.2.1.1. Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier

Les Paramètres qui s'appliquent au dispositif entier incluent (les unités utilisées dans l'AMPS sont entre parenthèse) ce qui suit :

a. conditions aux limites :

- $\phi_{b0} = E_C - E_F$ pour $x=0$ (eV)
- $\phi_{bL} = E_C - E_F$ pour $x=L$ (eV)

b. vitesse de recombinaison en surface :

- $SNO = SNO$: pour les électrons interface $x=0$ (cm/sec)

- SPO = SPO : pour les trous interface $x=0$ (cm/sec)
- SNL = SNL : pour les électrons interface $x=L$ (cm/sec)
- SPL = SPL : pour les électrons interface $x=L$ (cm/sec)

c. coefficient de réflexion de la lumière entrant sur les surfaces avant et arrière

- RF = RF = coefficient de réflexion à $x=0$ (réflexion sur surface avant)
- RB = RB = coefficient de réflexion à $x=L$ (réflexion sur surface arrière)

d. La température T(k):

Ces paramètres sont entrés seulement une fois, et appliquent en général au dispositif entier.

III.2.1.2. Paramètres qui s'appliquent à une région particulière

Les paramètres dans la figure **III.2**, peuvent avoir différentes valeurs pour les différentes couches. Ces les paramètres incluent (les unités sont entre parenthèses) :

1. La largeur W ou XLAYER (A) d'une région.

2. Propriétés du matériau :

- a. EPS : la constante diélectrique ϵ_r à la température T tels que $\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_o$ ou ϵ_o est la constante diélectrique du semi-conducteur
- b. NC : densité d'états effective des électrons NC (cm^{-3}) dans la bande de conduction à la température T
- c. NV : densité d'états effective des trous NV (cm^{-3}) dans la bande de valence à la température T
- d. EG: largeur de la bande interdite (Ev) a la température T
- e. EGOP : largeur de la bande interdite optique
- f. CHI : l'affinité d'électron
- g. MUN : mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{V}.\text{sec}$)

h. MUP : mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)

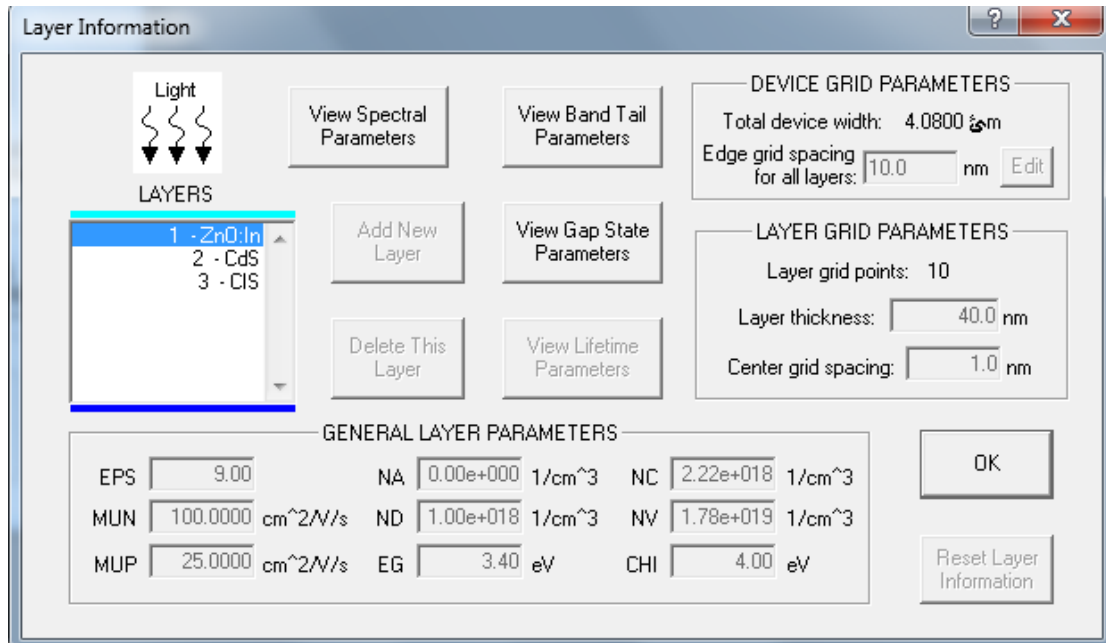


Figure III.2 : différentes paramètres pour la couche CIS.

3. États de défaut discret :

DLVS est le nombre de niveaux de donneurs discrets comme : $(0 \leq DLVS \leq 25)$ et ALVS est le nombre de niveaux d'accepteurs discrets comme : $(0 \leq ALVS \leq 25)$.

a. Concentrations du niveau donneur discret et énergies d'ionisation.

i. pour l'ionisation total DVLS=0 et :

a) $ND(i) = ND,i$ = Concentration (cm^{-3}) au $i^{ème}$ niveau donneur.

ii. si $DLVS > 0$ (ionisation partielle), ainsi l'entrée pour chaque $i=DLVS$ (niveaux discrets)

a) $ND(i) = ND,i$ =concentration (cm^{-3}) au $i^{ème}$ niveau donneur.

b) $EDON(i)$ = énergie d'ionisation (eV) du $i^{ème}$ niveau donneur mesuré positivement du bord de la bande de conduction E_c .

c) $WDSD(i) = WD,i$ =largeur (eV) du $i^{ème}$ donneur dopant

d) $DSIG/ND(i)^*$ = section droite de capture de l'électron (cm^2) pour la $i^{ème}$ niveau donneur discret.

e) $DSIG/PD(i)^*$ = section droite de capture trou (cm^2) pour le $i^{ème}$ niveau donneur discret.

b. Concentration du niveau accepteur et énergies d'ionisation.

i. pour l'ionisation total $DVLS=0$ et :

a) $NA(i) = NA,i$ = Concentration (cm^{-3}) au $i^{ème}$ niveau accepteur

ii. si $ALVS>0$ (ionisation partielle), et pour $i=1$ a $ALVS$,

a) $NA(i) = NA,i$ = Concentration (cm^{-3}) au $i^{ème}$ niveau accepteur

b) $EACP(i)$ = énergie d'ionisation (eV) du $i^{ème}$ niveau accepteur mesuré positivement du bord E_v de la bande de valence.

c) $WDSA(i) = WA,i$ = largeur (eV) du $i^{ème}$ accepteur dopant.

d) $DSIG/NA(i)^*$ = section droite de capture de l'électron (cm^2) pour le $i^{ème}$ niveau accepteur discret.

e) $DSIG/PA(i)^*$ = section droite de capture trou (cm^2) pour le $i^{ème}$ niveau accepteur discret.

The screenshot shows the 'Gap State Parameters' dialog box for the '3 - CIS' layer. The 'Background State Distribution' section has 'Flat Distribution' selected. The 'Flat Distribution Parameters' section includes 'EDA' set to 0.56 eV, and several capture cross-section parameters (GMGD, GMGA, MSIG/ND, MSIG/NA, MSIG/PD, MSIG/PA) set to 1.00e-012, 1.00e-015, 1.00e-017, and 1.00e-015 respectively. The 'Discrete Defects' section shows 'Donor' selected with parameters ND (1/cm^3), EDON (eV), WSDS (eV), DSIG/ND (cm^2), and DSIG/PD (cm^2). The 'Gaussian Defects' section shows 'Donor' selected with parameters NDG (1.00e+013 1/cm^3), EDONG (0.50 eV), WSDSG (0.15 eV), GSIG/ND (5.30e-013 cm^2), and GSIG/PD (1.00e-015 cm^2).

Figure III.3: Défauts donneurs discrets et continus pour la couche CIS.

4. Défauts localisés aux queues et aux états moyens (forme ``V`` ou ``U``)

a. Si forme en V, donc

- GDO=prefacteur ($1/\text{cm}^{-3}/\text{eV}$) dans l' equation: $g_d = G_d \exp(E - E_V / E_d)$
- GAO = Prefacteur ($1/\text{cm}^{-3}/\text{eV}$) dans l' equation: $g_a = G_a \exp(E - E_C / E_a)$;
- E_D = énergie Caractéristique E_d (eV) pour donneur dans les queues
- E_A = énergie Caractéristique E_a (eV) pour accepteur dans les queues.
- $\text{TSIG}/N_D^* =$ section droite de capture des électrons dans les états de queue de donneur (cm^2)
- $\text{TSIG}/P_D^* =$ section droite de capture des trous dans les états de queue de donneur (cm^2)
- $\text{TSIG}/N_A^* =$ section droite de capture pour les électrons dans les états de queue accepteur (cm^2)
- $\text{TSIG}/P_A^* =$ section droite de capture pour les trous dans les états de queue accepteur (cm^2)

b. Si forme en U, alors, en plus des paramètres V en forme

- $\text{GMGA} =$ densité d'états accepteur moyenne à GMGa ($1/\text{cm}^{-3}/\text{eV}$)
- $\text{GMGD} =$ densité d'états donneur moyenne à GMGd ($1/\text{cm}^{-3}/\text{eV}$).
- $E_{DA} =$ énergie de basculement E_{DA} (eV) mesurée positivement a partir de E_v .
- $\text{MSIG}/N_D^* =$ section droite de capture pour des électrons dans les états donneur moyennes (cm^2)
- $\text{MSIG}/P_D^* =$ section droite de capture pour des trous dans les états donneur moyennes (cm^2)
- $\text{MSIG}/N_A^* =$ section droite de capture pour des électrons dans les états accepteurs moyennes (cm^2)

5. niveaux gaussiens (0,1 ou 2 niveaux accepteurs et 0,1 ou 2 niveaux donneurs)

a. Nombre de niveau d donneur Gaussien, si $\text{DLVSG} > 0$, pour chaque $i = \text{DLVSG} \leq 2$ niveaux donneurs Gaussien.

