

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة
Année 2016

Faculté des Sciences
Département de Physique
Laboratoire des semi-conducteurs

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Thème

**Etude et élaboration du composé à structure chalcopyrite
 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ destiné à la fabrication des cellules solaires**

Option: Physique des semi-conducteurs et applications

Par

Souheyla GAGUI

Directeur de thèse: Bouzid HADJOUJJA Professeur Université d'Annaba

Devant le jury

Président: Abdelaziz DOGHMANE Professeur Université d'Annaba

Examineurs: Mohamed seghir BOUMAZA Professeur Université de Guelma
Saidi KHIARI Professeur Université d'El-Tarf
Mokhtar GHERS Professeur Université d'Annaba

Membre invité: Baghdadadi CHOUIAL Professeur Université d'Annaba

Dédicaces

A mes parents

A mon fiancé Kamel Bennouioua

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

Souheyla GAGUI



Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire des semi-conducteurs (LSC) du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba. J'adresse ma profonde gratitude à madame le professeur **Zahia HADJOURB**, directrice du laboratoire LSC de m'avoir bien accueilli au sein de son laboratoire et qui n'a cessé de m'encourager tout le long de la préparation de cette thèse.

Mes remerciements vont également à monsieur le professeur **Allaoua CHIBANI**, chef du département de physique à l'université Badji Mokhtar de Annaba et responsable de l'équipe « conversion photovoltaïque » au sein du laboratoire LSC, pour ses encouragements et ses aides multiples.

J'exprime mes profonds remerciements à monsieur le professeur **Bouzid HADJOURDJA**, mon directeur de thèse, qui m'a guidé tout le long de la préparation de cette thèse, avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur. Travailler avec lui fut réellement un plaisir. Ses discussions de qualité et ses nombreux conseils avisés pour la rédaction de ce mémoire, ont permis de rendre ce manuscrit aussi didactique que possible. Je le remercie aussi pour la confiance qu'il m'a accordée en m'offrant la possibilité de présenter mes travaux lors des conférences nationales et internationales auxquelles j'ai participé.

Je tiens à remercier monsieur le professeur **Abdelaziz DOGHMANE**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Merci à messieurs les professeurs **Mohamed seghir BOUMAZA**, de l'université du 08 Mai 45 de Guelma, **Saidi KHIARI**, de l'université Chadli Bendjedid d'El-Tarf et **Mokhtar GHERS**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui m'ont honoré en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier monsieur le professeur **Baghdadi CHOUIAL**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury en tant que membre invité. Je le remercie aussi pour ses nombreux conseils et aides qu'il a pu m'apporter pour la préparation de ce travail, et surtout, pour m'avoir fait partager sa grande culture scientifique dans le monde du photovoltaïque.

Remerciements

Mes sincères remerciements à monsieur le professeur **Nouredine BENSLIM**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, pour son aide aux scellements sous vide des tubes en quartz contenant les éléments de base, et à monsieur le professeur **El Hadi TRIKI**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, de m'avoir permis l'utilisation de la tronçonneuse pour la découpe des lingots élaborés.

Je tiens également à remercier monsieur le professeur **Amar BENMOUSSA**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, de m'avoir permis l'utilisation de son four pour l'élaboration des lingots. Monsieur le professeur **Amer WALI**, de l'université Mohamed Boudiaf de M'sila, de m'avoir permis de réaliser les caractérisations de diffraction de rayons X. Et aussi, monsieur le professeur **Toufik SAHRAOUI**, de l'université des sciences et de technologie d'Oran, de m'avoir permis de faire des analyses par microscope électronique à balayage.

Mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire chercheurs et thésards, avec qui j'ai eu de nombreux bons moments et discussions intéressantes. Je les remercie aussi pour leur gentillesse et pour l'ambiance agréable qu'ils savent créer. J'en garderai d'eux un bon souvenir impérissable, et je ne peux qu'espérer trouver une ambiance aussi sympa dans la suite de ma carrière.

Pour finir, je voudrais dire merci à mes parents pour leur soutien, leur encouragement, et surtout de m'avoir permis de réaliser tout mes rêves. Merci aussi à mes sœurs et frères, qui m'ont beaucoup soutenu et qui m'ont ramené leur rayon de soleil dans les moments difficiles.

ملخص

يندرج العمل المقدم في هذه المذكرة ضمن نطاق تطوير بنية المركبات الكالكوبيريتية CuInSe_2 ، CuGaSe_2 ، Cu(In,Ga)Se_2 من أجل التطبيقات الفوتوفولطية. حيث قمنا بتحضير سبائك $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ثم دراسة تأثير نسبة الغاليوم (Gallium) على الخصائص البنيوية و الضوئية والكهربائية للمركبات الرباعية Cu(In,Ga)Se_2 . السبائك التي تم الحصول عليها بعد التحضير لها مرفولوجية جيدة. وقد أظهرت التحاليل بواسطة الأشعة السينية لهذه السبائك بأنها متعددة البلورات ولها بنية كالكوبيريتية. و تم الحصول على المتجه المفضل لها في اتجاه مستوى (112) الذي هو مناسب جدا لتحويل الطاقة الفوتوفولطية. وكذلك أظهر الحيود الأشعة السينية بأن هناك تغييرات في زوايا الانكسار للقمم الرئيسية ، التي نعتقد بأنها ناتجة عن زيادة نسبة الغاليوم. بالإضافة إلى ذلك تم حساب معاملات الشبكة "a" و "c" انطلاقا من أطياف الأشعة السينية ولاحظنا بأنها تتناقص مع زيادة نسبة الغاليوم. من خلال معاملات الشبكة "a" و "c" قمنا بحساب نسبة "c/a" ووجدناها تُقارب قيمة إثنين بالنسبة لجميع نسب الغاليوم. وانطلاقا من معادلة شيرر (Scherrer) تم حساب البعد الطولي للحبيبات ووجدنا بأنها ذات رتبة 592 إلى 692 Å. النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق مقياس الطيف الضوئي (spectrophotomètre) Cary 5000 (UV-Vis-NIR) أظهرت أن عرض الشريط الممنوع E_g يزداد مع زيادة نسبة الغاليوم. من جهة أخرى قمنا بقياس خصائصها الكهربائية بواسطة تقنية هول (Effet Hall) "HMS3000" في درجة حرارة الغرفة وأظهرت النتائج بأن كل السبائك المحضرة لها ناقلية ذات نوع p وأن مقاومتها في زيادة كلما زادت نسبة الغاليوم (من 6.4 إلى $32.64 \Omega\text{cm}$) مع أدنى قيمة لها $0.67 \Omega\text{cm}$ عند $x=0.4$.

وأخيرا، فإنه يمكن استنتاج بأن تحضير المركبات الرباعية Cu(In,Ga)Se_2 مع نسبة الغاليوم 40٪ بنسبة إلى الإنديوم (Indium) ، يسمح لنا بالحصول على فجوة أمثل 1.25 eV و ناقلية أفضل. ونتيجة لذلك، سيتم تحسين امتصاص الفوتونات و سوف تكون الحوامل الأقلية قادرة على التحرك بسهولة داخل المادة؛ مما يؤدي إلى تحسين مردود الفوتوفولطي للخلايا الشمسية المصنعة من هذا المركب.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse rentre dans le cadre du développement des composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 destinés à des applications photovoltaïques. Des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ont été élaborés et l'influence de la proportion de gallium sur les propriétés structurales, optiques et électriques du quaternaire Cu(In,Ga)Se_2 a été étudiée. Les lingots obtenus après élaboration présentent une bonne morphologie. Des analyses par diffraction de rayons X ont montré que les lingots élaborés sont poly-cristallins et de structure chalcopyrite. L'orientation préférentielle suivant le plan (112) qui est très indiquée pour la conversion photovoltaïque a été obtenue. Les principaux pics de diffraction de rayons X ont montré une évolution de leurs angles de diffraction, qui croient avec l'augmentation de la proportion de gallium. D'autre part, les paramètres de maille "a" et "c" ont été calculés à partir des spectres de rayons X et se sont avérés diminuer avec l'augmentation de la proportion de gallium. En outre, le rapport "c/a" calculé à partir des paramètres de maille "a" et "c" a été trouvé proche de deux pour toutes les proportions de gallium. La taille des cristallites calculée par l'équation Scherrer était trouvée de l'ordre de 592 à 692 Å. Les résultats obtenus par spectrophotomètre "Cary 5000 (UV-Vis-NIR)" ont montré que la largeur de la bande interdite E_g croit avec l'augmentation de la proportion de gallium. Les caractérisations par mesures d'effet Hall "HMS3000" à la température ambiante ont montré que les lingots élaborés ont une conductivité de type p et sont de plus en plus résistifs lorsque la proportion de gallium augmente (6.41 à 32.64 Ωcm) avec une valeur minimale de 0.67 Ωcm pour $x = 0.4$.

Finalement, on peut en déduire que l'élaboration d'un quaternaire de Cu(In,Ga)Se_2 avec une proportion de gallium à hauteur de 40% par rapport à l'indium, permet l'obtention d'un gap optimal de 1.25 eV et une meilleure conductivité. Par suite, l'absorption des photons va se trouver améliorée et les porteurs minoritaires vont pouvoir circuler beaucoup plus facilement à l'intérieur du matériau; ce qui se traduit par l'amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce composé.

Abstract

The work presented in this thesis is within the scope of the development of chalcopyrite structure compounds CuInSe_2 , CuGaSe_2 and Cu(In,Ga)Se_2 for photovoltaic applications. In this framework $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ingots were prepared and the influence of the proportion of gallium on the structural, optical and electrical properties of the quaternary Cu(In,Ga)Se_2 was studied. The prepared ingots have good morphology. Analysis by X-ray diffraction showed that the produced ingots are polycrystalline and have a chalcopyrite structure. The preferential orientation in the plane (112) which is very suitable for photovoltaic conversion was obtained. The main X-ray diffraction peaks showed changes in their diffraction angles that increase with increasing gallium proportion. On the other hand, the lattice parameters "a" and "c" were calculated from the X-ray spectra and were found to decrease with increasing gallium proportion. In addition, the ratio "c/a" calculated from the lattice parameters "a" and "c" was found close to two for all gallium proportions. The crystallite size calculated by Scherrer equation was found in the range of 592 to 692 Å. The optical properties were measured using a "Cary 5000 (UV-Vis-NIR)" spectrophotometer and the obtained results showed that the band gap width E_g increases with the increase in the proportion of gallium. The characterizations by Hall effect measurements using an "HMS3000" at room temperature showed that the produced ingots have a p-type conductivity and become more and more resistive as the proportion of gallium increases (6.41 to 32.64 Ωcm) with a minimum value of 0.67 Ωcm for $x = 0.4$.

Finally, it can be deduced that the preparation of a quaternary Cu(In,Ga)Se_2 with a proportion of gallium of 40% with respect to indium, allows an optimal gap of 1.25 eV and a better conductivity. Therefore, the photon absorption will be enhanced and the minority carriers are able to move more easily within the material; which results in improving the photovoltaic efficiency of the solar cells based on this compound.

Liste des figures

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	Spectre solaire extérieur et intérieur à l'atmosphère.	5
I.2	Résumé des familles de matériaux à semi-conducteurs disponibles pour utilisation dans des dispositifs photovoltaïques.	8
I.3	Schématique de la jonction PN.	9
I.4	Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale à jonction PN.	10
I.5	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque prenant en compte les différentes pertes, (modèle à deux diodes).	10
I.6	Schéma équivalent d'une cellule solaire à une diode avec pertes et un coefficient d'idéalité.	11
I.7	Représentation schématique de la caractéristique $I=f(V)$ et du circuit électrique équivalent : (a) cellule solaire sous obscurité ; (b) sous éclairement (comportement idéal) et (c) sous éclairement (comportement non idéal).	11
I.8	Caractéristique courant-tension sous éclairement et sous obscurité de la cellule solaire.	12
I.9	Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire.	13
I.10	Diagramme des bandes de conduction et de valence dans le cas de cristaux, (a) gap direct et (b) gap indirect ; (1) absorption, (2) contribution d'un phonon, (3) thermalisation, (4) transition non radiative.	15
I.11	Schéma simplifié des procédures des photo- générations des porteurs de semi-conducteur avec deux états d'énergie.	16
I.12	Coefficient d'absorption de différents matériaux semi-conducteurs en fonction de l'énergie des photons.	16
I.13	Représentation des différents mécanismes de recombinaisons ; (a) recombinaison radiative, (b) recombinaison Auger, (c) recombinaison assistée par défauts et (d) recombinaison assistée par états de surface.	18
I.14	Structure à base de silicium : (a) texturée en forme de pyramides (b)	19

	jonction cellule (PERF) avec une texturation de pyramides inversées en face avant.	
I.15	Rendement-coût pour les trois générations de la technologie des cellules solaires.	21
I.16	Part des différentes technologies dans la marche photovoltaïque en 2010 [Photon International Mars 2011].	21
I.17	Schéma de principe d'une cellule à base de silicium cristallin.	22
I.18	Rendement maximal possible pour différentes technologies de cellules solaires.	23
I.19	Deux configurations possibles pour les cellules solaires en couches minces: substrate (côté gauche) et superstrate (côté droit).	24
I.20	Structure en silicium amorphe (p-i-n) :(à gauche) "substrate", et (à droite) "superstrate".	25
I.21	Schématique d'un silicium poly-cristallin en couche minces sur un substrat.	26
I.22	Cellules solaires à base de CdTe avec une configuration de substrate (à gauche) et avec une configuration de superstrate (à droite).	27
I.23	MEB montrant la section transversale du dispositif CdS/CdTe superstrate produit au NREL.	28
I.24	Largeur de la bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille 'a' de certains composés chalcopyrites.	29
I.25	Micrographie électronique à balayage de la coupe transversale d'un absorbeur chalcopyrite de Cu(In,Ga)Se ₂ (substrat non représentés).	30
I.26	Structure d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se ₂ en configuration de substrate.	30
I.27	Diagramme énergétique d'une cellule solaire à base de ZnO/CdS /CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ .	33
I.28	Fonctionnement des cellules multi-jonctions.	34
I.29	Principe de la concentration de lumière au moyen d'une lentille de Fresnel (à gauche) et d'un miroir parabolique (à droite).	35
I.30	Prédictions des rendements futurs des cellules solaires.	35
I.31	Scénario de réduction du coût de l'électricité en développant des cellules solaires à concentration.	36

I.32	Différentes technologies de cellules solaires avec leurs rendements.	37
Chapitre II		
II.1	Cellules unitaires de composés chalcogénures: (a) structure sphalérite ou zinc blende de ZnSe, (b) structure chalcopyrite de CuInSe ₂ .	47
II.2	Diagramme de phases du système ternaire Cu-In-Se.	48
II.3	Diagramme de phases quasi-binaire In ₂ Se ₃ -Cu ₂ Se d'équilibre pour des compositions autour de la phase de chalcopyrite CuInSe ₂ .	49
II.4	Niveaux électroniques des défauts intrinsèques dans CuInSe ₂ .	50
II.5	Spectres de transmission optique des couches minces CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ avec différentes concentrations de Ga.	53
II.6	Distinction de la conductivité de type N (●) et de type P (○) basée sur la composition proche de la stœchiométrie (■) monocristaux CuInSe ₂ .	55
II.7	Variation de la résistivité avec la composition dans les couches minces CIGS; (A) tel que croissance et (B) recuit.	56
II.8	Variation de la concentration de porteurs et mobilité de Hall pour les cristaux CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ en fonction de x.	57
Chapitre III		
III.1	Représentation schématique de la technique de Bridgman horizontal.	62
III.2	Représentation schématique de la technique de Bridgman vertical.	63
III.3	Représentation schématique d'un four à deux zones se composant de deux bobinages indépendants du four, séparées par un déflecteur avec le profil de température.	64
III.4	Schéma de la technique de croissance LEC. La flèche creuse indique l'interface liquide/solide où la croissance a lieu.	65
III.5	Schémas de la fusion de zone. (a) chauffage avec résistance, (b) chauffage à haute fréquence directe, (c-d) chauffage par induction avec un chauffage intermédiaire.	65
III.6	(a) Schéma de la technique Kyropoulos (KT); 1- tournant et en tirant	66

	tige, 2-grain, 3-cristal croissant, 4- Masse fondue, (b) Vue de cristal KT	
III.7	Schéma de la méthode de déplacement de chaleur.	67
III.8	Classification générale des techniques de croissances des lingots I-III-VI ₂ .	68
III.9	Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS, à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se.	70
III.10	Illustration du processus de sélénisation du Cu(In,Ga)Se ₂ .	71
III.11	Schéma de principe d'un spray-pyrolyse.	73
III.12	Schéma montrant les principales caractéristiques d'une simple cellule électrolytique utilisée pour l'électrodéposition des semi-conducteurs.	74
III.13	Schéma du réacteur de transport de vapeur à courte distance.	75
III.14	Classification générale des techniques utilisées pour déposer les couches minces de Cu(In,Ga)Se ₂ .	77
Chapitre IV		
IV.1	Système de vide et scellement.	83
IV.2	Tube scellée.	84
IV.3	Balance de précision.	85
IV.4	Représentation schématique du four de croissance.	86
IV.5	Cycle théorique de l'opération de préparation.	86
IV.6	Cycle thermique utilisé pour la préparation du composé CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ .	87
IV.7	Tubes du composé CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ (0 ≤ x ≤ 1) chargés par le mélange des éléments.	88
IV.8	Images des lingots de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ (0 ≤ x ≤ 1) élaborés, avant leurs extractions des tubes en quartz.	89
IV.9	Images des lingots de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ (0 ≤ x ≤ 1) élaborés.	90
Chapitre V		
V.1	Tronçonneuse utilisée pour la découpe des lingots CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ .	94
V.2	Tranches de 5 à 12 mm d'épaisseur, découpés des lingots de CuIn _{1-x} .	94

	$x\text{Ga}_x\text{Se}$ élaborés.	
V.3	Mortier contenant l'échantillon préparé.	94
V.4	Diffraction de rayons X dans le cas de plans parallèles à la surface.	95
V.5	(a) Poudre de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur porte échantillon, (b) Analyse de la poudre de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par diffraction de RX.	96
V.6	Spectre de diffraction de rayons X du composé CuInSe_2 .	97
V.7	Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$.	98
V.8	Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Se}_2$.	98
V.9	Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Se}_2$.	99
V.10	Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Se}_2$.	99
V.11	Spectre de diffraction de rayons X du composé CuGaSe_2 .	100
V.12	Groupement des différents Spectres de diffraction de rayons X des lingots du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.	100
V.13	Position du pic (112) en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	101
V.14	Paramètre de maille "a" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	102
V.15	Paramètre de maille "c" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	102
V.16	Rapport des paramètres de maille "c/a" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	103
V.17	Variation de FWHM en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	104
V.18	Variation de la taille des grains en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	104
V.19	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	105
V.20	Analyse des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par microscope électronique à balayage.	106
V.21	Image MEB des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour différentes proportions de gallium.	107
V.22	Spectre électromagnétique.	109
V.23	Représentation schématique du spectrophotomètre.	109

V.24	Dilution de l'échantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en solution à l'aide d'un agitateur magnétique avec plaque chauffante.	110
V.25	Échantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ préparé en solution pour analyse par spectrophotomètre. En blanc la solution de référence et en noir l'échantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en solution.	111
V.26	Absorption en fonction de la longueur d'onde du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$).	112
V.27	Courbes de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d'énergie des photons $h\nu$ des lingots $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$).	113
V.28	Variation de l'énergie du gap en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	114
V.29	Détermination des propriétés électriques des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par mesure d'effet Hall.	115
V.30	Mesure de l'épaisseur des pastilles de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.	115
V.31	Pastille de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur porte échantillon.	116
V.32	Résultats de l'échantillon de $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$ déterminés par le logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.	116
V.33	Variation de la résistivité en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.	117
V.34	Variation de la conductivité en fonction de la largeur de bande interdite des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.	118

Liste des tableaux

Tableau	Désignation	Page
Chapitre I		
I.1	Dates importantes pour le développement de la conversion photovoltaïque.	6
I.2	Principales propriétés des semi-conducteurs de type N et de type P.	9
I.3	Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.	38
Chapitre II		
II.1	Énergies de formation et d'activation des niveaux de défauts pour CuInSe_2 .	51
Chapitre III		
III.1	Résultats obtenus pour des cellules solaires à base de CIGS, déposé par différentes méthodes.	76
Chapitre IV		
IV.1	Propriétés des éléments de base utilisés.	82
IV.2	Résultats de calcul et de pesée du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$).	85
Chapitre V		
V.1	Composition chimique des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour différentes proportions de gallium.	108

Liste des symboles

Symboles	Désignation
a, c	Paramètres de maille
AM0	Masse d'air
ARC	Revêtement anti-réfléchissant
a-Si	Silicium amorphe
a-Si :H	Silicium amorphe hydrogène
B₂O₃	Oxyde borique
BSF	Champ électrique arrière
C	Charbon
c	Vitesse de la lumière
CAR	Couche antireflet
CBD	Déposée par bain chimique
CdS	Cadmium-Soufre
CdTe	Cadmium-Telluride
CO₂	Dioxyde de carbone
CPV	Commercialisation photovoltaïque
Cr	Chrome
c-Si	Silicium cristallin
Cu	Cuivre
CuAlSe₂	Cuivre-Aluminium-Sélénium
CuGaSe₂	Cuivre-Gallium-Sélénium
Cu_i	Cu interstitiels
Cu_{In}	Antisite Cu-In
Cu(In,Al)Se₂	Cuivre-Indium-Aluminium -Sélénium
Cu(In,Ga)Se₂	Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium
Cu(In,Ga)(S,Se)₂	Cuivre-Indium- Gallium-Soufre -Sélénium
CuInSe₂	Cuivre-Indium-Sélénium
Cu₂Se	Cuivre-Sélénium

d_{hkl}	Distance entre deux plans cristallographiques
DSSC	Cellules solaires à colorant
E	Champ électrique
EDS	Spectromètre à dispersion d'énergie
E_g	Bande interdite
E_{ph}	Energie transportée par les rayonnements
FEG	Effet de champ
FF	Facteur de forme
FWHM	Largeur à mi-hauteur
Ga	Gallium
GaAs	Arséniure de gallium
GaN	Gallium-Azote
GaP	Gallium-Phosphore
GaSb	Gallium-Antimoine
Ge	Germanium
h	Constante de Planck
HF	Acide fluorhydrique
hkl	Indices de Miller
H₂O	Eau
H₂S	Soufre d'hydrogène
H₂Se	Sélénium d'hydrogène
I	Courant
I_{cc}	Courant de court-circuit
I_d	Courant traversant la diode
I_{max}	Courant maximal
In	Indium
In_{Cu}	Antisite In-Cu
InN	Indium-Azote
InP	Indium-Phosphore
In_2Se_3	Indium-Sélénium
I_p	Courant total produit par la cellule

I_{ph}	Courant photogénéré
KOH	Hydroxyde de potassium
KT	Kyropulos technique
LEC	Czochralski à encapsulation liquide
mc-Si	Silicium multi-cristallin
MEB	Microscopie électronique à balayage
MgF₂	Fluorure de magnésium
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
mono c-Si	Silicium monocristallin
MoSe₂	Molybdène-Sélénium
n	Ordre de réflexion
Na	Sodium
NaF	Fleuve
Na₂O₂	Peroxyde de sodium
Na₂S	Soufre de sodium
Na₂Se	Sélénium de sodium
Nb	Niobium
Ni	Nickel
n_{id}	Coefficient d'idéalité
P_{in}	Puissance incidente
P_{max}	Puissance maximale
PN	Jonction
poly-Si	Silicium polycristallin
PV	Photovoltaïque
R	Réfectance
R_p	Résistance en parallèle
RN	Région neutre
R_s	Résistance en série
RTP	Procédé thermique rapide
S/C	Semi-conducteur

Se	Sélénium
Si	Silicium
SiH₄	Silane
SiN_x	Silicium-Azote
SiO₂	Dioxyde de silicium
SLG	Substrat en verre de soude
SRH	Shockley-Read-Hall
T	Transmittance
Ta	Tantale
TCO	Oxyde transparent conducteur
THM	Technique de déplacement de chaleur
Ti	Titane
V	Vanadium
V	Tension
V_{co}	Tension de circuit ouvert
V_{Cu}	Lacune de Cuivre
V_{max}	Tension maximale
V_p	Tension délivrée par la cellule
V_{Se}	Lacune Se
W	Tungstène
x	Composition du galium
ZCE	Zone de charge d'espace
Zn	Zinc
ZnO	Oxyde de zinc
ZnS	Zinc-Soufre
ZnSe	Sélénium de zinc
θ	Angle entre le plan de diffraction et l'onde incidente
ΔS	Ecart de stoechiométrie
Δm	Ecart de moléularité
λ	Longueur d'onde des rayons X
α	Coefficient d'absorption

Liste des symboles

σ	Conductivité électrique
ρ	Résistivité
$\mu\text{c-Si}$	Silicium microcristallin
$\mu\text{c-Si :H}$	Silicium microcristallin hydrogène
λ	Longueur d'onde de la lumière
α, β	Phase

Table des matières

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Physique des cellules photovoltaïques</i>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Spectre de soleil.....	4
I.3. Energie photovoltaïque.....	6
I.4. Historique.....	6
I.5. Matériaux pour l'énergie solaire.....	7
I.6. Jonction PN	8
I.7. Caractéristique électrique.....	9
I.8. Cellule photovoltaïque.....	13
I.9. Absorption optique des semi-conducteurs.....	14
I.10. Phénomènes de pertes et limitation de rendement photovoltaïque.....	17
I.10. 1. Pertes fondamentales.....	17
I.10. 2. Pertes technologiques.....	17
I.11. Réduction des pertes.....	18
I.11. 1. Couche antireflet.....	18
I.11. 2. Texturation de surface.....	19
I.11. 3. Passivation.....	19
I.11. 4. Champ de surface arrière	19
I.12. Technologies des cellules solaires.....	20
I.12. 1. Présentation.....	20
I.12. 2. Technologies des cellules solaires de première génération.....	21
I.12.2.1. Silicium monocristallin (mono c-Si)	22
I.12.2.2. Silicium multi-cristallin (mc-Si)	22
I.12.3. Technologies des cellules solaires de deuxième génération.....	23
I.12.3.1. Avantages des couches minces	23
I.12.3.2. Structure du dispositif.....	24
I.12.3.3. Silicium amorphe (a-Si)	24
I.12.3.4. Silicium microcristallin (μ c-Si)	25

I.12.3.5. Silicium poly-cristallin (poly c-Si)	26
I.12.3.6. Arséniure de gallium (GaAs)	26
I.12.3.7. Tellurure de cadmium (CdTe)	27
I.12.3.8. Cuivre indium di-sélénium (CIS) ou cuivre indium gallium di-sélénium (CIGS)	28
I.12.3.8.1. Structure d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se ₂	29
I.12.4. Technologies de cellules solaires de troisième génération.....	33
I.12.4.1. Multi-jonctions à base des matériaux III-V.....	33
I.12.4.2. Systèmes de concentrateurs solaires.....	34
I.13. Développement futur du rendement des cellules solaires.....	35
I.14. Applications des cellules solaires.....	36
I.15. Conclusion.....	38
I.16. Références.....	39

Chapitre II : Propriétés du composé CuIn_{1-x}Ga_xSe₂

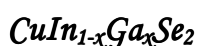
II.1. Introduction.....	46
II.2. Structure cristalline.....	46
II.3. Diagramme de phases.....	47
II.4. Défauts dans le composé CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂	49
II.5. Effet de sodium sur les couches minces de Cu(In,Ga)Se ₂	52
II.6. Propriétés optiques du composé Cu(In,Ga)Se ₂	53
II.7. Propriétés électriques des composés I-III-VI ₂	54
II.7.1. Conductivité de CuInSe ₂	54
II.7.2. Conductivité de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂	55
II.7.3. Mobilité de Cu(In,Ga)Se ₂	56
II.8. Conclusion.....	57
II.9. Références.....	58

Chapitre III : Techniques de croissance des composés chalcopyrite I-III-VI₂

III.1. Introduction.....	61
III.2. Méthodes des croissances des lingots.....	61
III.2.1. Croissance à partir des masses fondues.....	61

III.2.1.1. Technique de Bridgman.....	62
III.2.1.2. Méthode de Czochralski à encapsulation liquide	64
III.2.1.3. Méthode de la fusion de zone	65
III.2.1.4. Technique de Kyropoulos	66
III.2.2. Croissance à partir de la solution liquide.....	66
III.2.2.1 Technique de déplacement de chaleur.....	67
III.2.3. Croissance à partir de la phase vapeur.....	68
III.2.3.1. Transport chimique en phase vapeur.....	68
III.3. Techniques de dépôt du composé Cu(In,Ga)Se ₂ en couche mince	69
III.3.1. Méthodes sous vide.....	69
III.3.1.1. Co-évaporation	69
III.3.1.2. Sélénisation.....	70
III.3.2. Méthodes sans vide.....	72
III.3.2.1. Pyrolyse de pulvérisation.....	72
III.3.2.2. Électrodéposition.....	73
III.3.2.3. Transport de vapeur à courte distance	74
III.3.3. Récapitulation des différentes méthodes de dépôt du Cu(In,Ga)Se ₂	75
III.4. Conclusion.....	77
III.5. Références.....	78

Chapitre IV : Optimisation du processus d'élaboration des lingots de



IV.1. Introduction.....	81
IV.2. Elaboration des lingots de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂	81
IV.2.1. Propriétés des éléments de base utilisés.....	81
IV.2.2. Conditions expérimentales.....	83
IV.2.3. Préparation du tube en quartz	83
IV.2.4. Pesée des éléments	84
IV.2.5. Présentation du four	85
IV.2.6. Optimisation des paramètres d'élaboration du composé CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂	86
IV.2.7. Cycle thermique optimisé	87
IV.3. Conclusion.....	90

IV.4. Références.....	91
 <i>Chapitre V: Optimisation de la proportion de gallium dans le composé</i> <i>CuIn_{1-x}Ga_xSe₂</i>	
V.1. Introduction.....	93
V.2. Préparation des échantillons.....	93
V.3. Propriétés structurales.....	95
V.3.1. Analyse par diffractomètre de rayons X (DRX)	95
V.3.1.1. Présentation.....	95
V.3.1.2. Spectres de diffraction de rayons X.....	96
V.3.1.3. Détermination des paramètres cristallins.....	101
V.3.1.4. Détermination de la taille des grains.....	103
V.3.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	105
V.3.2.1. Présentation.....	105
V.3.2.2. Morphologie de la surface.....	106
V.3.2.3. Composition chimique	108
V.4. Propriétés optiques.....	108
V.4.1. Présentation.....	108
V.4.2. Coefficient d'absorption.....	111
V.4.3. Détermination du gap.....	112
V.5. Propriétés électriques.....	114
V.6. Conclusion.....	118
V.7. Références.....	119
Conclusion générale.....	122

Introduction générale

Introduction générale

Face à l'importante croissance de la demande énergétique mondiale et aux risques climatiques engendrés par l'utilisation intensive des énergies fossiles, de nombreuses formes d'énergies renouvelables se sont développées ces dernières années. Parmi ces énergies, la conversion photovoltaïque à l'aide des matériaux semi-conducteurs. Son utilisation a débuté au cours des années soixante pour les applications spatiales, et vers les années soixante dix pour les premières applications terrestres. Depuis, et grâce aux aides gouvernementales, son champ d'application s'est fortement élargi (électrification des sites isolés, applications professionnelles, toitures et façades solaires, centrales photovoltaïques,...) et son marché a connu une importante croissance.

Les cellules photovoltaïques (PV) ouvrent la possibilité de produire de l'électricité directement à partir du rayonnement solaire, sans nécessiter ni de pièces mobiles, ni de production de chaleur et sans entrainer de pollution atmosphérique, locale ou globale. L'évolution technologique a été importante depuis les premières photopiles, qui, en raison de leur coût très élevé et de leur faible rendement, étaient principalement destinées à des applications très spécifiques, telles que l'alimentation énergétique des satellites. Cependant, malgré la forte baisse des coûts de production et l'augmentation des performances des modules solaires, le prix élevé de l'énergie photovoltaïque reste un frein important à son développement à grande échelle. Actuellement, le silicium reste le matériau le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires, ce qui explique leur coût élevé et la limitation de leur surface. Mais, dans le but de diminuer le coût de revient des modules solaires, d'autres matériaux et notamment ceux en couches minces font actuellement l'objet de plusieurs recherches. L'intérêt suscité par l'énergie solaire a conduit à la réalisation des photopiles en couches minces. En effet, cette technologie est très économe en matière première. Son utilisation permet d'obtenir des modules photovoltaïques performants sur de grandes surfaces et à faible coût.

Dans le domaine des couches minces, la filière des composés à structure chalcopyrite et plus particulièrement le Cu(In,Ga)Se_2 sont très indiqués dans la fabrication des cellules solaires.

Ces matériaux ont un pouvoir d'absorption bien plus important que celui du silicium. Il en résulte une quantité de matière utile moindre et une réduction significative des coûts de fabrication.

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur l'étude et l'élaboration du composé $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ sous forme de lingots avec différentes proportions de gallium ($0 \leq x \leq 1$).

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de fonctionnement des cellules solaires et leurs caractéristiques électriques. Nous décrivons ensuite les différents matériaux photovoltaïques et la notion d'absorption limite dans une cellule solaire.
- Le second chapitre présente la physique des défauts dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des composés à structure chalcopyrite ont aussi été étudiées.
- Dans le troisième chapitre, nous décrivons les différentes techniques utilisées pour l'élaboration et le dépôt des composés à structure chalcopyrite I-III-VI₂ sous forme de lingot et en couches minces.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'optimisation du processus d'élaboration du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Dans le cadre de ce chapitre, nous présentons le cycle d'élaboration optimisé et les différents échantillons élaborés.
- Dans le cinquième chapitre, nous étudions l'optimisation de la proportion de gallium dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Dans ce cadre, nous présentons et nous analysons nos différents résultats expérimentaux concernant l'effet des différentes proportions de gallium sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ élaborés.
- Une conclusion générale couronne ce mémoire, par la récapitulation de nos résultats, nos analyses et nos commentaires.

CHAPITRE I

Physique des cellules photovoltaïques

Chapitre I : Physique des cellules photovoltaïques

I.1. Introduction

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et de la montée des problèmes liés à la dégradation de l'environnement. La conversion directe de la lumière en énergie électrique s'obtient par l'intermédiaire des cellules solaires, selon un processus appelé l'effet photovoltaïque. Les photons du rayonnement solaire qui sont absorbés cèdent leur énergie aux électrons du cristal illuminé.

Le but de ce chapitre est de poser les bases nécessaires à la compréhension de la conversion d'énergie. Nous étudierons tout d'abord, le fonctionnement général d'une cellule solaire et les matériaux destinés aux applications photovoltaïques, ensuite, nous traiterons les différentes sources de pertes optiques et les méthodes utilisées pour limiter ces pertes.

I.2. Spectre solaire

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (*figure I.1*). Le rayonnement le plus élevée est naturellement présent dans la région de l'équateur avec des valeurs allant jusqu'à 2500 heures de pleine charge. La lumière du soleil se compose d'un rayonnement électromagnétique dans les régions de l'ultraviolet (UV), la lumière visible et infrarouge (IR). La température en surface du soleil est de 5778K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. La traversée de l'atmosphère terrestre conduit à la fois à une baisse globale de l'irradiance du fait de la présence des poussières et autres aérosols, mais modifie également ce spectre en créant des bandes plus ou moins larges, caractérisées par une faible irradiance comme représenté sur la *figure I.1*. Le spectre réel mesuré à l'extérieur de l'atmosphère de la Terre (AM0) suit approximativement cette ligne idéalisée. Le terme (AM0) signifie masse d'air et 0 signifie que cette lumière n'a pas traversé l'atmosphère. L'acronyme AM1.5 présente le spectre solaire

après traversée de l'atmosphère quand le soleil fait un angle de 48° environ par rapport à sa position au zénith [1].

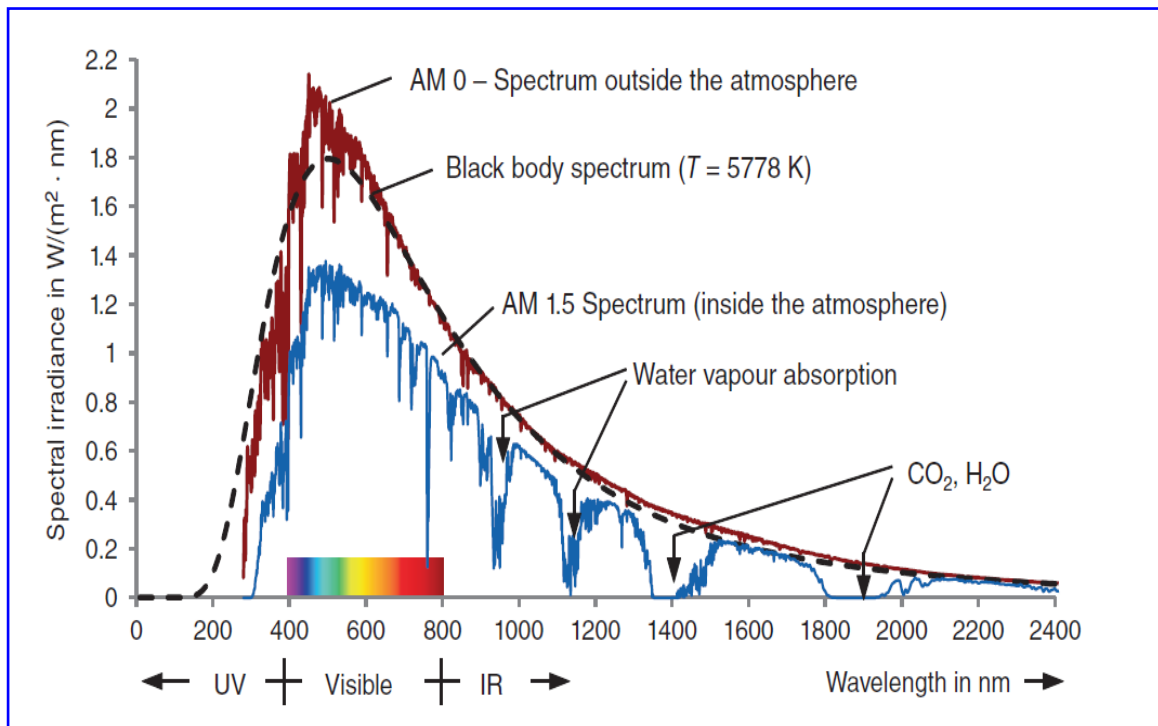


Figure I.1 : Spectre solaire extérieur et intérieur à l'atmosphère [1].

Cependant, le spectre soleil change lorsqu'il traverse l'atmosphère. Il ya plusieurs raisons à cela :

■ Absorption de la lumière

Les molécules (O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 ...) sont excitées à certaines longueurs d'onde et absorbent une partie du rayonnement provoquant des «lacunes» dans le spectre en particulier dans le domaine de l'infrarouge.

■ Réflexion de la lumière

La lumière du soleil est réfléchiée dans l'atmosphère, ce qui réduit le rayonnement atteignant la terre.

■ Diffusion de Rayleigh

Si la lumière tombe sur des particules plus petites que la longueur d'onde, la diffusion de Rayleigh se produit.

■ Diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages

Pour absorber un maximum de photons, le domaine de sensibilité du matériau absorbeur doit se trouver dans la partie la plus intense du spectre solaire, c'est à dire dans le domaine du visible et de l'infra rouge très proche [2].

L'exploitation directe de l'énergie solaire au moyen de capteurs relève de deux méthodes. Une méthode consiste à absorber principalement l'énergie thermique (ou rayonnement IR), et cela est généralement connu comme «la technologie thermique solaire». La deuxième méthode consiste à convertir les «UV» et la lumière visible (photons) directement en électricité (mesurée en volts). Depuis, les photons sont directement convertis en volts, cette méthode est connue sous le nom de conversion photovoltaïque.

Les cellules solaires sont testées par les constructeurs sous un spectre lumineux artificiel correspondant à un spectre solaire typique AM1.5 (soit à l'irradiance totale reçue sur le sol terrestre à une altitude de 0° avec un angle de 48°) sous une température fixe de 25°C [3].

I.3. Energie photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » a été formé par deux mots: "photo" qui est un mot grec signifiant lumière et "volta" qui est le nom du physicien italien *Alessandro Volta*. La base physique pour le photovoltaïque est "l'effet photovoltaïque". Une définition appropriée de l'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en électricité.

I.4. Historique

Les dates importantes pour le développement de la conversion photovoltaïque sont résumées dans le *tableau I.1*.

Dates	Scientifique et de l'innovation
1839 :	L'effet photovoltaïque a été découvert par Edmond Becquerel quand il avait 19 ans.
1876 :	Adams et Day remarquent effet photovoltaïque en sélénium.
1883:	La première cellule solaire en utilisant le silicium en tant que matériau absorbant la lumière est développé.
1916:	Millikan a fourni la preuve expérimentale de l'effet photoélectrique.
1918:	Czochralski a développé une méthode de croissance du silicium monocristallin.
1923:	Albert Einstein a remporté le prix Nobel pour son explication de l'effet photoélectrique.

- 1954 : Charpin, Fuller et Pearson annoncent la fabrication d'une cellule solaire à base de silicium avec un rendement de 6%.
- 1954 : Reynolds et al. mettent en évidence la cellule solaire basée sur le sulfure de cadmium.
- 1956: Les cellules solaires à base de GaAs ayant des rendements supérieures à 6% ont été rapportées par Jenny et al.
- 1958 : Première utilisation de cellules solaires sur un satellite en orbite « Vanguard 1 ».
- 1959: Des cellules solaires avec un rendement de 10% ont été produites, et l'explorateur-6 satellite a été lancé par les Etats-Unis avec un générateur photovoltaïque de 9.600 cellules.
- 1960: Des cellules solaires de silicium avec le rendement de 14% ont été produites par Hoffman Electronique.
- 1970: La première crise pétrolière a permis le lancement de la recherche des systèmes de substitution à faible coût pour la conversion de l'énergie terrestre et l'accélération des activités de recherche sur le photovoltaïque.
- 1980: Des cellules solaires en couches minces « CdTe et Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) » ont été introduites dans le courant dominant la recherche sur le photovoltaïque.
- 1990: La cellule solaire Dye-sensibilisée (DSSC) a été introduite.
- 2000: Les cellules solaires organiques ont été introduites dans le domaine du photovoltaïque.
-

Tableau I.1: Dates importantes pour le développement de la conversion photovoltaïque [4, 5].

I.5. Matériaux pour l'énergie solaire

Tous les matériaux autour de nous peuvent être classés en trois groupes principaux: les conducteurs électriques, les semi-conducteurs et les isolants. Cette classification peut être faite en fonction de la conductivité électrique (σ) ou de la bande interdite d'énergie (E_g) des matériaux. La *figure 1.2* présente quelques éléments pertinents du tableau périodique et les différents semi-conducteurs disponibles aujourd'hui.

Les propriétés souhaitées pour les matériaux de l'énergie solaire sont : absorption optique élevée, bande interdite directe, faibles centres de recombinaison, résistances mécaniques requises et stabilité.

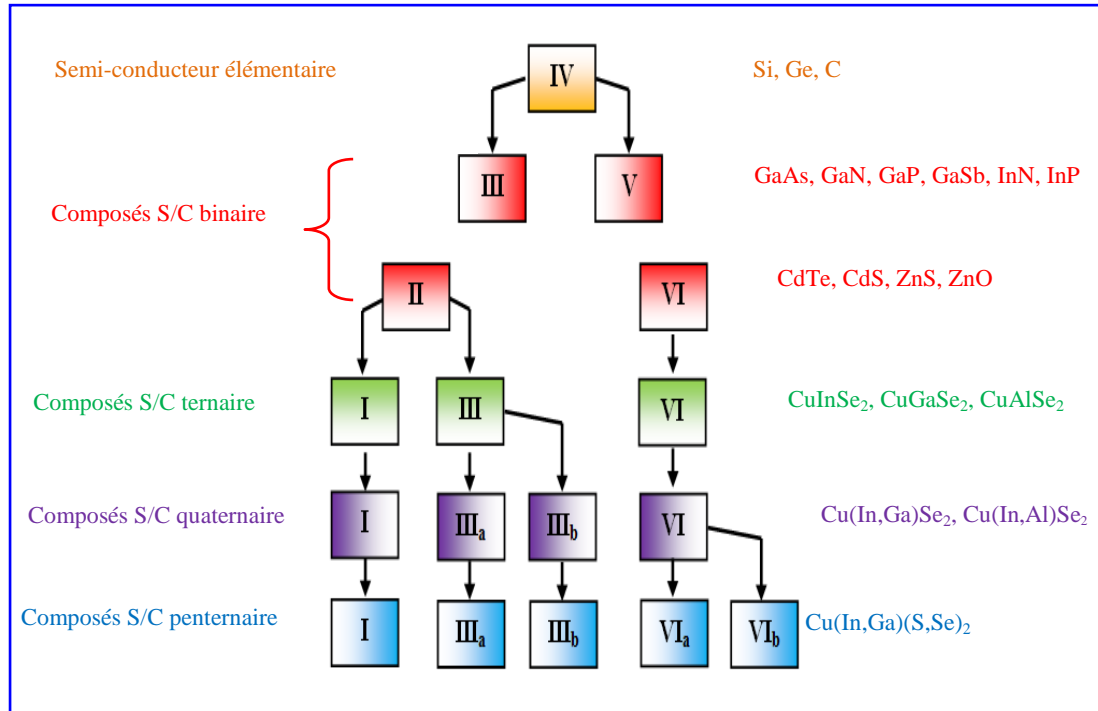


Figure I.2 : Résumé des familles de matériaux à semi-conducteurs disponibles pour utilisation dans des dispositifs photovoltaïques.

