



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTÉ DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **Nano-Physique & Nanotechnologie**

Par :

Mme MOSTEFA KARA Selma

Sur le thème

Effet des couches minces nanostructurées sur les cellules photovoltaïques à hétérojonction : Application aux matériaux chalcopyrites

Soutenue publiquement le à Tlemcen devant le jury composé de :

RAHMOUN Khadidja	Professeur	Université Aboubakr BELKAID Tlemcen (UABT)	Présidente
BENMANSOUR Abdelhalim	Professeur	Université Aboubakr BELKAID Tlemcen (UABT)	Directeur thèse
BEGHDAD Mohammed	Professeur	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (UABM)	Examineur 1
BASSOU Ghaouti	Professeur	Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbes (UDL SBA)	Examineur 2
BOUKLI HACENE Fouad	Professeur	École Supérieure Sciences Appliquées Tlemcen (ESSAT)	Examineur 3
KALAJI Djamel	Professeur	Université Aboubakr BELKAID Tlemcen (UABT)	Examineur 4

*Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce modeste travail.

J'exprime toute ma gratitude, ma reconnaissance et mes sincères remerciements à M. Abdelhalim BENMANSOUR, Professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Que Mme Khadidja RAHMOUN, Professeur à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression de mes meilleurs sentiments pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail. Je la remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement M. Mohammed BEGHDAD, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (UABM), M. Ghaouti BASSOU, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbes, M. Fouad BOUKLI HACENE, Professeur à l'École Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen, et M. KALAJI Djamel, Professeur à l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qui m'ont fait d'avoir accepté d'examiner cette modeste thèse.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail et particulièrement M. Khouani et M. Taleb qui m'ont aidé dans ma thèse.

Dédicaces

En témoignage d'amour et de respect, je dédie ce modeste travail à :

Mes très doux et chers parents pour leur amour et leur soutien.

Mes très chers beaux-parents pour leurs encouragements et leurs conseils.

Mon très cher époux pour son aide.

Mes adorables jumelles Safa Batoul et Marwa Hadjira. Je vous aime très fort.

Ma précieuse et très chère sœur pour son aide.

Mes très chers frères.

Mes belles-sœurs et mes beaux-frères.

Tous (tes) ceux (celles) qui me sont chers (es).

Table des matières

Introduction Générale	2
Chapitre I : Les Cellules Photovoltaïques.....	8
I.1- Le solaire photovoltaïque	9
I.2-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	11
I.2.1- Le photovoltaïque : historique de la technologie	11
I.2.2-Le photovoltaïque : principe de fonctionnement	12
I.2.2.1 : Génération d'une paire électron-trou	12
I.3-Caractéristiques électriques	14
I.3.1- La pile solaire idéale	14
I.3.2- Caractéristiques de pile solaire dans la pratique	17
I.3.3- Le rendement quantique et la réponse spectrale	18
I.4-État de l'art des cellules photovoltaïques	19
I.4.1- Premier pas vers le photovoltaïque	20
I.4.2-Le silicium : matériau dominant	20
I.4.3- Changement de stratégie : deuxième génération.....	21
I.3.4- Troisième génération	23
I.5-Conclusion	25
I.6. Références bibliographiques	26
Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS	28
II-A. Les cellules photovoltaïques à base de couches minces	29
II-A.1. Introduction	29
II-A.2. Les couches minces	29
II-A.2.1. Définition d'une couche mince	29
II-A.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces	30
II-A.3. La filière du silicium en couches minces	33
II-A.3.1. Les cellules PV à base de silicium amorphe	33
II-A.3.2. Les cellules solaires à couches minces à base de silicium polycristallin	36
II-A.4. Les cellules solaires en couches minces à base de CdTe	38
II-A.4.2. Méthodes de dépôt	40
II-A.5. Conclusion	42

II-B. Les cellules solaires à couches minces à base de CuInSe ₂ et Cu (In, Ga) Se ₂	42
II-B.1. Introduction	42
II-B.2. Structure de couches de la cellule solaire à base de Cu (In,Ga)(Se) ₂	43
II-B.2.1. Le substrat	44
II-B.2.2. Contact arrière	44
II-B.2.3. Couche tampon de Sulfure de Cadmium CdS	45
II-B.2.4. Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO ¶.....	46
II-B.2.5. Couche absorbeur CIGS ¶	47
II-B.3. Méthodes de dépôt	50
II-B.3.1. La Co-évaporation	51
II-B.3.2. La Sélénisation	52
II-B.3.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM)	53
II-B.3.4. La déposition en phase Vapeur du Métal organique	54
II-B.4. Présentation des matériaux chalcopyrites CIS et CIGS	55
II-B.4.1. Généralités sur les éléments de bases	55
II-B.4.2. La structure cristalline	57
II-B.4.3. Caractéristiques et propriétés des semi-conducteurs CIS et CIGS	58
II-B.5. Conclusion	69
II.C- Références	70
Chapitre III : Les Cellules Solaires CIGS Nanostructurées	73
III.1 Introduction	74
III.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies :	74
III-3. Cellules solaires en couches minces CIGS nanostructurées :	79
III-4. Avantages de la géométrie des nanofils	95
III-5. La croissance des nanofils	101
III-5.1. Types de nanofils	101
III-5.2. Les stratégies de croissance :	102
III-6. Conclusion	112
III.6-Références	114
Chapitre IV : Simulation Numérique Sous Environnement Silvaco	125
IV.1-Introduction	126
IV.2- Modélisation et simulation numérique	126
IV.2.1-Structure à simuler	126
IV.2.2- Simulation électrique	127

IV.2.2.1- Modèle dérive-diffusion	128
IV.2.2.2- Modèles physiques	132
IV.2.3-Simulation Optiques	139
IV.2.3.1-Indice de réfraction	139
IV.2.3.2-Réflexion and Transmission	141
IV.2.3.3-Absorption de la lumière et photogénération	142
IV.2.3-L'outil de simulation SILVACO	143
IV.2.3.1-Les outils de simulation	145
IV.2.3.2-Les outils interactifs	146
IV.2.3.3-Les outils de simulation	147
IV.2.3.4- Présentation d'ATLAS	148
IV.3-Conclusion	155
IV.4-Références	156
Chapitre V : Résultats, Interprétations Et Discussions	159
V.1-Introduction	160
V.2- Résultats et discussion	161
V.2.1- Cellule solaire à couche mince CIGS	161
V.2.1.2-Simulation de structure	161
V.2.2- Cellules solaire à couches minces CIGS nanostructurées	188
V.2.2.1-Les paramètres du dispositif étudié	191
V.2.2.2-Simulation de dispositifs	192
V.2.2.3-Characterisation du dispositif.....	194
V.3-Conclusion	198
V.4-Références	200
Conclusion Générale et Perspectives	205
Résumé	208

Liste des Symboles

AM 1.5 :	Spectre de la lumière solaire.
a-Si :	Silicium amorphe.
a-Si:H :	Silicium amorphe hydrogéné.
CBD :	Chemical Bath Deposition.
CBO :	Conduction Bande Offset.
CdS :	Sulfure de Cadmium.
CdTe :	Tellure de Cadmium.
CIGS :	Diséléniure de gallium d'indium de cuivre.
CIS :	Diséléniure d'indium de cuivre.
Cu :	Cuivre.
CVD :	Chemical Vapor Deposition
ED :	Dépôt par électrodéposition
E_g	Energie de gap.
EJM :	Epitaxie par Jets Moléculaires
EQE :	Externe Quantum efficiency.
FF :	Facteur de forme.
Ga :	Gallium.
I_{cc} :	Courant de court-circuit.
I_M :	Courant maximal.
In :	Indium.
I_{ph} :	Courant photogénéré.
IQE :	Interne Quantum Rendement.

ITO :	Indium Tin Oxide.
ITO NW :	Nanofils d'ITO.
LPE :	Liquide Phase Epitaxial.
MBE :	Molecular Beam Epitaxial.
Mo:	Molybdénium.
MOCVD:	Metal Organic Chemical Vapor Deposition.
MW:	Méga Watt.
MWc:	Méga Watt Crête.
N_A/CIGS :	Dopage de l'absorbeur CIGS.
Nc-Si :	Silicium nanocristallin.
N_D/CdS :	Dopage de la couche tampon CdS.
N_D/ZnO :	Dopage de la couche fenêtre CdS.
NREL :	National Renewable Energies Laboratory.
OTC :	Oxyde Transparent Conducteur.
PECVD :	Plasma- Enhanced Chemical Vapor Deposition
P_M :	Puissance maximale.
Poly-Si :	Silicium Polycristallin.
R (λ) :	Le coefficient de réflexion de la surface supérieure
R_p :	Résistance parallèle.
R_s :	Résistance série.
SCR :	Space Charge Region.
Se :	Sélénium.
SR (λ) :	Spectral Response.
TCAD :	Technology Computer-Aided Design.
VWF :	Virtual Wafer Fabrication.

VBO :	Valence Bande Offset.
V_{CO} :	Tension en circuit-ouvert.
V_M :	Tension maximale.
X_{CdS}	Epaisseur de la couche tampon CdS.
X_{CIGS} :	Epaisseur de l'absorbeur CIGS.
X_{ZnO} :	Epaisseur de la couche fenêtre ZnO.
ZnO :	Oxyde de Zinc.
ZSW :	Centre de recherche pour l'énergie solaire et l'hydrogène.
λ :	La longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire.
Φ(λ) :	Le flux de photons incidents sur la cellule à la longueur d'onde λ.
η :	Rendement de conversion électrique.
ξ :	Champ Electrique Interne.
μc-Si :	Silicium microcristallin.

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 :** Estimation et prévision de l'installation PV dans le monde, en date de janvier 2022.
- Figure I.2 :** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.
- Figure I.3 :** Génération des paires électron-trou dans le réseau cristallin du silicium.
- Figure I.4 :** a) jonction p-n éclairée, le champ sépare les porteurs créés, b) le photocourant induit une tension V_{pn} utilisable par le circuit extérieur.
- Figure I.5 :** Le circuit équivaut d'une pile solaire idéale (lignes complètes). Des composants Non-idéaux sont montrés par la ligne pointillée.
- Figure I.6 :** (a) la caractéristique I-V d'une pile solaire idéale, (b) la puissance produite par la cellule.
- Figure I.7 :** (a) Effet de la résistance série, (b) Effet de la résistance parallèle.
- Figure I.8 :** Evolution de différentes technologies.
- Figure II.A.1 :** Schéma de dépôt PECVD dans une boîte à plasma d'un module à l'a-Si:H.
- Figure II.A.2 :** Structure d'une cellule de type PIN au silicium amorphe avec verre en superstrat
- Figure II.A.3 :** Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe.
- Figure II.A.4 :** Schéma des bandes dans l'hétérojonction CdS-CdTe.
- Figure II.A.5 :** Réponses spectrales de cellules CdTe mesurées au NREL et dépendant des méthodes de dépôt.
- Figure II.B.1 :** Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS.
- Figure II.B.2 :** Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe₂.
- Figure II.B.3 :** Arrangement pour le dépôt des films de Cu(In,Ga)Se₂ à l'échelle de laboratoire par la Co-évaporation. Les taux des sources sont commandés par spectrométrie de masse.
- Figure II.B.4 :** Illustration du processus séquentiel.
- Figure II.B.5 :** L'illustration schématique d'une chambre d'UHV pour l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).
- Figure II.B.6 :** L'illustration schématique d'un appareil pour la déposition en phase vapeur organique en métal (MOCVD) des semi-conducteurs III-V. a) La vue d'ensemble générale ; b) Réacteur en verre de quartz (longueur typique 50 cm).
- Figure II.B.7 :** La classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI₂.
- Figure II.B.8 :** a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS). b) Structure de la maille élémentaire de la chalcopyrite du CuInSe.
- Figure II.B.9 :** Bande interdite E_g énergies en fonction la constante de réseau a du système d'alliage Cu (In, Ga, Al) (S, Se)₂.

- Figure II.B.10 :** La structure d'une paire spéciale de défaut.
- Figure II.B.11 :** La structure de couche de base et le diagramme de bande énergétique de la cellule solaire à base de l'hétérojonction ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂.
- Figure II.B.12 :** Présentation des différentes recombinaisons dans CdS-Cu(In,Ga)Se₂. A et A' représentent la recombinaison au volume et au contact arrière. B et C n sont les recombinaisons à dans SCR et à l'interface.
- Figure II.B.13 :** Simulation des paramètres J-V avec l'augmentation des centres de densité de la recombinaison en volume.
- Figure II.B.14 :** Effets de la recombinaison d'interface. Qualité de l'interface est paramétrée comme une vitesse de recombinaison interface approximative.
- Figure III.1 :** Principaux nano-objets 1D : les nanofils, les nanotubes, les nano bâtonnets et les nanorubans.
- Figure III.2 :** Image en microscopie électronique à balayage (SEM) en coupe transversale de cellules solaires CIGS avec couche tampon ZnS et couche conductrice transparente AgNW-ITONP
- Figure III.3 :** Images MEB des nanofils CIGS. Vue en coupe des nanofils (a) avant et (b) après dissolution totale du modèle AAM de la matrice. Images (c) SE et (d) BSE du réseau CIGS après dissolution de la matrice
- Figure III.4 :** Images MET de nanocristaux CIGS.
- Figure III.5 :** (C) modèle XRD et (D) spectre d'absorbance de nanocristaux CIGS avec différents rapports In:Ga.
- Figure III.6 :** Images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS développés à différentes durées de dépôt. Les durées de dépôt sont (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 et (e) 60 min, respectivement. La température du substrat de tous les échantillons est de 400°C
- Figure III.7 :** Images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS développés à différentes températures de substrat. Les températures du substrat sont (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C et (e) 500°C. (f) XRD de l'échantillon déposé à la température du substrat de 400 ° C. Tous les la durée du dépôt était de 30 min.
- Figure III.8 :** Images MEB de dessus et de côté des réseaux de nanofils) Cu₂S (b-d et des réseaux de nanofils CIGS (e-g) à différents grossissements.
- Figure III.9 :** Schéma de structure de cellule solaire à couche mince et nanofils de ZnO/(Zn, Mg)O/CIGS.
- Figure III.10 :** Images MEB de (a) nanofils de ZnO et (b) nanofils de ZnO revêtus de CdS.

- Figure III.11 :** Images MEB de (a) nanofils ZnO et (b) (Zn, Mg)O/ZnO nanofils cœur-coque.
- Figure III.12 :** Images MEB de réseaux de nanofils cœur-coque avec revêtements minces de CIGS (a) Structure CIGS/CdS/ZnO et (b) Structure CIGS/(Zn,Mg)O/ZnO.
- Figure III.13 :** Schéma d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée 3D utilisant un film nanotige ITO comme électrode arrière.
- Figure III.14:** Schéma du processus de fabrication d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée 3D. Deux solutions de précurseurs (avec et sans liant) ont été utilisés pour combler l'espace entre les nanotiges d'ITO et augmenter l'épaisseur du film CIGS : (1) préparation de la solution de précurseur ; (2) coulée goutte à goutte de la solution1 ; (3) ultrasonication ; (4) filage ; (5) séchage sous air ; (6) revêtement par centrifugation de la solution 2 et oxydation ; (7) sulfuration ; (8) fabrication de cellules solaires
- Figure III.15:** Vues de dessus et en coupe des images MEB de: ((a), (b)) un film de nanotiges d'ITO nu; ((c), (d)) film d'oxyde mixte de Cu, In et Ga obtenu après coulage en goutte, ultrasonication, filage et recuit sous air à 300 ° C; ((e), (f)) film d'oxyde mixte de Cu, In et Ga obtenu après le revêtement de rotation en utilisant une solution de liant de PVA et le recuit sous air à 300 ° C; ((g), (h)) Film CIGS obtenu après plusieurs cycles de revêtement de rotation et de recuit à l'air suivi d'une sulfuration dans un environnement H₂S(1%)/N₂.
- Figure III.16:** A) Spectres XRD des films de CIGS / ITO nanofils et CIGS / ITO planaire. B) Caractéristiques J – V des cellules solaires CIGS nanostructuré 3D (noir) et les cellules solaires CIGS planes (rouge).
- Figure III.17:** Avantages de la géométrie des nanofils. (a) Les réseaux périodiques de nanofils à jonctions radiales. (b) Les jonctions axiales. (c) Les jonctions de substrat.
- Figure III.18:** Propriétés antireflets des nanofils et des nanocônes. (a) Valeurs d'absorption mesurées et (b) simulées sur des échantillons avec des films minces amorphes Si:H (a-Si:H), des réseaux de nanofils et des réseaux de nanocônes sur une large gamme de longueurs d'onde à incidence normale. (c) Valeurs d'absorption mesurées et (d) calculées sur des échantillons avec des films minces a-Si: H, des réseaux de nanofils et des réseaux de nanocônes sous différents angles d'incidence (à la longueur d'onde $\lambda = 488$ nm).
- Figure III.19:** Spectres d'absorption UV-vis des NW CIGS et des NW Cu₂S vierges. L'encart est la détermination de la bande interdite d'énergie des NW CIGS.
- Figure III.20:** a) Courbes LSV des nanofils CIGS et des RNF Cu₂S vierges sous un éclairage AM 1,5G. b) Spectres IPCE des nanofils CIGS.

- Figure III.21:** Spectres d'absorption UV-vis des films minces CIGS avec et sans nanofils cœur/coque CI/CIGS. Les deux échantillons ont été préparés pour la même durée de dépôt de CIGS
- Figure III.22:** Schéma de quatre stratégies de croissance qui ont été démontrées expérimentalement.
- Figure III.23:** Schéma du mécanisme SLS de croissance de nanofils, qui a de nombreuses similitudes avec le mécanisme VLS.
- Figure III.24:** Schéma de la croissance des nanofils CI/CIGS core/shell. Mode vapeur-liquide-solide pour la croissance du noyau CI et vapeur-solide mode pour la croissance de la coque CIGS.
- Figure III.25:** Illustration schématique de la croissance des RNF CIGS.
- Figure III.26:** Schéma de la formation de nanofils à partir de molécules de surfactant. a) Formation de la micelle cylindrique, b) formation de la nanostructure désirée, c) retrait du surfactant avec un solvant ou par calcination pour obtenir les nanofils individuels.
- Figure III.27:** Schéma et image MET d'une membrane d'alumine nanoporeuse et principe général du templating physique à partir du réseau de pores d'une membrane
- Figure III.28:** Schéma du montage expérimental du mécanisme de croissance VLS séquentiel.
- Figure IV.1:** Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.
- Figure IV.2 :** Recombinaison SRH, radiative et Auger.
- Figure IV.3 :** Angles d'incidence, de réflexion et de transmission.
- Figure IV.4 :** Organigramme de la structure VWF.
- Figure IV.5 :** Entrées et sorties d'ATLAS.
- Figure IV.6 :** Le logiciel Silvaco en cours d'exécution.
- Figure IV.7 :** Les commandes fondamentales dans un programme ATLAS.
- Figure V.1 :** Maillage du dispositif.
- Figure V.2 :** Structure bidimensionnelle d'une cellule solaire CIGS.
- Figure V.3 :** Taux de recombinaison de la structure CIGS. b) Taux de recombinaison sous forme de graphe.
- Figure V.4 :** Caractéristique I-V de la cellule solaire CIGS.
- Figure V.5 :** Rendement quantique de la cellule solaire CIGS.
- Figure V.6 :** Densité de courant électrique total.
- Figure V.7 :** Champ électrique de la structure.
- Figure V.8 :** Influence du dopage de la couche tampon $N_{D/CdS}$ sur la caractéristique I-V.
- Figure V.9 :** Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.
- Figure V.10 :** La variation de V_{CO} en fonction du dopage de la couche tampon CdS.
- Figure V.11 :** Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur la caractéristique I-V.

- Figure V.12 :** La variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.
- Figure V.13 :** La variation de V_{CO} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.
- Figure V.14 :** Influence du dopage $N_{A/CIGS}$ sur la caractéristique I-V.
- Figure V.15 :** Influence du dopage de l'absorbeur CIGS sur le rendement.
- Figure V.16 :** Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.
- Figure V.17 :** Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.
- Figure V.18 :** Influence du dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur la caractéristique I-V.
- Figure V.19 :** Influence de la densité de dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur le rendement.
- Figure V.20 :** Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur la caractéristique I-V.
- Figure V.21 :** Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur le rendement électrique.
- Figure V.22 :** Schéma d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée utilisant un film de nanofil ITO comme électrode arrière.
- Figure V.23 :** Maillage de structure de la cellule solaire nanostructurée CIGS.
- Figure V.24 :** Densité de courant électrique total.
- Figure V.25 :** a) Représentation de l'affinité électrique de la structure, b) représentation des niveaux d'énergie E_c et E_v de la structure.
- Figure V.26 :** Caractéristique J-V de cellule solaire nanostructurée à base de CIGS.

