UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

FILIERE : ELECTRONIQUE

OPTION : MICRO ONDES

Intitulé :

Etude comparative entre les cellules solaires à base des composés Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) et les cellules solaires à base de Silicium poly-cristallin

Présenté par : AOUIR FOUAD

Encadré par : Dr. BOUCHAMA IDRIS

N˚d'ordre : 2014/09/48/225

Promotion : Juin 2014

REMERCIEMENT

Je remercie ALLAH le plus mis□cordieux et le tout puissant de m'avoir donn□ le courage, la volont□, la sant□ et la patience de mener □ terme ce pr□sent travail.Dieu merci de m'avoir donn□s l'□nergie et la force n□cessaire durant toutes ces longues ann□es d'□tudes.

J 'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sinc□res remerciements □ mes cher parents qui sont mes yeux et le guide de ma vie, pour leur soutien, leur encouragement et de me permettre de r□aliser toutes mes motivations. Merci □ mes s□urs qui m'ont beaucoup soutenue et qui ont ram□ne leur rayon de soleil dans les moments difficiles.

Je pr□sente mes chaleureux remerciements □ Dr Bouchama Idris qui m'a encadrer tout ledur□ de mon travailqui par ses conseils a □t□ un guide pr□cieux dans la r□alisation de ce travail.

Je tiens □ exprimer mes sinc□res remerciements aux membres de jur□epour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accept□ d'examiner ce modeste m□moire.

Un grand merci □ tous les enseignants qui m'a form□durant le cycle de Master.

Je souhaite remercier Monsieur AouirNasser- Eddine, de m'avoir accueillie dans son cyber-net durant tout le long de travail.

Je tiens tout particuli□rement □ remercier mon tonton Abd El-AZIZ pour son pr□cieuse d'aide.J'ai aussi le plaisir de remercier ma ch□re tante Fahima.

Je remercie □galement, mes amis et mes coll□gues avec qui je passe une excellente ambiance moments inoubliable pendant le dur□ de travail.A toutes les personnes qui ont contribu□ de pr□s ou de loin, directement ou

indirectement l'aboutissement de ce travail, trouvez ici le t moignage de ma profonde reconnaissance.

Dédicace

Avec l'aide d'ALLAH le tout puissant, j'ai pu terminer ce modeste travail.

En témoignage d'amour et de respect à tous ceux qui me sont chers,

Je dédie ce modeste travail à :

Mes doux parents qui sont les bougies de ma vie, ont fait de moi l'homme d'aujourd'hui qui m'ont encouragé, aidé, guidé, conseillé et soutenu.

(Que Dieu me les garde et que vie nous donne temps pour les remercier).

Mes précieuses et très chères sœurs Sabrina et Selma qui je souhaite réussites et persévérance dans tous ce qu'elles entreprendront.

Ma belle fleur et Ma petite chère sœur HANINE.

A Ma tante Fahima.

A la mémoire de mes grands-pères.

A Ma grande famille.

Ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et conseillé tout en long des épreuves qui ont donné lumière à ce travail.

A Tous Qui m'aime

Merci à tous.

FOUAD.

Résumé

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 20% ces dernières années.

Dans ce travail nous présentons une étude par modélisation numérique de deux structures photovoltaïques simples en couches minces. Nous utilisons un logiciel très connu dans le domaine photovoltaïque. Ce logiciel est un logiciel unidimensionnel, s'appel : le logiciel SCAPS-1D. Le but visé est d'étudier les performances des deux cellules solaires en couches minces très connues au marché. La première cellule est une cellule généralement utilisée dans le domaine spatial à base de Silicium poly-cristallin (Si poly). La deuxième cellule est à base de composés chalcopyrites quaternaires Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Une étude comparative entre les deux cellules a été faite en variant les paramètres physiques (les fonctions de travail du contact avant et arrière) et les paramètres géométriques (l'épaisseur des absorbeurs et l'épaisseur des buffers) des deux cellules. Nous évaluons l'influence de ces paramètres sur les propriétés photovoltaïques des deux cellules, qui sont : le rendement électrique η**,** le facteur de forme *FF*, la densité du courant de court-circuit (J_{CC}) et la tension de circuit-ouvert (V_{CO}). Les résultats obtenus dans ce travail sont très satisfaisantes en comparant avec les résultats publiés.

Mots Clés: Cellule solaire, structure photovoltaïque, couches minces, Cu(In,Ga)Se_2, Silicium poly-cristallin

Résumé

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 20% ces dernières années.

Dans ce travail nous présentons une étude par modélisation numérique de deux structures photovoltaïques simples en couches minces. Nous utilisons un logiciel très connu dans le domaine photovoltaïque. Ce logiciel est un logiciel unidimensionnel, s'appel : le logiciel SCAPS-1D. Le but visé est d'étudier les performances des deux cellules solaires en couches minces très connues au marché. La première cellule est une cellule généralement utilisée dans le domaine spatial à base de Silicium poly-cristallin (Si poly). La deuxième cellule est à base de composés chalcopyrites quaternaires Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). Une étude comparative entre les deux cellules a été faite en variant les paramètres physiques (les fonctions de travail du contact avant et arrière) et les paramètres géométriques (l'épaisseur des absorbeurs et l'épaisseur des buffers) des deux cellules. Nous évaluons l'influence de ces paramètres sur les propriétés photovoltaïques des deux cellules, qui sont : le rendement électrique η**,** le facteur de forme *FF*, la densité du courant de court-circuit (J_{CC}) et la tension de circuit-ouvert (V_{CO}). Les résultats obtenus dans ce travail sont très satisfaisantes en comparant avec les résultats publiés.

Mots Clés: Cellule solaire, structure photovoltaïque, couches minces, Cu(In,Ga)Se2, Silicium poly-cristallin, SCAPS-1D.

Abstract

In the overall context of the diversification of the use of natural resources, the use of renewable energies and in particular solar PV is becoming stronger. In this respect, the development of a new generation of solar cells based on Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) looks promising. Indeed, the performance of these cells exceeded 20% in recent years.

In this work, we present a numerical modeling study of two thin films solar cell photovoltaic structures. We use a one-dimensional well-known software, so-called : SCAPS-1D. The objective referred is to study the performances of the two thin films solar cells very known in the market, the first one is based on chalcopyrite quaternary compounds Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) and the second one is based on polycrystalline Silicon. A comparative study between the two cells was made by varying the physical parameters (the work function of the front and back contact) and the geometric parameters (thickness of the CIGS absorber and the CdS buffer layers) of the two cells. We evaluate the influence of the two parameters on the photovoltaic properties of the two cells: the conversion efficiency η, the short-circuit current (J_{SC}), the open-circuit voltage (V_{OC}), Fill factor (FF). The obtained results in this work are very satisfactory in comparison with the published results.

Keys Words: Solar cells, photovoltaic structure, thin films, Cu(In,Ga)Se_2, polycrystalline Silicon , SCAPS-1D.

ملخص

في السياق العام للاستخدام المتنوع للموارد الطبيعية , الرجوع إلي الطاقة المتجددة تبدو واعدة و بشكل خاص الطاقة الشمسية أقوى ولهذا تطوير جيل جديد من الخلايا الضوئية المكونة من المركبات Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) تبدو واعدة. في الواقع، تجاوز أداء الخلايا الـ شمـ سـ ية 20٪ في السنوات الأخيرة.

في هذا العمل، سنقوم بدراسة رقمية بالمحاكاة، لخليتين كهروضوئيتين، بإستخدام أداة المحاكاة المسمات SCAPS، الهدف المرجو هو دراسة خصائص الخليتين الكهروضوئيتين، المعروفتين جدا في السوق، الخلية الضوئية الأولى المكونة من مركبات الكالكوبيريت الرباعية Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ، أما الخلايا الضوئية الثانية مكونة من مركب السيليسيوم متعدد البلورات. دراسة مقارنة بين هاتين الخليتين الكهروضوئيتي ن أجريت بمختلف الخصائص الفيزيائية و الهندسية للخليتين الكهروضوئيتين، قمنا بتقييم تأثير هذين المعيارين على الخصائص الكهروضوئية الأربعة للخليتين : المردود الكهربائي η ، تيار الدارة القصيرة، توتر الدارة المفتوحة، معامل الملأ . النتائج المتحصل عليها في هذا العمل مرضية جدا مقارنة بالأعمال المنشورة.

كلمات مفتاحية: الخلايا الشمسية , التركيب الكهروضوئى , الطبقات الرقيقة، Cu(In,Ga)Se_2 ، سيليسيوم متعدد البلورات.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale ……1

Chapitre I : Généralité sur les cellules solaires

I.1. Introduction …… 4

I.2.Historique…….....4

I.2.1. Découverte de l'Effet Photovoltaïque…….....4

I.3. Conversion photovoltaïque……...5

I.3.1. Principe.....5

I.4. Notions sur le rayonnement solaire.....5

I.5. Principe de fonctionnement……. 7

I.5.1. interaction photon/semi-conducteur…… **7**

I.5.2. Absorption Optique…… 9

I.6. Génération Optique …… 10

I.7. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque …….. 10

I.8. Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque…….12

I.9. Rendement Quantique……13

I.10. Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque……13

I.11. Différentes filières photovoltaïques en couches minces…….. 15

I.12. Filière chalcopyrite $CuInSe_2$…….15

I.13. Photopile à base de $Cu(In,Ga)Se_2$…….16

I.13.1. Généralités……16

I.13.2. Différents composants de la cellule CIGS……...18

I.13.3. Couche absorbante……...18

I.13.4. Couche tampon…… 19

I.13.5. Couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)…… 19

I.14. Défauts physiques dans un semi-conducteur…… 19

I.15. Conclusion…… 20

Chapitre II: Propriétés fondamentales du composé $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$

II.1 Introduction……. 21

II.2. Composés $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$…… 21

II.2.1.Propriétés du composé $CuIn_{1-x}GaxSe_2$..... 21

II.2.1.1. Structure cristallographique du composé$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$.....…. 22

II.2.2.2. Propriétés optiques 23

II.2.2.3.Propriétés électriques….....26

II.2.2.3.1.Lesdéfauts ponctuels……...…….....27

II.2.2.3.2. défauts cristallins……..28

II.2.2.4.défauts dans le CIS……...29

II.3. Conclusion…….30

Chapitre III: Propriétés du Silicium poly cristallin

III.1. Introduction……. 31

III.2. Différences états du silicium……32

III.2.1.Couches massive…….....32

III.2.2. Les couche mince à base de silicium……...33

III.3. Propriétés optoélectroniques du silicium cristallin……..34

III.3.1. silicium monocristallin……35

III.3.2. Le silicium poly cristallin……36

III.4. Méthodes d'élaboration de couches minces de Si poly cristallin……41

III.4.1. Silicium Poly par voie directe……42

III.4.2. Silicium Poly par voie indirecte……..42

III.5. conclusion……45

Chapitre IV : Résultats de simulation et discussion

IV.1 Introduction……...46

IV.2. Problématique…….....46

IV.3.simulation par logiciel SCAPS…….....47

IV.3.1.Pésentation.....47

IV.3.2.Aperçu sur le fonctionnement de SCAPS……....48

IV.3.3. Fenêtre principale du logiciel SCAPS…….....48

IV.3.4. Fenêtre des paramètres du logiciel SCAPS…….....49

IV.3.5. Fenêtre de résultats de simulation..... 50

IV.3.6. Caractéristique I(V) 51

IV.3.7. Définition panel : Fenêtre de conception du dispositif et de définition du problème 52

IV.3.7.1. Fenêtre des résultats « Result » 52

IV.3.7.2. Protocole de simulation 53

IV.4.Structure de cellules affichées par SCAPS.....53

IV.5. Paramètres d'une cellule solaire substrate à base de CIGS.....54

IV.6. Paramètre d'une cellule solaire à base de Si poly cristallin.....56

IV.7. Etude de l'influence de l'épaisseur de l'absorbeur..... 57

IV.8. Etude de l'influence de l'épaisseur de buffer.....59

IV.9. Etude de l'influence de la fonction de travail.....60.

IV.9.1. Contact avant.....61

IV.9.2.Contact arrière 62

IV.10.Conclusion..... 64

Conclusion Générale……...66

Références Bibliographiques……..68

Introduction générale

Durant la première moitié du 20ème siècle le photovoltaïque a fait très peu de progrès. Le phénomène a été démontré dans d'autres systèmes que le sélénium, mais sans augmenter le rendement de conversion, et ce jusqu'en 1954. Dans cette année, qui marque un grand tournant, Carl Fuller, au sein des laboratoires de la société Bell, cherchait à améliorer les diodes au silicium en y introduisant certains dopants. Son collègue Gerald Pearson eut l'idée de mesurer le courant produit sous illumination par les diodes de Fuller. A la surprise générale, un courant important fut observé. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules solaires au sein de la société Bell où un rendement de 6% fut rapidement démontré.1954 est aussi le début des cellules en couches minces basées sur des diodes Schottky avec le CdS. A cause de leur prix élevé, la seule véritable, mais très importante, application pour les premières cellules solaires a été dans le domaine spatial qui fut le terrain de développement du photovoltaïque jusqu'au début des années 1970. 1958 voit le lancement de plusieurs satellites équipés de systèmes photovoltaïques [1].

Actuellement la production des énergies est basée sur les ressources dites non renouvelables telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et même l'uranium qui a des grands risques sur la vie humaine, et avec l'augmentation croissante de la population mondiales et l'explosion du développement industriel débouchant sur une augmentation croissante des besoins énergétiques outre les effets nuisibles de ces ressources sur notre environnement. L'homme sera condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie en prenant en considération la qualité de l'environnement dont il s'est rendu dépendant.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont : l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne, la biomasse et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ses ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera. La technique la plus connue permettant la conversion directe de la lumière en énergie et plus particulièrement en électricité est certainement la technique de la conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui

consiste à produire une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée peut varier en fonction du matériau utilisé.

La recherche dans le domaine photovoltaïque est motivée principalement par l'amélioration du rendement de conversion énergétique et par la réduction du cout de réalisation. Les performances de la cellule peuvent être améliorées par optimisation des paramètres physique interne pour assurer à la fois un courant de court-circuit, un facteur de forme et une tension de circuit ouvert plus élevés.

Des progrès considérables ont été accomplis dans le développement de cellules solaires chalcopyrites au court des dernières années. Les meilleurs cellules solaires à base des composées quaternaire $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) en couches minces ont atteignent actuellement un rendement de conversion de 20%. L'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque nécessite l'amélioration des mécanismes mis en jeu dans le processus de fabrication en faisant un bon choix pour la structure de la cellule [2].

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier l'influence des différents paramètres (l'épaisseur d'absorbeur, l'épaisseur de buffer, la fonction de travail des contacts), sur le rendement d'une cellule solaire à base de composé quaternaire CIGS et une cellule solaire à base de silicium poly-cristallin destinées pour des applications spatiale. En utilisant un outil de simulation très puissant et très adaptés à ce genre des structures, s'appel: SCAPS-1D.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrirons des généralités sur les cellules solaires, englobant la notion sur le rayonnement solaire. Nous décrions aussi le fonctionnement et les paramètres caractéristiques de la cellule photovoltaïque. Nous aborderons leur principe de fonctionnement et sa structure.

Dans le second chapitre, nous présenterons les caractéristiques et les différentes propriétés (optiques et électriques) du matériau chalcopyrite quaternaire CIGS constituant notre cellule solaire. Ce chapitre contient aussi la structure cristallographique du CIGS et ses défauts.

Le troisième chapitre est consacré au silicium poly-cristallin. Nous reporterons ses propriétés optoélectronique à travers une étude bibliographique. Quelques méthodes d'élaboration seront passées en revue. Elles peuvent être directes ou indirectes faisant intervenir dans ce dernier le cas de la phase amorphe du silicium. Nous aborderons également le principe de cristallisation.

Le quatrième et le dernier chapitre portera la présentation des différents résultats de la simulation obtenus par le logiciel SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in 1Dimension) et leurs interprétation.

A la fin une conclusion générale couronne cette mémoire pour la récapitulation de nos résultats, analyses et suggestions.

Chapitre I

Généralités sur les cellules solaires

I.1. Introduction

La consommation mondiale d'électricité observée durant ces dernières décennies est fortement liée au développement de l'industrie, du transport et des moyens de communications. De nos jours, une grande partie de la production électrique est produite à partir de ressources non renouvelables comme le charbon, le gaz naturel, le pétrole et l'uranium. Leur vitesse de régénération est extrêmement lente à l'échelle humaine. Ce qui entrainera à plus ou moins courte échéance un risque non nul d'épuisement de ces ressources. D'autant plus que la demande ne cesse de croître et tant dès à présent à être supérieure à l'offre, se traduisant par exemple par une forte fluctuation du prix mondial du pétrole.

L'épuisement attendu des énergies fossiles nous force à rechercher des sources d'énergie renouvelables. Certaines de ces énergies, comme l'énergie solaire et éolienne, sont intermittentes car dépendantes de l'ensoleillement pour la première ou du vent pour la seconde. Notre développement ne peut donc être basé sur une seule source d'énergie, comme il a été question durant le XX^{ième} siècle et jusqu'à maintenant avec les hydrocarbures. La notion de mixte énergétique fait son apparition. L'équation énergétique des prochaines années se décline en contributions diverses, de la biomasse, de l'éolien, du photovoltaïque, de la géothermie, de l'hydroélectricité... etc.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions fondamentales du rayonnement solaire, nous verrons les phénomènes qui interviennent entre la lumière incidente du soleil et le semi-conducteur (absorption d'une lumière et génération d'une paire électron-trous), nous verrons aussi le principe de fonctionnement de la cellule, afin de déterminer les différents paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque. Ainsi, les différentes couches formant la cellule à base de CIGS.

I.2 Historique

I.2.1. Découverte de l'Effet Photovoltaïque

En 1839, Antoine-César Becquerel constate les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile. En 1905, Einstein découvrit que l'énergie de ces quanta de lumière est proportionnelle à la fréquence de l'onde électromagnétique.

L'utilisation des cellules solaires débute dans les années quarante. Le domaine spatial a besoin d'une énergie sans combustible embarqué. La recherche s'intensifie sur le photovoltaïque. En 1954 est créée par les laboratoires BELL la première cellule photovoltaïque avec un rendement de 4%. Le spatial devient le banc d'essai de la technologie photovoltaïque. Les coûts de fabrication élevés des cellules et leurs rendements médiocres ne leur permettent pas encore une exploitation à grande échelle [3].

I.3. Conversion photovoltaïque

I.3.1. Principe

Le but d'une cellule photovoltaïque est de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Elle est généralement constituée de deux matériaux semi-conducteurs respectivement dopés positivement et négativement. Leur mise en contact forme une jonction pn, représentée à l'équilibre sur la figure 1.1 (exemple du silicium cristallin). On y retrouve les deux régions dopées (neutres), à l'interface desquelles les porteurs libres majoritaires ont diffusé et se sont recombinés entre eux pour former une zone dans laquelle on ne trouve pas de charges libres à l'équilibre : la zone de charge d'espace (ZCE) ou de déplétion. Cette zone s'étend de la jonction à $x = Wp$ dans le matériau dopé p et jusqu'à $x = Wn$ dans la région dopée n. Dans la ZCE, les atomes dopants ne sont plus situés à proximité d'une charge libre de signe opposé ce qui génère un champ électrique qui s'oppose à la diffusion des porteurs.

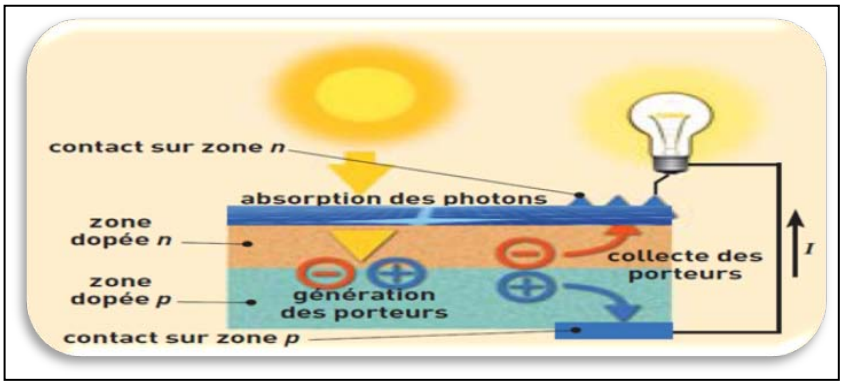
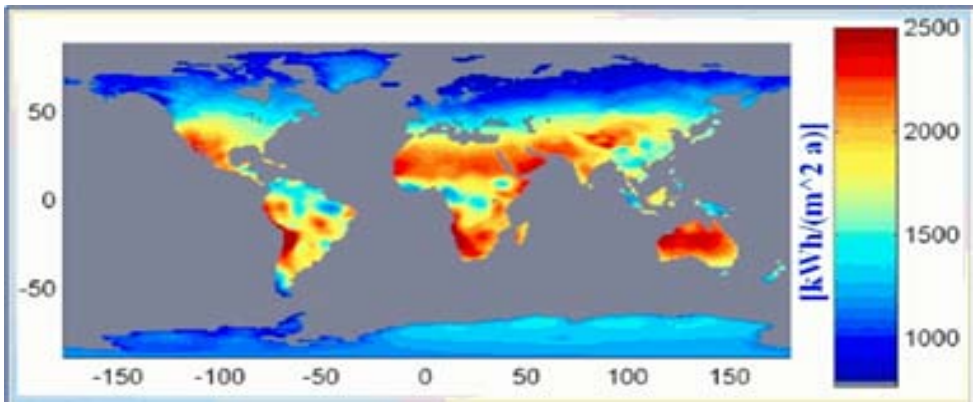


Figure I.1 : Schéma de principe de la conversion photoélectrique.

I.4. Notions 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 température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de 0,5 µm pour une puissance d'environ 6025 MW/m². En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et

la terre, cela conduit à un éclairement moyen dans l'année de 1,36 kW/m² hors atmosphère [14]. La figure I.2.représente l'énergie incidente à la surface de la terre en kWh/m² par an [4].



FigureI.2 : Valeurs du rayonnement solaire dans le monde (kWh/m/an) [2].