I.6. Jonction PN

Les propriétés de base des semi-conducteurs de type N et de type P sont résumés dans le tableau I.2. Quand des semi-conducteurs de type N et de type P sont mis en contact, une jonction PN est formée entre les deux matériaux. Si ces derniers sont composés du même matériau, on parle d'homojonction. Dans le cas contraire, on parle d'hétérojonction. Une fois que les deux semi-conducteurs sont en contact, les électrons de la région N, près de l'interface de la jonction, diffusent dans la région P, laissant des atomes donneurs ionisés et non compensés. De la même manière, les trous de la région P, près de l'interface de la jonction, diffusent dans la région N, laissant des atomes accepteurs ionisés et non compensés. Ce phénomène est appelé «diffusion». La région proche de l'interface P-N, commune aux deux semi-conducteurs, qui a perdu sa neutralité, est appelée la "Zone de charge d'espace" (ZCE). Le reste des deux semi-conducteurs qui ne sont pas influencé par la jonction métallurgique est appelée "région neutre". La conséquence de la formation de la ZCE est un champ électrique E , qui contre la diffusion dans les deux sens des électrons et des trous. Le déplacement des porteurs minoritaires (les trous de la région N vers région P et les électrons de la région P vers région N) est appelé dérive. La schématique de la jonction PN est représentée sur la figure I.3.

Semi-conducteurs de type N	Semi-conducteurs de type P
<ul style="list-style-type: none"> Les porteurs de charge de la majorité sont des électrons. 	<ul style="list-style-type: none"> Les porteurs de charge de la majorité des trous.
<ul style="list-style-type: none"> Les porteurs de charge minoritaires sont des trous. 	<ul style="list-style-type: none"> Les porteurs de charge minoritaires sont des électrons.
<ul style="list-style-type: none"> Ces semi-conducteurs sont dopés avec des donneurs ajoutés extérieurement, défauts natifs, ou variation de la composition. 	<ul style="list-style-type: none"> Ces semi-conducteurs sont dopés avec des accepteurs ajoutés extérieurement, défauts natifs, ou variation de la composition.
<ul style="list-style-type: none"> Le niveau de Fermi est positionné à proximité de la bande de conduction. 	<ul style="list-style-type: none"> Le niveau de Fermi est positionné à proximité de la bande de valence.

Tableau I.2: Principales propriétés des semi-conducteurs de type N et de type P.

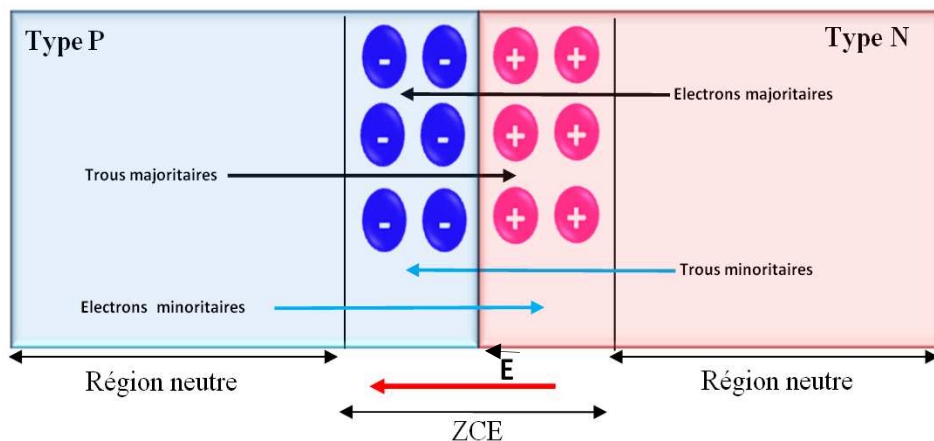


Figure I.3 : Schématique de la jonction PN.

I.7. Caractéristique électrique

Le schéma électrique équivalent d'une cellule solaire idéale à jonction PN, peut être représenté par une diode (pour modéliser la jonction PN) et un générateur de courant continu, (pour modéliser le courant photo généré I_{ph}), comme le montre la *figure I.4*.

Avec :

I_{ph} : Courant total produit par la cellule.

I_d : Courant traversant la diode.

V_p : Tension délivrée par la cellule.

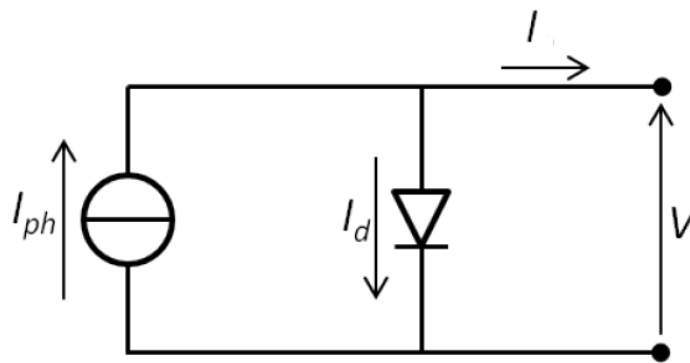


Figure I.4 : Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale à jonction PN [6].

En réalité, plusieurs facteurs diminuent le rendement de conversion photovoltaïque. Premièrement, des recombinaisons électrons-trous peuvent exister dans la ZCE à cause des états localisés dans le gap d'énergie des matériaux, réduisant ainsi le courant ; ce phénomène peut se représenter par une deuxième diode en parallèle (I_{d2}). Ensuite, les contacts électriques sur chaque matériau collectant les charges ne sont pas parfaitement ohmiques. On peut modéliser ceci par une résistance, dite de série (R_S). Enfin, il existe des courants de fuite aux bords de la jonction, qui peuvent être représentés par une résistance en parallèle (R_P). En intégrant tous ces paramètres, on obtient alors le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque (figure I.5). Il est possible de simplifier ce schéma en supprimant la deuxième diode liée aux recombinaisons dans la ZCE et en introduisant un coefficient d'idéalité (n_{id}) (figure I.6).

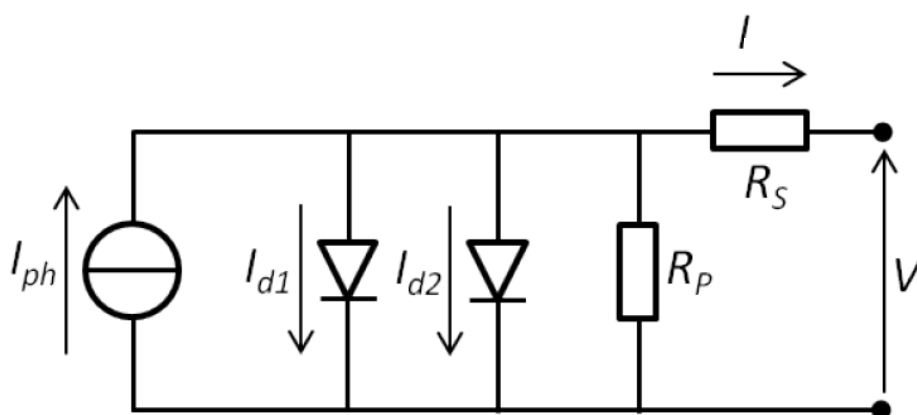


Figure I.5: Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque prenant en compte les différentes pertes, (modèle à deux diodes)[6].

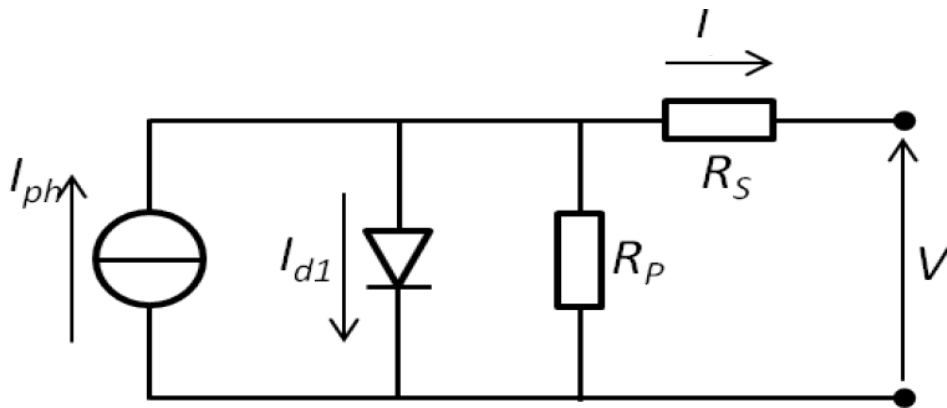


Figure I.6 : Schéma équivalent d'une cellule solaire à une diode avec pertes et un coefficient d'idéalité [6].

Finalement, on résumé les caractéristiques électriques d'une cellule solaire en considérant à présent sa courbe $I=f(V)$ et son circuit électrique équivalent pour différentes conditions, comme représenté sur la figure I.7.

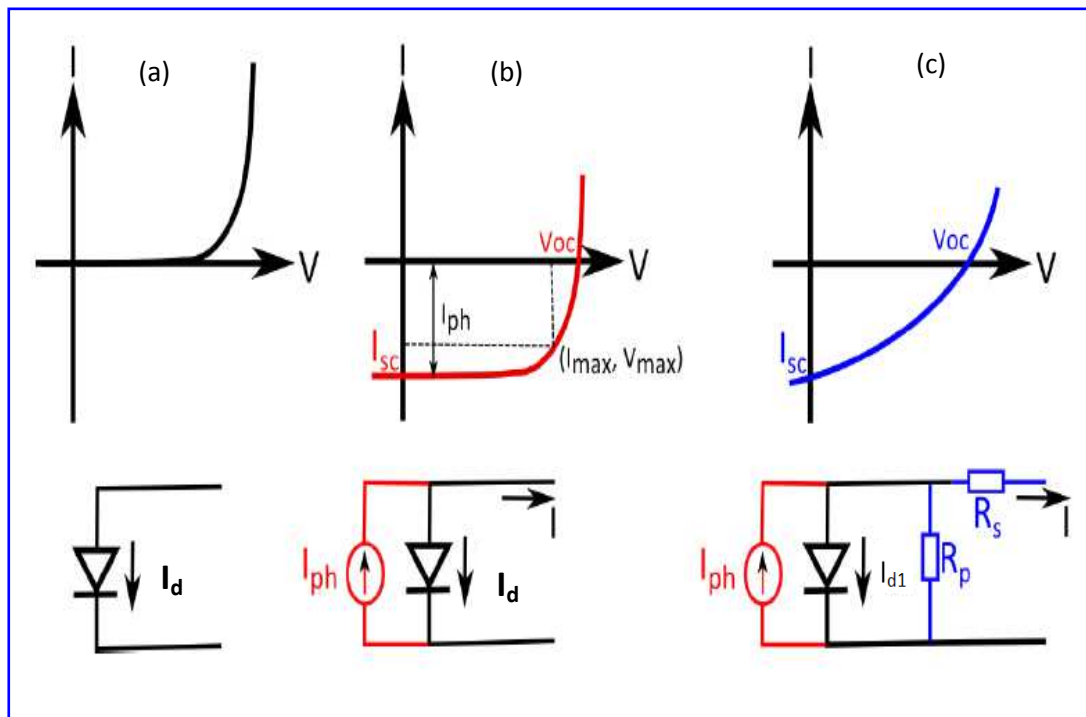


Figure I.7: Représentation schématique de la caractéristique $I=f(V)$ et du circuit électrique équivalent : (a) cellule solaire sous obscurité ; (b) sous éclaircissement (comportement idéal) et (c) sous éclaircissement (comportement non idéal).

Tous les paramètres d'une cellule solaire peuvent être déterminés grâce à la caractéristique courant-tension $I(V)$ sous éclairement et sous obscurité, montré sur la *figure I.8*.

I_{\max} et V_{\max} correspondent respectivement au courant et à la tension lorsque le dispositif fonctionne à puissance maximale (P_{\max}). V_{co} , la tension de circuit ouvert, correspond à la tension délivrée par le système pour $I=0$. De la même manière, on définit le courant de court-circuit I_{cc} lorsque $V=0$.

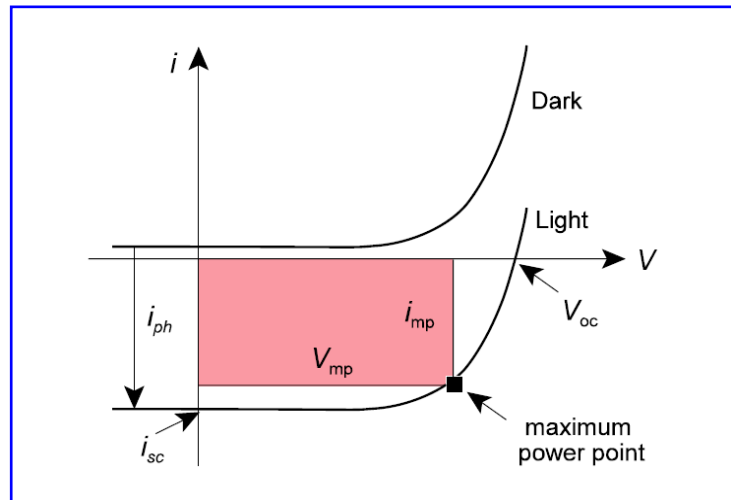


Figure I.8: Caractéristique courant-tension sous éclairement et sous obscurité de la cellule solaire [7].

De la caractéristique $I(V)$, on peut donc en déduire les paramètres électriques propres à la photopile et notamment le rendement de conversion.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot I_{cc} \cdot V_{co}}{P_{in}} \quad (I.1)$$

P_{\max} : Puissance maximale fournie par la cellule.

I_{\max} : Courant maximum délivré par la cellule.

V_{\max} : Tension maximale délivrée par la cellule.

P_{in} : Puissance incidente [$W \cdot m^{-2}$], généralement le spectre AM1.5.

FF : Facteur de forme ($FF = P_{\max} / (I_{cc} \cdot V_{co})$, $FF=1$; cas d'une photopile idéale).

I_{cc} : Courant de court-circuit.

V_{co} : Tension de circuit ouvert.

I.8. Cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), produit de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est proportionnel à la puissance lumineuse incidente. La cellule photovoltaïque délivre une tension continue.

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) et plus rarement d'autres semi-conducteurs : sélénium de cuivre et d'indium (CuInSe_2), sélénure de cuivre d'indium et de gallium (Cu(In,Ga)Se_2), tellure de cadmium (CdTe), l'arséniure de gallium (GaAs), etc. Elles se présentent généralement sous la forme de fines plaques d'une dizaine de centimètres de côté. Les cellules sont souvent réunies dans des modules solaires photovoltaïques ou panneaux solaires, en fonction de la puissance recherchée.

Une cellule solaire (ou photopile) est un composant électronique (jonction PN) à base de semi-conducteur permettant la transformation directe de l'énergie lumineuse en courant électrique. La *figure I.9* présente la structure d'une photopile et son schéma de bande.

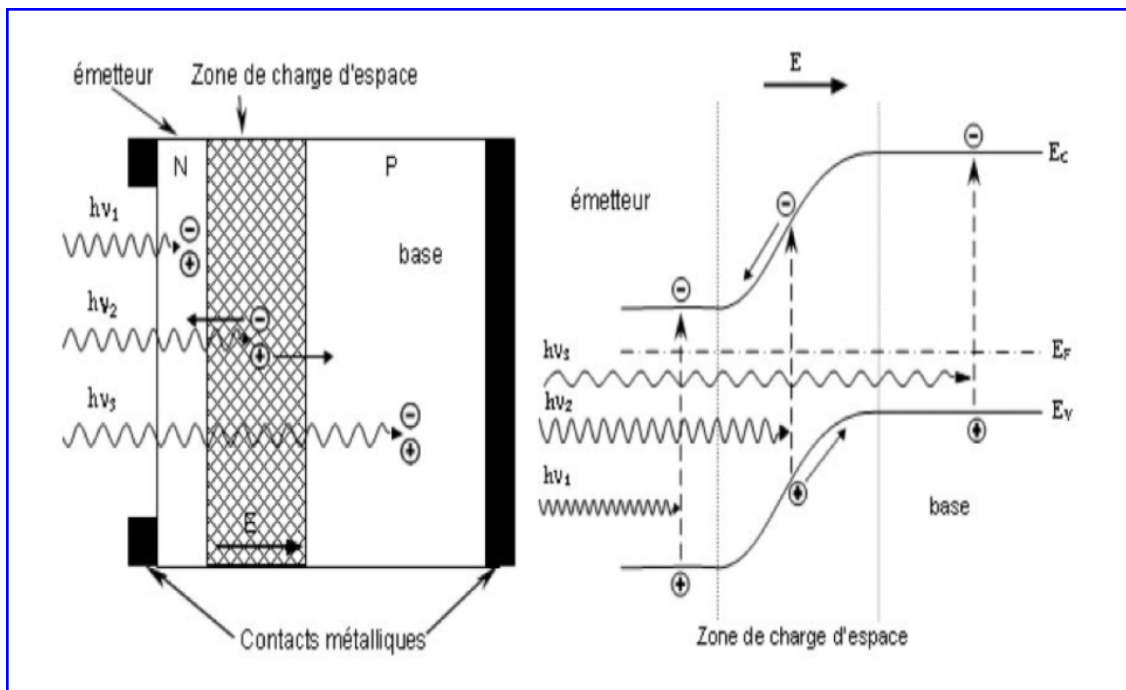


Figure I.9 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire [8].

Les photons incidents sur la cellule créent des paires électron-trous à la fois dans les régions neutres et dans la zone de charge d'espace dont les comportements diffèrent selon leur région de création.

- Dans les zones électriquement neutres P et N, les porteurs minoritaires diffusent, ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs créent un photo-courant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. Ces porteurs donnent naissance à un photo-courant de génération.

Dès que les porteurs de charge se trouvent dans une zone où ils sont majoritaires, ils ne risquent plus de se recombiner (si ce n'est que par les défauts du réseau ou de la surface) et ils peuvent alors être collectés par une grille métallique et circuler sans contrainte. En ce qui concerne les trous de la zone P, ils sont remplacés par les électrons injectés par la grille de collecte. Les photo-courants de diffusion et de génération s'ajoutent pour créer le photo-courant résultant I_{ph} , qui contribue au courant inverse de la diode [8].

Plusieurs panneaux solaires sont commutés en série dans une chaîne et connectés à un onduleur. Ce dernier transforme le courant continu fourni par les panneaux en courant alternatif. L'onduleur est lui-même relié à un compteur qui va comptabiliser l'électricité produite avant de l'injecter sur le réseau public.

I.9. Absorption optique des semi-conducteurs

Les propriétés optiques d'un solide sont conditionnées par son schéma de bande conventionnel tracé dans l'espace réciproque k . L'absorption d'un photon dans un solide présentant une structure de type direct (*figure I.10.a*) est très probable du fait que cette transition électronique est seulement associée à 2 corps : électron – photon. Le photon assure la conservation de l'énergie lors de la transition entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Dans le cas d'un gap indirect (*figure I.10.b*), la transition oblique est peu probable du fait que 3 particules doivent être associées : électron, photon et phonon.

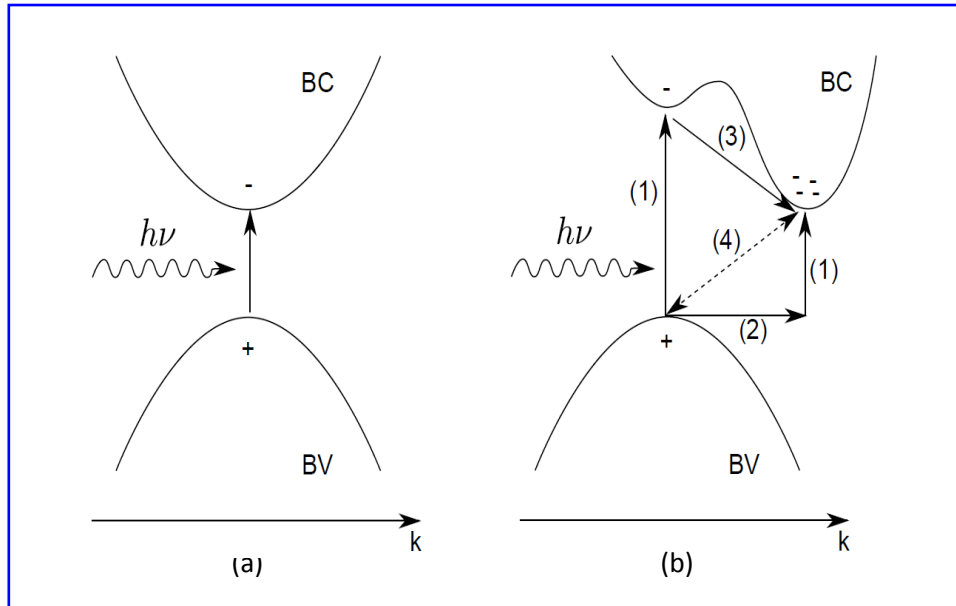


Figure 1.10 : Diagramme des bandes de conduction et de valence dans le cas de cristaux, (a) gap direct et (b) gap indirect ; (1) absorption, (2) contribution d'un phonon, (3) thermalisation, (4) transition non radiative.

L'énergie transportée par les rayonnements (photons) est définie par la relation suivante :

$$E_{\text{ph}}(\text{eV}) = hc/\lambda \quad (\text{I.2})$$

Où,

h : Constante de Planck.

c : Vitesse de la lumière dans le vide.

λ : Longueur d'onde de la lumière.

Arrivant à la surface de la cellule, le photon peut être soit tout simplement réfléchi ; soit, comme représenté sur la *figure 1.11*.

- $E_{\text{ph}} < E_{\text{g}}$: L'énergie du photon E_{ph} est inférieure à la largeur de la bande interdite E_{g} du semi-conducteur, il passe à travers le semi-conducteur sans absorption.
- $E_{\text{ph}} = E_{\text{g}}$: L'énergie du photon E_{ph} est égale à la largeur de la bande interdite E_{g} du semi-conducteur, il peut être absorbé par le semi-conducteur, entraînant l'excitation d'un électron de la bande de valence, qui va passer vers la bande de conduction, produisant ainsi une paire électron-trou.

- $E_{ph} > E_g$: L'énergie du photon E_{ph} est supérieure à la largeur de bande interdite du semi-conducteur, il est absorbé. L'électron et le trou se désexcitent aux abords des bandes (respectivement de conduction et de valence) et l'excédent d'énergie ($h\nu - E_{gap}$) est évacué sous forme de chaleur.

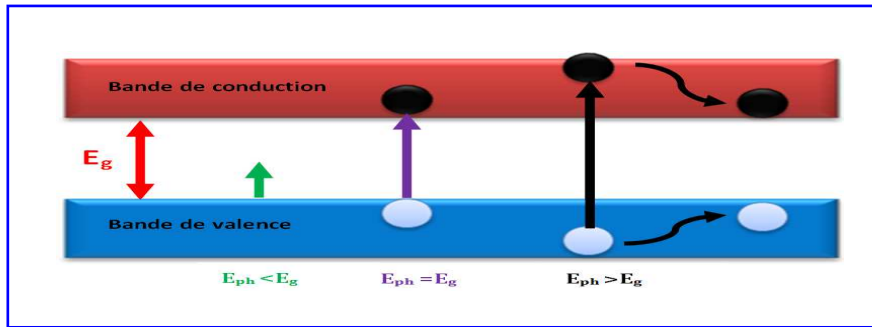


Figure I.11 : Schéma simplifié des procédures des photo-générations des porteurs de semi-conducteur avec deux états d'énergie.

Les coefficients d'absorption de différents semi-conducteurs en fonction de l'énergie des photons sont montrés sur la *figure I.12*. Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption présente une forte augmentation. Pour le silicium cristallin, l'augmentation est beaucoup plus modérée, ce qui entraîne en général un coefficient d'absorption relativement faible [1].

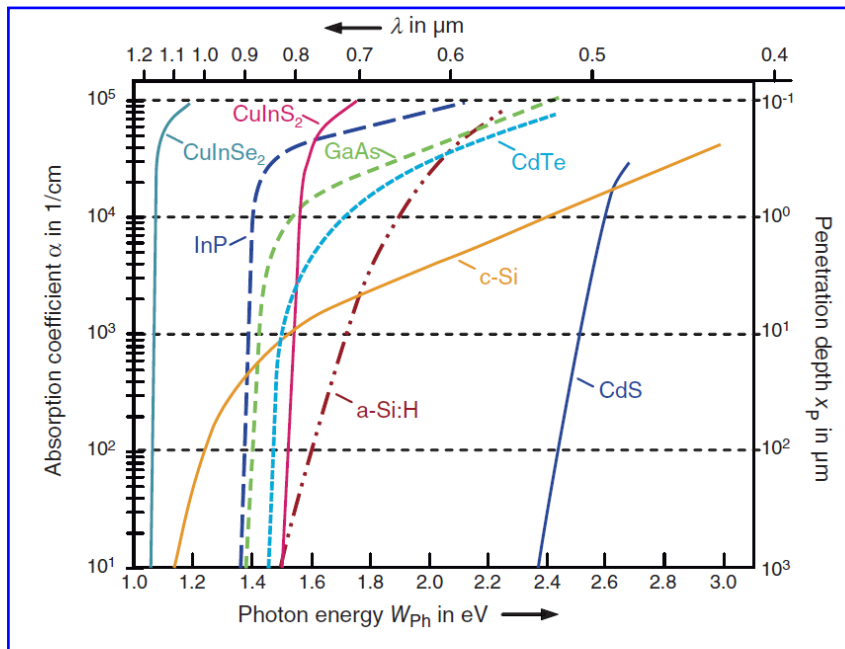


Figure I.12 : Coefficient d'absorption de différents matériaux semi-conducteurs en fonction de l'énergie des photons [1].

I.10. Phénomènes de pertes et limitation de rendement photovoltaïque

Le rendement de la cellule solaire est limité par différents facteurs, théoriques et technologiques.

I.10.1. Pertes fondamentales

Plusieurs phénomènes physiques limitent le rendement maximal théorique de la cellule solaire en silicium à 29.8% [9, 10].

■ *Absorption incomplète des photons*

Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie de la bande interdite (soit 1.12 eV) ne peuvent pas être absorbés par le silicium. Ils ne contribuent alors pas à la création de paires électron-trou. Ceci entraîne une perte d'environ 27% sur le rendement.

■ *Excès d'énergie des photons*

Les photons dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite perdent l'énergie en excès par thermalisation, qui ne participe donc pas à la création de paires électron-trou. Cette perte représente environ 28% de perte sur le rendement sous AM1.5.

Ces deux premières limitations, influant sur le courant de court-circuit I_{cc} et sur la tension de circuit ouvert V_{co} , réduisant le rendement théorique à 45% [11].

I.10.2. Pertes technologiques

D'autres pertes, liées à la technologie de la cellule photovoltaïque, sont également responsables de la limitation du rendement : les pertes optiques, les pertes par recombinaison et les pertes résistives. Nous proposons de décrire brièvement l'origine de chacune d'elles.

■ *Pertes optiques*

Les pertes optiques empêchent l'absorption d'une partie de l'éclairement incident. Leur principal effet sur les performances de la cellule photovoltaïque est la réduction du courant de court-circuit I_{cc} . Les origines possibles de ce phénomène technologique sont les suivantes [12]:

- Réflexion au niveau de la surface de silicium.
- Réflexion de l'éclairement sur la grille métallique en face avant.
- Absorption des photons par le métal de la face arrière.

■ Pertes par recombinaison

Les porteurs minoritaires générés doivent diffuser jusqu'à la ZCE de la jonction PN pour pouvoir être collectés. C'est pourquoi, la minimisation des phénomènes de recombinaison apparaît comme un enjeu technologique essentiel pour l'amélioration de la durée de vie des porteurs et donc du rendement de conversion.

Les principaux mécanismes responsables de la recombinaison en surface et en volume, représentés sur la *figure I.13*, sont les suivants : la recombinaison radiative, la recombinaison Auger, la recombinaison assistée par défauts dans le matériau, la recombinaison en surface (et aux joints de grains dans le cas du silicium multi-cristallin) [12].

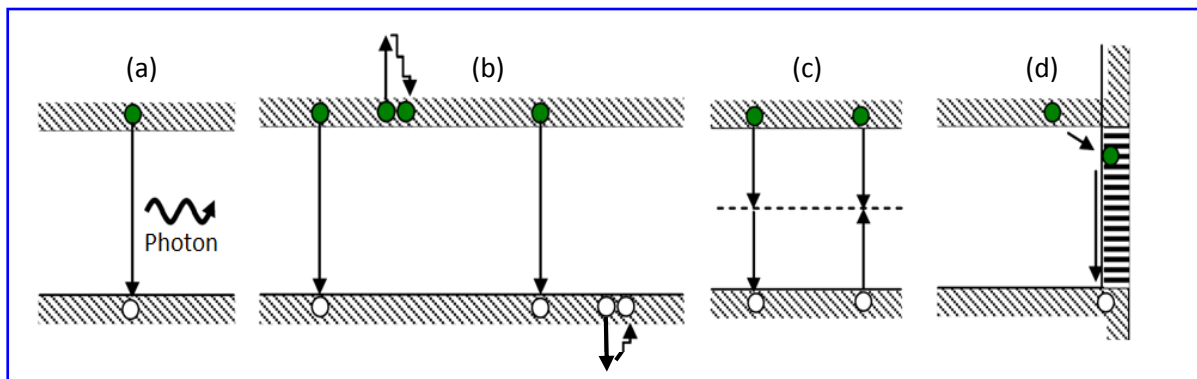


Figure I.13 : Représentation des différents mécanismes de recombinaisons ; (a) recombinaison radiative, (b) recombinaison Auger, (c) recombinaison assistée par défauts et (d) recombinaison assistée par états de surface [12].

■ Pertes résistives

Les pertes résistives affectent également le rendement en limitant le facteur de forme FF. Elles peuvent être dues à:

- La résistance parallèle R_p .
- La résistance série R_s .

I.11. Réduction des pertes

I.11.1. Couche antireflet

Afin de minimiser la réflexion de la lumière incidente, une couche antireflet (CAR) est déposée sur la face avant de la cellule. Les couches antireflets utilisées sont : SiN_x , MgF_2 .

I.11.2. Texturation de surface

La texturation est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à créer une rugosité de surface.

Aujourd'hui, le procédé le plus employé pour réaliser la texturisation de la surface est une attaque chimique (KOH) créant une rugosité en forme de pyramides ou de pyramides inversées (de dimensions caractéristiques allant de 5 à 10 μm) (*figure I.14*). Cette texturation peut se faire au niveau du substrat, dans ce cas toutes les couches déposées présentent la même texturation, ou bien seulement sur la dernière couche déposée.

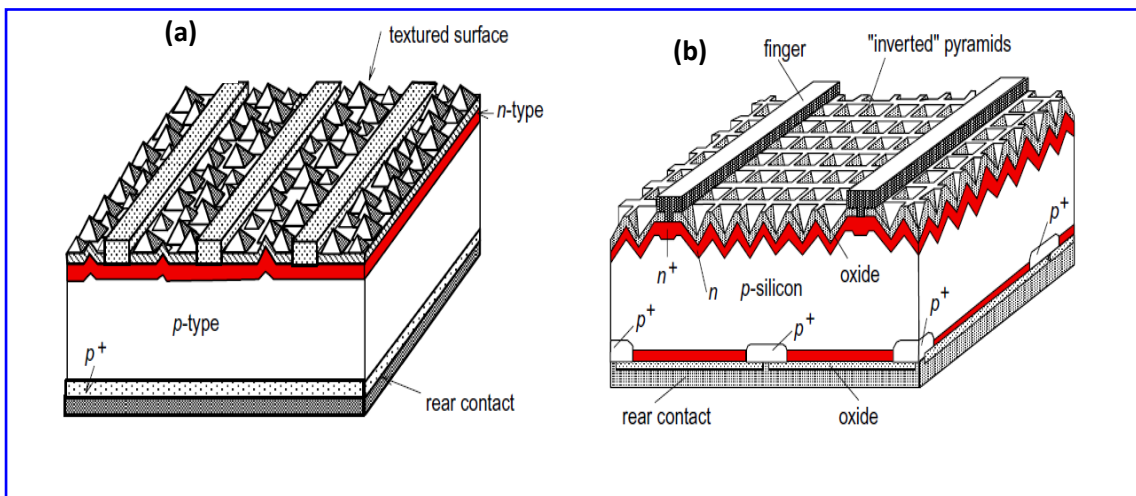


Figure I.14 : Structure à base de silicium : (a) texturée en forme de pyramides ; (b) jonction cellule (PERC) avec une texturation de pyramides inversées en face avant [7].

I.11.3. Passivation

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer la qualité électronique de la surface et du volume du matériau, en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque, mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}$) après un nettoyage chimique.

I.11.4. Champ de surface arrière

Le champ électrique arrière consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction P^+/P) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage tend à confiner les porteurs minoritaires dans la

base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée [8].

I.12. Technologies des cellules solaires

I.12.1. Présentation

Les cellules solaires sont utilisées pour convertir l'énergie solaire en électricité. Elles peuvent être classées en trois générations principales: les cellules solaires de première génération se basant sur le silicium monocristallin (mono c-Si) ou multi-cristallin (mc-Si) sous forme de plaquette (wafer). Les cellules solaires de deuxième génération utilisant la structure des couches minces inorganique : silicium amorphe (a-Si), silicium poly-cristallin (poly-Si), tellure de cadmium (CdTe), cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) et arséniure de gallium (GaAs). Et enfin, les cellules solaires de troisième génération ; c'est une nouvelle technologie de cellules solaires basée sur les multi-jonctions. Dans ce cas de cellules, les systèmes concentrateurs sont nécessaires pour atteindre des rendements supérieurs à 40%. Actuellement, l'accent est mis sur la troisième génération de cellules solaires qui peuvent fournir des cellules économiques, hautement efficaces, qui peuvent émerger comme une nouvelle technologie dans un proche avenir.

Beaucoup d'efforts sont en cours pour la recherche de nouveaux matériaux. La cellule solaire idéale doit être fabriquée à base des matériaux se distinguant par les propriétés suivantes [13, 14]:

- Bande interdite directe.
- Largeur de la bande interdite entre 1.1 et 1.7 eV.
- Composé de matériaux facilement disponibles et non toxiques.
- Facile et technique de dépôt reproductible.
- Approprié à la grande surface de production.
- Bon rendement de conversion photovoltaïque.
- Coefficient d'absorption élevé.
- Bonne mobilité et longue durée de vie des porteurs minoritaires.
- Inoffensif.
- Stabilité à long terme et résistant aux rayonnements.

La relation entre le rendement et le coût de production des cellules solaires par mètre carré est représentée sur la figure I.15 [15].

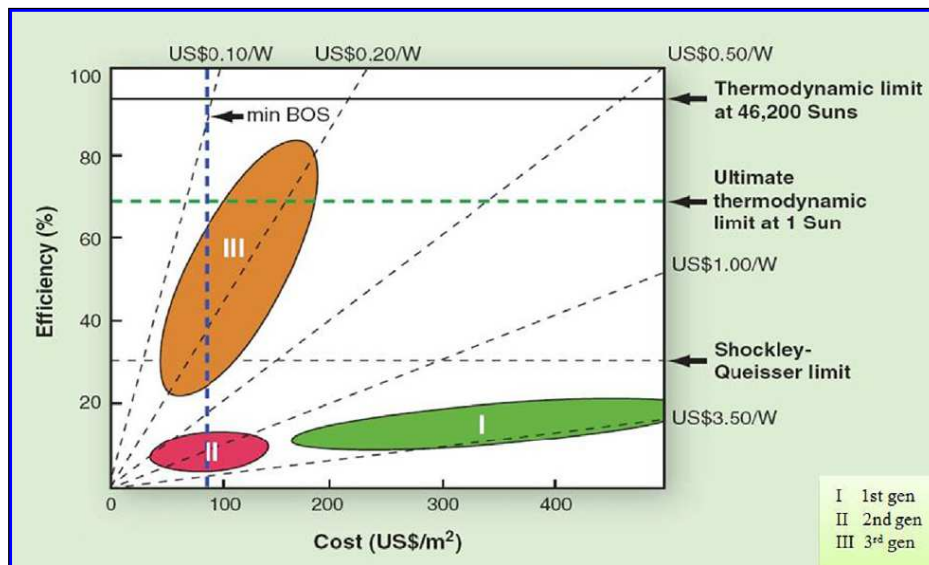


Figure I.15 : Rendement-coût pour les trois générations de la technologie des cellules solaires [15].

Bien que différentes filières technologiques se partagent le marché du photovoltaïque, la figure I.16 montre que c'est toujours le silicium cristallin qui en occupe la plus grosse part répartie presque équitablement entre le silicium monocristallin et poly-cristallin [2].

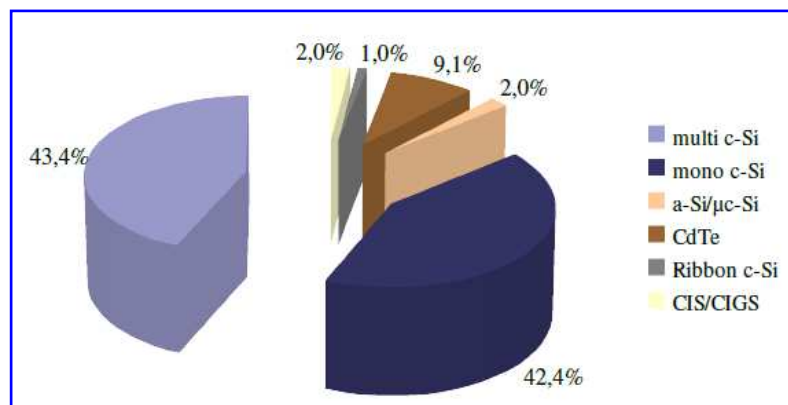


Figure I.16 : Part des différentes technologies dans la marche photovoltaïque en 2010 [Photon International Mars 2011] [16].

I.12.2. Technologies des cellules solaires de première génération

Les cellules solaires de première génération sont fabriquées à base de silicium monocristallin ou multi-cristallin sous forme de plaquette.

Le silicium est le 2^{ème} élément le plus abondant sur terre, principalement couplé à l'oxygène. Il représente environ 25.7% de la croûte terrestre, il n'existe, cependant pas à l'état pur [17].

La majorité des panneaux photovoltaïques vendus actuellement sont issus de la filière silicium cristallin massif. Cette filière est divisée en deux groupes : les matériaux monocristallins et les matériaux multi-cristallins.

1.12.2.1. Silicium monocristallin (mono c-Si)

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 [16]. Les cellules solaires fabriquées à base de matériau (figure I.17) constituent environ 80% du marché. Elles utilisent essentiellement la jonction PN avec une épaisseur comprise entre 200 et 300 μm [18]. Le rendement maximal de cellules solaires à base de silicium monocristallin a atteint environ 25% [19].

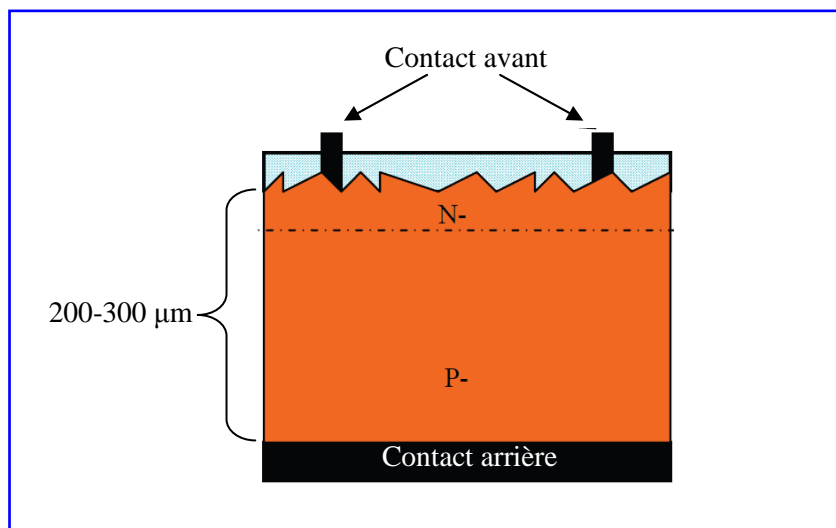


Figure I.17 : Schéma de principe d'une cellule à base de silicium cristallin [20].

1.12.2.2. Silicium multi-cristallin (mc-Si)

Le silicium multi-cristallin est fabriqué à partir des résidus provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Le procédé de cristallisation consiste en la refonte de ces résidus, suivi d'une ré-solidification unidirectionnelle sous forme de structure colonnaire multi-cristalline à gros grains, dont la taille est comprise entre 1 mm 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 rendement proche de 20.3 % [21].

I.12.3. Technologies des cellules solaires de deuxième génération

Par rapport aux dispositifs basés sur des tranches de silicium cristallin, les cellules solaires en couches minces (deuxième génération) sont moins coûteuses, car elles utilisent moins de matériaux et moins de processus de fabrication. Les cellules solaires fabriquées à base de cette technologie sont très minces (environ 35 à 260 nm).

En comparaison à la technologie de silicium sur la base de la plaquette, les cellules solaires en couches minces peuvent être déposées à moindre coût sur de grandes surfaces de verre [22], en acier inoxydable [23] ou même sur des substrats de polyamide, qui rendrait ces cellules solaires vraiment légères et flexibles [24, 25].

A ce jour, il existe trois matériaux principaux pour la production de cellules solaires en couches minces à grande échelle : le silicium amorphe, le tellure de cadmium poly-cristallin et le cuivre-indium-gallium-diséléniure.

I.12.3.1. Avantages des couches minces

En plus d'une consommation bien moins importante en silicium, les cellules photovoltaïques en couches minces ont de nombreux avantages par rapport aux cellules en silicium massif. D'abord, le rendement théorique limite est plus élevé dans des dispositifs en couches minces, comme indiqué sur la figure I.18. On constate que le rendement passe par un maximum pour E_g compris entre 1.4 et 1.5 eV.

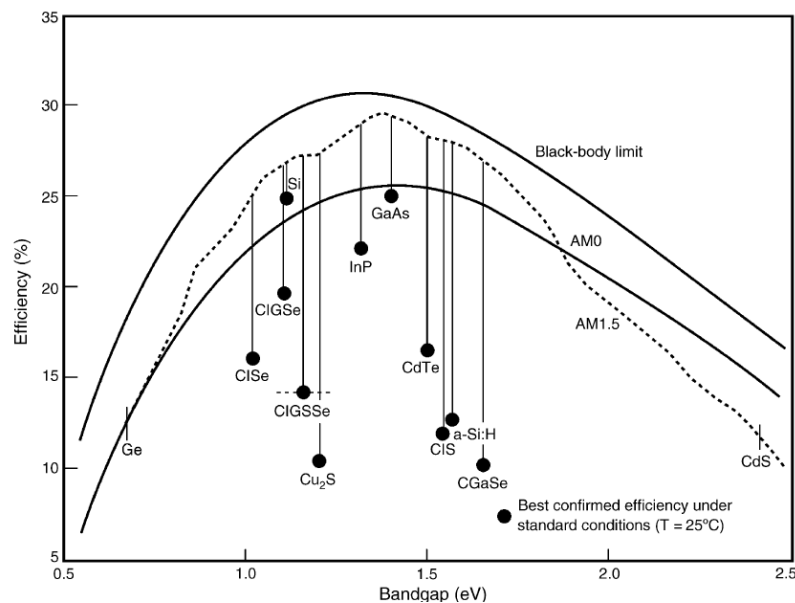


Figure I.18: Rendement maximal possible pour différentes technologies de cellules solaires [26].

I.12.3.2. Structure du dispositif

Deux types de configurations appelées "substrate" et "superstrate" sont possibles pour la technologie en couches minces de cellules solaires (figure I.19) [27]. L'avantage d'utiliser la première configuration est que tout type de substrat, transparent ou opaque peut être utilisé, puisque la lumière passe à travers la cellule avant d'arriver sur le substrat. Dans le cas de la configuration superstrate, la lumière arrive sur le substrat avant d'être absorbé par la cellule solaire. Le superstrate doit être transparent (verre par exemple), afin de permettre à la lumière d'être absorbé par la jonction de la cellule solaire. Le choix d'une configuration sur l'autre dépend du type de technologie utilisée pour construire la cellule solaire.