Liste des Tableaux

- Tableau I.1 :** Rendements des cellules solaires.
- Tableau II-B.1 :** Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga, et Se.
- Tableau II-B.2 :** Type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports (Cu/In) et (Se/(Cu+In)).
- Tableau III-1 :** Techniques de croissance des nanofils.
- Tableau V-1 :** Propriétés du substrat.
- Tableau V-2 :** Propriétés des trois couches ZnO, CdS et CIGS.
- Tableau V-3 :** Paramètres de simulation des contacts avant et arrière.
- Tableau V-4 :** Les performances d'une cellule solaire à base de CIGS.
- Tableau V-5 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-6 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-7 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-8 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-9 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-10 :** Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.
- Tableau V-11 :** Les rendements optimaux obtenus en fonction du dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO, la couche tampon CdS et la couche d'absorbeur CIGS.
- Tableau V-12 :** Paramètres optimums ayant donné $\eta=24.36\%$.
- Tableau V-13 :** Paramètres de simulation des contacts avant et arrière.
- Tableau V-14 :** Performances des deux types de cellules solaires CIGS nanostructurée (2D) et planaire.

Introduction Générale

Introduction Générale :

L'énergie est l'un des moteurs de développement des sociétés, il est aussi, le pilier de l'économie moderne. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins toujours croissants de l'industrie et des consommateurs.

L'essor démographique mondial (7 milliards d'habitants en juin 2011, plus de 9 milliards à l'horizon 2050), couplé au fort développement des pays émergents va se traduire par une augmentation de la consommation d'énergie mondiale. Celle-ci est estimée au double de la demande actuelle selon le Conseil Mondial de l'Énergie (CME), si les politiques en matière d'économies d'énergies et d'efficacité énergétique sont appliquées.

Aujourd'hui, plus de 85% de l'énergie utilisée dans le monde provient des gisements de combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) ou d'uranium, constitués au fil des âges et de l'évolution géologique. Ces énergies sont considérées comme des énergies de stock. En d'autres termes, elles sont épuisables. Face à la demande sans cesse croissante d'énergie, il faudrait désormais réduire la part des énergies conventionnelles au profit de l'efficacité énergétique, des nouvelles technologies énergétiques, plus propres, moins dangereuses et surtout durables.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement de l'énergie dite « *énergie renouvelable* ». Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre.

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le solaire photovoltaïque se fait de plus en plus fort. Plusieurs technologies sont actuellement développées pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Les degrés de maturité, de performance et de durée de vie sont très différents d'une technologie à l'autre. Les efforts de recherche et développement

actuels entraînent des progrès rapides, faisant de la filière photovoltaïque une filière en constante évolution.

Dans le domaine de la conversion photovoltaïque, bien que différentes filières et technologies se partagent le marché, on constate que c'est toujours le silicium cristallin qui en occupe une place prépondérante. Néanmoins, dans un souci de réduction de dimensions et de coût, un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980. L'un des moyens proposés pour la diminution du coût par watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque. Autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semi-conducteurs entrant dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Ceci a, par conséquent, conduit à l'émergence de nouvelles filières technologiques, dites de « deuxième et troisième génération », basées sur l'utilisation de couches minces et de nanomatériaux. A ce titre, le développement de cellules photovoltaïques de deuxième génération à base de couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou CIGS semble prometteur. En effet, le rendement de ces cellules a dépassé les 22% ces dernières années.

Récemment, beaucoup de laboratoires de recherche à travers le monde travaillent sur les semi-conducteurs chalcopyrites pour comprendre les propriétés électroniques, structurales, élastiques, mécaniques et optiques de ces matériaux. Cet engouement à ces matériaux est dû à leurs propriétés optiques et électroniques intéressantes et à leurs diverses applications pratiques dans les cellules solaires, les détecteurs photovoltaïques et l'électronique. Ils servent de base surtout pour la cellule solaire ainsi que les modules et capteurs photovoltaïques. La recherche dans ce domaine a toujours comme but majeur d'améliorer le rendement électrique et quantique de ces cellules photovoltaïques à base de couches minces.

Le thème de recherche de ma thèse de doctorat est intitulé : « Effet des couches minces nanostructurées sur les cellules photovoltaïques à hétérojonction : application aux matériaux chalcopyrites ». Mes travaux portent essentiellement sur les cellules solaires CIS et CIGS. Ces travaux ont été effectués au sein de l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER). La problématique qui se pose à ce sujet de thèse de doctorat est d'arriver à la fin de cette étude à améliorer le rendement de ces structures à base de couches minces CIGS par rapport à ceux qui ont été déjà traité par d'autre chercheurs. Donc, il s'agit de voir s'il est possible de réussir vraiment à améliorer le rendement de conversion de ces structures ? Pour répondre à cette question, nous avons introduit des nanofils d'ITO afin de tenter d'améliorer son rendement de conversion électrique.

L'intégration des couches minces nanométriques dans les technologies photovoltaïques est devenue une illustration pertinente de l'évolution de l'industrie photovoltaïque. Afin d'optimiser les performances de ces composants, de réduire leurs dimensions et de diminuer le coût de fabrication. Beaucoup de laboratoires de recherche à travers le monde se sont lancés dans ce domaine très prometteur. Notre travail de recherche s'inscrit dans cette optique et fait l'objet de l'étude et de modélisation de cellules solaires de deuxième génération à base de couches minces de CIGS ainsi que les cellules solaires de troisième génération à base de couches minces nanostructurées en remplaçant le contact arrière de Molybdène en couches minces par un contact arrière à base de nanofils d'ITO sous environnement SILVACO-ATLAS.

Le but principal de ce travail est l'identification des verrous technologiques qui se posent actuellement à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de matériaux chalcopyrites CIGS en couches minces nanostructurées en se basant et en se focalisant surtout sur l'amélioration du rendement de conversion de ces dispositifs.

Pour atteindre notre but nous suivons deux stratégies principales. La première stratégie consiste à étudier les différentes propriétés électriques, optiques, physiques et géométriques en déterminant leur impact sur les performances de ces structures. La deuxième stratégie consiste à introduire des nanostructures au sein de la cellule solaire à base de couches minces CIGS pour étudier l'influence de leur intégration dans la technologie photovoltaïque.

Notre travail de doctorat se divise donc, en deux parties. Dans la première partie, nous traitons les cellules solaires en couches minces à base des matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)Se_2 . Pour cela, nous réalisons une cellule solaire en couches minces à hétérojonction : substrat en verre/Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al, nous évaluons les propriétés électriques (courant de court-circuit I_{CC} , tension en circuit ouvert V_{CO} , facteur de forme FF, et rendement électrique η), nous évaluons par la suite les propriétés optiques (rendement quantique, absorption, transmission et réflexion) et nous étudions les propriétés physique et géométrique (épaisseur et concentration de dopage de différentes couches de la structure) pour pouvoir optimiser une structure qui donne une meilleure efficacité énergétique. Dans la deuxième partie, nous traitons les cellules solaires en couches minces CIGS à base de nanostructures. Nous introduisons les nanofils d'ITO en électrode au lieu du contact arrière en film mince Mo. Pour cela, nous réalisons une cellule solaire à base de nanofils d'ITO à hétérojonction : substrat en verre/nanofil d'ITO/CIGS/CdS/ZnO/Al et nous évaluons les propriétés électriques (courant de court-circuit I_{CC} , tension en circuit ouvert V_{CO} , facteur de forme FF, et rendement électrique η). La modélisation numérique offre une excellente opportunité à la communauté scientifique pour comprendre et explorer les principes de fonctionnement de divers dispositifs avant leur fabrication et caractérisation en modélisant les designs et les idées pour les tester

virtuellement. Elle permet aussi d'effectuer des mesures de toutes les variables, en tout point et à tous les stades dans un modèle.

La modélisation et la simulation de la cellule solaire CIGS à couche mince et la cellule solaire nanofil ITO/CIGS à couche mince sont réalisées à l'aide d'un logiciel de simulation bidimensionnelle des matériaux semiconducteurs TCAD-SILVACO. Notre conception des structures couche mince et nanofil, est réalisée par le module performant « Devedit » qui permet la création des différentes couches de la structure. Nos simulations sont ainsi réalisées par le module ATLAS qui permet de prédire les performances des dispositifs semi-conducteurs.

Le comportement des cellules est décrit par le modèle de transport de charge qui conduit à la densité de courant pour les électrons (J_n) et les trous (J_p), généralement obtenus en appliquant des approximations à l'équation de transport de Boltzmann. Ce modèle d'équations constitutives définit le mode de dérive-diffusion. Derive-Diffusion est un modèle puissant qui utilise des méthodes numériques efficaces pour interpréter l'influence de divers effets sur les performances et les caractéristiques courant-tension ($J - V$) des cellules solaires inorganiques

Notre thèse comporte cinq chapitres. Nous commençons dans le premier chapitre par présenter succinctement le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques et un historique sur l'état de l'art des cellules photovoltaïques réalisées jusqu'à nos jours. Nous identifions aussi les verrous technologiques relatifs à chaque type de cellule.

Étant donné que nous nous intéressons à l'étude des cellules photovoltaïques à base de couches minces, le deuxième chapitre est consacré aux différentes technologies photovoltaïques en couches minces, qui se composent de trois filières principales : la filière à base de silicium (amorphe et polycristallin), la filière à base de CdTe, et la filière à base de CIS et CIGS. Nous avons aussi défini quelques techniques et méthodes

d'élaboration, les plus utilisées, pour la technologie des cellules photovoltaïques à base de couches minces.

Le troisième chapitre, concerne l'étude de l'intégration des nanomatériaux unidimensionnels (nanofils d'ITO) au niveau de cellule solaire à base de couches minces CIGS et leurs influences sur le rendement électrique des cellules solaires.

Le quatrième chapitre, nous présentons la simulation numérique sous environnement Silvaco, en particulier l'outil ATLAS qui permet d'établir le code de simulation de dispositifs électroniques et optiques dont les cellules solaires. Nous définissons aussi les modèles physiques et optiques qui ont été utilisés pour nos simulations.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats et les interprétations de nos simulations effectuées sur les structures de deuxième et de troisième génération sous environnement Silvaco (Licence 2015 de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables URMER SILVACO©). Nous déterminons ainsi l'influence des paramètres physiques et technologiques, tels que le dopage et l'épaisseur, sur les performances du dispositif. Le travail a été terminé par une conclusion générale et des perspectives.

Table des matières

Introduction Générale	2
------------------------------------	---

Chapitre I

Les Cellules Photovoltaïques

Ce chapitre introduit le cadre dans lequel s'inscrit ce travail : le domaine photovoltaïque. Après une brève présentation de l'élément énergétique essentiel que constitue le rayonnement solaire, nous aborderons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Nous présenterons ses différentes caractéristiques avant de revenir plus en détail sur l'état de l'art relatif aux cellules photovoltaïques réalisées jusqu'à nos jours, tout en identifiant les verrous technologiques pour chaque type de cellule.

I.1- Le solaire photovoltaïque :

La puissance de la lumière du soleil incidente sur la Terre est 125.000TW [1,14]. C'est 10.000 fois plus de ce que nous utilisons actuellement. L'eau et le soleil sont les sources de la vie. En plus de cela, le soleil est une source inépuisable. Du moment que les sources fossiles sont épuisables, pourquoi ne pas profiter davantage du soleil pour remplacer ces dernières ?

Il existe mille et une façons d'utiliser l'énergie solaire. Sa conversion en énergie électrique est celle que nous allons aborder. Les cellules solaires effectuent cette conversion par effet photovoltaïque. L'une des plus belles inventions du XXe siècle est presque passée inaperçue : il s'agit de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité. Par l'étendue de ses applications et la diversité des services rendus par de petites sources autonomes d'électricité, le module solaire photovoltaïque n'a pas fini de nous étonner [2].

Jusqu'en 1997, la technologie modulaire du photovoltaïque pouvait laisser croire à son développement spontané par la conquête progressive de nouveaux marchés dans les pays développés, à travers des applications professionnelles (bornes téléphoniques d'appels d'urgence, télédétection, alarme, balisage, relais télécom, etc.). Les profits réalisés sur ces nouvelles technologies ont permis de développer au fur et à mesure le photovoltaïque

et de l'étendre à d'autres applications. À la différence des technologies lourdes et centralisées comme le nucléaire ou l'énergie hydroélectrique, l'industrie photovoltaïque n'aurait pas eu besoin de l'argent public et/ou de l'État pour se développer. Pourtant, malgré l'immense chemin parcouru, l'électricité solaire n'a pas encore franchi le seuil lui permettant d'être compétitive par rapport aux autres sources de production d'électricité.

Suite à l'épuisement à moyen terme des énergies fossiles et des catastrophes des énergies fissiles (Tchernobyl et Fukushima), et du réchauffement climatique qui est une conséquence de l'activité humaine, des mesures politiques ont été prises afin d'encourager les investissements dans les énergies renouvelables puisqu'elles sont inépuisables et n'ont aucun impact négatif sur l'environnement.

Le solaire photovoltaïque a, durant l'année 2021, accéléré son expansion dans toutes les régions du monde, et ce malgré un contexte économique difficile post COVID qui a perturbé les chaînes d'approvisionnement et renchéri le prix des composants des systèmes solaires. Selon les données publiées le 11 avril 2022 par l'Agence internationale pour les énergies renouvelables (IRENA), la puissance solaire maximale nette installée dans le monde a atteint 843,1 GW fin 2021, soit une capacité supplémentaire connectée de 133,6 GW par rapport à 2020. Selon l'IRENA, la puissance solaire photovoltaïque maximale nette installée dans le monde dépasse pour la première fois la puissance éolienne maximale nette estimée elle à 824,9 GW fin 2021, soit 93,1 GW de plus qu'en 2020 [4]. L'Asie représente un peu plus de la moitié de la puissance mondiale supplémentaire (53,7%), tandis que l'Europe et l'Amérique du Nord ont quasiment fait jeu égal avec respectivement 17,2% et 16,5%. Il est vraisemblable qu'en fin de l'année 2022, la puissance photovoltaïque maximale nette installée dans le monde dépasse le seuil symbolique du TW. Ce seuil pourrait même déjà être dépassé dès la fin du premier trimestre 2022 avec un indicateur de puissance en courant continu [4].

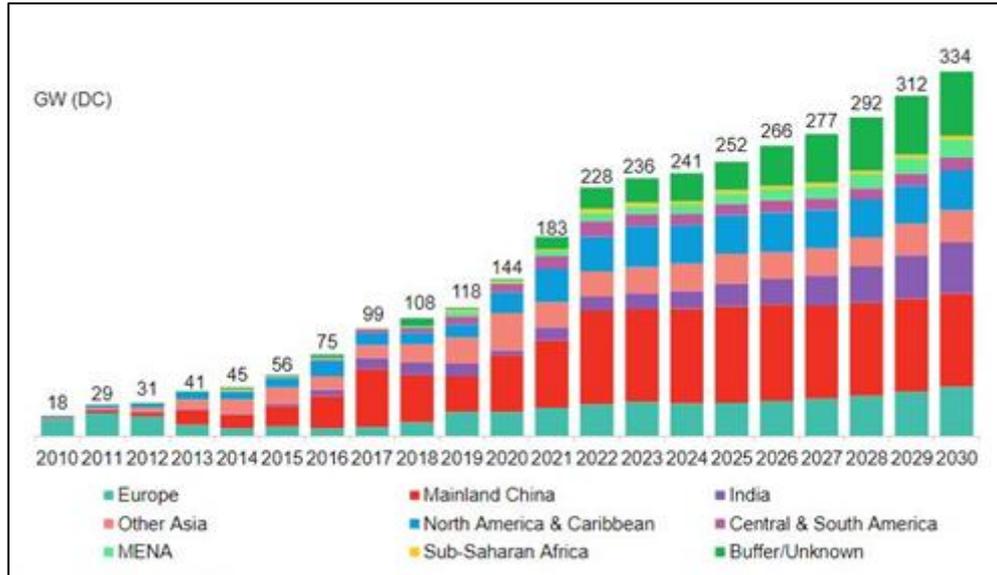


Figure I.1 : Estimation et prévision de l'installation PV dans le monde. [17].

Selon les prévisions de Bloomberg NEF, le marché du solaire pourrait franchir dès cet année le seuil des 200 GWDC (entre 204 et 252 GWDC), tiré par une baisse des prix des modules et la mise en service de nouvelles unités de production de silicium polycristallin en Chine [17].

I.2-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

I.2.1- Le photovoltaïque : historique de la technologie :

La conversion de la lumière en électricité, appelée effet photovoltaïque, a été découverte par un Français, Antoine Becquerel en 1839, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique. L'énergie photovoltaïque s'est développée dans les années 50 pour l'équipement de vaisseaux spatiaux et le premier a été lancé dans l'espace en 1958 [5]. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie.

Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque. Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été entrepris pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit

également utilisable pour des applications terrestres [5]. La croissance de l'industrie photovoltaïque est depuis lors spectaculaire.

I.2.2-Le photovoltaïque : principe de fonctionnement :

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste en l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction **pn**, dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire.

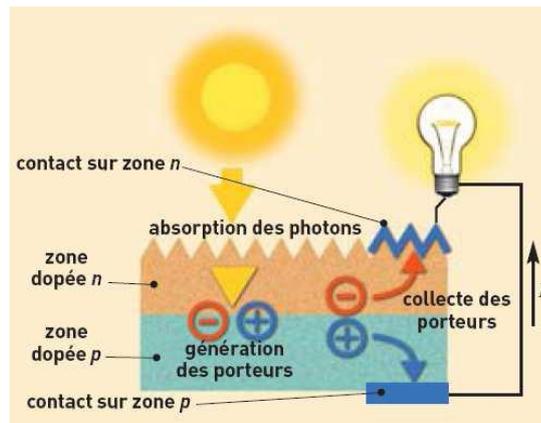


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [15].

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière (figure (I.2)).

I.2.2.1 : Génération d'une paire électron-trou :

Chaque photon incident de la lumière du soleil, ou de toute autre corps lumineux, crée dans le réseau cristallin du semi-conducteur une paire électron-trou (figure I.3). Le fait de chauffer le matériau permet de donner une énergie suffisante à une fraction d'électrons de la bande de valence pour quitter l'état lié et atteindre la bande de conduction. Le départ d'un électron correspond à la création d'un trou d'où création d'une paire électron-trou.

La lumière du soleil se compose de photons contenant une énergie correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire. Quand un photon heurte une cellule photovoltaïque, son énergie peut être transférée à un électron dans le matériau semi-conducteur de la cellule. Avec cette énergie supplémentaire, l'électron peut alors s'échapper de sa position normale dans l'atome créant ainsi un « trou », qui deviendra une partie d'un courant dans un circuit électrique. C'est ce qu'on appelle la paire électron-trou.

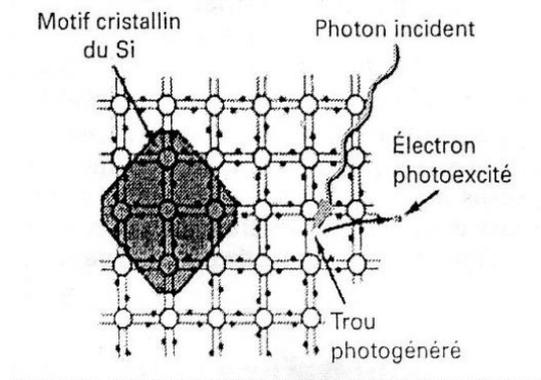


Figure I.3 : Génération des paires électron-trou dans le réseau cristallin [6].

Le champ électrique interne $\vec{\xi}$ a tendance à séparer les porteurs de charge créés en envoyant les électrons dans la région n et les trous dans la région p. Cette séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique $\vec{\xi}_{ph}$ opposé à $\vec{\xi}$, et donc à une diminution de la hauteur de la barrière de potentiel d'une valeur qV_{ph} (figure I.4). Par conséquent, il apparaît une différence de potentiel V_{ph} entre la zone p et la zone n. Si le flux des photons augmente, le nombre de porteurs de charge augmente ainsi que le potentiel V_{ph} .

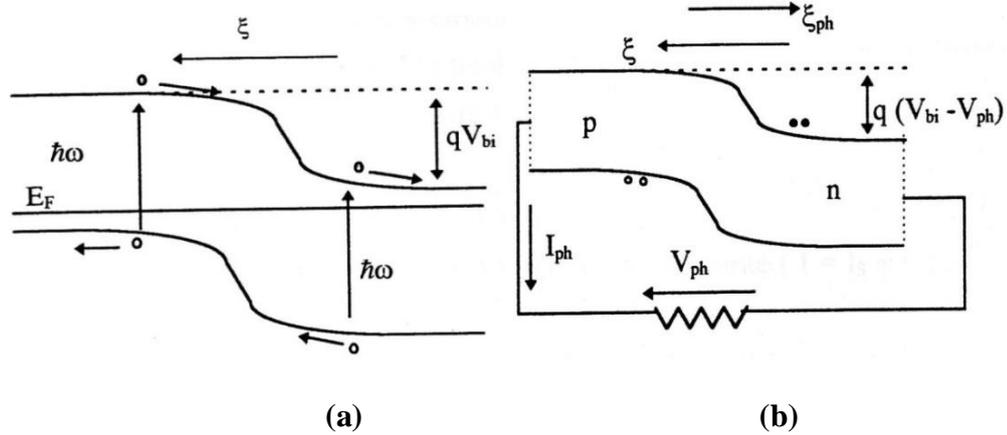


Figure I.4 : a) jonction p-n éclairée, le champ sépare les porteurs créés,
 b) le photocourant induit une tension V_{pn} utilisable par le circuit extérieur.

L'effet photoélectrique est l'apparition d'une différence de potentielle aux bornes d'une jonction sous éclairément.