- $NDG(i)$ = densité d'état de donneur Gaussien expose ($1/\text{cm}^{-3}$) pour la $i^{\text{ème}}$ donneur Gaussien.
- $EDONG(i)$ =énergie de donneur Gaussien au sommet (eV) mesuré positif à partir de E_c pour la $i^{\text{ème}}$ donneur Gaussien.
- $GSIG/ND(i)^*$ = section droite de capture du $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussien pour les électrons (cm^2).
- $WDSAG(i)$ =écart standard (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau de donneur Gaussien.
- $GSIG/PD(i)^*$ = section droite de capture du $i^{\text{ème}}$ état donneur gaussien pour les trous (cm^2)

b. nombre de niveaux accepteur Gaussien, si $ALVSG > 0$, pour chacun du $i=DLVSG \leq 2$ niveaux accepteur Gaussien.

- $NAG(i)$ =densité d'état accepteur Gaussien ($1/\text{cm}^{-3}$) pour le $i^{\text{ème}}$ accepteur Gaussien
- $EACPG(i)$ =énergie accepteur Gaussien au sommet (eV) mesuré positif à partir de E_c pour la $i^{\text{ème}}$ accepteur Gaussien.
- $WDSAG(i)$ =écart standard (eV) du $i^{\text{ème}}$ niveau accepteur Gaussien
- $GSIG/NA(i)$ 4=section droite de capture du $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussien pour les électrons (cm^2).
- $GSIG/PA(I)^*$ = section droite de capture du $i^{\text{ème}}$ état donneur Gaussien pour les trous (cm^2).

Figure III.4 : Défauts accepteur discrets et continues pour la couche CIS.

III.2.1.3 Paramètres qui définissent le spectre d'illumination

Le premier de ces paramètres appelés LIGHT dans le programme détermine si la lumière est désirée dans le programme. Si LIGHT=NO, donc aucun spectre ne doit être défini et l'utilisateur est seulement intéressé par les caractéristiques du dispositif dans l'obscurité sous polarisation. Si cependant l'utilisateur veut voir le dispositif sous illumination, donc pour chaque longueur d'onde dans le spectre, les paramètres suivant doivent être définis (les unités entre parenthèses) :

1. La longueur d'onde **LAMBDA** (μm) .
2. Le **FLUX** incident à cette longueur d'onde ($1/ cm^2 /s$).
3. Le coefficient d'absorption **ALFA** ($1/ cm^2$) à cette longueur d'ondes dans chaque région de la structure .

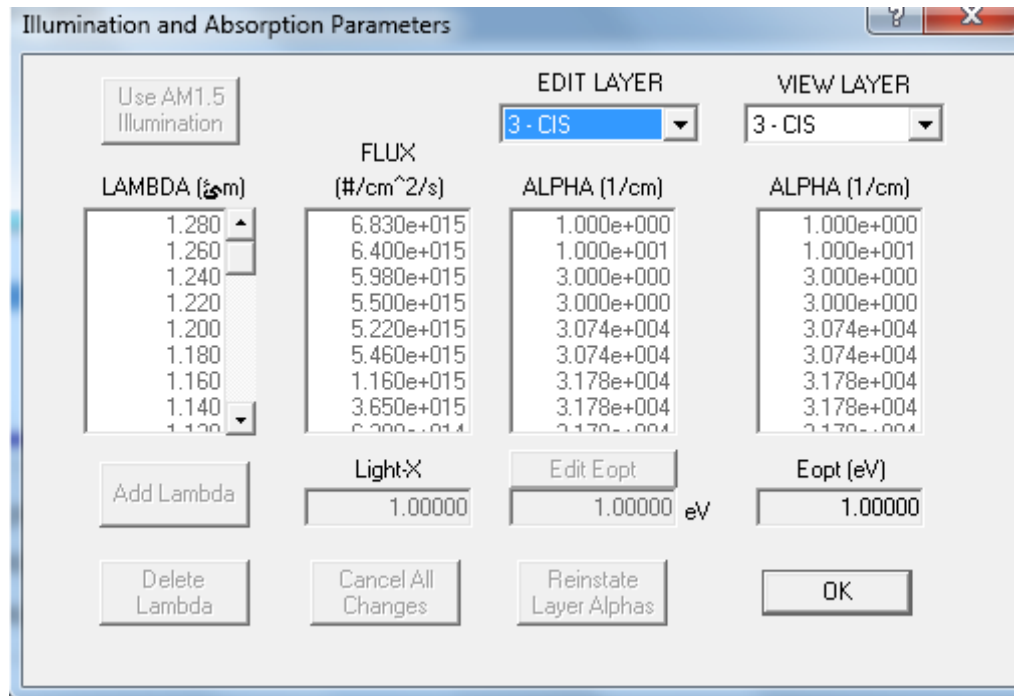


Figure III.5 : coefficients d'absorption pour la couche CIS.

III.2.2.le panneau de différents résultats obtenus :

Le panneau suivant (voir figure III-6) indique les différentes courbes obtenues lors de la simulation il contient les points suivants :

E_c : la bande de conduction

E_f : niveau de fermi

E_v : la bande de valence

E_l : les électrons libres

H_l : les trous libres

J_d : caractéristique I-V à l'obscurité,

J_l : caractéristique I-V à la lumière

J_n : courant d'électrons

J_p : courant de trous

R_a : la recombinaison d'accepteurs

R_d : la recombinaison de donneurs

R_t : la recombinaison totale

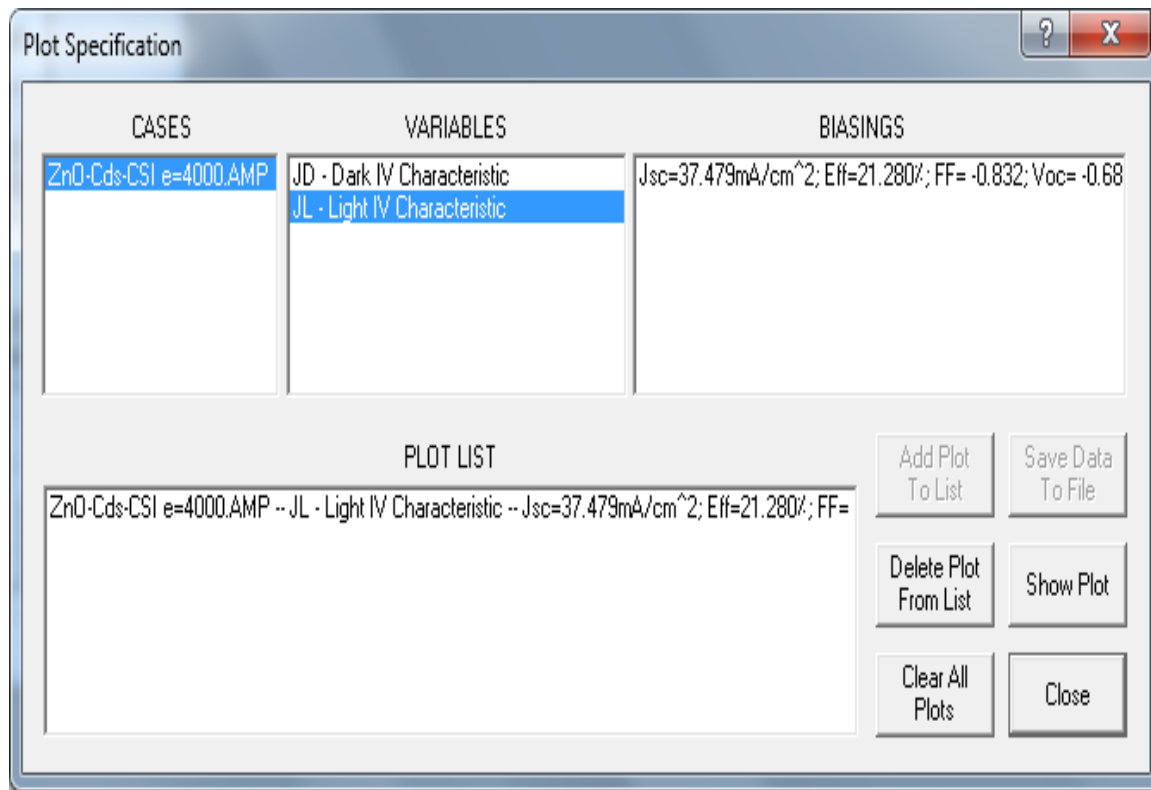


Figure III.6 : le panneau des courbes.

Dans le travail qui suit on a utilisé l'AMPS-1D pour simuler un structure des cellules solaires originales dites « tandem », afin d'étudier les performances photovoltaïques des cellules pour avoir la meilleur structure à haut rendement de conversion.