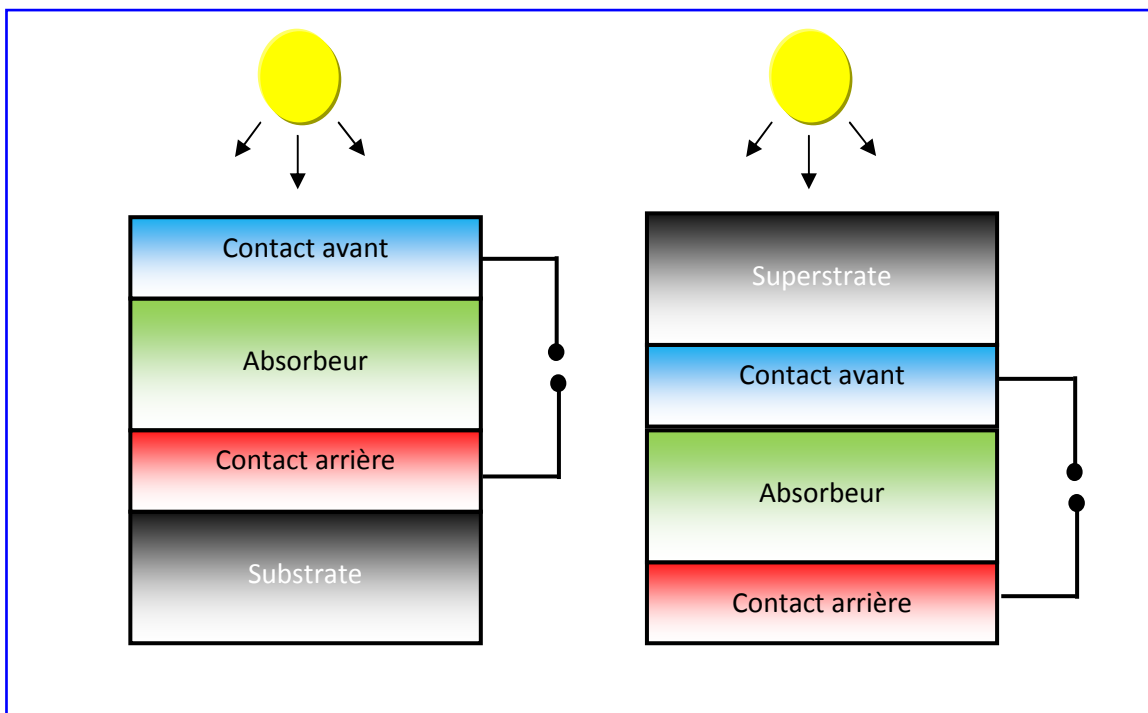


Figure I.19: Deux configurations possibles pour les cellules solaires en couches minces: substrate (côté gauche) et superstrate (côté droit) [27].

I.12.3.3. Silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe (a-Si) est caractérisé par une structure atomique désordonnée. En réalité, c'est un alliage (a-Si :H) contenant 20 à 30% d'hydrogène [13]. Il est pertinent de s'intéresser au silicium amorphe, car son point de fusion est plus bas que celui mesuré à l'état cristallin. Les cellules solaires à base de silicium amorphe ont un rendement qui dépasse les 10% [28]. Un rendement de 13.4% est même obtenu avec une triple jonction [29].

Le silicium amorphe se distingue par une largeur de la bande interdite optique de 1.7 eV et un coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} [21].

La conception des modules de cellules solaires à base de silicium amorphe est la plus souple par rapport aux autres technologies en couches minces. Le silicium amorphe hydrogéné formant une jonction p-i-n est déposé sur un substrat ou sur superstrate, comme représenté sur la *figure I.20*. Les deux dispositifs de substrat et de superstrate ont été réalisés sur des substrats de verre, céramique et en plastique. Dans la structure p-i-n, la couche intrinsèque est de bonne qualité et joue le rôle d'absorbeur de photons. La couche n est déposée la première pour la configuration substrat, et la couche p est déposée la première dans le cas de la configuration superstrate [21].

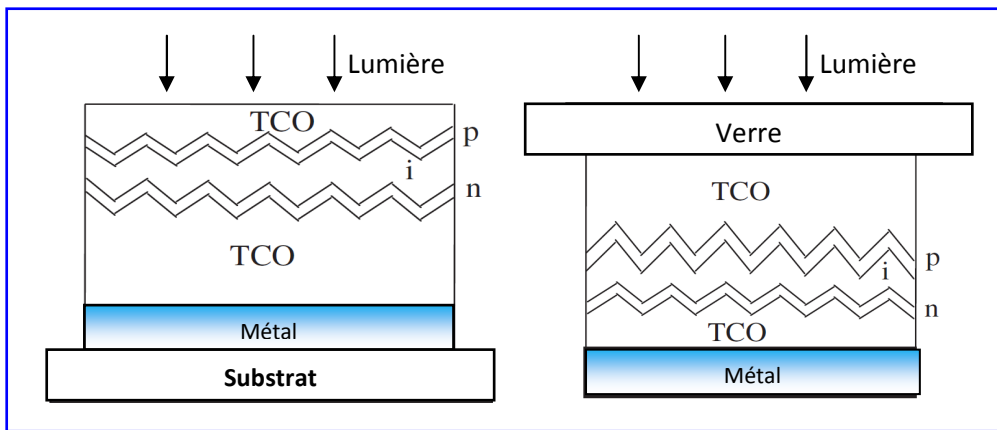


Figure I.20 : Structure en silicium amorphe (p-i-n) : (à gauche) "substrat", et (à droite) "superstrate" [28].

I.12.3.4. Silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$)

Une autre approche de cellules solaires en couches minces de silicium avec des rendements plus élevés (20.3%) [21], stabilisées par rapport à ceux atteints de (a-Si:H), est d'utiliser le silicium microcristallin ($\mu\text{c-Si}$), aussi fréquemment surnommé nanocristallin-Si dans des publications récentes. Ce matériau se compose de régions de silicium cristallin immergées dans une matrice amorphe. Sa largeur de bande interdite se rapproche de celle du silicium cristallin. La formation de ($\mu\text{c-Si}$) à très haute dilution d'hydrogène (~ 90%) de silane (SiH_4). Les propriétés physiques de la ($\mu\text{c-Si}:\text{H}$) sont proches de celles du cristallin/multicristallin plutôt que de (a-Si:H). Initialement, le ($\mu\text{c-Si}:\text{H}$) a été utilisé pour doper les couches en (a-Si:H) de cellules solaires [30].

1.12.3.5. Silicium poly-cristallin (poly c-Si)

La structure de silicium poly-cristallin est considérée comme étant un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état amorphe, elle est souvent considérée comme un mélange de ces deux phases. Son rendement est proche de 20.4% [19].

Le silicium poly-cristallin est constitué de grains monocristallins séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du silicium amorphe et que l'on nomme joints de grains (*figure I.21*). Sa taille de grain est comprise entre 1 μm et 1mm [31].

Les cellules solaires à base de silicium poly-cristallin sont constituées de couches minces actives, généralement plus minces que 5 μm . Souvent de seulement 2 μm ; elle n'a pas besoin d'être déposée sur une plaquette (wafer) de silicium pour former une cellule solaire ; plutôt, il peut être déposé sur d'autres matériaux moins chers, ce qui réduit le coût [31].

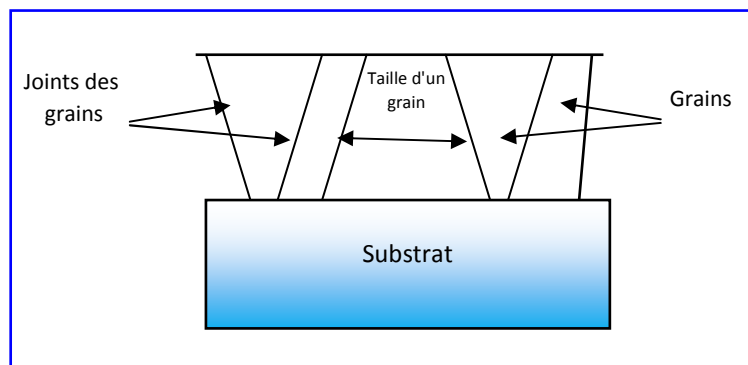


Figure I.21: Schématisation d'un silicium poly-cristallin en couche mince sur un substrat.

1.12.3.6. Arséniure de gallium (GaAs)

La structure du cristal de GaAs en tant que composé semi-conducteur est similaire à celui de silicium. Cependant, le silicium cristallin a besoin d'une épaisseur de 100 μm ou plus pour pouvoir absorber la lumière du soleil ; tandis que le composé de GaAs avec une largeur de bande interdite directe, presque idéal de 1.43 eV et la mobilité élevée des porteurs a besoin seulement d'être de quelques micromètres d'épaisseur [32]. Avec un haut rendement de 25 à 32% dans des dispositifs mono et multi-jonctions en GaAs [33-35], mais leur coût étant encore très élevé, leur utilisation reste cantonnée à des applications très spécifiques comme le domaine spatial.

Deux approches de réduction des coûts comprennent la fabrication de cellules en GaAs sur des substrats à faible coût, tels que le silicium ou le germanium et la croissance des cellules

solaires en GaAs sur des substrats de GaAs amovible. Ce substrat de GaAs amovible peut être réutilisé pour produire d'autres cellules, et même faire des films minces de GaAs similaires aux couches minces de CIGS et CdTe [32].

1.12.3.7. Tellure de cadmium (CdTe)

Les cellules solaires à base de CdTe ont un gap direct de 1.44 eV de largeur ; le coefficient d'absorption est élevé, supérieur à 10^5 cm^{-1} [36] et son rendement est de 18.7% pour une production à faible coût. Le seul frein à l'utilisation de ce matériau réside dans la toxicité du CdTe [7].

Les cellules solaires à base de CdTe peuvent être produites dans les deux configurations de substrate et superstrate, mais celui-ci est préférable (haut rendement), comme indiqué sur la *figure I.22*. Le tellure de cadmium a également été déposé sur de minces feuilles métalliques, tels que l'acier inoxydable, Mo, Ni, polyimide et Cu. Le molybdène est le mieux adapté pour le dépôt de CdTe [37].

La *figure I.23* montre une microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe d'un dispositif superstrate de CdTe produite au NREL [7].

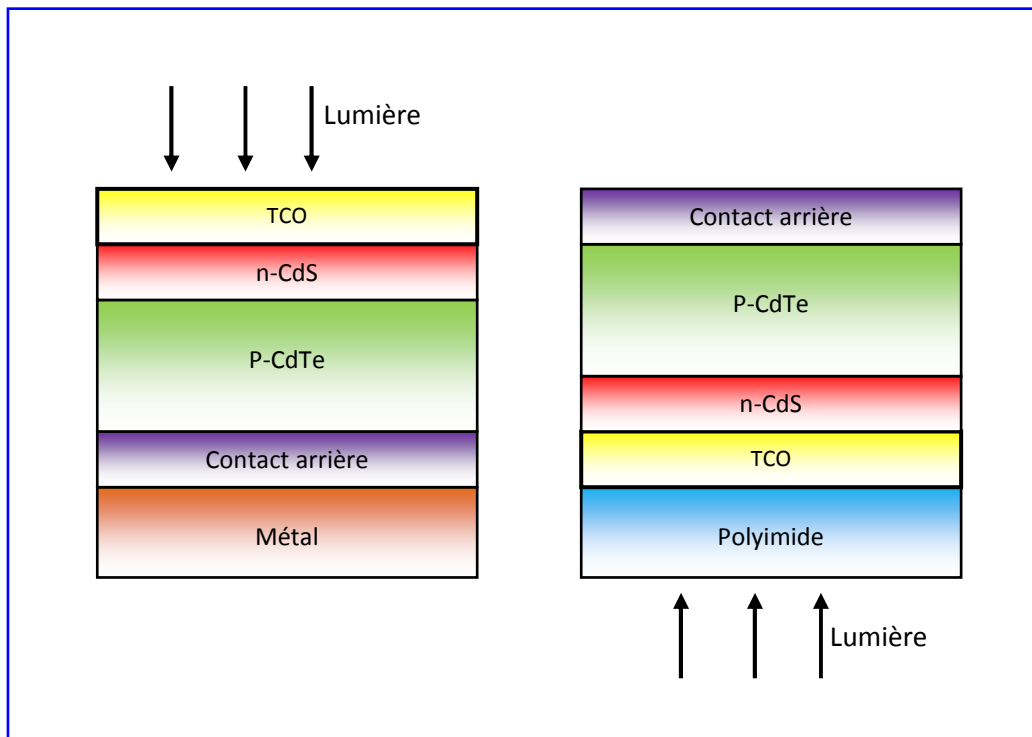


Figure I.22 : Cellules solaires à base de CdTe avec une configuration de substrate (à gauche) et avec une configuration de superstrate (à droite) [37].

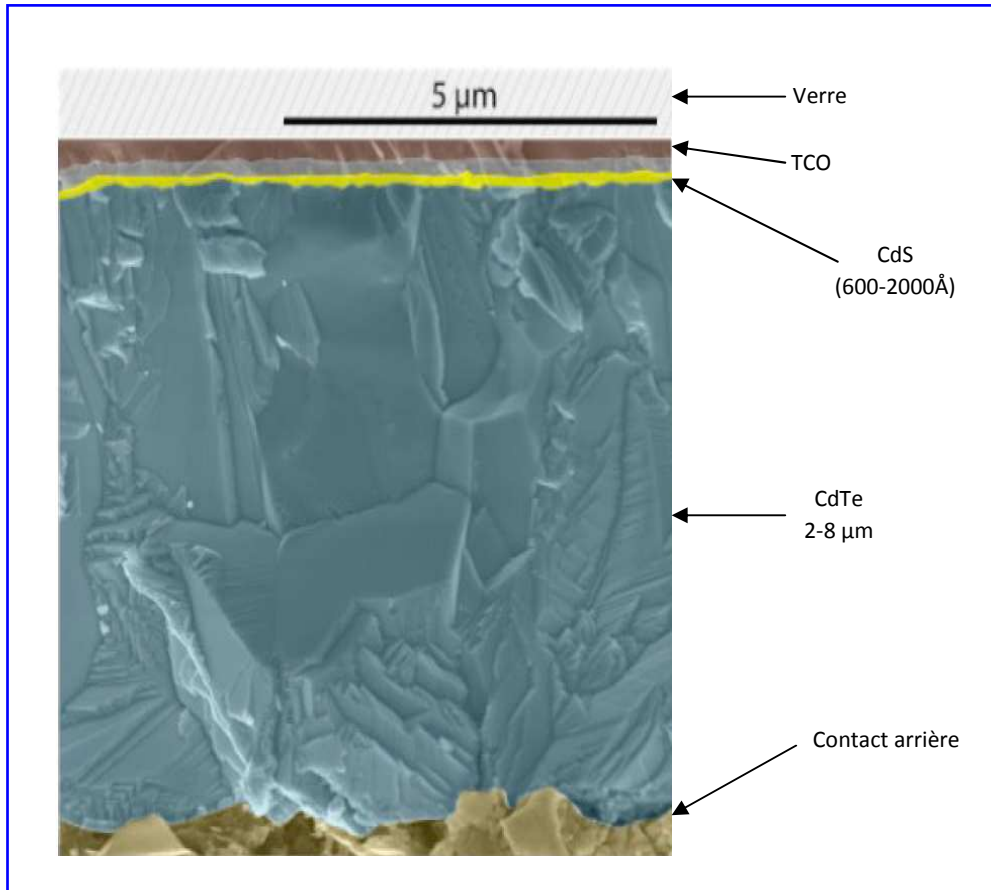


Figure I.23 : MEB montrant la section transversale du dispositif CdS/CdTe superstrate produit au NREL [7].

1.12.3.8. Cuivre indium di-sélénium (CIS) ou cuivre indium gallium di-sélénium (CIGS)

Les semi-conducteurs à structure chalcopyrite ($A^I B^{III} C^{VI}$) où A représente Cu, B représente Ga, ou In et C représente S ou Se [38], ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés avantageuses par rapport au silicium cristallin, en particulier une bande interdite directe, un faible coût de production et un haut coefficient d'absorption de 100 à 1000 fois plus élevé que celui du silicium cristallin [39].

Les variations des éléments des composés ternaires à structure chalcopyrite ont également une influence sur la valeur de la bande interdite ; ils varient de 1.0 eV pour le $CuInSe_2$ à 2.72 eV pour le $CuAlSe_2$ [37]. La figure I.24 représente la valeur de la bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille (a), pour différents composés à structure chalcopyrite.

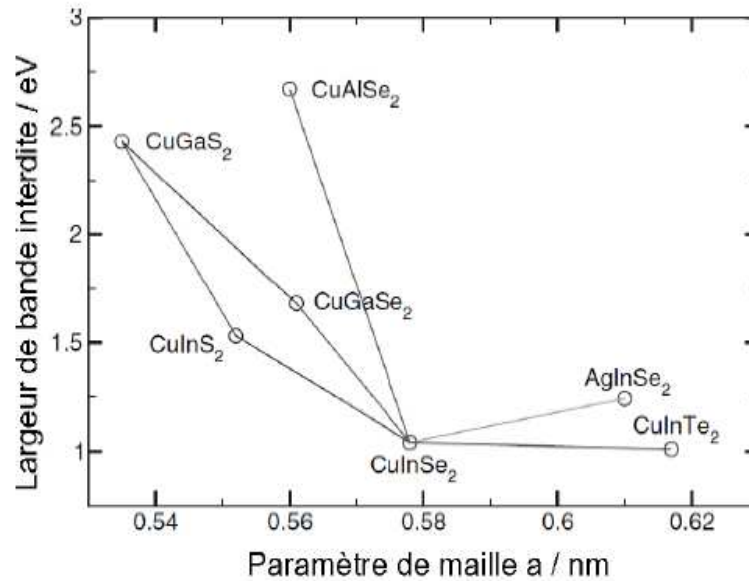


Figure 1.24: Largeur de la bande interdite en fonction de la valeur du paramètre de maille (a) de certains composés chalcopyrites [37].

Les modèles théoriques indiquent que les matériaux absorbants de largeur de bande interdite 1.55 eV sont optimaux pour capturer le spectre solaire maximale. En ce moment, c'est le CuInS₂ qui est le matériau le plus approprié, mais sa performance est inférieure à celle du CuInSe₂. La largeur de la bande interdite du CuInSe₂ est de 1.1 eV ; donc cette valeur doit être augmentée en ajoutant soit du gallium ou de l'aluminium. Ainsi, les cellules solaires en couches minces de CIGS occupent désormais une part importante du marché [40].

1.12.3.8.1. Structure d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se₂

Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ peuvent être fabriquées dans les deux configurations "substrate" et "superstrate", mais la configuration de substrate donne le plus grand rendement [28], en raison de l'interdiffusion de CdS pendant la croissance des couches minces CIGS à haute température [37]. La figure 1.25 représente la micrographie par MEB de la coupe transversale d'une structure CIGS et la figure 1.26 représente la structure de dispositif de l'hétérojonction ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂. Il se compose d'une couche de molybdène (Mo) d'épaisseur 1 μ m, déposé sur un substrat de verre sodo-calcique, qui joue le rôle de contact arrière de la cellule solaire. Le Cu(In,Ga)Se₂ est déposée sur la couche de contact arrière Mo en tant que matériau photovoltaïque absorbant. Cette couche a une épaisseur de 1 à 2 μ m. L'hétérojonction est ensuite complétée par le dépôt d'une couche de CdS (d'environ 50 nm). Une couche de ZnO intrinsèque de 50 à 100 nm de haute résistivité s'intercale en général entre le CdS et le ZnO dopé. Puis une couche d'oxyde de zinc dopé

aluminium (ZnO:Al), forme la fenêtre avant, conductrice, et transparente (TCO). Puis une couche de revêtement anti-reflet en MgF_2 . Un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al, peut être ajouté pour collecter le courant de manière plus efficace [27, 3].

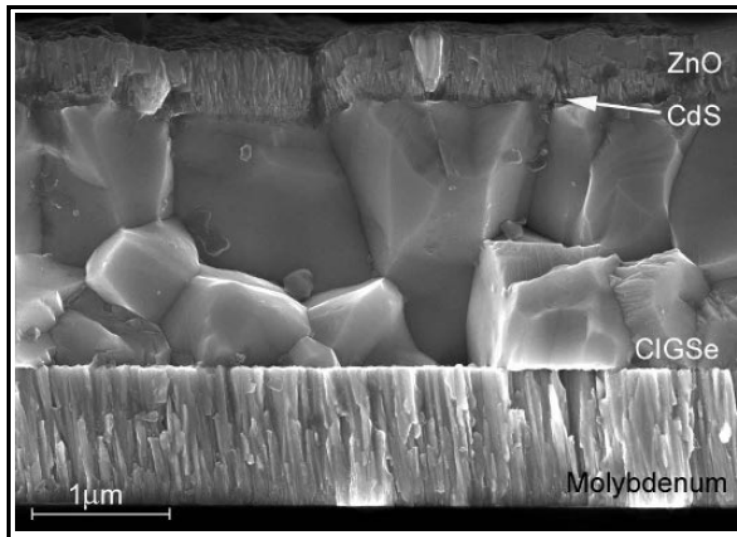


Figure I.25 : Micrographie électronique à balayage de la coupe transversale d'un absorbeur chalcopyrite de $Cu(In,Ga)Se_2$ (substrat non représenté) [37].

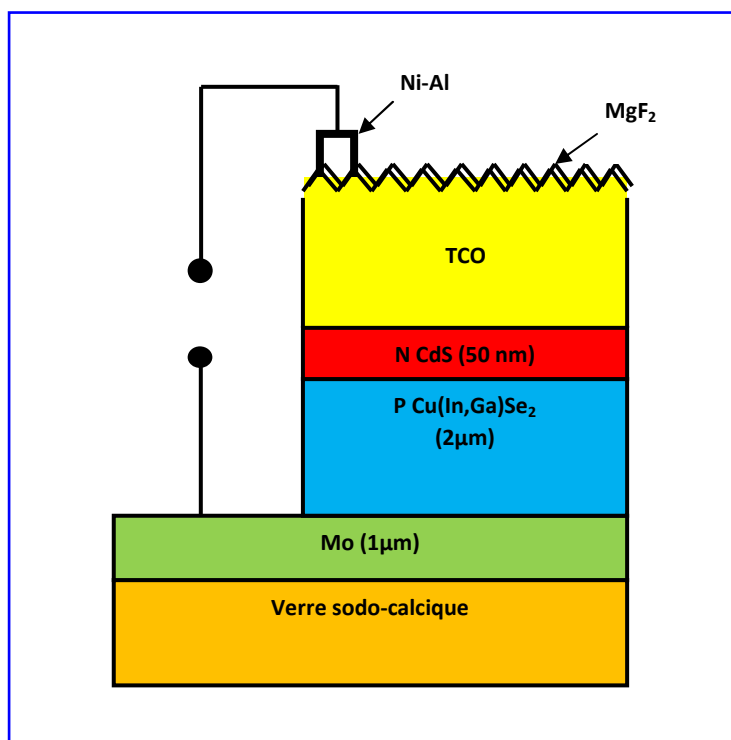


Figure I.26 : Structure d'une cellule solaire à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ en configuration de substrat [36].

La structure se compose en six couches minces principales :

■ *Substrat*

Le substrat sur lequel se dépose les couches, il y a différents matériaux de substrat dans la configuration des cellules solaires à base de CIGS ; ils peuvent être du verre, des métaux, des feuilles polymères [28], du plastique, du titane [41], de l'acier inoxydable ou d'un matériau de polyimide [42] et de silicium [43].

L'effet le plus important du substrat de verre sodocalcique sur la croissance de la couche de Cu(In,Ga)Se_2 est qu'il fournit du sodium à la matière de chalcopyrite croissance et il est disponible en grandes quantités et à faible coût ; contrairement aux autres matériaux de substrat usuels qui ne contiennent pas de sodium [41]. Or, nous avons vu que l'incorporation de sodium est nécessaire à l'obtention de hauts rendements avec des cellules solaires à base de CIGS [36].

■ *Contact arrière*

Le contact arrière en molybdène (Mo) est un contact métallique opaque avec une épaisseur d'environ 1 μm , elle est la première couche déposée sur le substrat. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique [41].

Plusieurs matériaux utilisés pour le contact arrière (W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn) [44]. Mais le plus souvent utilisé est le molybdène unique pour les cellules solaires Cu(In,Ga)Se_2 en raison de leurs propriétés remarquables, tels que sa bonne adhérence avec les couches absorbantes de type Cu(In,Ga)Se_2 et sa stabilité, sa bonne conductivité électrique et un bon contact ohmique avec la couche absorbante de CIGS, il ne diffuse pas dans ce dernier [45]. En effet, le Mo peut réagir avec le Se lors du dépôt de CIGS pour former du MoSe_2 . Dans le cas où l'interface est exempte de MoSe_2 , une diode Schottky se forme entre le Mo (métal) et le CIGS (semi-conducteur de type P) [46]. Cette couche d'interface MoSe_2 ne fait pas nécessairement dégrader les performances des dispositifs [41].

■ *Couche absorbante*

La couche située directement au dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur. Toutes les cellules solaires nécessitent un matériau absorbant la lumière qui est présent à l'intérieur de la structure cellulaire pour absorber les photons et générer des électrons

libres par l'effet photovoltaïque. Le CIGS est un semi-conducteur de type P, qui forme la première partie de l'hétérojonction P-N. Une épaisseur de 2 μm est suffisante pour l'absorption d'un rayonnement incident maximale, comparativement à 200 μm pour l'homojonction de silicium [3]. Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, la plus connue étant la co-évaporation.

■ *Couche tampon*

Le sulfure de cadmium (CdS) c'est un composé semi-conducteur du groupe II-VI, son gap direct est de 2.4 eV [47]. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de CdS avec une épaisseur de 50 nm [48]. Aussi, il est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives, moins toxiques tels que (ZnO, ZnSe, ZnS, etc.) ont récemment atteint des rendements similaires aux dispositifs avec CdS [49].

La couche tampon en CdS de type N, qui permet de former l'hétérojonction avec le CIGS est déposée par bain chimique (CBD). Elle permet la réduction des pertes de recombinaison en diminuant la discontinuité de bandes de conduction de l'absorbeur et de la fenêtre [50].

■ *Contact avant*

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre. Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (TCO). La couche de ZnO (de largeur de bande interdite 3.2 eV) est transparente pour la plus grande partie du spectre solaire et sert donc de couche de la fenêtre de la cellule solaire à base de CIGS [7] ; elle est résistive, et sert à limiter la formation des court-circuits dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon. Le TCO le plus utilisé c'est le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) et déposé par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm [46].

■ *Couches de revêtement Anti-reflet*

Un revêtement anti-réfléchissant est un revêtement de couche mince appliqué sur le sommet d'une surface pour réduire sa réflectivité dans un domaine de longueur d'onde particulier.

Le plus couramment utilisé, c'est une seule couche en MgF_2 avec une épaisseur d'environ 100 nm [51] et un indice optique (n_{MgF_2}) d'environ 1.38 dans la région spectrale d'absorption de CIGSe, déposé sur la fenêtre avant (ZnO :Al) [52].

Dans ces conditions, les niveaux d'énergies de ces couches qui composent la cellule solaire sont donnés par la figure I.27.

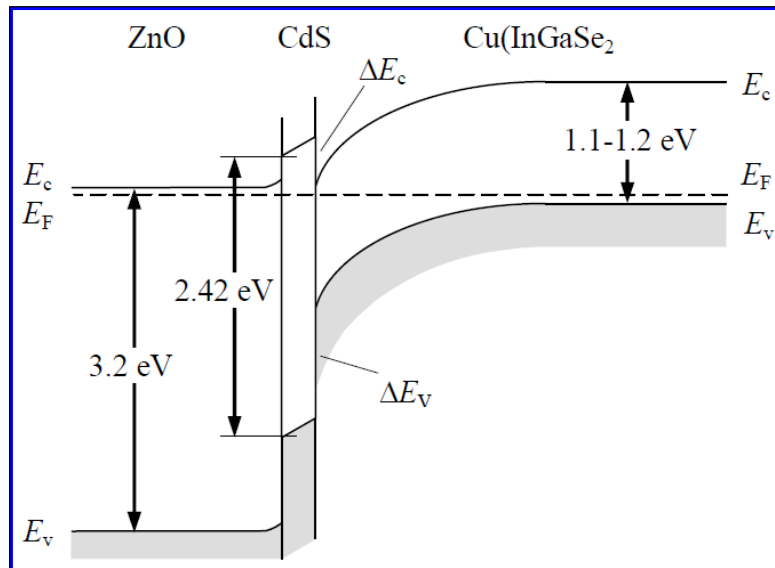


Figure I.27 : Diagramme énergétique d'une cellule solaire à base de ZnO/CdS/CuIn_xGa_{1-x}Se₂ [51].

I.12.4. Technologies de cellules solaires de troisième génération

I.12.4.1. Multi-jonctions à base des matériaux III-V

Aujourd'hui, la plupart des cellules photovoltaïques inorganiques sont constituées d'une simple jonction PN. La réponse photovoltaïque d'une cellule simple jonction est limitée. Seule la proportion du spectre solaire dont l'énergie des photons est supérieure au gap d'absorption du matériau est utile, l'énergie des photons plus faible n'est donc pas utilisable. Une première réponse pour limiter les pertes est connue de longue date du point de vue technologique, il suffit d'utiliser des systèmes à plusieurs niveaux, en empilant des jonctions possédant des gaps décroissants. La figure I.28 présente le cas d'une cellule triple jonction connectées en série. Ainsi, il est possible d'exploiter le spectre solaire dans sa quasi-totalité avec des rendements de conversion très importants, supérieurs à 40%.

- Cellule supérieure optimisée pour absorber les faibles longueurs d'onde.
- Cellule intermédiaire possédant un gap dans le visible ou le proche infrarouge.
- Cellule inférieure optimisée pour les grandes longueurs d'ondes (petites énergies).

La cellule avec un nombre plus élevé de jonctions multiples tels que cinq ou six jonctions peut également améliorer le rendement, elle est principalement utilisée pour l'alimentation

des satellites. Néanmoins, son coût reste très élevé, rendant impossible son utilisation pour des applications terrestres [40].

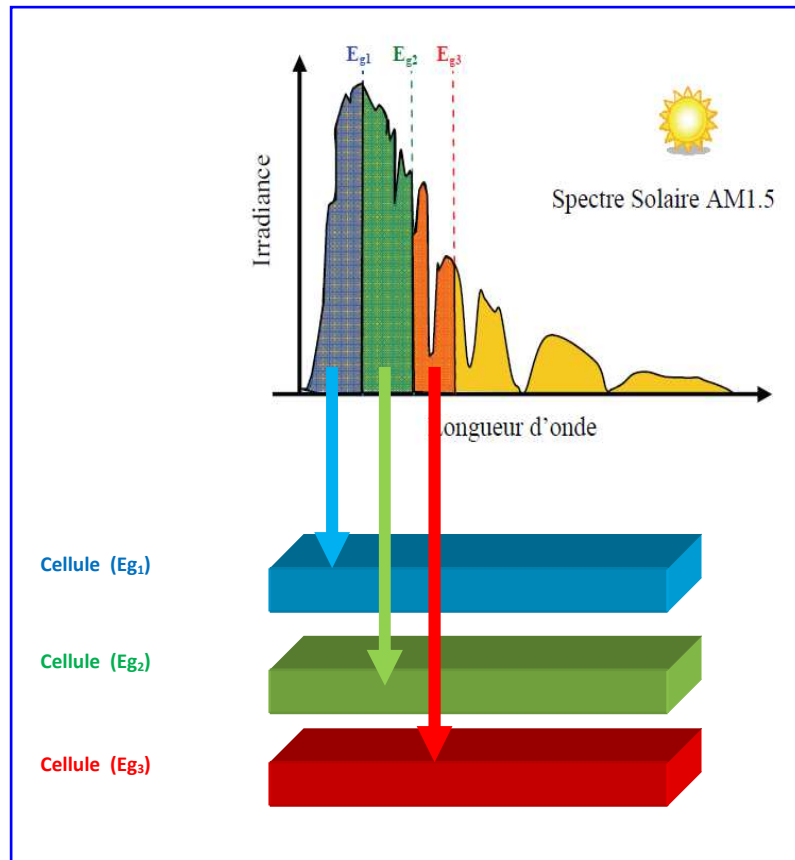


Figure I.28 : Fonctionnement des cellules multi-jonctions.

I.12.4.2. Systèmes de concentrateurs solaires

Les concentrateurs sont des éléments optiques qui collectent l'énergie du soleil dans une certaine zone et les réorientent sur les cellules solaires. Les deux principes les plus importants de concentration du rayonnement lumineux sont représentés sur la figure I.29. Dans le cas des systèmes de lentilles, on utilise des lentilles de Fresnel. Un autre principe consiste à utiliser des systèmes de miroirs [1]. La lumière est réfléchiée par une surface de miroir courbe et on la concentre sur la cellule solaire. Dans le meilleur des cas, il est fait usage de miroirs paraboliques, car ils concentrent les rayons incidents sur un point focal.

L'avantage de la concentration réside à l'utilisation de lentilles ou de miroirs qui peuvent être produites à moindre coût. Il existe aussi un autre avantage, c'est le rendement de la cellule solaire qui augmente avec l'irradiance [1].

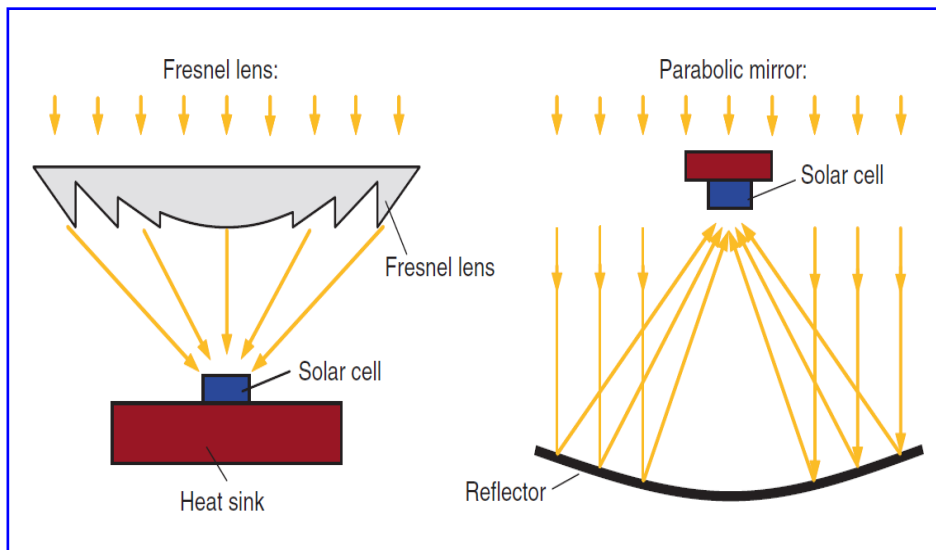


Figure I.29: Principe de la concentration de lumière au moyen d'une lentille de Fresnel (à gauche) et d'un miroir parabolique (à droite) [1].

I.13. Développement futur du rendement des cellules solaires

Une tentative va maintenant être faite pour prévoir l'évolution future du rendement de la cellule solaire. Les développements passé et futur sont représentés sur la *figure I.30*. On peut observer que chaque technologie de cellule solaire suit un certain rythme de son développement. Au début, le rendement d'une nouvelle technologie augmente rapidement, après un certain temps, le développement ralentit, en approchant un rendement limite, qui ne peut être dépassé [53].

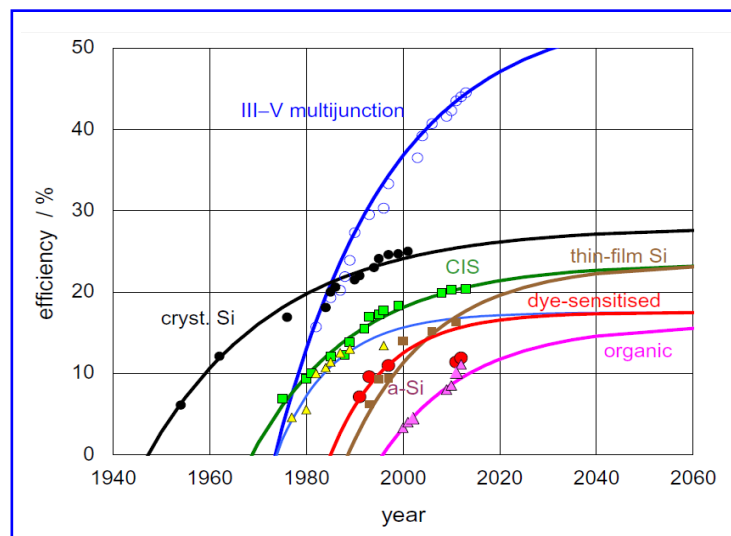


Figure I.30 : Prédications des rendements futurs des cellules solaires [7].

En conclusion, comme le montre la *figure I.31*, nous tenons à contribuer à la commercialisation des technologies de cellules solaires photovoltaïques de troisième génération dans la succession du silicium cristallin de la première génération et les technologies photovoltaïques en couches minces de la deuxième génération [7].

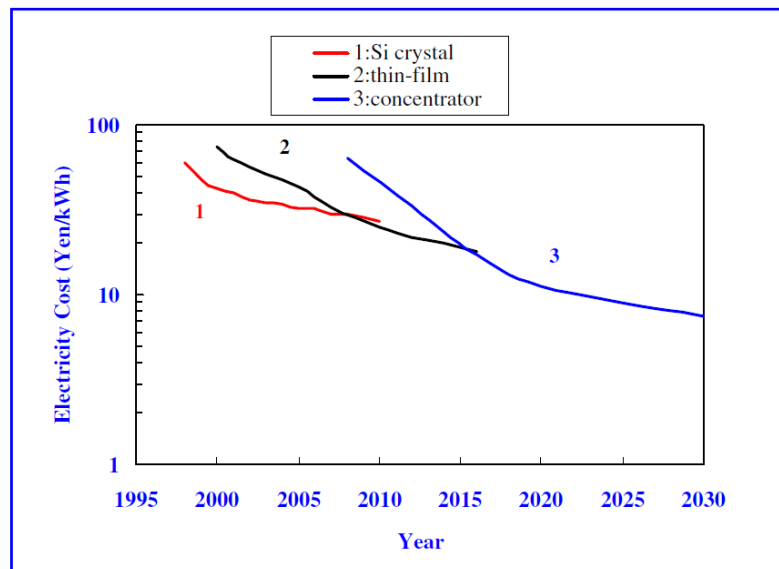


Figure I.31 : Scénario de réduction du coût de l'électricité en développant des cellules solaires à concentration [7].

I.14. Applications des cellules solaires

L'augmentation du rendement, la réduction du coût et l'abaissement au minimum de la pollution sont les bienfaits des systèmes photovoltaïques qui ont conduit à un large éventail de leur application. La première application pratique des cellules solaires a été développée pour les applications spatiales. En commençant par le satellite américain [53, 54].

- Petits modules pour calculatrices et des jouets.
- Grille résidentiel.
- Grille commerciale connecté avec des onduleurs.
- Champs photovoltaïques pour la production d'électricité d'utilité.
- Technique du bâtiment intégré.
- Dessalement et pompage de l'eau.
- Systèmes solaires domestiques.

Les modules photovoltaïques peuvent être intégrés de plusieurs manières différentes, par exemple pour remplacer les tuiles de toiture, à la place de matériaux de façade ou des parasols.

La figure I.32 montre une classification des technologies des cellules solaires avec leurs rendements.

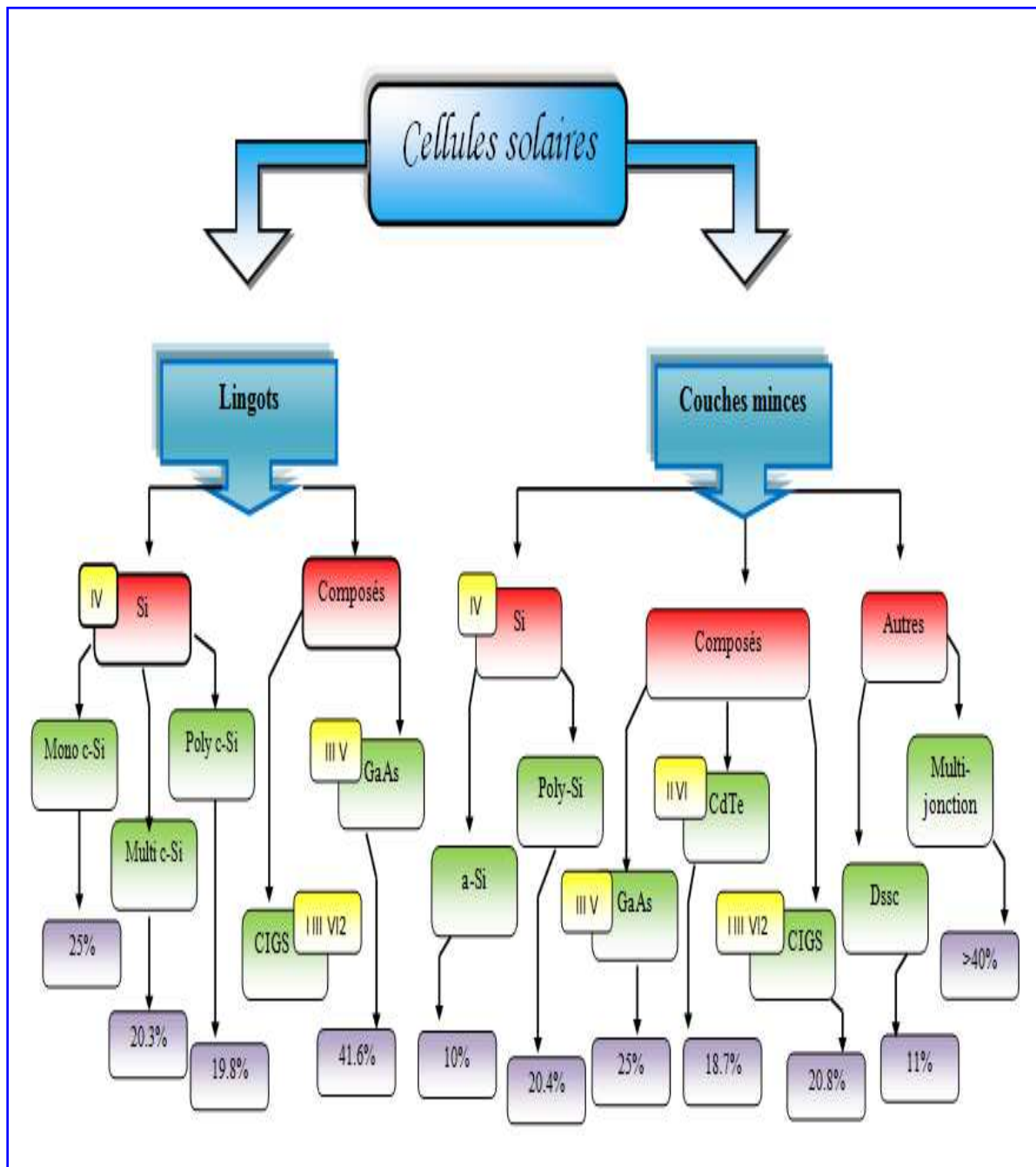


Figure I.32 : Différentes technologies des cellules solaires avec leurs rendements.

Les avantages et les inconvénients de l'énergie photovoltaïque sont résumés dans le *tableau I.3*.

Avantages	Désavantages
Infini, source d'énergie libre	La source d'énergie est diffuse (non concentré)
zéro émission	Le manque de systèmes de stockage d'énergie économique
Pas de bruit	Les coûts élevés d'installation
Versatilité (modulaire et intégrable dans les structures existantes)	Les coûts plus élevés par rapport aux carburants traditionnels

Tableau I.3: Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque.

I.15. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure et le fonctionnement des cellules solaires en général et à base de Cu(In,Ga)Se_2 en particulier. L'étude de la structure de bande a permis de comprendre le rôle des différentes interfaces dans les performances des cellules solaires. La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique a été étudiée à travers le paramètre d'absorbance et la détermination des constantes optiques. En outre, on a présenté les principaux mécanismes de recombinaison responsables des pertes dans les cellules solaires. Enfin, la présentation des différents types de matériaux utilisés dans l'industrie photovoltaïque, nous a permis de constater l'avantage offert par l'utilisation du composé Cu(In,Ga)Se_2 dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer son coefficient d'absorption élevé, son gap direct et sa largeur de bande interdite appropriée, en plus, du faible cout de production des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.

I.16. Références

- [1] K. Mertens, “*Photovoltaics fundamentals, technology and practice*,” United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd, (2014).
- [2] E. Youssef, “*Etude et caractérisations par cathodoluminescence de couches minces d’InGaN pour le photovoltaïque*,” Université de Lorraine & l’Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fes, Thèse de doctorat, (2013).
- [3] L. 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*,” Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Thèse de doctorat, (2011).
- [4] L. El Chaar, L.A. lamont, N. El Zein, “*Review of photovoltaic technologies*,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 2165-2175.
- [5] I.M. Dharmadasa, “*Advances in thin-film solar cells*,” Taylor & Francis Group, LLC, (2012).
- [6] V. Gorge, “*Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V*,” Université Paris Sud - Paris XI, Thèse de doctorat, (2012).
- [7] M.D. Archer, M.A. Green, “*Clean electricity from photovoltaics*,” London, Imperial College Press, (2015).
- [8] G. Poulain, “*Procédés laser pour la réalisation de cellules photovoltaïques en silicium à haut rendement*,” Institut national des sciences appliquées de Lyon, Thèse de doctorat, (2012).
- [9] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, and R.V. Overstraeten, “*Low- cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells*,” In Proceedings of the IEEE, 85 (1997) 711-730.
- [10] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, and B.G. Brooks, “*Limiting efficiency of silicon solar cells*,” Electron Devices, IEEE Transactions on, 31 (1984) 711-716.