Donc on peut dire que la conversion d'énergie photovoltaïque dans les piles solaires se compose de deux étapes essentielles. D'abord, l'absorption de la lumière produit d'une paire d'électron-trou. L'électron et le trou sont alors séparés par la structure du dispositif –des électrons à la borne négative et des trous à la borne positive – qui, de ce fait, développe le courant électrique.

I.3-Caractéristiques électriques :

I.3.1- La pile solaire idéale :

Une pile solaire idéale peut être représentée par une source de courant reliée en parallèle avec une diode de rectification, suivant les indications du circuit équivalent de la figure I.5. La caractéristique I-V correspondante est décrite par l'équation de pile solaire de Shockley [16].

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (I.1)$$

Où : k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, $q (>0)$ est la charge d'électron, V est la tension sur les bornes de la cellule. I_0 est le courant de saturation de diode, I_{ph} est le courant photogénéré.

I_0 est le courant de saturation de diode servant de rappel qu'une pile solaire dans l'obscurité est simplement un semi-conducteur redresseur courant, ou diode. Le courant photogénéré I_{ph} est étroitement lié au flux de photon incident sur la cellule et sa dépendance à la longueur d'onde de la lumière est fréquemment discutée en termes de rendement quantique ou de réponse spectrale. Le courant photogénéré est habituellement indépendant de la tension appliquée à des exceptions possibles dans le cas d'a-Si et de quelques autres matériaux de couches minces.

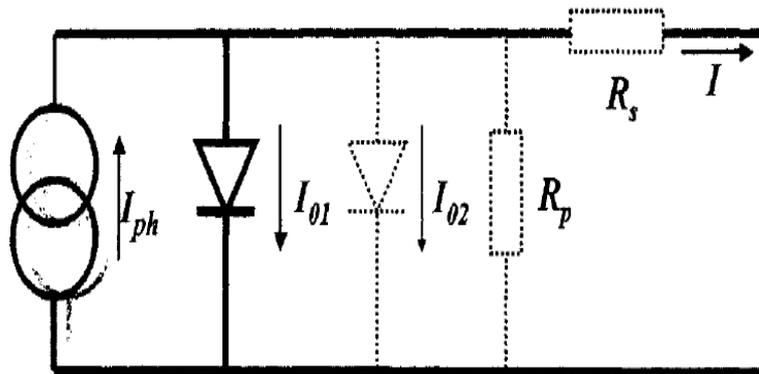


Figure I.5 : Le circuit équivalent d'une pile solaire idéale (lignes complètes). Des composants non-idéaux sont montrés par la ligne pointillée [7].

La figure I.6 (a) montre la caractéristique I-V. Dans le cas idéal, le courant de court-circuit I_{CC} est égal au courant photogénéré I_{ph} , et la tension de circuit ouvert V_{CO} est donnée par :

$$V_{CO} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad (I.2)$$

La puissance $P = I V$ produite par la cellule est montrée sur la figure I.6 (b). La cellule développe la puissance maximum P_{max} à une tension V_m et un courant I_m . Il est commode de définir le facteur de forme FF par :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{co}} = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{co}} \quad (I.3)$$

Le facteur de forme indique la surface effective du dispositif capable de transformer les photons incidents en électrons par effet photoélectrique. Le facteur de forme est un paramètre important pour définir la qualité d'une cellule. C'est un indicateur de la qualité de la jonction ainsi que des résistances série ou parallèle qui s'opèrent dans la cellule. Plus le facteur de forme se rapproche de 1, meilleure est la cellule.

Le rendement d'une cellule solaire dépend de la fraction du rayonnement absorbée par le matériau semi-conducteur et il est donné par le rapport de la puissance maximale fournie à celle du rayonnement incident.

$$\eta_{max} = \frac{V_M I_M}{P_i} \quad I(5)$$

Le rendement d'une cellule photovoltaïque serait d'environ 85% si chaque photon pouvait transférer toute son énergie à un électron. Cependant, ce n'est pas le cas vu que le transfert d'énergie peut se faire uniquement selon la bande d'énergie propre à chaque semi-conducteur. Ainsi, les photons avec une énergie inférieure à cette valeur ne pourront pas participer à l'effet photovoltaïque et leur énergie sera convertie en chaleur.

De plus, les photons avec plus d'énergie ne peuvent transmettre que l'énergie propre au semi-conducteur et tout excès est perdu. Donc ces deux effets limitent le rendement théorique des cellules à 50% [8].

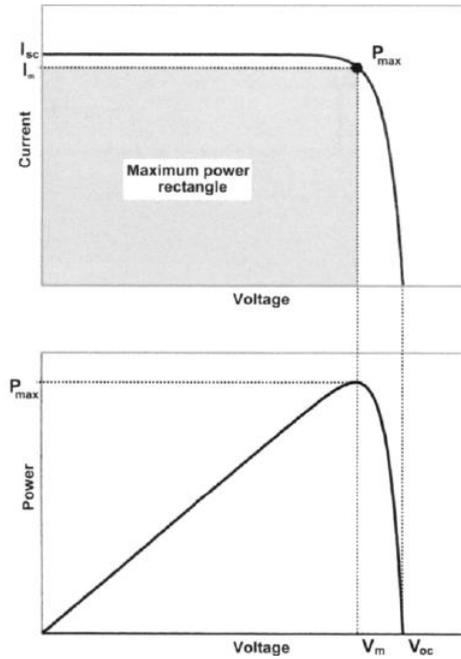


Figure I.6 : (a) la caractéristique I-V d'une pile solaire idéale
(b) la puissance produite par la cellule [7].

I.3.2- Caractéristiques de pile solaire dans la pratique :

La caractéristique I-V d'une pile solaire diffère habituellement dans la pratique dans une certaine mesure de la caractéristique idéale (I.1). Un modèle de deux diodes est souvent utilisé pour justifier une courbe observée, avec la deuxième diode contenant un facteur d'idéalité de 2 dans le dénominateur de l'argument de la limite exponentielle. La pile solaire peut également contenir des résistances série (\$R_s\$) et parallèles (ou shunt, \$R_p\$), menant à une caractéristique de la forme [7] :

$$I = I_{ph} - I_{01} \left\{ \exp \left(\frac{V + IR_s}{k_B T} \right) - 1 \right\} - I_{02} \left\{ \exp \left(\frac{V + IR_s}{2k_B T} \right) - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (I.6)$$

Où le courant de lumière produit \$I_{ph}\$ peut, parfois, dépendre de la tension.

Ces dispositifs sont montrés dans le circuit équivalent de la figure I.5 par les lignes pointillées. L'effet de la deuxième diode, et des résistances série et parallèle, sur la caractéristique I-V de la pile solaire est montré sur les figures I.7 respectivement (a) et

(b). L'effet de la résistance série sur le facteur de forme peut être représenté par la formule suivante :

$$FF = FF_0(1 - r_s) \quad (I.7)$$

Où : $r_s = \frac{R_s I_{CC}}{V_{CO}}$

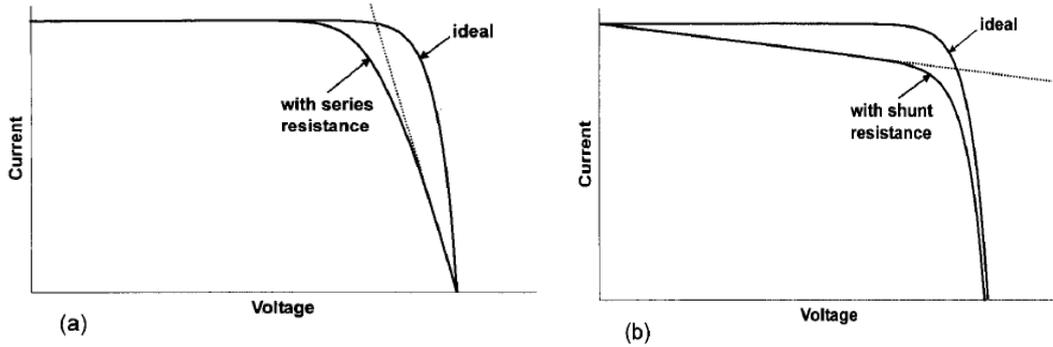


Figure I.7: (a) Effet de la résistance série, (b) Effet de la résistance parallèle [7].

I.3.3- Le rendement quantique et la réponse spectrale :

Le rendement quantique d'une pile solaire est défini comme le rapport du nombre d'électrons dans le circuit externe produit par un photon incident d'une longueur d'onde donnée. Ainsi, on peut définir l'efficacité quantique externe et interne (noté par $EQE(\lambda)$ et $IQE(\lambda)$, respectivement). Ils diffèrent dans le traitement des photons réfléchis de la cellule : tous les photons empiétant sur la surface de cellules sont pris en considération en valeur de l' EQE mais seulement les photons qui ne sont pas réfléchis sont considérés en valeur d' IQE . Si le rendement quantique interne est connu, le courant photogénéré total est donné par :

$$I_{ph} = q \int_{(\lambda)} \Phi(\lambda) \{1 - R(\lambda)\} IQE(\lambda) d\lambda \quad (I.8)$$

Où : $\Phi(\lambda)$ est le flux de photon incident sur la cellule à la longueur d'onde λ , $R(\lambda)$ est le coefficient de réflexion de la surface supérieure, λ est la longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire.

Les valeurs des rendements quantiques, interne et externe sont par habitude mesurées pour évaluer la performance d'une pile solaire en employant des filtres ou des monochromateurs d'interférence.

La réponse spectrale (notée par $SR(\lambda)$ en anglais « **S**pectral **R**esponse », avec l'unité A/W) est définie comme rapport du photocourant produit par une pile solaire sous illumination monochromatique d'une longueur d'onde donnée, à la valeur de l'irradiation spectrale à la même longueur d'onde. Depuis le nombre de photons et d'irradiation sont reliés. Alors, la réponse spectrale peut être écrite en termes de rendement quantique comme suit [14,16] :

$$SR(\lambda) = \frac{q\lambda}{hc} QE(\lambda) = 0.808 \cdot \lambda \cdot QE(\lambda) \quad (\text{I.9})$$

La réponse spectrale en (I.9) peut être interne ou externe, selon la valeur utilisée pour le rendement quantique.

I.4-État de l'art des cellules photovoltaïques :

Le secteur des composants optoélectroniques qui se développe le plus rapidement est sans conteste, celui du photovoltaïque (PV) pour une production d'électricité basée sur la conversion de la lumière du soleil. Pour le moment, plus de 90% des cellules sont à base de silicium cristallin, qui est la voie la plus avancée sur le plan technologique industriel. En effet, le silicium est l'un des éléments les plus abondants sur terre, parfaitement stable et non toxique. Plusieurs autres matériaux font l'objet de la recherche et certains se trouvent au niveau de la validation des concepts et vont, sans doute, contribuer à la stimulation de ce marché très prometteur. Depuis 2010, le coût de l'énergie a baissé de 82 % pour le solaire photovoltaïque, déclare l'Agence internationale pour les énergies renouvelables (IRENA) dans son étude « Renewable Power Generation Costs » en 2019[20]. Entre 2010 et 2019, la capacité installée de l'énergie photovoltaïque (au sol et

en toiture) est passée de 40 GW à 580 GW, rappelle l'IRENA, soit une multiplication par un facteur 14. Parallèlement, les prix des modules ont diminué de 90 % et les coûts annexes (Balance of System, BOS), bien que moins rapidement, ont également diminué. Le coût actualisé de l'énergie photovoltaïque à grande échelle a atteint désormais 0,068\$/kWh, alors qu'il s'élevait à 0,378 \$/kWh en 2010. Entre 2018 et 2019, le coût a baissé de 13,1 %, souligne également l'IRENA. Les baisses des coûts sont notamment le résultat de l'amélioration des technologies, des économies d'échelle effectuées, de la compétitivité des chaînes d'approvisionnement et de l'expérience croissante des développeurs, explique l'IRENA [19].

I.4.1- Premier pas vers le photovoltaïque :

Le mémoire publié par Edmond Becquerel en 1839 sur « les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires » a été le premier pas pour convertir l'énergie solaire en électricité. Cette première pile solaire consistait à mettre en contact un halogénure d'Argent (qui est identifié aujourd'hui comme un semi-conducteur) avec un électrolyte liquide, mais sa durée de vie demeurait très faible suite à la photo-corrosion du semi-conducteur par l'électrolyte. La première photopile solide a été fabriquée en 1877 avec du sélénium, mais le rendement de conversion était encore très faible (1%) [10].

I.4.2-Le silicium : matériau dominant :

Ce n'est qu'à partir de l'année 1954 que la première cellule photovoltaïque à base de silicium fut développée dans les laboratoires Bell. Le rendement était de 6% mais fut rapidement augmenté à 10%. Ce type de cellule est basé sur une seule jonction p-n et utilise généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Ce fut le début de la « **première génération** » de cellules solaires fabriquées à partir d'un substrat d'un silicium massif issu de la technique du tirage en lingots et du découpage en

plaquettes. Cette méthode de production basée sur les plaquettes de silicium est très énergivore et donc très chère. Elle nécessite par ailleurs un silicium d'une grande pureté. Aujourd'hui le développement de l'industrie des semi-conducteurs et ses très nombreuses avancées, tant en termes de qualité du matériau que de développement des équipements, ont favorisé la très large expansion des cellules solaires. Ainsi pour les cellules à base de plaquettes en silicium cristallin (90 % du marché mondial) et dont les rendements en laboratoire (24,5%) ont atteint les limites théoriques du silicium et les rendements industriels dépassent souvent les 16 % sur de grandes surfaces, l'avenir passe par une réduction drastique des coûts [21].

Ceci nécessite sans cesse de nouvelles approches technologiques afin de réduire les coûts de production tout en augmentant le rendement de conversion des cellules et diminuer les pertes de matière lors de l'élaboration des plaques.

I.4.3- Changement de stratégie : deuxième génération

Après le choc pétrolier de 1973 les besoins en énergie renouvelables pour les applications terrestres se sont soudainement fait sentir. Le coût du watt crête issus de technologie photovoltaïque de première génération était et reste encore plus cher que celui des énergies fossiles. C'est pour cette raison qu'un autre axe de recherche s'est créé à partir des années 1980, avec un objectif prioritaire la réduction du coût de fabrication. C'est la filière technologique des couches minces dites de « **deuxième génération** » qui l'a remporté. En effet, grâce au développement des procédés de dépôt sous vide, il est devenu possible d'utiliser un autre support que le silicium (verre ou polymère) sur lequel on ne dépose que quelque dizaine de micromètres de silicium ou d'autres semi-conducteurs. Et donc l'apparition d'une nouvelle génération où on peut avoir des rendements plus élevés avec un faible coût.

Les avantages de coût sont dus à la consommation inférieure du matériau et d'énergie, les conditions inférieures de la qualité du semi-conducteur, de plus petites dimensions des couches minces et production intégrée de module.

Le prix d'une telle technologie s'est largement réduit puisque l'on n'a plus besoin de lingots purifiés de silicium si onéreux, cependant le dépôt de silicium en film mince pose d'autres problèmes, dont deux essentiels. Le premier est lié à la faible épaisseur du dépôt qui se répercute sur une faible absorption des photons, l'autre difficulté rencontrée provient de la faible cristallinité du dépôt sur un substrat amorphe (verre ou polymère) qui est loin de la qualité d'une plaquette monocristalline et génère des centres de recombinaison pour les porteurs de charges. Ces deux problèmes majeurs se sont répercutés sur le rendement de conversion qui a dépassé difficilement les 10% pour le silicium et a pu atteindre les 16 et 23% pour d'autres semi-conducteurs tel que CdTe [12] et Cu(In,Ga)Se₂ respectivement. Donc, pour cette filière de couches minces, trois voies semblent aujourd'hui s'imposer : le silicium, sous ses formes amorphe ou poly-cristalline, le tellure de cadmium, et de Sélénium d'Indium, de Gallium et de Cuivre.

Pour les cellules à base de CdTe, il s'agit d'une technologie extrêmement prometteuse, permettant d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16,5% en laboratoire) [11]. Avec une efficacité de conversion record de 21.4% sur 1cm² [22] de cellules de laboratoire et 16.6% [13] pour des mini modules avec une aire d'environ 20cm² de Cu(In, Ga)Se₂, la technologie en couches minces est, aujourd'hui, la plus efficace pour les piles solaires. Les cellules à base de matériau chalcopyrite quaternaire comme les CIGS possèdent également des performances extrêmement intéressantes. Les réductions de coût attendues à moyen terme pour cette technologie sont donc très prometteuses [13].

Le problème de ce type de cellules est le rendement faible par rapport à la première génération et la toxicité de certains éléments (cadmium) pour leur fabrication.

Le verrou majeur commun à toutes les différentes filières en couches minces réside dans le passage au stade industriel des cellules de laboratoire où il est possible d'obtenir des rendements de cellule voisins de 12-14% sur petite surface vers la fabrication de modules 30cm par 30cm possédant des rendements au minimum de 10%. Cette deuxième génération de cellules a donc aussi ses défauts, que les physiciens corrigent en travaillant à la maîtrise du matériau lui-même. Et par conséquent, cette deuxième génération en a ouvert une troisième.

I.3.4- Troisième génération :

L'impact environnemental d'une cellule doit être pris en compte lors de sa fabrication. Tenter de régler le problème de l'approvisionnement en électricité propre (du point de vue émission de gaz à effet de serre) en utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option : c'est ce qui limite les cellules CdTe dans leur développement, par exemple. La disponibilité des matériaux peut être un autre facteur limitant, l'un des inconvénients majeurs des cellules CIGS provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont donc chers.

Ceci a par conséquent conduit à l'émergence d'une troisième génération de cellules solaires, encore au stade de développement mais aux perspectives prometteuses pour l'avenir proche. Pour les cellules du futur à semi-conducteurs organiques (3.5% de rendement de conversion en début de vie) ou à base de matériaux nano structurés une recherche fondamentale de base est encore nécessaire. Enfin dans le domaine des composants et de l'architecture des systèmes générateurs, l'enjeu majeur est l'intégration au réseau (y compris de systèmes hybrides de toutes tailles) ainsi que l'intégration de la conversion en puissance à l'échelle du module et de la cellule [9].

À l'échelle nanométrique, les propriétés des matériaux changent. Les physiciens tentent d'en tirer profit, par exemple en introduisant des nanoparticules de silicium ou de germanium (5 nanomètres de diamètre) dans une fine couche de verre placée à la surface de la cellule pour que la lumière solaire soit mieux absorbée.

L'un des projets principaux de ce programme de recherche est l'augmentation de rendement de conversion au-delà des limites théoriques calculées pour une structure à simple jonction, et ce en utilisant de nouvelles stratégies pour la capture des photons et la collecte des excitons. L'autre objectif de cette troisième génération est de réduire considérablement le prix de fabrication en utilisant des matériaux à très faible coût (matériaux organiques, polymères...).

Tableau I.1 : Rendements des cellules solaires [4].

Type	Rendement cellule (en labo)	Module (en labo)	Module (commercial)	Niveau de développement
1ère génération				
Silicium monocristallin	24,70%	22,70%	12-20%	Production industrielle
Silicium polycristallin	20,30%	16,20%	11-15%	Production industrielle
2e génération				
Silicium amorphe	13,40%	10,40%	5-9%	Production industrielle
Silicium cristallin en couche mince		9,40%	7%	Production industrielle
CIS	19,30%	13,50%	9-11 %	Production industrielle
CdTe	16,70%		6-9%	Prêt pour la production
3e génération				
Cellule organique	5,70%			Au stade de la recherche
Cellule de Grätzel	11%	8,40%		Au stade de la recherche

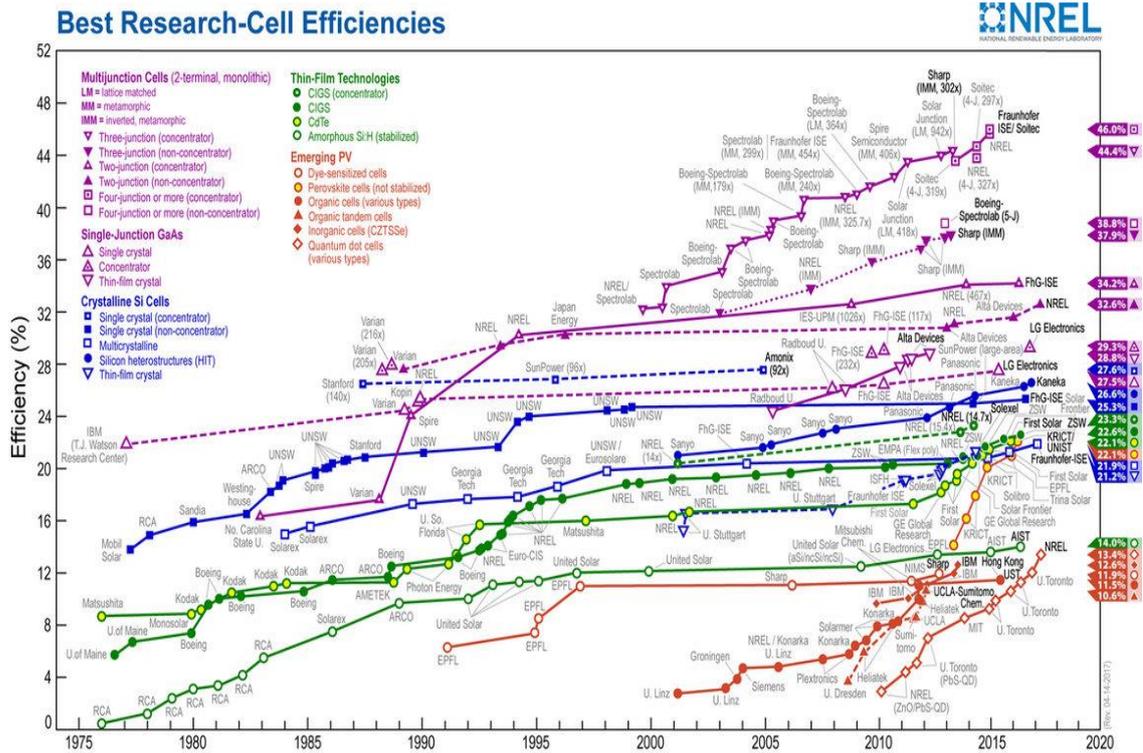


Figure I.8 : Évolution des différentes technologies [18].