III.3 Simulation et optimisation d'une cellule solaire (Zno/CdS/CuInSe2/Métal)

III.3.1. Description de la structure

Au début on a pris une cellule solaire (**ZnO/CdS/CIS/ Métal**) qui est illustrée dans la figure (III.7.1), avec une couche de (CIS) de type p (~4000nm) et une couche mince (~ 50nm) de (**CdS**) de type n pour former une hétérojonction. Les photons sont principalement absorbés par la couche de (CIS), pour compléter la cellule, une couche TCO (Transparent Conductive Oxide) recouvre la couche **CdS** et se connecte aux contacts électriques. Les contacts électriques à l'arrière de la cellule peuvent être métalliques et peuvent couvrir toute la surface car la couche n'a pas besoin d'être transparente.

Pour améliorer le rendement on a fait une insertion d'une couche de 50nm de silicium cristallin entre le contact arrière et la couche absorbante Voir figure(III.7.2) .

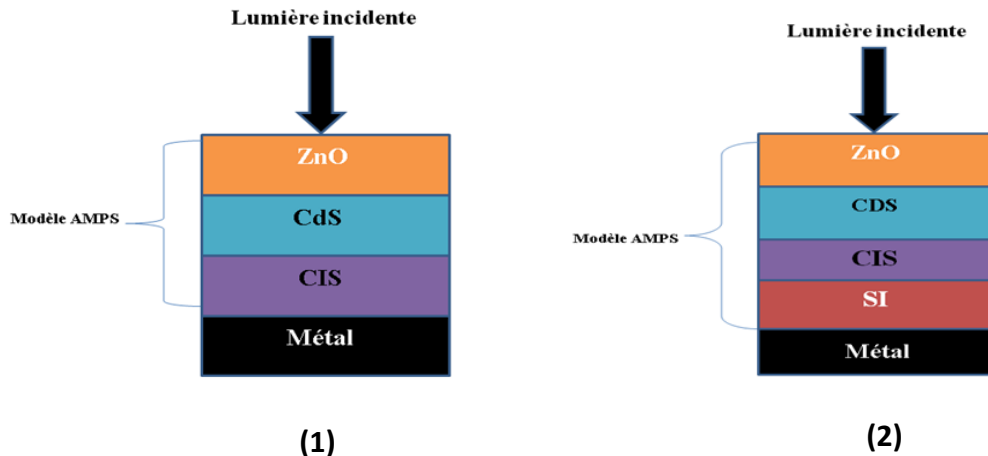


Figure III.7 : Schéma de principe des deux cellules .

III.3.2. Simulation de la structure et paramètres d'entrées

Le simulateur AMPS-1D nécessite l'entrée des paramètres de chaque matériau dans la structure de la cellule solaire (tableaux (III.1))

	surface frontal		Surface arrière	
Φ_b (eV)	0 Ev		1 Ev	
SNL (cm/s)	10^7 cm/s		10^7 cm/s	
SPL(cm/s)	10^7 cm/s		10^7 cm/s	
Réflectivité	0.02		0.8	
Propriétés des différentes couches				
	ZnO	CdS	CIS	C-Si
Épaisseur	50 nm	50 nm	4000 nm	50 nm
Constante diélectrique	9	10	13.6	11.9
Mobilité d'électrons	$100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1040 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Mobilité de trous	$25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$412 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Bande de gap	3.4 Ev	2.4 eV	1.04 eV	1.12 Ev
Densité d'effective NC	$2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'effective NV	$1.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Les affinités des électrons	4 Ev	3.8 eV	4.1 eV	4.03 eV
Les densities	$N_D : 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$N_D : 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$NA : 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$NA : 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Défauts Gaussiens				
Défauts de densités	$N_{DG} : 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_{AG} : 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$N_{DG} : 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$N_{DG} : 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
La deviation standard	0.1Ev	0.1eV	0.1eV	0.15Ev
Cross-section electrons	$1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$	10^{-17} cm^2	$5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$	10^{-30} cm^2
Cross-section trous	10^{-17} cm^2	$9.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$	10^{-15} cm^2	10^{-30} cm^2

Tableau III.1 : Les paramètres des différentes couches de notre cellule ZnO/CdS/CuInSe2/C-Si/métal .

Les paramètres donnés sur les tableaux (tableaux (III.1)) sont propre aux cellules qui ont atteint les plus hauts rendements de conversion .

Le tableau IV.1 montre les paramètres utilisées pour la simulation avec :

ϕ_{bn} et ϕ_{bp} sont les hauteurs des barrières SPL et SNL respectivement et k_s vitesses de recombinaison en surface, W est l'épaisseur de la couche, μ_h et μ_e les mobilités des trous et des électrons, N_D et N_A les densités des dopants legers, E_g est la bande de gap, N_c et N_v sont les densités d'états effectives , N_{DG} et N_{AG} les densités de défauts donneurs et accepteurs et σ la section efficace électronique.

III.3.3. Résultats de simulation et discussions

Le diséléniure de cuivre et d'indium est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite de plus en plus prometteur pour la production de masse de modules en films minces. La structure de base de la cellule à base du diséléniure de cuivre, d'indium : $Cu(In)Se_2$ (CIS) est donnée figure III.7.

Le CIS est un matériau à gap direct. Il absorbe un plus large spectre de lumière que le Silicium. Il permet d'atteindre des niveaux de performance élevés. En outre, il peut être utiliser dans les structures tandem qui élargissent la couverture du spectre solaire.

Dans la première partie de notre travail, nous tenterons de simuler la cellule solaire (p-CIS/n-CdS/n⁺-ZnO) .

III.3.3.1. l'effet de l'épaisseur de la couche (ZnO)

La figure **III.8** montre la caractéristique (J-V), sans polarisation, en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS de la (ZnO/CdS/CIS).

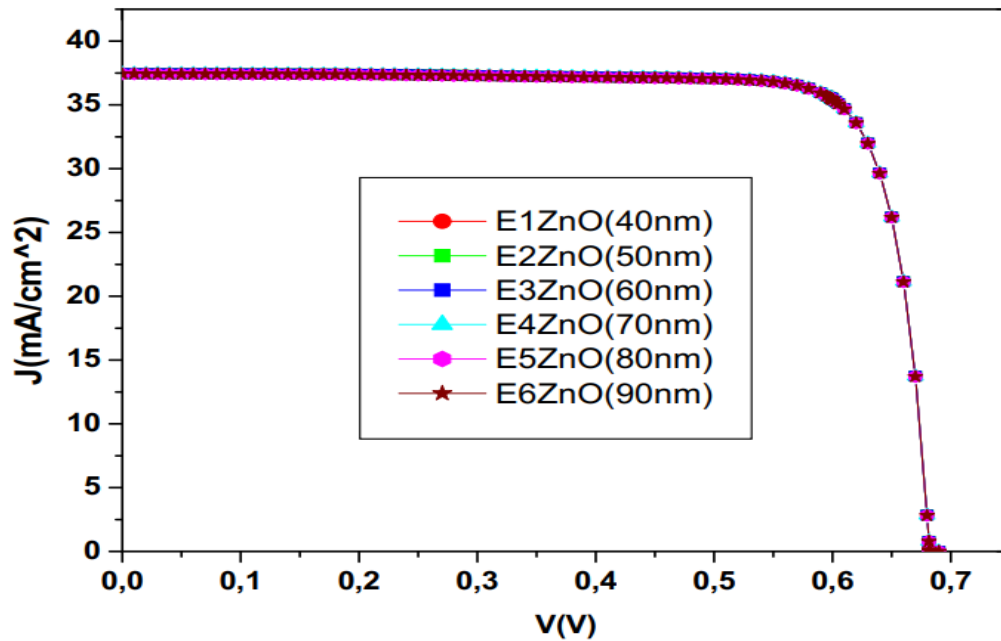


Figure III.8: L'effet de L'épaisseur de la couche ZnO sur les caractéristique J-V.

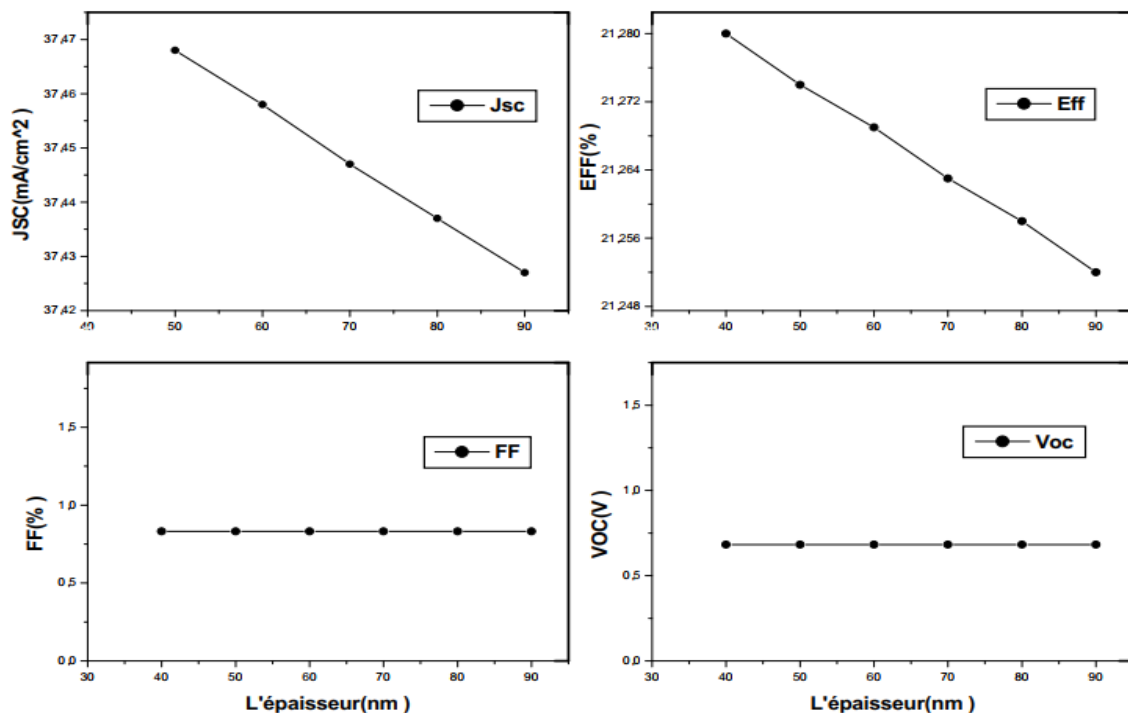


Figure III.9 : l'effet de l'épaisseur de la couche ZnO sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe2/métal.