- [11] D.H. Macdonald, “*Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells,*” Phd thesis, Australian National University, (2001).
- [12] C. Boulord, “*Développement de techniques de métallisation innovantes pour cellules photovoltaïques à haut rendement,*” Institut national des sciences appliquées de Lyon, Thèse de doctorat, (2011).
- [13] A. Goetzberger, C. Hebling, “*Photovoltaic materials, past, present, future,*” Solar Energy Materials & Solar Cells, 62 (2000) 1-19.
- [14] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock, “*Photovoltaic materials, history, status and outlook,*” Materials Science and Engineering R, 40 (2003) 1-46.
- [15] M.A. Green, “*Third generation photovoltaic’s: advanced solar energy conversion,*” Physics Today, 57 (2004).
- [16] Z.S. Bacar, “*Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe,*” Université Paris-Sud, Thèse de doctorat, (2012).
- [17] S. Coutanson, “*Étude du dopage laser en phases solide et liquide : application à la formation de jonctions ultra-minces dans le silicium,*” Université Louis Pasteur-Strasbourg I, Thèse de doctorat, (2008).
- [18] F. Mesguich, “*Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO₂/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque,*” Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, Thèse de doctorat, (2014).
- [19] A. Gaur, G.N. Tiwari, “*Performance of photovoltaic modules of different solar cells,*” Journal of Solar Energy, 2013 (2013) ID 73458.
- [20] S. Petibon, “*Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l’énergie pour les applications photovoltaïques,*” Université Paul Sabatier, Toulouse III, Thèse de doctorat, (2009).
- [21] L. Fraas, L. pertain, “*Solar cells and their applications,*” John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2010).

- [22] W.N. Shafarman and L. Stolt, “*Handbook of photovoltaic science and engineering*,” Wiley Chichester, (2003).
- [23] L.J. Simpson, J.S. Britt, S. Wiedeman, M.E. Beck, B.S. Joshi, T.L. Vincent, J.P. Delplanque, R.J. Kee, N.B. Gomez, K.M. Williams, et al., “*Process control advancements for flexible CIGS PV module manufacturing*,” NCPV and Solar Program Review Meeting Proceedings, Denver, Colorado, (2003) 604.
- [24] G. Jensen, J. Schaefer, G.M. Hanket, E. Eser, and S. Wiedeman, “*back contact cracking during fabrication of CIGS solar cells on polyimide substrates*,” NCPV and Solar Program Review Meeting Proceedings, Denver, Colorado, (2003) 877-881.
- [25] R. Birkmire, E. Eser, S. Fields, and W. Shafarman, “*Cu(InGa)Se₂ solar cells on a flexible polymer web*,” Prog. Photovolt:Res. Appl., 13 (2005) 141.
- [26] L.L. Kazmerski, “*Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview*,” Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150 (2006) 105-135.
- [27] D.A. Ras, T. Kirchartz, U. Rau, “*Advanced characterization techniques for thin film solar cells*,” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, (2011).
- [28] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, “*Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects*,” Solar Energy, 85 (2011) 1580-1608.
- [29] G. Altamura, “*Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe*,” Université de Grenoble, Thèse de doctorat, (2014).
- [30] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoç, “*Semiconductor solar cells: recent progress in terrestrial applications*,” Superlattices and Microstructures, 49 (2011) 337-364.
- [31] O. Tuzun, “*Polycrystalline silicon films by aluminium Induced crystallization and epitaxy: synthesis, characterizations and solar cells*,” Université de Strasbourg, Thèse de doctorat, (2009).

- [32] Z. Abdin , M.A. Alim , R. Saidur , M.R. Islam , W. Rashmi , S. Mekhilef , A. Wadi, “*Solar energy harvesting with the application of nanotechnology,*” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26 (2013) 837-852.
- [33] S. Kurtz, J. Olson, A. Kibbler, “*High efficiency GaAs solar cells using GaInP₂ window layers,*” *Prac. IEEE PVSC*, 1(1990) 138-140.
- [34] K. Bertness, S. Kurtz, D. Friedman, A. Kibbler, C. Kramer, J.M. Olson, “*29.5% efficient GaInP/GaAs tandem solar cells,*” *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 989.
- [35] T. Takamoto, K. Ikeda, H. Kurita, M. Ohmori, “*Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells,*” *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 381.
- [36] Y. Hamakawa, “*Thin film solar cells next generation photovoltaics and its applications,*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (2004).
- [37] J. Poortmans, V. Arkhipov, “*Thin film solar cells fabrication, characterization and applications,*” John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2006).
- [38] K.W. Böer, “*Handbook of the physics of thin film solar cells,*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg , (2013).
- [39] J. Kaneshiro, N. Gaillard, R. Rocheleau, E. Miller, “*Advances in copper-chalcopyrite thin films for solar energy conversion,*” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010) 12-16.
- [40] S.R. Kodigala , “*Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells,*” Elsevier Inc, (2010).
- [41] W.N. Shafarman, L. Stolt, “*Cu(InGa)Se₂ solar cells,*” John Wiley & Sons, Ltd, (2003).
- [42] M. Gloeckler, “*Device physics of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells,*” Colorado State University, Thèse de doctorat en philosophie, (2005).
- [43] M.M. Islam, T. Sakurai, A. Yamada, S. Otagiri, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki , K. Akimoto, “*Determination of Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ defect phase in MBE grown Cu(In₁₋*

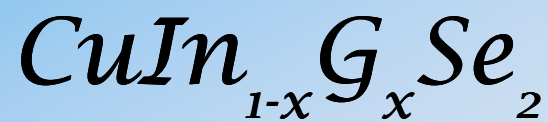
- $x\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin film by Rietveld analysis,” Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 231-234.
- [44] Z. Jehl, “Réalisation de cellules solaires à base d'absorbeurs ultraminces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGSe),” Université Paris Sud, Paris XI, Thèse de doctorat, (2012).
- [45] J.H. Yoon, S. Cho, W.M. Kim, J.K. Park, Y.J. Baik, T.S. Lee, T.Y. Seong, J.H. Jeong, “Optical analysis of the microstructure of a Mo back contact for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and its effects on Mo film properties and Na diffusivity,” Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 2959-2964.
- [46] C. Roger, “Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques,” Université de Grenoble, Thèse de doctorat, (2013).
- [47] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann, “Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells,” Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 816-820.
- [48] C. Colin, “Metallic nano-structures for light-trapping in ultra-thin GaAs and CIGS solar cells,” Université Paris Sud, Paris XI, Thèse de doctorat, (2013).
- [49] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin, “Performance analysis of copper-indium-gallium-diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS,” Current Applied Physics, 10 (2010) S387-S391.
- [50] S.M. Greil, I. Lauer mann, A. Ennaoui, T. Kropp, K.M. Lange, M. Weber, E.F. Aziz, “In situ investigation of wet chemical processes for chalcopyrite solar cells by L-edge XAS under ambient conditions,” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268 (2010) 263-267.
- [51] L.A. Kosyachenko, “Solar cells thin film technologies,” InTech, Croatia (2011).
- [52] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, S. Paetel, S. Efimenko, C. Schlegel, “CIGS thin film solar cells and modules on enamelled steel substrates,” Solar Energy Materials & Solar Cells, 100 (2012) 132-137.

[53] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, “*Solar cells: past, present, future,*” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 (2002) 1-11.

[54] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, “*Flexible solar cells,*” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).

CHAPITRE II

Propriétés du composé



Chapitre II : Propriétés du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

II.1. Introduction

Les composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 ($x=0$), CuGaSe_2 ($x=1$) et Cu(In,Ga)Se_2 ($0 < x < 1$) sont des semi-conducteurs prometteurs pour les applications photovoltaïques ; ceci est dû à leurs gaps directs et leurs coefficients d'absorption qui sont très élevés dans la gamme du spectre solaire.

Dans ce chapitre, on va étudier les propriétés générales de ces composés. On va s'intéresser plus particulièrement aux défauts qu'ils comportent et à leurs propriétés structurales, électriques et optiques qui sont variables en fonction des conditions de préparation.

II.2. Structure cristalline

Les composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 forment l'alliage de Cu(In,Ga)Se_2 , ces composés semi-conducteurs appartiennent à la famille I-III-VI₂. Leurs éléments de réseau sont coordonnés en tétraèdre comme dans tous les semi-conducteurs de type diamant. La structure tétragonale chalcopyrite avec le groupe d'espace de I42d, par exemple le CuInSe_2 , est dérivée de la structure cubique de zinc blende de matériaux II-VI comme le ZnSe , en occupant les sites de Zn en alternance avec des atomes de Cu et In (*figure II.1*). Dans la structure chalcopyrite, chaque atome de la colonne I (Cu) ou de la colonne III (In) comporte quatre liaisons à l'atome de la colonne VI (Se). Chaque atome de Se a deux liaisons avec Cu et deux avec In. Les coefficients d'absorption des composés de structure chalcopyrite par rapport à d'autres semi-conducteurs sont représentés sur la *figure I.12* du *chapitre I*. Le coefficient d'absorption élevé rend les composés à structure chalcopyrite bien adaptés pour les cellules solaires en couches minces. D'autres propriétés importantes pour le fonctionnement des cellules solaires sont la mobilité de charge des porteurs, la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs minoritaires. Ces quantités dépendent beaucoup des conditions de préparation des couches minces [1]. Dans la structure chalcopyrite (tétragonale), les pics (112), (204, 220) et (116, 312) sont les plus intenses, parmi lesquels le pic (112) qui représente l'orientation préférentielle, autrement dit, le pic d'intensité la plus élevée dans la plupart des cas. Les pics (204, 220) étant généralement d'intensité moyenne et les pics (116, 312) les moins élevés. Le

rapport des constantes du réseau c/a dans la structure chalcopyrite est généralement différent de la valeur idéale de deux. La quantité $[2 - (c/a)]$ est une mesure de la distorsion quadratique tétragonale [2]. Les énergies de bande interdite des chalcopyrites I-III-VI₂ sont considérablement inférieures à celles de leurs analogues binaires. Cependant, le système des chalcopyrites couvre une large gamme d'énergies de bande interdite E_g de 1.04 eV pour le CuInSe_2 jusqu'à 2.4 eV pour le CuGaS_2 , couvrant la majeure partie du spectre visible [3].

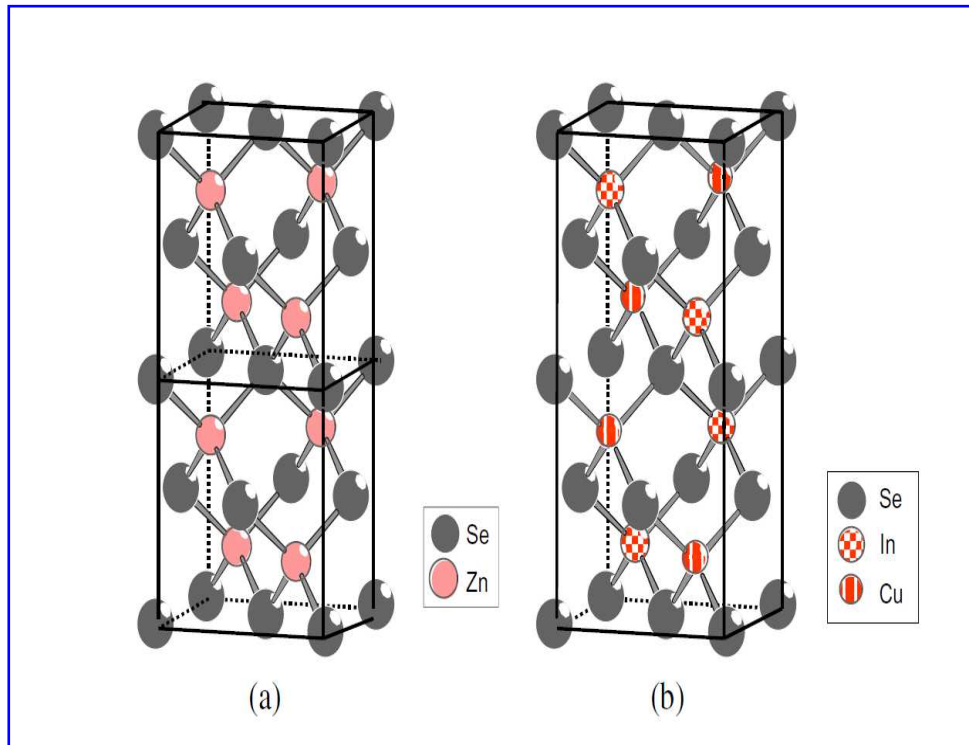


Figure II.1 : Cellules unitaires de composés chalcogénures : (a) structure sphalérite ou zinc blende de ZnSe , (b) structure chalcopyrite de CuInSe_2 [3].

II.3. Diagramme de phases

Par rapport à tous les autres matériaux utilisés pour le photovoltaïque en couches minces, les composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 ont de loin le diagramme de phase le plus compliqué. La *figure II.2* montre le diagramme de phase ternaire, qui comprend tous les composés Cu-In-Ga ternaires. Ce diagramme de phase ternaire complexe peut être réduit à un simple diagramme de phases pseudo-binaire le long de la ligne de liaison entre Cu_2Se et In_2Se_3 (en trait plein sur la *figure II.2*). La *figure II.3* représente le diagramme de phase du composé CuInSe_2 . Ce diagramme de phases montre les quatre phases différentes qui ont été jugées pertinentes dans cette gamme : la phase α (CuInSe_2), la phase β

(CuIn_3Se_5), la phase δ (la phase de la sphalérite à haute température) et Cu_2Se . Un point intéressant est que toutes les phases voisines à la phase α ont une structure similaire. La phase β est effectivement une phase défaut de la chalcopyrite construite par réseaux ordonnés de paires de défauts (lacune de Cu (V_{Cu}) et In-Cu l'antisite (In_{Cu})). De même, la phase Cu_2Se peut être considérée comme construite à partir de la chalcopyrite en utilisant l'antisite Cu-In (Cu_{In}) et Cu interstitiels Cu_i . Le passage à la phase sphalérite provient désorganisant le cation (Cu, In) sous réseau et ramène à la structure de zinc blende. Le domaine d'existence de la phase α CuInSe_2 pure sur la ligne de liaison quasi-binaire Cu_2Se - In_2Se_3 étend d'une teneur en Cu de 24% à 24.5%. Ainsi, la gamme de l'existence d'une seule phase CuInSe_2 est étonnamment petite et ne comprend pas encore la composition stœchiométrique de 25% de Cu. La teneur en Cu des absorbeurs des cellules solaires en couches minces varie généralement entre 22 et 24% atomes de Cu. A la température de croissance de cette région se trouve dans la région à simple phase de la phase α . Toutefois, à la température ambiante, il se situe dans la région $\alpha + \beta$ à deux phases du diagramme de phase d'équilibre. Ainsi, on pouvait s'y attendre une tendance à la séparation de la phase dans CuInSe_2 de qualité photovoltaïque après le dépôt. Heureusement, il se trouve que le remplacement partiel de In avec Ga, ainsi que l'utilisation de substrats contenant du Na, élargit considérablement le domaine monophasé en termes de rapport $(\text{In}+\text{Ga})/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Cu})$. Ainsi, le diagramme de phase allusion à des améliorations substantielles effectivement obtenus ces dernières années par l'utilisation des substrats contenant Na, ainsi que par l'utilisation d'alliages de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [1, 3].

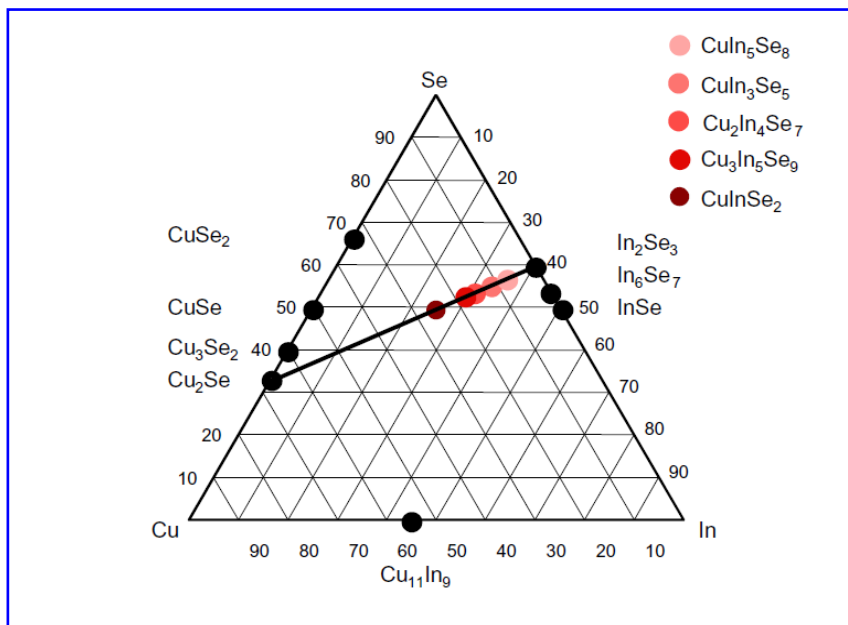


Figure II.2 : Diagramme de phases du système ternaire Cu-In-Se [3].

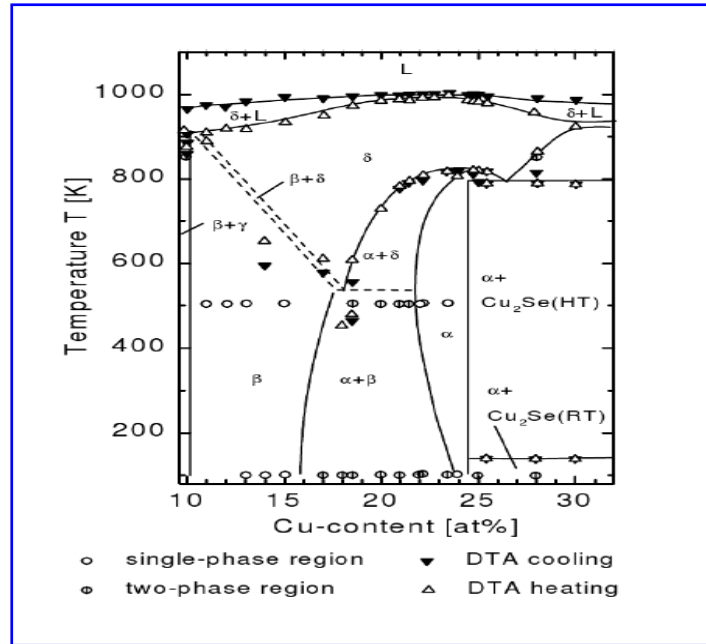


Figure II.3: Diagramme de phases quasi-binaire In_2Se_3 - Cu_2Se d'équilibre pour des compositions autour de la phase chalcopyrite CuInSe_2 [2].

II.4. Défauts dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Le rôle des défauts dans les composés ternaires CuInSe_2 , CuGaSe_2 et leurs alliages, est d'une importance particulière en raison du grand nombre de défauts intrinsèques possibles et le rôle des centres profonds de recombinaison dans la performance des cellules solaires. Le dopage du CuInSe_2 est contrôlé par des défauts intrinsèques. Les échantillons ont une conductivité de type P, si le matériau est pauvre en cuivre et recuit sous pression de vapeur élevée en Se ; tandis que, le matériau riche en cuivre avec carence en Se tend à être de type N. La lacune Se (V_{Se}) est considérée comme le donneur dominant en matériau de type N (et également le donneur de compensation en matériau de type P), et la lacune de Cu (V_{Cu}) est considéré comme l'accepteur dominant dans le matériau de type P pauvre en cuivre [4].

En calculant les défauts métalliques liés à CuInSe_2 et CuGaSe_2 , Zhang et al. [5] ont trouvé que les énergies de formation de certains défauts intrinsèques sont si faibles qu'elles peuvent être fortement influencées par le potentiel chimique des composants (par exemple, par la composition du matériau), ainsi que par le potentiel électrochimique des électrons. Pour la lacune de Cu (V_{Cu}) dans un matériau stœchiométrique et pauvre en cuivre, une énergie de formation négative est même calculée. Cela impliquerait la formation spontanée d'un grand nombre de ces défauts dans des conditions d'équilibre. Les énergies de formation sont faibles mais positives. Ils sont également présents pour la Cu_{In} anti-site dans un matériau riche en

cuivre (ce défaut est un accepteur peu profond qui pourrait être responsable de la conductivité de type P). La dépendance des énergies de formation des défauts sur le niveau de Fermi des électrons pourrait expliquer la forte tendance de CuInSe_2 d'auto-compensation et les difficultés de réalisation du dopage extrinsèque.

Les résultats de Zhang et al. [5] fournissent un bon modèle théorique des énergies de formations des défauts et les énergies des défauts de transitions, qui présentent un bon accord avec les données obtenues expérimentalement. Un résumé des résultats obtenus est représenté schématiquement sur la *figure II.4*.

D'autres résultats importants dans la référence [5] sont des formations d'énergies des défauts complexes tels que $(2V_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}})$, $(\text{Cu}_{\text{In}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ et $(2\text{Cu}_i, \text{Cu}_{\text{In}})$, où Cu_i est un atome Cu interstitiel. Ces formations d'énergies sont encore plus basses que ceux des défauts isolés correspondants. Fait intéressant, le complexe $(2V_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ ne présente pas une transition électronique dans la bande interdite, contrairement à l'anti-site isolé In_{Cu} , qui est un centre de recombinaison profond. Comme le complexe $(2V_{\text{Cu}}, \text{In}_{\text{Cu}})$ est le plus susceptible de se produire dans un matériau riche en indium, il peut accueillir une grande quantité de l'excès (ou même pauvre en Cu) et, en même temps, maintenir la performance électrique du matériau. En outre, les réseaux ordonnés de ce complexe peuvent être considérés comme les blocs de construction d'une série des matériaux pauvres en cuivre, composés Cu-In-Se tels que CuIn_3Se_5 et CuIn_5Se_8 [5].

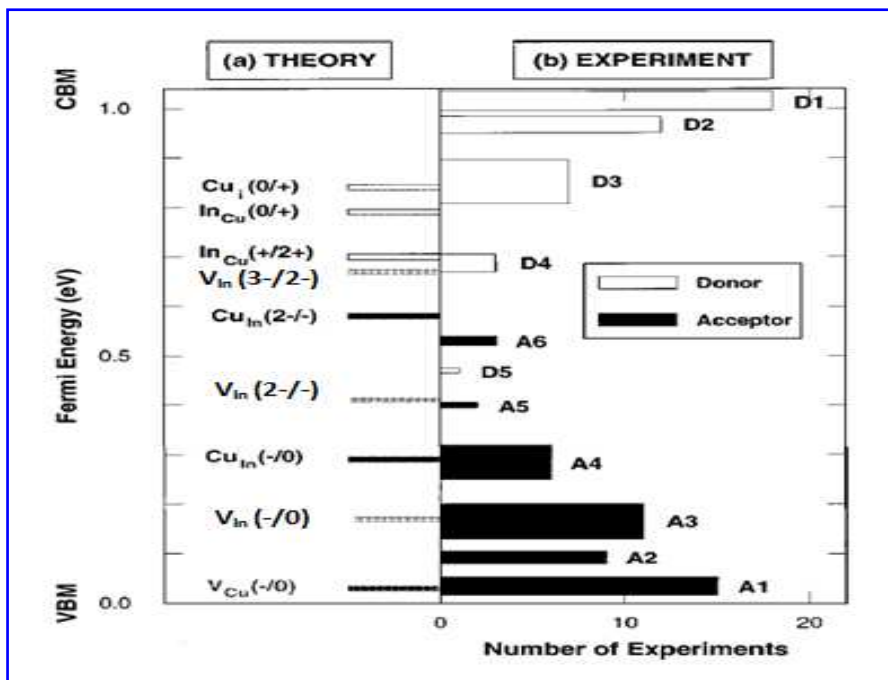


Figure II.4 : Niveaux électroniques des défauts intrinsèques dans CuInSe_2 [5].

Les défauts qui ont la formation supérieure des enthalpies, peuvent avoir moins de génération dans le CuInSe_2 . Les enthalpies et activation des niveaux d'énergies des défauts sont données dans le *tableau II.1*.

Défaut intrinsèque	Energie de formation (eV)	L'activité électrique	Énergies d'activation (meV)
In_{Cu}	1.4	Donneur	35-45, 10-20
Cu_{In}	1.5	Accepteur	30, 40-60
V_{Se}	2.4	Donneur /Accepteur	10, 60-80
V_{Cu}	2.6	Accepteur	40 ou 85
V_{In}	2.8	Accepteur	33, 80, 90, 230, 300-330
Cu_i	4.4	Donneur	21,55
In_{Se}	5.0	Donneur	-
Se_{In}	5.5	Accepteur	-
Cu_{Se}	7.5	Accepteur	230
Se_{Cu}	7.5	Donneur	-
In_i	9.1	Donneur	53, 80
Se_i	22.4	Accepteur	89-130, 153

Tableau II.1 : Énergies de formation et d'activation des niveaux des défauts pour CuInSe_2 [6, 7].

Le défi de la physique des défauts dans $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, selon Zhang et al. [5], est d'expliqué trois effets inhabituels dans ce matériau :

- La capacité de doper $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec des défauts natifs.
- La tolérance de structure hors-stœchiométries.
- La nature électriquement neutre des défauts structurels.

Pour les défauts détectés expérimentalement en couche poly-cristalline (riche en indium) $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, elle est en général fortement compensée, avec une concentration en accepteurs nette de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . Le niveau d'accepteur V_{Cu} peu profond (qui se trouve à environ 30 meV au dessus de la bande de valence) est supposé être le dopant principal dans ce matériau. La lacune de Se (V_{Se}) ainsi que le double donneur In_{Cu} sont considérés comme compensateurs des donneurs [4].

Les niveaux de donneur sont plus profonds dans le composé contenant du Ga mais les niveaux d'accepteurs ne diffèrent pas beaucoup entre CuInSe_2 et CuGaSe_2 . Ceci est cohérent avec les observations de l'accroissement de la conductivité de type P à forte concentration de Ga [8].

En outre, les raisons de modifications métastables microscopiques ont été intensivement étudiées ces dernières années. Les complexes de doubles lacunes (V_{Cu} , V_{Se}) et le défaut anti-site In_{Cu} ont été identifiés comme sources pour les métastabilités. Depuis, deux défauts existent dans plusieurs états de charge et leur influence sur le comportement électronique des cellules solaires CIGS est assez complexe [3].

Le dopage du CIGS est dû à des défauts intrinsèques : la lacune de cuivre (V_{Cu}) est en général l'accepteur dominant pour le matériau de type P, alors que la lacune de sélénium (V_{Se}) est considérée comme le donneur dominant du matériau de type N.

II.5. Effet de sodium sur les couches minces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Le rôle éminent joué par le sodium (Na) incorporé dans les couches absorbantes $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) que l'on trouve principalement dans les joints de grains plutôt que dans la majeure partie des grains et à la surface de la couche pour améliorer les performances de la cellule solaire CIGS [9]. La concentration en Na optimale est d'environ 0.1% atomiques. Les effets attribués à Na sont nombreux : un plus grand rendement de la cellule par des améliorations de facteur de remplissage et de tension en circuit ouvert, augmentation de conductivité de type P, élargissement de la taille des grains [10], augmentation de l'orientation préférentielle selon le plan (112) des couches CIGS [2, 11]. Le sodium favorise l'oxygénation et la passivation des joints de grains [3], améliore la croissance des grains de la couche d'absorption et est aussi efficace pour augmenter la concentration de trous [1]. Une autre interprétation de l'effet bénéfique de Na est basée sur l'incorporation de Na dans le réseau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Na est construit dans le réseau, en remplacement de In ou Ga. Le défaut extrinsèque $\text{Na}_{\text{In}/\text{Ga}}$ devrait alors agir comme un accepteur et améliorer la conductivité de type P. L'incorporation de Na dans le réseau de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est pris en charge par des mesures de diffraction des rayons X qui indiquent une augmentation du volume de la cellule unitaire [3].

Les constantes de réseau a et c diminuent de 5.715 à 5.70 et de 11.385 à 11.35 Å à une augmentation de concentration en Na de 0 à 10% respectivement. D'autre part, la largeur de la bande interdite augmente également de 1.25 à 1.36 eV [2].

Souvent, le sodium est incorporé dans la couche d'absorption par diffusion au cours de la croissance à partir d'un substrat en verre de soude et de la chaux à travers le contact arrière de molybdène. Si le substrat ne contient pas de sodium ou pour mieux contrôler sa teneur en

sodium, il y a d'autres procédés comprenant le dépôt d'une couche mince de précurseur d'un composé de sodium sur la couche de molybdène avant le dépôt du CIGS ou la co-évaporation d'un composé Na pendant le processus de co-évaporation du CIGS [12]. Les principaux matériaux utilisés pour réaliser ces couches sont le NaF, Na_2S , Na_2O_2 et le Na_2Se [1].

En effet, la taille des grains de CIGS est fortement influencée par le Na provenant du substrat. Cependant, les résultats de la littérature divergent sur ce sujet. Tandis que dans certains cas, il a pu être montré que le sodium permettait l'obtention de plus gros grains, l'effet inverse a été aussi souvent observé. Néanmoins, les études concordent sur le fait qu'un apport excessif de sodium mène à la formation de petits grains.

II.6. Propriétés optiques du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

La largeur de la bande interdite des couches minces de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ varie de 1.0 eV (CuInSe_2) pour ($x=0$) à 1.7 eV (CuGaSe_2) pour ($x=1$) [13, 14]. Ces valeurs sont obtenues par la variation du paramètre $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$; ce rapport représente la concentration de gallium qu'on ajoute [15]. La largeur de la bande interdite de l'absorbeur CIGS est de 1.5 eV. Cette valeur peut être adaptée en faisant varier la proportion du gallium dans les couches minces CIGS. Dans les spectres de transmission, le bord de la forte absorption se déplace vers une longueur d'onde inférieure lorsque la teneur en gallium augmente de 0 ; 0.1 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.60 à 1.0 dans les couches $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, comme le montre la *figure II.5* [2].

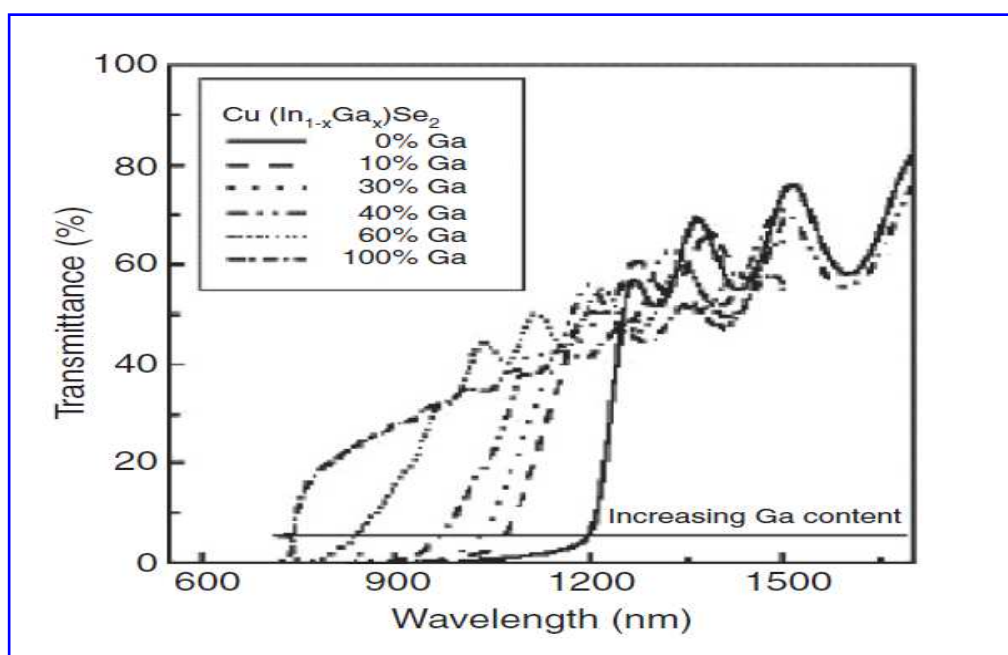


Figure II.5 : Spectres de transmission optique des couches minces $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différentes concentrations de Ga [2].

II.7. Propriétés électriques des composés I-III-VI₂

Les conductivités électriques de CuInSe_2 , CuGaSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 jouent un rôle important dans les couches absorbantes des cellules solaires pour contrôler le rendement.

La conductivité de l'échantillon peut facilement être modifiée en faisant varier largement les rapports de composition intrinsèques sans dopage. Les conductivités de type N et P peuvent être obtenues. Cependant, il est difficile de faire du CuGaSe_2 de type N plutôt que de type P, car la création de sites Ga_{Cu} dans le CuGaSe_2 n'est pas une tâche facile comme le In_{Cu} dans le CuInSe_2 , qui sont responsables de la conductivité de type N [2].

II.7.1. Conductivité de CuInSe_2

Le CuInSe_2 (CIS) est l'un des candidats potentiels comme absorbeur pour les cellules solaires en couches minces en raison de sa conductivité de type N, intrinsèque, et de type P, en plus de sa stabilité aux rayonnements. Le type de conductivité dépend de l'écart de molécularité $\Delta m = (\text{Cu}/\text{In}) - 1$ et de stœchiométrie $\Delta S = [2\text{Se}/(\text{Cu} + 3\text{In})] - 1$. Si $\Delta m > 0$ (riche en cuivre) et $\Delta S > 0$ (riche en sélénium), les échantillons montrent une conductivité de type P, sinon les échantillons présentent une conductivité de type N pour $\Delta S < 0$ (pauvre en sélénium) et Δm négative (riche en indium). Dans certains cas, les deux conductivités de type N et P sont observés pour les conditions $\Delta m > 0$ et $\Delta S < 0$. Les résultats ci-dessus sont effectivement confirmés par l'étude de plus d'une centaine de monocristaux de CuInSe_2 . La *figure II.6* montre la façon dont la conductivité de type N et P dépend des compositions de CuInSe_2 proche de la stœchiométrie des monocristaux [16].

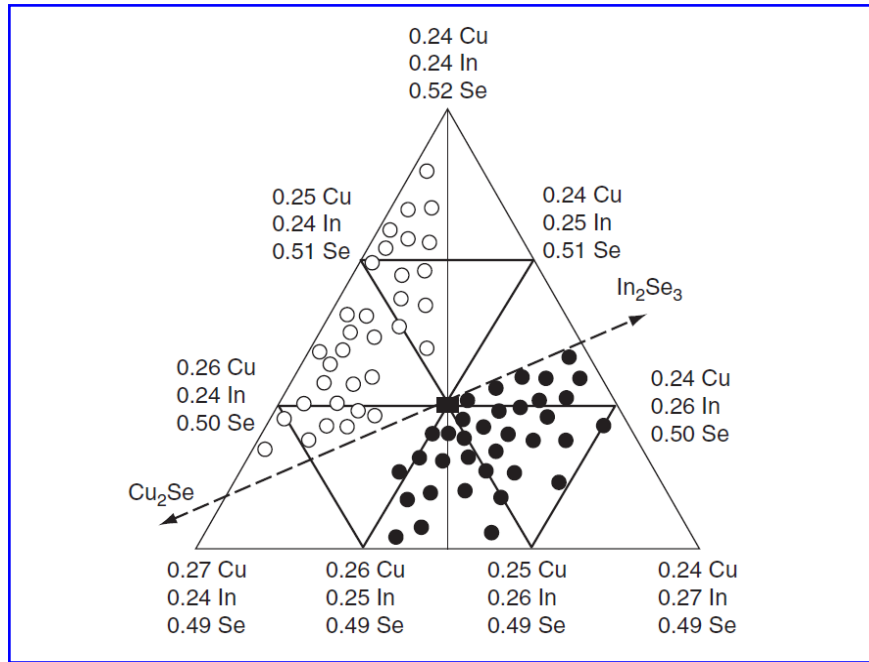


Figure II.6: Distinction de la conductivité de type N (●) et de type P (○) basée sur la composition proche de la stœchiométrie (■) monocristaux CuInSe_2 [2].

Pour plus de 25 at.% de Cu dans le CuInSe_2 la conductivité est de type P alors que pour une proportion moindre, la conductivité est intrinsèque ou de type N. L'écart de stœchiométrie ΔS est positif; les couches sont de type P, ce qui indique probablement la participation des lacunes métalliques et l'excès de Se. Si ΔS est négatif, la conductivité intrinsèque ou de type N se produit [2]. Les monocristaux CuInSe_2 , CuGaSe_2 recuits sous un minimum de sélénium à 600-800 °C pendant 24 h montrent une conductivité de type N, tandis que les échantillons recuits sous un maximum de sélénium montrent une conductivité de type P.

Les défauts intrinsèques tels que In_{Cu} , V_{Se} et In_i sont les principaux donneurs profonds du matériau de CuInSe_2 de type N [2].

II.7.2. Conductivité de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Le contrôle du processus de croissance est basée sur le fait que la teneur en cuivre d'une couche de CIGSe est soit élevé ($[\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}] > 1$, riche en cuivre) ou faible ($[\text{Cu}]/[\text{In}+\text{Ga}] < 1$, pauvre en cuivre) [17, 18]. Le meilleur rendement des cellules solaires a été obtenu pour le rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ compris entre 0.9 et 1 [15]. D'autre part, Li et al. [19] ont montré que les couches riches en cuivre ont été converties en couches de pauvres en cuivre par le procédé de recuit.

Comme le montre la *figure II.7*, la résistivité diminue avec l'augmentation de x dans les couches minces de CIGS. En comparaison, les couches recuites sous Se montrent que la résistivité est plus faible pour les valeurs de x inférieures à une certaine mesure [20].

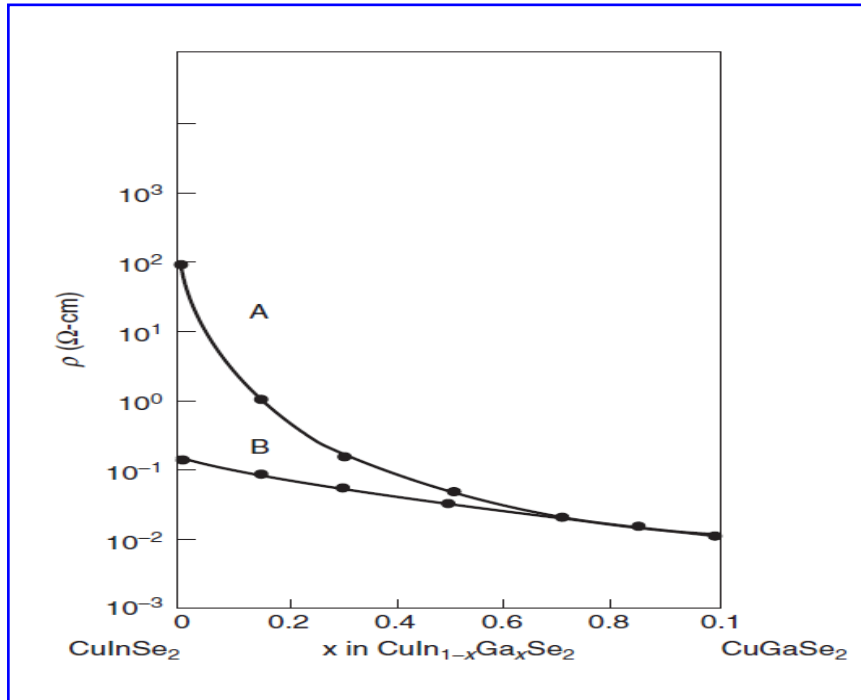


Figure II.7 : Variation de la résistivité avec la composition dans les couches minces CIGS; (A) tel que croissance et (B) recuit [2].

La résistivité (ρ) de la couche de CIGS augmente de 10 à $5 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ avec la diminution de la température du substrat dans l'intervalle 550 à 450°C , alors qu'aucune variation remarquable en (ρ) n'est observée avec la variation de la température du substrat inférieure à 450°C [21].

II.7.3. Mobilité de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

La concentration des porteurs et la mobilité de Hall diminuent avec l'augmentation de la proportion de gallium $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ dans les cristaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ déposés par la méthode de déplacement de chaleur (THM) montrée sur la *figure II.8*. Les changements de type de conductivité : du type N au type P, indique que les donneurs peu profonds sont compensés par les accepteurs. Tous les cristaux de type N peuvent se convertir en type P après un recuit sous une pression maximum de Se à 600°C pendant 24 h et leur concentration en trou est plus de 10^{17}cm^{-3} [22].

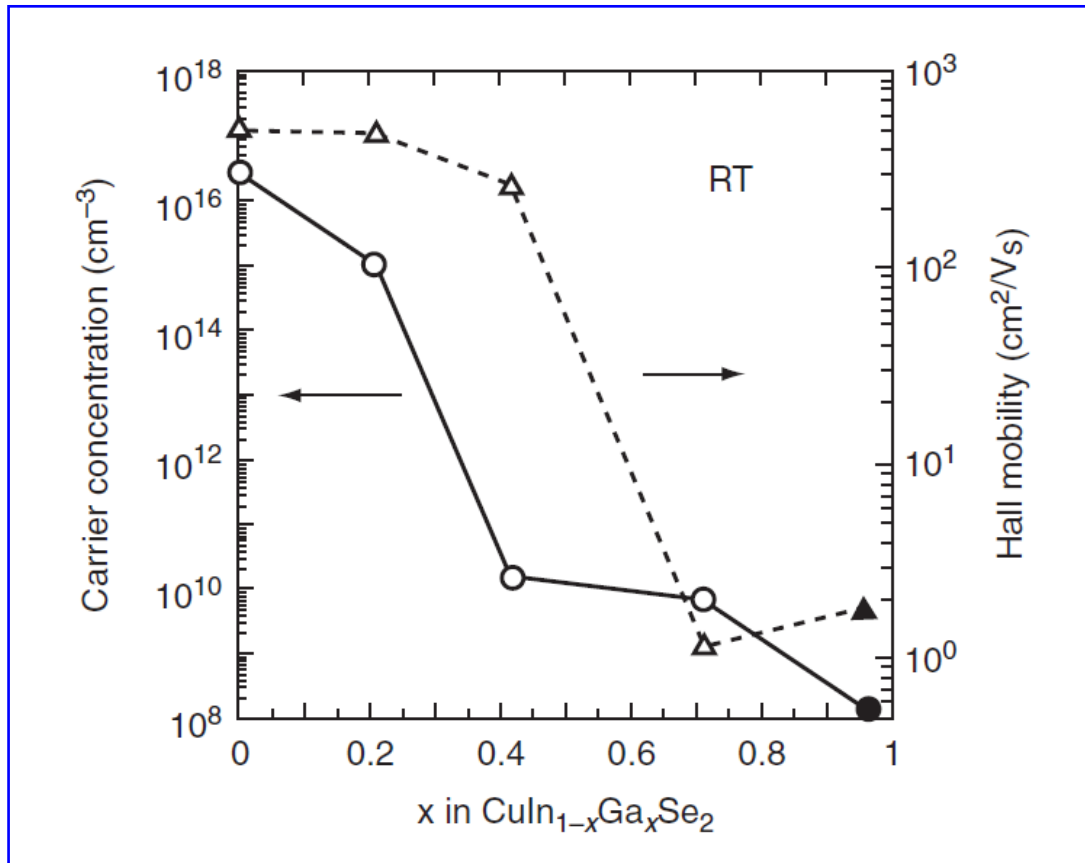


Figure II.8: Variation de la concentration de porteurs et mobilité de Hall pour les cristaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en fonction de x [22].

II.8. Conclusion

Ce chapitre résume les différentes propriétés physiques des composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Il a été constaté par l'intermédiaire des techniques de caractérisation structurales, électriques et optiques qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ces composés pour l'utilisation photovoltaïque, leurs applications restent limitées, et ceci à cause de la structure complexe de leurs défauts intrinsèques, dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales. Ainsi, des efforts considérables doivent être fournis afin de comprendre davantage les propriétés du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques.

II.9. Références

- [1] Y. Hamakawa, “*Thin film solar cells next generation photovoltaics and its applications,*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (2004).
- [2] S.R. Kodigala , “*Thin films and nanostructures $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ based thin film solar cells,*” Elsevier Inc, (2010).
- [3] M.D. Archer, M.A. Green, “*Clean electricity from photovoltaics,*” Imperial College Press, London, (2015).
- [4] T. Markvart, L. Castaner, “*Solar cells: materials, manufacture and operation,*” Elsevier Ltd, (2005).
- [5] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, “*Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor,*” Physical review B, 57 (1998) 9642-9656.
- [6] D. Fischer, N. Meyer, M. Kuczmik, M. Beck, A.J. Waldau, M.Ch.-L. Steiner, “*CVD of CuGaSe_2 for thin film solar cells with various transport agents,*” Solar Energy Mater. & Solar Cells, 67 (2001) 105-112.
- [7] R. Caballero, C. Guillen, “*Comparative studies between Cu-Ga-Se and Cu-In-Se thin film systems,*” Thin Solid Films, 403-404 (2002) 107-111.
- [8] D. Schroeder, J. Hernandez, G. Berry, A. Rockett, J. Appl. Phys., 72 (1998) 749-752.
- [9] L.A. Kosyachenko, “*Solar cells thin film technologies,*” InTech, Croatia (2011).
- [10] K. Granath, M. Bodegard, L. Stolt, “*The effect of NaF on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells,*” Solar Energy Mater. & Solar Cells, 60 (3) (2000) 279-293.
- [11] W.N. Shafarman, L. Stolt, “ *$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,*” John Wiley & Sons, Ltd, (2003).
- [12] D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.J. Haug, H. Zogg, A.N. Tiwari, “*Effects of NaF coevaporation on structural properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films,*” Thin Solid Films, 431-432 (2003) 37-40.