I.5-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons vu des notions théoriques sur le photovoltaïque et ses applications sur les cellules solaires. Nous avons commencé par une description succincte du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et ses différentes caractéristiques puis nous avons donné un historique sur les différentes technologies, classes et types des cellules solaires (1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération). Le développement technologique est en réalité un long processus qui s'élabore à partir d'une chaîne de savoir-faire, où chaque génération ajoute sa contribution aux acquis développés par ses prédécesseurs.

I.6. Références bibliographiques :

- [1] : M. Stanley, « Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS de haute performance sur substrats métalliques », thèse de doctorat, université PSL de Paris, 2020.
- [2] : A. Ricaud, « Module photovoltaïques, filières technologiques », Techniques de l'ingénieur D 3940, 2005.
- [3] : O. Tuzen, « Polycrystalline silicon films by aluminum induced crystallization and epitaxy : synthesis, characterizations and solar cells » Thèse de doctorat à l'Université de Strasbourg, 2009.
- [4] : <https://www.enerzine.com/lunion-europeenne-a-ajoute-une-puissance-maximale-nette-de-228-gw-renouvelable/38519-2022>
[06#:~:text=Selon%20les%20donn%C3%A9es%20publi%C3%A9es%20le,GW%20par%20rapport%20%C3%A0%202020](https://www.enerzine.com/lunion-europeenne-a-ajoute-une-puissance-maximale-nette-de-228-gw-renouvelable/38519-2022), septembre 2022.
- [5] : Réalisation de Parc Solaire, Le « Photovoltaïque », M3P Solar : 2009.
- [6] : J.C. Muller, « Electricité photovoltaïque, principes », Technique de l'ingénieur BE 8578, 2007.
- [7] : T. Markvart, L. Castaner, « Solar cells material, manufacture and opération », First Edition 2005.
- [8] : <http://www.ef4.be/fr/photovoltaique/aspectstechniques/cellulesphotovoltaiques.html>, Décembre 2011.
- [9] : B. Spinner, E. Fabre, J. C. Muller, « Une politique de recherche et développement pour des énergies durables, les composants photovoltaïques pour la production d'énergie », p104, 2003.
- [10] : A. Benyoucef, « Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par pvd pour une application aux cellules solaires », Thèse de doctorat, 2008.
- [11] : L. Bailly, « Cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface », Thèse de doctorat à l'université Bordeaux I. 2010.
- [12] : P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, «New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%», Progress in photovoltaic, 2011.
- [13] : R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, « wide gap chalcopyrites », 1 Cu-Chalcopyrite – Unique Materials for Thin- Films Solar Cells 1, 2, Edition Springer 2006.
- [14] : L. Guillard, « Development of ultrathin Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells with reflective back contacts », Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay, 2020.
- [15] : F. Mollica, « Optimization of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells with alternative back-contacts », Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [16] : Y.H. Khattak, « Modeling of high-power conversion efficiency-thin film solar cells », thèse de doctorat, Université polytechnique de Valence, 2019.
- [17] : <https://www.pv-magazine.fr/2022/02/03/selon-bloombergnef-la-barre-des-200-gw-de-solaire-dans-le-monde-sera-franchie-en-2022/>, septembre 2022.
- [18] : <https://www.hisour.com/fr/solar-cell-efficiency-39504/>, septembre 2022.
- [19] : <https://www.pv-magazine.fr/2020/06/02/le-cout-de-lenergie-photovoltaique-a-baisse-de-82-depuis-2010/>, septembre 2022.

- [20] : Agence international des énergies renouvelables (IRENA, « renewable power generation costsin 2019 », 2020.
- [21] : L. Nicolas, « Le silicium : un matériau incontournable dans la conception des cellules solaires de demain », *Technique de l'ingénieur*, 2020.
- [22] : <https://www.pv-magazine.com/2019/01/21/solar-frontier-hits-new-cis-cell-efficiency-record/>, 28 février 2023.

Table des matières

I.1- Le solaire photovoltaïque :	9
I.2-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :	11
I.2.1- Le photovoltaïque : historique de la technologie :	11
I.2.2-Le photovoltaïque : principe de fonctionnement :	12
I.2.2.1 : Génération d'une paire électron-trou :	12
I.3-Caractéristiques électriques :	14
I.3.1- La pile solaire idéale :	14
I.3.2- Caractéristiques de pile solaire dans la pratique :	17
I.3.3- Le rendement quantique et la réponse spectrale :	18
I.4-État de l'art des cellules photovoltaïques :	19
I.4.1- Premier pas vers le photovoltaïque :	20
I.4.2-Le silicium : matériau dominant :	20
I.4.3- Changement de stratégie : deuxième génération.....	21
I.3.4- Troisième génération :	23
I.5-Conclusion :	25
I.6. Références bibliographiques :	26

Chapitre II
Les Cellules Photovoltaïques
A Base De Couches Minces

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

II-A. Les cellules photovoltaïques à base de couches minces :

II-A.1. Introduction :

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, polymères, supraconducteurs, ..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale....

Outre cela, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux.

II-A.2. Les couches minces :

II-A.2.1. Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince est une fine couche d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes [1].

Par exemple, la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de « bidimensionnel » sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

II-A.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces :

L'intérêt accordé aux couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile et peu coûteuse). Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages (possibilité de faire plusieurs alliages : binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est la suivante : quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support). En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction [1].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Les cellules PV dites couche mince (Thin-film) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériaux nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux procédés appliqués aux cellules de silicium cristallin de première génération, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible efficace pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseurs sont suffisants). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses des cellules qui permettent une intégration totale.

Les trois technologies émergentes sont aujourd'hui :

- le Silicium amorphe et microcristallin noté TFSi (Thin-Film Silicon en anglais).
- Le Semi-conducteur Poly-cristallin CdTe (Tellure de Cadmium).
- L'alliage $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (Cuivre-Indium/Gallium-Sélénium) noté CIGS.

La technologie a-Si domine actuellement le marché du photovoltaïque en couches minces (La domination du silicium dans ses formes cristallines et amorphes est une écrasante majorité de 99% de l'énergie photovoltaïque totale du marché. La plupart des 1% restants est occupée par CdTe, avec CuInSe_2 qui récemment commence à apparaître sur la scène commerciale). L'hétérojonction sulfure de cuivre / sulfure de cadmium (CuS/CdS) a été le premier système photovoltaïque en couche mince développé.

Ces technologies photovoltaïques en couches minces offrent plusieurs avantages, elles peuvent être comparées à des lacunes de cellules de silicium monocristallin et poly cristallin. Ce sont :

- Les technologies des couches minces qui impliquent souvent des matériaux semi-conducteurs qui ont une bande interdite directe, et donc ont des coefficients d'absorption très élevé. Par conséquent, seule une faible épaisseur, généralement de quelques

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincees CIGS

micromètres, est suffisante pour absorber la totalité de la lumière incidente sur la couche absorbante. Celle-ci prévoit d'importantes économies dans le coût des matériaux.

- En raison de la faible consommation du matériau actif de la cellule solaire, des matériaux rares et coûteux peuvent être pris en considération.

- Une variété de techniques relativement peu coûteuse de dépôt sous vide peut être utilisée pour le traitement des cellules solaires à couches minces, ce qui réduit les coûts de traitement.

-Des films minces peuvent être déposés sur des substrats flexibles, substrats légers, ce qui rend les cellules viables pour une plus grande variété d'applications [2].

Sur la base de cette liste de propriétés souhaitables, on pourrait commencer à penser que les technologies à couches minces sont clairement une solution qui éliminera tous les obstacles auxquels les cellules photovoltaïques sont confrontées :

- La plupart des technologies de couches minces impliquent les hétérojonctions, et donc faire face au problème des interfaces défectueux, résultant en raison de l'inadéquation entre les mailles des matériaux.

- La difficulté d'obtenir des films différents à adhérer les uns aux autres ainsi.

- La difficulté de parvenir à l'uniformité de l'épaisseur, la composition et la qualité à travers un substrat grand.

- La difficulté de parvenir à la stabilité des films pendant de nombreuses années.

- La toxicité de certains composants impliqués (par exemple, Cd dans le cas de CdTe/CdS, et, dans une moindre mesure, CuInSe₂/CdS) [2].

La technologie PV en films minces semble très prometteuse. En effet, l'efficacité du laboratoire a dépassé 20% pour Cu(In,Ga)Se₂, et 16% pour CdTe, alors que dans le commerce, des modules à couches minces ont montré une efficacité de conversion au voisinage de 10 à 12% [2].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

II-A.3. La filière du silicium en couches minces :

Les cellules solaires en silicium à couches minces est en réalité un terme générique décrivant une grande variété de structures de dispositif de photovoltaïque de silicium utilisant diverses formes de silicium (monocristallin, polycristallin, microcristallin, polymorphe, amorphe). La caractéristique définissant une cellule solaire de silicium mince est relativement une couche "active" mince (<0,1mm) ou film de silicium formé sur, ou fixée à un substrat de support passif. Les cellules de silicium en couches minces sont principalement déposées par dépôt de vapeur chimique (généralement améliorée par plasma, PE-CVD) à partir de gaz de silane et du gaz d'hydrogène.

II-A.3.1. Les cellules PV à base de silicium amorphe :

Les progrès réalisés dans la technologie de cellules solaires à base du silicium amorphe a-Si peuvent être attribués aux avancées courantes dans les domaines de matériaux nouveaux et améliorés, et dans le développement de techniques de dépôt de grandes surfaces appropriées pour la production industrielle [3].

II-A.3.1.1 Structure du dispositif :

La structure est en général de type PIN (figure II-1). La fabrication d'une cellule p-i-n commence par le dépôt de la « couche fenêtre » de type p sur l'oxyde conducteur transparent (TCO). Une couche intrinsèque d'a-Si : H est déposée pour former la région absorbeur de la cellule. L'étape finale dans la formation de la cellule à une simple jonction p-i-n est le dépôt de la couche de type N.

Le TCO idéal devrait avoir une faible résistance de couche, haute transparence optique dans la gamme de longueurs d'onde 400 à 1000 nanomètres. Si la couche p est trop épaisse les performances du dispositif seront compromises par la perte en raison de l'augmentation du photocourant d'absorption dans la couche-p épaisse [3].

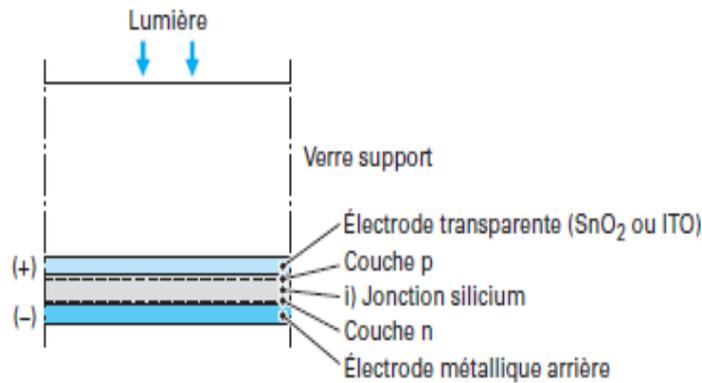


Figure II-A.1 : Structure d'une cellule de type PIN au silicium amorphe avec verre en superstrat [5].

Pour une petite surface ($0,25 \text{ cm}^2$) en laboratoire de cellules à triple jonction, United Sol a rapporté un rendement de conversion stabilisée de 13% [3], qui est l'indice d'efficacité le plus élevé réalisé à ce jour pour une cellule solaire à base d'a-Si ; l'efficacité initiale était de 15,2% [3]. Ce qui est également un record pour la cellule solaire à base d'a-Si. Des cellules à triple jonction présentent généralement la dégradation de l'ordre de 10-15% tandis que les cellules tandem présentent environ 12-20% et les cellules à une seule jonction de 18-30% environ, selon une variété de facteurs tels que l'épaisseur de couches intrinsèques et les conditions de dépôt [3].

II-A.3.1.2. Méthode de dépôt :

Le silicium amorphe est un matériau obtenu de façon simple par dépôt en phase vapeur sur des substrats économiques tels que le verre, le quartz ou l'aluminium. La décomposition en phase vapeur de silane SiH_4 à basse température (200 à 400°C) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma « PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition » (Figure II-A.2) qui permet de déposer du silicium amorphe hydrogéné avec une vitesse avoisinant la dizaine de nanomètres par minute.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Cependant, la grande densité de défauts du silicium amorphe (liaisons pendantes, états d'interface, structure multicristalline) limite son rendement de conversion, rendement inférieur à 10 % pour les cellules solaires industrialisées [4].

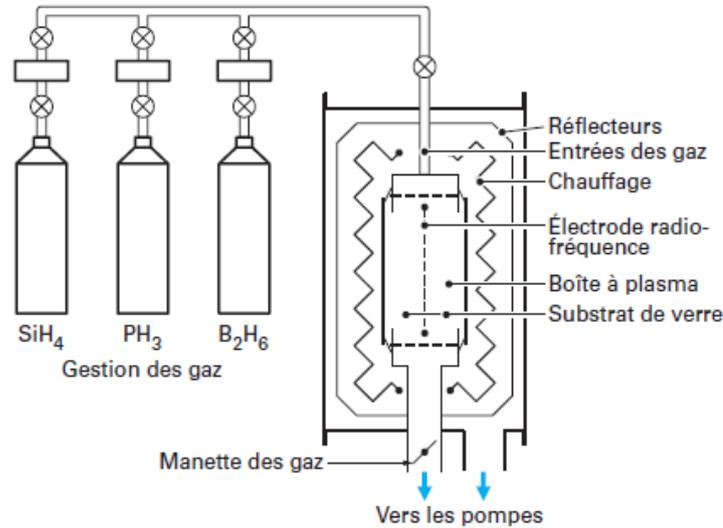


Figure II-B.2 : Schéma de dépôt PECVD dans une boîte à plasma d'un module à l'a-Si:H [5].

Le gaz est envoyé à faible pression (13 à 1 300 Pa) dans une enceinte à vide propre, contenant deux électrodes. Pour une tension suffisante, une décharge électrique s'établit entre les électrodes conduisant à la décomposition du silane en éléments chimiques très actifs : radicaux Si, Si-H, Si-H₂, Si-H₃ accompagnés des espèces ioniques correspondantes, Si⁴⁺, Si-H₃⁺, Si-H₂⁺ et Si-H₃. Le plasma contient aussi des électrons et des ions négatifs qui assurent la neutralité électrique globale [5]. La collision de ces éléments chimiques avec les molécules de silane ou tout autre élément, donne lieu à des réactions de condensation en oligomères contenant deux ou plusieurs atomes de silicium. Ces éléments, monomères ou oligomère réagissent avec le substrat présent en formant un film mince de silicium amorphe hydrogéné qui croît à la vitesse de quelques dixièmes de nanomètre par seconde.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

On mélange au silane les hydrures correspondants : méthane ou éthylène pour la couche frontale carbonée, diborane (B_2H_6) ou triméthylbore ($B(CH_3)_3$) pour la couche de type P et phosphine (PH_3) pour la couche de type N. Le silane, pour la couche intrinsèque est introduit pur ou dilué avec H_2 , avec He ou avec Ar, avec un débit de l'ordre de 10 à $30\text{cm}^3/\text{min}$ (dans les conditions standard).

Les qualités mécaniques et électroniques dépendent de très nombreux paramètres en général optimisés de façon semi-empirique qui dépendent eux-mêmes de la géométrie et du type de machine de dépôt. Les fréquences électriques les plus courantes sont le continu, la radiofréquence à 13,5MHz, ou les micro-ondes (915MHz et 2.45GHz). La température optimale de substrat se situe entre 180 et 300°C. Aux températures trop basses, les réarrangements chimiques de surface ne sont pas assez rapides et aux trop hautes températures, l'hydrogène ne reste pas dans la couche [5].

II-A.3.2. Les cellules solaires à couches minces à base de silicium polycristallin :

La technologie en couches minces de silicium polycristallin déposé sur un support, dont le développement sera largement déterminé par le coût du silicium, consiste à déposer une couche mince de silicium polycristallin de 10-40 μm d'épaisseur sur divers substrats de silicium métallurgique peu purifié, quartz, céramique ou métal.

Depuis quelques années, les films minces de silicium polycristallin suscitent un intérêt majeur en Europe et aux USA où, Astropower aurait abouti (en 1998) à une fabrication pilote de cellules en couches minces sur une céramique de composition confidentielle avec une procédure de dépôt utilisant un alliage de silicium en phase liquide.

Ce succès, a entraîné de nombreux laboratoires sur des projets de fabrication de films de Si en phase vapeur sur supports de silicium, de céramique ou même de verre.

Le silicium polycristallin est composé de grains de silicium cristallin de nombreuses orientations cristallographiques variées. Actuellement, le poly-silicium a un potentiel de

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

dispositifs photovoltaïques à grande échelle. Les cellules solaires à couche minces de poly-silicium ont des couches actives qui sont généralement plus minces que 5 μ m, souvent de 2 μ m. Par conséquent, l'utilisation du silicium polycristallin dans la production de cellules solaires nécessite moins de matériau et fournit donc des profits plus élevés et une cadence de fabrication élevée. Le silicium polycristallin n'a pas besoin d'être déposé sur un wafer de silicium pour former une cellule solaire, mais plutôt peut être déposé sur d'autres matériaux moins chers, réduisant ainsi le coût.

Après avoir obtenu des rendements de conversion faible environ 10% lors de l'utilisation de silicium microcristallin (mc-Si) avec une taille de grain $g < 1$ mm les études se sont dirigées vers l'utilisation de silicium polycristallin (poly-Si) à larges grains déposé sur substrats résistants à haute température. Les rendements sont alors de l'ordre de 15% (16,6% par exemple pour le procédé Silicon Film développé par la société Astropower). D'autre part, l'efficacité d'une cellule solaire augmente avec la taille des grains. Cet effet est dû à la recombinaison réduite dans les cellules solaires. La recombinaison, qui est un facteur limitant le courant dans une cellule solaire, survient plus en prévalence aux joints de grains.

Les couches photo-absorbées du silicium en couches minces dans de tels dispositifs ont été produites par procédés à haute température, principalement dépôt de vapeur chimique (CVD), en phase liquide épitaxie (LPE) [3]. Cependant, il est devenu évident que les propriétés du substrat fondamental sont la clé pour obtenir de hautes performances de cellules solaires en couche mince de silicium. Par ailleurs, la réalisation de couches minces en silicium polycristallin sur substrat, avec une taille de grain importante et des profils de dopage in-situ abrupts, nécessite des températures assez élevées (1000-1250°C). De ce fait, la voie haute température reste privilégiée et elle fait l'objet jusqu'à ce jour de plusieurs travaux de recherche.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Toutefois, le choix du substrat joue un rôle important dans la détermination de la pureté et de la qualité cristallographique de la couche silicium polycristallin déposée. En effet, les impuretés contenues dans le substrat diffusent vers la couche déposée aux hautes températures du procédé et affectent la taille du grain [7].

II-A.4. Les cellules solaires en couches minces à base de CdTe :

En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964 et le premier module CdS/CdTe en 1972 [8]. Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière au CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse pour les cellules de nouvelle génération. CdTe paraissait être un matériau idéal pour les cellules solaires en films minces pour au moins trois raisons :

- ❖ Le gap d'énergie est de type direct : ainsi le coefficient d'absorption est élevé ($> 10^5 \text{cm}^{-1}$ dans le visible) et la couche absorbante ne nécessite pas plus de quelques micromètres pour absorber 90% du spectre solaire, autorisant par conséquent l'utilisation de matériaux relativement impurs dont la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ne dépasse pas quelques micromètres ;
- ❖ La valeur du gap $E_g = 1,45 \text{ eV}$ est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire ;
- ❖ De nombreuses méthodes existent pour déposer CdTe avec une vitesse de dépôt très élevée tout en gardant une qualité raisonnable.

La figure II-A.3 montre la structure de la cellule solaire la plus courante. Elle consiste en une hétérojonction n-CdS/p-CdTe. Le CdS du type N est déposé sur le verre couvert d'une couche d'OTC (oxyde transparent conducteur) tel qu'In₂O₃ ou SnO₂.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

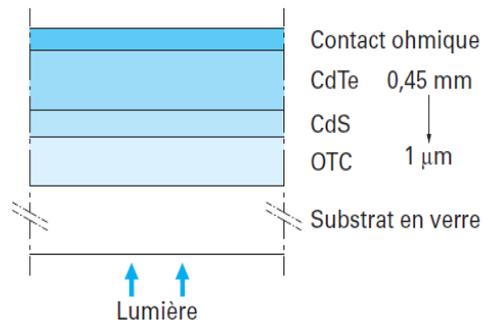


Figure II-A.3 : Structure d'une cellule solaire à base de CdS/CdTe [5].