.La figure III.9 montre les performances des cellules solaires d'une couche de fenêtre en ZnO (de l'ordre de 40 à 90 nm). Une valeur d'épaisseur d (ZnO) élevée est obtenue à 40 nm, et le meilleur rendement et des valeurs élevées de courant Jcc (La valeur diminue de 37.479mA/cm² à 37.427) sont obtenues pour des épaisseurs inférieures à ZnO. La tension

V_{OC} (0.682V) et le facteur de forme FF(0.832 %) sont restés pratiquement inchangés le long de cette variation.

L'efficacité de la cellule diminue avec l'épaisseur de la couche (ZnO). L'épaisseur optimale est d'environ 40 nm. Le rendement donné est respectivement de 21.280% et 21.252% pour des épaisseurs de 40 et 90 nm. Mais ce n'est qu'une légère baisse.

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

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

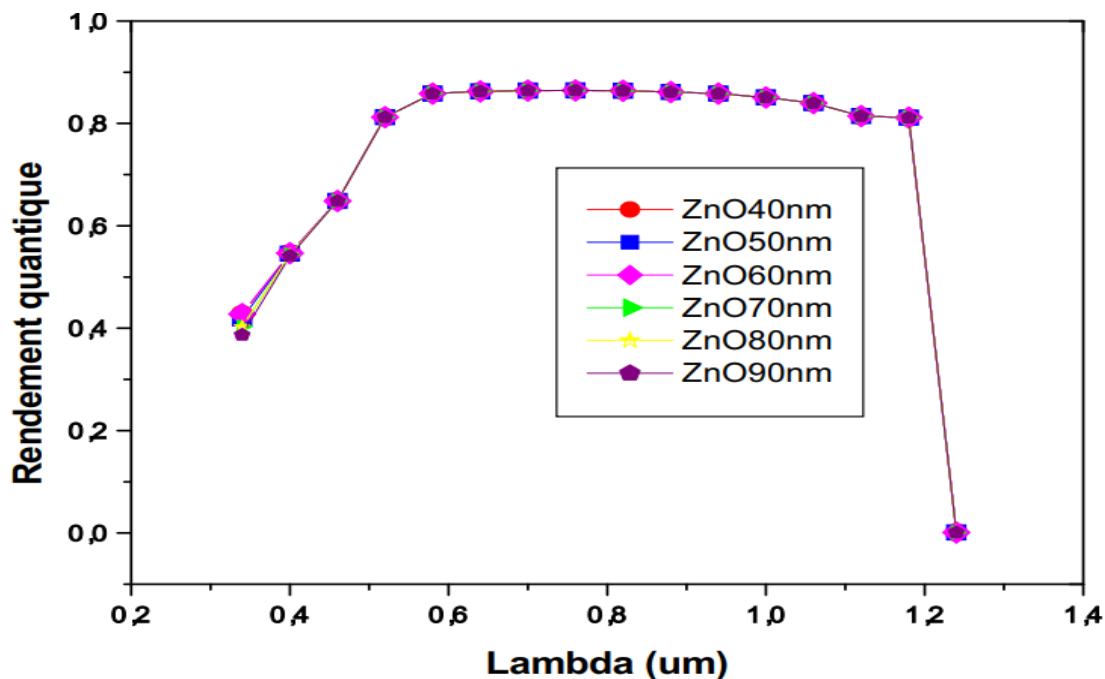


Figure III.10 : L'effet de L'épaisseur de la couche ZnO sur le rendement quantique.

VI.3.3.2. l'effet de l'épaisseur de la couche CdS

La figure III.11 montre la caractéristique (J-V), sans polarisation, en fonction de l'épaisseur de la couche tampon (CdS)de la cellule ZnO/CdS/CIS.

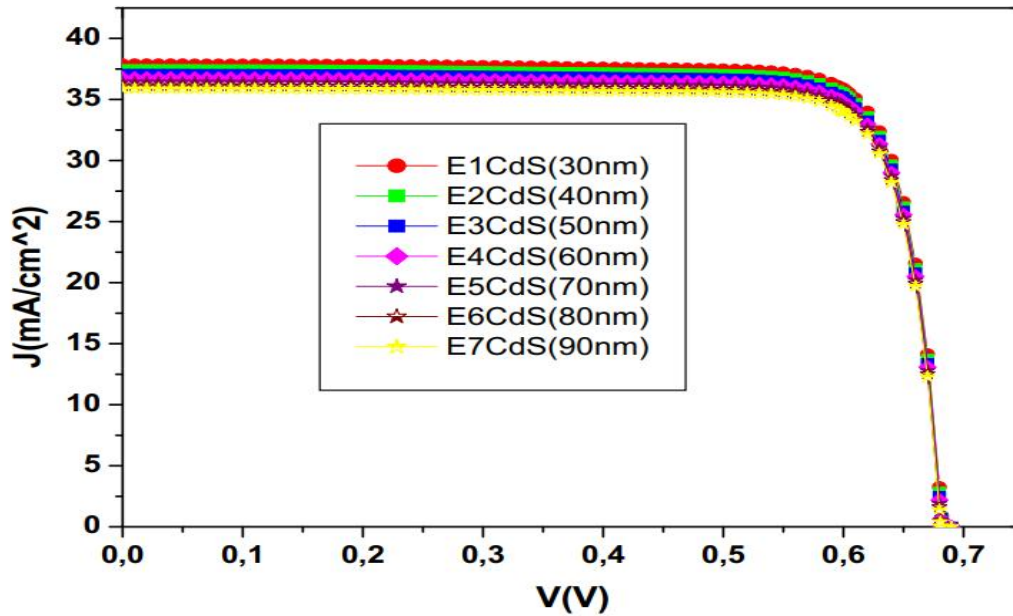


Figure III.11 : L'effet de L'épaisseur de la couche tampon (CdS) sur les caractéristique (J-V).

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur et qui joue un rôle très important dans la formation de la jonction de l'hétérojonction CdS/CIS, avec une énergie de gap égale à 2,4 eV. À l'interface CdS/CIS, la discontinuité des bandes est due essentiellement aux affinités électroniques des deux matériaux et à la largeur de la bande interdite. La variation de l'épaisseur du tampon CdS peut avoir une influence sur le transport des électrons photo générés par la présence de « spikes » aux raccordements de la bande de conduction. En effet, lorsque les affinités électroniques sont différentes, la barrière de potentiel à l'interface CdS/CIS peut entraîner une augmentation de la résistance série.

Généralement l'épaisseur optimale de la couche tampon de CdS doit être faible à moins de 50 nm et 60 nm . Néanmoins, l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon de CdS, $d(\text{CdS})$, sur les paramètres de la cellule solaire est très important à l'étudier. L'épaisseur de la couche tampon de CdS est varié de 30 nm à 90 nm dans ce travail de simulation.

Les simulations ont permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de l'épaisseur d(CdS). Néanmoins, cette augmentation de l'épaisseur de cette couche entraîne des problèmes de transport de charges à l'interface et elle est susceptible de dégrader les performances de la cellule. Afin d'éviter ce problème, il est possible de jouer sur l'épaisseur de la couche CdS. Les valeurs d'affinités électroniques pour CIS et CdS servent seulement de références pour évaluer l'ordre de grandeur de ΔE_c . le transport de charges devient plus difficile. La barrière de potentiel tend à bloquer le passage des électrons photo générés vers le contact arrière, et par conséquent la recombinaison à travers les états d'interface est considérablement augmentée. Pour des valeurs faibles de l'épaisseur de CdS, la barrière est considérablement faible sans polarisation.