- [13] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, R. Hong, C. Tao, Y. Huang, Z. Ni, S. Zhuang, “*Synthesis of single phase chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method,*” Mater. Research Bulletin, 51 (2014) 302-308.
- [14] C.J. Stolle, T.B. Harvey, B.A. Korgel, “*Nanocrystal photovoltaics: a review of recent progress,*” Current Opinion in Chem. Eng, 2 (2013)160-167.
- [15] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, “*The effect of Ga grading in CIGS thin film solar cells,*” Thin Solid Films, 480-481 (2005) 520-525.
- [16] H. Neumann, R.D. Tomlinson, “*Relation between electrical properties and composition in CuInSe_2 single crystals,*” Solar Cells, 28 (1990) 301-313.
- [17] N. Barreau, J. Lahnemann, F.C. Devy, L. Assmann, P. Bertoncini, J. Kessler, “*Impact of Cu-rich growth on the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ surface morphology and related solar cells behavior,*” Solar Energy Materials & Solar Cells, 93 (2009) 2013-2019.
- [18] J. Liu, D.M. Zhuang, M.J. Cao, C.Y. Wang, M. Xie, X.L. Li, “*Preparation and characterization of Cu(In,Ga)Se_2 thin films by selenization of $\text{Cu}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}$ and In_2Se_3 precursor films,*” International Journal of Photoenergy, 2012 (2012)1-7.
- [19] Z.H. Li, E.S. Cho, S.J. Kwon, “*Properties of the Cu(In,Ga)Se_2 absorbers deposited by electron-beam evaporation method for solar cells,*” Current Appl. Phys, 11 (2011) 28-33.
- [20] C. Paorici, L. Zanotti, N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, “*Crystal growth and properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ chalcopyrite compound,*” Solar Energy Materials , 1 (1979) 3-9.
- [21] M. Lammer, U. Klemm, M. Powalla, “*Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se_2 deposition,*” Thin Solid Films, 387 (2001) 33-36.
- [22] H. Miyake, T. Haginoya, K. Sugiyama, “*THM growth and characterization of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ solid solutions,*” Solar Energy Mater & Solar Cells, 50 (1998) 51-56.

CHAPITRE III

*Techniques de croissance des
composés chalcopyrite I-III-VI₂*

Chapitre III : Techniques de croissance des composés chalcopyrites I-III-VI₂

III.1. Introduction

Un grand nombre de techniques de croissance ont été développés au cours des dernières années pour développer un grand nombre de cristaux. Ces techniques diffèrent selon la nature du matériau. Une variété de techniques a été utilisée pour la croissance des cristaux des composés chalcopyrites I-III-VI₂, telles que CuInSe₂, CuGaSe₂ et Cu(In,Ga)Se₂, destinés à la fabrication des cellules solaires.

Les techniques de croissances existantes peuvent être classées en trois grandes catégories, chacune de ces techniques a son propre mérite et son applicabilité qui sont les suivantes:

- Croissance à partir de masses fondues.
- Croissance à partir de la solution liquide.
- Croissance à partir de la phase vapeur.

Les techniques de dépôt des couches minces des composés chalcopyrites I-III-VI₂ ont aussi été abordées dans le cadre de ce chapitre. Ces techniques peuvent être utilisé sous au sans vide.

III.2. Méthodes des croissances des lingots

III.2.1. Croissance à partir des masses fondues

La croissance des cristaux par fusion, est une croissance monocristalline liquide-solide. La croissance en tant que tel peut être très rapide et la pureté des cristaux obtenus peut être très élevée. C'est le processus commercial le plus exploitée pour la croissance des monocristallins. Les techniques importantes relevant de la croissance liquide-solide monocristallin sont les suivantes: technique de Bridgman, Czochralski à encapsulation liquide (LEC), fusion de zone, Kyropoulos technique (KT).

III.2.1.1. Technique de Bridgman

Cette technique a été développée à l'origine par Bridgman en 1925 pour faire croître les monocristaux de certains métaux tels que le tungstène, l'antimoine et le bismuth, et par la suite le procédé a été exploité par Stockbarger pour faire croître de gros cristaux de fluorure de lithium [1]. Le procédé peut être effectué verticalement ou horizontalement.

■ *Technique de Bridgman horizontale*

La charge contenue dans un tube en quartz est placée à l'intérieur d'un four positionné horizontalement. La solidification directionnelle est provoquée en retirant lentement le tube contenant la charge à partir de l'intérieur du four. Alternativement, le creuset peut être immobilisé, et le four peut être déplacé. La *figure III.1* montre le schéma d'une configuration de Bridgman horizontale dans laquelle le tube contenant la charge est maintenu à l'intérieur du four.

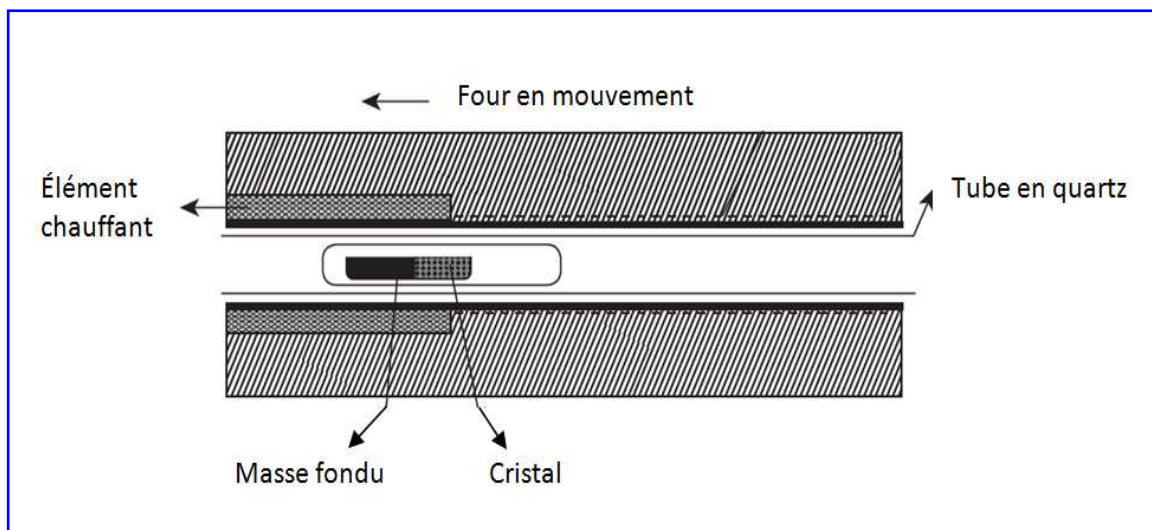


Figure III.1 : Représentation schématique de la technique de Bridgman horizontale [1].

■ *Technique de Bridgman verticale*

Dans un four de ce type, qui est appelé un four à zone unique, le creuset ou l'élément chauffant est déplacé verticalement sous un profil de température fixe [2]. Dans certains cas, le creuset est maintenu stationnaire dans un four avec un profil de température qui produit un gradient sensiblement linéaire, et le four est alors déplacé vers le haut. Initialement, l'ensemble du matériau dans le creuset est fondu et homogénéisé. La *figure III.2* montre le schéma d'une configuration de Bridgman verticale.

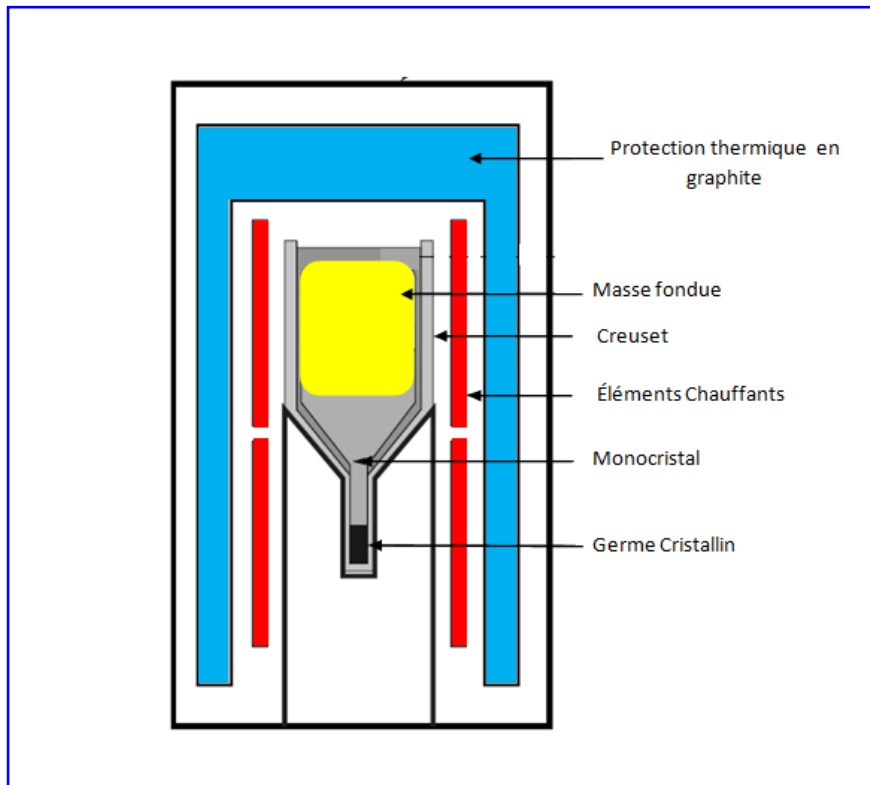


Figure III.2 : Représentation schématique de la technique de Bridgman vertical [2].

■ Technique de Bridgman-Stockbarger

La technique de Bridgman-Stockbarger est une modification de Bridgman vertical. Elle emploie un seul tampon d'isolation thermique séparant un four vertical en deux zones, une zone à haute température et une zone à basse température supérieure comme représenté sur la figure III.3 [3]. Pour une isolation thermique efficace, une barrière thermique devrait les séparer. Un déflecteur réfléchissant (souvent de feuille Pt) dont la taille permet seulement le passage du creuset est souvent utilisée pour séparer les zones. Pour assurer des conditions isothermes dans les régions distinctes, il est utile que les parois intérieures du four sont constituées d'un matériau de conductivité thermique élevée [1].

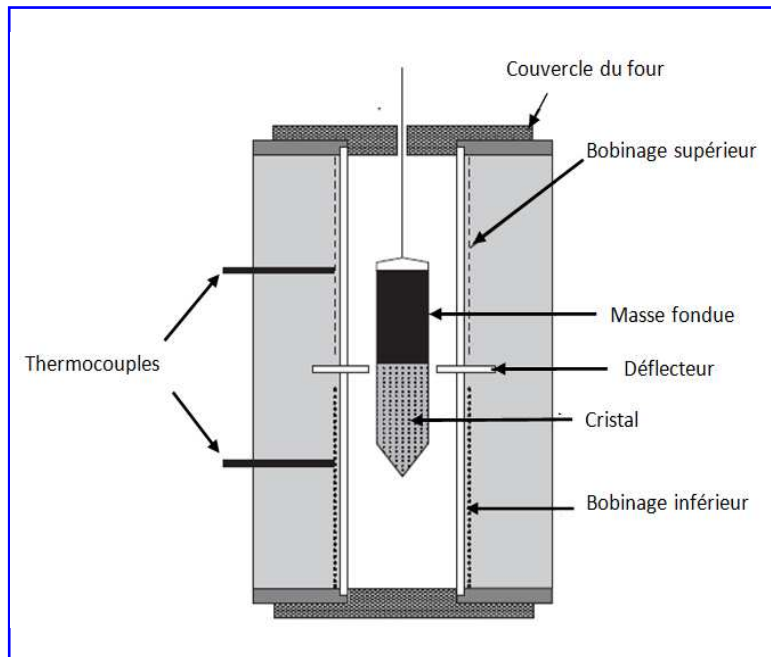


Figure III.3 : Représentation schématique d'un four à deux zones se composant de deux bobinages indépendants du four, séparées par un déflecteur avec le profil de température [1].

III.2.1.2. Méthode de Czochralski à encapsulation liquide

Pour la Méthode de Czochralski à encapsulation liquide (LEC), la masse fondue est contenue dans un creuset, mais les cristaux débutent leur croissance à la surface supérieure libre de la masse fondue de sorte qu'il n'y a pas de contact entre le cristal et le creuset. Afin d'empêcher l'évaporation d'éléments constitutifs, un agent d'encapsulation est nécessaire. Le matériau d'encapsulation doit, bien entendu, être réalisé en un matériau qui est moins dense que le matériau dans le creuset et ne doit pas être dissous dans la masse fondue. Comme le cristal croît, il est lentement tiré vers le haut de sorte que l'interface solide/liquide est juste au-dessus du niveau de la surface du liquide. La température de fusion et la vitesse de traction dépendent de la vitesse à laquelle la chaleur est enlevée et ils peuvent être modifiés de façon indépendante. Dans la croissance LEC, la surface est couverte par une couche d'encapsulation de liquide de l'oxyde borique B_2O_3 . Le cristal axialement rotatif est retiré à travers la matière d'enrobage, puis se refroidit naturellement par rayonnement thermique, et par conduction et convection par l'intermédiaire du gaz ambiant à haute pression (figure III.4) [4].

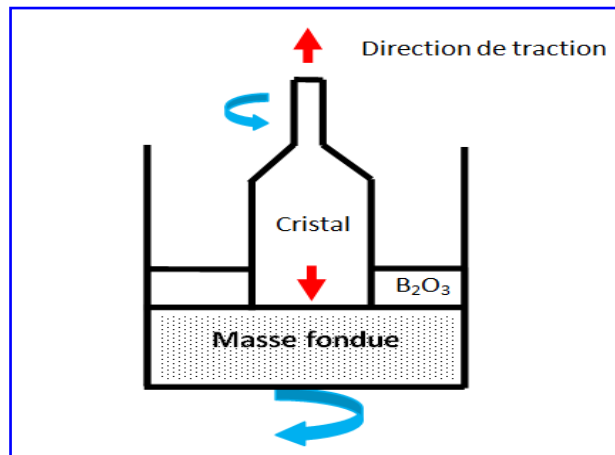


Figure III.4 : Schéma de la technique de croissance LEC. La flèche creuse indique l'interface liquide/solide où la croissance a lieu [4].

III.2.1.3. Méthode de la fusion de zone

Cette méthode consiste principalement à la purification des lingots par des fusions successives. Les différents types de la fusion de zone sont représentés sur la figure III.5. Pour l'élimination des contaminants, on place tout d'abord le lingot à purifier dans une zone étroite de fusion, puis, la recristallisation de l'échantillon est obtenue en déplaçant le lingot ou le dispositif de chauffage. Un avantage de la fusion de zone est qu'une recristallisation multiple de l'échantillon est possible, ce qui permet la purification chimique de la substance [5].

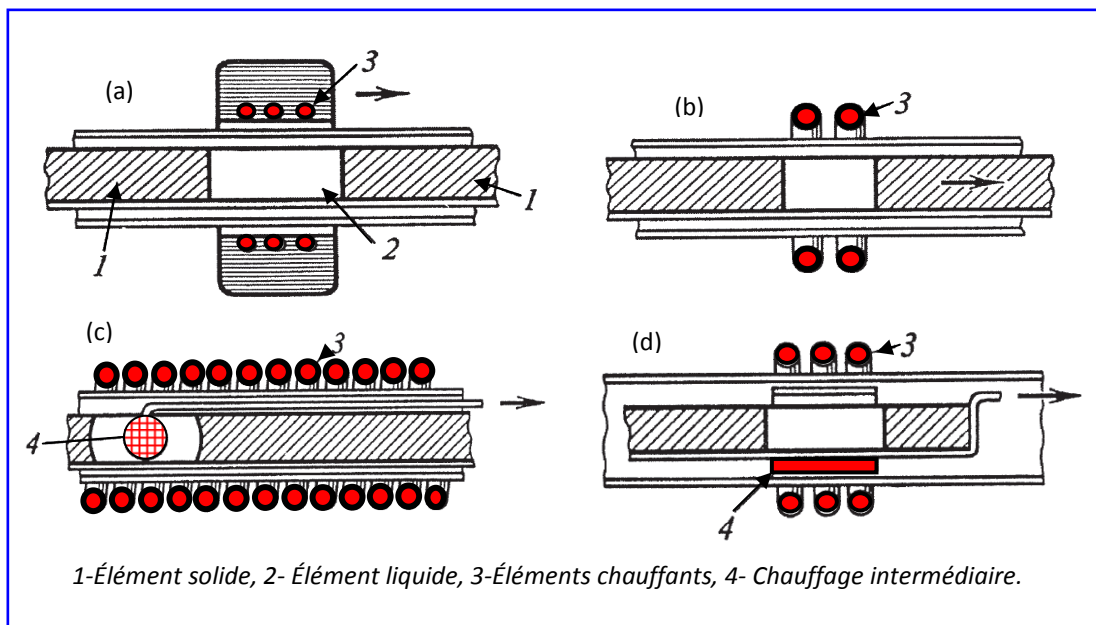


Figure III.5 : Schémas de la fusion de zone. (a) chauffage avec résistance, (b) chauffage à haute fréquence directe, (c-d) chauffage par induction avec un chauffage intermédiaire [5].

III.2.1.4. Technique de Kyropoulos

La technique de Kyropoulos (KT) a été développée par Spyro Kyropoulos, pour la croissance des monocristaux d'halogénures alcalins. KT est une technique industrielle largement utilisée.

Elle présente les principaux avantages suivants:

- Croissance des cristaux sous vide.
- Utilisation d'une ou quelque striction des mesures pour éviter des défauts de terre.
- Utilisation de faibles gradients de température dans la zone de cristallisation.
- Utilisation de la même zone à l'intérieur du creuset pour le recuit des cristaux.
- Fours simples et peu coûteux.

Le processus de Kyropoulos permet la croissance de cristaux avec des gradients de température de 0.05 à 1.0 °C/mm et un recuit dans la même enceinte de croissance. En conséquence, les cristaux ne présentent pas de sous-grains, des contraintes résiduelles sont de 0.1 à 0.3 kg/mm², et par conséquent, une faible densité de dislocations. Le diamètre maximal et le poids des cristaux obtenus est donc de 300 mm et 30 kg. La durée de la plus grande course de la croissance des cristaux est de deux semaines. La *figure III.6* montre la croissance typique des cristaux par KT [4].

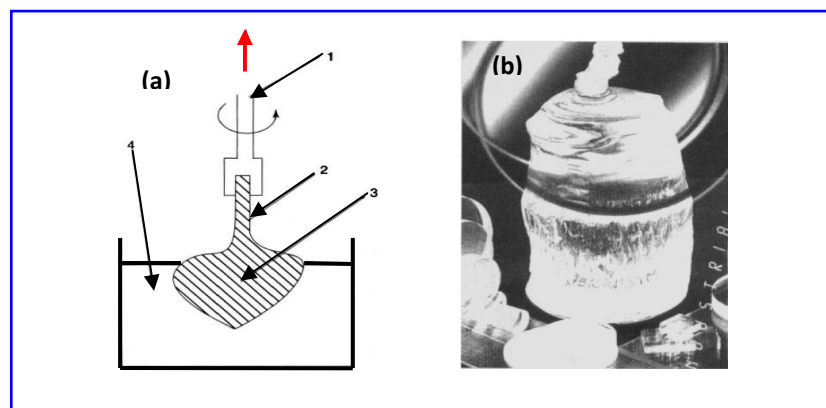


Figure III.6: (a) Schéma de la technique Kyropoulos (KT); 1-Tournant et en tirant tige, 2-Grain, 3-Cristal croissant, 4-Masse fondue, (b) Vue de cristal KT [4].

III.2.2. Croissance à partir de la solution liquide

Le principe de base de la technique de croissance à partir de la solution liquide consiste à dissoudre un matériau dans un solvant approprié et ensuite à précipiter les cristaux à partir de la solution sursaturée d'une manière contrôlée. Par conséquent, ce sont des méthodes de croissance poly-cristalline [1].

III.2.2.1 Technique de déplacement de chaleur

La technique de déplacement de chaleur (THM), qui est l'une des techniques de croissance de la solution, a été appliquée avec succès pour la croissance de plusieurs composés monocristaux de II-VI, III-V et I-III-VI₂ [6].

La méthode THM combine les avantages de pureté de la zone de raffinage et les basses températures nécessaires pour obtenir une croissance de grande surface, une composition uniforme, de faibles défauts et une orientation cristalline définie. Une illustration schématique de la méthode de déplacement de chaleur est représentée sur la *figure III.7*. Une zone de solvant fondu est déplacée lentement à travers un matériau de source solide. Dans ce procédé, la dissolution de la matière première se produit au recul interface liquide/solide (T_2) et la cristallisation de la matière première se produit en solution en continu à l'interface d'avance (T_1). L'avantage majeur de cette méthode est une température de croissance plus faible par rapport à la croissance de la masse fondue proche de la stœchiométrie. La température de croissance minimale réduit la contamination possible de la densité de défauts dans les cristaux. En outre, le procédé de THM produit un effet de purification par solvant. Les inconvénients de cette méthode sont le taux de croissance faible (environ 5 mm /jour) et la difficulté à obtenir des composés quasi-stœchiométriques. Le choix du matériau solvant est important dans la croissance THM. Le plus grand succès revient à l'utilisation d'une charge cylindrique constitué de deux segments (matière première et solution). En ce qui concerne la croissance des composés III-I-VI₂, la méthode THM utilise l'indium comme solvant [6].

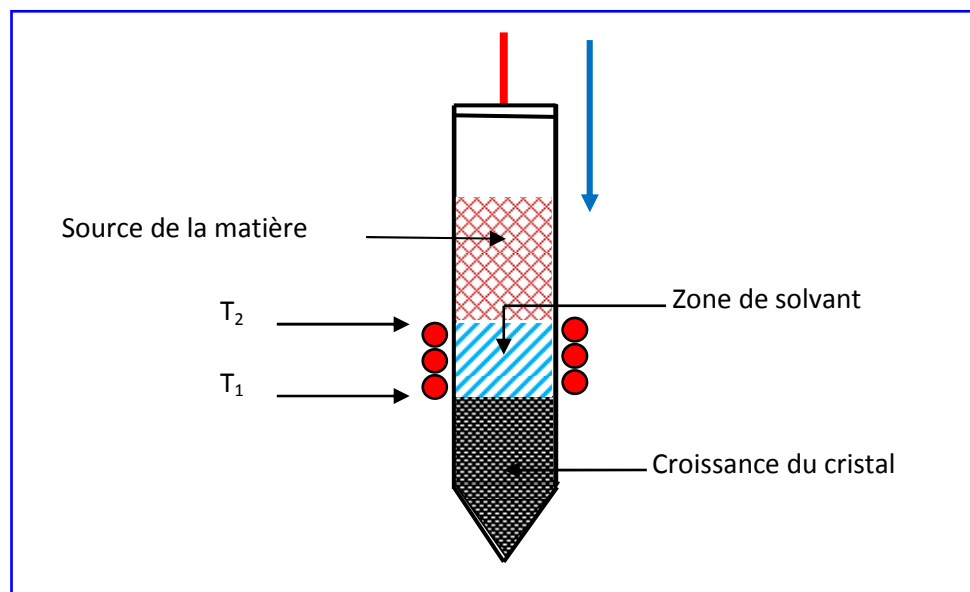


Figure III.7 : Schéma de la méthode de déplacement de chaleur [4].

III.2.3. Croissance à partir de la phase vapeur

Jusqu'aux années 1960, les techniques de croissance de vapeur ont été principalement utilisées pour obtenir des cristaux massifs.

III.2.3.1. Transport chimique en phase vapeur

La caractéristique de cette méthode est l'implication d'une réaction chimique. Les réactions chimiques peuvent être réversibles ou irréversibles. Ils peuvent être simples ou complexes. Mais en raison de la réaction chimique, la concentration des substances transportées dans la phase vapeur augmente fortement. Par conséquent, il est possible de cristalliser les matériaux qui ont une pression de vapeur négligeable à des températures de cristallisation. En fait, l'introduction de transport de vapeur assistée par réaction chimique est considérée comme l'une des contributions les plus importantes dans le domaine de la croissance des cristaux, ce qui améliore considérablement la portée de croissance en phase vapeur [1].

La carte suivante (figure III.8) donne une classification générale des techniques de croissance des lingots I-III-VI₂.

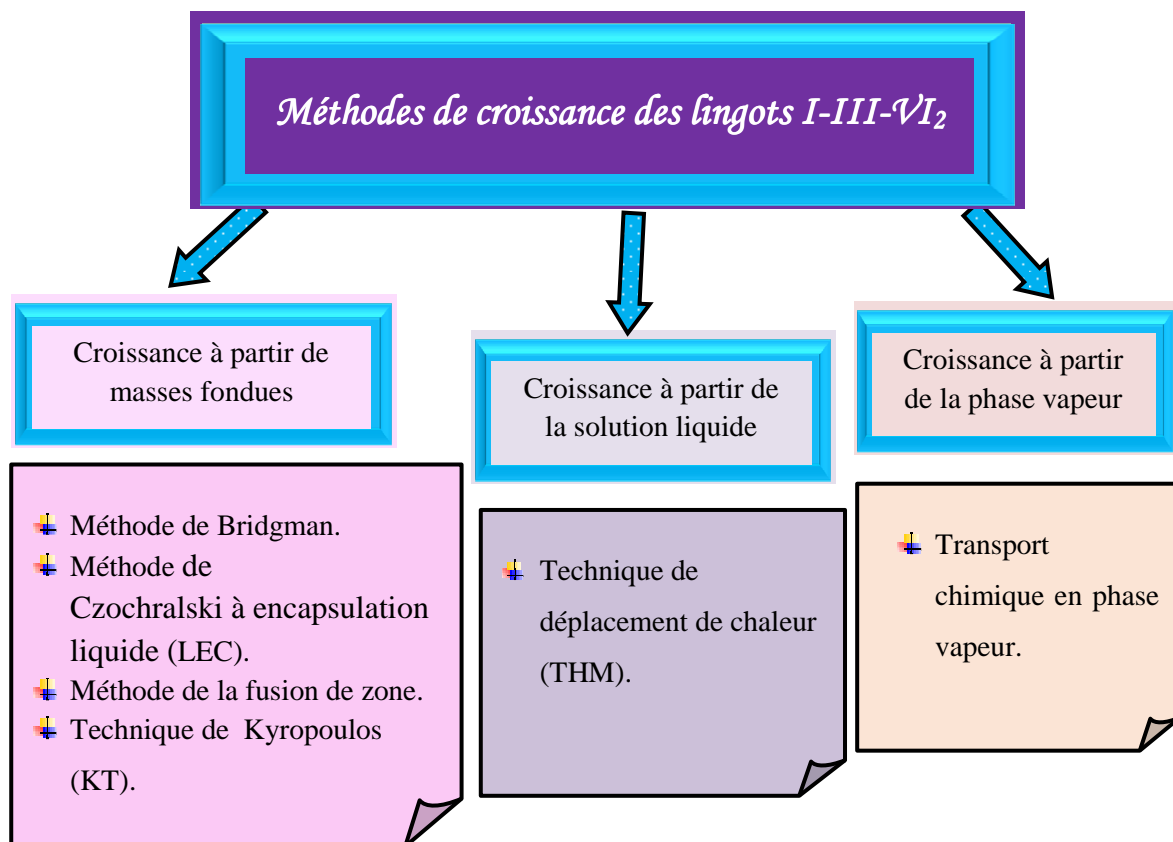


Figure III.8 : Classification générale des techniques de croissance des lingots I-III-VI₂.

III.3. Techniques de dépôt du composé Cu(In,Ga)Se₂ en couche mince

Plusieurs procédés, sous vide ou sans vide, sont utilisés pour déposer des couches minces CIGS, dont certains sont brièvement décrites ci-dessous.

III.3.1. Méthodes sous vide

III.3.1.1. Co-évaporation

Parmi les différents procédés d'élaboration du composé Cu(In,Ga)Se₂, la co-évaporation est le procédé qui permet actuellement d'obtenir les meilleurs rendements (20.4%)[7].

La méthode la plus simple pour former le CIGS par co-évaporation est le procédé dit en une étape. Dans ce procédé, les 4 éléments sont déposés simultanément durant tout le dépôt. La composition est ainsi contrôlée directement en ajustant les vitesses d'évaporation (et donc les températures) de chaque élément. Une seconde méthode de co-évaporation du CIGS, dite Boeing, a vu le jour dans les années 1980. Dans ce procédé, le CIGS est évaporé en 2 phases. Premièrement, il est déposé avec une composition riche en cuivre ($[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$). La couche formée pendant cette première étape est un mélange d'une phase CIGS stœchiométrique ($[Cu]/([In]+[Ga]) \approx 1$) et d'une phase Cu_{2-x}Se liquide. La présence de cette phase liquide permet d'augmenter l'inter-diffusion des éléments évaporés, et donc une meilleure cristallisation du CIGS. Il en résulte un matériau avec de plus gros grains que dans un procédé une étape. La phase Cu_{2-x}Se étant conductrice, sa présence aux joints de grains du CIGS est source de courts-circuits. La seconde étape du procédé consiste donc à évaporer les éléments avec un flux de Cu réduit afin d'éliminer cette phase en appauvrissant la couche en cuivre. De plus, une composition légèrement pauvre en Cu ($[Cu]/([In]+[Ga]) = 0.8-0.9$) permet d'augmenter le dopage P du CIGS par augmentation de la densité de lacunes de cuivre V_{Cu} . Un troisième procédé plus récent, dit à 3 étapes, a permis d'atteindre les records actuels de rendements en laboratoire, un schéma du montage est représenté sur la *figure III.9*.

La première étape consiste à déposer une couche précurseur de (In,Ga)₂Se₃ en évaporant uniquement In, Ga et Se à environ 400°C. A cette température, les métaux (In, Ga) forment une phase liquide en surface du substrat et réagissent avec les vapeurs de Se.

Dans la seconde étape, la température du substrat est élevée à environ 550°C et seuls le Cu et le Se sont évaporés. Cela entraîne un enrichissement progressif en Cu de la couche précurseur et la formation de la phase chalcopyrite CIGS. Ainsi, à la fin de l'étape 2, la couche est un mélange de CIGS à large grains solide et de Cu_{2-x}Se liquide. Un paramètre important lors de l'étape 2 est l'excès de cuivre atteint à ce point. Généralement, il est proche de

$[Cu]/([In]+[Ga])=1.1$ à 1.2 , (soit 10% à 20% d'excès). Un excès de Cu trop important peut limiter les performances du CIGS à cause d'une inter-diffusion trop prononcée entraînant une limitation du gradient de concentration en gallium. Une autre optimisation de ce procédé consiste à ajouter une étape de recuit sous Se en fin d'étape 2 pour améliorer la recristallisation sans enrichir davantage la couche en Cu. A l'inverse, un excès de Cu trop faible limitera la recristallisation [7]. Afin d'éliminer le $Cu_{2-x}Se$ et d'avoir une composition finale du CIGS pauvre en cuivre, la troisième étape consiste à nouveau à évaporer In, Ga et Se à la même température de substrat qu'à l'étape 2. Généralement, dans cette étape les éléments In et Ga sont évaporés à une vitesse légèrement inférieure à celle utilisée lors de l'étape 1. Cela permet d'obtenir une surface du CIGS moins rugueuse et un meilleur contrôle de la composition finale [8, 9].

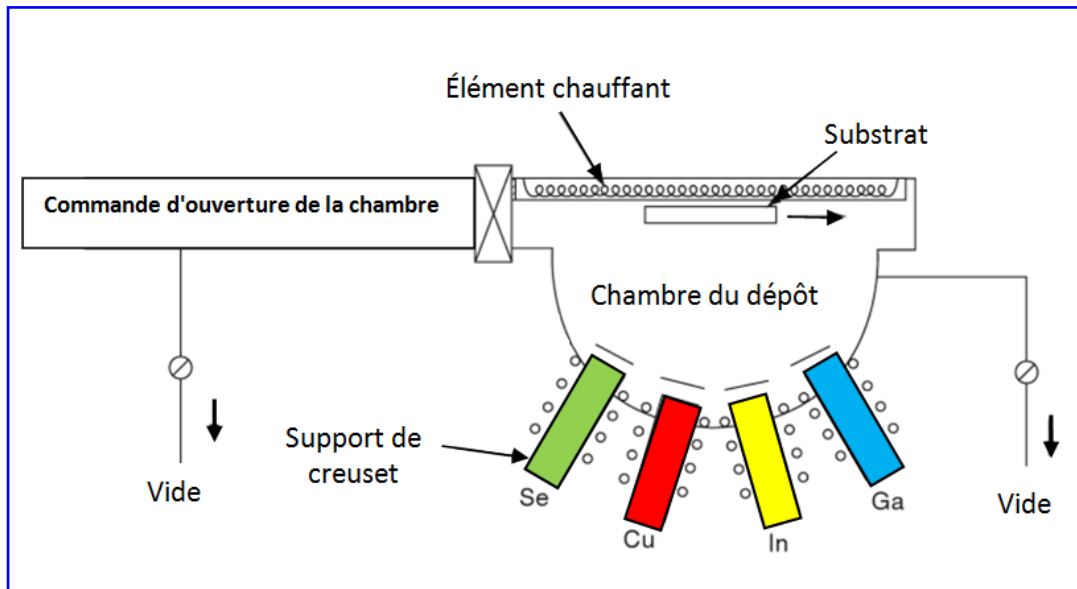


Figure III.9 : Schéma d'un procédé de co-évaporation en ligne pour la synthèse de couches minces de CIGS, à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se [9].

III.3.1.2. Sélénisation

Le processus de sélénisation est également appelé processus à deux étapes. Il est basé sur la séparation de dépôt et la formation du composé en deux étapes différentes de traitement. Des rendements élevés sont obtenus à partir d'un absorbeur préparé par le sélénisation de précurseurs métalliques à H_2Se et par traitement thermique rapide des couches élémentaires empilées dans une atmosphère Se. Ces processus séquentiels présentent l'avantage de grande surface, les techniques de dépôt telles que la pulvérisation cathodique peut être utilisé pour le

dépôt des matériaux. La formation des couches Cu(In,Ga)Se_2 nécessite alors une seconde étape de sélénisation. Les premiers modules de grande surface ont été préparés par la sélénisation métal précurseurs en présence de H_2Se . Une modification de ce processus a fourni les premières cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 , fabriqués par Siemens solaires industries. Ce processus est schématiquement dessiné sur la *figure III.10*. Tout d'abord, une couche empilée de Cu, In et Ga est déposée par pulvérisation cathodique sur le substrat en verre revêtu par du molybdène. Puis, la sélénisation prend place sous H_2Se . Pour améliorer les performances du dispositif, un second traitement thermique sous H_2S est ajouté, conduisant à un absorbeur qui est du $\text{Cu(In,Ga) (S,Se)}_2$ au lieu de Cu(In,Ga)Se_2 [10].

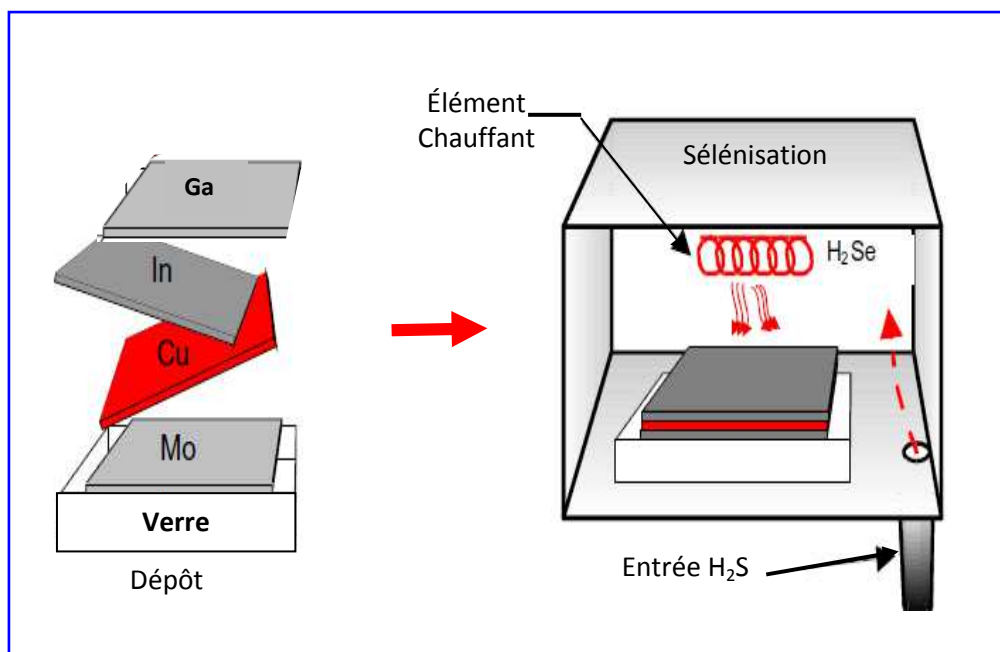


Figure III.10: Illustration du processus de sélénisation du Cu(In,Ga)Se_2 .

Une variante de ce procédé qui évite l'utilisation de H_2S toxiques au cours de la sélénisation est le traitement thermique rapide de couches élémentaires empilées. Ici, le précurseur comprend une couche de Se élémentaire évaporé. L'empilement est alors sélénisé par un procédé thermique rapide (RTP), soit dans une atmosphère inerte ou une atmosphère de Se. Les rendements les plus élevés sont obtenus, si le RTP est effectué dans une atmosphère contenant du soufre (S) (S soit pur ou en H_2S). Sur l'échelle du laboratoire, les rendements des cellules faites par ces préparations sont plus petits d'environ 3% (en valeur absolue) par rapport aux valeurs d'enregistrement [10].

III.3.2. Méthodes sans vide

La technologie sans vide de l'un des procédés avantageux pour réduire les coûts de fabrication des cellules solaires. Elle nécessite un équipement simple et à faible coût, et permet une vitesse de traitement rapide par rapport à celle des cellules fabriquées à base de vide. Cependant, l'absence d'un environnement de vide de haute pureté pendant le traitement doit être compensé par un choix judicieux des matériaux précurseurs et additifs pour éviter la contamination indésirable.

Jusqu'à présent, les rendements maximaux de 13.95% [11], 13.6 % [12], et de 11.7% [13] sont signalés pour les cellules à base de CIGS par procédé sans vide, qui sont inférieurs au rendement du record du monde de 20.4% pour les cellules traitées sous vide [7].

III.3.2.1. Pyrolyse de pulvérisation

La technique de pyrolyse par pulvérisation est l'une des méthodes la mieux étudiée. Elle se pratique sans vide. Elle a été utilisée dès 1910 pour obtenir des couches d'oxyde transparent. Bube et al. [14-17], Savelli et al. [18-20] et Chopra et al. [21] ont continué à travailler sur des expériences pulvérisation de pyrolyse pour développer des couches minces semi-conductrices. En principe, la pyrolyse par pulvérisation (*figure III.11*) est une technique simple où une solution, généralement aqueuse, contenant des sels solubles, des éléments constitutifs du composé désiré est pulvérisée sur des substrats chauds. Les gouttelettes pulvérisées, en arrivant à la surface du substrat chaud subissent pyrolyse (endothermique) décomposition et former la couche désiré. L'autre volatile par les produits et l'excès de fuite de solvant en phase vapeur. Le substrat fournit l'énergie thermique nécessaire pour la décomposition et la recombinaison subséquente de l'espèce constitutive donnant lieu à une couche cohérente.

Les limitations sont, en général, la taille des grains pauvres de la couche par rapport à celle obtenue par d'autres procédés sous vide. Les propriétés des couches déposées par pulvérisation sont influencées par la dynamique de cette technique de dépôt, la température du substrat, la nature chimique et la composition de la solution de départ et du taux de pulvérisation [9].

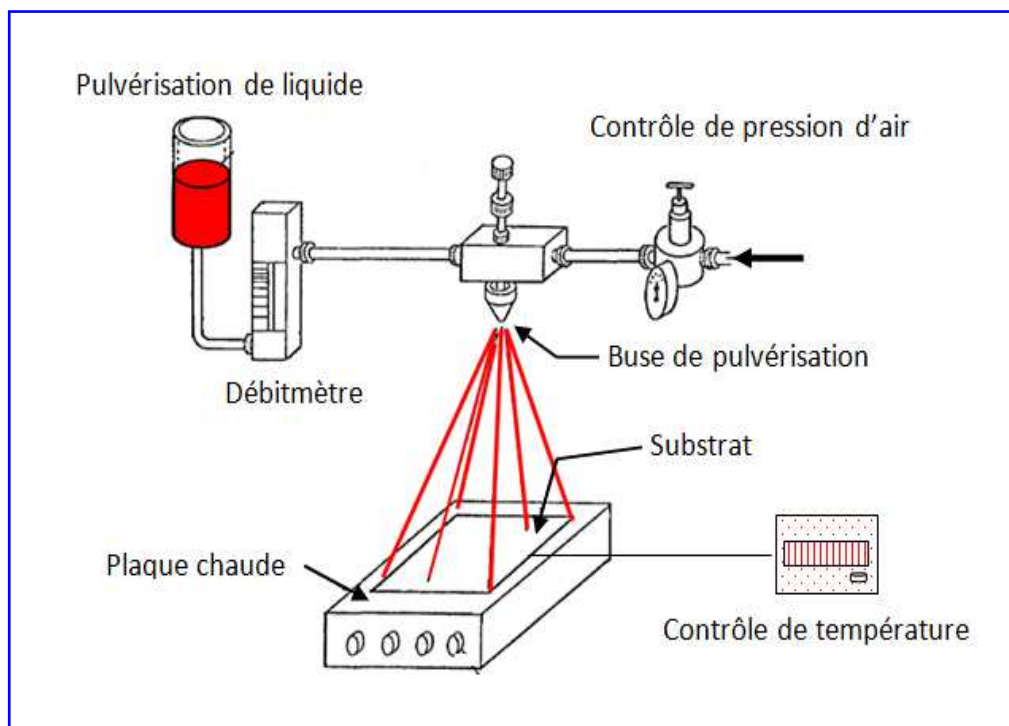


Figure III.11: Schéma de principe d'un spray-pyrolyse [22].

III.3.2.2. Electrodeposition

L'électrodeposition des semi-conducteurs nécessite un électrolyte contenant des ions appropriés et trois électrodes, comme représenté sur la *figure III.12*, ou un système à deux électrodes simples éliminant l'électrode de référence. Ce processus de croissance du matériau Cu(In,Ga)Se_2 a besoin d'une solution aqueuse contenant des ions positifs de cuivre, de l'indium, du gallium et de sélénium. Une fois un petit courant continu typiquement dans la gamme mW (~ 2 V et ~ 1 mA), est appliquée aux bornes de l'anode et de la cathode, les ions positifs sont attirés vers la cathode, électriquement déchargés, et chimiquement réagissent pour former le matériau Cu(In,Ga)Se_2 . L'électrode de travail (cathode) est généralement une surface électriquement conductrice, et dans le développement des cellules solaires, verre/verre conducteur est un substrat idéal.

Les propriétés des matériaux dépendent d'un certain nombre de paramètres, tels que les concentrations ioniques, des électrodes utilisées, la valeur du pH, le taux d'agitation, la température, la nature du substrat, la tension de dépôt et le temps.

L'électrodeposition a été utilisée avec succès pour déposer des couches de CIGS avec un petit rendement de plus de 10% [23].

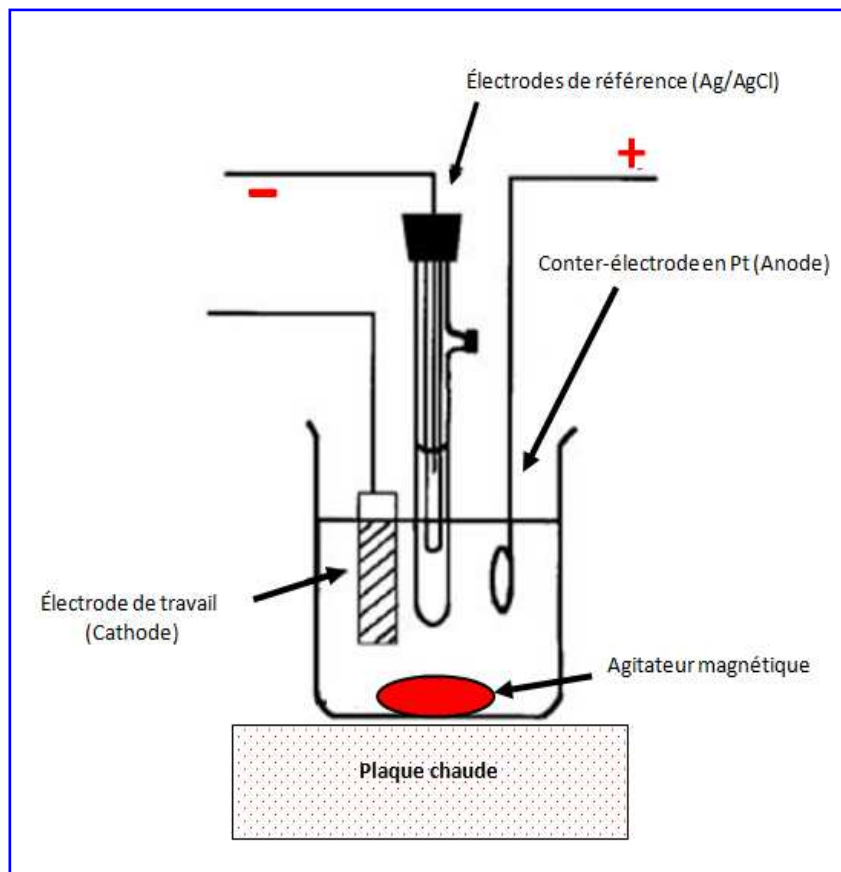


Figure III.12: Schéma montrant les principales caractéristiques d'une simple cellule électrolytique utilisée pour l'électrodéposition des semi-conducteurs [24].