Comme le montre la figure II-A.3, la plupart des cellules au CdTe utilisent en superstrat une couche de CdS de type n, dont le gap très élevé, de 2,4 eV, lui permet d'agir comme fenêtre d'entrée de la lumière et comme barrière de potentiel (hétérojonction CdS-CdTe). En tant que partenaire de type n du CdTe de type p, le CdS a été utilisé dès 1970 dans les premières cellules solaires. La couche fenêtre a en général une épaisseur de quelques dixièmes de micromètres.

Sous illumination, les porteurs sont surtout générés dans la zone de charge d'espace du CdTe de type p. Donc la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que par la diffusion. Comme il n'y a presque pas de zone de charge d'espace dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires y est très courte, la couche CdS est en fait une couche morte du point de vue photovoltaïque. Il est souhaitable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.

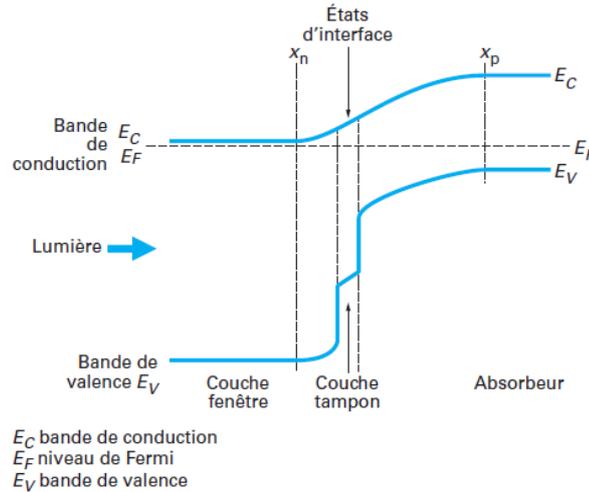


Figure II-A.4 : Schéma des bandes dans l'hétérojonction CdS-CdTe [5].

II-A.4.2. Méthodes de dépôt :

L'étape la plus importante est la formation de la couche absorbante en CdTe avec une épaisseur de 1,5 à 6 μm . Le procédé de fabrication nécessite qu'au moins une étape se fasse à plus de 400°C, qu'il s'agisse du dépôt de CdTe ou du recuit postérieur indispensable. Au-dessus de 450°C, le composé est un solide extrêmement stable [12]. En effet, la matière condense de façon stœchiométrique tant que le substrat est maintenu au-dessus de cette température. À haute température, les films sont en général naturellement de type p avec une concentration de porteurs p inférieure à 10^{15}cm^{-3} provenant d'un léger manque de Cd. Il est remarquable que CdS et CdTe puissent être déposés en utilisant les mêmes techniques. La dernière étape est la formation de l'électrode arrière.

De nombreuses techniques permettent de préparer des couches de type P de bonne cristallinité et de grande mobilité des électrons : sublimation/condensation (S), une modification de ce processus à savoir sublimation en espace clos (CSS), vaporisation chimique (CS), électrodéposition (ED), sérigraphie (SP), déposition de vapeur chimique (CVD) et pulvérisation. Chacune des méthodes recensées ci-dessus présente des

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

avantages et des inconvénients qui n'ont pas le même effet suivant que l'on se place du point de vue du chercheur de laboratoire ou de celui de l'ingénieur d'un centre de production. Bien qu'elles ne donnent pas les plus beaux cristaux, ce sont les méthodes du type CSS qui présentent les plus grandes vitesses de dépôt (jusqu'à $1\mu\text{m/s}$ chez First Solar) et donc sont les plus intéressantes pour un investissement de production industrielle.

La figure II-A.5 montre comment la réponse spectrale dépend des méthodes de dépôt. Les meilleurs résultats obtenus à ce jour l'ont été par l'équipe de T. L. Chu et Sh. S. Chu de l'université de « South Florida » qui ont déposé le CdS par CBD et le CdTe par CSS ; ils ont en outre ajouté un film de MgF_2 agissant comme antireflet sur la surface du verre. Ils obtiennent un facteur de qualité de $n = 1,6$; une densité de courant de saturation $J_s = 2 \times 10^{-11} \text{A/cm}^2$; une tension de circuit ouvert $V_{co} = 0,843 \text{V}$; une densité de courant de court-circuit $J_{cc} = 25,1 \text{mA/cm}^2$; un facteur de forme $FF = 0,745$; un rendement de 15,8% sous un spectre AM 1.5.

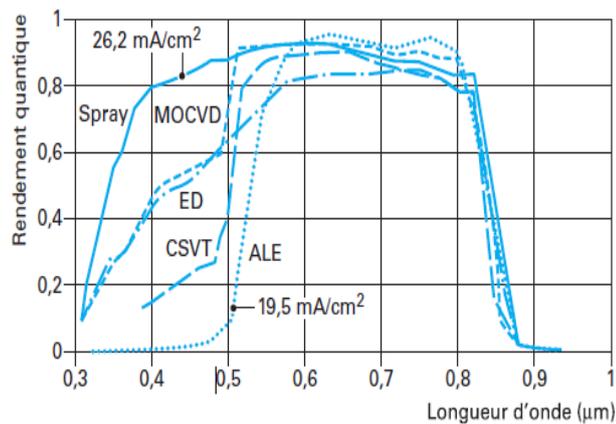


Figure II-A.5 : Rendement quantique externe de cellules CdTe mesurées au NREL et dépendant des méthodes de dépôt [5].

Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables se posent, à savoir :

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

- a. La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables ;
- b. Les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux ;
- c. La diffusion du sodium de verre ne semble pas profiter au CdTe,
- d. La sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau ;
- e. L'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du cadmium qui est toxique et polluant [4].

II-A.5. Conclusion :

Les cellules solaires en couches minces à base de silicium amorphe et CdTe ont donc leurs défauts, la stabilité du silicium amorphe qui est < 10ans et le procédé de dépôt de haut température (500°C) pour la technologie CdTe, que les physiciens corrigent en introduisant un nouveau matériau semiconducteur qui a conduit à l'émergence d'une nouvelle filière dite « les cellules solaires en couches minces à base de matériaux chalcopyrites CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 ». Cette filière est détaillée dans la section II-B du chapitre II).

II-B. Les cellules solaires à couches minces à base de CuInSe_2 et Cu (In, Ga) Se_2 :

II-B.1. Introduction :

CuInSe_2 a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953. En 1974, ce matériau a été proposé comme matériau photovoltaïque avec une efficacité de conversion de puissance de 12% pour une pile solaire mono cristalline. Dans les années 1983-84, Boeing Corp a rapporté des efficacités au-dessus de 10% des films poly cristallins minces obtenus à partir d'un processus de Co-évaporation de trois sources. En 1987 Arco Solaire a réalisé une efficacité record de longue durée pour une cellule en couche mince de 14.1%, elle a pris dix ans plus encore. Avant Arco Solaire, les industries solaires de Siemens (maintenant Shell solaire), avaient entré l'étape de la production. Les premiers modules

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

publicitaires solaires de Cu (In, Ga) Se₂ étaient disponibles en 1998 [3]. La technologie CIGS présente actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies à couches minces inorganiques avec des cellules pouvant dépasser les 20% en laboratoire [18] et des modules commerciaux de 12%. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux [9].

II-B.2. Structure de couches de la cellule solaire à base de Cu (In,Ga)(Se)₂ :

La structure de base de la cellule Cu (In,Ga)(Se)₂ [diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium : CIGS] est donnée dans figure II-B.1. Le dispositif se compose typiquement d'une couche épaisse de 1µm de Mo déposée sur un substrat de verre à chaux sodée comme contact arrière pour la pile solaire. Le Cu (In, Ga) Se₂ est déposé sur l'électrode arrière de Mo comme matériau photovoltaïque absorbeur. Cette couche d'absorbeur a une épaisseur de 1-2 µm. L'hétérojonction est alors accomplie par le dépôt de bain chimique (chemical bath deposition : CBD) de CdS (en général 50nm profondément) et par le dépôt de pulvérisation d'une couche (intrinsèque) nominale non dopée intrinsèque de ZnO (habituellement d'épaisseur 50-70 nanomètres) et puis une couche fortement dopée de ZnO. En effet, le ZnO qui a une énergie de gap de 3.2 eV est transparent pour la partie principale du spectre solaire qui est donc noté comme couche de fenêtre de pile solaire [4].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

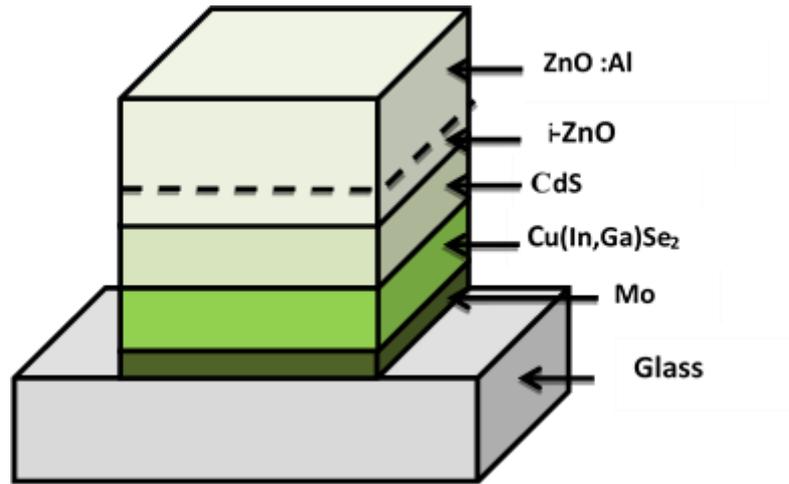


Figure II-B.1 : Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS [5].

II-B.2.1. Le substrat :

Le substrat le plus largement répandu pour les piles solaires de CIGS est le verre à chaux sodée (en anglais : Soda Lime Glass SLG). Le verre à chaux sodée à un prix réduit, est un alcali contenant le substrat dont le sodium répand dans la couche CIGS pendant la formation de semi-conducteur et il améliore la croissance de grain et la performance de cellules. L'effet électronique le plus important de l'incorporation de Na dans des films de CIGS est une diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur.

Bien que le verre soit le substrat le plus généralement utilisé, récemment un certain effort a été fait pour développer les piles solaires flexibles sur le polyamide, les feuilles métalliques et les substrats d'acier inoxydable. Les rendements les plus élevés de 12.8% et de 17.6% ont été rapportés pour des cellules de CIGS sur le polyamide et les feuilles métalliques, respectivement [3].

II-B.2.2. Contact arrière :

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond de l'absorbeur, dont le rôle est de collecter les transporteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe. Le contact arrière doit avoir une faible résistivité, afin de ne pas entraver le flux de porteurs majoritaires, les trous, pour permettre la diffusion de Na à partir du substrat semi-conducteur. Le

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

matériau de contact arrière devient plus important et plus intéressant à chaque fois que les cellules deviennent plus minces, parce que le profil de production de porteurs déplace plus près de lui. Les conditions de base pour un matériau de contact arrière autre qu'être conductrices sont qu'il devrait former un contact ohmique à la couche CIGS, un bas taux de recombinaison pour des porteurs minoritaires, et de préférence une réflectivité légèrement élevée.

Le molybdène Mo est jusqu'ici le meilleur matériau de contact arrière pour les piles solaires de CIGS parce qu'il satisfait la plupart des conditions mentionnées ci-dessus.

La recombinaison au contact arrière peut devenir une issue critique dans la performance de cellules. La recombinaison de contact arrière devient dominante dès que la longueur de diffusion deviendra égale ou plus grande que l'épaisseur de l'absorbeur. L'épaisseur du contact arrière Mo est habituellement de $1\mu\text{m}$ et est largement déposée par la pulvérisation. Les propriétés du film comme la résistivité et l'adhérence électrique au substrat se sont avérées dépendantes des paramètres de dépôt. Les films déposés à une pression plus élevée présentent une résistivité plus élevée mais ont la bonne adhérence au substrat. Les films déposés à de basses pressions ont la basse résistivité mais une adhérence faible au substrat. Par conséquent, une bicouche de Mo est employée pour avoir la basse résistivité et la bonne adhérence. De nos jours, la croissance du contact arrière de Mo par la pulvérisation ou l'évaporation de faisceau d'électrons est la plus généralement utilisée pour les piles solaires de CIGS [3].

II-B.2.3. Couche tampon de Sulfure de Cadmium CdS :

Des composés de semi-conducteur avec conductivité de type-n et énergie de gap entre 2.0eV et 3.6eV ont été appliqués comme couches tampon pour les piles solaires de CIGS. Cependant, le sulfure de cadmium CdS reste la couche tampon la plus largement étudiée, car il a sans interruption rapporté les cellules à haute efficacité. La couche CdS assure la

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

protection contre des dommages et des réactions chimiques résultant du procédé suivant de dépôt de ZnO. Dans des dispositifs de rendement élevé, le dépôt chimique de bain (CBD) a été employé pour fabriquer des couches de CdS. Le dépôt de CBD des CdS fournit l'assurance complète de la surface polycristalline approximative d'absorbeur même à une épaisseur de film de 10 nm.

Le bain chimique élimine l'oxyde normal de la surface de film et rétablit, ainsi, les états extérieurs chargés positivement. Cependant, le processus de CBD pour le dépôt CdS a un bas rendement et pose également la difficulté en termes de génération et la disposition des déchets dangereux. Comme alternative aux CdS, les divers matériaux ont montré des résultats prometteurs. Ceux-ci incluent des couches de CBD-ZnS, de MOCVD-ZnSe, d'ALD ZnSe, de CBD-ZnSe, de PVD-ZnIn₂Se₄, de ZnMgO Co-pulvérisé et d'ALD-In₂Se₃.

II-B.2.4. Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO :¶

Le contact avant pour une pile solaire doit être transparent et conduisant. Il y a quelques différents oxydes conducteurs transparents (TCO) qui ont été expérimentés et l'oxyde de zinc (ZnO) dopé de l'aluminium (ZnO : Al) est le plus généralement utilisé. L'oxyde de zinc a une large bande de gap de 3.3eV et a de bonnes propriétés électriques et optiques (une transmission de 90% dans la gamme de 400-1000nm et une résistivité de $9.10^4 \Omega.cm$).

Les piles solaires de CIGS utilisent plus fréquemment, ZnO dopé d'Al. Une combinaison d'une qualité intrinsèque (i-ZnO) et d'une couche de ZnO dopée est généralement employée, car cette double couche rapporte des rendements uniformément plus élevés. Il a été constaté que des paramètres de cellules, en particulier, le facteur de forme (FF) varie avec l'épaisseur des couches intrinsèque de ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé quand l'épaisseur de la couche d'i-ZnO était environ 70nm. D'autre part, quand la couche

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

d'i-ZnO était très épaisse, la performance de cellules a dégradé en raison de l'augmentation de la résistance en série. Par conséquent une épaisseur optimale de la couche d'i-ZnO est nécessaire pour la meilleure performance de la pile solaire.

Plusieurs techniques de dépôt telles que la pyrolyse de jet, la CVD, et la pulvérisation ont été utilisées avec succès pour fabriquer des films de ZnO. La pulvérisation a été la méthode préférée pour sa production.

Le dopage de la couche de conduction de ZnO est réalisé par des éléments du groupe III, en particulier avec l'aluminium. Toutefois les investigations montrent que le bore était une alternative faisable, car elle rapporte une mobilité élevée des porteurs de charge et une transmission plus élevée dans la région spectrale de longue longueur d'onde, provoquant des courants plus élevés. En outre, pour les cellules à haute efficacité, la température de dépôt de TCO devrait être inférieure à 150°C afin d'éviter l'inter-diffusion nuisible à travers l'interface de CdS/CIGS.

II-B.2.5. Couche absorbeur CIGS :

Les propriétés des matériaux $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) sont discutées dans la section suivante. Certains détails de traitement et des propriétés de film de différents groupes de recherche sont indiqués ici. Il est probable que des améliorations du courant de court-circuit, I_{CC} , et du facteur de forme, FF, puissent être réalisées par conception améliorée de dispositif. En revanche, les améliorations de V_{CO} peuvent exiger des modifications des matériaux de cellules. Il y a différents paramètres dans le traitement qui peut affecter la nature des films qui sont développés.

Il a été constaté que le rapport de flux du métal Se, affecte la croissance des grains de films minces CIGS. D'un point de vue électrique, les grains de joints sont préjudiciables à la performance des cellules solaires de deux façons :

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincees CIGS

D'abord, ils agissent comme des pièges pour la recombinaison de photoélectrons générés avec des trous, ce qui a été identifié comme un mécanisme de perte importante de dispositifs photovoltaïques polycristallins en général et en particulier le dispositif photovoltaïque à base de CIGS.

Deuxièmement, elles aboutissent à une charge de surface positive, située aux limites des grains. Il en résulte une charge positive dans une région de déplétion et une barrière de potentiel pour les électrons dans le voisinage des joints de grains. Ainsi, le dopage effectif de type p de la couche CIGS est diminué.

L'épaisseur standard des couches $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) dans les cellules solaires à couche mince CIGS est actuellement de 1,5- 2 μm . Si cette épaisseur pouvait être réduite, sans, ou seulement avec une perte de performance minimale, des coûts de production pourrait être abaissé. Une réduction de l'utilisation des matériaux est particulièrement importante pour l'indium et le gallium, ceci devrait permettre une baisse significative des coûts de production à travers une diminution très importante de la quantité d'indium, peu abondant et donc relativement coûteux, ainsi qu'à travers la réduction du temps de réalisation de la cellule [20]. Le temps de dépôt de la couche de CIGS pourrait également être réduit pour des couches CIGS plus minces, qui seront directement produites avec des coûts inférieurs [2].

Cependant, la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante est associée à un certain nombre de problèmes. Plusieurs études ont été effectuées pour voir l'influence de la réduction de l'épaisseur de CIGS sur les performances de la cellule solaire. Dans une étude menée par Lundburg et al, lorsque l'épaisseur de la couche d'absorbeur a été réduite, les appareils électriques sont devenus court-circuités. Shafarman et al [9] ont rapporté une augmentation de la conductance shunt quand l'épaisseur a été réduite.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Un autre problème potentiel lorsque l'épaisseur de la CIGS est réduite, c'est que les transporteurs seront générés plus près du contact arrière et ont une probabilité de recombinaison de contact arrière plus élevée.

En outre, les films plus minces CIGS ont des grains plus petits et donc relativement une plus grande surface de joints de grains qui pourrait également être la raison de pertes de recombinaison [10]. Lundburg et al. [21], ont également observé une augmentation de recombinaison près de l'interface des couches minces de CIGS et ont attribué ce phénomène à la recombinaison tunnel améliorée.

Dans le même but, une corrélation entre le rendement quantique et le coefficient d'absorption pour variables épaisseur du film CIGS a été analysée. Pour les couches CIGS minces (0,8 μm), l'absorption a été légèrement moindre que celle obtenue avec une couche épaisse (1,8 μm), mais le rendement quantique a diminué de façon significative dans les longueurs d'onde. Cela indique que la collection actuelle est élevée dans la couche de CIGS entière quand elle est épaisse, mais en raison d'une probabilité plus élevée pour la recombinaison des électrons générés par grande longueur d'onde de lumière plus profondément dans la couche de CIGS au contact arrière ou dans la masse de la couche, le rendement quantique dans la longueur d'onde diminue en couches minces. L'absorption calculée pour les films CIGS de 0,36 μm a été beaucoup plus faible que l'absorption dans les couches CIGS plus épaisses.

Le courant de court-circuit a diminué d'environ 4mA/cm² lorsque l'épaisseur de CIGS a été réduite de 1,8 à 0,9 μm . Pour les couches d'absorbeur de moins de 0,8 μm d'une perte plus prononcée a été observée. On a observé que bien que l'épaisseur de CIGS, est réduite de plus de dix fois pour la couche la plus mince CIGS et le courant de court-circuit était encore à la moitié de sa valeur initiale [10]. D'après ces différentes études, nous concluons que l'épaisseur de l'absorbeur CIGS est environ 1.5 et 3 μm .

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Des progrès considérables ont été accomplis dans le développement de cellules solaires chalcopyrites au cours des dernières années. Une cellule à base de composés chalcopyrites ternaires du type Cu Ga,In)Se_2 a atteint un rendement de 19.9 % au NREL [19]. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe_2 (**diséléniure de cuivre et de gallium : CGS**) et CuInSe_2 . Il est, en outre, tout à fait envisageable de faire des cellules tandem de type CIS/CGS dont les gaps respectifs sont de 1eV et de 1,6eV.

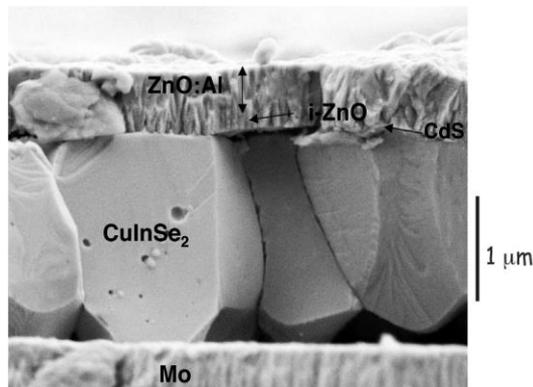


Figure II-B.2 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe_2 [10].