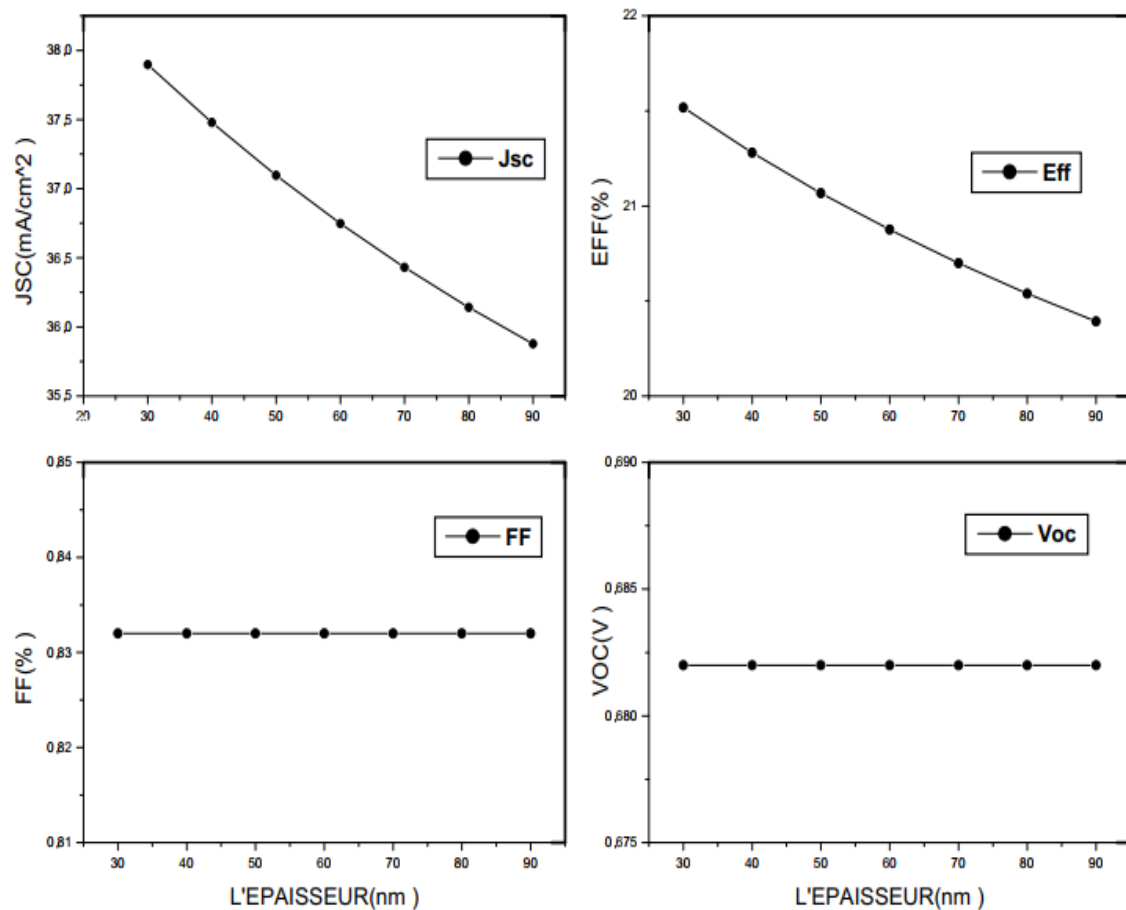


Figure III.12: l'effet de l'épaisseur de la couche CdS sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe₂/métal.

Sur La figureIII.12 montre les performances d'une cellule solaire à substrat ZnO/CdS/CIS pour une couche mince (de l'ordre de 30-90 nm) de CdS. Aux valeurs d'épaisseur d (CdS) supérieures à 30 nm, on obtient de faibles valeurs de J_{SC} (La valeur diminue de 37.896 mA/cm^2 à 35.878 mA/cm^2) qui diminuent avec les valeurs d'épaisseur décroissantes. Cette faiblesse de J_{SC} est justifiée par la réduction du passage des porteurs photo générés à la barrière de potentiel à l'interface CdS/CIS. Les meilleures performances sont obtenues pour une épaisseur d'au moins CdS. La tension V_{OC} (0.682V) et le facteur de forme FF(0.832%) sont restés pratiquement inchangés le long de cette anisotropie.

La couche CdS est responsable de certaines feuilles par absorption dans la cellule. Ainsi, lorsque son épaisseur augmente le taux de photons d'énergie ($h\nu > E_g \text{ CdS}$) qui Ce qui y est absorbé devient important, ce qui réduit le nombre de photons qui peuvent être Absorbé par la couche cis.

L'efficacité de la cellule diminue avec l'épaisseur de la couche CdS. L'épaisseur optimale est d'environ 30 nm. Le rendement donné est respectivement de 21.517% et 20.393% pour des épaisseurs de 30 et 90 nm.

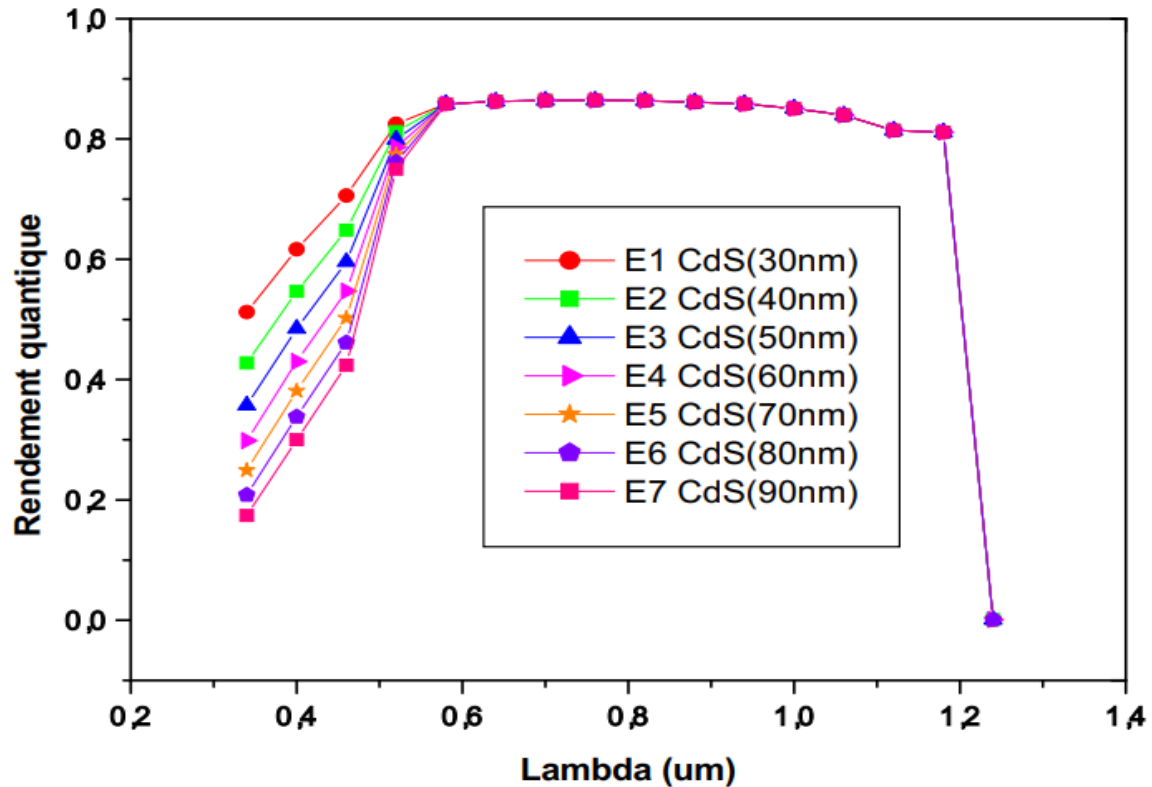


Figure III.13 : L'effet de L'épaisseur de la couche tampon CdS sur le rendement quantique.

En effet, par des faibles valeurs de $d(\text{CdS})$, la structure $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIS}$ permet d'obtenir un plus fort courant de court-circuit J_{cc} et par conséquent un meilleur rendement quantique QE dans la partie des faibles longueur d'ondes (voir la figure III.13).

III.3.3.3. l'effet de l'épaisseur de la couche active CuInSe_2

Une couche absorbante doit être constituer d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de (1,1 - 1,7) eV.

Dans un premier temps, l'épaisseur de l'absorbeur CIS a été modifiée pour déterminer l'épaisseur optimale de la structure classique substrate à base de CIS avec une couche tampon de CdS et une couche fenêtre de ZnO.

La simulation nous a permis de tracer les caractéristiques J-V de la cellule (voir la figure III.14).