III.3.2.3. Transport de vapeur à courte distance

Le transport de vapeur à courte distance (CSVT) a été appliqué à la croissance des couches minces CuInSe_2 , CuGaSe_2 et $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ [22]. Le réacteur est présenté par la *figure III.13*. Il est constitué de deux couvercles et d'un tube principal en quartz de 40 cm de longueur et de 3.5 cm de diamètre intérieur. Le couvercle de l'entrée comporte deux arrivées avec valves, qui servent à contrôler la vitesse de balayage du réacteur sous flux d'argon, avec ou sans iode. Le deuxième couvercle comporte une sortie avec valve pour dégagement des gaz vers l'extérieur et un orifice pour le passage des fils des thermocouples vers la source et le substrat. Pour limiter les pertes de température, l'enceinte principale du réacteur est entourée par des briques réfractaires. Les substrats en pyrex utilisés sont plats, polis, bien nettoyé et bien séché. La source est une poudre de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ placée dans un creuset en graphite et pressé à la main. Le substrat est placé au dessus du creuset sur des cales en pyrex de 1 mm d'épaisseur. L'ensemble est placé au milieu du réacteur. Quelques grains d'iode solide sont placés dans un

endroit qui lui est destiné, au niveau de l'une des deux entrées du réacteur. Une barre de Kanthal en « U » placée sous le réacteur, juste en dessous de la source permet de chauffer la source et le substrat.

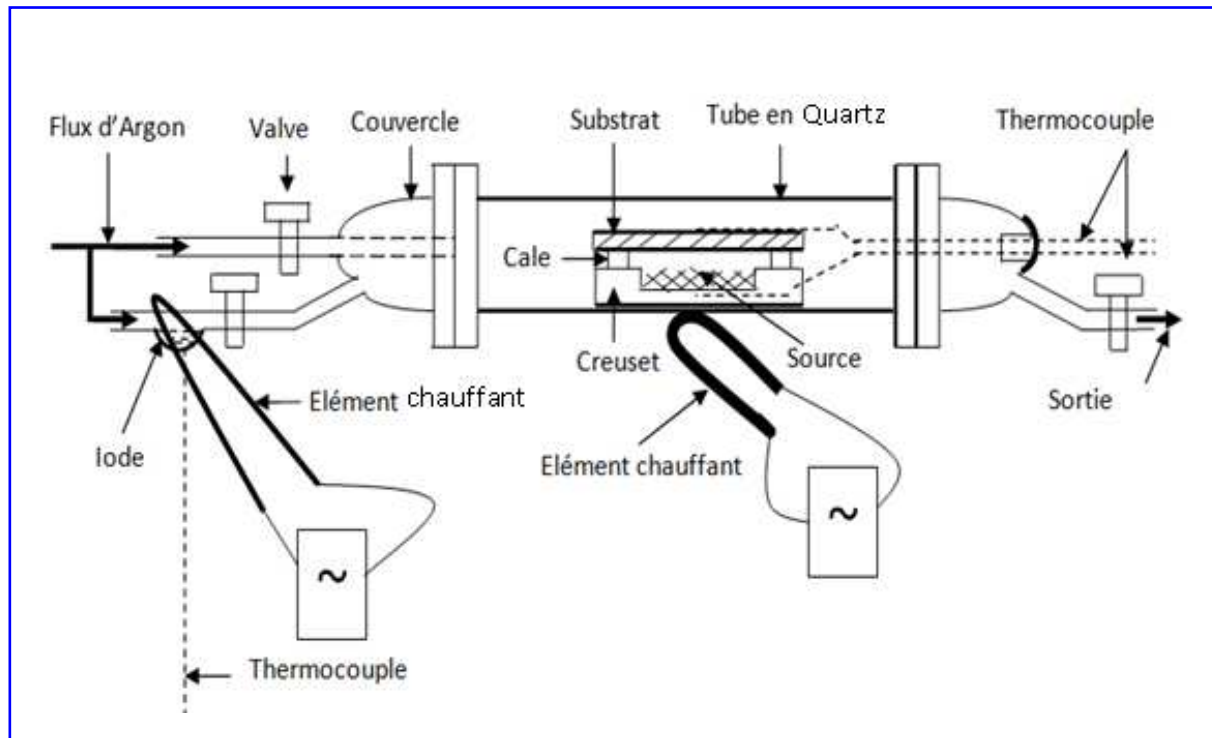


Figure III.13 : Schéma du réacteur de transport de vapeur à courte distance [25].

La température de la source pour la phase de croissance est de 400 à 600 °C. Des spires chauffantes permettent de chauffer et de maintenir la température de l'iode à environ 50 °C. Lors du démarrage du dépôt, la montée en température de la source et du substrat s'effectue sous flux d'argon. Lorsque la température de la source atteint la valeur de croissance, la température de l'iode est maintenue à environ 50 °C, la valve isolant l'iode de l'enceinte principale du réacteur est ouverte, et celle de la deuxième entrée fermée. La vapeur d'iode est donc portée par le flux d'argon jusqu'à la source où la réaction peut commencer.

III.3.3. Récapitulation des différentes méthodes de dépôt du Cu(In,Ga)Se₂

Le tableau III.1 présente les résultats obtenus pour des cellules solaires à base de Cu(Ga,In)Se₂, déposé par différentes méthodes.

Institut	Pays	Cellule η (%)	Méthode de dépôt CIGS	substrat	Notes
<i>Méthodes sous vide</i>					
Empa	CH	20.4	Co-évaporation	PI	Polyimide flexible, module avec Flisom
ZSW	Allemagne	20.4	Co-évaporation	Glass	-
		19.1	Co-évaporation	Glass	Couche tampon Zn(O,S)
NREL	USA	20	Co-évaporation	Glass	-
		15.8	Co-évaporation	Glass	bande interdite (1.44eV)
AGU	Japan	19.7	Pulvérisation, sélénisation & sulfuration (CIGSSe).	Glass	Couche tampon Zn(O,S) avec Frontier solaire.
		18.4	Co-évaporation	Glass	Couche tampon Zn(O,S)
AIST	Japan	19.4	Co-évaporation	Glass/SS	sur une feuille de métal
<i>Méthodes sans vide</i>					
Solopower	USA	15.4	Électrodéposition & sélénisation	SS	Précurseur à base Solution
NREL	USA	11.7	Électrodéposition & sélénisation	Glass	Précurseur à base Solution
IRDEP	France	11.4	Électrodéposition & sélénisation CISE	Glass	Précurseur à base Solution

Tableau III.1 : Résultats obtenus pour des cellules solaires à base de CIGS, déposé par différentes méthodes [7].

La figure III.14 donne une classification générale des techniques utilisées pour déposer les couches minces de CIGS.

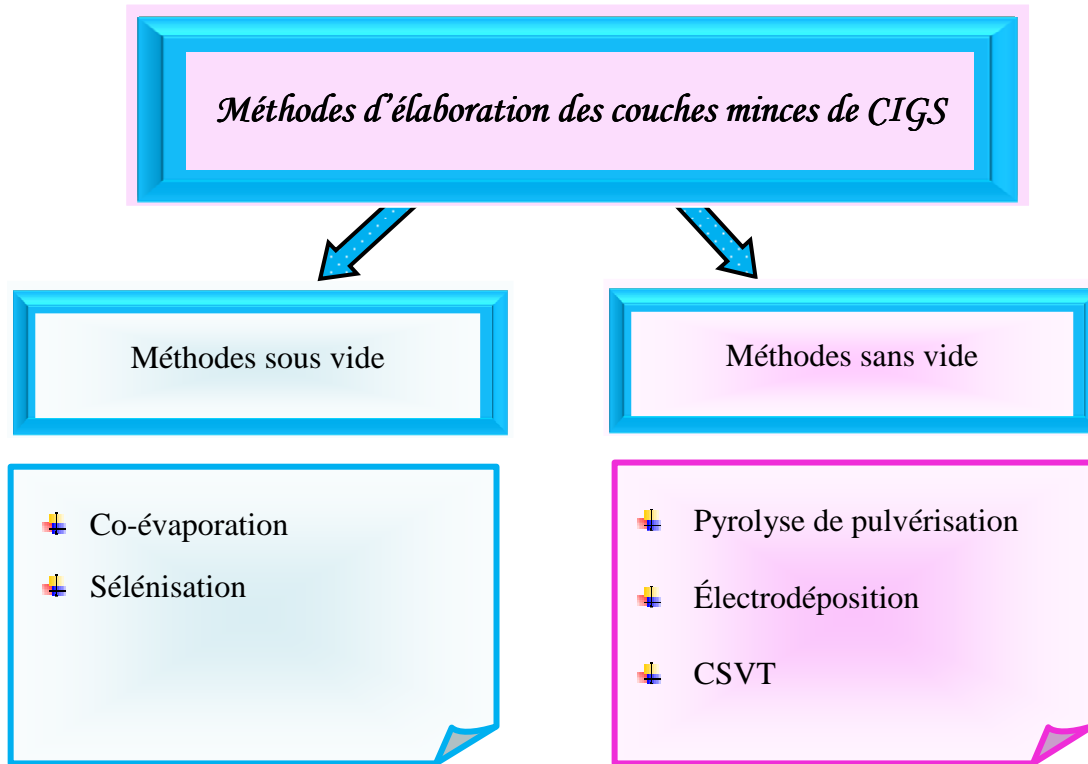


Figure III.14: Classification générale des techniques utilisées pour déposer les couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 .

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration des lingots et le dépôt en couches minces des composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 . Parmi les méthodes d'élaboration, la technique de Bridgman paraît la mieux adaptée pour la fabrication des lingots de Cu(In,Ga)Se_2 . Pour les dépôts en couches minces, il a été constaté que le dépôt chimique par transport de phase vapeur à courte distance (CSVV) se présente comme une technique simple et moins coûteuse.

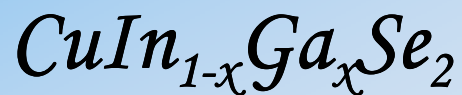
III.5. Références

- [1] H.L. Bhat, “*Introduction to crystal growth principles and practice*,” Taylor & Francis Group, LLC, (2015).
- [2] H.J. Scheel, T. Fukuda, “*Crystal growth technology*,” John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2003).
- [3] A. Owens, “*Compound semiconductor radiation detectors*,” Taylor & Francis Group, LLC, (2012).
- [4] P. Capper, “*Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*,” John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2005).
- [5] A.A. Chemov, “*Modern crystallography III*,” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1984).
- [6] H. Miyake, K. Sugiyama, “*THM growth and properties of CuInSe₂ single crystals*,” Journal of Crystal Growth, 125 (1992) 548-552.
- [7] P. Reinhard, S. Buecheler, A.N. Tiwari, “*Technological status of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ based photovoltaics*,” Solar Energy Materials and Solar Cells, 119 (2013) 287-290.
- [8] C. Roger, “*Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques*,” Université de Grenoble, Thèse de doctorat, (2013).
- [9] S.R. Kodigala , “*Thin films and nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ based thin film solar cells*,” Elsevier Inc, (2010).
- [10] M.D. Archer, M.A. Green, “*Clean electricity from photovoltaics*,” Imperial College Press, (2015).
- [11] J.K.J. van Duren, C. Leidholm, A. Pudov, M.R. Robinson, Y. Roussillon, “*The next generation of thin film photovoltaics*,” Mater. Res.Soc. Symp. Proc, Y05-03 (2007) 1012.
- [12] K.V. Kemmerle, R. Bansal, A. Haber, J. Schmitzberger, J. Le, P. Guevarra, D. Kapur, V. Stempien, Tim “*Manufacturing of ‘ink based’ CIGS solar cells/modules*,” In: 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, (2008) 1-5.

- [13] C. Eberspacher, K. Pauls, J. Serra, “*Non-vacuum processing of CIGS solar cells,*” In: 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, (2002) 684-687.
- [14] R.H. Bube, F. Buch, A.L. Fahrenbruch, Y.Y. Ma, K.W. Mitchell, “*Photovoltaic energy conversion with n-CdS/p-CdTe heterojunctions and other II-VI junctions,*” Electron Devices, IEEE Transactions on, 24 (1977) 487-492.
- [15] C.S. Wu, R.S. Feigelson, R.H. Bube, “*Photothermoelectric analysis of chemically deposited cadmium sulfide layers,*” J. Appl. Phys, 43 (1972) 756.
- [16] R.S. Feigelson, A.N. Diaye, S. Yin, R.H. Bube, “*II-VI solid solution films by spray pyrolysis,*” J. Appl. Phys, 48 (1977) 3162.
- [17] S.Y. Yin, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, “*Photovoltaic properties of ZnCdS/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis,*” J. Appl. Phys. 49 (1978) 1294.
- [18] J. Bougnot, M. Perotin, J. Marucchi, M. Sirkis, M. Savelli, In: Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, (1976) 519.
- [19] M. Savelli, In: Proc. Workshop II-VI Solar cells, Montpellier, PI-1, (1979).
- [20] J. Boughnot, M. Savelli, J. Marucchi, M. Perotin, M. Marjin, O. Maris, et al., In: Proc. Workshop II-VI Solar Cells, Montpellier, P-II-1, (1979).
- [21] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, “*Transparent conductors-A status review,*” Thin Solid Films, 102 (1983) 1-46.
- [22] R.H. Bube, “*Photovoltaic materials,*” Imperial College Press, (1998).
- [23] M. Kaelin, D. Rudmann, A.N. Tiwari, “*Low cost processing of CIGS thin film solar cells,*” Solar Energy, 77 (2004) 749-756.
- [24] I. M. Dharmadasa, “*Advances in thin-film solar cells,*” Taylor & Francis Group, LLC, (2012).
- [25] F. Chouia, O. Benhalima, B. Hadjoudja, B. Chouial, M. Mezghache, A. Chibani, “*Effect of the growth conditions on the structural properties of CuInSe₂ thin films obtained by the technique of close spaced vapor transport,*” Appl Phys A, 111 (2013) 1125-1129.

CHAPITRE IV

*Optimisation du processus
d'élaboration des lingots de*



Chapitre IV : Optimisation du processus d'élaboration des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

IV.1. Introduction

Le composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est un matériau prometteur pour la fabrication des cellules solaires. Il assure des rendements parmi les plus élevés de toutes les technologies photovoltaïques en couches minces [1] et semble donc être la combinaison idéale d'un faible coût et d'un haut rendement 20.8% [2]. Ce matériau possède un gap direct et un pouvoir d'absorption bien plus important que celui du silicium. Sa bande interdite peut varier de 1 à 1.7 eV [3, 4]. En faisant varier la proportion du gallium $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$, on peut obtenir une largeur de bande interdite qui permet une absorption optimale de la plupart des photons. Il en résulte une quantité de matière utile moindre et une réduction significative des coûts de fabrication. Avant d'utiliser ce composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) dans la production des couches minces, on le prépare sous forme de lingot.

IV.2. Elaboration des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

IV.2.1. Propriétés des éléments de base utilisés

Chaque élément qui rentre dans la préparation du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a des propriétés physiques et chimiques bien définies. Les propriétés essentielles des éléments utilisés sont rapportées par le *tableau IV.1*.





Paramètres	Cuivre [Cu]	Indium [In]	Gallium [Ga]	Sélénium [Se]
Image réelles				
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Masse atomique (g/mol)	63.546	114.818	69.723	78.96
N° Groupe	11	13	13	16
Nom de groupe	Métal Coinage	Métaux	Métaux	Chalcogènes
Bloc	d- bloc	p- bloc	p- bloc	p- bloc
Période	4	5	5	4
Etat	solide à 298 °K	solide à 298 °K	solide à 298 °K (mais fond légèrement au-dessus de cette température)	solide à 298 °K
Couleur	cuivre, métallique	Gris argenté brillant	blanc argenté	Lustre gris, métallique
Classification	Métallique	Métallique	Métallique	Non métallique
Température d'ébullition (°C)	2927	2072	2204	685
Température de fusion (°C)	1084.62	156.6	29.76	221
Densité (g/cm ³)	8.96	7.31	5.91	4.81
Conductivité Thermique (W/mK)	401	81.8	40.6	0.519
Conductivité électrique (cm Ω) ⁻¹	0.596 10 ⁶	0.116 10 ⁶	0.0678 10 ⁶	10 ⁻⁶

Tableau IV.1 : Propriétés des éléments de base utilisés.

IV.2.2. Conditions expérimentales

Les échantillons ont été élaborés par une technique inspirée de la méthode de Bridgman [5, 6]. Les quantités préparées et pesées, et dont les proportions correspondent au composé recherché sont placées dans un tube en quartz. Ensuite, ce tube est scellé sous un vide de 10^{-6} torr, puis introduit jusqu'au milieu d'un four pouvant atteindre $1600\text{ }^\circ\text{C}$. La température du four est mesurée par un thermocouple solidaire d'un programme qui décrit le cycle de température et de régulation que doit subir le mélange Cu, In, Ga et Se. Avant d'introduire le mélange dans le four, un test a été fait pour s'assurer que le four décrira bien le cycle.

IV.2.3. Préparation du tube en quartz

Le tube en quartz destiné à recevoir le mélange des quatre éléments est préalablement nettoyé. Dans une première étape avec un mélange 20 ml d'acide fluorhydrique (HF) plus 120 gouttes d'eau désionisée (H_2O). Ensuite par l'HF sec deux fois et le H_2O deux fois. Après avoir été rincé par acétone deux fois, le tube est séché dans un four à 120°C pendant 2 heures. Une fois le tube en quartz préparé, on le charge par le mélange des quatre éléments et on le scelle sous un vide de 10^{-6} torr, comme montré sur la *figure IV.1*. Une fois scellé (*figure IV.2*), on introduit le tube jusqu'au milieu du four d'élaboration.

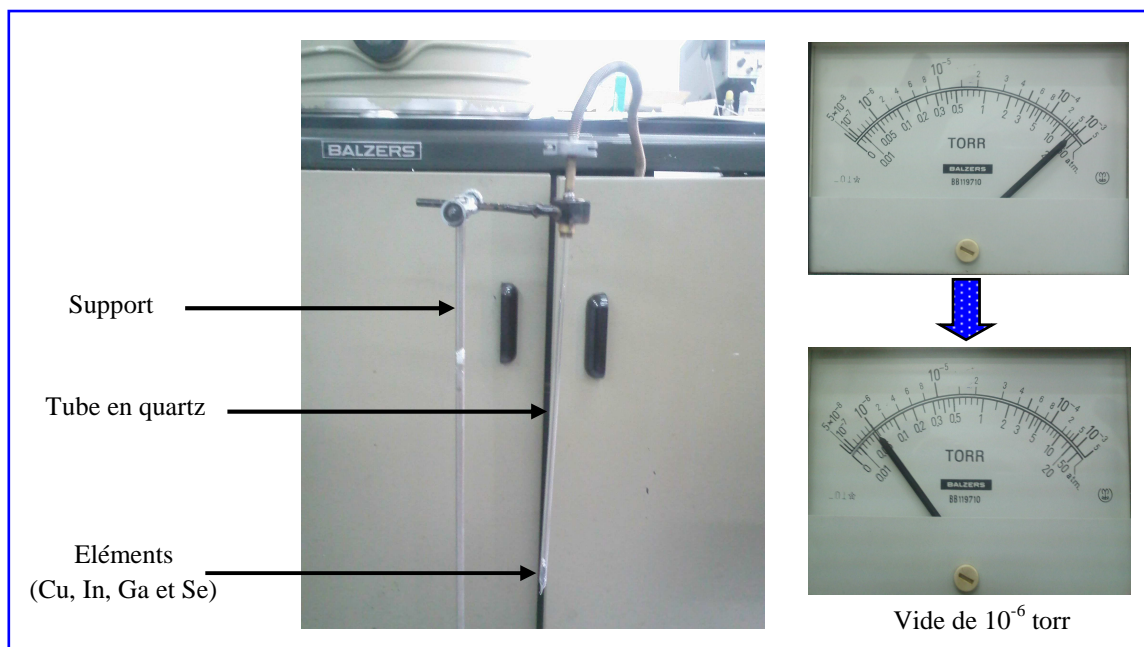


Figure IV.1 : Système de vide et scellement.



Figure IV.2 : Tube scellée.

IV.2.4. Pesée des éléments

On désire obtenir un composé avec les proportions suivantes : 25 % de cuivre, 25 % entre indium et gallium, et 50 % de sélénium. Les éléments Cu, In, Ga et Se utilisés sont sous forme de petites boulettes, d'une pureté conséquente : 5N pour le cuivre, indium, gallium et le sélénium. Ceci, pour que les propriétés du composé ne soient pas altérées par des phases parasites. On gardera les mêmes proportions pour le mélange et ils seront pesés au ratio de leur masse molaire. Le matériau de référence pour la pesée sera celui qui est le plus difficile à manipuler. Dans le cas du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), c'est le gallium qui est l'élément le moins maniable à cause de son faible point de fusion, ce qui le rend très difficilement maniable ; c'est le gallium qui servira donc de référence pour les trois autres éléments. Une fois la quantité de gallium choisi, les quantités des trois autres éléments seront calculées selon les formules suivantes:

- $m_{\text{Cu}} = [m_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Cu}}] / [x \cdot M_{\text{Ga}}]$
- $m_{\text{Se}} = [m_{\text{Ga}} \cdot 2 \cdot M_{\text{Se}}] / [x \cdot M_{\text{Ga}}]$
- $m_{\text{In}} = [m_{\text{Ga}} \cdot (1-x) \cdot M_{\text{In}}] / [x \cdot M_{\text{Ga}}]$

Où m: la masse de l'élément et M: la masse molaire.

Les pesées ont été réalisées avec une balance électronique de précision 10^{-4} g, qui est représentée sur la *figure IV.3*. Les résultats de la mesure sont regroupés dans le *tableau IV.2*.

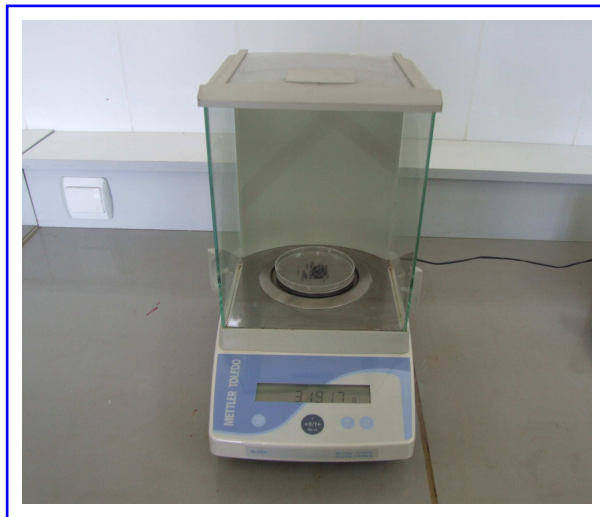


Figure IV.3: Balance de précision.

Composants	Masses théoriques [g]				Pesées expérimentales [g]				Masse total [g]
	m _{Cu}	m _{In}	m _{Ga}	m _{Se}	m _{Cu}	m _{In}	m _{Ga}	m _{Se}	
CuInSe ₂	m _{Cu}	m _{In}	m _{Ga}	m _{Se}	m _{Cu}	m _{In}	m _{Ga}	m _{Se}	5.8941
	1.1135	2.0121	-	2.7673	1.1139	2.0121	-	2.7681	
CuIn _{0.8} Ga _{0.2} Se ₂	1.4035	2.0288	0.3080	3.4880	1.4035	2.0282	0.3080	3.4873	7.227
CuIn _{0.6} Ga _{0.4} Se ₂	1.4416	1.5628	0.6327	3.5826	1.4419	1.5626	0.6327	3.5834	7.2206
CuIn _{0.8} Ga _{0.6} Se ₂	1.1728	0.8476	0.7721	2.9146	1.1733	0.8478	0.7721	2.9150	5.7028
CuIn _{0.2} Ga _{0.8} Se ₂	1.4779	0.5340	1.2973	3.6729	1.4787	0.5336	1.2973	3.6729	6.9825
CuGaSe ₂	1.3599	-	1.4921	3.3795	1.3601	-	1.4921	3.3798	6.232

Tableau IV.2 : Résultats de calcul et de pesée du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$).

IV.2.5. Présentation du four

Une représentation schématique du four utilisé est montrée par la figure IV.4.

Le four utilisé pour l'élaboration du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ se distingue par les caractéristiques suivantes :

- Vitesse d'échauffement et de refroidissement comprise entre 1 °C/mn et 100 °C/mn.
- Température maximale : 1600 °C.

- Huit niveaux thermiques.
- Durée de chaque niveau : 999 mn.

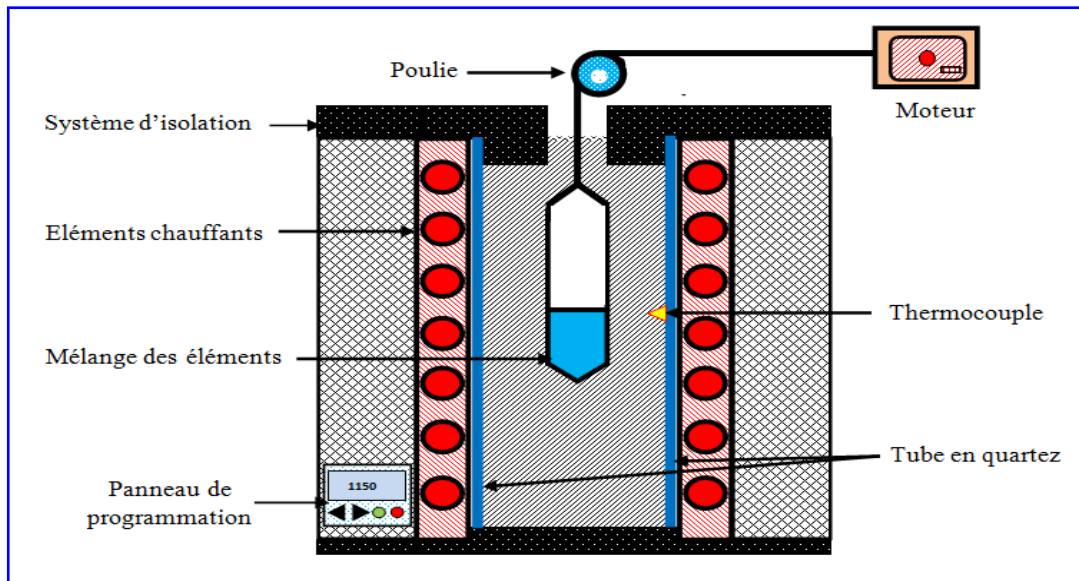


Figure IV.4 : Représentation schématique du four de croissance.

IV.2.6. Optimisation des paramètres d'élaboration du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Toutes les méthodes d'élaborations nécessitent un diagramme théorique comprenant les étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement (figure IV.5).

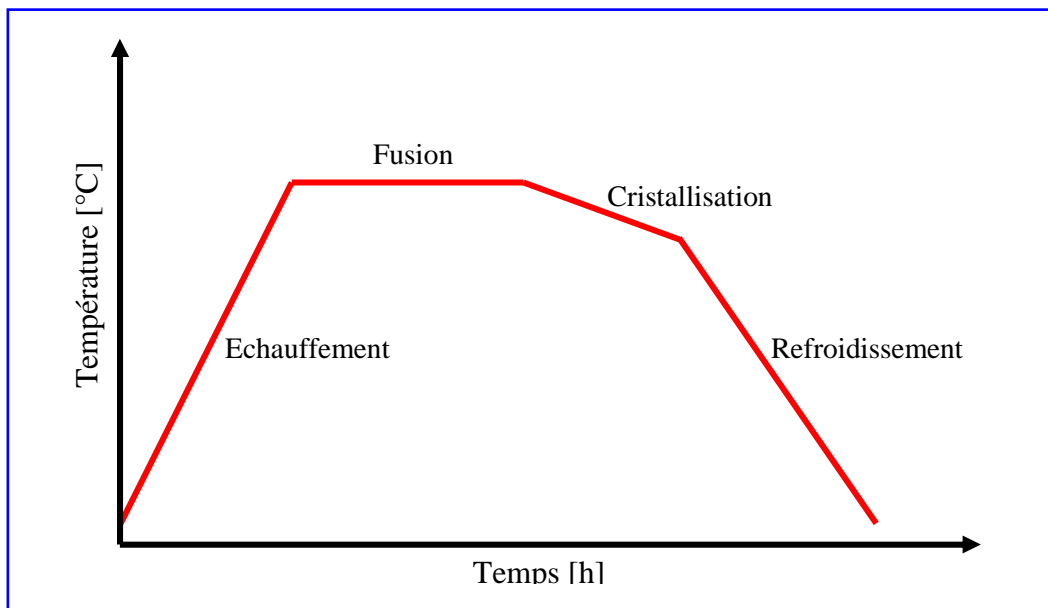


Figure IV.5 : Cycle théorique de l'opération de préparation.

IV.2.7. Cycle thermique optimisé

Après optimisation des paramètres d'élaboration des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ au sein de notre laboratoire, un cycle thermique constitué de sept étapes a été établi (figure IV.6) :

- **Etape 1:** Echauffement progressif de la température ambiante jusqu'à 300 °C à 1 °C/mn.
- **Etape 2:** Palier à 300°C pendant 5 heures ; ceci permet de réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de la montée en température.
- **Etape 3:** Poursuite de l'échauffement progressif jusqu'à 1150 °C à 1 °C/mn.
- **Etape 4:** Palier à 1150 °C pendant 24 heures, pour permettre la fusion complète des quatre éléments.
- **Etape 5:** Refroidissement progressif jusqu'à 950 °C à 1 °C/mn; ceci permet d'obtenir des échantillons de bonne morphologie et sans phases indésirables.
- **Etape 6:** Palier à 950 °C pendant 24 heures ; pour permettre la formation de la phase chalcopyrite.
- **Etape 7:** Poursuite du refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante à 1 °C/mn.

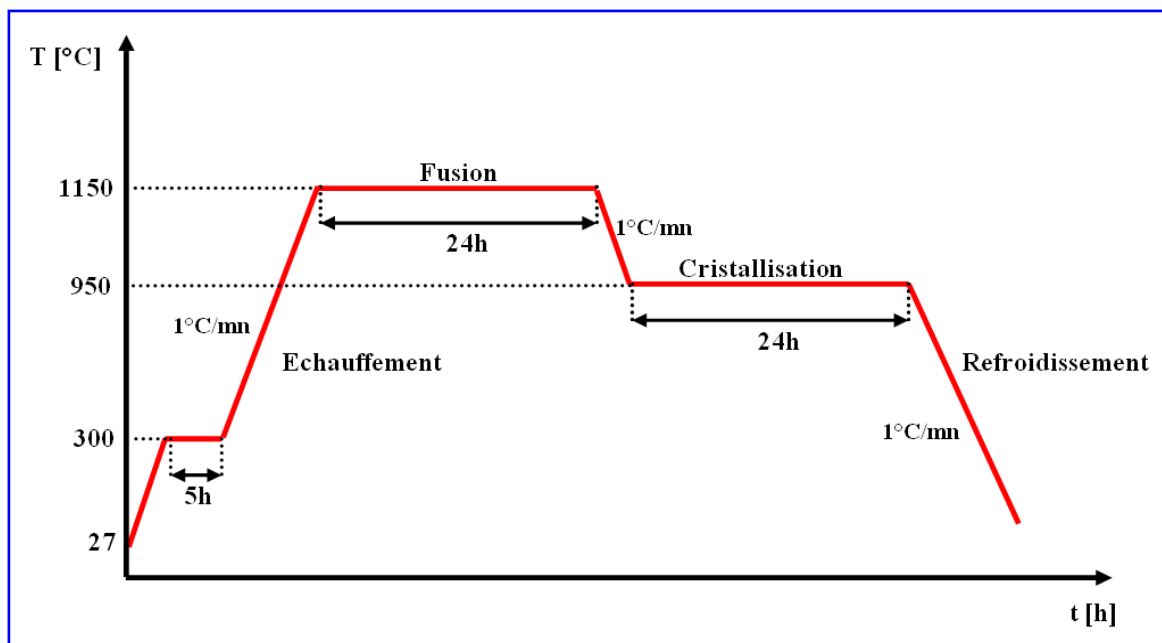


Figure IV.6 : Cycle thermique utilisé pour la préparation du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

A la fin du cycle thermique qui dure 90 heures et 25mn, on sort le tube en quartz du four et on récupère le produit formé. Les produits obtenus sont des lingots brillants, compacts et

homogènes. Les différents tubes avant et après élaborations du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sont représentés sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9.

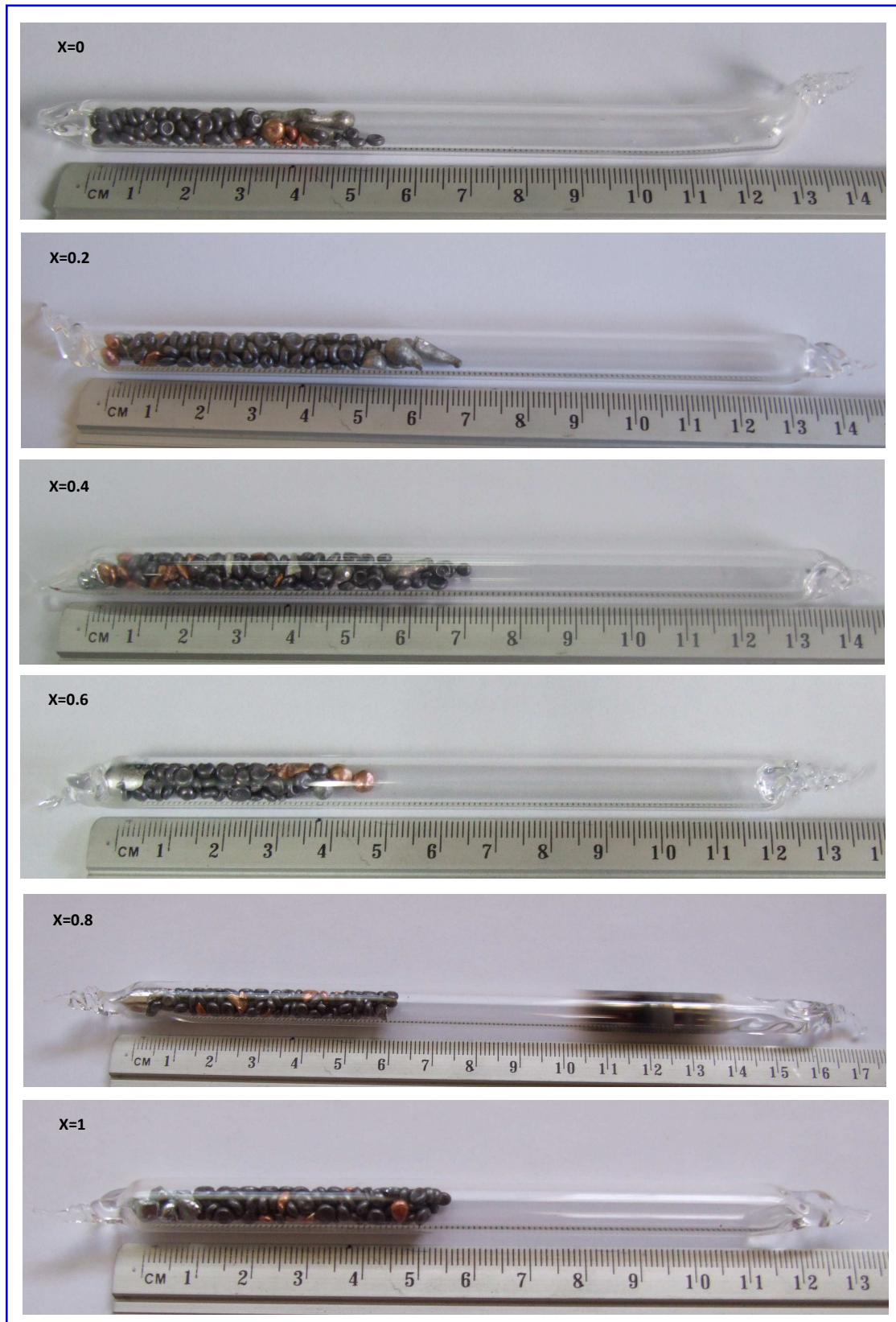


Figure IV.7 : Tubes du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) chargés par le mélange des éléments.

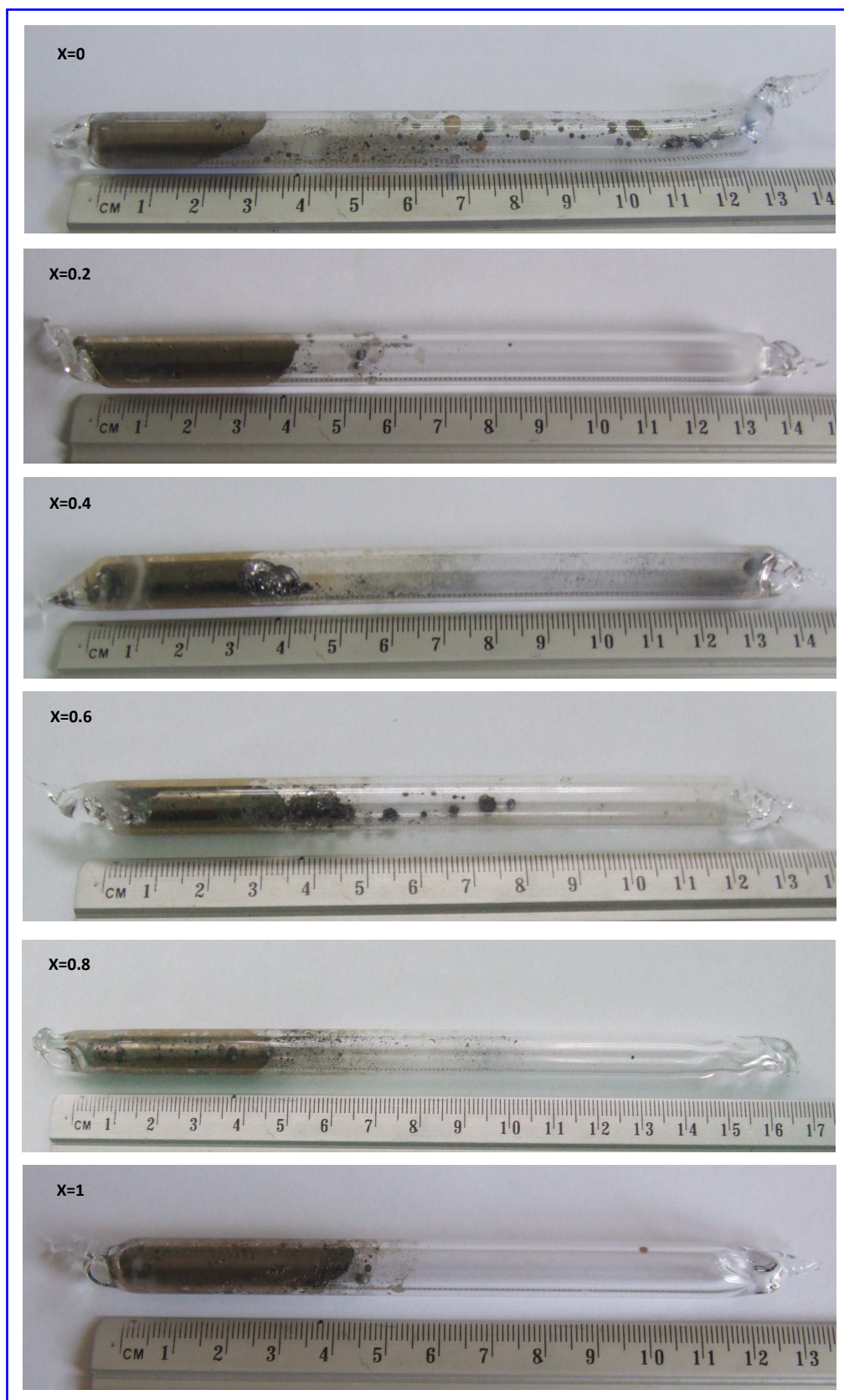


Figure IV.8 : Images des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) élaborés, avant leurs extractions des tubes en quartz.

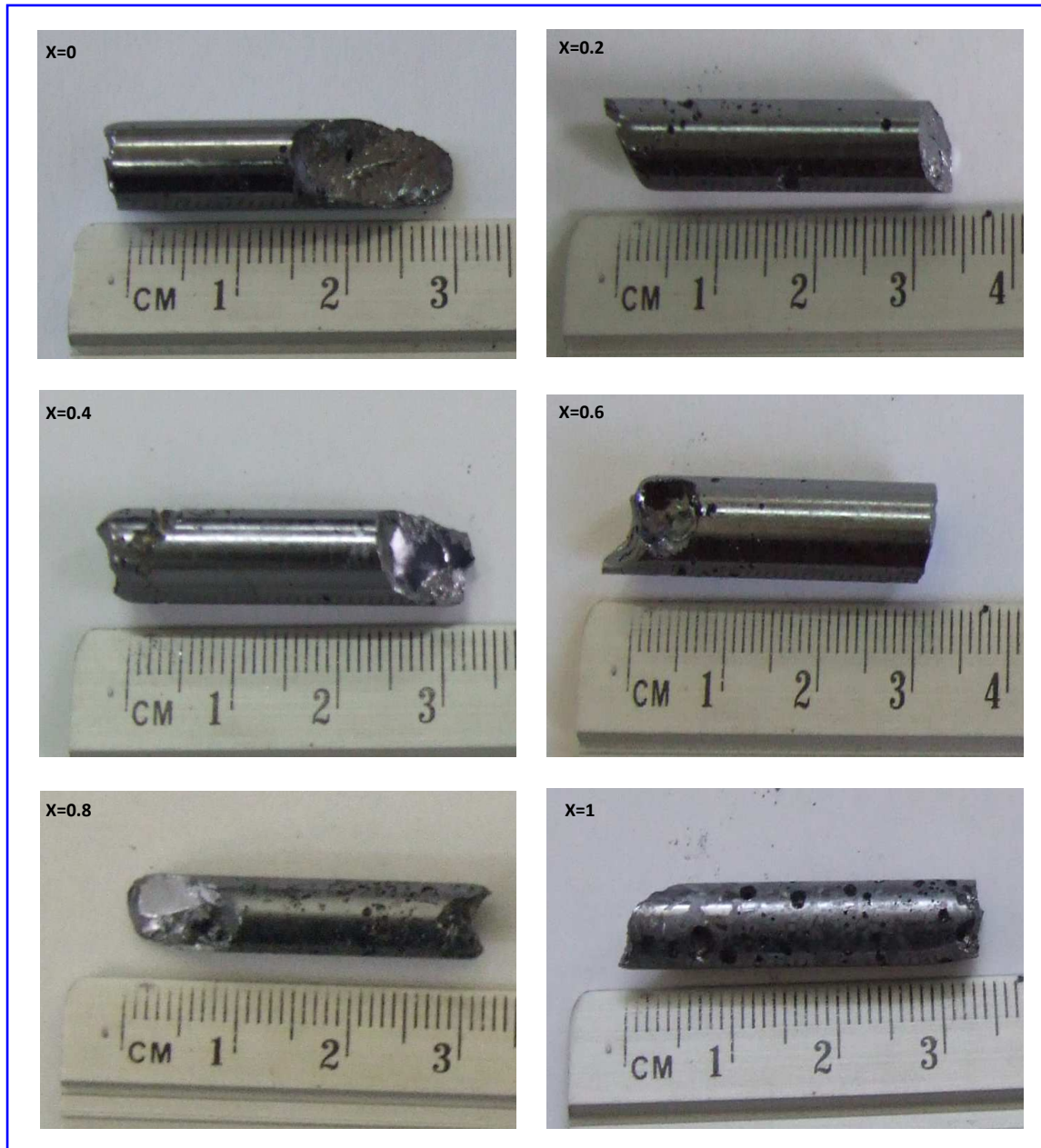


Figure IV.9 : Images des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) élaborés.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différente concentration de gallium ($0 \leq x \leq 1$) par la méthode de fusion directe, inspirée de la méthode de Bridgman. Les produits obtenus sont des lingots brillants, compacts et homogènes. Plusieurs dispositions ont été prises lors de l'élaboration : du nettoyage du tube, au degré de pureté des éléments de base utilisés, à l'optimisation du cycle d'élaboration, en passant par le scellement du tube contenant les éléments de base sous un vide de 10^{-6} torr.

IV.4. Références

- [1] S. Siebentritt, "What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?," Solar Energy Materials & Solar Cells, 95 (2011) 1471-1476.
- [2] Z. Han, D. Zhang, Q. Chen, R. Hong, C. Tao, Y. Huang, Z. Ni, S. Zhuang, "Synthesis of single phase chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles by one-pot method," Mater. Research Bulletin, 51 (2014) 302-308.
- [3] C.J. Stolle, T.B. Harvey, B.A. Korgel, "Nanocrystal photovoltaics: a review of recent progress," Current Opinion in Chem. Eng., 2 (2013) 160-167.
- [4] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, "Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 20.8%," Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 8 (2014) 219-222.
- [5] H. Du, C.H. Champness, I. Shih and T. Cheung, "Growth of Bridgman ingots of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ for solar cells," Thin Solid Films, 480-481(2005) 42-45.
- [6] Z.A. Shukri, C.H. Champness, I. Shih, "Boron nitride powder coating of ampoule for Bridgman-grown CuInSe_2 ," J. Cryst. Growth, 129 (1993)107-110.