II-B.3. Méthodes de dépôt :

Parmi les très nombreuses méthodes de dépôt du CIGS essayées, on notera : la Co-évaporation des trois éléments ; la sélénsation de films d'In et de Cu ; la pulvérisation cathodique de cibles pré-déposées ; l'irradiation laser d'un empilement de films des trois éléments ; l'électrochimie ; la technique de pulvérisation par spray ; la sérigraphie.

La première méthode est celle qui a permis d'atteindre les plus hauts rendements. La technique de pulvérisation par spray est certainement très simple à mettre en œuvre, mais son rendement est assez faible. La technique de sérigraphie (apparue en 2003) est probablement l'une des plus attrayantes [5].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincres CIGS

Dans cette partie nous allons présenter les techniques les plus intéressantes et qui donnent les rendements les plus élevés.

II-B.3.1. La Co-évaporation :

Le matériau absorbeur donnant les rendements photovoltaïques les plus élevés est le Cu (In, Ga)Se₂ avec un rapport Ga/(Ga+In) de 20% à 30%, préparé par la Co-évaporation à partir des sources élémentaires.

La figure II.10 montre une installation d'une Co-évaporation comme celle utilisée pour la préparation des cellules solaires et de mini modules à l'échelle du laboratoire.

Le processus exige un maximum de température de substrat autour de 550°C pour un certain temps durant la croissance du film, de préférence vers la fin de la croissance [3]. Cette technique est basée sur l'évaporation thermique simultanée des trois constituants (Cu, In, Se) sur des substrats en verre sous un vide secondaire de l'ordre de 4×10^{-6} torr [12]. Le dispositif expérimental est constitué de cinq sources d'évaporation dont deux pour le cuivre et l'indium respectivement en tantale et en tungstène et une troisième source pour le gallium. Pour le silicium, on dispose de deux sources constituées d'un creuset en céramique entouré d'un filament en tungstène.

Un système basé sur un spectromètre de masse quadripôle ou un spectromètre d'absorption atomique contrôle les taux de chaque source. La composition du matériau par rapport aux métaux correspond à son taux d'évaporation, tandis que le Se va toujours s'évaporer en excès. Le processus de Co-évaporation le plus utilisé est constitué de trois étapes ; ce processus démarre avec une composition de l'In, le Ga et le Se à des températures relativement basses, et à la fin on dépose seulement In, Ga et Se pour assurer la composition riche en In du film. Le processus des trois étapes mène actuellement à des cellules solaires de type Cu (In, Ga) Se₂ avec les rendements les plus élevés [3].

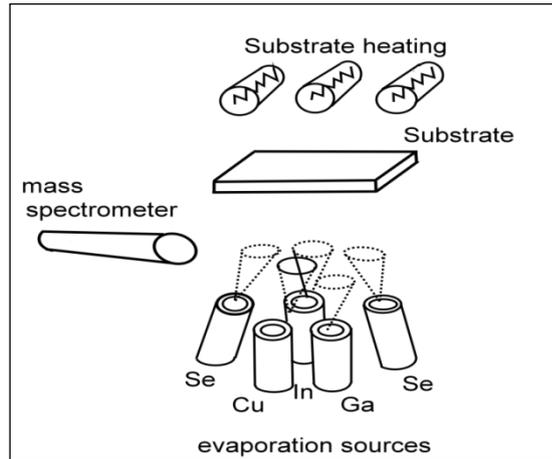


Figure II-B.3 : Arrangement pour le dépôt des films de Cu(In,Ga)Se_2 à l'échelle de laboratoire par la Co-évaporation. Les taux des sources sont commandés par spectrométrie de masse [3].

II-B.3.2. La Sélénsisation :

La deuxième classe des techniques de préparation des absorbeurs est basée sur la séparation du dépôt et la formation du composé en deux étapes de processus différentes. Des rendements élevés sont obtenus à partir de la préparation de l'absorbeur par la sélénsisation des précurseurs métalliques dans le H_2Se et par le traitement thermique rapide des couches élémentaires empilées dans une atmosphère de Sélénium.

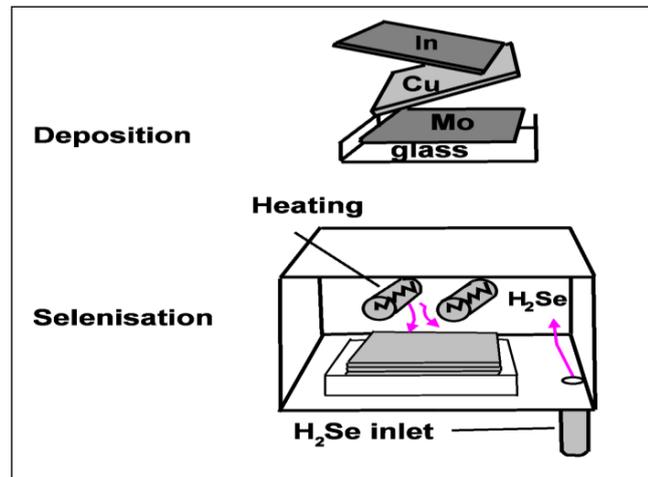


Figure II-B.4 : Illustration du processus séquentiel de la technique de sélénsation.

Ces processus séquentiels ont le même avantage de dépôt des matériaux sur de larges surfaces que la pulvérisation. Les tout premiers modules de grande surface ont été

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincres CIGS

préparés par cette technique de sélénisation depuis plus de 20 ans. Actuellement, ce processus rapporte les premières cellules solaires à l'échelle commerciale à base de Cu (In, Ga) Se₂ sont fabriquées par la société « Shell Solar Industries ». Ce processus est illustré dans la figure II-B.4 [3].

II-B.3.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) :

Un processus dans lequel les couches sont déposées de façon épitaxiale sur un substrat dans une chambre ultravide. Les films CIGS ont été cultivés sur des substrats de verre sodocalcique (SLG) revêtus de Mo par le procédé d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) à la pression de base d'environ 1×10^{-6} Pa. La chambre de croissance était équipée de quatre cellules de Knudsen (cellule K), à savoir les cellules Cu, In, Ga et Se. Le flux de faisceau de Cu, In et Ga a été maintenu constant tout au long du processus de dépôt, tandis que le flux de faisceau de Se a varié de $1,3 \times 10^{-3}$ à 5×10^{-3} Pa en modifiant la température de la cellule Se pour obtenir un rapport de Se/III différent. Ici, la pression équivalente du faisceau de Se a été utilisée comme quantité de flux de Se [11,28].

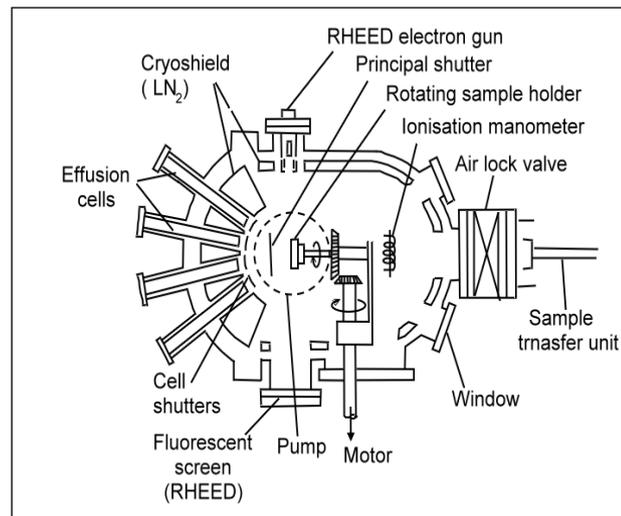


Figure II-B.5 : L'illustration schématique d'une chambre d'UHV pour l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) [11].

Les robinets sont contrôlés mécaniquement à partir de l'extérieur, et peuvent ouvrir ou fermer les cellules d'effusions individuelles des jets moléculaires. L'épaisseur typique des

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

films CIGS développés était d'environ 2mm. Le taux de croissance d'une couche épitaxiale est déterminé par le flux des particules et par le flux des jets moléculaires qui est contrôlé par variation de température [11,29].

II-B.3.4. La déposition en phase Vapeur du Métal organique :

Une deuxième méthode épitaxiale importante, la déposition en phase vapeur du métal organique ou MOCVD en Anglais « Metal Organic Chemical Vapor Deposition ». C'est une technique pour déposer les couches minces des atomes sur un substrat de semi-conducteurs. Dans cette méthode, la croissance s'effectue dans un réacteur où le volume du gaz doit être échangé en commutant d'une source à une autre. Tout d'abord, une couche de contact arrière Mo est déposée sur un substrat de verre sodo-calcique via MOCVD. Comme première étape de croissance de la couche CIS, un film In_xSe_y a été déposé avec deux précurseurs (TMIn et DMDS_e) dans un réacteur horizontal. Ensuite, Cu a été déposé à l'aide d'un précurseur (hfac) Cu. Comme dernière étape, un autre film In_xSe_y a été déposé en utilisant les mêmes précurseurs (TMIn et DMDS_e) (Figure II-B.6) [11,30,32]. Par la suite, du ZnO dopé à l'Al (AZO) a été déposé sous forme de couches d'oxyde conducteur transparent (TCO) via MOCVD. Le réacteur fonctionne à une basse pression à l'aide d'un système de pompage, et sa pression de vapeur est contrôlée par un bain de température. Après une réaction qui se produit dans le réacteur et après la cassure des liaisons de molécules par l'effet de la chaleur existante dans le réacteur, il en résulte le CIS solide qui est déposé sur un substrat lui-même monté sur support en mouvement (le substrat sur lequel les films doivent être déposés est appelé : suscepteur de graphite et tenu à une température entre 600°C et 800°C pendant la croissance). À l'aide d'une vanne, le composé passe de la très haute température à une basse température pour refroidir [11,33,34].

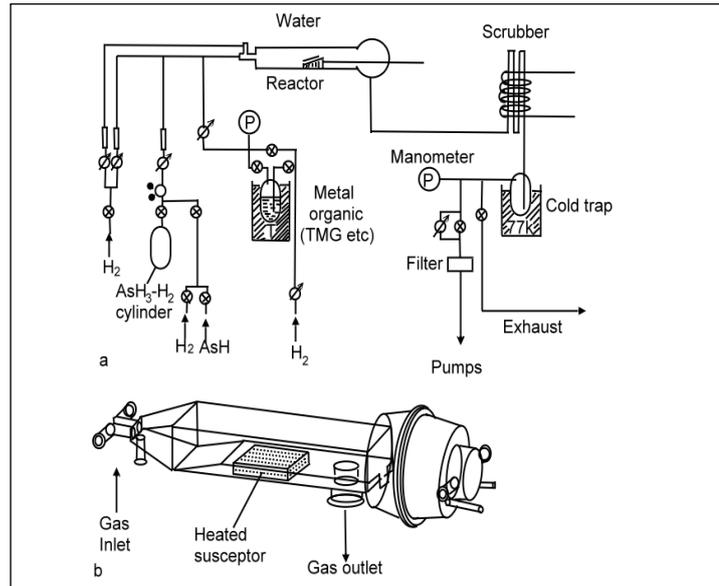


Figure II-B.6 : L'illustration schématique d'un appareil pour la déposition en phase vapeur organique en métal (MOCVD) des semi-conducteurs III-V. a) La vue d'ensemble générale ; b) Réacteur en verre de quartz (longueur typique 50 cm) [11]

II-B.4. Présentation des matériaux chalcopyrites CIS et CIGS :

La majorité des dispositifs électroniques sont fabriqués à base du silicium Si, et dans ces derniers temps, nous nous intéressons à étudier les propriétés de nouveaux matériaux semi-conducteurs qui sont considérés comme de bons alternatives au silicium. Parmi ces matériaux, notons les semi-conducteurs qui se cristallisent dans la structure chalcopyrite car ils présentent un intérêt considérable dans les applications photovoltaïques.

II-B.4.1. Généralités sur les éléments de bases :

C'est en 1876 que le premier composant photovoltaïque à base de semi-conducteur a été réalisé en élaborant mécaniquement une couche de sélénium entre deux électrodes. Mais l'introduction du cuivre et de l'indium n'a pu être effectuée qu'un siècle plus tard, en 1973, par Wagner et ses collaborateurs qui ont obtenus des rendements de 12% à partir d'un monocristallin de CuInSe_2 . Les premières cellules en couches minces à base de CuInSe_2 ont été réalisées par Boeing [13].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Les semi-conducteurs chalcopyrites comportent deux familles principales et les semi-conducteurs que nous utilisons dans notre étude (CIS et CIGS) appartiennent à la première famille qui est composée d'un élément de la première colonne, d'un élément de la troisième colonne et d'un élément de la sixième colonne de la classification périodique des éléments c'est-à-dire I-III-VI₂ [11].

																		VIII A											
																		2	He										
																		10	Ne										
																		5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne
																		11	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar
29	30	31	32	33	34	35	36																						
IB	IIB											13	Ga	14	Ge	15	As	16	Se	17	Br	18	Kr						
63.54	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.909	83.80																						
47	48	49	50	51	52	53	54																						
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																						
107.870	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.904	131.30																						
79	80	81	82	83	84	85	86																						
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																						
196.967	200.59	204.37	207.19	208.980	(210)	(210)	(222)																						

Figure II-B.7 : La classification périodique des éléments constituant la famille I-III-VI₂.

Dans le tableau II-B.1, nous présentons quelques valeurs des paramètres physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se utilisés dans la synthèse des matériaux CuInSe₂ et Cu(In,Ga)Se₂.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Tableau II-B.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga, et Se [13].

Paramètres	Cu	In	Ga	Se
Masse atomique (g/mol)	63.546	114.818	69.72	78.96
Densité à 300 k (g/cm ³)	8.96	7.31	5.907	4.79
Température de fusion (°C)	1083.4	156.61	29.78	217
Température d'ébullition (°C)	2595	2080	2403	685
Conductivité électronique (10 ⁶ /cm Ω)	0.596	0.116	0.0678	10 ⁻¹²
Conductivité thermiques (W/cm K)	4.01	0.816	0.406	0.0204
Potentiel d'ionisation (1 ^{er}) (eV)	7.726	7.786	5.999	9.752
Electronégativité	1.9	1.78	1.81	2.4
Rayon atomique (pm)	127.8	155 - 162.6	122.1	116

II-B.4.2. La structure cristalline :

La famille CuInSe₂ des couches minces appartient à la classe I-III-VI₂ des semi-conducteurs à couche mince. Elle a montré des propriétés très prometteuses pour les applications photovoltaïques. CuInSe₂ est un composé ternaire (trois éléments) I-III-VI₂. La figure II-B.8 montre la prétendue structure de chalcopyrite de ce composé, qui, essentiellement, est comme une maille de diamant composé de cellules unitaires tétraogonales à faces centrées [14].

Par exemple l'alliage ternaire CuInSe₂ appartenant à la famille I-III-IV₂ qui se cristallise dans la structure tétraogonale de chalcopyrite est obtenu à partir de la structure cubique de Zinc Blende des matériaux II-VI comme le ZnS. Ceci est réalisé en occupant les positions de Zn alternativement avec du Cu et de l'In, alternativement chaque atome de Se a deux liaisons au Cu et deux liaisons à In [15].

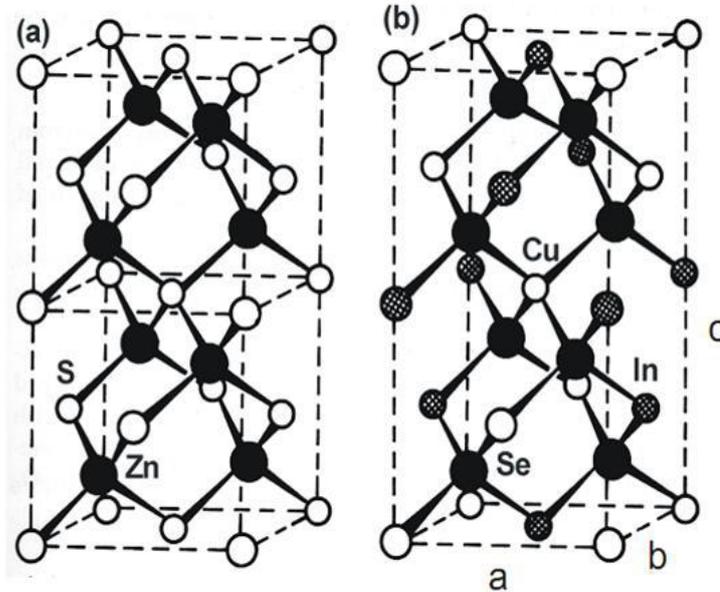


Figure II-B.8 : a) structure de la maille élémentaire de zinc-blende, b) structure de la maille élémentaire de chalcopyrite du CuInSe₂.

II-B.4.3. Caractéristiques et propriétés des semi-conducteurs CIS et CIGS :

II-B.4.3.1. CuInSe₂(CIS) :

Le système des chalcopyrites à base de cuivre Cu (In, Ga, Al) (Se, S)₂ comprend une large gamme d'énergies de bande interdite par exemple de 1,04eV pour CuInSe₂ jusqu'à 2,4eV pour CuGaS₂, et même 2,7eV pour CuAlS₂. Ainsi, ça couvre l'ensemble du spectre visible. Tous ces composés ont une bande interdite directe les rendant aptes à absorber des matériaux en couche mince photovoltaïque [15]. La figure II-B.9 résume les constantes de réseau et les énergies de bande interdite (E_g) de ce système. Tous les alliages souhaités entre ces composés peuvent être produits tant qu'aucune lacune de miscibilité ne se produit dans l'ensemble du système.

CuInSe₂ est un matériau « auto-dopé » (intrinsèquement dopé), qui signifie que, lorsque le composé est formé, il devient automatiquement soit de type p ou de type n, et cela en fonction de la composition.

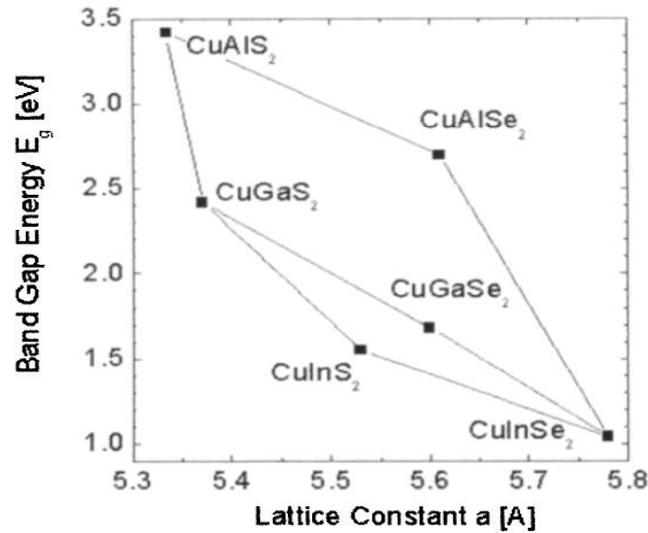


Figure II-B.9 : Bande interdite E_g en fonction de la constante de réseau a du système d'alliage Cu (In, Ga, Al) (S, Se)₂ [15].

Les deux premiers produisent les défauts de type accepteur, tandis que les deux derniers provoquent les défauts de type donneur. Selon le rapport du groupe I au groupe III (généralement désigné sous le nom *de rapport en métal*), le matériau CuInSe₂ peut être rendu riche en Cu (Cu-riche) ou riche en In (In-riche). Le matériau Cu-riche est fortement conducteur, principalement en raison de la présence des espèces de cuivre de sélénium non réactives, et fortement conductrices [16]. Ce matériau est généralement du type p. Ceci est dû à une grande concentration des défauts de Cu_{In}. La performance des piles solaires qui ont des couches d'absorbeur riches en Cu est habituellement diminuée. Ceci a été attribué au sélénium de cuivre mentionné ci-dessus formant entre les joints de grain, ce qui court-circuite la jonction p-n.

Le matériau CuInSe₂ riche en In, d'autre part, ne contient pas l'espèce de sélénium de cuivre. Ce type de matériau peut être soit de type n ou de type p. Habituellement, les défauts donneur In_{Cu} et les défauts accepteurs de V_{Cu} sont présents dans ce matériau en même temps, réduisant la conductivité de la couche (le prétendu effet de compensation). Les capacités efficaces auto-dopées de CuInSe₂ ont été attribuées à l'énergie de formation

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

particulièrement faible des lacunes de Cu et à l'existence d'un niveau d'accepteur peu profond de lacunes de Cu [16].

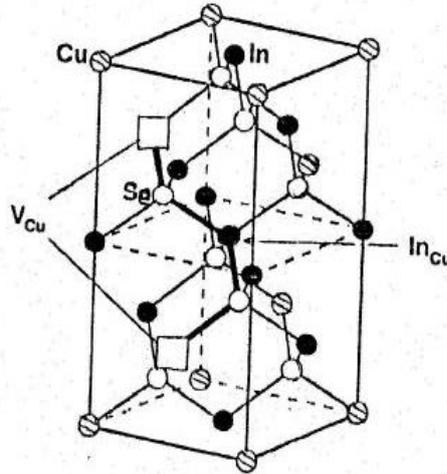


Figure II-B.10 : La structure d'une paire spéciale de défaut [16]

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuInSe_2 , notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. Comme nous l'avons cité auparavant, on peut réaliser avec ce semi-conducteur des homojonctions et des hétérojonctions. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe_2 présente une excellente stabilité électrique dans une large gamme de stœchiométrie. Des recherches ont montré qu'en agissant sur les rapports $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu}+\text{In}}\right)$ on peut changer le type de conduction dans le semi-conducteur CuInSe_2 [17].