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 apport au zénith [4].

$$AM = \frac{1}{COS(\theta)} \qquad (I.1)$$

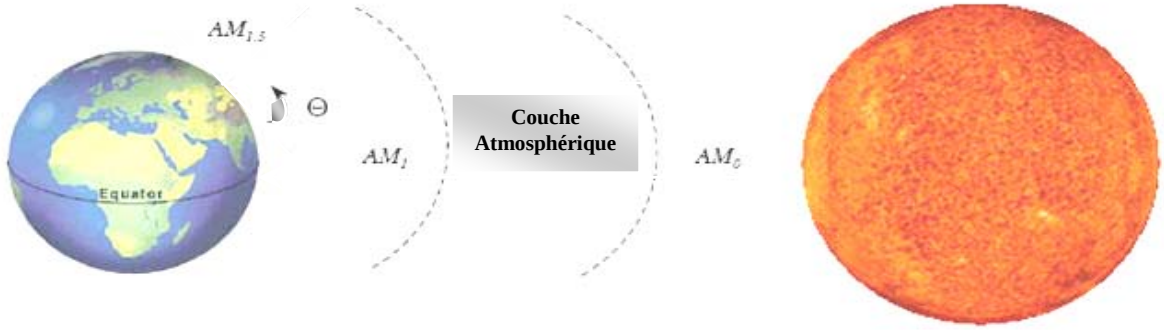


Figure I.3 : Description du nombre d'air masse

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, ɵ =0°, 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 AM1.5G qui ne tient compte que des directes. AM1.5G donne une irradiante de 970 W/m², mais a été arrondi à 1kW/m². L'intensité ID reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce à la formule empirique suivante [5].

$$I_D = 1.353(0.7^{AM})^{0.678} \qquad (I.2)$$

Avec I_D en kW/m², pour une surface perpendiculaire aux rayons incidents. Les spectres AM0 et AM1.5 sont représentés sur la figure I.4.

La Figure I.4, montre 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 [4].

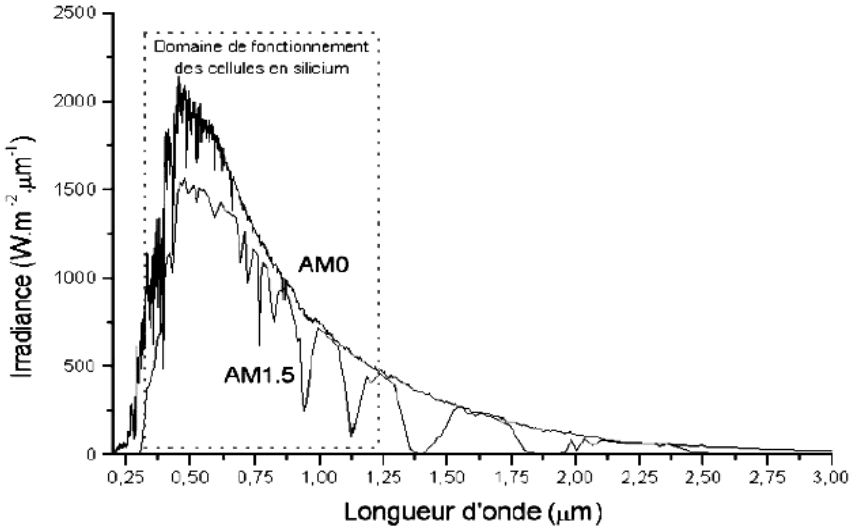


Figure I.4 : représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5.Le domaine spectral utile aux cellules en silicium est mis en évidence.

I.5. Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque a été mis en évidence pour la première fois par E. Becquerel en 1839, il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour sa mise en application pratique dans la réalisation d'une cellule PV en silicium d'un rendement de 4,5%. Nous présentons ici les mécanismes de la génération de porteurs électroniques au sein d'un semi- conducteur sous l'impact de photons [6].

I.5.1. 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.5) 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-5 (a)). Ceci illustre le fonctionnement des semi-conducteurs binaires, 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 photon 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-5 (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) [6].

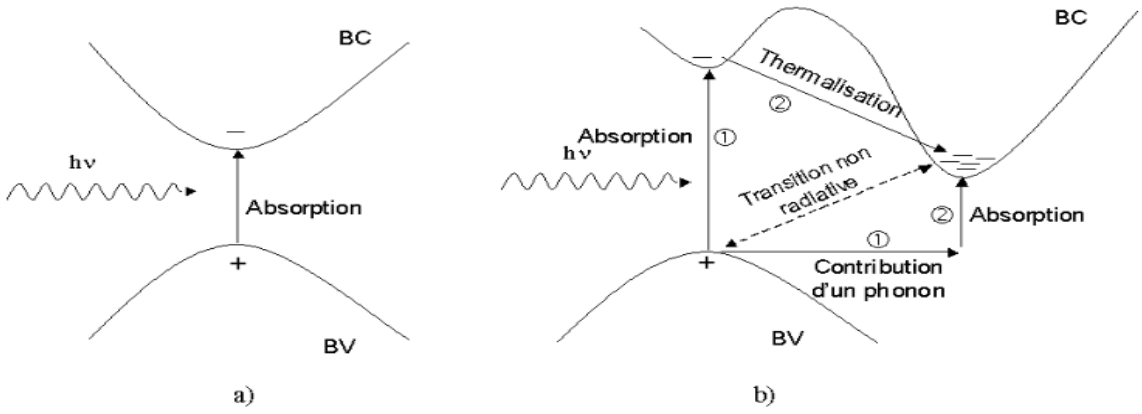


Figure I.5: Transition inter -bandes d'électron dans un semi-conducteur, le cas (a) correspond à un semi-conducteur à gap direct, le cas (b) à un gap indirect

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-6 nous donne celui du silicium. Nous constatons que pour des longueurs d'ondes inférieures à 365 nm, la majorité des photons incidents est absorbée, 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 [6].

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.

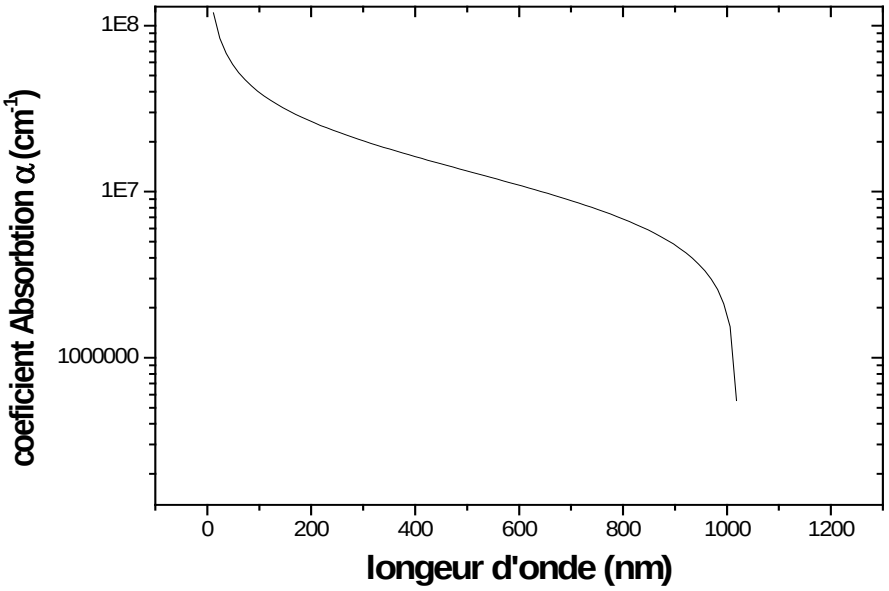


Figure I.6 : Coefficient d'absorption du CIGS de E_g=1.2eV en fonction de la longueur d'onde.

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.

I.5.2. Absorption Optique

Les théories fondamentales de la lumière nous permettent de connaître d'abord les échanges entre la matière et le rayonnement lumineux, dans le cadre de la mécanique quantique, l'énergie de photon correspondant à une radiation donnée est reliée à sa longueur d'onde par la relation [7].

$$E_P(eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1{,}24}{\lambda(\mu m)} \qquad \text{(I.3)}$$

ν : Fréquence de la radiation

λ : Longueur d'onde de la radiation en μm

c : Vitesse de la lumière

E_P : Énergie du photon en eV

h : Constant de Planck

Une radiation lumineuse rencontrant un semi-conducteur est absorbée suivant la loi de Lambert Bouguer.

$$I(x) = I(1-R)\exp(-\alpha x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{(I.4)}$$

x : profondeur d'absorption du faisceau dans le matériau à partir de la surface du semi-conducteur

R : coefficient de réflexion, représente la part de l'énergie lumineuse incident I, réfléchie à la surface du matériau

α : Coefficient d'absorption, traduit la probabilité d'absorption d'un photon par unité de longueur, Il change selon le matériau.

Quand les photons incidents ont une énergie suffisante pour provoquer le transfert des électrons de la bande de valence sur la bande de conduction, des paires électron-trou peuvent se créer Ce phénomène appelé mode d'absorption intrinsèque dans les piles solaires [6].

I.6. Génération Optique

Dans un semi-conducteur homogène, l'intensité incidente diminue dans le matériau, en vertu d'une loi exponentielle donnée par la relation [7].

$$I(x) = I(1-R)\exp(-\alpha x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{(I.5)}$$

Le taux d'absorption des photons dans le semi-conducteur (en photon.$cm^{-3}.s^{-1}$) S'exprime par la relation qui convient :

$$\beta = \frac{\partial \Phi(x,\lambda)}{\partial x} = \alpha \Phi(x,\lambda) \quad \text{(I.6)}$$

$\Phi(x)$ Étant le flux de photons à la profondeur x de la surface (en photon.$cm^{-2}.s^{-1}$)

α : Coefficient d'absorption en cm^{-1} [6].

I.7. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants [15] :

-absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif.

- conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semi-conducteur.

- collecte des particules générées dans le dispositif. Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour

permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semi-conducteurs pour l'industrie photovoltaïque [5].

Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les pairs électrons / trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction pn. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure (I.7).

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace.

La photo-porteuse aura un comportement différent suivant la région [5].

- dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura une photo courant de diffusion.

- dans la zone de charge d'espace, les pairs électrons / trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura une photo courant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner une photo courant résultant I_{ph}. C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [5].

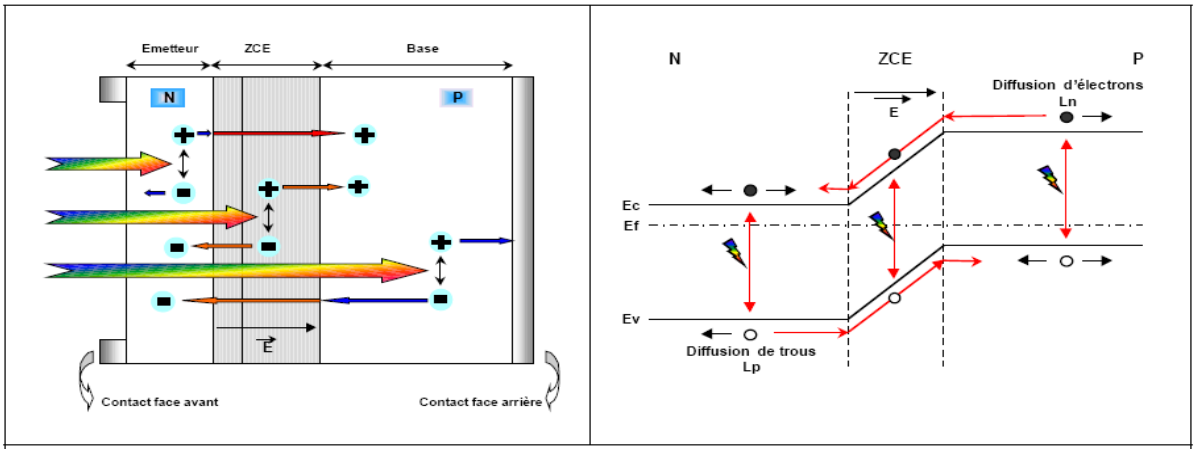


Figure I.7 : Structure d'une cellule (à gauche) et son diagramme de bande (à droite).

Le courant dans une telle structure de type jonction *p-n* est appelé courant d'obscurité et a la forme suivante [5].

$$I_{obs} = I_s(\exp(\frac{qv}{nkT}) - 1) \qquad (I.7)$$

Avec : q = charge élémentaire = 1.6.10-19C

V = tension aux bornes de la jonction (V)

k = constante de Boltzmann = 1.38.10-23 J.K-1

T = température (K)

Is = courant de saturation inverse de la jonction p-n

n = coefficient d'idéalité de la jonction

Ce courant d'obscurité correspond au courant de la diode (Id), il résulte de la polarisation de la jonction.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit alors [5].

$$I(v) = I_{ph} - I_{obs}(v) \tag{I.8}$$

Soit :

$$I(v) = I_{ph} - I_s(\exp(\frac{qv}{nkT}) - 1) \tag{I.9}$$

I.8. Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

Les paramètres électriques d'une solaires généralement sont [5].

ICC : courant de court-circuit (obtenu pour V=0) ;

VCO : tension en circuit ouvert (obtenu pour I=0) ;

Im: courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

V_m : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.

η: Rendement de conversion.

FF : facteur de forme.

η= (Puissance électrique maximale fournie) / (Puissance solaire incidente):

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{CO} I_{CC}}{P_i S} \tag{I.10}$$

Avec

Pi: puissance d'éclairement reçue par unité de surface.

S: surface de la cellule photovoltaïque.

FF = (Puissance maximale délivrée sur la charge) / (V_{co} x I_{cc}).

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} \qquad \text{(I.11)}$$

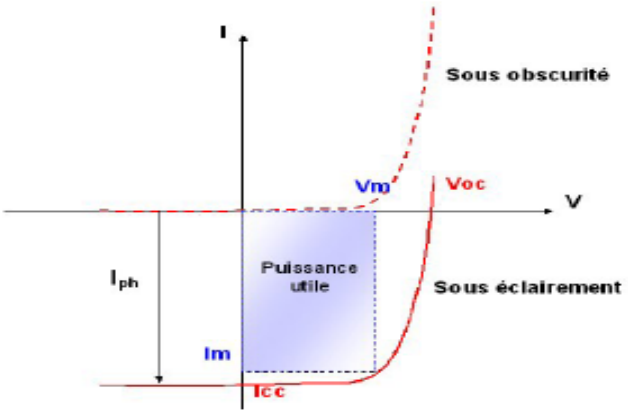


Figure I.8 : Caractéristiques I=f (V) à l'obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque.

I.9. Rendement Quantique

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) [7].

$$QE(\lambda) = \frac{\Delta J / q}{\Phi} \qquad \text{(I.12)}$$

I.10. 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 photo-généré ainsi que des résistances complémentaires, Rs et Rp, et deux diodes d1 et d2 [5].

Les différents paramètres de ce modèle sont :

a- Le générateur de courant : il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photo-généré.

b- La résistance série Rs : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques. 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/semi-conducteur, et en diminuant la résistivité du matériau utilisé. Cependant, un dopage trop élevé entraîne une augmentation de la recombinaison des porteurs.

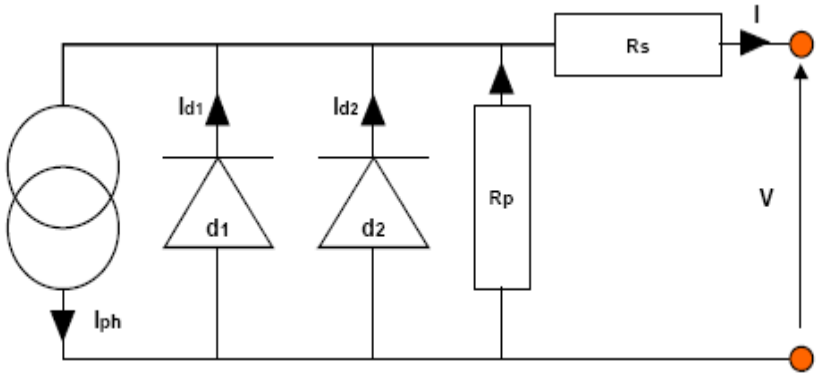


Figure I.9 : Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.

c- La résistance parallèle R_p *: é*galement connue sous le nom de résistance de court-circuit, elle traduit l'existence de shunts 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.

d- La diode (d1) : modélise la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur. Son influence sera d'autant plus grande que le matériau présentera une bonne longueur de diffusion.

e- La diode (d2) : modélise la génération/recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace.

$$I(v) = I_{ph} - I_{d1} - I_{d2} - \frac{V_j}{R_p} =$$

$$I_{ph} - I_{s1}\left[\exp(\alpha_1 V_j) - 1\right] - I_{s2}\left[\exp(\alpha_2 V_j) - 1\right] - \frac{V_j}{R_p} \qquad \text{(I.13)}$$

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.11. Différentes filières photovoltaïques en couches minces

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal -semi-conducteur Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières:

- la filière du silicium microcristallin et/ou amorphe.
- la filière Tellurure de Cadmium / Sulfure de Cadmium.
- la filière des composés à structure chalcopyrite basée sur le CuInSe2 (CIS).

Ce denier qui nous intéresse et faire l'objet de notre travail [8].

I.12. Filière chalcopyrite $CuInSe_2$

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe2/CdS par S.

Wagner et Coll de Bell Téléphone en 1974-1975. S. Wagner et Coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n CuInSe2/CdS à partir d'un monocristal CuInSe2, dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 mm d'épaisseur avait été déposée.

La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers «la fenêtre» CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70%) uniformes entre 0,55 et 1,25µm. Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement CuGaSe2.

CuInS2, Cu(In,Al)Se2 et Cu(In,Ga)Se2 dont les caractéristiques structurales, optiques, ainsi que les rendements actuels en couches minces sont indiqués au Tableau (I.1).

Matériau	a (nm)	C (nm)	E_g (eV)	Rendement(%)
$CuGaSe_2$	0,560	1,099	1,67	8,3
$CuInS_2$	0,551	1,106	1,53	11,4
Cu (In, Al) Se_2	0,575	1,145	1,16	16,9
$CuInSe_2$	0,577	1,155	1,02	15,4
Cu (In, Ga) Se_2	0,572	1,143	1,12	18,8

Tableau (I.1) : caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites.

Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1,5-2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 100 mm pour le silicium). Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante de modules à hauts rendements sont la vaporisation et le dépôt séquentiel des différents constituants (ou des métaux précurseurs) suivi d'un recuit (sous atmosphère de chalcogène). Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées telle que la méthode de dépôt par voie électrochimique, procédé de faible coût, qui permet le dépôt des différents composants de la cellule solaire avec des rendements prometteurs. Le matériau le plus prometteur semble être le CIS. Cependant, sa faible bande interdite (1,02 eV) limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Aussi, les travaux sur les cellules solaires à base de CIS portent aujourd'hui sur des alliages quaternaires Cu (In, Ga) Se2 (CIGS). On introduit le Ga, qui se substitue partiellement à In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite [8].

I.13. Photopile à base de $Cu(In,Ga)Se_2$

I.13.1. Généralités

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de $CuInSe_2$ a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurelles de chalcopyrites ternaires semi-conducteurs $Cu(Al,Ga,In)(S,Se,Te)_2$, ont été examinées dans les années 1960 et les années es 1970. En 1974, Wagner a produit la première photopile à grand rendement (12,5 %) avec un dispositif CuInSe2/CdS où le CdS (type n) était évaporé sur un cristal de CuInSe2 de type p. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9,4 %.

En employant des alliages à base de Cu(In,Ga)Se2 et de $CuIn(S,Se)_2$ des couches de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus importantes. Par la suite, des couches à gradient de composition ont été réalisées permettant

d'obtenir des valeurs de V_{oc} importantes tout en conservant des valeurs de J_{sc} identiques. Les valeurs des bandes interdites et les structures cristallographiques de ces composés ternaires et de leurs alliages ont aussi été examinées par calcul théorique dans les années 1980. Ces études ont montré qu'un alliage continu semblable à ceux obtenus dans les composés III-V pouvait être obtenu. L'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours. Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans ces dispositifs photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980.

L'analyse a montré que le haut rendement obtenu dans ces photopiles était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le CuInSe2 ou ses alliages. Ceci vient du fait que le type de porteurs s'inverse dans ce matériau près de la jonction (probablement grâce à la diffusion n du cadmium du CdS), ce qui élimine la recombinaison d'interface comme mécanisme de perte.

La recombinaison est alors contrôlée par des états dans la bande interdite de cette région. La perte de porteurs minoritaires aux joints de grains dans la couche absorbante est aussi réduite du fait que les joints de grains sont plus fortement dopés que les grains. Le sodium est lui aussi un élément important dans la réalisation de cellules à fort rendement. Il provient soit directement du substrat de verre sodé soit d'une source extérieure, et permet une croissance et une texturation plus importante des grains, ainsi qu'une plus grande conductivité. Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïque à base de CuInGaSe2. Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), maintenant Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W). Les rendements moyens des modules sont de l'ordre de 9% avec une valeur maximale de 12%. On peut aussi citer la société Würth Solar Gmbh, qui développe des modules déposés sur verre avec des rendements de l'ordre de 12% et 11% pour ceux sans cadmium.

La société GSE (Global Solar Energy) développe pour sa part des modules flexibles en employant du polyamide ou de l'acier inoxydable comme substrat. Des rendements de l'ordre de 10% ont été obtenus sur des modules de faibles tailles.

La société Energy Photovoltaics Inc (EPV) développe une technologie basée sur la déposition par voie physique de CuInGaSe2 et projette de construire des sites industriels avec 1 MW de capacité au New Jersey, 10 MW en Allemagne et 5 MW en Californie.

International Solar Electric Technology (ISET) et Unisun pour leur part développent des procédés ne nécessitant pas de pompes à vides. Leurs ichnologies se basent sur la

pulvérisation chimique et l'impression de poudres de précurseurs sur des substrats recouverts de molybdène. Les rendements sont de l'ordre 11% [8].

I.13.2. Différents composants de la cellule CIGS

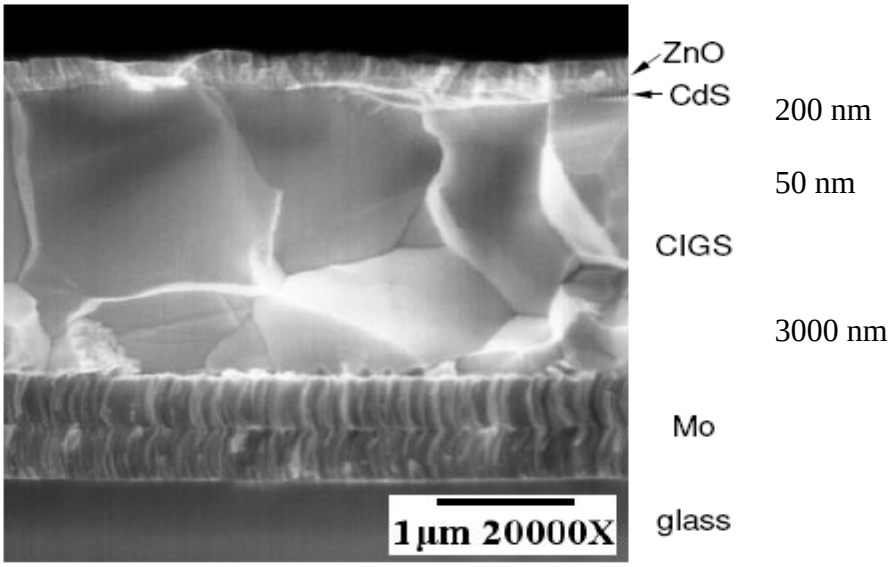


Figure I.10 : Image SEM d'une photopile en couches minces de type CIGS de K. Rama Nathan, NREL [7].