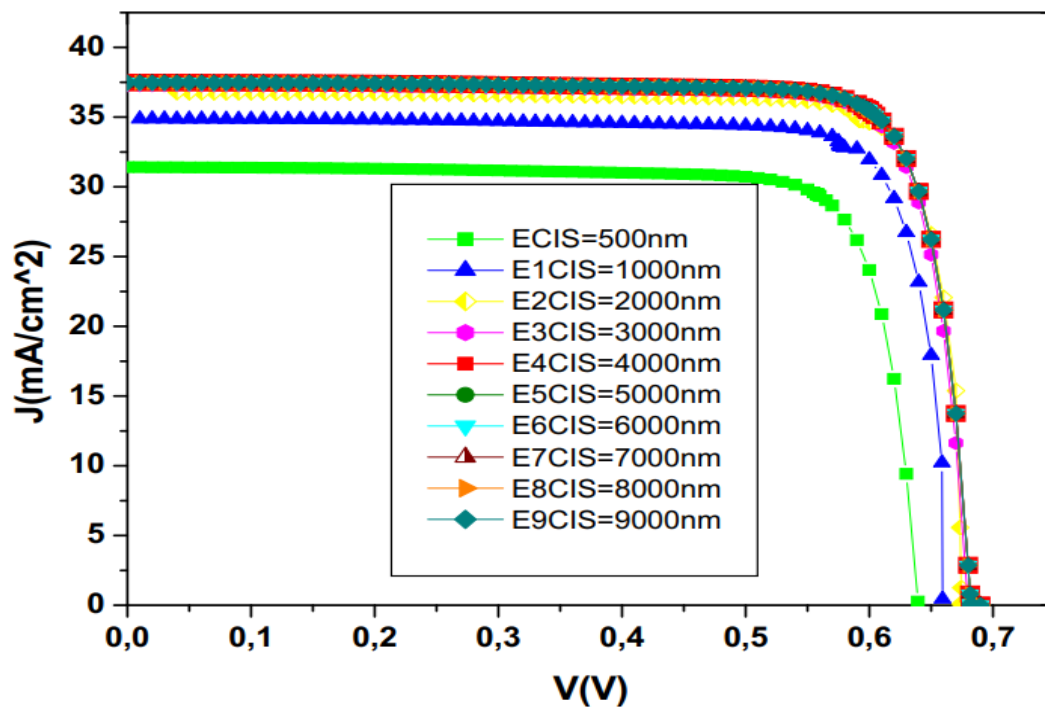


Figure III.14: L'effet de l'épaisseur de la couche absorbante sur les caractéristiques J-V de la cellule $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2/\text{métal}$.

On note que l'épaisseur idéale pour obtenir les meilleures caractéristiques J-V de la cellule $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2/\text{métal}$ est 4000 nm. Une augmentation au-dessus de cette épaisseur n'a pas d'effet, les valeurs restent constantes.

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante CIS et sur les performances de la cellule est donné par Figure III.15.

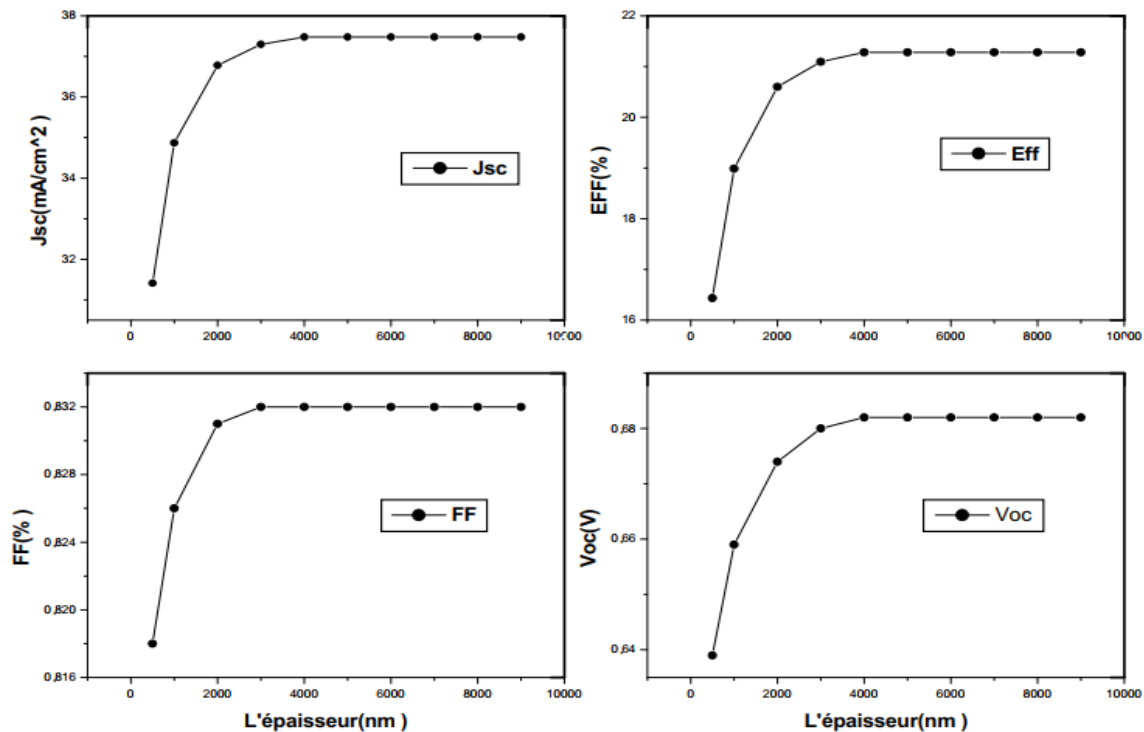


Figure III.15 : l'effet de l'épaisseur de la couche active CuInSe2 sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe2/métal.

La figure III.15 montre clairement l'effet de l'épaisseur de l'absorbant CIS sur les paramètres photoélectriques des cellules du substrat solaire. Son épaisseur varie entre 500 et 9000 nanomètres.

Il a été trouvé que l'efficacité des cellules augmente lentement à mesure que la couche absorbante CIS s'épaissit. L'épaisseur optimale est d'environ 4000 nm. Le rendement offert est de 16.435% et 21.280% pour des épaisseurs de 500 et 4000 nm respectivement.

La tension en circuit ouvert V_{OC} (La valeur augmente de 0.639V à 0.684V), le facteur de forme FF (La valeur augmente de 0.818 à 0.833) et le court-circuit J_{SC} (La valeur augmente de 31.412mA/cm² à 37.598mA/cm²) augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur car leurs valeurs plus élevées atteignent à 4000 nanomètre et après l'augmentation sur cette épaisseur les valeurs restent constante pour eux.

Cela veut dire que l'épaisseur de 500 nm n'est pas suffisante pour absorber la totalité du spectre solaire. Quand l'épaisseur dépasse une valeur de 4000 nm on a trouvé un maximum de conversion et donc un rendement meilleur.

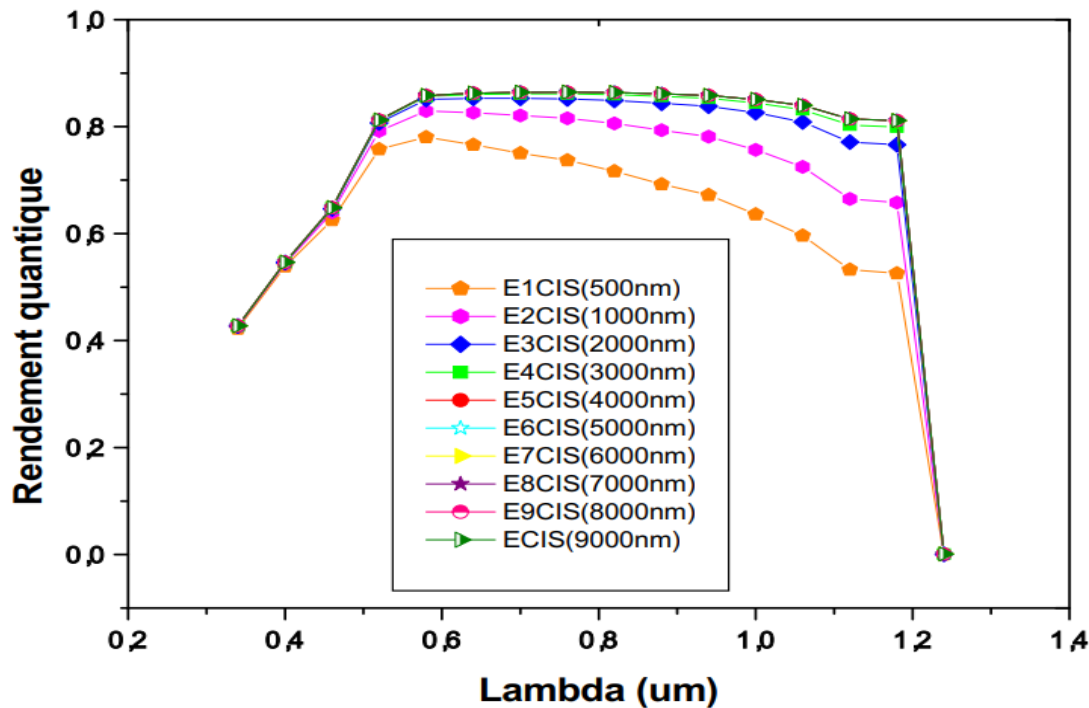


Figure III.16 : Effet de l'épaisseur de la couche absorbeur sur le rendement quantique.

La réponse spectrale de la cellule solaire (figure **III.16**) est largement infectée surtout dans la région de la lumière rouge (grandes longueurs d'ondes) par la variation de l'épaisseur de la couche absorbante. On constate que le rendement augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche absorbante. Ceci est dû à l'augmentation du courant J_{cc} . Plus l'épaisseur est augmenté, plus les photons incidents sont absorbés, plus les paires électron-trou sont générés, plus le rendement augmenté. Mais cette valeur s'avère pour les poisons des valeurs supérieures à 4000 nm.

III.3.3.4.l'effet de l'épaisseur de la couche C-Si :

Dans la partie 2 de notre travail, nous tenterons de modéliser la cellule solaire (p-CIS/n-CdS/n+-ZnO) avec l'insertion d'une couche (C-Si) hautement dopée entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) .