Le tableau II-B.2 rassemble les évolutions des types de conduction du semi-conducteur CuInSe_2 en fonction des rapports $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu}+\text{In}}\right)$ après dépôt.

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

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Tableau II-B.2 : Type de conduction dans CuInSe_2 en fonction des rapports $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{In}}\right)$ et $\left(\frac{\text{Se}}{\text{Cu+In}}\right)$ [17].

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

Le CuInSe_2 se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe , GaAs , CdS , etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que $3.6 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ dans le domaine du visible et le proche infrarouge. De plus, le CuInSe_2 a une bande interdite à transition directe de 1.04 eV. Mais elle est associée à un mécanisme d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux inoccupés de la bande de conduction, sans faire intervenir le couplage avec les phonons du réseau (mécanisme indirect), comme cela est nécessaire pour le silicium cristallin.

Ce genre de matériau n'est pas préféré en raison principalement de la formation de Sélénium de Cuivre (Cu_2Se). Cu_2Se étant fortement conducteur, il court-circuit hors de la jonction. Ajouter plus d'indium que le cuivre réduit la formation de Cu_2Se mais lui cause d'autres défauts comme V_{Cu} et In_{Cu} qui compense en nature. Les films CuInSe_2 si convenablement manufacturés tendent à être de type-p en raison de la basse énergie de la formation des lacunes de cuivre qui donnent au matériau sa conductivité.

Le matériau le plus prometteur semble être le CuInSe_2 , une efficacité de 18.8% est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau. Cependant, sa faible bande interdite (1.04eV) limite la tension du circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga qui se substituent partiellement à l'In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite. Par conséquent, le rapport de cuivre et d'indium (Cu/In) est toujours

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

maintenu autour de l'unité. Des échantillons avec une conductivité de type-p sont développés si le matériau est pauvre en Cu et est recuit sous la pression élevée de vapeur de Se. Par contre, si le matériau riche en Cu, avec l'insuffisance de Se, il tend à être de type-n.

II-B.4.3.2. Cu (In,Ga)Se₂ (CIGS) :

Une des issues avec les piles solaires CuInSe₂ est leur Voc relativement faible, dû principalement à son petit espace de bande. Cette limitation est surmontée en ajoutant des quantités de gallium contrôlées pour remplacer l'indium dans la structure CIS [14]. Les piles solaires CuIn(Ga)Se₂, préparées par incorporation d'une quantité contrôlée de gallium, ont récemment atteint l'efficacité 20.3%. C'est le rendement le plus élevé jamais rapporté pour une pile solaire à couches minces [18].

L'espace de bande de CuIn (1-x) Ga_xSe₂ change selon l'équation [14] :

$$E_g = 1.011 + 0.664x - 0.249x(1 - x) \quad (\text{III.B.1})$$

Selon le rapport de Ga / In+Ga, l'énergie de gap des CIGS peut être changée sans interruption entre 1.02eV et 1.72eV. L'utilisation de Cu(In,Ga)Se₂ ainsi que CIS développe la gamme spectrale à la région IR. L'addition d'environ 30% de Ga dans CIS augmente la bande gap à 1.4eV [14].

L'addition du gallium augmente non seulement la bande interdite mais a également d'autres effets bénéfiques. L'addition de Ga améliore l'adhérence du film au substrat de Mo. La concentration en porteurs dans l'absorbeur augmente également avec l'addition du gallium.

Comme mentionné précédemment, quand l'In est remplacé dans CuInSe₂ par le Ga, la bande interdite tend à augmenter. Evidemment, ceci est en relation avec la taille de l'atome de l'In qui est plus grande que celle du Ga, et les diverses énergies de formation impliquées. D'ailleurs, les défauts chimiques, les affinités d'électrons et de trous, les

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

morphologies de film et les constantes de maille sont également affectées par l'addition de Ga. L'addition de Ga dans le film peut être faite d'une manière que la concentration de Ga soit identique partout, en ayant pour résultat les films homogènes avec l'énergie de gap uniforme partout. Le profil de Ga dans l'absorbeur peut également être changé et avoir pour résultat les structures évoluées de bande de gap.

Bien qu'il soit bénéfique d'ajouter Ga pour améliorer les propriétés de CIS, il y a une limite à laquelle il faut se conformer. Une teneur plus élevée en Ga de 40% a un effet néfaste sur la performance du dispositif, parce qu'elle affecte négativement les propriétés de transport du film d'absorbeur de CIGS. Les dispositifs courants et à haute efficacité sont préparés avec des énergies de gap dans la gamme de 1.20 - 1.25eV, ceci correspond à un rapport de $[Ga]/[In+Ga]$ entre 25 et 30% [16].

II-B.4.3. Les recherches sur l'optimisation des performances des dispositifs :

Une part importante des recherches vise à améliorer le rendement record actuel de 19,5% et à franchir maintenant la « barre » des 20 %. Les perspectives d'amélioration, concernant la couche fenêtre, la couche tampon et l'absorbeur CIGS lui-même sont nombreuses. Par exemple, l'amélioration de la transparence de la couche tampon dans l'ultraviolet permettrait de gagner $1,5 \text{ mA/cm}^2$ sur le photocourant et, à condition de maintenir les autres grandeurs constantes (tension de circuit ouvert, facteur de forme), permettrait de franchir à elle seule la barre des 20%. On assiste donc progressivement au remplacement des couches de CdS par des couches à base d'oxysulfure de zinc, dont la bande interdite est beaucoup plus grande (jusqu'à 3,6eV au lieu de 2,4eV), et qui permet aussi de se passer de l'utilisation du cadmium toxique dans la filière CIS. De la même façon, des couches de (Zn,Mg)O à plus grande bande interdite sont étudiées à la place de ZnO. Les chercheurs se sont également rendu compte que l'orientation cristallographique de la surface de CIS jouait un rôle [21].

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

II-B.4.4. Limitations du rendement sur les cellules solaires à base de CIS et CIGS :

Durant ces dernières années, le développement des cellules solaires en couche minces et en particulier les cellules de type chalcopyrites telles que Cu (In,Ga) (S,Se)₂ a vu des progrès très significatifs. Dans ce domaine, plusieurs études ayant comme objectif principal d'augmenter l'efficacité des piles solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ en améliorant la tension à circuit ouvert V_{OC} ont été effectuées. Et pour la plupart des études deux stratégies primaires ont été recherchées :

1. Les couches tampon à large gap qui sont une couche alternative à la traditionnelle CdS,
2. Améliorer la qualité de la couche absorbeur CIGS de haute teneur en Ga.

II-B.4.4.1. L'effet du phénomène de recombinaison :

Pour que les chercheurs arrivent à atteindre une amélioration du rendement de ces cellules, ils pensent bien sûr aux limitations du rendement de celles-ci. Pour voir les limitations du rendement de cellules solaires à base de chalcopyrites à large gap, une étude des effets de la recombinaison d'interface a été effectuée pour une large gamme d'énergie du gap d'absorbeur en supposant que le rapport Ga/In affecte la bande de conduction. La structure de base de ces cellules solaires et les schémas de leurs structures de bande sont montrés dans la figure II-B.11 [22].

La jonction P/N est formée entre l'absorbeur chalcopyrites de type P et la couche fenêtre, usuellement, une double couche de ZnO non dopé et le ZnO dopé en Al. La qualité de l'hétérojonction est beaucoup améliorée par une couche de CdS.

Les cellules photovoltaïques CIGS possèdent une énergie de gap E_g qui varie entre 1.1 à 1.15eV. Cependant, le système d'alliage entier mène au contrôle de l'énergie de gap entre 1.05eV pour (CuInSe₂) et 2.5eV pour (CuGaSe₂) et par conséquent des recherches et des développements technologiques directs vers ces compositions qui ont un gap d'énergie plus large par rapport aux matériaux optimisés se font jusqu'à nos jours.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

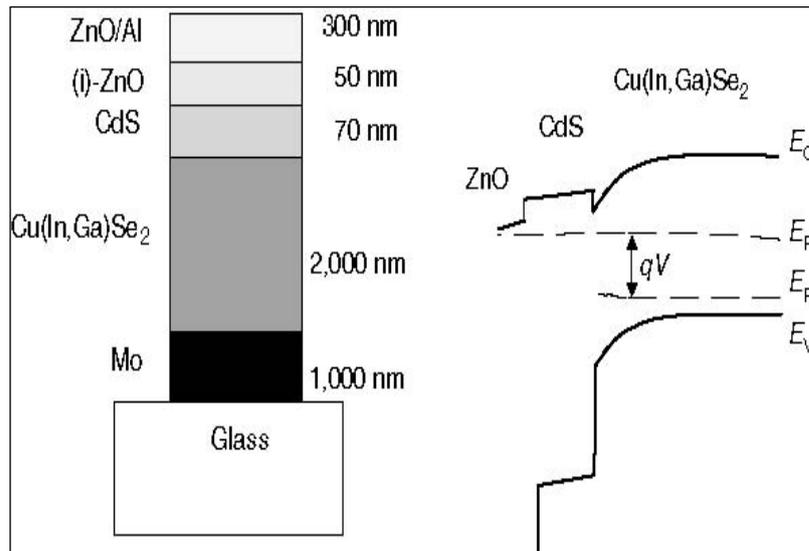


Figure II-B.11 : La structure de couche de base et le diagramme de bande énergétique de la cellule solaire à base de l'hétérojonction ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ [22].

Une analyse des caractéristiques courant- tension (I-V) révèle que la recombinaison dans la couche Cu(In,Ga)Se₂ se produit par la présence des défauts à l'intérieur de la région de charge d'espace de l'absorbeur, pour ce type de cellules les niveaux de défauts, localisés dans l'absorbeur produisent un courant de recombinaison.

À cet effet, la détermination du mécanisme de recombinaison limitant les performances d'une telle structure est étudiée [23].

Le phénomène de recombinaison à l'interface de la couche tampon/absorbeur ou au niveau du volume de la couche chalcopyrite joue un rôle très important et on ne peut y répondre directement. Il a été rapporté que l'énergie de gap de l'absorbeur indique la recombinaison dans la région de charge d'espace.

En circuit ouvert, tous les porteurs de charge photogénérés se recombinent à l'intérieur de la cellule solaire. Les différentes recombinaisons possibles pour ces porteurs dans la couche absorbeur sont présentées sur la figure II-B.12 [23]. Ici, on considère la recombinaison dans le volume (A), à la surface arrière de l'absorbeur (A'), la recombinaison dans SCR et la recombinaison à l'interface couche tampon/absorbeur (C).

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

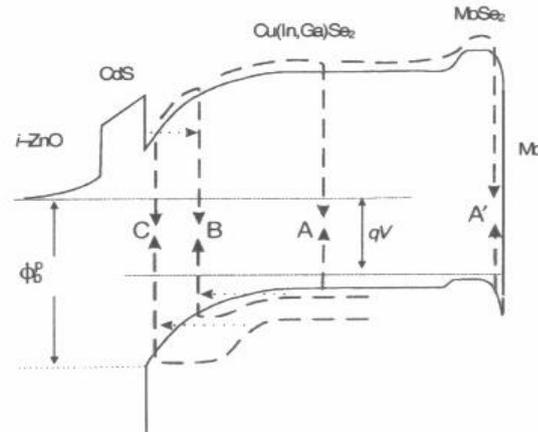


Figure II-B.12 : Présentation des différentes recombinaisons dans CdS-Cu(In,Ga)Se₂. A et A' représentent la recombinaison au volume et au contact arrière. B et C sont les recombinaisons dans le SCR et à l'interface [23].

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau agissent comme facteurs de perte, par conséquent une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion. Le but de différentes modélisations est l'évaluation des effets de l'augmentation de la recombinaison en volume et à l'interface sur le rendement pour une large gamme de bande interdite d'absorbeur pour la majorité des études. Pour ce contexte, M. Gloeckler et J. R. Sites (2004) ont étudié l'effet de la recombinaison en volume ainsi qu'à l'interface d'une structure d'interface CdS/CIGS pour une gamme d'énergie de gap de 0.85eV à 2.05eV. Pour la plupart des études effectuées, un modèle de référence est utilisé : CIGS ($E_g=1.15\text{eV}$) avec les centres de recombinaison additionnels présents dans le CIGS en volume, l'alignement de bande est choisi en tant que +0.3eV. Le spectre d'illumination est placé à la norme globale AM1.5.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

II-B.4.4.2. La recombinaison au volume :

Selon l'étude effectuée par Gloeckler et al, le V_{co} croît avec la bande interdite [24], et J_{CC} décroît avec l'augmentation de la bande interdite. Les pertes de V_{CO} sont légèrement plus hautes pour les bandes interdites en-dessous de 1.5eV. Pour une CBO plus grande que 0.5eV, J_{CC} est nettement réduit en raison de la grande barrière de transition pour les électrons photogénérés (figure II-B.13) [24].

Pour une simulation sans recombinaison d'interface un rendement de 18.3% [24] est achevé avec une bande interdite de 1.35eV, cependant des dispositifs de 17 - 18% sont calculés avec une bande interdite pour 1.15 - 1.55eV, ce qui correspond aux bandes de conduction offset de +0.3 à - 0.1eV.

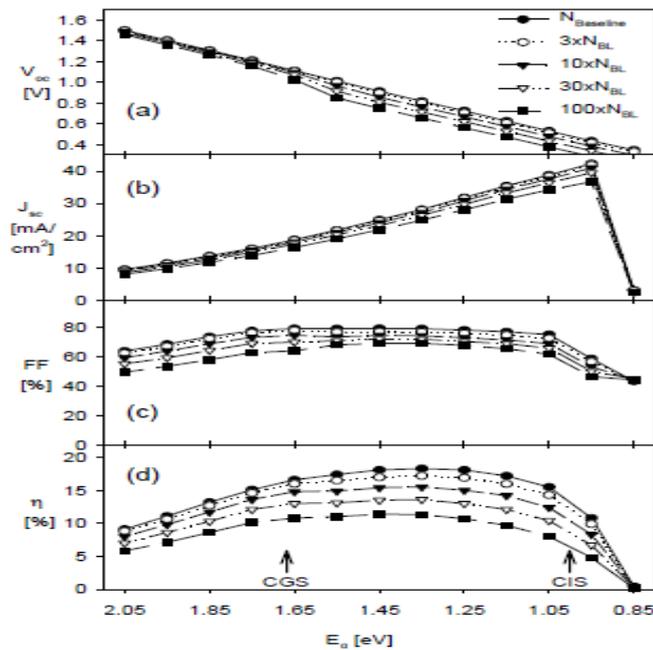


Figure II-B.13 : Simulation des paramètres J-V avec l'augmentation des centres de densité de la recombinaison en volume [24].

Lorsque la densité des centres de recombinaison « charges libres » augmente, les résultats changent seulement quantitativement. Avec $100xN_{BL}$, les baisses du rendement le plus élevés à 11.4%, et des dispositifs de 10 - 11% sont trouvés pour des énergies de bandes

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincres CIGS

interdites de 1.25-1.75eV. Donc si la recombinaison en volume augmente, le rendement diminue.

II-B.4.5.3. La recombinaison à l'interface :

Avec une vitesse de recombinaison $V_{\text{intf}} = 0.02 V_{\text{th}}$, le rendement le plus élevé est légèrement réduit à 17% [24] avec une bande de gap de 1.25 eV, mais la gamme du rendement élevé résultant (16-17%) est limitée aux bandes du gap (1.15-1.35eV) qui ont une bande offset positive [24].

La vitesse de recombinaison d'interface limite la tension en court-circuit lorsque la CBO entre la couche fenêtre et la couche absorbante est proche du zéro ou négative.

Pour les couches fenêtres qui créent un large décalage, la limitation de la tension se produit à des tensions de plus en plus élevées. Cela donne lieu à des efficacités de dispositifs plus grandes que 18% dans l'intervalle de bande interdite d'absorbeur de 1.15eV à 1.75eV, couvrant presque la gamme complète de Cu (In,Ga)Se₂.

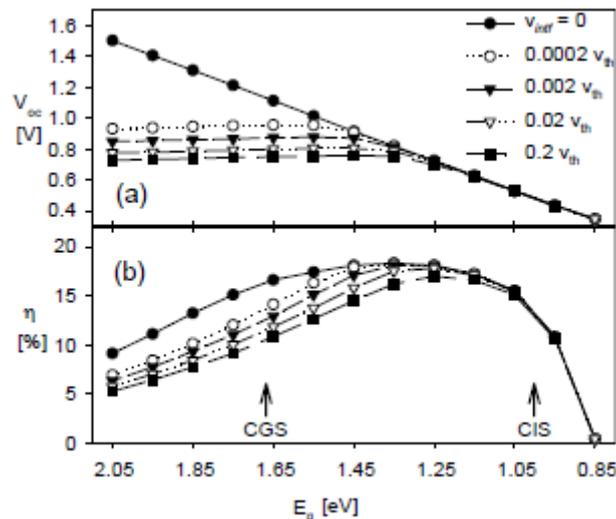


Figure II-B.14 : Effets de la recombinaison d'interface. Qualité de l'interface est paramétrée comme une vitesse de recombinaison interface approximative [24].

Cependant, l'élargissement de la bande de valence conduit à un appauvrissement des trous à l'interface, ce qui affecte directement V_{CO} . Il ressort de ces résultats que la

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincres CIGS

concentration des trous est le paramètre de recombinaison limitatif et le V_{OC} est limité à une telle tension où des trous suffisants sont fournis à l'interface. Ceci est en bon accord avec les résultats d'analyse que la position de la bande de valence à l'interface détermine la limitation de la tension et que les trous sont les porteurs minoritaires à l'interface pour une jonction n^+p .

La recombinaison à l'interface est déterminée par la densité des porteurs à cette interface, elle augmente avec l'augmentation de la profondeur de SCR, c'est ce qui explique la légère amélioration de V_{co} [23].