Comme nous pouvons le voir sur la Figure (I.10) (cas du CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir :

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

A ceci est parfois ajoutée une couche anti-réflexion (MgF2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières que nous allons voir maintenant [8].

I.13.3. Couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée 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. Sa conductivité doit être de l'ordre de $1\text{-}10^{-2}$ $(W.cm)^{-1}$. Sa conductivité est de type p.

I.13.4. Couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par :

- l'inadaptation des bandes interdites

- les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains De ce fait il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- une bande interdite intermédiaire permettant une transition «souple » entre celle du semi- conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV.

- une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p ; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de 10^{-3} $W^{-1}.cm^{-1}$

- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains.

I.13.5. Couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire la transmission des couches doit être supérieure à 80%.La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure 10^3 $(\Omega.Cm)^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2, In_2O_3, de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO puis une couche dopée de ZnO : Al ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse [8].

I.14. Défauts physiques dans un semi-conducteur

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité

électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion [8].

I.15. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontrés que la relation entre le rayonnement solaire incident et la conversion photovoltaïque dans la cellule solaire éclairé, est une relation énergétique pure, parce que si on veut libérer un électron de telle atome il faut lui ajouter une énergie supplémentaire avec la seule condition que l'énergie incidente supérieur à l'énergie de liaison, et comme on a déjà vu les différents phénomènes optoélectroniques lorsque l'interaction entre les photons et la structure du semi-conducteur et les paramètre électrique, d'une cellule solaire d'une manière générale et dans le cas CIGS. Nous avons aussi donné des détails sur les différentes couches formants une cellule solaire en couches minces à base des composés quaternaires $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, leurs épaisseurs, le rôle et les performances de chaque structure.

Dans le chapitre qui suit on va présenter les propriétés fondamentales, électriques et optiques, des composés $Cu(In,Ga)Se_2$.

Chapitre II

Propriétés fondamentales du composé $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$

II.1 Introduction

Les qualités fondamentales des matériaux chalcopyrites I-III-VI_2ont été largement étudiées dans la littérature et principalement celles du système ternaire Cu-In-Se qui est connu comme étant la base du système quaternaire Cu-In-Ga-Se. Par contre, il est nécessaire de faire le point sur l'état actuel des connaissances susceptibles d'être utilisées pour la conversion photovoltaïque. Cet état des connaissances portera donc principalement sur les résultats bien établis et pratiquement indiscutables du matériau $CuInSe_2$et par conséquent des composés $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$. Il faut savoir que le gallium (Ga) et l'indium (In) sont chimiquement très similaires, car la substitution du Ga à la place de l'In ne change pas de façon dramatique les paramètres du matériau. Cependant, il y a quelques exceptions à cette règle [9].

II.2. Composés $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$

Les recherches actuelles sur les matériaux photovoltaïques (PV)portent également sur d'autres matériaux que le silicium, mieux adaptés à une utilisation en couches minces et délivrant de hauts rendements à des coûts relativement bas. Deux filières semblent s'imposer progressivement, l'une basée sur le tellurure de cadmium (notée CdTe) et l'autre sur les alliages Cuivre-indium/gallium-Sélénium (notée CIGS).

Le CIGS est un semi-conducteur composé de quatre matériaux semi-conducteurs (quaternaire), di-séléniure de cuivre, d'indium et de gallium.

Les principaux avantages de ce matériau consistent en une très bonne stabilité et des caractéristiques optoélectroniques performantes, notamment un fort coefficient d'absorption optique($\alpha > 10^5$ cm^{-1}). Quelques micromètres d'épaisseur suffisent à absorber la partie utile du spectre solaire. Ce qui se répercute de manière significative sur le coût de fabrication.

II.2.1. Propriétés du composé $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$

Les composés CIGS, possèdent de bonnes propriétés telles qu'un coefficient d'absorption très élevé (10^5 cm^{-1}) et une bande interdite qui varie dans une gamme de 1 eV à

1.6 eV, ce qui rend les cellules solaires à base de ces composés très utilisées dans le domaine photovoltaïque.

II.2.1.1. Structure cristallographique du composéCuIn_{1-x} Ga_xSe_2

Ce type de système cristallise sous deux formes allotropiques bien connues, la sphalérite et la chalcopyrite. Il a été montré expérimentalement que cette dernière est plus intéressante pour la conversion photovoltaïque. Elle assure à ce genre de matériaux une grande stabilité, leur permettant même de résister aux rayonnements cosmiques les plus élevés de l'espace. Il est donc nécessaire de l'obtenir sur les couches.

Lachalcopyrite appartient au système tétragonal et dont la structure est ordonnée. Chaque atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium, tandis que chaque atome de sélénium a deux voisins de cuivre et deux voisins d'indium. La maille élémentaire renferme huit atomes de sélénium, quatre atomes de cuivre et quatre atomes d'indium.

Lasphaléritepossède une structure cubique face centrée de type zinc-blende avec une distribution aléatoire des cations [10].

La structure de la maille primitive du composé CIGS est donnée par la figure suivante :

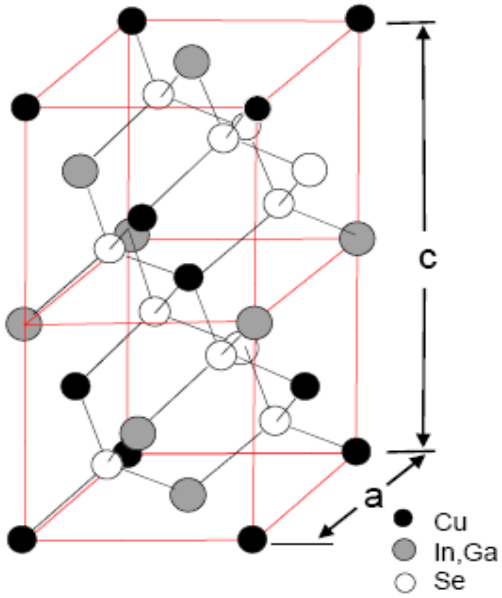


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure chalcopyrite, [11].

Le CIGS cristallise dans un système spécifique dit ‘‘quadratique’’, où: a =b≠ c,(a, b et c sont les paramétrés de la maille primitive).Et α=β=γ=90°.Avec : (α) entre b et c,(β) entre a et c et (γ) entre b et a[12].

II.2.2.2. Propriétés optiques

❖ **Coefficient d'absorption (α)**

L'absorption optique d'un matériau reflète les bandes d'énergie de celui-ci. Un photon d'énergie E absorbé par le matériau induit des transitions électroniques entre les différents états. Ainsi, pour chaque photon absorbé, un transfert d'énergie E est réalisé du faisceau lumineux incident vers le milieu absorbeur. Le coefficient d'absorption α(E) est défini par [13].

$$I(x) = I_0 . \exp(-\alpha x) \quad \text{(II.1)}$$

Où : I(x) est l'intensité lumineuse traversant le matériau dans la direction x et I_0 l'intensité lumineuse incidente.

Une absorption maximum de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes que doit posséder un absorbeur pour les cellules solaires. Le CIGS à un coefficient d'absorption très élevé (10^5 cm^{-1}).Ce coefficient d'absorption se calcule à partir de l'équation :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) ln[\frac{(1-R^2)}{2T} + [\frac{(1-R^2)^4}{4T^2} + R^2]^{\frac{1}{2}}] \quad \text{(II.2)}$$

Où : d est l'épaisseur de la couche, T la transmission et R la réflectivité de l'échantillon.

Dans les semi-conducteurs, l'absorption fait intervenir en plus des états délocalisés (bande de valence et de conduction), les états localisés des queues debandes et de la bande interdite. Les spectres d'absorption présentent alors, en fonction de l'énergie, trois régions :

❖ Une queue à faible absorption à basse énergie. Une absorption résiduelle généralement associée à la présence de défauts localisés (impuretés, …)

❖ Une queue exponentielle à moyenne énergie. Une absorption qui aurait pour origine des transitions qui impliquent les queues de bandes. Elle varie selon une loi exponentielle :

$$\alpha = c.exp\beta(hv) \quad \text{(II.3)}$$

Une composante de forte absorption à haute énergie. Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du GAP et aux énergies des photons incidents selon la relation :

$$\alpha = \frac{A}{hv}(hv - Eg)^{\beta} \quad \text{(II.4)}$$

Où Eg est l'énergie de la bande interdite, A est une constante, h la constante de Planck et

β =1/2, 3/2 et 2, respectivement pour une transition directe permise, une transition directe interdite et une transition indirecte permise. Dans le cas du CIGS, β = 1/2.

Le coefficient de l'absorption **α** pour le $CuInSe_2$ est très grand. Il est supérieur à $10^5 cm^{-1}$ pour E_g=1.04 eV et des énergies de photons plus élevées [14].

❖ Constante optique (indice de réfraction)

Les Courbes de la figure I.2 représentent l'indice de réfraction complexe, $\eta = n + ik$ (n : Indice réel).pour des échantillons pour x = 0 et 0,2 (x étantla concentration en Ga dans le CIGS). L'indice de réfraction complexe (k) peut être utilisé pour calculer d'autres paramètres optiques comme le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \qquad \text{(II.5)}$$

Avec :

k : Indice imaginaire.

λ : Longueur d'onde du photon.

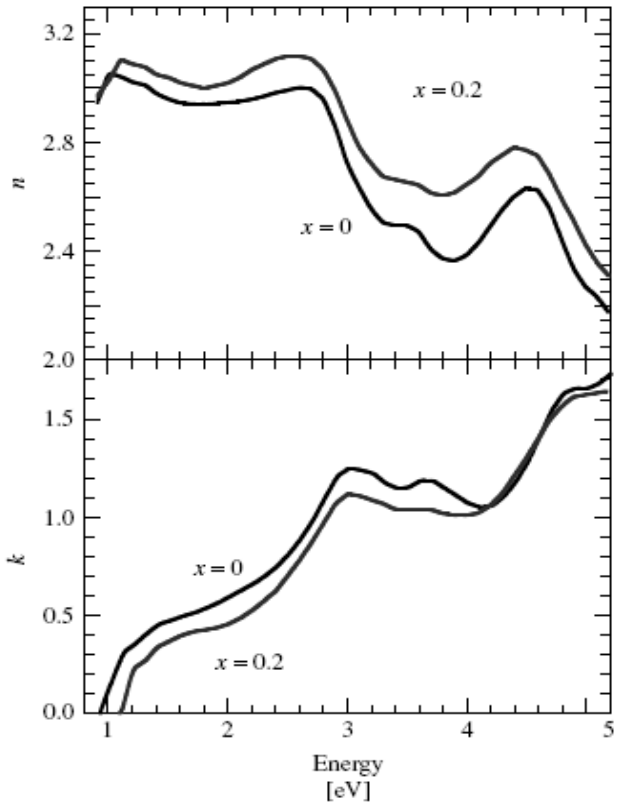


Figure II.2 : Représentation des indices de réfraction (réelle et imaginaire) enfonction de l'énergie pour le CIGS, avec x=0 et x=0.2.

❖ Largeur de la bande interdite (GAP)

Tous ces composés ontune bande d'énergie directe qui occupe une importance dans les matériaux photovoltaïques en couche mince comme des absorbeurs. La figure (II.3)montre la valeur de bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de mailleà de quelques chalcopyrites.

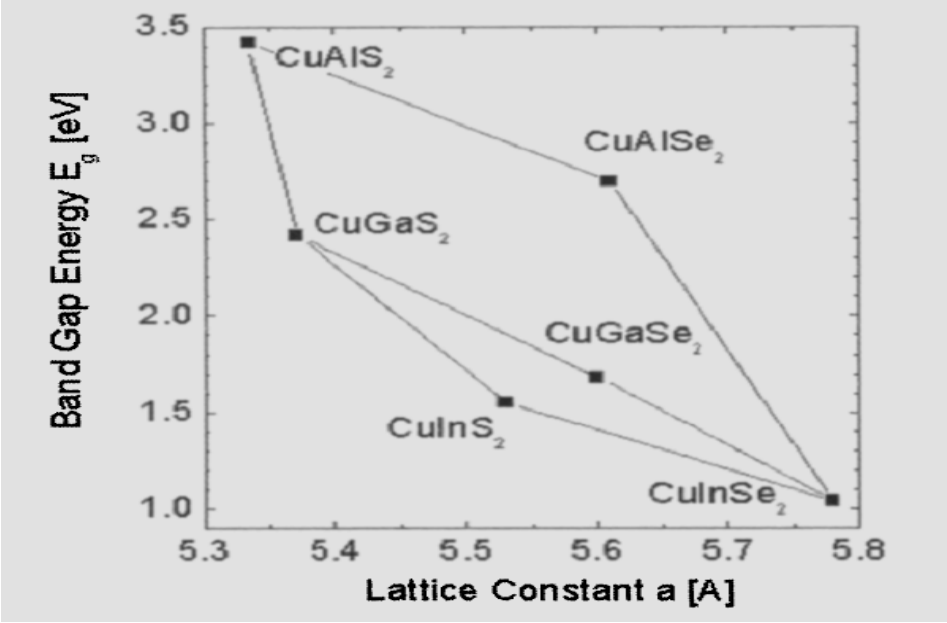


Figure II.3 : Largeur de bande interdite et paramètre de maille a de certaines chalcopyrites [15].

La valeur de$E_g$peut être déterminée à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

L'extrapolation linéaire à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ de cette courbe permet de déterminer le gap optique E_g.

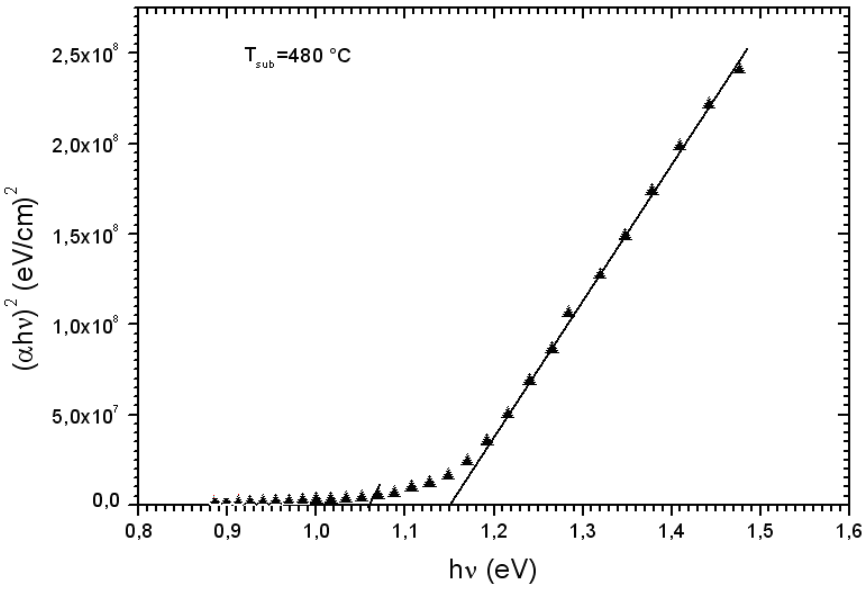


Figure II.4 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de hν.

La figure II.4 représente le spectre d'absorption de la couche CIGS pour x=0.3 à la température ambiante. Il est décrit par une dépendance linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons qui est indicatif de la largeur de la bande directe dans le CIS. La largeur de la bande interdite a été estimée par l'intersection de la droite d'extrapolation avec l'axe des énergies, soit : E_g =1,15 eV.

La bande interdite du CIGS est influencée par le taux de concentration [Ga]/ [In] mais aussi par la teneur en Cu. Des mesures effectuées sur le GAP du CIS ont données une valeur de 1.01 eV à la température ambiante et une valeur de 1.65 eV pour le CGS. La bande interdite du CIGS est comprise entre ces deux valeurs.

Les transitions fondamentales pour différentes compositions peuvent être décrites par une fonction parabolique donnant la largeur de bande interdite E_g par :

$$E_g^{CIGS} = E_g^{CIS}(1-x) + E_g^{CGS}x - bx(1-x) \tag{II.6}$$

Où x= [Ga]/ [Ga+In], représente la teneur en Ga du CIGS et b=0.15-0.24 [1].

Et en termes d'énergie :

$$E_g(eV) = 1{,}01(1-x) + 1{,}65x - 0{,}15x(1-x) \tag{II.7}$$

Pour un semi-conducteur à largeur de bande interdite directe, la dépendance en température suit la loi suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - aT^2/(b+T) \tag{II.8}$$

Où : a et b sont des constantes qui dépendent du matériau. En général, dE_g/dT est approximativement de l'ordre de : -2×10^{-4} eV /K.

II.2.2.3. Propriétés électriques

Tout écart à la périodicitédu réseau ou à la structureest un défaut. Les défauts ponctuels usuels sont les impuretés, les sites vacants du réseau et les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau.

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées parles impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

La nature des défauts usuels pour certains solides est assez bien connue. Beaucoup de propriétés importantes des solides sont déterminées autant par les défauts que par la nature du cristal, qui peut n'intervenir qu'en tant que matrice pour ces défauts. La conductivité de certains semi-conducteurs peut être entièrement due aux impuretés chimiques présentes dans le cristal.

Les défauts et les impuretés sont crées à l'intérieur de la bande interdite, ils peuvent être profonds ou peu profonds. Généralement, un état de défaut est dit peu profond si son niveau d'énergie est proche du minimum de la bande de conduction ou du maximum de la bande de valence. Dans le cas contraire, il est appelé niveau profond. Les niveaux peu profonds dopent le matériau, les niveaux profonds sont des pièges de porteurs libres, ils captent les porteurs apportés par le dopage. Il est nécessaire de connaître et contrôler les défauts et impuretés créant tous ces niveaux d'énergie, pour les introduire dans le matériau dans le cas des niveaux peu profonds, ou pour les éliminer dans le cas des niveaux profonds.L'étude des centres de défauts se fait souvent à partir de la luminescence et de mesures capacitives (DeepLevelTransientSpectroscopy, DLTS), celles-ci étant surtout utilisées pour les niveaux profonds. Il existe deux grandes classes de défauts : les défauts ponctuels et les défauts cristallins.

II.2.2.3.1.Défauts ponctuels

a)Défauts intrinsèques

Ces défauts sont liés aux imperfections du réseau cristallin. Ils sont présents dans tous les cristaux quelle que soit la technique employée pour leur croissance. Ils introduisent des niveaux d'énergie peu profonde. Parmi ces défauts on distingue :

❖ Lacunes

Les lacunes sont des nœuds du réseau où manquent des atomes. Elles se forment surtout à la surface des cristaux, d'où, grâce aux déplacements des atomes, elles diffusent dans le cristal. Dans les ternaires I-III-IV_2, les lacunes sont présentées par :

•Les vacances de cuivre V_{Cu} de type accepteur.

•Les vacances d'Indium V_{In} de type accepteur.

•Les vacances de sélénium V_{Se} de type donneur (avec une grande énergie déformation).

❖ **Atomes interstitiels**

C'est un type de défaut dans lequel un atome est transféré d'un site du réseau à une position normalement non occupée par un atome. Dans les ternaires, il est représenté par : Cu_i, In_i ou Se_i.

❖ **Défauts substitutionnels**

Ils correspondent à un échange de position entre deux atomes. Dans les ternaires, ces défauts sont représentés par : Cu_{In}, Cu_{Se}, In_{Cu}, In_{Se}, Se_{Cu}, Se_{In}

b)Défauts extrinsèques

Les défauts extrinsèques ou défautschimiques sont des impuretés pouvant s'introduire soit involontairement pendant la synthèse cristalline ou le recuit, soit occasionnellement pour effectuer des dopages. Leur présence peut induire des modifications de certaines propriétés physiques du cristal. La présence de ces défauts n'est pas désirable dans le matériau, ils peuvent dégrader ses performances. Leur importance peut être réduite si on utilise des éléments très purs lors de la synthèse cristalline. Les niveaux d'énergie introduits par ces défauts sont profonds.

II.2.2.3.2.Défauts cristallins

Pour ce qui concerne les défauts cristallins, on peut citer : dislocations, défauts d'empilement, macles…etc. Les dislocations contribuent à la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires, mais il faut noter que des dislocations ont été observées sur des couches minces de $CuInSe_2$ ayant servi de matériaux de base des dispositifs présentant des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 10 %. [12].

II.2.2.4.Défauts dans le CIS

Leséchantillons légèrement riche en indium ou en gallium, constituent la plupart des cas, la déviation de la composition de la formule idéale $Cu_aIn_bSe_c$ (a=1; b=1; c =2). Cette déviation peut être décrite par deux paramètres :

$\Delta\mathbf{m}$ et $\Delta\mathbf{z}$: la déviation à la molécularité et la déviation de la valence stœchiométrique respectivement.

Δm et Δz sont définis comme suit :

$$\begin{cases} \Delta m = \left([Cu]/[In]\right) - 1 \\ \Delta z = \left\{ 2[Se]/\left([Cu]+[In]\right)\right\} - 1 \end{cases}$$

[Cu], [In] et [Se] sont les concentrations totales du Cu, In et Se dans l'échantillon, respectivement. L'analyse de Δ**m** et Δ**z** donne les différentes conditions pourl'existence de toutes les paires de défauts majoritaires possibles dans un échantillon ternaire [16].

Δ**m** : La non-molécularité affecte la concentration des défauts intrinsèques ioniques. Dans Le Cu (In, Ga) Se2 on trouveΔm>0. Tandis qu'un excès dans In_2Se_3 donneΔm<0.

Δ**z** : Les déviations de stœchiométrie devraient affecter la concentration de défauts électroniques.Δz détermines'il y a un excès (Δz>0) ou un manque (Δz<0) de sélénium.

- Des échantillons avecΔm<0 et Δz<0 sont supposés avoir ($In_{Cu}-V_{Cu}$) ou In_{Cu} et V_{Se} comme défauts dominants.
- Des échantillons avec Δm<0 et Δz>0 sont supposés avoir In_{Cu} ou V_{Cu} comme défauts dominants [16].

Les tableaux suivants représentent les principaux défauts dans le ternaire CIS ainsi que leurs énergies d'activation.

Paire de défauts majoritaires		**Déviation de la stœchiométrie (Δy)**
Accepteur	**Donneur**	
V_{cu}	In_{cu}	**<0**
V_{cu}	V_{se}	**<0**
V_{cu}	In_i	**>0**
Se_i	In_{se}	**>0**
Se_i	In_i	**>0**

Tableau II.1 : Défauts majoritaires des paires dans le CIS[17].