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche C-Si et sur

Les performances de la cellule est donné par Figure III.17 :

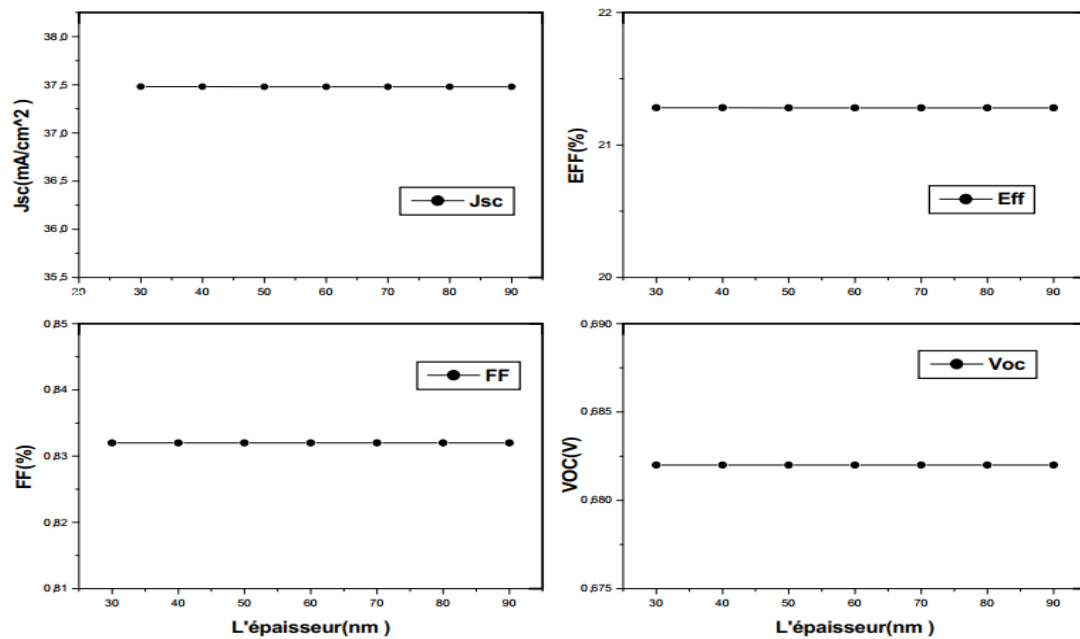


Figure III.17 : l'effet de l'épaisseur de la couche C-Si sur les performances de la cellule ZnO/CdS/CuInSe2/C-Si/métal.

La figure III.17. montre les performances des cellules solaires à couche Si (de 40 à 90 nm). La tension Voc(0.682 V), le facteur de forme FF(0.832%) et l'efficacité de la cellule(21.281%)et Tension de circuit ouvert J_{SC} (37.480mA/cm²)sont restés inchangés le long de cette différence.

III.4.comparaison entre les deux cellules

Les valeurs optimales pour l'épaisseur de chaque couche ont été prises pour les deux cellules et les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Structure	η [%]	V_{co} [V]	J_{cc} [mA/cm ²]	FF [%]
Cellule substrat ZnO/CdS/CIS	21,517	0.682	37.896	83,3
Cellule substrat ZnO/CdS/CIS/C_Si	21.520	0.682	37.899	83.3

Tableau III.2 : Les résultats obtenus pour chaque cellule

On remarque que pour les deux cellules et presque les mêmes résultats.

III.5.CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité d'améliorer l'efficacité de cellules solaires hétérogènes ZnO/CdS/CuInSe₂/métal. avec l'introduction d'une couche hautement dopée (C-Si) entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) pour améliorer les différentes couches de cellules et trouver tous les paramètres structurels qui caractérisent chaque couche formant des cellules . Afin de réduire la perte de recombinaison et ainsi augmenter le rendement .A cet effet, nous avons simulé les paramètres de sortie de notre cellule solaire, donnant les meilleures valeurs pour les caractéristiques de sortie. Nous avons modifié l'épaisseur de chaque couche et étudié son effet sur les données électriques et son efficacité. D'après notre étude de simulation, nous avons obtenu les résultats suivants :

changer l'épaisseur de chaque couche : réduire l'épaisseur pour une efficacité optimale, 40 nm pour la couche de ZnO et jusqu'à 30 pour la couche de CdS. En plus d'augmenter l'épaisseur de la couche absorbante CIS pour atteindre 4000nm (l'augmentation au-dessus de cette valeur n'a aucun effet) . la meilleure efficacité a été obtenue à ces valeurs ($\eta = 21,517\%$). l'introduction d'une couche hautement dopée (C-Si) entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) %) son ajout n'a quasiment pas eu d'effet sur le rendement et les informations électriques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de notre mémoire a concerné Simulation des cellules photovoltaïque chalcopryrite ($\text{CuInSe}_2(\text{CIS})/\text{Si}$). nous avons utilisé le logiciel AMPS-1D pour simuler les caractéristiques électriques de ces cellules solaires.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit quelques règles de base dans ce domaine photoélectrique. Ainsi, nous avons d'abord parlé du principe de la conversion photoélectrique. Ensuite, nous avons parlé du concept initial du rayonnement solaire, de l'absorption du rayonnement/du semi-conducteur, des caractéristiques de fonctionnement et de sortie d'une cellule photovoltaïque, Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque, et Les différentes filières photovoltaïques. le deuxième chapitre présente quelques propriétés de base de certains des matériaux impliqués dans la synthèse des cellules photovoltaïques. Ainsi, Nous avons parlé des propriétés électriques, des propriétés optiques, des propriétés structurales et de quelques autres propriétés des matériaux Silicium cristallin (C-Si), Le chalcopryrite (CuInSe_2). Le sulfure de cadmium (**CdS**). L'oxyde de zinc (**ZnO**). Le troisième chapitre présente Aperçu sur le fonctionnement de logiciel AMPS-1D L'objectif principal de ce travail et d'explorer la possibilité d'améliorer l'efficacité de la cellule solaire à hétérojonction **ZnO/CdS/CIS/ Métal** avec l'insertion d'une couche (C-Si) hautement dopée entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) est d'optimiser les différentes couches de la cellule et trouver l'ensemble des paramètres structuraux caractérisant chaque couche constituant la cellule. Afin de réduire la perte de recombinaison et ainsi augmenter le rendement, nous avons fait :

Le changement de l'épaisseur de chaque couche : réduire l'épaisseur pour une efficacité optimale, 40 nm pour la couche de ZnO et jusqu'à 30 pour la couche de CdS. En plus d'augmenter l'épaisseur de la couche absorbante CIS pour atteindre 4000nm (l'augmentation au-dessus de cette valeur n'a aucun effet). La meilleure efficacité a été obtenue à ces valeurs ($\eta = 21,517\%$).

-L'introduction d'une couche hautement dopée (C-Si) entre la couche absorbante (CIS) et le contact arrière (BSF) son ajout n'a quasiment pas un d'effet sur le rendement et les caractéristiques électriques.

- [1] N. Touil, S.Ghenbazi, « Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque », Master en Génie Electrique, Université Echahid Hama Lakhder d'El-Oued, 2015.
- [2] N.F.Benhaddouche, « La Commande d'un Système Photovoltaïque d'un Satellite », Master en Automatique. Université de Tlemcen, 2013.
- [3] O. Benseddik, F. Djaloud, « Etude et optimisation du fonctionnement d'un système photovoltaïque », Master en Automatique, Université d'Ouargla, 2012.
- [4] Réalisation de Parc Solaire, Le « Photovoltaïque », M3P Solar : 2009.
- [5] **Honsberg C., Bowden.** Photovoltaics: Devices, Systems and Applications[CDROM]. Sydney (Aus) : Univ. of New South Wales, 1998.
- [6] **Fatima Abdo,** « croissance des couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour application photovoltaïques ». Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2007.
- [7] **Oleksiy Nichiporuk** / Thèse en physique / 2005 / INSA de Lyon.
- [8] J. Sakai, T. Taime, K. Saito. Organic Electronics, 9, 582-590 (2008).
- [9] **J. Zhao,** A.Wang, S.R.Wenham, Proc. 13th European PV Solar Energy Conference, Nice, France (1995), pp. 1566-1569.
- [10] **I. Bouchama,** "Contribution à l'amélioration des performances des cellules solaires $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", Thèse de doctorat, Université de Sétif (2012).
- [11] A.M. Barnett, D.H. Ford and J.C. Chechhis, Proc. 14th European PV Solar Energy Conference, Barcelona, Spain (1997), pp. ppp-1002.
- [12] R. C. Chittik, J. H. Alexander and H. E. Sterling; I. Electrochem. Soc. 116(1969) 77.