CHAPITRE V

*Optimisation de la proportion de
gallium dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$*

Chapitre V : Optimisation de la proportion de gallium dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

V.1. Introduction

L'insertion du gallium dans le CuInSe_2 joue un rôle très important sur les propriétés optiques et électroniques du composé. En effet, pour une certaine proportion de gallium, on arrive à optimiser la largeur de la bande interdite pour une meilleure absorption du spectre solaire. De plus, cette optimisation de la proportion de gallium permet l'augmentation de la tension de circuit ouvert V_{oc} et l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la variation des concentrations du gallium sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Et par suite, l'optimisation de la proportion de gallium, permettant un rendement de conversion optimal.

V.2. Préparation des échantillons

Les lingots du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ que nous avons élaborés sont coupés en tranches de 5 à 12 mm d'épaisseur, broyés pour être analysés par les différentes techniques de caractérisations : rayons X, microscope électronique à balayage, spectrophotomètre et l'effet Hall.

- Découpage du lingot de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par une tronçonneuse (*figure V.1*) pour l'obtention des échantillons sous forme des tranches (*figure V.2*).
- Le polissage doit être effectué par polisseur pour les irrégularités à la surface des tranches de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ obtenus.
- Après le découpage, nous avons fait un broyage et tamiser des parties du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par mortier demi sphérique, ayant un diamètre de 18 centimètre (*figure V.3*). Le mortier est fabriqué par une matière spécifique, pour éviter la contamination de la poudre préparée.



Figure V.1 : Tronçonneuse utilisée pour la découpe des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

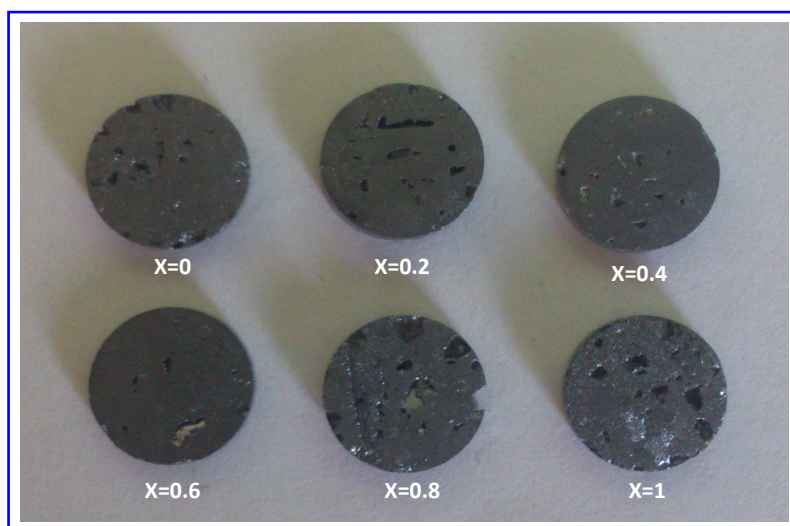


Figure V.2 : Tranches de 5 à 12 mm d'épaisseur, découpés des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ élaborés.

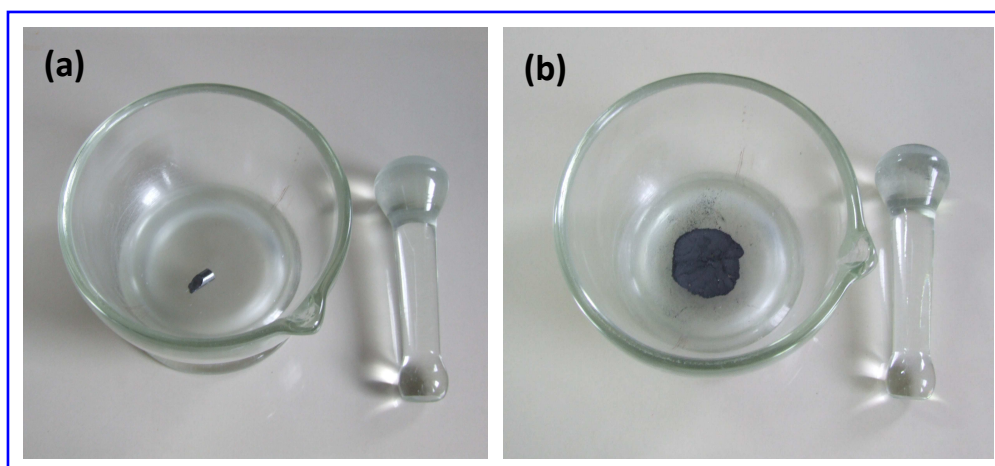


Figure V.3 : Mortier contenant l'échantillon préparé.

V.3. Propriétés structurales

V.3.1. Analyse par diffractomètre de rayons X (DRX)

V.3.1.1. Présentation

La diffraction des rayons X (haute résolution), c'est une technique d'analyse structurale non destructive qui permet d'obtenir des informations très précises sur la structure cristalline et connaître l'orientation cristalline préférentielle comparant les intensités des pics de diffraction correspondant aux différentes orientations (plans parallèles à la surface). Cette méthode est basée sur la diffraction de rayon-X sur la matière (l'échantillon). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. L'intensité du rayonnement diffusé est la conséquence de multiples interférences entre les ondes diffusées par des atomes différents. Ces interférences peuvent être traduites par l'expression de la loi de Bragg pour les plans réticulaires définis par les indices de Miller (h, k, l), dont une représentation schématique est présentée sur la *figure V.4*.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta) \quad (\text{V.1})$$

Avec

d_{hkl} : Distance inter réticulaire, distance entre deux plans cristallographiques.

θ : Angle entre le plan de diffraction et l'onde incidente (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n : Ordre de réflexion (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X.

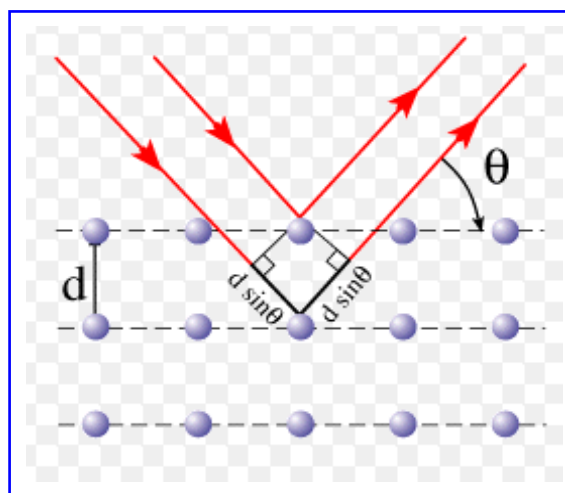


Figure V.4 : Diffraction de rayons X dans le cas de plans parallèles à la surface.

Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un instrument PANalytical X'pert PRO diffractomètre, avec un rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), sur l'intervalle 2θ de 10 à 90° avec un pas de 0.02° .

Pour étudier les propriétés structurales des échantillons préparés, on a utilisée la diffraction des rayons X. Nous avons mis la poudre du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur le porte échantillon du banc de mesure de RX (figure V.5). En effet, la poudre offre une répartition homogène des orientations cristallines dans l'espace. Elle a donc beaucoup plus de chance de fournir des informations fiables que l'échantillon massif. De plus, une fois le lingot élaboré, il est destiné à être broyé et tamiser pour qu'il soit déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

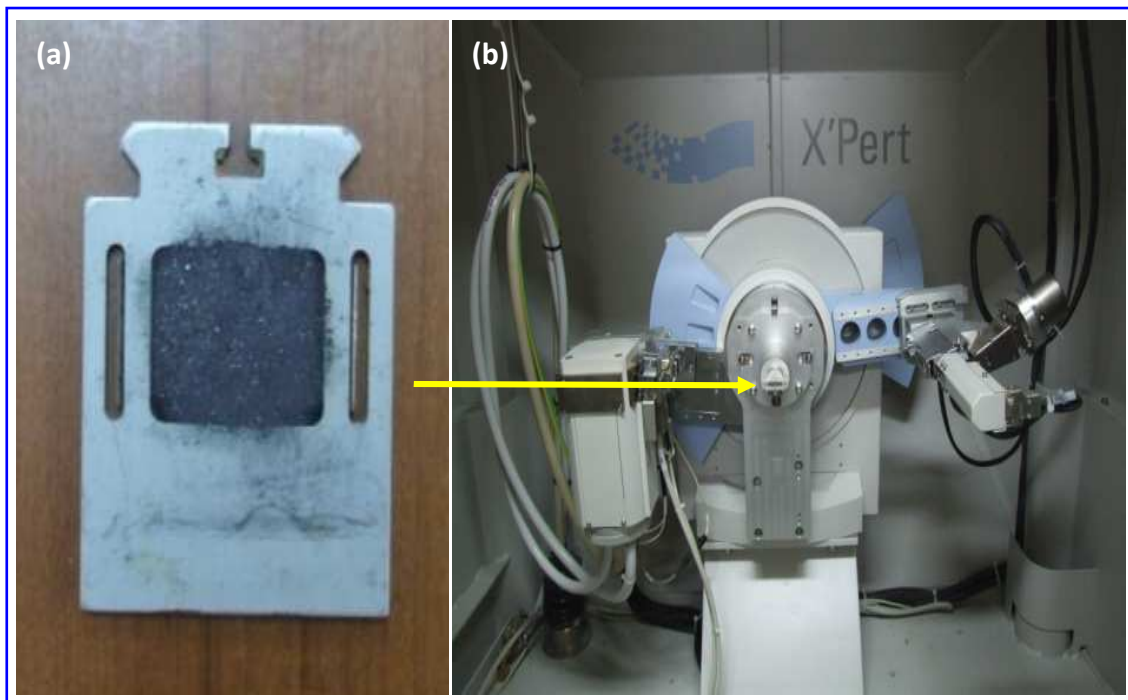


Figure V.5 : (a) Poudre de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur porte échantillon, (b) Analyse de la poudre de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par diffraction de RX.

V.3.1.2. Spectres de diffraction de rayons X

Les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X des poudres du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différentes compositions ($0 \leq x \leq 1$) sont rapportés par les figures V.6-V.11. Les résultats montrent que les échantillons de CIGS monophasés ont été préparés. Ces spectres montrent que les plans d'orientation (112), (220/204) et (312/116) ont une forte intensité avec une orientation préférentielle selon la direction (112). Toutes les positions observées du pic

correspondant à (112) se trouvent déplacé linéairement à des valeurs plus élevées de 2θ avec l'augmentation de la proportion de gallium comme illustré sur les figures V.12 et V.13. Ce changement notable est attribué à des atomes de gallium (Ga) remplaçant les atomes d'indium (In) dans la structure de chalcopyrite. Ce comportement a été rapporté dans la littérature [1, 2]. Notez que les lingots avec $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.6$ exposées pics uniques XRD pour le (220/204), (116/312) et (332/316) [3]. Cependant lorsque la concentration du Ga augmente, ce doublet pics, sont observées pour être divisé en deux pics individuels (220)/(204), (116)/(312) et (332)/(316). La division du doublet pic indique une déviation de tétragonalité, induite par la substitution Ga. En effet, ce comportement a été observé par d'autres auteurs [2-5]. La présence des pics liés à direction (400)/(008) implique que le gallium partiellement prend la place de l'indium dans la phase tétragonale CIS, puis aboutit à la phase de CIGS tétragonale. Ce résultat a été rapporté dans la littérature [4, 6]. En outre, la présence de pics (112), (220)/(204), (116)/(312), (400) et (332) qui apparaissent plus clairement pour les $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ quaternaire confirment la structure de chalcopyrite nos échantillons.

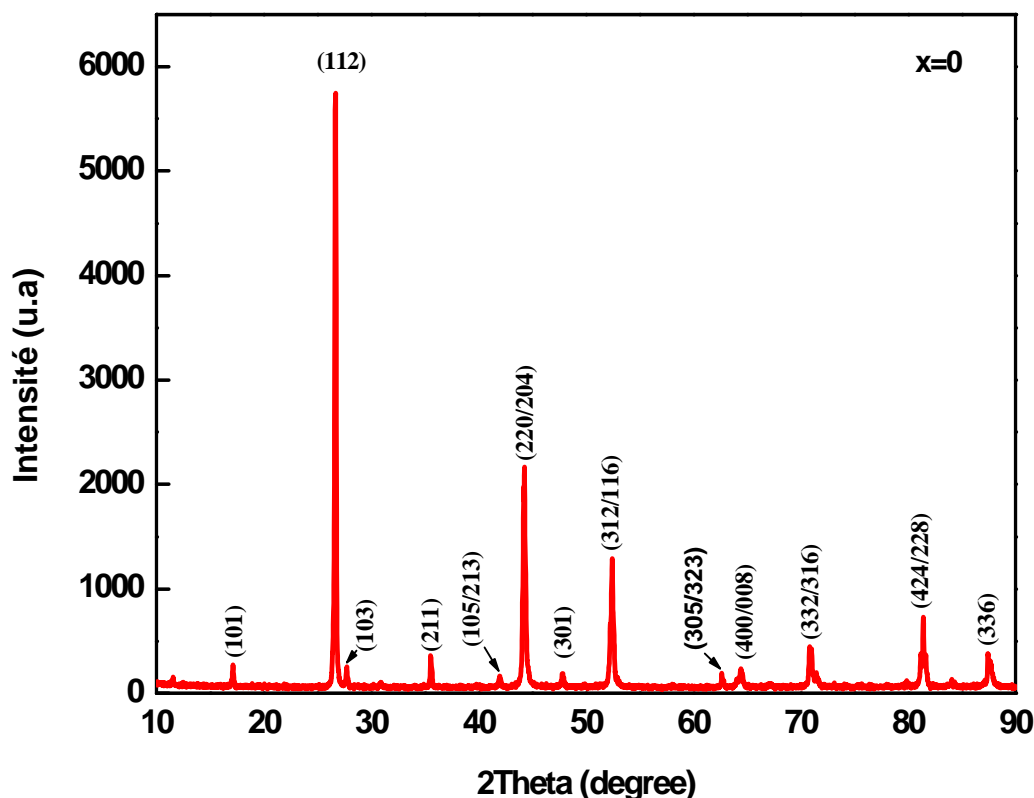


Figure V.6: Spectre de diffraction de rayons X du composé CuInSe_2 .

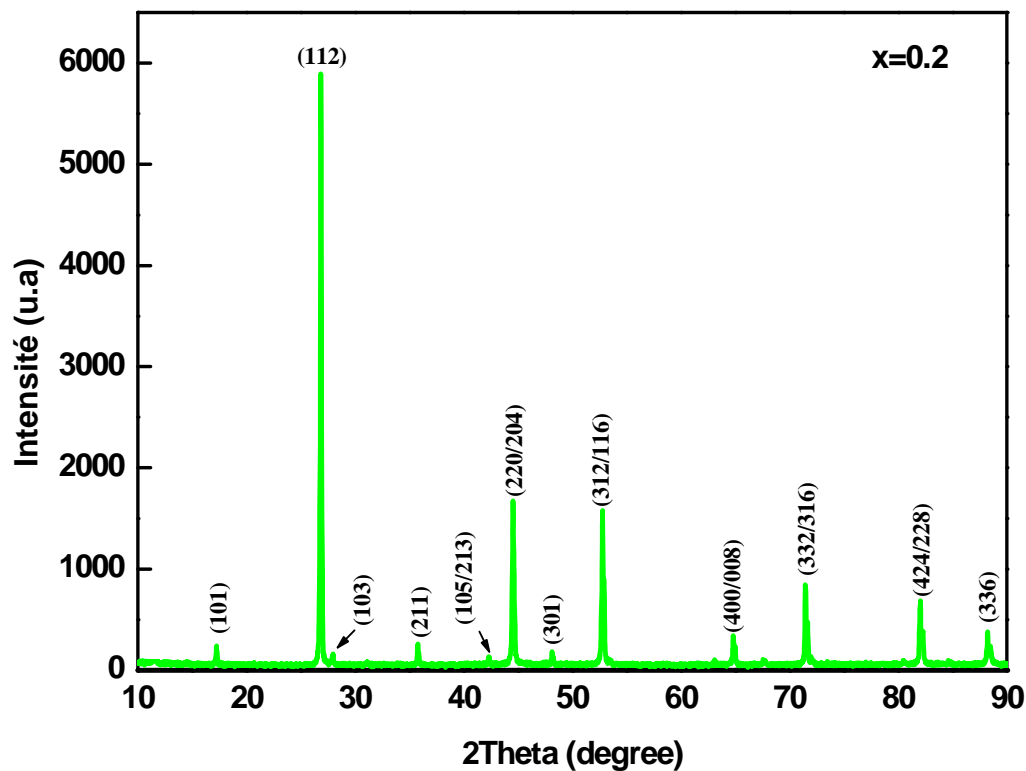


Figure V.7: Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$.

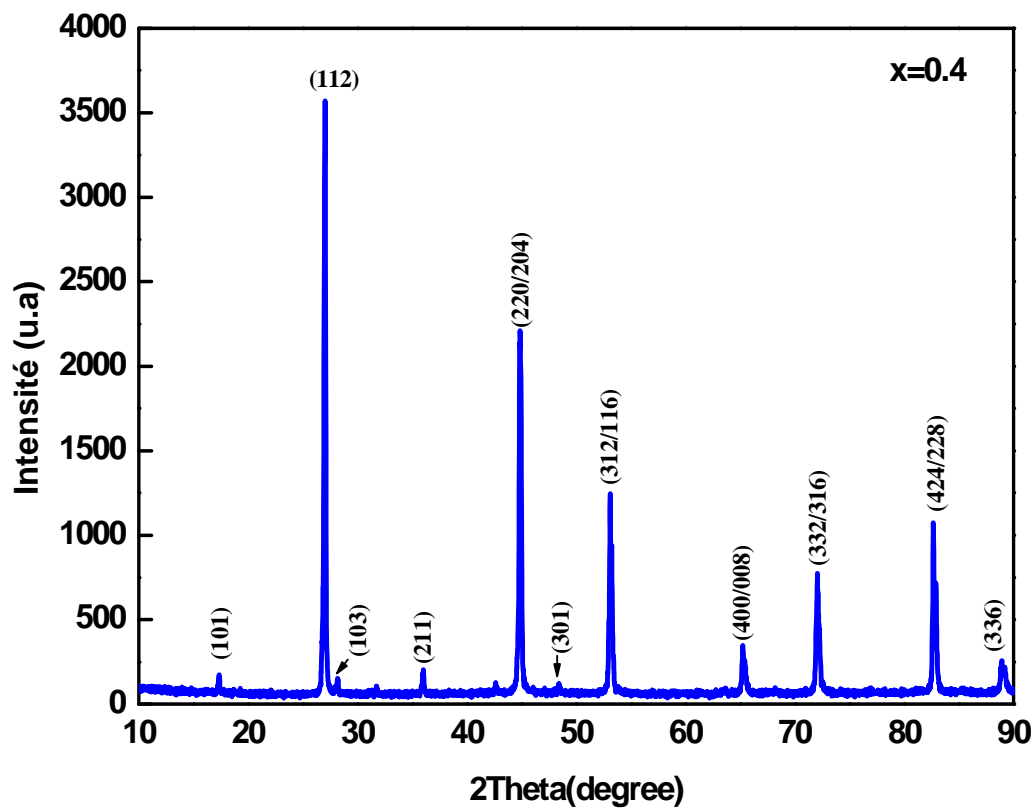


Figure V.8: Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$.

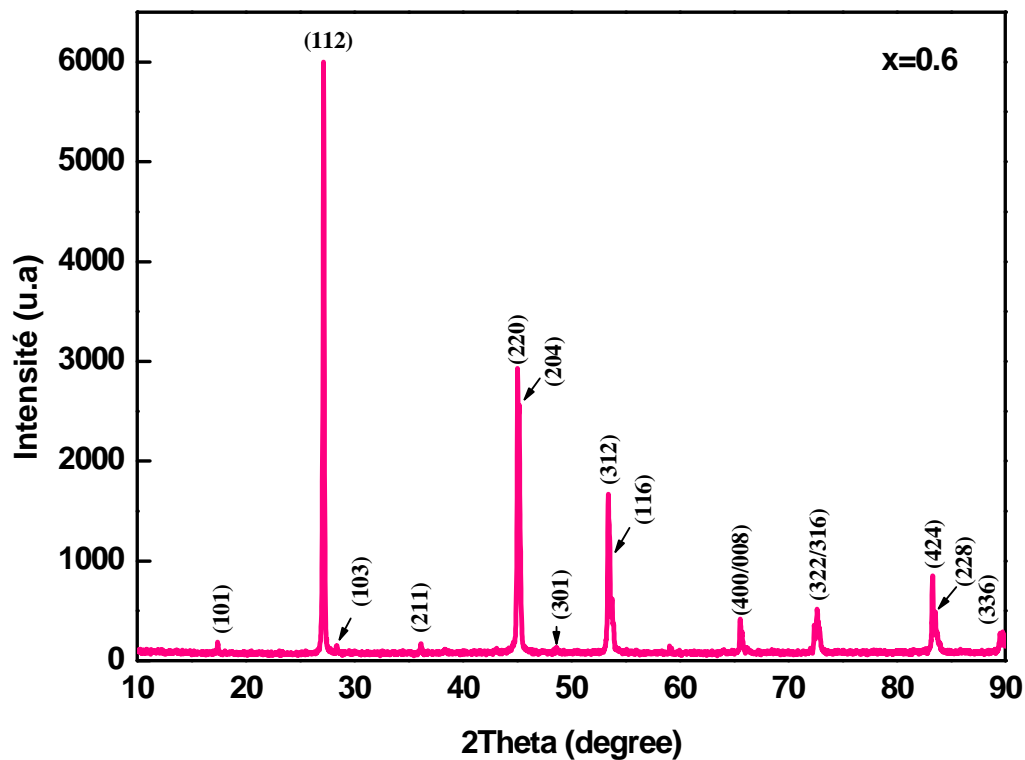


Figure V.9: Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$.

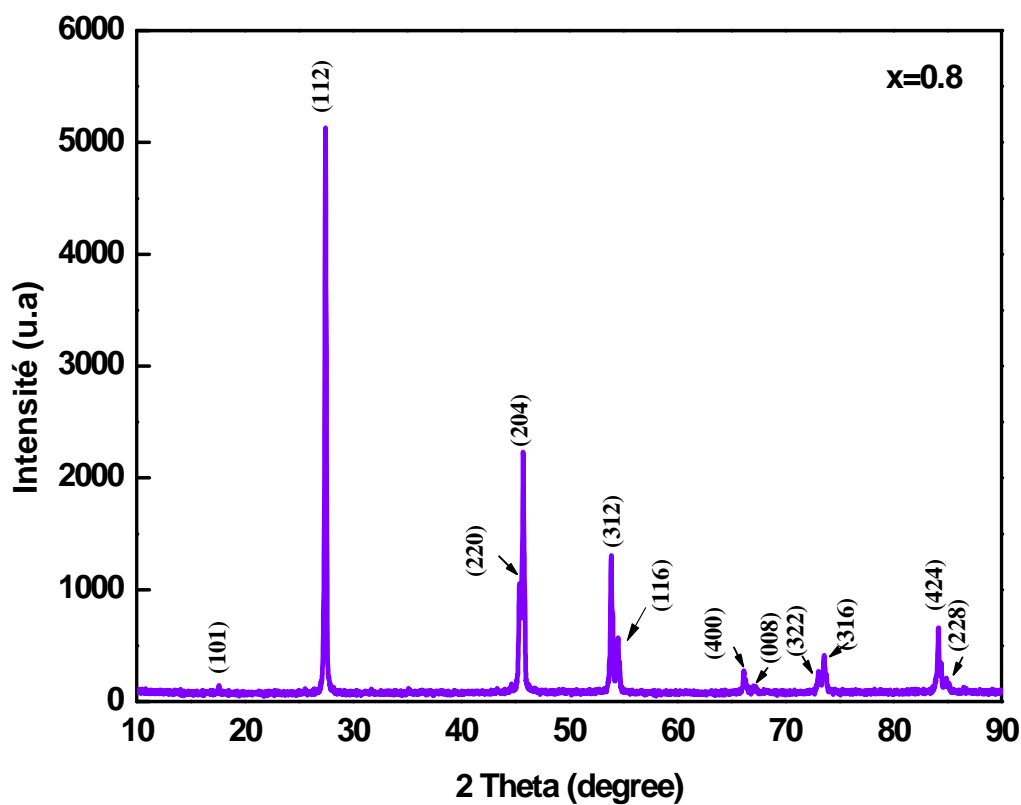


Figure V.10: Spectre de diffraction de rayons X du composé $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$.

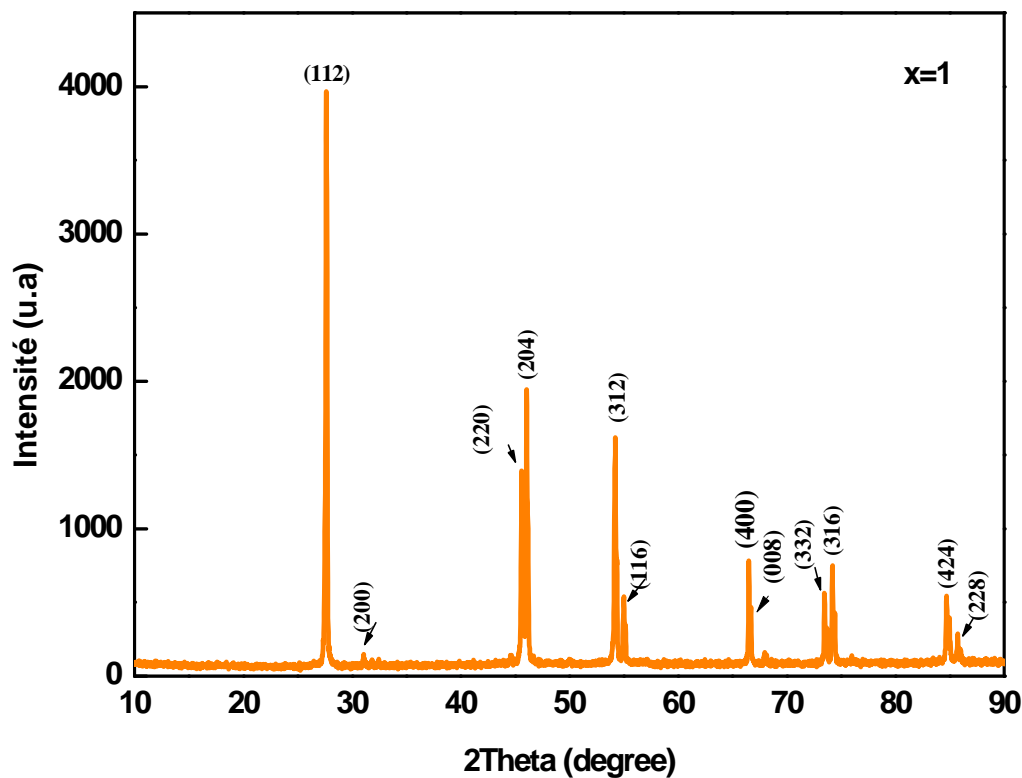


Figure V.11: Spectre de diffraction de rayons X du composé CuGaSe_2 .

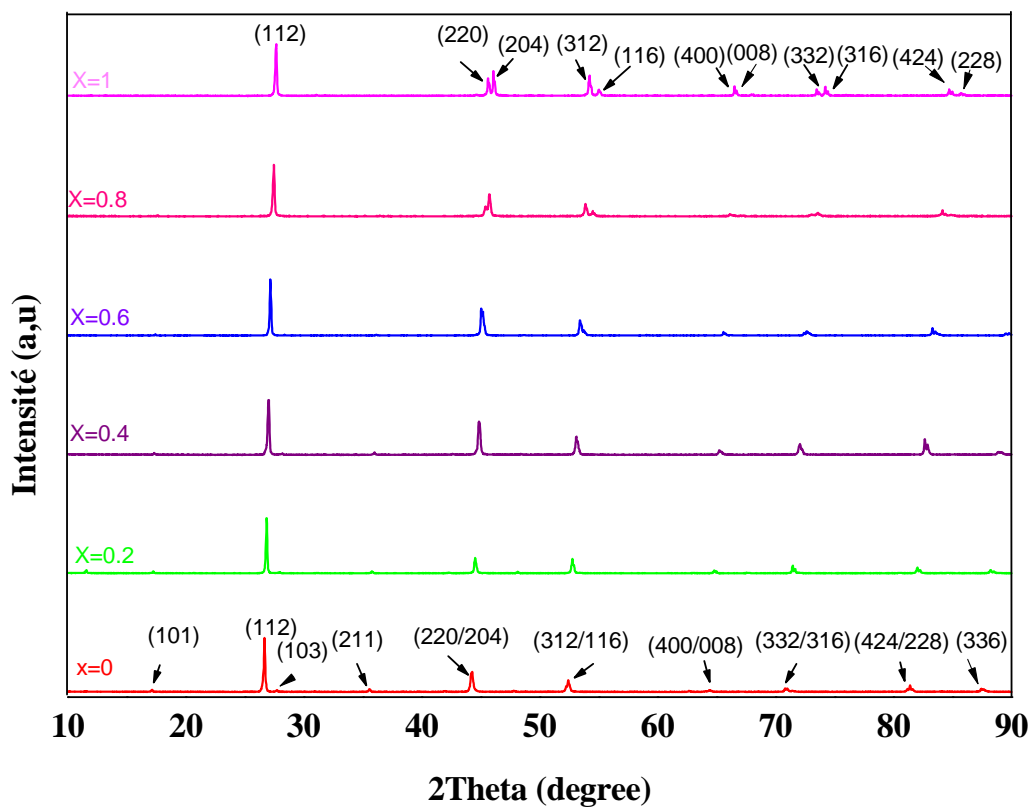


Figure V.12: Groupement des différents spectres de diffraction de rayons X des lingots des composés de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

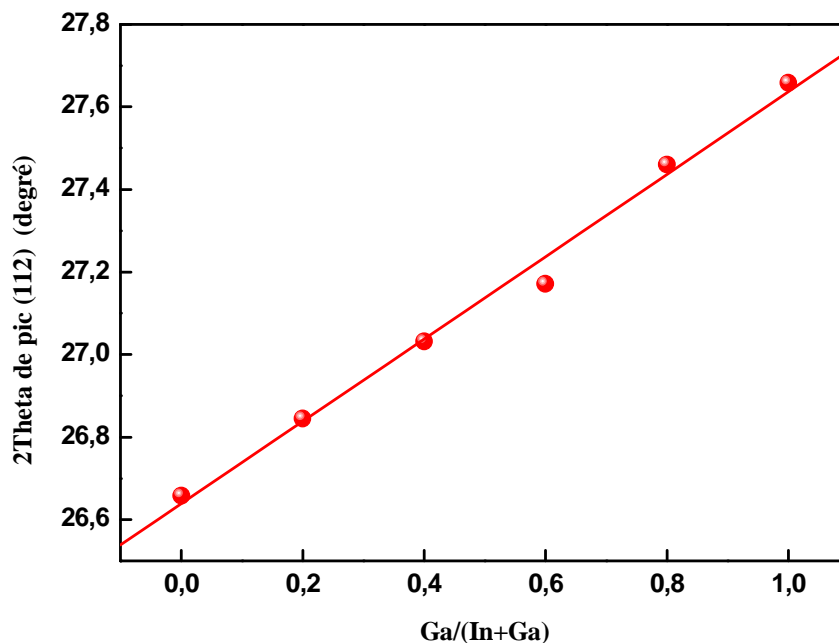


Figure V.13: Position du pic (112) en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

V.3.1.3. Détermination des paramètres cristallins

Les spectres de rayons X nous permettent de calculer les paramètres cristallins des matériaux qui cristallisent dans les structures chalcopyrites, selon l'équation qui lie l'espacement d avec les indices (hkl) , soit :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{V.2})$$

Les paramètres de maille "a" et "c" ont été calculés à partir des spectres de rayons X. Leur variation et le rapport "c/a" sont représentés sur les figures V.14-V.16. Les valeurs des paramètres de maille décroissent lorsque le rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ augmente. Cela est dû aux ions de gallium (0.62 \AA), qui viennent prendre la place des ions d'indium de taille plus grande (0.81 \AA), ce qui provoque un rétrécissement de la maille. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs [6, 7]. Le rapport "c/a" calculé à partir des paramètres de maille "a" et "c" a été trouvé proche de deux. En outre, les variations des constantes du réseau avec la proportion de gallium $x=\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ peuvent être exprimé par les expressions suivantes:

$$a = 5.791 - 0.168 x \quad (\text{V.3})$$

$$c = 11.600 - 0.554 x \quad (\text{V.4})$$

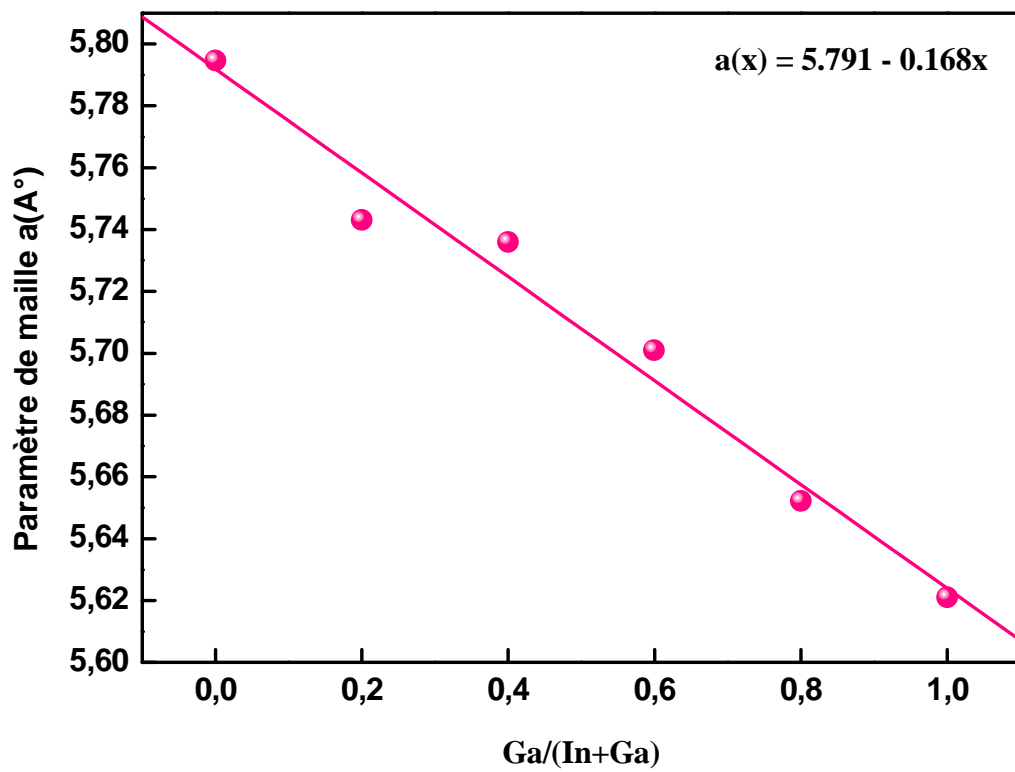


Figure V.14: Paramètre de maille "a" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

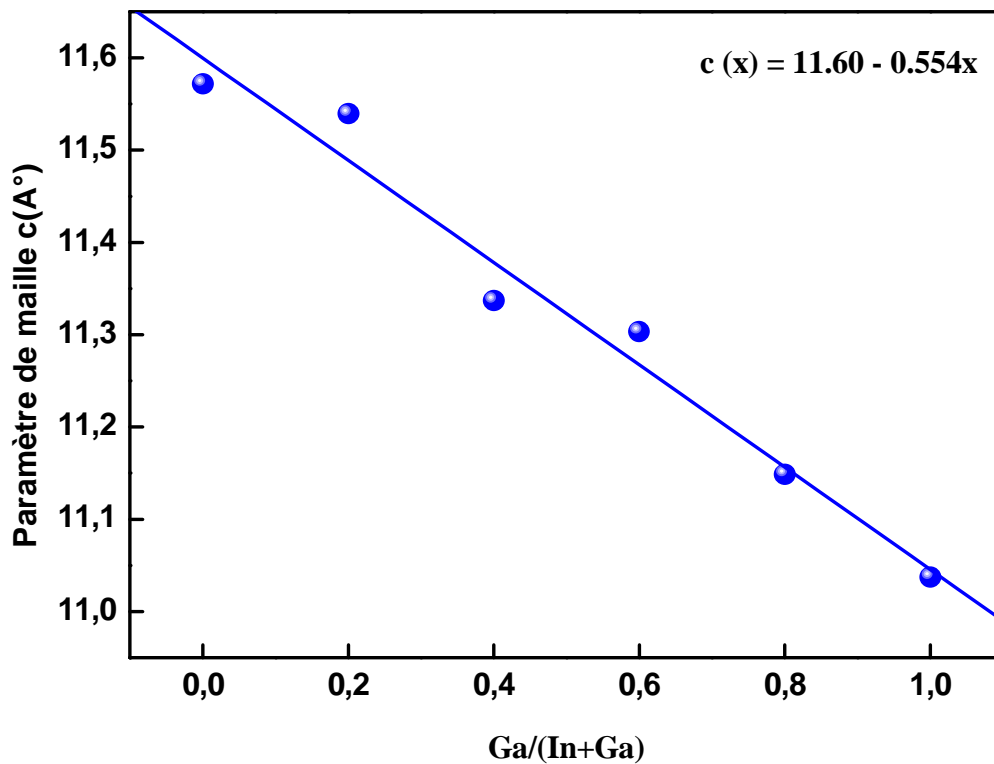


Figure V.15: Paramètre de maille "c" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

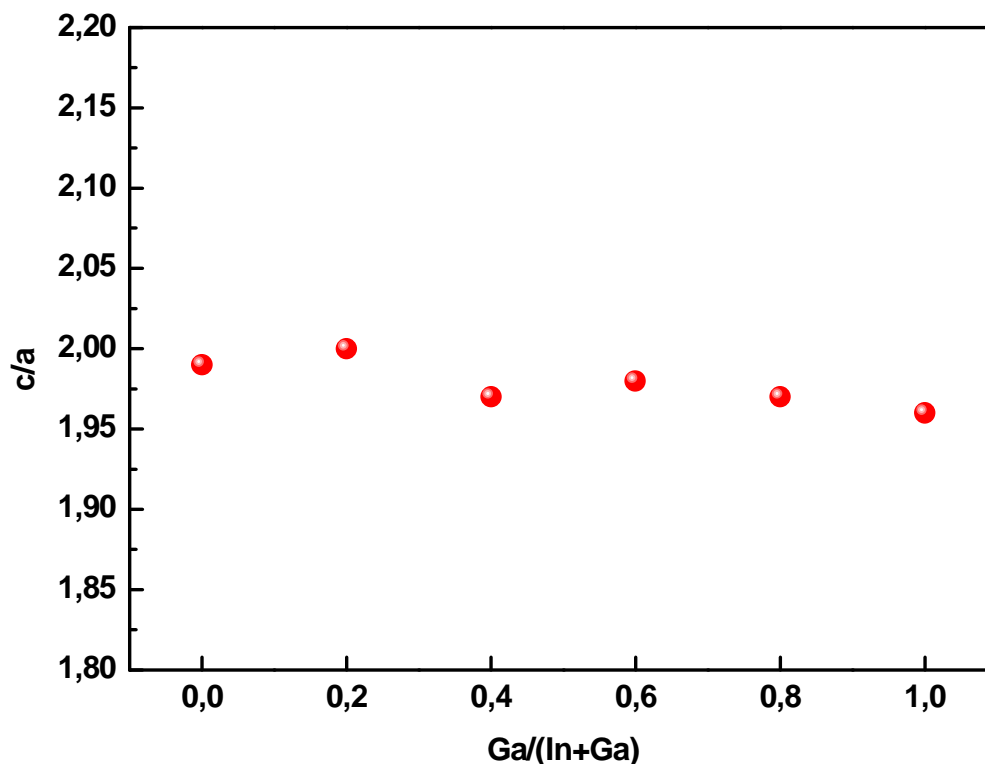


Figure V.16: Rapport des paramètres de maille "c/a" en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

V.3.1.4. Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de pics (112) des lingots de CIGS ont été calculés. La figure V.17 montre la variation de la valeur FWHM en fonction de la proportion de gallium. La largeur à mi-hauteur se trouve à peu près constante lorsque la concentration en gallium augmente. Ce résultat a été rapporté par d'autres auteurs [2, 8].

La taille des grains des lingots a été obtenue par la formule de Debye Scherrer, en utilisant l'élargissement du pic principal de diffraction des rayons X:

$$d = 0,9\lambda / (B_r \cos\theta) \quad (\text{V.5})$$

Où,

λ : la longueur d'onde du rayonnement Cu-Ka ($\lambda = 0,154\text{nm}$),

B_r : la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal,

θ : la position du pic principal.

La figure V.18 montre que les tailles cristallines sont comprises entre 592 et 692 Å. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [9, 10].

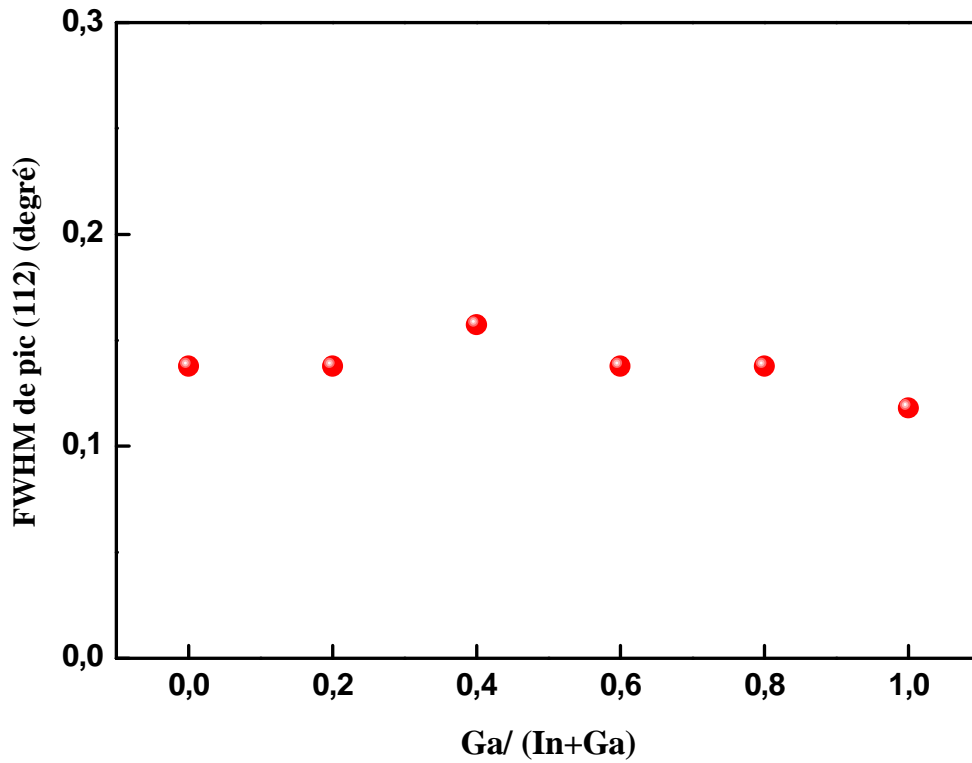


Figure V.17: Variation de FWHM en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

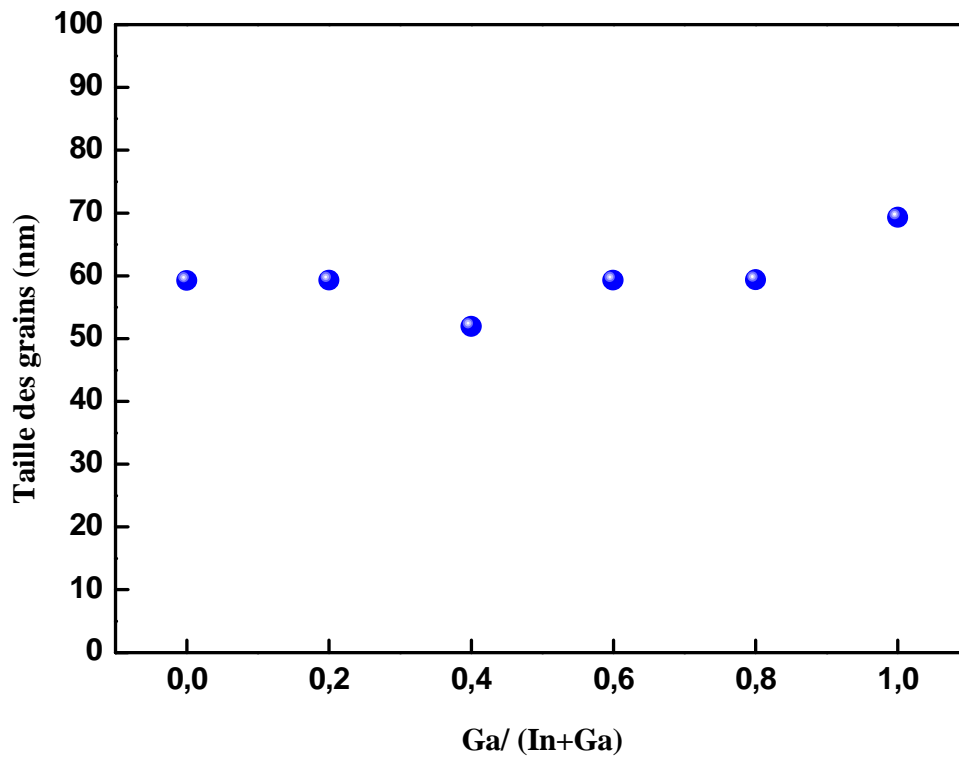


Figure V.18: Variation de la taille des grains en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

V.3.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

V.3.2.1. Présentation

Le microscope électronique à balayage (MEB) avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des échantillons (*figure V.19*).