Type des défauts intrinsèque		**Energie de formation en eV**
Vacants	V_{se}	**2.6**
	V_{cn}	**2.3**
	V_{In}	**2.8**
Interstitiels	Cu_i	**4.4**
	In_i	**9.1**
	Se_i	**22.1**
Antisites (substitution)	In_{cu}	**1.4**
	Cu_{In}	**1.4**
	In_{se}	**5.0**
	Se_{In}	**5.5**
	Se_{cu}	**7.5**

	Cu_{se}	**7.5**

Tableau II.2 : Energie de formation des défauts intrinsèques dans le CIS [17].

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique complète sur les propriétés fondamentales du matériau $Cu(In,Ga)Se_2$, à savoir sa structure cristalline, son diagramme d'équilibre et ses propriétés électrique et optique. Nous avons ensuite donné de brèves définitions des différents défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels, défauts substitutionnels, impuretés, etc.) et des défauts cristallins (dislocations, défauts d'empilement, macles, etc.).

Grace à ces caractéristiques, le matériau CIGS est devenu un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériaux de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

Le chapitre qui suit décrira aussi une étude bibliographique sur les propriétés fondamentales du matériau Si poly-cristallin et les différentes techniques et les méthodes expérimentales les plus sollicitées pour le dépôt de ce matériau.

Chapitre III

Propriétés du Silicium poly cristallin

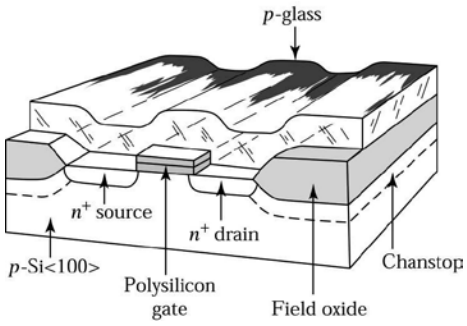
III.1. Introduction

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication de dispositifs micro- électroniques ainsi que des cellules photovoltaïques. La figure III.1 montre des schémas de l'utilisation du Silicium poly cristallin en couche mince dans différentes technologies. Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. SES propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques.

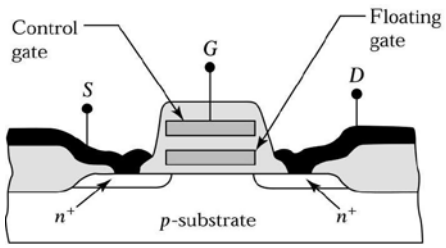
Dans la première partie de ce chapitre, nous passerons en revue les différents états du silicium et rappellerons les performances exigées pour une conversion photovoltaïque efficace en fonction de des différents états.

Dans une seconde partie, nous rappellerons les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin et poly cristallin. Ce dernier a des propriétés entre l'état parfaitement cristallin du silicium et l'état amorphe où la disposition des atomes est aléatoire et présente certaines particularités.

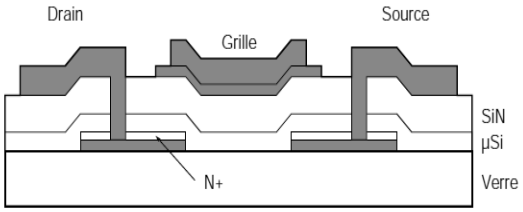
Dans la troisième partie, nous citerons quelques méthodes d'élaboration du silicium poly cristallin en couche mince.



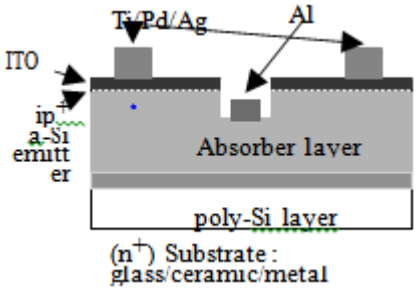
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure.III.1 : Schémas de structure de différentes technologies employant le Si poly cristallin : (a) Coupe d'un transistor MOSFET à canal N, (b) Composants à Mémoire non volatile (NVMD), (c) Coupe d'un transistor TFT et (d) Schéma d'une cellule solaire.

III.2. Differentes états du silicium

Le silicium existe sous différentes formes:

- Sous forme multicristalline et monocristalline pour les couches massives.
- Sous forme amorphe et polycrystalline pour les couches minces.

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains. Nous allons décrire brièvement leur mode de production et indiquer leur efficacité dans la conversion photovoltaïque en particulier.

III.2.1. Couches massives

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. IL est élaboré à partir du procédé Czochralski ou par la purification par fusion de zone. Ces procédés sont réalisés à très haute température, en phase liquide. À la fin du procédé, le produit se présente sous forme de lingots de silicium pur monocristallin. Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 µm d'épaisseur. Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique. L'étape de découpage entraîne une perte importante de matériau, jusqu'à 50 %. En plus de la méthode d'élaboration, Ces pertes rendent le matériau très coûteux.

Le silicium multi cristallin est barbeque à partir des residues provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Le procédé de cristallisation consiste en la refonte de ces residues suivie d'une resolidification unidirectional sous forme de structure colonnaire multicristalline à gros grains, dont la taille est comprise entre 1mm et 10 cm. Il se présente aussi sous forme de lingot qui nécessite une étape de découpe en fines plaquettes. Malgré sa pureté moindre par rapport au silicium monocristallin, ce matériau est le plus utilisé dans l'industrie

photovoltaïque grâce à son coût avantageux et son efficacité qui n'est pas des moindres (jusqu'à 15-16 % de rendement pour un module à base de silicium multicristallin contre 19-20% pour un module de silicium monocristallin [18]). La figure III.2 montre la part de marché des différentes technologies dans l'industrie photovoltaïque. Nous pouvons remarquer que le silicium multicristallin occupe à lui seul 43.4 % des parts. Il est suivi de près par le silicium monocristallin avec 42.4 % des parts.

La technique du silicium en ruban est une autre technologie qui consiste en la production de fines plaquettes de silicium multicristallin (<200 μm) à partir d'un ruban souple de carbone passant dans un bain de silicium fondu. Le silicium cristallise le long du ruban de carbone par adhérence. Le carbone situé entre les plaquettes de silicium cristallisé est éliminé par brûlage sous oxygène [19, 20]. Cette technique permet de s'affranchir de fabrication des lingots et de l'étape de découpe qui conduit à une grande perte de matière. Cependant, elle ne représente que 1 % de production à cause d'une faible pureté, d'une qualité cristalline moindre, et d'une faible vitesse de production. Néanmoins, le rendement de conversion optimum est compris entre 15- 16% [21].

Par souci de réduction des coûts de production du silicium, diverses solutions ont été proposées et étudiées telles que la diminution de l'épaisseur des couches de silicium. En effet, dans latechnologie des cellules solaires en couche massive (monocristallin, multicristallin et ruban en silicium), la moitié du coût de production est due à la fabrication des lingots et à la découpe en plaquettes.

III.2.2. Les couches mince à base de silicium

Le concept des couches minces consiste à déposer des films très minces de silicium (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par voie chimique ou physique sur un substrat approprié. Cette technologie présente quelques avantages considérables tels que la réduction jusqu'à 100 fois de la matière première utilisée, l'utilisation de substrat bon marché de grandes surfaces (verre, métal, plastique), autorisée par les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, la possibilité de déposer sur de très grandes surfaces (>1 m^2) rend cette technologie très intéressante pour la fabrication des écrans plats et dans le photovoltaïque. Pour ce dernier en particulier, la réduction de l'épaisseur est censée limiter les recombinaisons volumiques des porteurs de charge, pour des valeurs d'épaisseur comparables à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Les films mince de silicium déposés peuvent être de structure amorphe ou polycristalline.

Le silicium amorphe, de structure désordonnée, est obtenu soit par voie physique par pulvérisation par évaporation d'une cible ou par voie chimique (CVD) à partir de précurseurs gazeux. Nous précisons, dans le cadre de ce chapitre, la différence de structure entre les deux types de dépôt qui réside sur la présence d'atomes d'hydrogène dans le cas du silicium CVD, passivant les nombreux défauts de la phase amorphe tels que les liaisons pendantes. Il a été montre, il y a 30 ans de cela, que le silicium amorphe hydrogène présente des propriétés optiques plus intéressantes que le silicium monocristallin. En effet, le silicium amorphe hydrogène absorbe la lumière visible 50 fois plus que le silicium monocristallin ce qui favorise la réduction de son épaisseur a quelques microns pour les applications solaires [22]. Sa production est restreinte a moins de 5 % des parts du marché mondial de modules solaires malgré son cout nettement plus bas que les technologies cristallines. Son faible rendement de conversion, de 4 à 8 %, constitue en effet sa principale limitation. Cette limitation est due à une très faible mobilité électronique (<1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et à la difficulté de réaliser un dopage efficace du fait de sa structure désordonnée.

Pour améliorer les rendements des cellules solaires, l'alternative a été de réaliser des couches minces de silicium poly cristallin avec un rendement de conversion (propriétés électriques du point de vue générale) meilleur que le silicium amorphe hydrogène. L'élaboration de couches minces de silicium poly cristallin peut être réalisée soit directement lors du dépôt chimique à haute température (HTCVD), soit par cristallisation d'une fine couche de Si amorphe. Il existe différents procèdes permettant la cristallisation du silicium amorphe sur substrat étranger qui feront l'objet de la troisième section de ce chapitre.

Les grains dans le silicium poly cristallin sont séparés entre eux par les joints de grains. Ils correspondent aux principaux défauts dans l'efficacité des semi-conducteurs pour le photovoltaïque par exemple [23]. Plus les grains sont petits, plus la densité des joints de grains est importante et plus la probabilité de recombinaison des porteurs est grande. Ainsi, l'obtention de rendement de conversion convenable (~10 %) sur des cellules solaires en couche mince de silicium poly cristallin (<3 μm d'épaisseur) est conditionnée par l'état cristallin du silicium utilise.

III.3. Propriétés optoélectroniques du silicium cristallin

Dans cette deuxième partie, nous présentons les généralités sur les propriétés optoélectroniques du silicium monocristallin puis celles du silicium poly cristallin, l'objectif est de rappeler les conséquences de la présence de défauts cristallographiques (joints de

grains, macles, dislocations) et chimiques (hydrogène, oxygène) sur les propriétés électriques du silicium cristallin.

III.3.1. silicium monocristallin

La structure cristallographique du silicium monocristallin (Fig. III.2) est une structure cubique diamant dans laquelle deux réseaux cubiques à faces centrés s'interpénètrent. Chaque atome d'un des réseaux est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre [24]. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 A et un paramètre de maille a=5.43 A [25]. La bande interdite (gap), séparant la bande de valence de la bande de conduction est égale a Eg=1.12 eV a température ambiante. Il correspond à un gap indirect puisque le minimum de la bande de conduction est repère en un point autre que le maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin. La figure III.3 représente la répartition des niveaux d'énergie du silicium monocristallin et illustre le gap indirect.

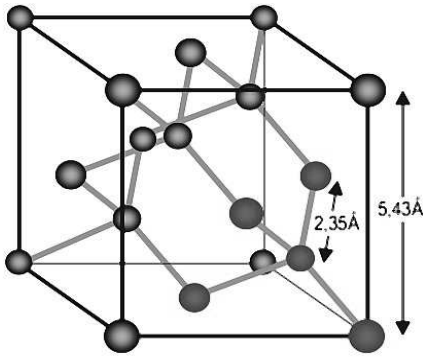


Figure.III.2: Structure cristallographique du silicium monocristallin (type diamant) [25].

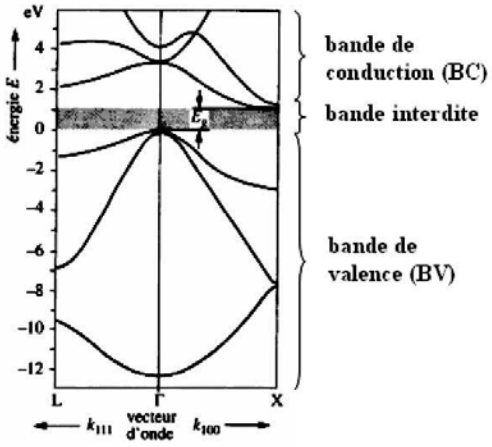


Figure. III.3 : Structure de bandes du silicium monocristallin [26].

La figure III.4 montre la variation des propriétés optiques du silicium monocristallin, à savoir le coefficient de réflexion R et le coefficient d'absorption en α fonction de la longueur d'onde, mesures à température ambiante [27]. Le spectre du coefficient de réflexion révèle 2pics localises autour de λ=275 nm et λ=365 nm, caractéristiques du silicium monocristallin. Ces pics sont associes respectivement à l'ordre à longue distance et à courte distance dans la structure cristalline. Le coefficient d'absorption est faible dans l'infrarouge a cause des faibles énergies d'excitation. La longueur d'absorption pour laquelle 63 % du faisceau lumineux est absorbe dans le matériau est de 100 μm pour des photons de longueur d'onde λ=2 μm. Elle prend cependant des valeurs très faibles aux faibles longueurs d'onde, jusqu'à 10 nm dans l'ultraviolet. En particulier, on peut noter qu'à la longueur d'onde 808 nm, le coefficient de réflexion du Si monocristallin est de 0.35 et le coefficient d'absorption est environ égal à $7x10^3$ cm^1.

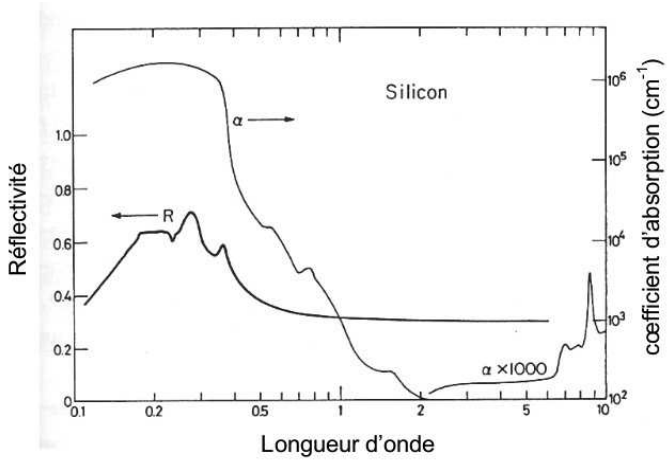


Figure.III.4: Coefficient de réflexion R et absorption α du silicium monocristallin en fonction de la longueur d'onde [27].

III.3.2. Le silicium poly cristallin

La structure du silicium poly cristallin se situe entre celle du silicium monocristallin et celle du silicium amorphe. Elle est constituée de grains dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres a quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration, sépares entre eux par des joints de grains. Les joints de grains délimitant des grains d'orientations différentes constituent des zones désordonnées, souvent assimilées a du silicium amorphe. La figure III.5 représente la densité d'états dans la bande interdite du silicium poly cristallin, similaire à celle du silicium amorphe.

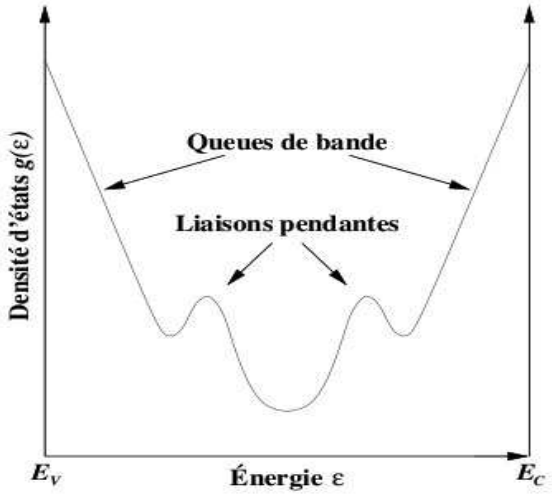


Figure.III.5: Densité d'états en échelle logarithmique dans la bande interdite du silicium poly cristallin en présence de défauts (EV : bande de valence, EC : bande de conduction) [28].

Le désordre induit par les joints de grains et la distorsion des liaisons entre les atomes de silicium provoquent une distribution des états électroniques. Cela se traduit par l'apparition d'états localises dans la bande interdite au niveau des bandes de conduction et de valence sous forme de queues débande. Les liaisons pendantes (liaisons non satisfaites) introduisent quant à elles deux états électroniques au milieu du gap.

Les grains peuvent être de différentes tailles. Leur qualité cristalline est fonction de la densité des défauts intra granulaires parmi lesquels les dislocations, les sous joints et les joints de macle. En présence de ces défauts, la structure de bande du silicium peut être modifiée.

D'autre part, les couches de silicium poly cristallin ont un niveau de pureté moins élevé par rapport au silicium monocristallin. La présence d'impuretés telles que l'oxygène, le carbone et les métaux de transition, pouvant être incorporées dans la couche lors de la fabrication du silicium poly cristallin, limite la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans les applications telles que le photovoltaïque. D'autres impuretés peuvent être introduites intentionnellement dans la couche pour le dopage ou la passivation des défauts.

En fonction de la densité des défauts dans la couche, la densité d'états peut prendre différents aspects, cependant elle sera toujours proche de celle présentée sur la figure III.5, les joints de grains étant inévitables dans le silicium poly cristallin.

a) Les défauts cristallographiques

- **Les joints de grains**

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées a du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localises dans la bande interdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraine une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant aune dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur poly cristallin dans sa globalité. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente.

- **Les défauts intra granulaires**

Parmi les défauts intra granulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, les sous joints et les joints de macle.

Les dislocations sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion. De plus, elles induisent des liaisons pendantes, zones de ségrégation des impuretés. Cela entraine un affaiblissement des propriétés électriques du silicium poly cristallin [29]. Une forte densité de dislocations entraine l'apparition de sous joints.

Les sous joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inferieur a 15°. Ces joints sont actifs électriquement à cause de la présence de dislocations.

Le réseau de coïncidence (CSL : Coïncidence Site Lattice) correspond aux sites atomiques communs entre deux grains. Il est possible d'attribuer aux joints de grains un indice de coïncidence Σ en fonction de la désorientation [30]. Plus cet indice est bas, plus le nombre de nœuds communs est grand. Il est calculé à partir de l'expression :

Σ=Volume de la maille de coïncidence / Volume de la maille du réseau (III.1)

Les sous joints ont un indice de coïncidence Σ=1.

Les joints de macle ont un indice de coïncidence de type $\Sigma 3^n$ et correspondent a l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. Les joints de macle Σ3 sont cohérents et sont associés aux plans. La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60°.Ces joints de macle ne présentent pas de défauts intrinsèques tels que les dislocations. Par conséquent, ils ne sont pas ségrégatifs. Par ailleurs, Valassiades et al. et Maurice [31,32] ont montré que ce type de joints de grains n'est pas actif électriquement. Les joints de macle d'ordre supérieur (Σ9 et Σ27) sont quant à eux incohérents et sont formes à partir des joints de macle de premier ordre si ces derniers se terminent dans les grains. Dans le cas contraire, ils n'induisent pas de défauts électriquement actifs dans le grain mais peuvent diviser le grain en plusieurs cristallites. Les joints de macle Σ9 {112} et Σ27 ({110} ou {210}) sont formes respectivement par la rencontre entre deux joints de macle Σ3 et par la rencontre entre les joints Σ3et Σ9 [33]. Ces joints de macle d'ordre supérieur provoquent l'apparition de dislocations et donc de liaisons pendantes, fortement ségrégatives et recombinantes [34,35,36].

Notons qu'un recuit par irradiation laser permet de réduire les défauts intra granulaires sans modifier la taille des grains formes [37].

Les propriétés électriques du silicium poly cristallin sont fonction des défauts inter granulaires mais aussi de ceux contenus dans les grains. Nous allons voir dans le prochain paragraphe l'effet de la présence d'impuretés dans la couche.

b) Les défauts chimiques

Par défauts chimiques, nous entendons les impuretés incorporées dans le silicium poly cristallin soit dans la chambre du dépôt, soit lors du processus de cristallisation, ou alors intentionnellement pour la passivation des défauts ou pour le dopage de la couche. Dans cette section, nous n'abordons pas les impuretés servant pour le dopage de la couche.

- **L'hydrogène**

Comme nous venons de le voir, Les joints de grains et les dislocations constituent des centres de recombinaison des porteurs de charges. Ils sont électriquement actifs et tendent à limiter les performances du silicium poly cristallin. La réduction de leur densité est une condition nécessaire au bon fonctionnement du composant. L'incorporation d'atomes d'hydrogène pendant ou après l'élaboration du matériau permet de passiver les défauts. Le procédé consiste à former des liaisons entre les atomes d'hydrogène et les défauts structuraux

contenus dans le silicium (liaisons pendantes). Les barrières de potentiel créées dans les joints de grains se trouvent réduites ainsi que la densité d'états électroniques dans la bande interdite. La mobilité des porteurs de charge se trouve activée et leur longueur de diffusion augmentée.

La passivation a l'hydrogène se trouve ralentie lorsqu'une forte ségrégation d'éléments se produit au niveau des joints de grains ou ils s'accumulent, ce qui empêche la pénétration de l'hydrogène [38,39]. L'hydrogène passive les défauts contenus dans les joints de grains mais aussi ceux contenus dans les grains. L'hydrogénation des couches poly- cristallines (et amorphes) permet de passiver les liaisons pendantes générées par les dislocations. Elle permet donc de réduire la densité des défauts électriquement actifs comme l'ont reporté Ditizio et al. Et Jousse et al. [40,41].

- **L'oxygène**

L'oxygène est l'impureté la plus courante dans le silicium poly cristallin en raison de sa forte affinité pour le silicium. Il provient essentiellement de l'atmosphère et occupe généralement des sites interstitiels. En forte concentration, il précipite sous forme de Si O_x qui affecte la génération et la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, sa présence conduit à un piégeage des impuretés dans la couche et a une dégradation de la durée de vie et de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires [42].

c) Propriétés de transport des porteurs dans le silicium poly cristallin

La concentration en porteurs libres (trous et électrons) dans le silicium poly cristallin est inférieure à celle dans le silicium monocristallin. La figure III.6 montre la variation de la résistivité du silicium poly cristallin en fonction de la concentration du dopage pour différentes tailles de grains par rapport au silicium monocristallin. Sur cette figure, nous pouvons remarquer que la résistivité du silicium poly cristallin est supérieure à celle du silicium monocristallin sauf pour les fortes concentrations en éléments dopants ($\sim 10^{18}$ cm^{-3}) pour lesquelles les résistivités deviennent identiques. Plus les grains sont larges, plus la résistivité du Si poly cristallin se rapproche de celle du monocristallin pour les faibles concentrations de dopage. Il existe une certaine concentration d'éléments dopants dite critique pour laquelle la résistivité décroit brusquement pour se rapprocher de celle du silicium monocristallin. L'origine de cette décroissance brutale a été expliquée par deux modèles : le modèle de ségrégation des éléments dopants et le modèle de piégeage des porteurs aux joints de grains. Le modèle de ségrégation des éléments dopants [43] suppose que les atomes d'impuretés et notamment les dopants diffusent prioritairement vers les joints de grains ou ils deviennent électriquement inactifs. Les éléments dopants s'accumulent aux joints de grains

jusqu'à saturation des sites de ségrégation puis diffusent vers les grains provoquant alors la réduction de la résistivité et l'augmentation de la densité des porteurs libres.