- [13] D. E. Carlson, C. R. Wronski, A. Triano and R. E. Daniel; Proc. 12 th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Baton Rouge (1976) 893.
- [14] L. Yang, A. Banerjee, K. Lord and S. Guha; Proc. 2nd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998) 387.
- [15] Tom Markvart and Luis castañer, "Solar Cells, Materials, Manufacture and operation", Elsevier (2005).
- [16] W. N. Shafarman and L. Stolt, « Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells », In Antonio Luque and Steven Hegedus (editors), « Handbook of Photovoltaic Science and Engineering », chap. 13, John Wiley & Sons Inc., 2003, pp. 567–616.
- [17] CH. Huang, « Effects of Ga content on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells studied by numerical modeling J. Phys. Chem. Solids », Vol. 69, 2008, pp. 330.
- [18] S. H. Song, K. Nagaich, E. S. Aydil, R. Feist, R. Haley and S. A. Campbell, «Structure optimization for a high Efficiency CIGS solar cell », Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2010, pp. 2488.
- [19] J. Song, S. Li. Sheng, C. H. Huang, O. D. Crisalle and T. J. Anderson, « Device modeling and simulation of the performance of Cu(In_{1-x} Ga_x)Se₂ solar cells », Solid- State Electronics, Vol. 48, 2004, pp. 73.
- [20] K. Decock, S. Khelifi and M. Burgelman. « Analytical versus numerical analysis of back grading in CIGS solar cells », Solar Energy materials and solar cell, vol. 95, 2011, pp. 1550.
- [21] A. Morales-Acevedo, « Variable band-gap semiconductor as the basis of new solar cells », Solar Energy, Vol. 83, 2009, pp. 66.
- [22] S. H. Song, K. Nagaich, E. S. Aydil, R. Feist, R. Haley and S. A. Campbell. « Structure optimization for a high Efficiency CIGS solar cell », Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2010, pp. 2488.
- [23] V.Y. Meritt, IBM Journal of Research and Development 22 (1978) 353.

- [25] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 841.
- [26] P. Peumans et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 126.
- [27] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 3013.
- [28] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008) 61.
- [29] K. Akihiro, T. Kenjiro, Y. Shirai, T. Miyasaka. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050–6051 (2009).
- [30] <http://www.nrel.gov> **artin A. Green.** 24% efficient perl silicon solar cell: Recent improvements in high efficiency silicon cell research. *Solar En.Mat.&Sol.Cells*, 1996, Vol. 41/42, pp. 87-99.
- [31] King, R. R.; Law, D. C.; Edmondson, K. M.; Fetzer, C. M.; Kinsey, G. S.; Yoon, H.; Sherif, R. A.; Karam, N. H., « **40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells** », Spectrolab, Inc., 12500 Gladstone Ave., Sylmar, California 91342 *Applied Physics Letters*, Volume 90, Issue 18, id. 183516 (3 pages) (2007) .
- [32] King, R.R.; Fetzer, C.M.; Law, D.C.; Edmondson, K.M.; Hojun Yoon; Kinsey, G.S.; Krut, D.D.; Ermer, J.H.; Hebert, P.; Cavicchi, B.T.; Karam, N.H.; « **Advanced III-V Multijunction Cells for Space** » ; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Volume 2, May 2006 Page(s):1757 - 1762.
- [33] Barnett, A.; Honsberg, C.; Kirkpatrick, D.; Kurtz, S.; Moore, D.; Salzman, D.; Schwartz, R.; Gray, J.; Bowden, S.; Goossen, K.; Haney, M.; Aiken, D.; Wanlass, M.; Emery, K.; « **50% Efficient Solar Cell Architectures and Designs**»; Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006

- [34] Entreprises **Concentrix Solar** et **SolFocus** projet de 3MW CPV en Espagne. Déjà 500kW installé sur les sites de Puertollano et Almoguera, disponible sur : www.concentrix-solar.de & www.solarfocus.com .
- [35] Entreprise **Spectrolab** spécialiste des concentrateurs solaires photovoltaïques terrestres –voir la rubrique très enrichissante « **Frequently Asked Questions** » disponible sur : www.spectrolab.com .
- [36] V Alex, S Finkbeiner & J Weber. Temperature dependence of the indirect energy gap in crystalline silicon. Journal of Applied Physics, vol. 79, page 6943, 1996.
- [37] P Norton, T Braggins & H. H. Levinstein. Impurity and Lattice Scattering Parameters as Determined from Hall and Mobility Analysis in n-Type Silicon. Physical Review B, vol. 8, page 5632, 1973.
- [38] C Canali, C Jacoboni, G Ottaviani & A Alberigi- Quaranta. High field diffusion of electrons in silicon. Applied Physics Letters, vol. 27, page 278, 1975.
- [39] G. Masetti, M. Severi & S. Solmi. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. ED-30, no. 7, pages 764–9, 1983.
- [40] K Smith, H Gummel, C Bode J Cuttriss & W Nielsen R et Rosenzweig. The solar cells and their mounting. The Bell System Technical Journal, vol. 42, page 1765–1816, 1963.
- [41] JE Cotter, JH Guo, PJ Cousins, FW Abbott MD Chen & KC Fisher. P-Type Versus n-Type Silicon Wafers : Prospects for High-Efficiency Commercial Silicon Solar Cells. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 53 :8, pages 1893 – 1901, 2006.
- [42] T Saitoh, H Hashigami, S Rein & S Glunz. Overview of light degradation research on crystalline silicon solar cells. Progress in photovoltaics, vol. 8, pages 537–547, 2000.
- [43] Th. Déniozou, N. Esser, S. Siebentritt, P. Vogt and H. Hunger, Thin Solid Films. 480- 481, (2005), 382.

- [44] N. Kohara and Al., Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997),1274.
- [45] Th. Déniozou, N. Esser, S.Siebentritt, P. Vogt and H. Hunger, Thin Solid Films.480- 481, (2005), 382.
- [46] J. H. Schon, V. Alberts and E. Bucher, Thin. Solid. Films. 301, (1997), 115.
- [47] B. Equer, [Energie solaire photovoltaïque], Vol.1, (1993). Ellipses.
- [48] A. Luque, Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)-2012.
- [49] M.Benabid, analyse de l'effet de recuit dans l'air sur les propriétés photo acoustiques du semi-conducteur CIS thèse (2010).
- [50] S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, and S. Singh, —Structural and morphological studies of chemical bath-deposited nanocrystalline CdS films and its alloys Structural and morphological studies of chemical bath-deposited, Mater. Chem. Phys., vol. 93, no. October, 2005.
- [51] A Ates, M Kundakci, Y Akaltun, B Gurbulak, —Effective mass calculation for InSe, InSe:Er crystals, Phys. E, pp. 217–220, 2007.
- [52] R. Schock, Chalcogenide Photovoltaics : Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-Vch, 2011.
- [53] X. Liu and T. Xing, —First-principles calculations of electronic structures and optical properties of group-IIIA elements doped wurtzite CdS, Solid State Commun., vol. 187, pp. 72–76, 2014.
- [54] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, and Z. Zhibin, —Influence of growth process on the structural , optical and electrical properties of CBD-CdS films, Mater. Lett., vol. 59, pp. 1–5, 2005.
- [55] S. Prabahar, M. Dhanam,—CdS thin films from two different chemical baths— structural and optical analysis, J. Cryst. Growth, vol. 285, pp. 41–48, 2005.
- [56] E. Çetinörgü, C. Gümü, and R. Esen, —Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, Thin Solid Films, vol. 515, pp. 1688–1693, 2006.
- [57] D. Soubane, —Élaboration et Caractérisation des Films Absorbants I-II-VI2 {CuInSe2, CuInS2, CuIn(S,Se)2 et Cu(In,Ga)Se2}, Film Buffer I-VI CdS et Nano Fenêtre Optique ZnO, Destinés à la Fabrication des Cellules Solaires à Faible Coût de Revient, thèse Dr. en Sci. Univ. Ibn Zohr Agadir- Maroc, 2007.
- [58] Z. Sofian, —Contributions a l' etude des proprietess optiques et nonlin eaires de

- nanoparticules en couches minces a base de ZnO,|| thèse PhD ,Université d'Angers - Univ. d'Ibn Tofail, 2007.
- [59] T. Brouri, —Elaboration et etude des proprities et electriques des couches minces et des nanofils de ZnO,|| Thèse PhD, Univ. Paris-Est Champ, 2011.
- [60] Z. C. Feng, Handbook of Zinc Oxide and Related Materials : Volume One, Materials. Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2013.
- [61] J. T. Chen et al., —Applied Surface Science The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process,|| Appl. Surf. Sci., vol. 255, pp. 3959–3964, 2009.
- [62] K. F. Konan, B. Hartiti, B. Aka, A. Ridah, K. Dakhsi, and Y. A. P. Thevenin, —Propriétés structurales et optiques de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) texturées (002) par voie sol-gel via spin-coating,|| Afrique Sci., vol. 6, no. 1, pp. 29–37, 2010.
- [63] I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T. J. Coutts, W. Metzger, and M. A. Contreras, —Required materials properties for high-efficiency CIGS modules preprint,|| Proc. SPIE 7409, Thin Film Sol. Technol. 74090M, no. July, 2009.
- [64] S. Benramache, —Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium,|| these Dr. en Sci. Univ. biskra, 2012.
- [65] T. Ait Ahcene, Thèse de magister, Université de Constantine.
- [66] P.J. McElheny, J. Arch, H.S. Lin, S.J. Fonash, J. of Appl. Phy, 64 (3), (1988), 1254.
- [67] AMPS-1D Manual for windows 95-NT A One-Dimensional Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures.
- [68] P.Chatterjee, 6th Int'l PVSEC,New Delhi, Feb.10-14(1992) 329.

**Bi
bl
io
gr
a
P
hi
e**