Le microscope électronique à balayage est essentiellement constitué de :

- Chambre sous vide dans laquelle est placé l'échantillon à analyser.
- Un canon à électrons (un filament chauffé et libère des électrons (émission thermoionique)). L'émission d'électrons peut être aussi obtenue par effet de champ.
- Une colonne maintenue sous vide secondaire.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.
- Défecteurs ou bobines de balayages situés à la sortie du canon à électrons pour balayer la surface.
- Des détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.

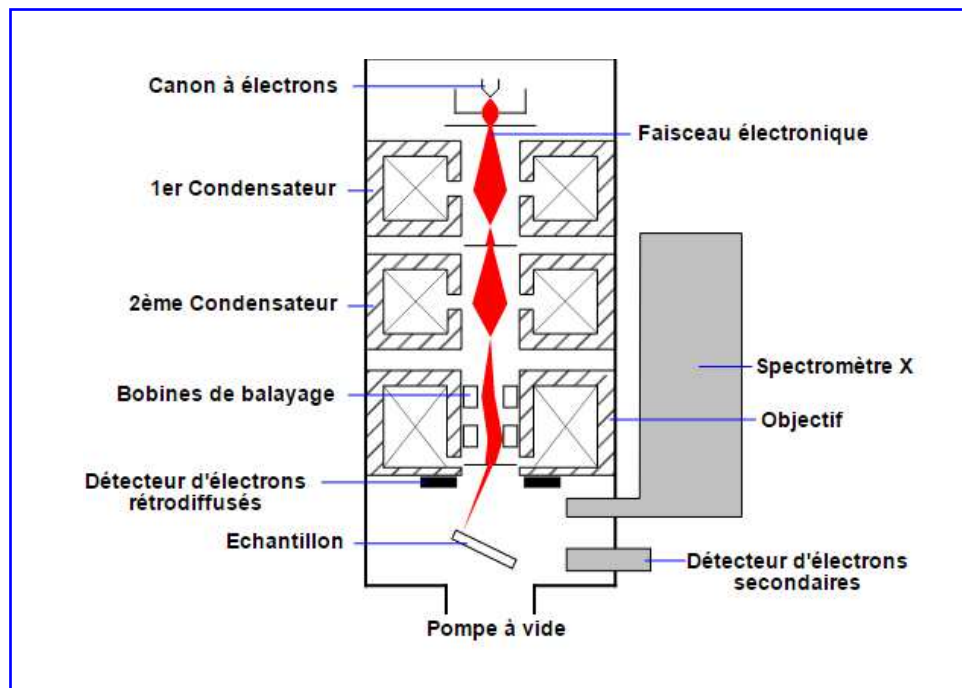


Figure V.19: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Le MEB permet d'obtenir une image haute résolution de la morphologie de surface d'un échantillon grâce aux électrons secondaires issus du bombardement du matériau par les électrons primaires d'un faisceau électronique et dont la profondeur d'échappement est d'environ 5nm. Ces électrons secondaires sont détectés via le détecteur et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en plusieurs point de l'échantillon par un balayage sur une zone de mesure en (x, y) donnée par l'utilisateur. L'analyse de la quantité des électrons secondaires en chaque point, permet de reconstruire une image de la morphologie de surface.

Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL, couplé à un EDS (*figure V.20*).



Figure V.20: Analyse des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par microscope électronique à balayage.

V.3.2.2. Morphologie de la surface

Les images au microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 , sont rapportées par la *figure V.21*. Nous remarquons la bonne cristallinité de l'échantillon $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ en comparaison avec $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$. Ceci est probablement dû à la concentration de défauts qui augmente lorsque la proportion de gallium augmente.

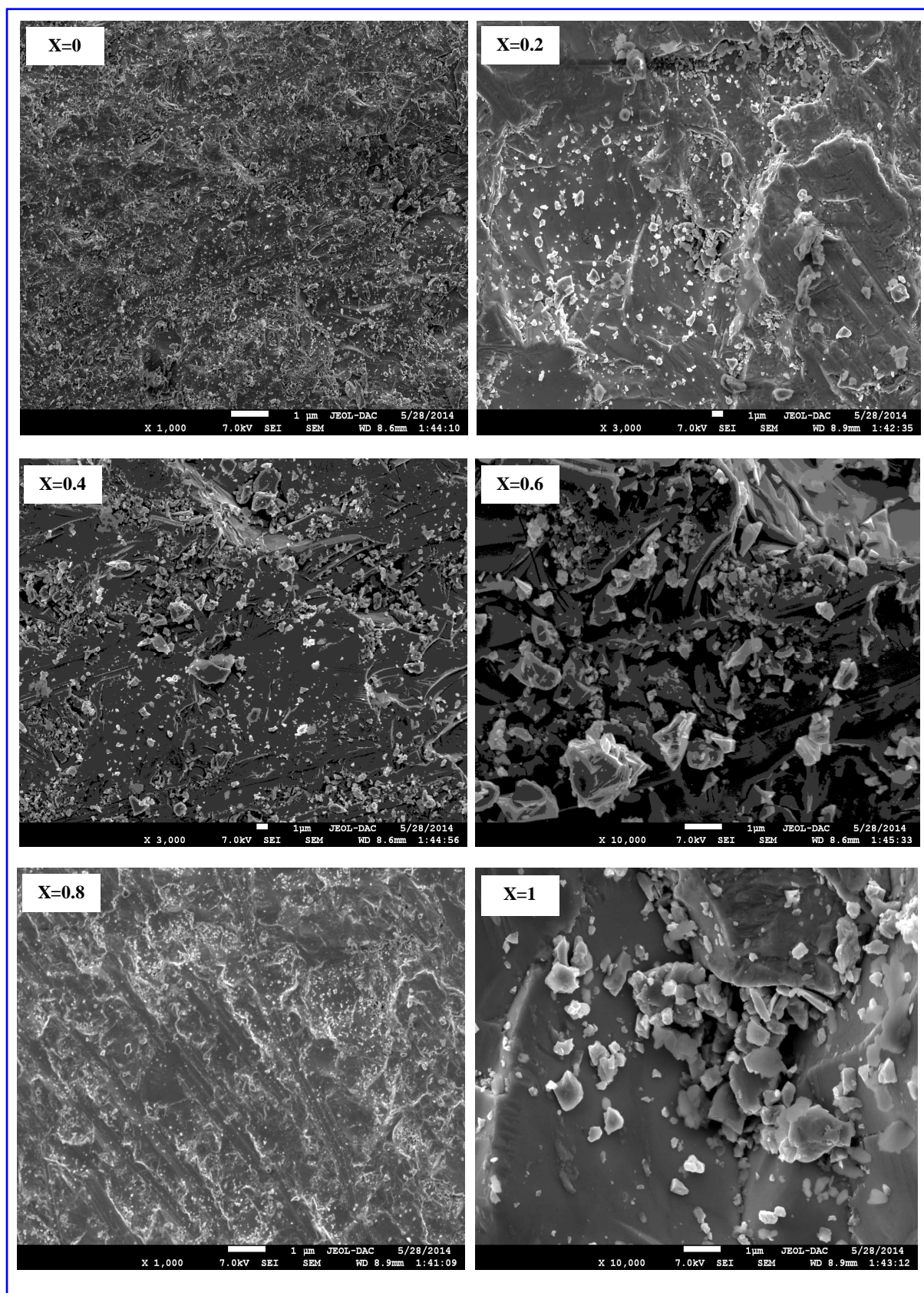


Figure V.21: Images MEB des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour différentes proportions de gallium.

V.3.2.3. Composition chimique

Les compositions chimiques des constituants sont obtenues après analyse de cinq parties différentes de chaque lingot de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. Les résultats présentés dans le *tableau V.1* montrent que les compositions de tous les échantillons sont légèrement riches en cuivre. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [9].

Les propriétés des couches minces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sont influencées par la composition chimique, notamment le rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$. Lundberg et al. [11] ont montré que le meilleur rendement des cellules solaires a été obtenu pour le rapport $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ compris entre 0.9 et 1. D'autre part, Li et al. [12] ont montré que les couches riches en cuivre ont été converties en couches pauvres en cuivre par le procédé de recuit.

Échantillons	Cu (at%)	In (at%)	Ga (at%)	Se (at%)	Cu/(In+Ga)
CuInSe_2	27.18	24.28	-	48.54	1.11
$\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$	25.83	19.98	4.72	49.47	1.04
$\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$	26.77	14.55	9.42	49.26	1.11
$\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$	24.72	9.95	14.40	50.93	1.01
$\text{CuIn}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_2$	29.67	4.67	19.01	46.65	1.25
CuGaSe_2	24.56	-	23.70	51.74	1.03

Tableau V.1 : Composition chimique des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ pour différentes proportion de gallium.

V.4. Propriétés optiques

V.4.1. Présentation

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages (*figure V.22*) appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400; 400-800; 800-1100 nm). L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure.

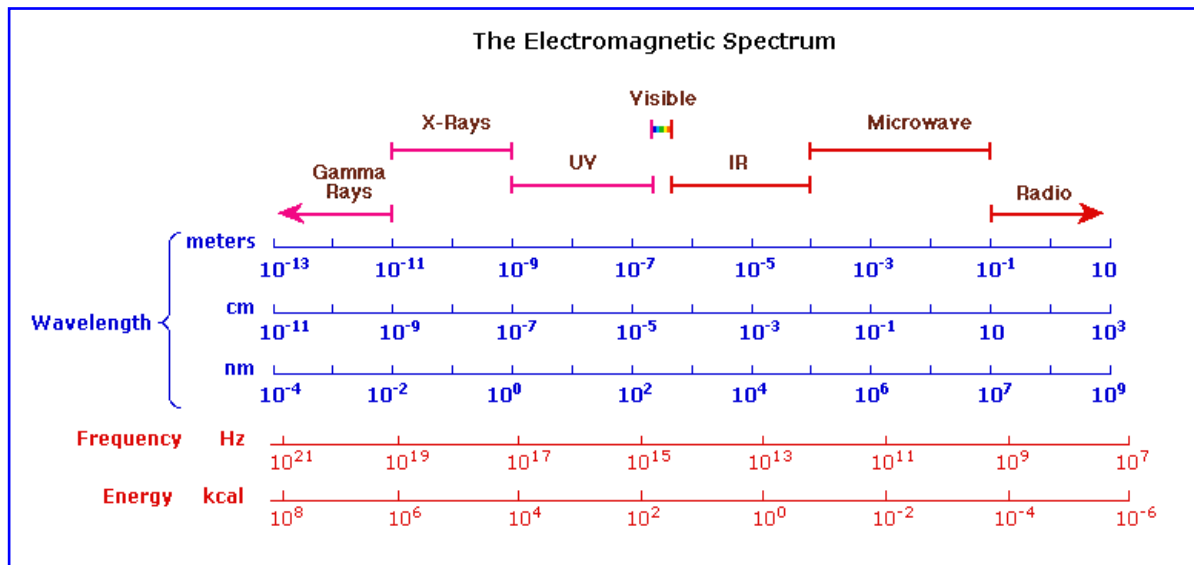


Figure V.22 : Spectre électromagnétique.

Le spectrophotomètre (figure V.23) est essentiellement constitué de :

- Source lumineuse.
- Monochromateur.
- Porte échantillon.
- Détecteur (photodiodes).

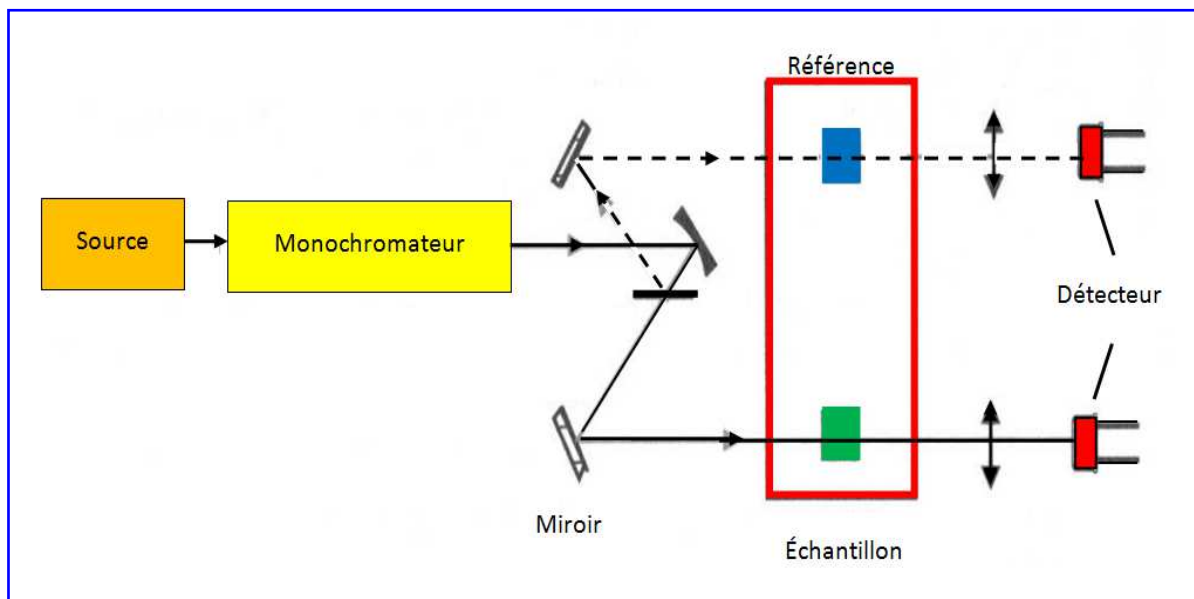


Figure V.23: Représentation schématique du spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre Cary 5000 (UV-Vis-NIR) utilisé pour la mesure des propriétés optiques du composé CuInGaSe_2 élaboré est un appareil mesurant la quantité de lumière absorbée ou bien transmise par une solution. Les mesures d'absorption ont été effectuées à température ambiante avec une vitesse de balayage de 200 nm/min dans l'intervalle de longueurs d'onde 280-1200 nm.

Il existe plusieurs modèles pour déterminer le coefficient d'absorption (α) de l'absorbant des couches minces sur les substrats non absorbant. La somme des absorbance (α_{ab}), transmittance (T) et réflectance (R) est égale à l'unité, soit, $\alpha_{\text{ab}}+R+T=1$. Pour trouver le coefficient d'absorption on peut utiliser la relation suivante :

$$(1-R)/T = (\alpha_{\text{ab}}+T)/T \text{ ou } (1+R)/T = (\alpha_{\text{ab}}+T-2)/T \quad (\text{V.6})$$

Si deux composants sont connus sur trois (α_{ab} , T et R), alors il est facile de savoir coefficient d'absorption, ainsi que la bande interdite des couches minces concernées. Les paramètres α_{ab} , T et R sont évidemment en fonction de la longueur d'onde (λ). Le coefficient d'absorption (α) peut être calculé à partir des spectres de transmission [13].

Nous avons mis la poudre préparée dans un solvant spécifique pour $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (figure V.24). Ensuite la solution du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ est mise dans les cuvettes en quartz pour analyse d'échantillons liquides par spectrophotomètre (figure V.25).



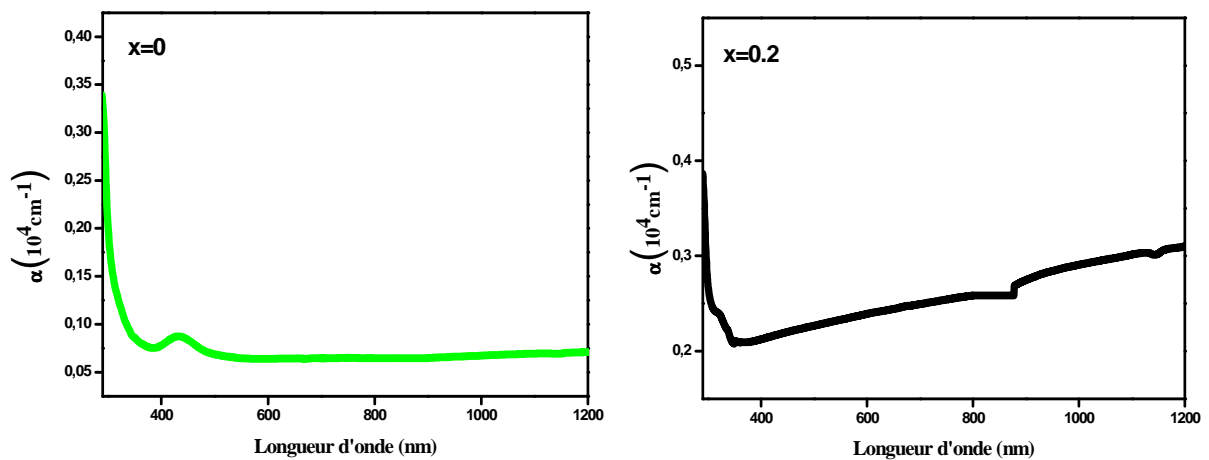
Figure V.24 : Dilution de l'échantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en solution à l'aide d'un agitateur magnétique avec plaque chauffante.



Figure V.25: Echantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ préparé en solution pour analyse par spectrophotomètre. En blanc la solution de référence et en noir l'échantillon de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ en solution.

V.4.2. Coefficient d'absorption

Sur la *figure V.26* est indiquée l'absorption du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différente composition ($0 \leq x \leq 1$) en fonction de la longueur d'onde.



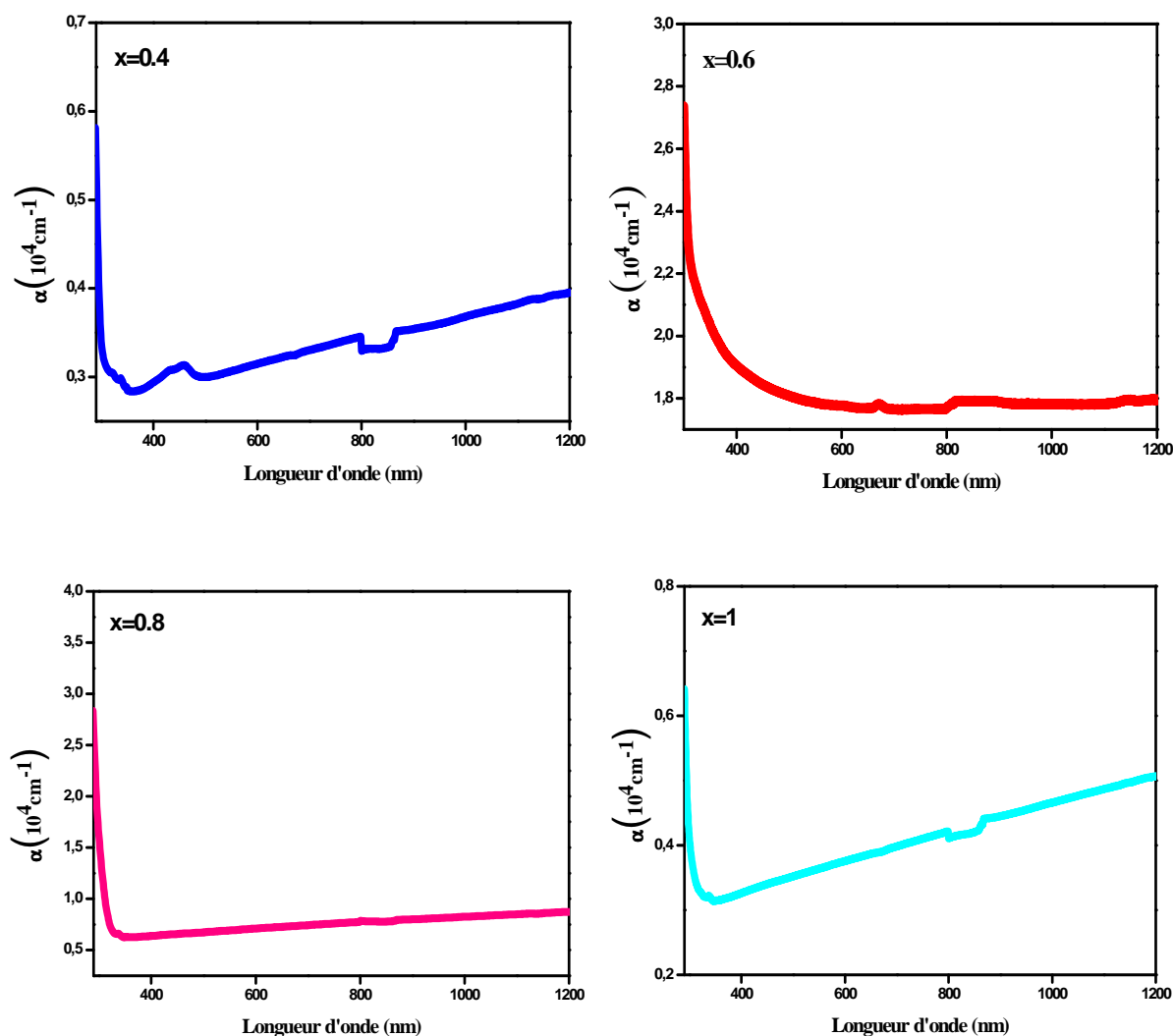


Figure V.26: Absorption en fonction de la longueur d'onde du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec ($0 \leq x \leq 1$).

V.4.3. Détermination du gap

La figure V.27 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ élaborés. Nous cherchons à déterminer la valeur de l'énergie de gap de chaque composé étudié. L'énergie de gap est déterminée en prenant la tangente à la courbe pour les faibles énergies, ou par extrapolation linéaire à la région de l'intersection avec l'axe des abscisses. Lorsque $(\alpha h\nu)^2$ est égal à zéro, l'énergie des photons est E_g .

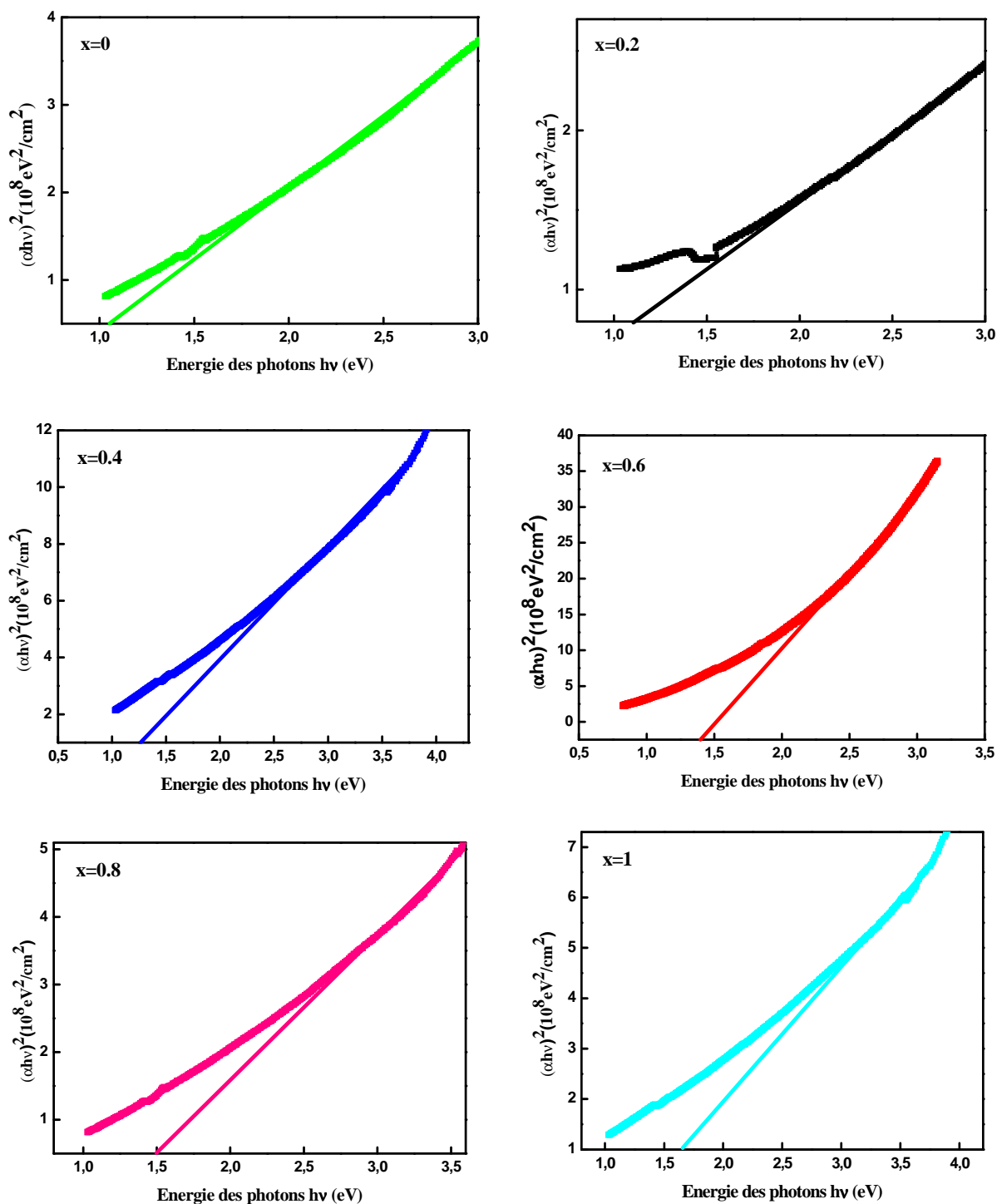


Figure V.27: Courbes de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction d'énergie des photons $h\nu$ des lingots $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec $(0 \leq x \leq 1)$.

La variation de la largeur de la bande interdite (E_g) en fonction du rapport Ga/(In+Ga) est représentée par la *figure V.28*. Les valeurs du gap optique obtenues croissent de 1.05 eV à 1.65 eV lorsque la proportion de gallium augmente de 0 à 1. Des variations similaires ont été observées par d'autres auteurs [11, 12, 7].

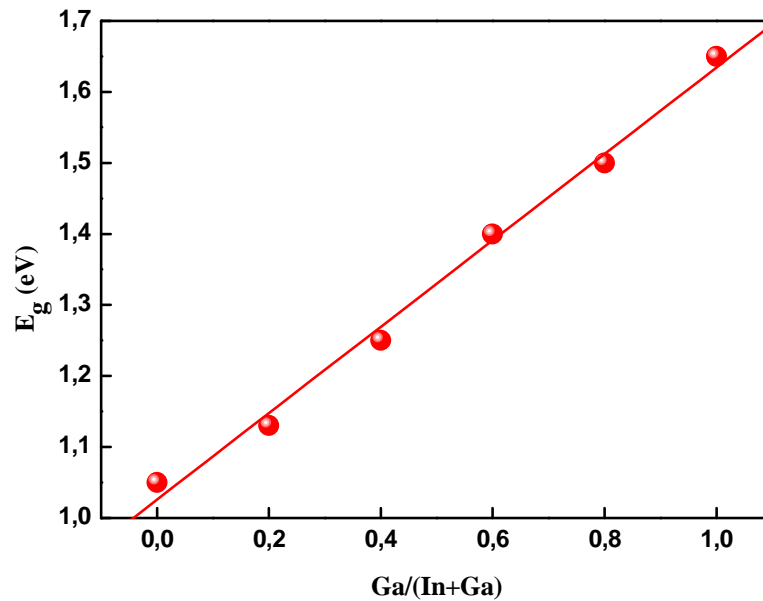


Figure V.28: Variation de l'énergie du gap en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

V.5. Propriétés électriques

Les mesures électriques de résistivité et d'effet Hall des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ élaborés ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un HMS 3000 (figure V.29).

La caractérisation électrique des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par mesures d'effet Hall nécessite le passage par plusieurs étapes :

- Mesure de l'épaisseur de la pastille de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (figure V.30).
- Placement de la pastille de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur le porte échantillon du banc de mesure d'effet Hall (figure V.31).
- Mesure des paramètres électriques
- Un logiciel d'exploitation (figure V.32) permet d'obtenir les valeurs des caractéristiques électriques (résistivité, concentration des porteurs libres et mobilité de Hall des porteurs).



Figure V.29: Détermination des propriétés électriques des échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ par mesure d'effet Hall.



Figure V.30: Mesure de l'épaisseur des pastilles de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

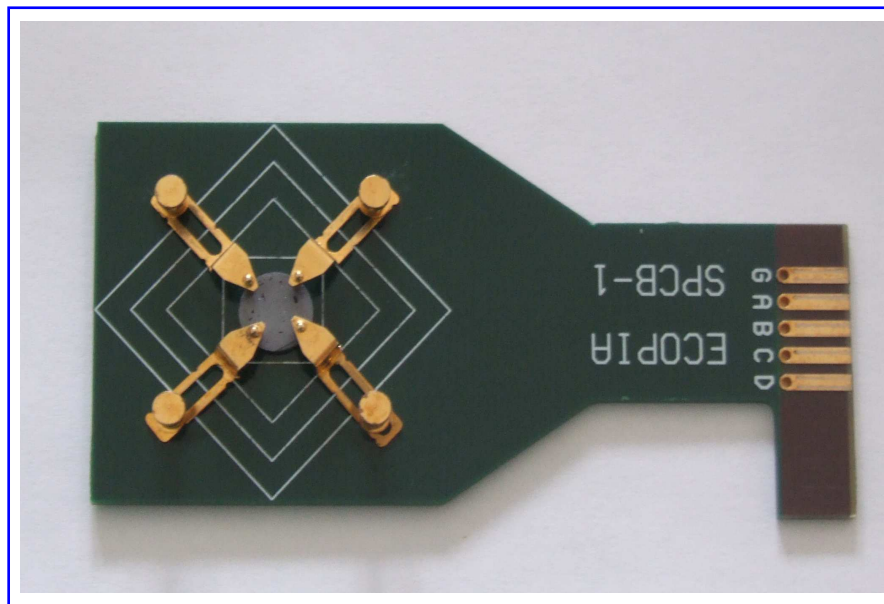


Figure V.31: Pastille de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ sur porte échantillon.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: USER NAME:

SAMPLE NAME: COM PORT: TEMP:

I = mA DELAY = [S]

D = [um] B = [T]

Measurement Number = [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-0.412	-3.766	3.313	3.318	3.314
0.299	3.673	-3.414	-3.414	-3.412
CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-0.414	-3.768	3.309	3.314	3.321
0.294	3.674	-3.422	-3.413	-3.416

RESULT

Bulk concentration = <input type="text" value="7.484E+17"/> [f cm^3]	Sheet Concentration = <input type="text" value="1.871E+17"/> [f cm^2]
Mobility = <input type="text" value="5.036E+0"/> [cm^2 / Vs]	Conductivity = <input type="text" value="6.038E-1"/> [$1 / \Omega \text{ cm}$]
Resistivity = <input type="text" value="1.656E+0"/> [$\Omega \text{ cm}$]	Average Hall Coefficient = <input type="text" value="8.341E+0"/> [cm^3 / C]
A-C Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="6.295E+0"/> [cm^3 / C]	B-D Cross Hall Coefficient = <input type="text" value="1.039E+1"/> [cm^3 / C]
Magneto-Resistance = <input type="text" value="5.343E-3"/> [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = <input type="text" value="9.529E-2"/>

OPERATING DESCRIPTION: The calculation is completed. PROGRESS [%]:

[GoTo I/V CURVE](#)

Figure V.32: Résultats de l'échantillon de $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ déterminés par le logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.

Les lingots élaborés présentent une conductivité de type p et leur résistivité varie de 6.41 à 32.64 Ωcm avec une valeur minimale de 0.67 Ωcm pour $x = 0.4$, comme illustré sur la *figure V.33*. Cette valeur est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à ceux obtenus par d'autres auteurs [14, 15]. La concentration des porteurs variait entre 2.10^{15} et $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et présente un maximum de $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour $x = 0.2$ et 0.4 .

La *figure V.34* montre la variation de la conductivité en fonction de la largeur de la bande interdite des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$. La meilleure conductivité est obtenue pour un gap de près de 1.25 eV, ce qui correspond à une proportion de gallium correspondante à $x = 0.4$.

Kwon et al. [16] ont montré que la meilleure proportion de gallium pour la fabrication de cellules solaires correspond à $x = 0.35$. D'autre part, Contreras et al. [17] ont montré qu'une proportion de gallium plus grande que 0.35 permet d'obtenir des cellules solaires de performances acceptables.

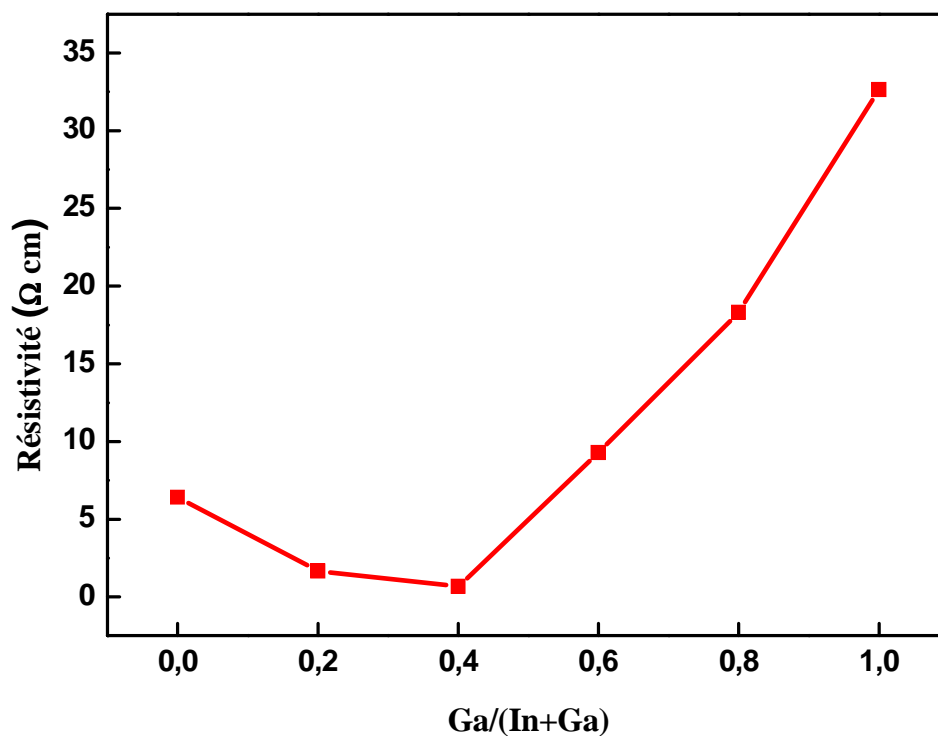


Figure V.33: Variation de la résistivité en fonction du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$.

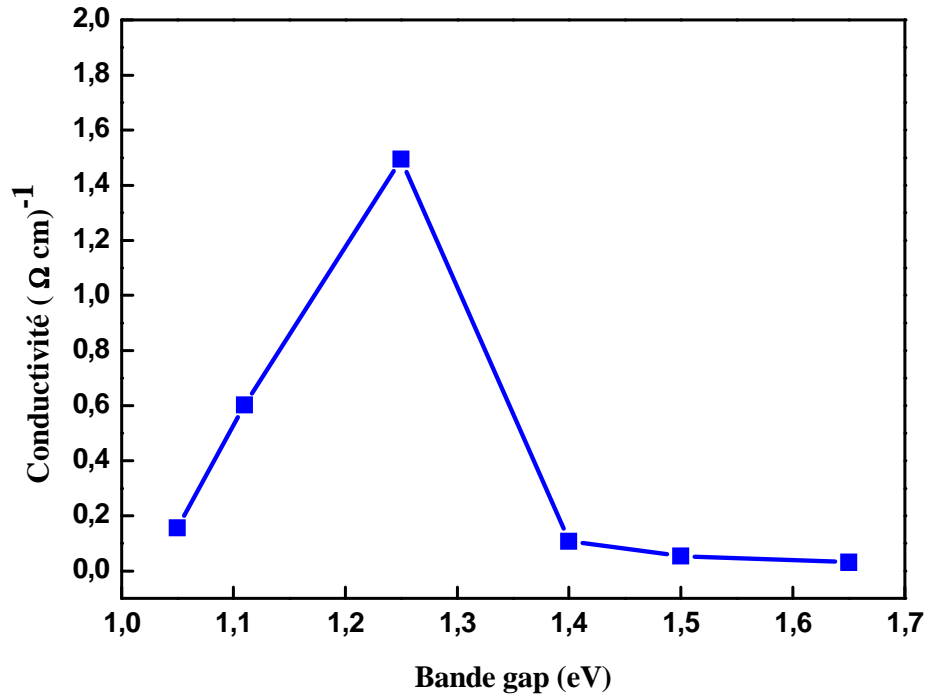


Figure V.34: Variation de la conductivité en fonction de la largeur de bande interdite des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré, discuté et interprété les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électriques et optiques des lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différente proportion de gallium. L'orientation préférentielle dans la direction (112), qui est très souhaitable pour la conversion d'énergie a été obtenue. Les principaux pics de diffraction des rayons X a montré une augmentation de leurs angles de diffraction lorsque la teneur en gallium dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ devient de plus en plus importante. Les paramètres de maille "a" et "c" ont été calculés à partir des spectres de rayons X. Leurs valeurs diminuent pour des proportions de plus en plus importantes de gallium. En outre, le rapport "c/a" a été trouvé proche de 2 et les pics caractéristiques de la structure de chalcopyrite ont été montrés par les spectres de diffraction de rayons X. La largeur de la bande interdite E_g croit lorsque le rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ augmente. La largeur de bande interdite $E_g = 1.25$ eV a été obtenue pour $x = 0.4$. Tous les lingots ont une conductivité de type p et leur résistivité varie entre 6.41 et 32.64 Ωcm avec une valeur minimale de 0.67 Ωcm pour $x = 0.4$. Les résultats obtenus indiquent que le $\text{CuIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Se}_2$ présente les meilleures propriétés, nécessaires pour les couches absorbantes des cellules solaires.

V.7. Références

- [1] B. Vidhya, S. Velumani, A. Jesus A. Alatorre, A.M. Acevedo, R. Asomoza, J.A. Chavez-Carvayar, “*Structural studies of mechano-chemically synthesized $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ nanoparticles,*” Mater. Sci.& Eng., 174 (2010) 216-221.
- [2] D.Y. Lee, S. Park, J. Kim, “*Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition,*” Current Appl. Phys., 11 (2011) S88-S92.
- [3] T. Tinoco, C. Rincon, M. Quintero, G.S. Perez, “*Phase diagram and optical energy gaps for $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ Alloys,*” Physica status solidi A, 124 (1991) 427-434.
- [4] S. Jung, S.J. Ahn, J.H. Yun, J. Gwak, D. Kim, K. Yoon, “*Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique,*” Current Appl. Phys., 10 (2010) 990-996.
- [5] A. Kinoshita, M. Fukaya, H. Nakanishi, M. Sugiyama, S.F. Chichibu, “*Preparation of high Ga-content $CuInGaSe_2$ films by selenization of metal precursors using diethylselenide as a less-hazardous source,*” Physica status solidi C, 3(2006) 2539-2542.
- [6] M.R. Balboul, H.W. Schock, S.A. Fayak, A.A. El-Aal, J.H. Werner, A.A. Ramadan, “*Correlation of structure parameters of absorber layer with the efficiency of $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cell,*” Appl. Phys. A, 92 (2008) 557-563.
- [7] B.A. Mansour, I.K. El Zawawi, H. Shaban, “*Study of some physical properties of bulk $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$,*” J. of mater.Sci.: mater. in electron. , 14 (2003) 63-68.
- [8] S.Y. Kim, J.H. Kim, “*Fabrication of CIGS thin films by using spray pyrolysis and post selenization,*” Korean Phys. Soc, 6 (2012) 2018-2024.
- [9] M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy, “*Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films,*” Thin Solid Films, 516 (2008) 6848-6852.
- [10] M. Venkatachalam, M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, A.K. Nandakumar, N. Muthukumarasamy, “ *$CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ thin films prepared by electron beam evaporation,*” Solar Energy Mater. & Solar Cells, 92 (2008) 571-575.

- [11] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, “*The effect of Ga grading in CIGS thin film solar cells,*” Thin Solid Films, 480-481 (2005) 520-525.
- [12] Z.H. Li, E.S. Cho, S.J. Kwon, “*Properties of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ absorbers deposited by electron-beam evaporation method for solar cells,*” Current Appl. Phys., 11 (2011) 28-33.
- [13] S.R. Kodigala , “*Thin films and nanostructures $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ based thin film solar cells,*” Elsevier Inc, (2010).
- [14] L. Zhang, Q. He, W.L. Jiang, C.J. Li, Y. Sun, “ *$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films on flexible polyimide sheet: Structural and electrical properties versus composition,*” Chin. Phys. Lett., 26 (2009) 026801.
- [15] L. Zhang, Q. He, H.L. Jiang, F.F. Liu, C.J. Li, Y. Sun, “*Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films,*” Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 93 (2009) 114-118.
- [16] S.H. Kwon, D.Y. Lee, B.T. Ahn, “*Characterization of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ films prepared by three-stage coevaporation and their application to CIGS solar cells for a 14.48 % efficiency,*” J. of the Korean Phys. Soc. , 39 (2001) 655-660.
- [17] M.A. Contreras, H. Wiesner, J. Tuttle, K. Ramanathan, R. Noufi, “*Issues on the chalcopyrite/defect-chalcopyrite junction model for high-efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells,*” Solar Energy Mater.& Solar Cells, 49 (1997) 239-247.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude et l'élaboration du composé à structure chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ destiné à la fabrication des cellules solaires.

Avant de présenter les résultats de la partie expérimentale de ce travail, nous allons passer en revue les différents résultats auxquels, nous nous sommes parvenu, concernant la physique des cellules photovoltaïques, les propriétés du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ et les différentes techniques de croissance des composés chalcopyrites I-III-VI₂.

La présentation des différents types de matériaux utilisés dans l'industrie photovoltaïque, nous a permis de constater l'avantage offert par l'utilisation du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer son coefficient d'absorption élevé, son gap direct et sa largeur de bande interdite appropriée, en plus, du faible cout de production des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau. Par ailleurs, l'étude des propriétés structurales, électriques et optiques a montré qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ces composés pour l'utilisation photovoltaïque, leurs applications restent limitées, et ceci à cause de la structure complexe de leurs défauts intrinsèques, dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales. Ainsi, des efforts considérables doivent être fournis, afin de comprendre davantage les propriétés du CIGS et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques. La présentation des différentes méthodes utilisées pour l'élaboration des lingots et le dépôt en couches minces des composés à structure chalcopyrite CuInSe_2 , CuGaSe_2 et $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a montré que la technique de Bridgman parait la mieux adapté pour la fabrication des lingots de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Pour les dépôts en couches minces, il a été constaté que le dépôt chimique par transport de phase vapeur à courte distance (CSVT) se présente comme une technique simple et moins couteuse.

La partie expérimentale de ce travail concerne l'élaboration du composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec différentes concentrations de gallium ($0 \leq x \leq 1$) par une technique d'élaboration inspirée de la méthode de Bridgman verticale, avec un cycle thermique d'élaboration des lingots de

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ qui a été optimisé au niveau de notre laboratoire. Le but de cette étude est l'optimisation de la proportion de gallium dans le composé $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, afin d'augmenter la tension de circuit ouvert V_{oc} et d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau.

Les lingots obtenus après élaboration sont brillants, compacts et homogènes. Ils présentent une bonne morphologie. Leurs caractérisations par diffraction de rayon X nous a montré que les lingots de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ obtenus cristallisent sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112). D'autre part, nous avons remarqué que les principaux pics de diffraction de rayons X ont montré une évolution de leurs angles de diffraction, qui croient avec l'augmentation de la proportion de gallium. De plus, les paramètres de maille "a" et "c" ont été calculés à partir des spectres de rayons X et se sont avérés diminuer avec l'augmentation de la proportion de gallium. On a calculé le rapport "c/a" à partir des paramètres de maille "a" et "c". Ce rapport a été trouvé proche de deux pour toutes les proportions de gallium. Nous avons aussi calculé la taille des cristallites, qui a été trouvée de l'ordre de 592 à 692 Å.

L'analyse par spectrophotomètre nous a permis de déduire que la largeur de la bande interdite E_g croit de 1.05 à 1.65 eV lorsque la proportion de gallium $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ augmente de 0 à 1, avec une valeur optimale du gap de 1.25 eV pour $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})=0.4$. Des caractérisations électriques par mesure d'effet Hall et de résistivité ont permis de déduire que les échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ élaborés présentent une conductivité de type p, et sont de plus en plus résistifs lorsque la proportion de gallium augmente, avec une valeur minimale de 0.67 Ωcm pour $x=0.4$. L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) a montré la bonne cristallinité de l'échantillon $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$.

Finalement, on peut en déduire que l'élaboration du quaternaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ avec une proportion de gallium à hauteur de 40% par rapport à l'indium, permet un gap optimal de 1.25 eV et une meilleure conductivité. Par suite, l'absorption des photons va se trouver améliorée et les porteurs minoritaires vont pouvoir circuler beaucoup plus facilement à l'intérieur du matériau; ce qui se traduit par l'amélioration du rendement photovoltaïque des cellules solaires fabriquées à base de ce composé.