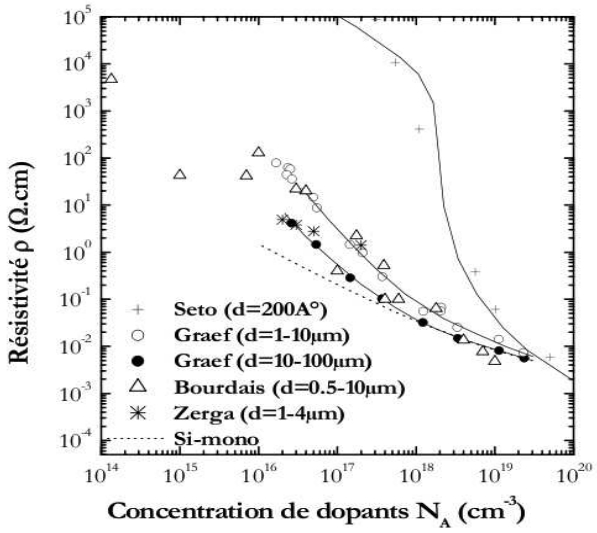


Figure.III.6 : Variation de la résistivité du silicium monocristallin et poly cristallin (avec différentes tailles de grains d) en fonction du dopage : Seto [44], Graef [45,46], Bourdais [47], Zerga [48,49].

Le modèle de piégeage des porteurs considère la présence d'états pièges dans les joints de grains qui attirent les porteurs majoritaires. Ils deviennent charges et créent des barrières de potentiel qui s'opposent au déplacement des porteurs de charge. Lorsque le dopage est élevé et atteint la concentration critique, tous les pièges se retrouvent satures et la hauteur de la barrière est à son maximum. Une augmentation du dopage provoque alors une diffusion des porteurs dans le grain et la diminution de la barrière de potentiel. La mobilité des porteurs de charge augmente, provoquant une décroissance brutale de la résistivité.

En conséquence, pour atteindre une résistivité proche du silicium monocristallin, il est nécessaire que les cristallites composant le silicium poly cristallin soit très larges.

III.4. Méthodes d'élaboration de couches minces de Si poly cristallin

Dans cette partie, nous listons de manière non exhaustive quelques procèdes d'élaboration du silicium poly cristallin en couche mince. Nous différencions entre les voies directes ou l'état cristallin est créé lors du dépôt et les voies indirectes nécessitant le dépôt préalable du silicium amorphe et sa cristallisation postérieurement.

Nous rappelons que le silicium poly cristallin (poly Si) est défini comme constitue de grains dont la taille moyenne est comprise entre quelques microns et jusqu'à plusieurs centaines de microns.

III.4.1. Silicium Poly par voie directe

Le dépôt direct du Si poly cristallin et la taille des grains résultant dépend de la méthode et des conditions opératoires. Pour les dépôts chimiques en phase vapeur, la réaction déterminant l'état du film de silicium dépose est la diffusion des espèces chimiques a la surface du substrat [50,51,52]. Cette action permet une organisation des espèces chimiques adsorbées avant leur collage pendant lequel ces espèces adsorbées sont chimisorbées et forment des liaisons chimiques fortes. Elles contribuent ainsi à la croissance de la couche. La diffusion surfacique des espèces adsorbées dépend de leur libre parcours moyen et de la distance entre les sites d'adsorption. Si la distance de diffusion surfacique est inferieure a la distance entre les sites d'adsorption, très peu d'organisation se produit à la surface avant le collage et le film résultant est amorphe. Dans le cas contraire, le film est poly cristallin.

Le libre parcours moyen correspond à la distance que peut parcourir les espèces chimiques sans collision. Il dépend de la pression, de la température et de la dilution des gaz précurseurs (silane, di-silane, ⋯). Les faibles pressions conduisent à une augmentation des libres parcours moyens. Les espèces chimiques subissent moins de collisions et sont de ce fait plus énergétiques. Leur diffusion à la surface est possible et permet une organisation avant leur collage ; le film devient plus ordonne. A l'inverse, les faibles températures réduisent la diffusion surfacique et le film résultant est amorphe. L'hydrogène, utilise comme gaz porteur, permet également de contrôler la structure de la couche de silicium dépose [53]. Une concentration importante en hydrogène dans le plasma favorise la croissance poly cristalline.

Dans cette méthode de fabrication, la taille des grains n'excède en général pas la centaine de nanomètre. De plus, les travaux de Harbeke et al. [54], Brotherton et al. [55] et Sarret et al. [56] ont montré que le silicium poly cristallin obtenu par dépôt a des propriétés structurales et électriques de mauvaise qualité par rapport au silicium dépose amorphe puis cristallise.

III.4.2. Silicium Poly par voie indirecte

a) Cristallisation en phase solide par recuit t thermique conventionnel (SPC)

Cette méthode de cristallisation nécessite un dépôt préalable du Si amorphe sur substrat de verre par voie chimique ou physique. Le substrat est ensuite place dans un tube en quartz

puis chauffe a des températures proches de 600 ° C. Les faibles températures de recuit permettent d'éviter un ramollissement du substrat de verre. Les durées de recuit sont cependant très longues, jusqu'à 24 h pour une couche amorphe déposée par CVD à basse pression (LPCVD) à partir du di-silane (Si2H6) comme gaz précurseur [57]. La taille des grains dépend des conditions d'élaboration du silicium amorphe. Il a été montre que le silicium amorphe dépose par LPCVD à partir de di-silane conduit à des grains plus larges, pouvant atteindre quelques microns alors que dans le cas du silicium dépose à partir du silane (SiH4), la taille des grains ne dépasse pas le micron [57,58,59]. Cela est dû à la faible énergie de liaison du di-silane qui se décompose plus facilement à basse température (500 ° C). Cependant, la structure cristalline résultante contient une importante densité de joints de grains, vu la taille des cristallites formes et de nombreux défauts intra granulaires (Fig. III.7).

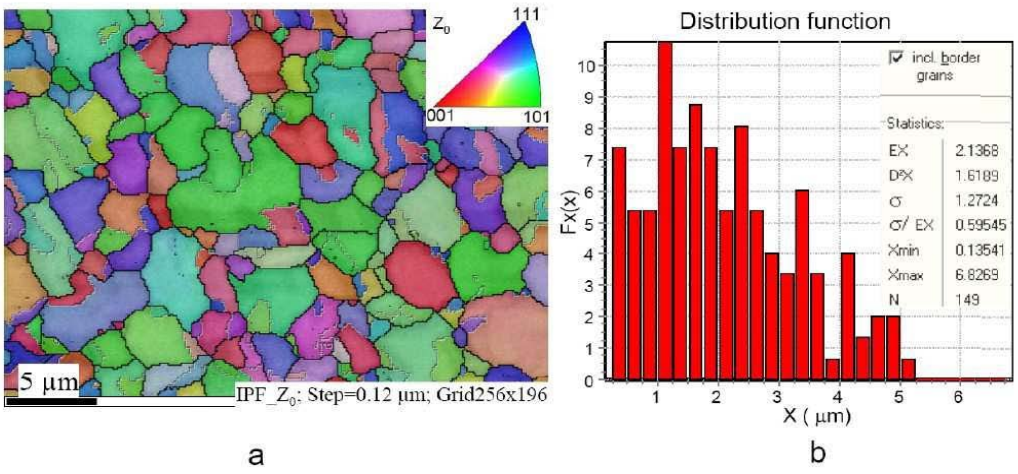


Figure. III.7 : a) Cartographie EBSD indiquant la taille des grains, leur orientation, les joints de grains (en noir) et les joints de macle 3 (en blanc) d'une couche de Si amorphe cristallisée par Σ SPC.

b) Distribution des grains en fonction de leur taille [60].

b) Recuit thermique rapide (RTA)

Le recuit thermique rapide, comme son nom l'indique, permet une cristallisation en phase solide pendant des durées plus courtes comparées au cas SPC. Le chauffage est assure par des lampes halogènes et la température est limitée a 700 ° C à cause de l'utilisation du substrat de verre. Les durées de recuit n'excèdent pas quelques minutes. La cristallisation est explosive, une densité importante de nucleus est formée conduisant à des grains de taille réduite. La structure cristallisée contient une densité de défauts moindre par rapport au cas

SPC. La technique RTA est également utilisée postérieurement au procédé SPC pour guérir les défauts de la structure poly cristalline obtenue [61,62].

c) Cristallisation par épitaxie en phase solide

Cette méthode de cristallisation est similaire à la cristallisation par SPC à la seule différence qu'il existe une interface amorphe cristalline dans le matériau (souvent à l'interface entre le film de silicium amorphe et un substrat cristallin). La cristallisation de la phase amorphe procédée donc par épitaxie et les grains résultant ont la même orientation que la structure cristalline du substrat germe. D'une manière générale, la croissance, qu'elle se produise après nucléation ou qu'elle soit épitaxie, est décrite par une loi de type Arrhenius:

$$V=v_0 \exp(-Ea/kT) \qquad \text{(III.2)}$$

Ou v_0 est un préfacteur dépendant de l'orientation cristalline et Ea=2.35 eV [63] est l'énergie d'activation de la croissance. Pour une croissance suivant l' orientation <100> le préfacteur est v_0= 3.22 x $l0^{14}$ A/s. Aux températures T=873 K et T=1073 K, les vitesses de croissance sont respectivement de $8.9x10^{-4}$ µm/s et 0.3 µm/s. Les durées nécessaires pour cristalliser 500 nm de silicium amorphe à ces vitesses sont respectivement de ~9 min et ~2 s [64]. Nous pouvons remarquer que ces durées sont ultracourtes par rapport aux durées de cristallisation en phase solide (cf. paragraphe SPC) puisque dans les croissances épitaxiales, les durés d'incubation (très longues à basse température) sont supprimées.

d) Cristallisation assistée par un métal

La cristallisation induite par métal est une méthode de cristallisation en phase solide dans laquelle la température de recuit peut être réduite par la mise en contact de la couche de silicium amorphe avec certains métaux tels que l' aluminium, le nickel, l' argent, le cuivre, l'or, le palladium, ... [65,66]. Le principe consiste à déposer à la surface du silicium amorphe une couche très fine de métal (50 nm). Lors du recuit thermique, le métal diffuse dans la couche de silicium. L'interaction des électrons libres du métal avec les liaisons covalentes du silicium à l'interface des deux matériaux provoque une cristallisation en larges grains (quelques dizaines de µm). L'utilisation de l'aluminium ou l'or comme métal catalyseur réduit les températures de cristallisation jusqu''à moins de 150° C. En présence de ces métaux, la vitesse de croissance est améliorée d'un facteur 50 pour l'or et 66 pour l'aluminium. C'est pour ces raisons que l'aluminium est le métal le plus utilise pour induire la cristallisation, l'or étant par ailleurs plus cher. De plus, lors du recuit thermique, la migration des atomes d' aluminium dans le silicium contribue à un dopage de type p de la couche.

Cependant, la présence de certains métaux peut réduire les performances électriques du silicium cristallise.

III.5. conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés structurales et électriques du silicium monocristallin et poly-cristallin. Pour ce dernier, les défauts de type cristallographique (joints de grains, dislocations, joints de macle) et chimiques (oxygène) introduisent des états localisés dans la bande interdite limitant ainsi la diffusivité des porteurs minoritaires et par conséquent les performances des composants tels que les cellules solaires. Cependant, certains de ces défauts peuvent être passifs par l'introduction d'atomes d'hydrogène et permettent alors d'améliorer les performances**.**

Nous avons également rappelé quelques méthodes d'élaboration du silicium poly-cristallin, par voie directe ou indirecte, l'objectif étant d'obtenir des films poly silicium avec les plus grandes tailles de grains possibles. Parmi les méthodes indirectes, il y a la cristallisation en phase liquide de films en silicium amorphe au moyen d'un laser continu émettant dans l'infrarouge. L'irradiation laser permet de chauffer le matériau jusqu'à sa fusion. Cette cristallisation par laser continu permet une croissance en larges grains par la méthode gradient. La cristallisation procédé des régions périphériques a faible température ou se produit la nucléation vers l'intérieur de la zone par croissance latérale. Le balayage laser permet de tirer le front de cristallisation dans la direction de balayage d'où une élongation des grains. En dépit de plusieurs expériences utilisant le laser continu en proche infrarouge (NIR) pour la cristallisation du silicium amorphe, peu de travaux ont concerné la modélisation de l'interaction décès lasers avec le Si, et encore moins de décrire précisément les mécanismes régissant la cristallisation.

Dans le chapitre qui suit on présente les résultats de simulation des deux structures classiques à base de Cu(In,Ga)Se2 et à base de silicium poly. Une comparaison entre les résultats obtenus pour les deux structures.

Chapitre IV

Résultats de simulation et discussions

IV.1 Introduction

Afin de rendre les systèmes photovoltaïques économiquement viables pour des applications terrestres à grand échelle, des cellules solaires de rendement élevés faites à bon marché et avec un matériau facilement disponible sont exigées. L'objectif principal est alors d'améliorer le rendement de conversion de telles cellules à un maximum. Il est impératif d'analyser et raffiner notre compréhension de différents facteurs limitant la performance de la cellule. Ceci peut être mieuxde les réaliser à l'aide d'un modèle électrique-optique capable d'analyser les propriétés de transports en fonction de la position dans des dispositifs basés sur de tels matériaux absorbeurs [67].

Avant de fabriquer une cellule solaire, il est utile de connaître au préalable l'ordre de grandeur des paramètres électriques et optiques des différentes couches la constituant, pour lesquelles on peut obtenir des meilleurs performances, c'est-à-dire, une conversion maximale d'énergie. Par ailleurs, cette démarche permettra à l'expérimentateur de la réaliser [68].

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de simulation en utilisant un logiciel unidimensionnel qui s'appel: SCAPS-1D pour deux cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) et de Silicium poly-cristallin (Si-poly). L'étude est concentrée sur la variation des paramètres physiques et géométriques des deux cellules tel que :

- ❖ L'épaisseur des absorbeurs
- ❖ L'épaisseur des buffers
- ❖ La fonction de travail du métal (contact avant et contact arrière).

VI.2. Problématique

Pour améliorer les performances des cellules solaires en couches minces en configuration substrat (classique) il est indispensable de bien optimiser les paramètres des différentes couches constituant les cellules. Ces types de configuration sont inspirés des cellules mono-jonctions développées initialement pour l'utilisation spatiale pour bénéficier au

maximum du spectre solaire. Elles présentent néanmoins une mise en œuvre plus simple et mieux maitrisée actuellement pour le marché terrestre.

Nous pouvons citer par exemple les cellules substrates à base de Si, CdTe, CdSe et $CuIn_{1-x}\ Ga_2\ Se_2$ (CIGS). Les meilleurs rendements atteints actuellement en laboratoire sont de l'ordre sont de l'ordre de 20% pour des cellules à base de CIGS.

Puisque Les cellules solaires à base de Silicium ont des rendements de conversion faible, à cause de la faiblesse du coefficient d'absorption (α). Il serait souhaitable donc d'augmenter l'épaisseur de la couche de Silicium jusqu'à 1mm, ce qui améliorer de façon remarquable les performances de la cellule. Au contraire la cellule solaire proposée pour remplacer la cellule de Silicium est celle à base de notre matériau $Cu(In,Ga)Se_2$ à faible épaisseur (de 2 à 10 µm). Cette cellule présente généralement un rendement meilleur proche de 20%. Ce matériau a un fort coefficient d'absorption (α) au spectre solaire.

Dans notre mémoire, il s'agit d'étudier deux cellules photovoltaïques différentes à base de CIGS et Si poly en couches minces et on va aussi faire une comparaison entre les performances trouvées par simulation pour les deux cellules.

IV.3.Simulation par Logiciel SCAPS

IV.3.1.Présentation

SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension) est un logiciel à application sur Windows.Il aété développé pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires à mono jonction et à couches minces.

Il a été extensivement, testé sur des cellules solaires à base CdTe et $Cu(In,Ga)Se_2$par M.Burgelman.

Les résultats simulés et mesurés ont été en très bon accord. Au laboratoire LPDS ils ont l'utilisé pour la première fois sur des piles solaires à base de $Ga_{1-X}AL_X$/GaAs. Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire [69].

La dernière version a été développé par l'université de GENT de Belgique –département d'électronique et système d'information (ELIS). Il n'est pas nécessaire d'avoir une licence pour l'utiliser, il est gratuit et très pratique en effet, il possède une base de données contenant

plusieurs types de cellules solaires, fichier data, d'extension « .def » dont on peut modifier leurs différents paramètres (largeur, dopage…).

IV.3.2.Aperçu sur le fonctionnement de SCAPS

En principe, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base du semi-conducteur peut être employé pour modéliser les piles solaires à couches minces. Les équations de base sont l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et elles doivent être réunies dans le programme quand on veut simuler des piles solaires à couche minces.

Il devrait être capable de prendre en compte la présence de plusieurs couches dans la cellule. Le phénomène de recombinaison à l'interface des couches, introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergie ($E_c$et E_v).

Il devrait aussi, traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération-recombinaisons dans les états profonds dans le volume des couches.

Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesuresélectro-optique effectuées généralement sur les piles solaires à couches minces, non seulement la caractéristique I(V), mais également la réponse spectrale et les mesures de capacités C(V) et C(*f*).En fin, il devrait fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules à couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programmede simulation SCAPS [70].

IV.3.3.Fenêtre principale du logiciel SCAPS (action panel)

En premier lieu en lançant l'application, la fenêtre d'exécution qui est le menu principal s'ouvre. On peut à n'importe quel moment accéder aux deux autres fenêtres, fenêtre de conception (paramètre du logiciel) de dispositif et fenêtre des résultats.

La figure IV.1 est une ensemble des fenêtres des différents paramètres dont le logiciel a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et des conditions aux limites.

On peut aussi dans cette dernière varier la température, le voltage et la fréquence. Ainsi qu'on peut activer ou désactiver la lumière (light/dark),et la résistance série. La sous fenêtre « Action » permet à l'utilisateur de choisir les paramètres qui a besoin de voir (current voltage, capacitance voltage, capacitance frequency, spectral responce).

En fin un clic sur le bouton « calculate » pour voir les résultats de simulation. Voir la figure IV.3.

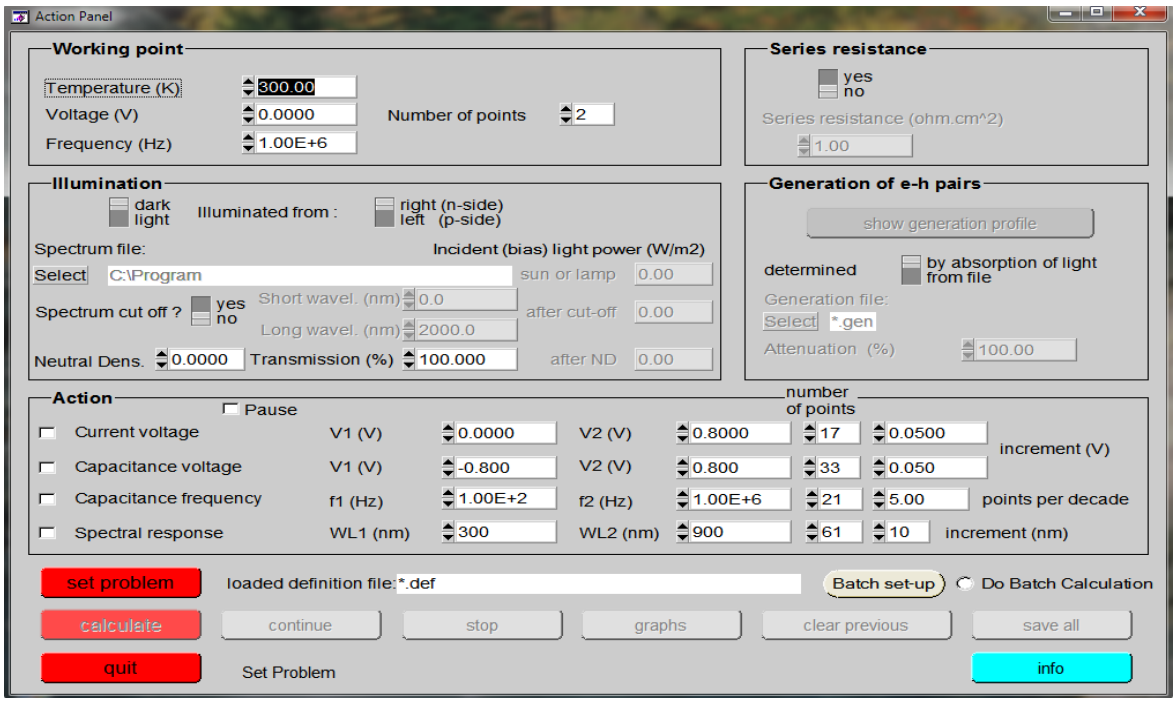


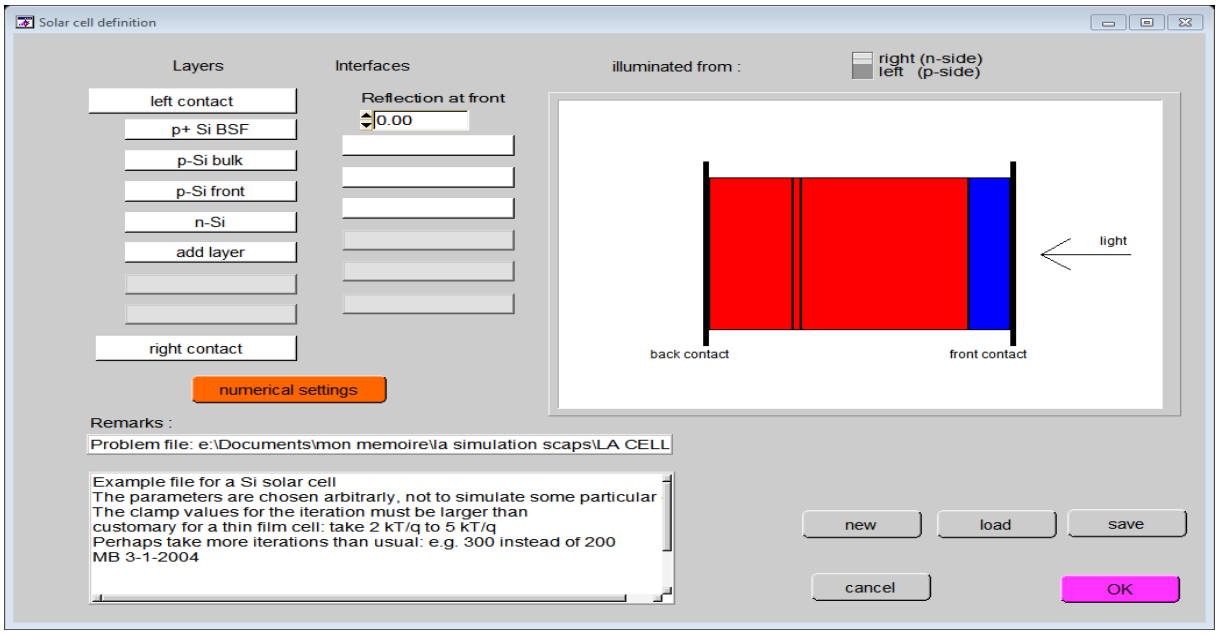
Figure.IV.1: Représentation de la fenêtre principale du logiciel SCAPS.

IV.3.4. Fenêtre des paramètres du logiciel SCAPS

La figure IV.2 contient des sous fenêtre des différentes couches de la cellule solaire dont le logiciel a besoin pour simuler cette cellule, et les paramètres de chaque couche.

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

- ❖ Paramètre qui s'applique au dispositif entier.
- ❖ Paramètre qui s'applique à une région particulière du dispositif.
- ❖ Paramètre qui définitle spectre d'illumination.



FigureIV.2. : Représentation de la fenêtre des paramètres du logiciel SCAPS.

IV.3.5.Fenêtre des résultats de simulation

Cette fenêtre contient les résultats de simulation (caractéristique I(V), C(f), C(V) diagramme d'énergie, rendement quantique QE).

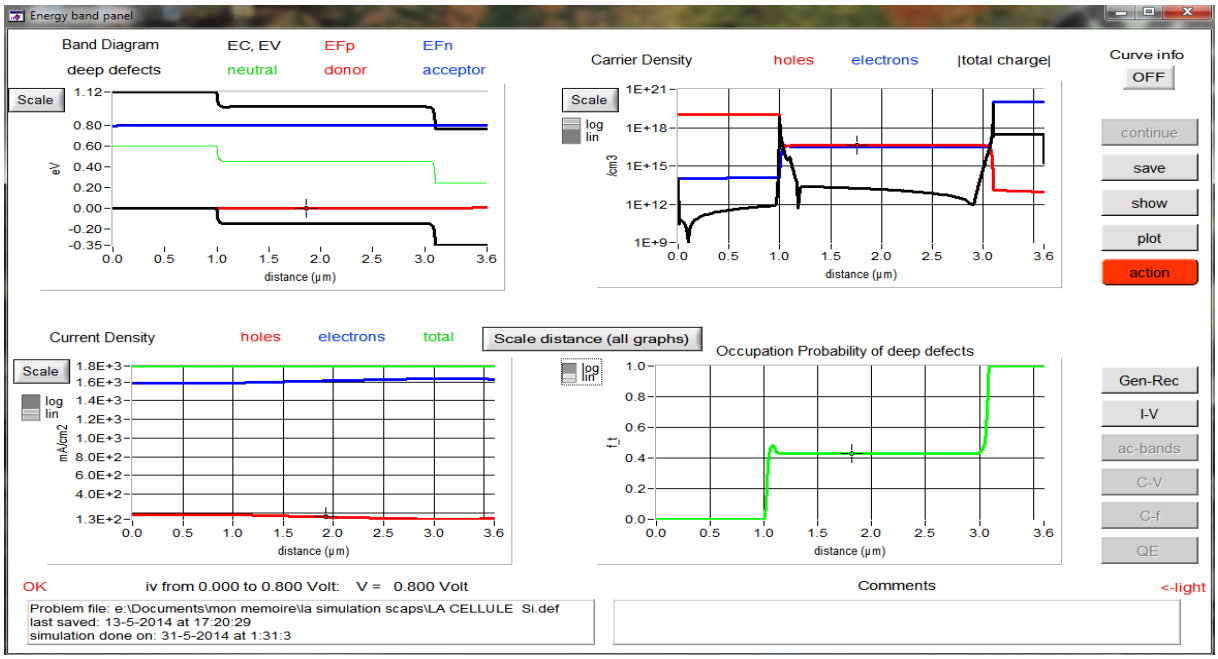


Figure IV.3 : Fenêtre présente les résultats de simulation d'une cellule solaire.

IV.3.6. Caractéristique I(V)

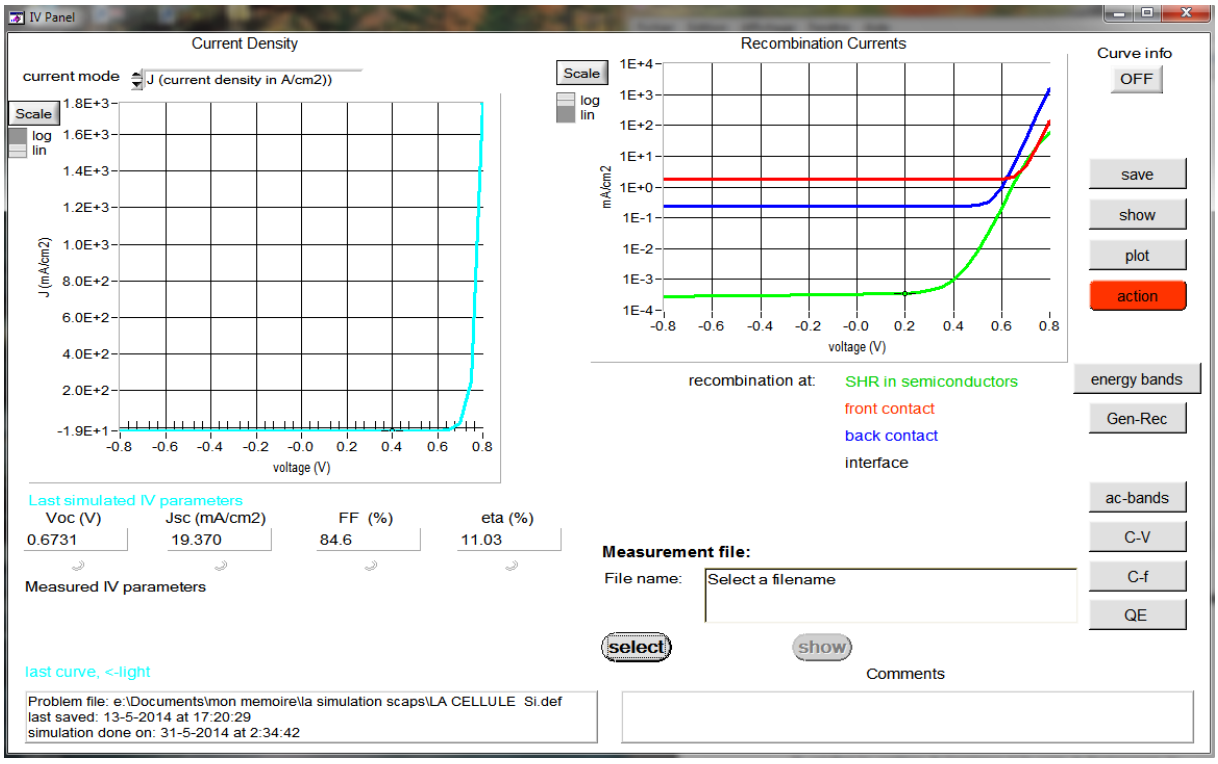


Figure IV.4. : Fenêtre des caractéristique I(V).

La fenêtre principale d'exécution contient deux blocs :

❖ ***Bloc « working point », « illumination » et «séries and shunt résistance »***

Ils spécifient les conditions de l'expérience et les points de fonctionnement, les champs présentés sont:

❖ **La température**

La température de la cellule, ou bien le dispositif photovoltaïque.

❖ **Tension (voltage)**

DC -voltage la tension en régime continue, ce paramètre est inutile si on veut établir la caractéristique I-V et les paramètres électriques liées, l'objectif du présent compte-rendu.

Cependant il intervient dans les calculs si on veut mesurer la capacitance en fonction de fréquence ou bien le rendement quantique QE en fonction de la longueur d'onde (Quantum efficiency Vs. wavelength)

❖ **Fréquence**

Idem pour la tension DC, ce paramètre n'influe pas sur la caractéristiqueI-V mais il intervient dans le calcul de capacitance en fonction du voltage.

❖ **Nombre de point**

❖ **L'illumination**

On peut contrôler les paramètres de l'illumination à travers deschamps spécifique à savoir: activation de la source lumineuse, le spectre monochromatique ou polychromatique et les longueurs d'onde y compris solaireetc…..

❖ **Résistance série et shunt (parallèle)**

Ces deux paramètres influencent sur la caractéristique I-V, elle représente les pertes ohmiques de la cellule.

❖ ***Bloc «Action »***

On peut donc grâce à ce bloc sélectionner les grandeurs voulus afin de les simuler eneffet :

- On peut mesurer la caractéristique I-V en replissant les champs associés (lepoint initial, le point final, le pas et le nombre de point qui s'afficheautomatiquement).

- Idem pour la capacitance voltage, capacitance-fréquence et la réponsespectrale qui sont loin de l'objectif du présent travail.

IV.3.7. Fenêtre de conception du dispositif et de définition duproblème

Grâce à cette fenêtre. On peut définir le dispositif photovoltaïque via deux méthodes :

❖ ***New***

On peut créer de nouveaux dispositifs photovoltaïques à travers des champs spécifiques, àsavoir:

❖ **addlayer**

(Ajouter une couche) une fenêtre affiche l'lorsque l'utilisateur clique sur cebouton.Elle contient plusieurs paramètres comme énergie de gap, permittivitéélectrique, l'affinité, dopage, type de dopage.Il faut noter que l'utilisateur peut utiliserdirectement des valeurs standards dans les fichiers data de logiciel

❖ **Right and left contact**

Modifier les paramètres optiques et électriques des surfacesextérieurs droite et gauche de la cellule.

❖ **Numerical setting**

Modifier les paramètres numériques de l'affichage des graphes,message d'erreurs et de la convergence.le code SCAPS contient des fichier data d'extension.def qui contiennent une conception etdéfinition de dispositif photovoltaïque standard comme CdTe .la conception est modifiablegrâce à des champs spécifique : add layer…

IV.3.7.1. Fenêtre des résultats « Result »

Cette fenêtre affiche les résultats de la simulation sous forme de graphe avec la possibilité deles sauvegarder ou exporter leurs valeurs. Les grandeurs simulées sont :

- Caractéristique I-V
- Capacité en fonction de la tension « C-V »
- Capacité en fonction de la fréquence « C-f »
- Rendement quantique « QE »
- Bande d'énergie « Energy band » et bande d'énergie en régime alternatif « ACBand»

IV.3.7.2. Protocole de simulation

Le protocole de simulation d'une cellule solaire par logiciel SCAPS est comme suit :

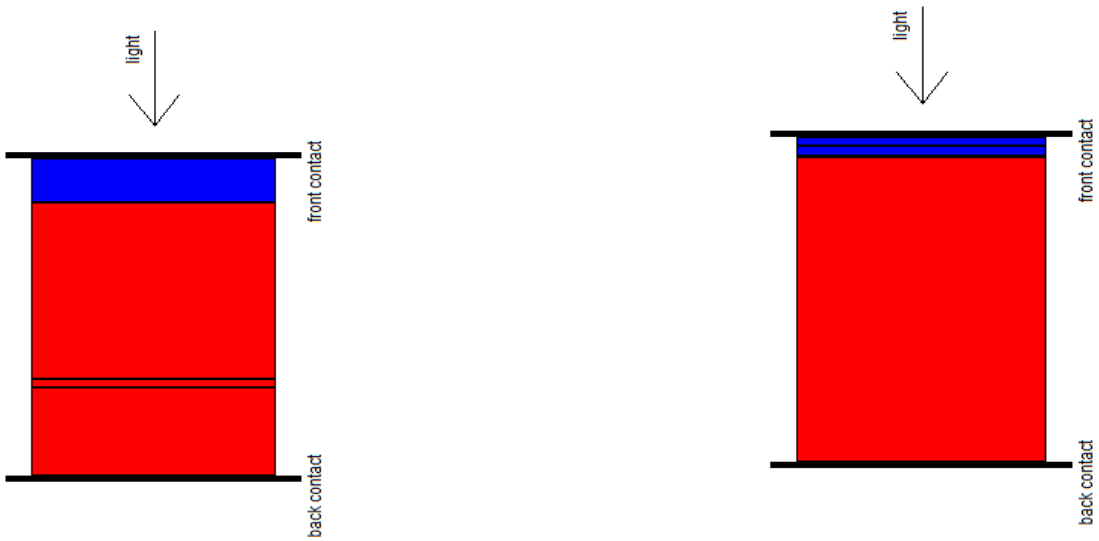
- **Etape 1**: après le lancement du logiciel ET l'ouverture de la fenêtre d'exécution onmodifie les paramètres: la température, la résistance série et parallèle et lesparamètres d'illumination.
- **Etape 2**: modifier la structure de la cellule à Travers la fenêtre « définition panel ».
- **Etape 3**: exécuter la simulation « calculate », noter les résultats de simulation (I_{CC}, Vco, FF) dans la fenêtre « I-V panel », la caractéristique I-V…

On peut afficher et copier ces résultats sous forme de tableau en appuyant « show »[71].

L'utilisation de logiciel SCAPS est très pratique et très utilisable par la communautéScientifique depuis sa mise en service. Les différentes étapes que nous avons décrit dans ce paragraphe nous a permis de bien comprendre le fonctionnement du logiciel et deL'exploiter par la suite dans notre simulation.Ainsi elle est nécessaire pour l'optimisationdes structures des dispositifs photovoltaïques.

Le fonctionnement de la cellule solaire peut être décrit en résolvant l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et des trous en fonction de la position x. Le SCAPS simule le fonctionnement de la cellule solaire par la résolution du couplage de ces équations, en se basant sur les statistiques de recombinaison SRH (Shockley-Read-Hall).

IV.4.Structure de cellules affichées par SCAPS



(a)- : Silicium(b)- : CIGS

Figure.IV.5 : structure de cellules simulées par SCAPS.

Avant d'entamer notre travail de simulation, nous avons dû introduire tous les paramètres des couches constituant la structure, ce qui revient à introduire toutes les propriétés physiques de ces dernières. Les choix des paramètres reposent principalement sur les travaux expérimentaux de caractérisation tirés de la bibliographie et sur des données générales que l'on a trouvées dans la littérature. Les vitesses de recombinaison en surface des électrons et des trous ont été fixées à 10^7 cm.s^{-1}. Le rayonnement solaire AM 1.5G a été utilisé en tant que source d'éclairage avec une puissance de 100 mW/cm^2. La valeur du coefficient d'absorption de la couche absorbante a été relevée à partir des mesures optiques des couches de CIGS et de Si-poly de la référence.

IV.5. Paramètres d'une cellule solaire substrate à base de CIGS

La structure de base de la cellule solaire à base du diséliniure, de cuivre, d'indium et de galium: Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) est présenté dans la figure IV.3.

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

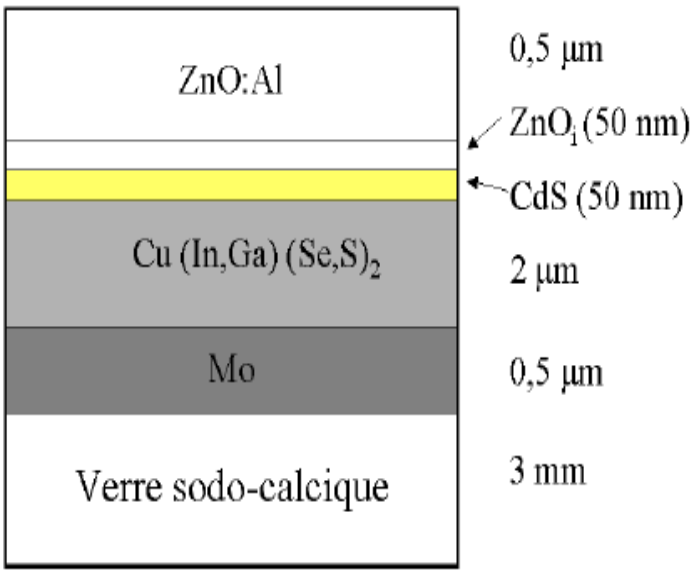


Figure.IV.6: Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS.

Dans le Tableau IV.1, on résume les paramètres fondamentaux utilisés dans notre simulation pour une cellule CIGS. Ensuite on va les utiliser afin de calculer performances de la cellule envisagée. Comme l'indique la figure IV.5, notre cellule est constituée principalement par les couches suivantes : une fenêtre optique transparente et conductrice

àbase de ZnO / une couche buffer à base de CdS /une couche absorbante à base de CIGS / un contact arrière à base de Mo / un substrat de verre.

La bande gap de l'absorbeur CIGS est variée en fonction de la concentration de Ga dans l'alliage. La variation prévue des propriétés physiques des films de CIS avec l'addition de Ga inclue une augmentation de la bande gap du matériau, qui décale principalement la position du minimum de la bande de conduction [72], aussi bien que des changements de la concentration des trous, des densités globale des défauts [73], des coefficients d'absorption, et des affinités électrique.

	Contact avant		**Contact arrière**
Φ_b(eV)	0 eV		0.2 eV
S_e (cm/s)	10^7 cm/s		10^7 cm/s
S_t (cm/s)	10^7 cm/s		10^7 cm/s
Réflectivité	0.05		0.8
Propriétés des différentes couches			
	ZnO	**CdS**	**CIGS**
Epaisseur	200 nm	50 nm	3000 nm
Constante diélectrique	9	10	13.6
Mobilité d'électrons	100 cm^2/Vs	100 cm^2/Vs	100 cm^2/Vs
Mobilité de trous	25 cm^2/Vs	25 cm^2/Vs	25 cm^2/Vs
Bande de gap	3.3 eV	2.4 eV	1.19 eV
Densité d'effective NC	$2.2x10^{18}$ cm^{-3}	$2.2x10^{18}$ cm^{-3}	$2.2x10^{18}$ cm^{-3}
Densité d'effective NV	$1.8x10^{19}$ cm^{-3}	$1.8x10^{19}$ cm^{-3}	$1.8x10^{19}$ cm^{-3}
Affinités des électrons	4 eV	3.8 eV	4.1 eV
Les densités des porteurs	N_D : 10^{18} cm^{-3}	N_D : $1.1x10^{18}$ cm^{-3}	N_A : $2x10^{16}$ cm^{-3}
Défaut Gaussiens			
Défauts de densités	N_{DG} : 10^{17} cm^{-3}	N_{AG} : 10^{18} cm^{-3}	N_{DG} : 10^{14} cm^{-3}
La déviation standard	0.1 eV	0.1 eV	0.1 eV
Cross-section électrons	10^{-12} cm^2	10^{-17} cm^2	$5x10^{-13}$ cm^2
Cross-section trous	10^{-15} cm^2	10^{-15} cm^2	10^{-15} cm^2

Tableau IV.1 : Paramètres des différentes couches de cellule solaire à base de CIGS.

Parmi les paramètres qu'on a fixés dans ce travail, la bande de gap de la couche absorbante est maintenue 1.2 eV pour tous les cas. Pour examiner les effets des différents

paramètres physiques sur les performances du dispositif, la plupart des paramètres utilisés, dans la simulation, sont maintenus constants sauf le paramètre concerné par la variation.

IV.6. Paramètre d'une cellule solaire à base de Si poly cristallin

La structure de cellule solaire à base de silicium poly-cristallin est présentée par la figure IV.7.

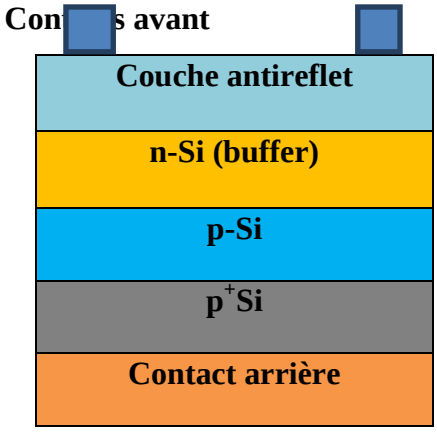


Figure IV.7 : Schéma de la structure de la cellule solaire à base de Siliciumpolycristalin.

Dans le tableau IV.2, on résume les paramètres fondamentaux utilisés dans notre simulation pour une cellule Si-poly. Ensuite on va les utiliser afin de calculer les performances de la cellule envisagée.

	P^+ Si	P-Si Volume	p-Si front	n-Si
Epaisseur (µm)	**1**	**0.1**	**2**	**0.5**
Bande de gap (eV)	**1.12**	**1.12**	**1.12**	**1.12**
Affinités des électrons	**4.5**	**4.5**	**4.5**	**4.5**
Permittivité diélectrique (relative)	**11.9**	**11.9**	**11.9**	**11.9**
Densité effective Nc (cm^{-3})	$2.8x10^{19}$	$2.8x10^{19}$	$2.8x10^{19}$	$2.8x10^{19}$
Densité effective Nv (cm^{-3})	$1.4x10^{19}$	$1.4x10^{19}$	$1.4x10^{19}$	$1.4x10^{19}$
Mobilité des électrons (cm^2/Vs)	$1.5x10^{3}$	$1.5x10^{3}$	$1.5x10^{3}$	$1.5x10^{3}$
Mobilités des trous (cm^2/Vs)	$4.5x10^{3}$	$4.5x10^{3}$	$4.5x10^{3}$	$4.5x10^{3}$
Densités des porteurs (cm^{-3})	10^{19}	10^{13}	10^{16}	**0**
Densités des donneurs (cm^{-3})	**0**	**0**	**0**	10^{20}

Vitesse thermique des électrons (cm/s)	**10^7**	**10^7**	**10^7**	**10^7**
Vitesse thermique des trous (cm/s)	**10^7**	**10^7**	**10^7**	**10^7**
Les Défauts				
Cross-section électrons (cm^2)	**10^{-14}**	**10^{-14}**	**10^{-14}**	**10^{-14}**
Cross-section trous (cm^2)	**10^{-14}**	**10^{-14}**	**10^{-14}**	**10^{-14}**

Tableau.IV.2 : Paramètres des différentes couches de cellule solaire à base de Si-poly.

IV.7. Etude de l'influence de l'épaisseur de l'absorbeur sur les performances de cellules solaires simulées

La diminution de l'épaisseur de la couche absorbante dans une cellule photovoltaïque est un problème qui a déjà été largement traité par des différents laboratoire de recherche pour des cellules à base de Silicium amorphe ou en couches très minces. Le coefficient d'absorption optique (α) de ces cellules est relativement faible par rapport à celui des cellules de CIGS. Ainsi, différentes méthodes de confinement optique de la lumière dans des couches ultraminces ont été développéespermettant de maximiser l'absorption de la lumière et donc le courant des cellules photovoltaïques.

La problématique de la réduction d'épaisseur des absorbeurs CIGS a été en premier lieu abordée dans les travaux de Shafarman et Negami [74,75],qui ont permis d'étudier en détail l'effetde la réduction d'épaisseur de la couche CIGS sur les propriétés photovoltaïques descellules solaires. La diminution du courant de court-circuit est identifiée dans chaque étude commeétant la principale cause de la dégradation du rendement de conversion lorsque l'épaisseur del'absorbeur est réduite.

Dans cette section, nous avons mesuré les performances des deux cellules photovoltaïques à base de CIGS et de Si-poly par la variation de l'épaisseur des deux cellules, le but est de faire une comparaison entre les performancesobtenuspour déterminer la cellule qui conduit au maximum du rendement. La figure (IV.8) présente les différents paramètres photovoltaïques des cellules CIGS et Si-poly en fonction de l'épaisseur des deux absorbeurs. La gamme de variation de l'épaisseur est de 0.1 à 100 μm.

D'après les courbes présentées dans la figure IV.8. On voit que pour des épaisseurs faibles, les deux cellules solaires présentent presque la même valeur du rendement de conversion, auteur de 10%. Lorsqu'on augmente l'épaisseur le rendement de la cellule à base de Si-poly reste constant le long de la gamme de variation, $\eta \approx 11\%$. Contrairement au

rendement de la cellule à base de CIGS, le rendement augmente progressivement vers des valeurs maximale du rendement,≈η25% pour $d(\text{CIGS}) \geq 10$ µm. Le rendement de conversion prend une valeur optimale pour $d(\text{CIGS}) \geq 100$ µm. Cette augmentation est due principalement à l'augmentation de *FF*, I_{CC} et V_{OC}. on a trouvé une valeur optimale de η ≈ 28% pour FF ≈ 82%, $I_{CC} \approx$ 43 mA/cm^2 et $V_{OC} \approx 0.78$ V.

Dans le cas des cellules CIGS, le courant de court-circuit (I_{CC}), le facteur de forme et la tension de circuit-ouvert, augmentent de la même manière de l'augmentation du rendement.

Ainsi, cette approche semble donner des résultatsrelativement important. Cependant, la déposition d'un absorbeur épais offre une meilleureoptimisation des performances ainsi qu'une meilleure reproductibilité dans la qualitédes cellules.

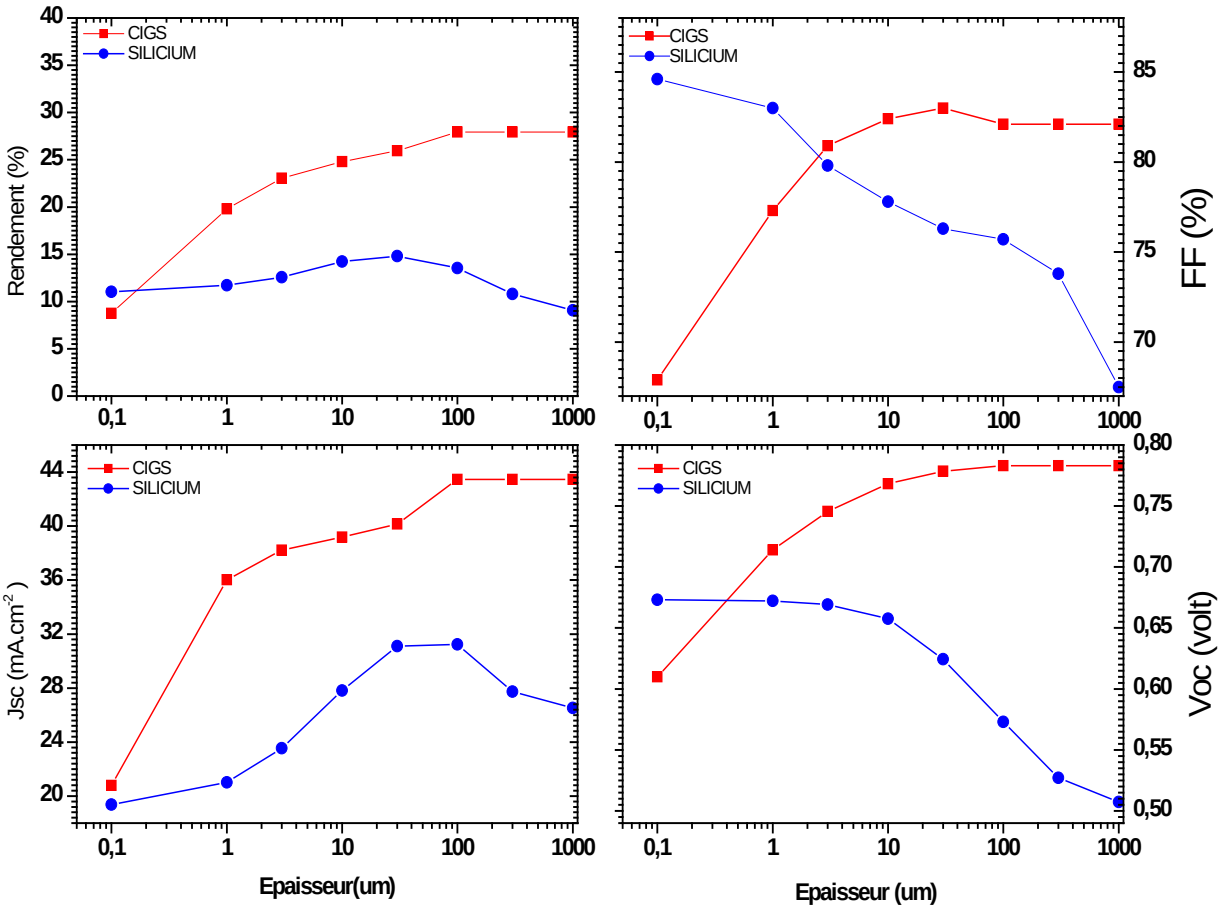


Figure IV.8.: Variation desperformances des cellules solaires (CIGS,Si poly)en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur.

IV.8. Etude de l'influence de l'épaisseur des buffers sur les performances des cellules

Le transport des porteurs dans l'hétérojonction repose sur la prise en compte des propriétés électroniques des matériaux utilisés : permittivité électronique, affinité électronique χ et largeur de la bande interdite E_g. A l'interface CdS/CIGS, les différences

entre les valeurs de E_{g1}, E_{g2} et les affinités électroniquesχ_1, χ_2 engendrent une discontinuité au niveau du raccordement des bandes de conduction et de valence (en anglais : Spike) entre le buffer CdS et l'absorbeur CIGS :

$$\Delta E_c = (\chi_1 - \chi_2)q \quad \text{(IV.1)}$$

$$\Delta E_v = (\chi_1 - \chi_2)q + E_{g2} - E_{g1} \quad \text{(IV.2)}$$

Les valeurs d'affinités électroniques publiées servent seulement de références pour évaluer l'ordre de grandeur de ΔE_cet ΔE_v. En effet, pour de fortes valeurs de discontinuité de la bande de conduction, le transport de charges devient plus difficile. La barrière de potentielà l'interface Buffer/Absorbeur,tend à bloquer le passage des électrons photo-générés vers le contact avant, et par conséquent la recombinaison à travers les états d'interface est considérablement augmentée.

Les simulations ont permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de la discontinuité au niveau de la bande de conduction. Néanmoins, cette discontinuité entraîne des problèmes de transport de charges à l'interface et elle est susceptible de dégrader les performances dela cellule. Afin d'éviter ce phénomène, il est possible de jouer sur l'épaisseur des buffers. Par exemple, le choix de la différence de l'affinité électronique (0.3 eV) génère une barrière à l'interface n-CdS/p-CIGS pour les cellules CIGS. Cette barrière, responsable de la dégradation des performances, peut réduire considérablement le facteur de forme *FF*.

L'augmentation de l'épaisseur des buffers entraîne aussi une augmentation de la recombinaison à l'interface CdS/CIGS ou n-Si/p-Si. Afin d'analyser ce phénomène, on a varie l'épaisseur des buffers entre 0.01 et 1 µm.La concentration des donneurs dans les buffers : CdS et n-Si est reste constante.

Dans la Figure (IV.9) on résume l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche CdS et la couche n-Si dans la gamme 10à 1000 nm sur les performances des deux cellules.

On générale, on n'a pas trouvé des variations importantes dans les courbes des performances illustrées à la figure IV.9. Donc,la variation de l'épaisseur des deux buffers n'influe pas sur les performances des cellules. Le rendement est presque constants le long de la gamme de variation, il est varie auteur 21% pour la cellule à base de CIGS et 11% pour la cellule à base de Si-poly.

A partir de la figure IV.9 on peut aussi remarquer qu'on a une légère influence de la variation de l'épaisseur des buffers sur : le facteur de forme *FF*, le courant I_{CC}et la tension V_{CO}. Les deux paramètres: I_{CC} et V_{CO}sont meilleurs dans le cas de la cellule solaires à base de

CIGS par rapport à celles de la cellule à base de Si poly. Contrairement, la cellule à base de Si-poly présente un facteur de forme meilleur par rapport à celle de la cellule à basde de CIGS(FF ≈ 85% pour le cellule Si poly et FF ≈ 76% pour la cellule CIGS).

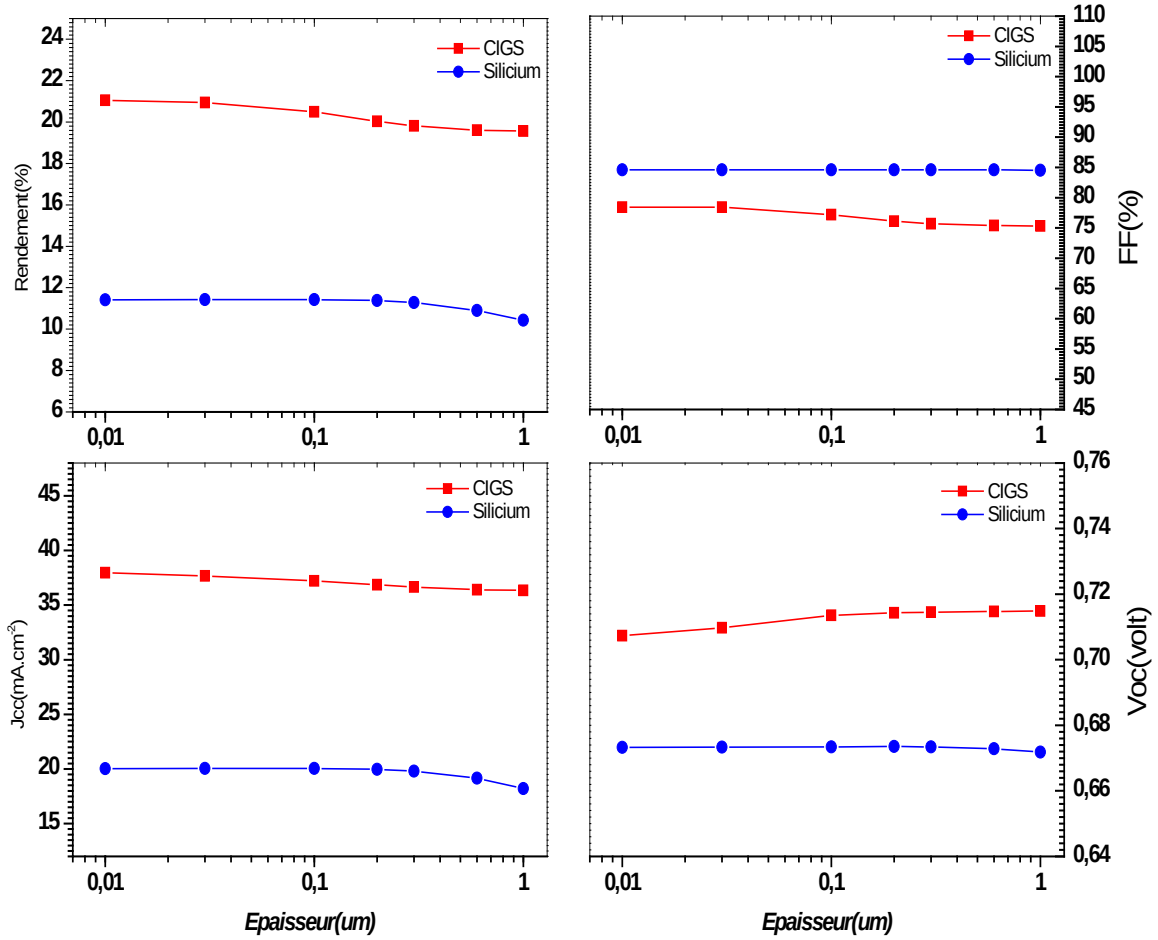


Figure IV.9. : Variation desperformances des cellules solaires (CIGS,Si poly)en fonction de l'épaisseur desbuffers.

IV.9. Etude de l'influence de la fonction de travaildes contacts sur les performances des cellules solaires CIGS et Si-poly

Afin d'améliorer la collecte et pour que les porteurs photo-générés puissent être acheminé vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un métal qui présente une fonction de travail Φ_m adéquate pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface Métal/buffer ou Absorbeur/Contact arrière.

Dans la simulation on a séparé l'étude de l'influence du contact métallique avant dans la première section et l'influence du contact métallique arrière dans la deuxième section :

IV.9.1.Influence ducontact avant sur les performances de cellules solaires simulées

Le matériau de contact avant est un métal déposé généralement sur le la face frontal de la couche antireflet. Dans cette partiede ce travail on va faire une variation de la fonction de travail du contact avant pour déterminer les performances des deux cellules solaires.

La figure IV.10 présente les résultats obtenus. La gamme de variation de la fonction de travail est choisi de telle manière on couvre tous les cas possibles de la barrière de potentiel à l'interface Métal/buffer ou Absorbeur/Contact arrière. La gamme est de 3 à5.2eV.

Pour la cellule solaire à base de CIGS, le rendement de conversion reste constant jusqu'à la fonction de travail de 5 eV, ou il diminue progressivement vers des valeurs minimales.

Pour la cellule solaire à base de Si poly, le rendement de conversion reste constant jusqu'à la fonction de travail de 4.3 eV, ou il diminue progressivement vers des valeurs minimales.

A partir de la figure IV.10 on peut aussi remarquer qu'on a une légère influence de la variation de la fonction de travail du contact avant sur : le facteur de forme *FF*, le courant I_{CC}et la tension V_{CO}. Les deux paramètres: I_{CC} et V_{CO} sont meilleurs dans le cas de la cellule solaires à base de CIGS par rapport à celles de la cellule à base de Si poly. Contrairement, la cellule à base de Si-poly présente un facteur de forme meilleur par rapport à celle de la cellule CIGS (FF ≈ 85% pour le cellule Si poly et FF ≈ 77% pour la cellule CIGS).

La diminution des performances dans les fortes valeurs de la fonction de travail, due peut être a la présence d'une forte barrière de potentiel à l'interface Métal/buffer ou Absorbeur/Contact arrière des deux cellules.

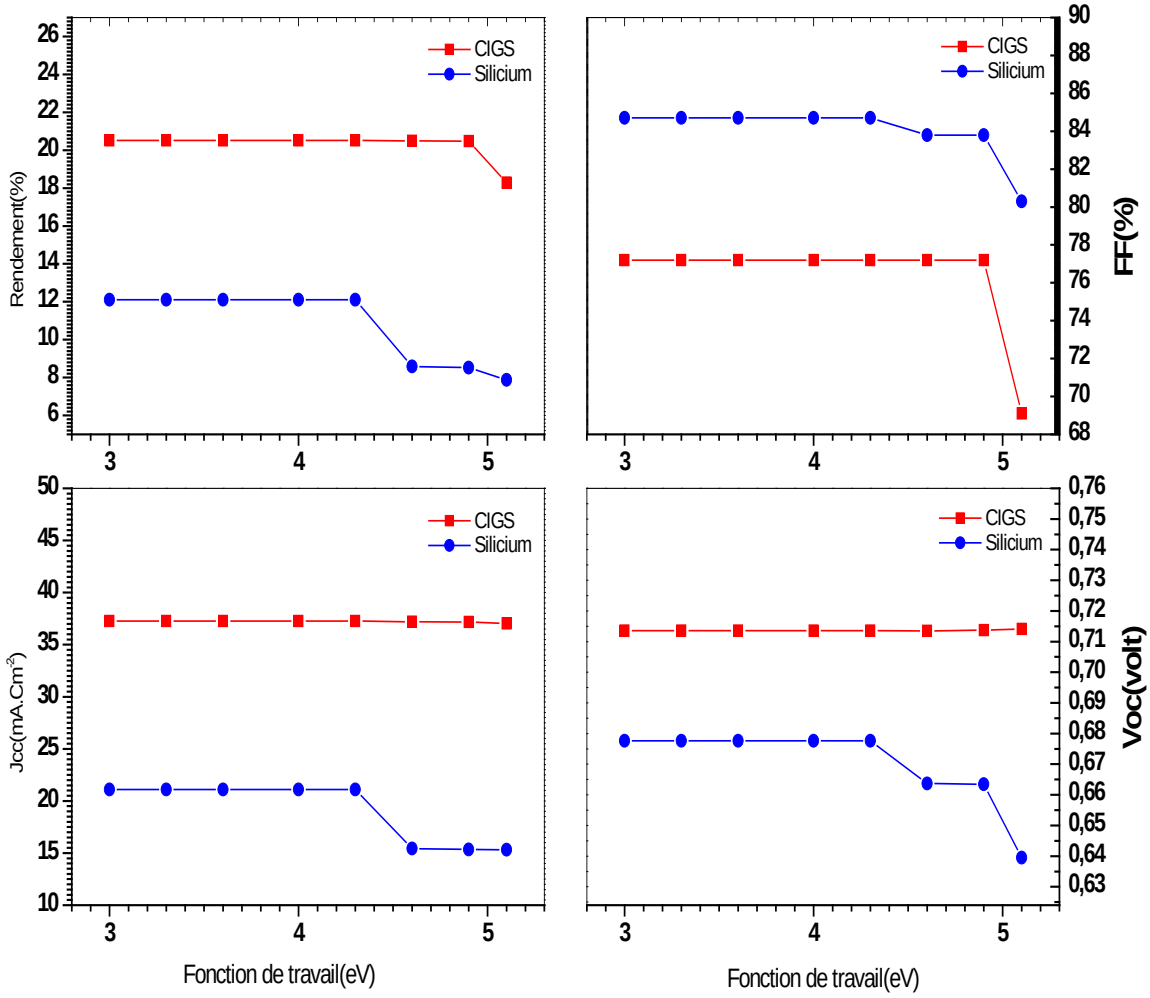


Figure IV.10 : Variation desperformances des cellules solaires (CIGS,SI poly)en fonction de la fonction du travail du contact avant.

IV.9.2. Influence du contact arrière sur les performances des cellules CIGS et Si-poly

Lematériau du contact arrière est un métal déposé à la face arrière de l'absorbeur qui forme se qu'on appel l'électrode positif arrière, son rôle est la collecte des charges positives (dans ce cas les trous).Dans lescellules CIGS, la couche métallique arrière permet de protéger l'absorbeur de la diffusion de Na à partir du substrat de verre.

Dans la cellule standard, les électrodes arrières doivent avoir une faible résistivité de l'ordre de 10^{-4} $\Omega.cm^{-1}$, et aussi doivent être opaquespour ne pas laisser passer la lumièreincidente. Tandis que les contacts avant peuvent être des OTCs, c-à-ddes oxydes transparents et conducteurs pour ne pas entraver le flux de porteurs majoritaires (dans ce cas les électrons).

Afin d'améliorer la collecte et pour que les porteurs photo-générés puissent être acheminé vers les électrodes collectrices, il est nécessaire de choisir un métal qui présente une fonction de travail Φ_m faible pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface Absorbeur/métal. Le contact arrière est susceptible de se retrouver dans trois régimes possibles : un régime d'accumulation, de bandes plates ou bien de déplétion (le plus courant). Dans ce dernier cas, le transport du courant dominé par les porteurs majoritaires et gouverné par le mécanisme d'émission thermo-ionique.

Le matériau de contact arrière devient plus important lorsque lescellules sont très minces, parce que la génération des porteurs se faite plus près de lui.

La figure IV.11 présente les résultats obtenus de la variation des performances des deux cellules solaires en fonction de la fonction de travail du contact arrière. La gamme de variation de la fonction de travail est choisi de telle manière on couvre tous les cas possibles de la barrière de potentiel à l'interface Absorbeur/Contact arrière. La gamme est de 5 et 9 eV.

Pour la cellule solaire à base de CIGS, le rendement de conversion augmente légèrement jusqu'à la fonction de travail de 6 eV, ou il reste constant.

Pour la cellule solaire à base de Si-poly, le rendement de conversion augmente légèrement jusqu'à la fonction de travail de 6 eV, ou il reste constant.

A partir de la figure IV.11 on peut aussi remarquer qu'on a une légère influence de la variation de la fonction de travail du contact avant sur : le facteur de forme *FF*, le courant I_{CC}et la tension V_{CO}. Les deux paramètres: I_{CC}est meilleur dans le cas de la cellule solaires à base de CIGS par rapport à celles de la cellule à base de Si poly. Contrairement, la cellule à base de Si-poly présente un facteur de forme meilleur et une tension meilleurs par rapport à celle de la cellule CIGS.

La diminution des performances dans les faibles valeurs de la fonction de travail, due peut être a la présence d'une forte barrière de potentiel à l'interface Absorbeur/Contact arrière des deux cellules.

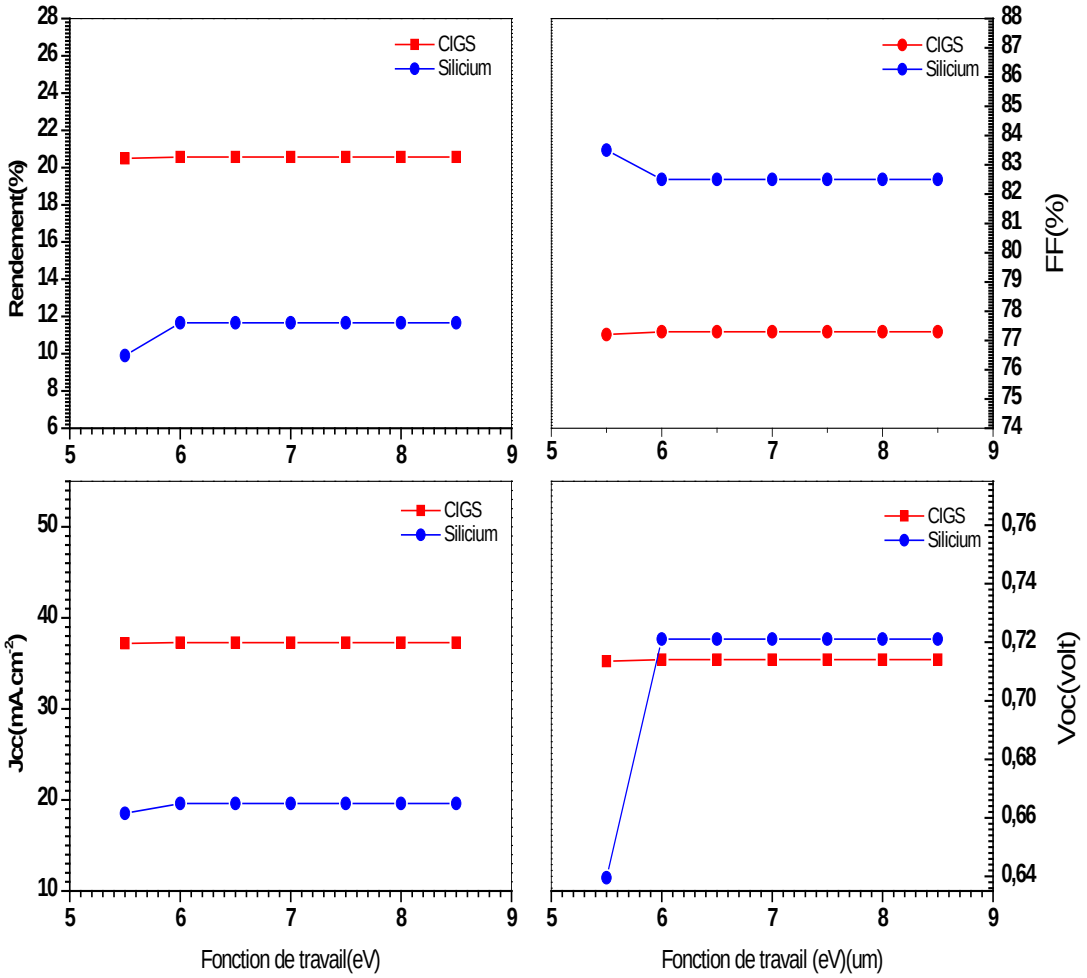


Figure IV.11 : Variation desperformances des cellules solaires (CIGS,SI poly)en fonction de la fonction de travail du contact arrière

IV.10.Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'impact de la couche de l'absorbeur et la couche de buffer et les contacts avant et arrière pour deux cellules solaires différentes très connues dans le domaine photovoltaïque (la cellule CIGS et la cellule de Silicium poly-cristallin), dans le but de déterminer la meilleur cellule conduisant un maximum du rendement.

A cet effet, nous avons simulé par SCAPS les paramètres optimaux donnant les meilleures caractéristiques de sortie des deux cellules. Pour cela nous avons alors étudié l'influence de l'épaisseur de l'absorbeur et de l'épaisseur de buffer sur les performances (rendements, facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension de circuit- ouvert) de la structure simulée.Nous avons constaté que les deux paramètres, ont un impact significatif sur l'amélioration du rendement de conversion.

En effet, la variation du contact avant et arrière a une influence légère sur les caractéristiques (I-V) et sur les performances.

La dernière partie de ce travail a contribué à l'étude de la barrière de potentiel du métal utilisé comme un contact avant et arrière des deux cellules, afin d'améliorer le fonctionnement de la cellule solaire à l'interface Métal/buffer ou Absorbeur/Contact arrière. Des constats métalliques avant de faible fonction de travail, et des constats métalliques arrière de forte fonction de travail, sont nécessaires pour avoir un bon rendement.

En fin, nous pouvons dire que les paramètres de chaque couches jouent un rôle très important vis-à-vis à des performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base des matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)se_2 et à base de Silicium poly-cristallin.

.

Conclusion générale

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, bien que différentes structures et technologies en couches minces se partagent le marché, on constate que c'est toujours la structure substrate qui en occupe la plus grosse place. Le développement des cellules solaires substrate en couche minces à base de Silicium ou à base des composés chalcopyrites telles que Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) a eu des progrès très significatifs. Un rendement de 20% a été détenu par NREL. Une structure typique de ces cellules consiste en une couche absorbante de type p-CIGS, déposée sur du Molybdène (Mo) comme contact arrière, une couche tampon de CdS suivie par une couche d'oxyde transparente et conductrice à base de ZnO, de type n, et qui sert comme une couche fenêtre. Néanmoins, dans un souci de réduction de coût, la structure substrateen couches minces, enregistrent des progrès rapides grâce à certaines de leurs propriétés optiques et électriques. Cette structure présente donc des atouts sérieux et des perspectives de réduction des coûts.

Compte tenu de performances meilleuresaffichées par les cellules solaires substrateà base de CIGS étudiées au cours de ces dernières années par rapport aux rendements affichés par les cellules de Silicium, la plupart des travaux sur ce thème ont été concentrés essentiellement sur les aspects liés aux problèmes fondamentaux posés par le fonctionnement de la cellule. Si ces travaux ont conduit à des avancées importantes, tant sur la compréhension des processus élémentaires mis en jeu que l'amélioration de l'efficacité de la cellule, aujourd'hui la perspective réelle d'aboutir à échéance de quelques années à une cellule à fort rendement en comparaison à la cellule de Silicium, implique nécessairement la mise au point d'une structure originale substratespécifiquement conçus pour la conversion photovoltaïque. C'est dans ce cadre que se situe notre travail de recherche par modélisation et que nous avons réalisé au cours de ce mémoire.

L'objectif de notre travail était d'étudier par la simulation unidimensionnelle les performances photovoltaïques des deux cellules solaires en couches minces en configuration substrate. La première cellule est une cellule à base de composé chalcopyrite quaternaire Cu(In,Ga)Se_2(CIGS). La deuxième cellule est une cellule très connue dans le domaine spatial à base de Silicium poly-cristallin (Si-Poly). Dans cette étude on a utilisé un logiciel très connu et très adapté pour ce type des structure, s'appel : SCAPS-1D. On a fait une analyse de l'influence des paramètres physiques (la fonction de travail des contacts avant et arrière) et les

paramètres géométriques (l'épaisseur de la couche absorbante à base de CIGS ou de Si-ploy et l'épaisseur du buffer des deux cellules) sur les performances photovoltaïques (Le rendement, *FF*, I_{CC} et V_{CO}) tout en identifiant certains verrous qui limitent cette technologie. Une analyse comparative entre les performances des deux cellules a été faite pour une large gamme de variation de ces paramètres.

Dans la première partie de ce travail on a remarqué que le rendement de la cellule à base de Si-poly est presque fixe ($\eta \approx 10\%$) lorsqu'on varie l'épaisseur de la couche absorbante Si - poly de 0.1 à 1000µm. Tandis que le rendement des cellules solaires à base de CIGS c roit considérablement vers des valeurs maximales. La valeur optimale trouvée est $\eta \approx 25\%$ pour une épaisseur $d(\text{CIGS}) \geq 100$ µm.

Dans la deuxième partie de notre étude on a remarqué que l'épaisseur des buffers n'influe pas sur les performances des deux cellules. Avec une variation de 0.01 à 1µm de l'épaisseur des deux buffers (n-CdS pour la cellule CIGS et n-Si pour la cellule Si-poly) le rendement reste fixe à 21% pour la cellule CIGS et 11% pour la cellule à base de Si-poly.

La troisième partie de ce travail a contribué à l'étude de la barrière de potentiel du métal utilisé comme un contact avant ou arrière des deux cellules, afin d'améliorer le fonctionnement de la cellule solaire CIGS à l'interface Métal/ZnO et CIGS/Métal et pour améliorer aussi le fonctionnement de la cellule solaire à base de Si-poly à l'interface Métal/n-Si et p-Si/Métal. Des constats métalliques avant de faible fonction de travail ($\leq$ 4.3 eV) sont nécessaires pour avoir un bon rendement et des constats métalliques arrière de forte fonction de travail($\geq$6 eV) sont nécessaires pour avoir aussi un bon rendement de conversion.

Bien que les résultats obtenus dans ce travail soient satisfaisants, Nous pouvons dire que les paramètres des couches absorbantes et les fonctions de travail des contacts métalliques, jouent un rôle trèsimportant dans l'amélioration du rendement des cellules solaires. Ces résultats répondent favorablement aux critères de la conversion photovoltaïque pour la réalisation de cellules solaires à base de CIGS à haut rendement.

Cette étude suscite de nombreuses interrogations et ouvre la voie sur de riches perspectives de recherche avec des applications potentielles dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Nous suggérons d'effectuer une étude plus approfondie sur la possibilité de développer des cellules solaires à une jonction « Bifaciale » et/ou double jonction « Tandem » en utilisant des logiciels bidimensionnels ou tridimensionnels et pour d'autre matériau absorbant.

Références et bibliographie

[1] Nabil. n, ’’ contribution à la modélisation d’une cellule solaire de la 3éme génération àhaut rendement ‘’thèse de master en instrumentation électronique, université de ferhat abbas.

[2] C.Miller and P.N. Edwards, « changing the atmosphere expert knowledge and environmental governance », cloth / june 2001.

[3] These phd, anticipated performance of cu(in,ga)se2 solar cells in the thin-film limit submitted by anakanevce

[4] Thèse phd croissance de couches minces de silicium par epitaxie en phase liquide à basse temperature pour applications photovoltaïques par fatimaabdo

[5] M. ORGERET *livre* «les piles solairesle composant et ses applications»

[6] Thèse Phd device physics of Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cellsSubmitted by Markus Gloeckler

[7] NichiporukOleskiythèse doctorat « Simulation, Fabriction et analyse de Cellulephotovoltaïque à contact arrière interdigités»

[8] M.Benosman, M. Bouchaour,F. Dujardin,J.P. Charles et B. Benyoucef. « Le Rôle Du Mécanisme de Recombinaison sur Les Performances Photovoltaïques des Cellules Solaires de Type Cu(In,Ga)(S,Se_2) »p104.

[9] P. STEPHANE,**“**Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l’énergie pour les applications photovoltaïques**”**, Thèse de doctorat en Génie Electrique, L’Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009

[10] A. Bouloufa, **“**EtudeetCaractérisation des Semi-conducteurs Ternaires etQuaternaires CuIn1-xGaxSe2par Spectroscopie Photoacoustique**”**,Thèse de doctoraten électronique,Université Ferhat-Abbas, Sétif .2007.

[11] M. A. Green, ‘‘Solar Cells’’, University of New South Wales, pp. 336, 1992.

[12] A. Benyoucef**, “**développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pourune application aux cellules solaires**”**, Thèse de doctorat, université Abou-Bakr

[13] H. Kanaan, **“**Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électro-luminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs)**”**, thèse de doctorat en Electrique, UniversitéToulouse III- Paul Sabatier, 2009.

[14] Y. Veschetti, **"**caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïque sur substrat de silicium mince**"**, thèse de doctorat en Physique, Université Louis PasteurStrasbourg I, 2005.

[15] L. Bailly,**"**cellules photovoltaïques organiques Souples agrande surface**"**, Thèse de doctorat enChimie Physique, L'université bordeaux I, 2010.

[16] R. Bonhomme, '' Les Rayonnements Solaires et le Fonctionnement du Couvert Végétal'', Thiverval-Grignon, France, 1999.

[17] Lydie Ribeaucourt,''Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se2 pour cellules solaires '', thèse de doctorat En Electrochimie et Matière Condensée, l'université pierre et marie curie, soutenue le 17/11/2011.

[18] Photon International, mars 2010, EPIA Analysis.

[19] W. Schmidt, B. Woesten, J. Kalejs, ≪ Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells ≫Prog. Photovolt.: Res. Appl. 10 (2002) 129140.

[20] J. Kalejs, B. Bathey, J. Cao, and al., ≪ EFG Ribbon Technology R&D for Large Scale Photovoltaic Manufacturing ≫, in the Proc. of NCPV and Solar Program Review Meeting Mar 2426, 2003, (Denver, CO), 600603

[21] J. I. Han and Y.H.Kim, ≪ Low Temperature PolysiliconThinFilmTransistorsonFlexible Substrates ≫, Proc. Of ASID ' 06, 812Oct, New Delhi.

[22] J. L. Bobin, H. Nifenecker, C. Stephan, ≪ L'energie dans le monde : bilan etperspectives ≫, EDP Sciences, 2001.

[23] J. C. C. Fan and H. J. Zeiger, ≪ Method for improving the crystallinity of semiconductor films by laser beam scanning and the products thereof ≫, United States Patent, 4 059 461,1977.11.22.

[24] M. Gerl and J. P. Issi, ≪ Traite des materiaux : Physique des materiaux≫, Vol. 8, PressesPolytechniques et Universitaires Romandes, 1997.

[25] M. Sze, ≪ Physics of semiconductors devices ≫, 3rd edition, NewYork, Wiley, 2007.

[26] Francis Levy, ≪ Traite des Materiaux : Physique et technologie des semiconducteurs≫Vol. 18, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1995.

[27] M. Von Allmen, A. Blatter, ≪Laserbeam interactions with materials: physical principles and applications ≫, 2nd Edition, Springer, NewYork, 1995.

[28] P. Munster, ≪ Silicium intrinseque et dope in situ depose amorphe par SAPCVDpuis cristallise en phase solide ≫, These, Universite de Rennes 1, Rennes, 2001.

[29] H. E. Ghitani and M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, ≪ Influence of dislocations onphotovoltaic properties of multicrystallinesilicon solar cells ≫, Journal de Physique III 3 (1993)19411946.

[30] V. Randle, ≪ Mechanisms of grain boundary engineering ≫Acta Mat. 54 (2006) 17771783.

[31] O. Valassiades, C. A. Dimitriades, L. Papadimitriou, et al., in the Proc. of the Fifth E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference 1983, (Greece), edited by W. Palz and F. Fittipaldi, Reidel, Dordrecht, 1043.

[32] P. L. Maurice, Colloq. Phys. Colloque Suppl. 51 (Cl) (1990) C1581

[33] T. Norbygaard, ≪ Studies of Grain Boundaries in Materials Subjected to Diffusional Creep ≫, Master Thesis of the Riso National Laboratory, Roskilde, 2002.

[34] A. Bourret and C. Anterroches, J. Phys. Colloq. 43, Paris, 1982, Cll.

[35] P. L. Maurice, Colloq. Phys. Colloque Suppl. 51 (Cl) (1990) C1581]

[36] M. Stemmer and S. Martinuzzi, ≪ Polycrystalline Semiconductors ≫, Springer Proc. in Phys. 54, edited by J. H. Werner and H. P. Strunk, Berlin, 1991, 84.

[37] W Seifert, G Morgenstern and M Kittler, ≪ Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon ≫Semicond. Sci. Technol. 8(1993)16871691.

[38] C. H. Seager and D. S. Ginley, ≪ Passivation of grain boundaries in polycrystalline

silicon≫, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 337340.

[39] C. Seager, D. Sharp, J. Panitz, J. Hanoka, ≪ Hydrogen Passivation of Polycrystalline Silicon PHotovoltaic Cells ≫ Journal de Physique Colloques 43 (C1) (1982) C1103C1116.

[40] R. A. Ditizio, G. Liu, S. J. Fonash, B.C. Hseih, and D. W. Greve, ≪ Short time electron cyclotron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin‐film transistor structures ≫ Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 11401142.

[41] D. Jousse, S. L. Delage and S. S. Iyer≪Grainboundary states and hydrogenation of

Finegrained polycrystalline silicon films deposited by molecular beams ≫, Philosophical Magazine Part B 63 (1991) 443455.

[42] J. Degoulange, I. Perichaud, C. Trassy, and S. Martinuzzi, ≪Multicrystalline silicon wafers prepared from upgraded metallurgical feedstock ≫, Solar Energy Materials and Solar Cells 92 (2008) 12691273.

[43] M. E. Cowher and T. O. Sedgwick, ≪ Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon ≫ J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 15651570.

[44] J.Y.W. Seto≪The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films ≫, J. Appl. Phys. 46 (1975) 52475254.

[45] M. W. M. Graef, L. J. Gilling, and J. Bloem, ≪ Enhanced crystallinity of silicon films deposited by CVD on liquid layers (CVDOLL process): Silicon on tin layers in the presence ofhydrogen chloride ≫ J. Appl. Phys. 48 (1977) 39373940.

[46] M. W. M. Graef, J. Bloem, L. J. Gilling, J. R. Monkowski, and J. W. C Maes, ≪ The influence of grain size and dopant concentration on the electrical properties of poly crystalline silicon films ≫ Second European Conference PVSEC, Luxembourg, (1979) 6574.

[47] S. Bourdais ≪ Etude du Depot et des Proprietes Physiques du Silicium Polycristallinobtenu par le procede RTCVD sur Substrats de Mullite. Application aux Cellules Photovoltaiquesen Couches Minces ≫ These de l'Universite Louis Pasteur, Strasbourg, 1999.

[48] A. Zerga, ≪Caracterisation, modelisation et simulation numerique des cellulesphotovoltaiques a base de silicium polycristallin en couche mince depose par RTCVD ≫ These del'Universite de Tlemcen, Algerie, 2005.

[49] E. Pihan≪ Elaboration et caracterisations de silicium polycristallin par cristallisationinduite par aluminium de silicium amorphe : application au photovoltaique≫ These de l'UniversiteLouis Pasteur, Strasbourg, 2005.

[50] A. Matsuda, ≪ Formation kinetics and control of microcrystallite in μcSi: H from glow discharge plasma ≫, Journal of NonCrystalline Solids 59 & 60 (1983) 767774.

[51] V. Subramanian, ≪ Control of nucleation and grain growth in solidphase crystallized silicon for highperformance thin film transistors ≫, Thesis of the Stanford University, 1998.

[52] A. Matsuda, ≪ Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained fromreactive plasmas ≫, Thin Solid Films 337 (1999) 16.

[53] R.A. Street, ≪ Hydrogen chemical potential and structure of aSi:H≫, Phys. Rev. B 43 (1991) 24542457.

[54] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, and G. Neugebauer, ≪ Growth and Physical Properties of LPCVD Polycrystalline Silicon Films ≫,J. Electrochem. Soc. 13 (1984) 675682.

[55] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, J. B. Clegg and J. P. Gowers, ≪ Electrically Active Defects in Shallow Junctions in Silicon ≫, Journal of Electronic Materials 18 (1989) 173184.

[56] M. Sarret, A. Liba, F. Le Bihan, P. Joubert, B. Fortin, ≪ n type polycrystalline ‐ siliconfilms obtained by crystallization of in situ phosphorus ‐ doped amorphous silicon films deposited atlow pressure ≫, J. Appl. Phys. 76 (1994) 54925497.

[57] M. K. Hatalis and D. W. Greve, ≪ Large grain polycrystalline silicon by low temperature annealing of low pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films ≫, J. Appl. Phys. 63 (1988) 22602266.

[58] A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce, and A. Chiang, ≪ Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low ‐ pressure chemical vapor deposition ≫, J. Appl. Phys. 78 (1995) 69997006.

[59] D. N. Kouvatsos, A. T. Voutsas, and M. K. Hatalis, ≪ Polycrystalline silicon thin

film transistors fabricated in various solid phase crystallized films deposited on glass substrates ≫, Journal of Electronic Materials 28 (1999) 1925.

[60] F. Liu, M.J. Romero, K.M. Jones, and M.M. AlJassim, O. Kunz, J. Wong, and A.G. Aberle, ≪Solidphasecrystallization of evaporated silicon thin films on glass for photovoltaics: A combined SEM and TEM study ≫, Thin Film Solar Technology, edited by A. E. Delahoy, L. A.Eldada, Proc. of SPIE 7409 (2009) 74090617409068.

[61] D. Girginoudi, S. Girginoudi, A. Thanailakis, N. Georgoulas, J. StoemenosandJ. Antonopoulos, ≪ Stability of structural defects of polycrystalline silicon grown by rapid thermal annealing of amorphous silicon films ≫, Thin Solid Films 268 (1995)14.

[62] V. Subramanian, P. Dankoski, L. Degertekin, B. T. KhuriYakub and K. C.Saraswat, ≪Controledtwo step solidphase crystallization for high performance polysilicon TFT≫IEEE Electron Device Letters 18 (1997) 378381

[63] L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer, and T. W. Sigmon, ≪ Substrate ‐ orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si ‐ implanted amorphous Si ≫, J. Appl. Phys.49 (1978) 39063911.

[64] J. F. Gibbons (editor), ≪ CW Beam Processing of Silicon and Other Semiconductors ≫in: ≪ Semiconductors and Semimetals ≫, Vol. 17 edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York, 1984.

[65] S. W. Lee and S. K. Joo, ≪ Low temperature polySi thin film transistor fabrication by metalinduced lateral crystallization ≫, IEEE Electron Device Letters 17 (1996) 160162.

[66] S. Y. Yoon, K. H. Kim, C. O. Kim, J. Y. Oh, J. Jang, J. Appl. Phys. 82 (1997) 5865.

[67] P.chatterjee, 6 Int'l PVSEC, New Delhi, Feb.10-14(1992)329.

[68] A. Bouloufa, ''étude et caractérisation des semi-conducteurs Ternaires etQuaternairesCu$In_{1-X}Ga_x$ Se_2parSpectroscopie photo acoustique'', Thèse dedoctorat en électronique, Université Ferhat Abbas, Sétif.2007.

[69] S.Khelifi et A. Belghachi, ''Le Rôlede la couche Fenêtre dans les Performances d'unecellule solaire Ga As'', BP N°417, Vol.7, 13-21, Algérie,2004.

[70] Y. Veschetti, **"**caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïque sur substrat de silicium mince**"**, thèse de doctorat en Physique, Université Louis PasteurStrasbourg I, 2005.

[71] BOUDJERAD F. « Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques enCouches Minces à base de CZTS »thése de Master,Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen

[72] Schroeder D.J., Hernandez J.L., Rocket A.A. point defects and hole transport inepitaxial CuIn1.$_x$ Ga_x Se_2.11thInt ;Confonternary and MultinaryCompounds 1999 :749-752.

[73] Hanna G.,Jasenek A., Rau U.,Shock H.W. Influence of the Ga-content on the Bulk defect densities of Cu(In, GA)Se_2 .thin Solid Films 2001 ;387 :71-73 .12

[73] Shafarman, W. N. et al. Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness onCu(InGa)Se2 films and devices. , Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997331334(1997).doi:10.1109/PVSC.1997.654095.

[74] Negami, T., Nishiwaki, S., Hashimoto, Y., Kohara, N. & Wada, T. Effect of the absorber thickness on performance of Cu (In, Ga) Se2 solar cells. Proceedings of the 2nd WCPEC,Vienna 1181–1184 (1998).

[75] Back side contact solar celle with doppedpolysilicon regions. Brevet US7468485B1,2008.