II-B.5. Conclusion :

Cette progression dans l'efficacité de ce type de cellule à base de CIGS est principalement due à un effort important de caractérisation et de compréhension du fonctionnement de ces dispositifs. Le but d'augmenter le rendement de ces dispositifs s'améliore à chaque fois, en remarquant que des rendements de 18.3% et de 18.18% [24] ont été atteints au cours des années 2003 et 2005. Après quatre ans ce rendement a été augmenté jusqu'à 19.9% [25] et aujourd'hui les chercheurs ont pu dépasser la barrière d'efficacité de 20% pour les piles solaires de CIGS et ont obtenu une nouvelle efficacité de record mondial de 20.1 et de 20.3% [18]. Ce record est le résultat d'une chaîne de production à haute efficacité fortement stable et reproductible de pile solaire de CIGS de petite surface. Selon les mesures de [18], ces valeurs record au-dessus de 20% ont pu être reproduites à cinq reprises. En outre, un nombre significatif de 63 cellules de CIGS avec des efficacités égales ou supérieures à 19.5% prouve la reproductibilité remarquable de ce niveau de haute performance.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

II.C- Références :

- [1]: S. Hariech, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ». Mémoire de Magistère de l'université Mentouri– Constantine, 2009.
- [2]: P. Panse « Copper Gallium Diselenide Solar Cells : Processing, Characterization and Simulation Studies ». Thèse de doctorat à l'université de South Florida, 2003.
- [3]: T. Markvart, T Castaner, « Solar cells material, manufacture and opération », partie II, pages : 6-322, First Edition 2005.
- [4]: M. Madani, « Réalisations des Couches Antireflets Dans Les Cellules Solaires A Couches Minces », Mémoire de Magister à l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2006.
- [5]: A. Ricaud, « Module Photovoltaïques, Filières Technologiques », Techniques de l'ingénieur D 3940, 2005.
- [6]: O. Tuzen, « Polycrystalline silicon films by aluminum induced crystallization and epitaxy : synthesis, characterizations and solar cells », Thèse de doctorat à l'Université de Strasbourg, 2009.
- [7]: A. Zerga « Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposée par "RT-CVD" », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, 2005.
- [8]: A. Bouraoui, « Elaboration et caractérisation des couches minces cuinse2 par électrodéposition », Thèse de doctorat, à l'Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [9]: S. Petibon, « Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [10]: D. Lincot, J.F. Guillemoles, « Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂ », Revue scientifique « Reflet de la Physique », n°5, 2010.
- [11]: S. Mostefa Kara, « Les matériaux chalcopyrites : élaboration, application photovoltaïques et classification », Mémoire de fin d'étude (DES) à l'Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2009.
- [12]: L. Béchiri, M. Benabdslem, N. Benslim, L. Mahdjoubi, et G. Nouet, « Morphologie et Propriétés Physiques des Couches Minces (300°A) Co-évaporées de CuInSe₂ », Revue : Energie Renouvelable, Valorisation (1999) 33-36.
- [13]: M. Ouled Ali, « propriétés optoélectroniques du semiconducteur Cu(In,Ga)Se₂ appliquée aux cellules photovoltaïques », Mémoire de magister à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, 2010.
- [14]: Vinodh Chandrasekaran, « Effect of heat treatments and reduced absorber layer thickness on Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells », Thèse de doctorat, Université de south florida, 2005.
- [15]: Tom Markvart et Luis Castaner, « SOLAR CELLS Material, Manufacture and Opération », partie II, pages : 6-322, First Edition 2005.
- [16]: Pushkaraj Panse « Copper Gallium Diselenide Solar Cells: Processing, Characterization and Simulation Studies ». Thèse de doctorat à l'université de South Florida, 2003.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

- [17]: Assia Bouraoui, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Electrodeposition », Thèse de doctorat, à l'Université Mentouri, Constantine, 2009.
- [18]: Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann, Michael Powalla, « New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% », Progress in photovoltaic, 2011.
- [19]: I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, and J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi. « Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers » Conference Paper NREL/CP-520-42539, May 2008.
- [20]: W.N. Shafarman « Effect of reduced deposition temperature, time and thickness on Cu(In,Ga)Se₂ films and devices ». Proceedings of the 26th IEEE PVSEC, Anaheim, 1997.
- [21]: Olle Lundberg, Marika Bodegard, Jonas Malmstrom and Lars Stolt., « Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ Thickness and Ga Grading on Solar Cell Performance » Prog. Photovolt: Res. Appl. 2003; 11:77–88.
- [22]: R. Hull, R.M. Osgood, jr, J. Parisi H. Warlimont, « Wide gap chalcopyrites », 1 Cu-Chalcopyrite – Unique Materials for Thin-Films Solar Cells 1, 2). Edition Springer 2006.
- [23]: M. Benosman, M. Bouchaour, F. Dujardin, J.P. Charle et B. Benyoucef, « Le Rôle Du Mécanisme de Recombinaison sur Les Performances Photovoltaïques des Cellules Solaires de Type Cu(In,Ga)(S,Se)₂ », Revue : Energie Renouvelable: ICPWE (2003) 103-106 .
- [24]: M. Gloeckler et J. R. Site, « Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells », Université de Colorado 2004.
- [25]: I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T.J. Coutts, W. Metzger, and M.A. Contreras, « Required Materials Properties for High-Efficiency CIGS Modules », Conference Paper NREL/CP-520-46235, juin 2009.
- [26]: I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, and J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi, « Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers », Conference Paper NREL/CP-520-42539, May 2008.
- [27]: M.M. Islam a, T. Sakurai a, S. Ishizuka b, A. Yamada b, H. Shibata b, K. Sakurai b, K. Matsubara b, S. Niki b, K. Akimoto, « Effect of Se/(Ga+In) ratio on MBE grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell », Journal of Crystal Growth, volume 311, pages 2212–2214, 2009, doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.12.005.
- [28]: R. Scheera, A. Neisser, K. Sakurai, P. Fons, and S. Niki, « Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ growth studies by in situ spectroscopic light scattering », Applied Physics Letters Volume 82, Number 13, 2003, DOI: 10.1063/1.1563309.
- [29]: Billy J. Stanbery, « copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices », Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27:2, 73-117, 2002, <https://doi.org/10.1080/20014091104215>.
- [30]: S.H Lee, G.H. Lee, H.S. Lee, D. Kim, Y. Kang, « Characterization of MOCVD-Prepared CIS Solar Cells », Energies 2021, volume 14(22), 2021, <https://doi.org/10.3390/en14227721>.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincees CIGS

- [31]: I.H. Choi, « The preparation of a CuInSe₂ solar cell by metal organic chemical vapor deposition », Thin Solid Films, volume 525, 137–140, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.136>.
- [32]: J.A. Dias, M.A.S. Andrade Jr, L.H. Mascaro, « Chalcogenide compounds for solar cells », Solid State Synthetic Methods , Pages 245-270, 2021, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819720-2.00015-1>.
- [33]: M.C. Artaud, F.Ouchen, L.Martin,; S. Duchemin, « CuInSe₂ thin films grown by MOCVD: Characterization, first devices », ThinSolid Films, 324, pages 115–123, 1998, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00349-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00349-6).
- [34]: W. Zhang, H. Zhu, L. Zhang, Y. Guo, X. Niu, Li, Z. J. Chen, Q. Liu, Y. Mai, « Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells grown at low temperatures ». Solid State Electron. 2017, 132, 57–63, <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.03.003>.

Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces CIGS

Table des matières

II-A. Les cellules photovoltaïques à base de couches minces :	29
II-A.1. Introduction :	29
II-A.2. Les couches minces :	29
II-A.2.1. Définition d'une couche mince :	29
II-A.2.2. Intérêt et caractéristiques des couches minces :	30
II-A.3. La filière du silicium en couches minces :	33
II-A.3.1. Les cellules PV à base de silicium amorphe :	33
II-A.3.2. Les cellules solaires à couches minces à base de silicium polycristallin :	36
II-A.4. Les cellules solaires en couches minces à base de CdTe :	38
II-A.4.2. Méthodes de dépôt :	40
II-A.5. Conclusion :	42
II-B. Les cellules solaires à couches minces à base de CuInSe_2 et $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$:	42
II-B.1. Introduction :	42
II-B.2. Structure de couches de la cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se})_2$:	43
II-B.2.1. Le substrat :	44
II-B.2.2. Contact arrière :	44
II-B.2.3. Couche tampon de Sulfure de Cadmium CdS :	45
II-B.2.4. Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO : ¶	46
II-B.2.5. Couche absorbeur CIGS : ¶	47
II-B.3. Méthodes de dépôt :	50
II-B.3.1. La Co-évaporation :	51
II-B.3.2. La Séléénisation :	52
II-B.3.3. L'Épitaxie par Jets Moléculaires (EJM) :	53
II-B.3.4. La déposition en phase Vapeur du Métal organique :	54
II-B.4. Présentation des matériaux chalcopyrites CIS et CIGS :	55
II-B.4.1. Généralités sur les éléments de bases :	55
II-B.4.2. La structure cristalline :	57
II-B.4.3. Caractéristiques et propriétés des semi-conducteurs CIS et CIGS :	58
II-B.5. Conclusion :	69
II.C- Références :	70

*Chapitre II : Les Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Mincees
CIGS*

Chapitre III
Les Cellules Solaires CIGS
Nananostructurées

III.1 Introduction :

L'énergie solaire est abondante, propre et renouvelable, ce qui en fait une source d'énergie idéale. Les cellules solaires sont une bonne option pour utiliser cette énergie et la retransformer en énergie électrique. Cependant, il est difficile d'optimiser le coût et l'efficacité des cellules solaires traditionnelles à couches minces, alors que les nanofils (NF) sont de loin supérieurs pour fabriquer des cellules solaires à haut rendement et à faible coût. Par conséquent, la cellule solaire NF a attiré une grande attention ces dernières années et elle se développe rapidement. Ici, nous passons en revue les grands avantages, les percées récentes, les nouvelles conceptions et les défis restants des cellules solaires NF. Une attention particulière est accordée aux couches minces CIGS nanostructurées.

III.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies :

La nanotechnologie a été introduite pour la première fois dans la célèbre conférence du lauréat du prix Nobel Richard P. Feynman « There's Plenty of Room at the Bottom » donnée en 1959 au California Institute of Technology [1]. Ces 25 dernières années des développements révolutionnaires en physique, chimie et biologie ont prouvé les idées de Feynman sur le contrôle de la matière à une échelle extrêmement petite - le niveau des molécules et des atomes [2-5]. La nanotechnologie a changé notre vision, nos attentes et nos capacités à contrôler le monde matériel. En effet, pour la première fois dans l'histoire humaine, l'homme peut [6] :

1. Changer les propriétés fondamentales de la matière (comme les écarts de bande et la luminescence) ;
2. Observer et manipuler des objets à l'échelle micrométrique (comme des ensembles d'atomes et de molécules) ;
3. Fabriquer et construire des nano-systèmes avec un nanofil ou nanotube permettant le passage d'un unique électron ou photon.

La nanotechnologie traite la production et l'application des systèmes physiques, chimiques et biologiques à des échelles allant de quelques nanomètres à des dimensions submicroniques, ainsi que de l'intégration des nanostructures résultantes dans des systèmes plus grands [3]. La nanotechnologie implique également l'étude de la matière au niveau des atomes individuels. L'une des premières définitions de la nanotechnologie a été donnée par Drexler comme « le contrôle de la matière basé sur le contrôle molécule par molécule des produits et sous-produits par le biais de systèmes de haute précision ainsi que des produits et procédés de fabrication moléculaire, y compris les machines moléculaires. » [2].

Cela implique l'application de l'approche « bottom-up » ou nanotechnologie moléculaire, lorsque les structures organiques et inorganiques sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Cependant, la technologie contemporaine repose principalement sur l'approche « top-down », lorsque les matériaux massifs sont décomposés en nano-objets par des techniques d'attrition mécanique et de gravure [3-5].

Par la suite, les nanotechnologies ont pu se développer grâce à l'invention de deux instruments permettant d'observer et d'interagir avec la matière à une échelle atomique ou subatomique : le microscope à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) et le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) [6]. La mise au point de ces techniques a valu un prix Nobel à Binnig et Rohrer du laboratoire d'IBM de Zurich en 1986 [7,8]. Plusieurs avantages des nanomatériaux peuvent être soulignés. Ces matériaux, du fait de leurs dimensions, possèdent un nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume ce qui donne une importance majeure aux phénomènes de surface et qui va engendrer de nouvelles propriétés physico-chimiques. D'autre part, ces matériaux ont un paramètre dimensionnel de l'ordre de la longueur d'onde des particules, elle-même impliquée dans un grand nombre de phénomènes

physiques. Des phénomènes de confinement quantique apparaissent. En raison de ce ratio surface/volume élevé et de leurs dimensions, les nanomatériaux sont particulièrement intéressants du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés anisotropes ou variables selon leurs dimensions, lesquelles sont des attributs importants dans les applications de type nano systèmes. La conséquence est que ces nanomatériaux ne respectent pas forcément les lois de la physique macroscopique et que l'interprétation de leur comportement peut être extrêmement complexe [6].

Enfin, leurs faibles dimensions répondent également aux exigences de taille de la course à la miniaturisation notamment en microélectronique et pour les micros sources d'énergie. Ainsi, les propriétés exceptionnelles qui peuvent découler de ces assemblages nanométriques permettent d'envisager de dépasser le simple cadre de la miniaturisation des dispositifs pour aller vers des applications nouvelles et innovantes [9, 10]. Selon Whatmore et Corbett, le sujet des nanotechnologies comprend « presque tous les matériaux ou dispositifs qui sont structurés à l'échelle du nanomètre afin d'exécuter des fonctions ou d'obtenir des caractéristiques qui ne pourraient pas être atteintes autrement » [5]. Trois groupes de nanomatériaux peuvent être distingués en fonction de leur géométrie ou de leur forme : le puits quantique (1 dimension nanométrique), le fil quantique (2 dimensions nanométriques) et la boîte quantique (3 dimensions nanométriques) [11]. L'une des principales unités structurelles de la nanotechnologie est le point quantique ou nanoparticule, qui peut être représenté comme un groupe de dizaines à des milliers d'atomes de 1 à 100 nm de diamètre.

Lorsque les nanoparticules sont créées par l'approche « bottom-up », la taille, mais aussi la forme, d'une particule peuvent être contrôlées par les conditions de production. Ces particules peuvent également être considérées comme des nanocristaux car les atomes à l'intérieur de la particule sont parfaitement ordonnés, ou cristallins. Lorsque les

dimensions d'un matériau sont réduites de la taille macro à la taille nanométrique, des changements significatifs dans la conductivité électronique, l'absorption optique, la réactivité chimique et même les propriétés mécaniques se produisent [12].

Avec la réduction de taille, plus d'atomes se trouvent à la surface d'une particule et, en plus d'une surface remarquable de nanopoudres ; ceci donne un changement considérable dans les énergies de surface et les morphologies de surface. De ce fait, tous ces facteurs modifient les propriétés fondamentales et la réactivité chimique des nanomatériaux [3, 11,13-15]. Le changement de propriétés aide à développer la capacité catalytique améliorée [16], la capacité de détection de longueur d'onde accordable [17], ainsi que la conception de meilleurs pigments et peintures avec des caractéristiques d'autonettoyage et d'auto-guérissans [18-20].

Des nanoparticules ont été utilisées pour améliorer les performances mécaniques des plastiques et des caoutchoucs [3, 21, 22] ; ils contribuent à rendre les outils coupants plus durs et les matériaux céramiques ductiles [12, 23, 24, 25]. Par exemple, un comportement ductile a été rapporté pour des céramiques nanophasées telles que le titane et l'alumine traitées par consolidation de nanoparticules de céramique [25]. De nouveaux nanomatériaux à base de métal et d'oxydes de silicium et de germanium présentent un comportement superplastique, subissant des allongements de 100 à 1000 % avant rupture [25, 26]. Les nanomatériaux sont, par définition, des matériaux dont au moins une des dimensions est nanométrique, *i.e.* de l'ordre de 10^{-9} mètres.

On distingue trois catégories de nanomatériaux :

- ✓ Les nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux) composées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes,
- ✓ Les nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, etc. dont la dimension nanométrique concerne le seul diamètre.

- ✓ Les objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur généralement déposées sur un matériau massif.

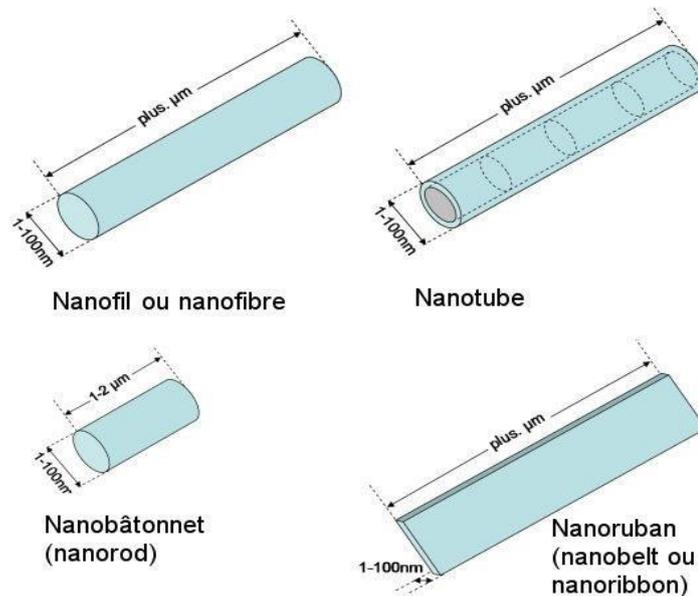


Figure III. 1 : Principaux nano-objets 1D : les nanofils, les nanotubes, les nano bâtonnets et les nanorubans [10].

Il existe des nano-objets 1D de morphologies et structures différentes, nous en décrivons rapidement les principaux (figure III.1) :

- ✓ Les nanofils ou nanofibres : cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns,
- ✓ Les nanotubes : structures filaires creuses. Un nanotube est un ensemble d'un ou plusieurs feuillets atomiques enroulés de façon concentrique. Les nanotubes de carbone sont les plus courants en raison de la structure planaire du carbone sous forme graphitique.
- ✓ Les nanobâtonnets (nanorods) : équivalents aux nanofils mais avec une longueur bien inférieure, de quelques microns seulement,
- ✓ Les nanorubans (nanobelts ou nanoribbons) : structures pleines de longueur équivalente à celle des nanofils mais présentant une section rectangulaire ou trapézoïdale dont un des côtés est plusieurs fois supérieur à l'autre. Forme qui fait penser à des rubans,

- ✓ Les nanocâbles ou nanofils radiaux : structure avec un cœur de type nanofil et des couches coaxiales qui entourent ce cœur.

III-3. Cellules solaires en couches minces CIGS nanostructurées :

L'un des plus grands défis de l'humanité au 21^{ème} siècle est la transition d'un système énergétique basé sur les combustibles fossiles vers un système basé sur des ressources durables et renouvelables [27], dans lequel les cellules solaires convertissant directement la lumière du soleil en électricité joueront un rôle central. La capacité installée de production d'énergie solaire a augmenté de manière exponentielle depuis le début du siècle, connaissant un taux de croissance annuel moyen d'environ 40% [28], tirée par un coût en baisse rapide et de fortes subventions politiques. Pour maintenir une forte croissance de la capacité installée et faire de l'énergie solaire un contributeur majeur au mix énergétique, l'augmentation du rendement de conversion énergétique des cellules solaires (en anglais : Power Conversion Efficiency PCE) est particulièrement importante car elle réduira tous les coûts en fonction de la taille du système et aura donc un impact beaucoup plus important sur le coût total du système qu'une diminution équivalente du coût de production des cellules [29,30]. Alors que la quasi-totalité du marché des cellules solaires terrestres repose aujourd'hui sur des cellules solaires planaires, limitées en PCE par la limite de Shockley-Queisser d'environ 33 %, un grand nombre de concepts sont activement poursuivis pour atteindre un PCE plus élevé [31–34]. Parmi ceux-ci, un effort croissant a été consacré ces dernières années à l'utilisation de matériaux de cellules solaires nanostructurées [35,36].

Pour rendre les cellules solaires à base de CIGS plus attrayantes et compétitives, des processus à faible coût et facilement évolutifs doivent être développés [37,38]. Dans ce contexte, plusieurs équipes de recherches ont étudié et analysé les cellules solaires CIGS à base de nanostructures et notamment celles à base de nanofils [39,40, 41].

Les nanofils semi-conducteurs sont des structures à rapport d'aspect élevé où deux dimensions ont des échelles de longueur comprises entre quelques et des centaines de nanomètres, qui ont trouvé des applications prometteuses dans un large éventail de domaines [42]. En raison des petites dimensions des nanofils, ils ont plusieurs caractéristiques qui les rendent intéressants pour les applications de cellules solaires [43-45]. Les cellules solaires à nanofils se sont développées rapidement au cours de la dernière décennie, augmentant leur PCE de la plage de 5 % à plus de 15 % au cours des 5 dernières années. De plus, Des matériaux CIGS nanostructurés traités en solution tels que les nanocristaux, des nanofils et des nanorods ont récemment été appliqués dans des cellules solaires à couches minces pour réaliser une architecture nanostructurée 3D [46-49]. Cependant, les rendements élevés de ces dispositifs n'ont pas encore été atteint à ce jour. Les nouvelles structures sont donc nécessaires pour améliorer les performances des cellules solaires à couches minces CIGS nanostructurées 3D traitées en solution.

La figure III-2 montre une structure de cellule solaire CIGS traitée en solution d'hydrazine avec des couches tampons ZnS et des électrodes transparentes à base de nanofils d'argent et des nanoparticules d'ITO (AgNW-ITONP). La couche tampon de ZnS a une épaisseur d'environ 105nm et recouvre la surface de l'absorbeur CIGS. Le film AgNW-ITONP a une épaisseur d'environ 300nm et est continu sur toute la couche de ZnS. Le film AgNW-ITONP est composé d'un grand nombre de nanoparticules d'ITO d'un diamètre d'environ 50nm. Les AgNW dans le film AgNW-ITONP mesurent généralement des dizaines de microns de long et environ 100nm de diamètre. Cette structure a pu donner un rendement électrique de 8.12% [50].

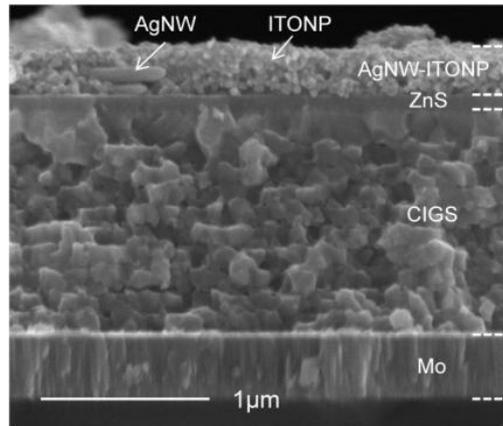


Figure III.2 : Image en microscopie électronique à balayage (SEM) en coupe transversale de cellules solaires CIGS avec couche tampon ZnS et couche conductrice transparente AgNW-ITONP [50].

La figure III-3 représente la morphologie des nanofils CIGS qui ont été développés à l'intérieur des canaux d'une membrane d'alumine anodique par dépôt potentiostatique en une étape à différents potentiels appliqués et température ambiante. La présence de certains nanofils cassés est due à la préparation de l'échantillon avant l'analyse FEG-MEB. En particulier, la figure III-3 (2a) montre que les nanofils sont uniformément répartis dans tous les canaux de la membrane et que leur densité de population est de l'ordre de 10^{13} NWs m^{-2} [51]. Pour mieux mettre en évidence la morphologie des nanofils, une analyse morphologique a été effectuée par microscopie à électrodes à balayage MEB à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental à canon à émission de champ (FEG), équipé d'un EDS. FEG-MEB a également été réalisée après la dissolution complète de la membrane dans une solution aqueuse de 2 M H_3PO_4 . La figure III-3 (3b) montre que les nanofils sont rectilignes avec une forme cylindrique ; leur diamètre uniforme d'environ 210nm, et la longueur moyenne est de 1,9µm. Les figures III-3 (3c) et (3d) affichent, respectivement, les images SE des électrons secondaires et ESB des électrons rétrodiffusés du réseau nanofils : elles révèlent que les nanofils sont constitués d'une phase homogène [51].

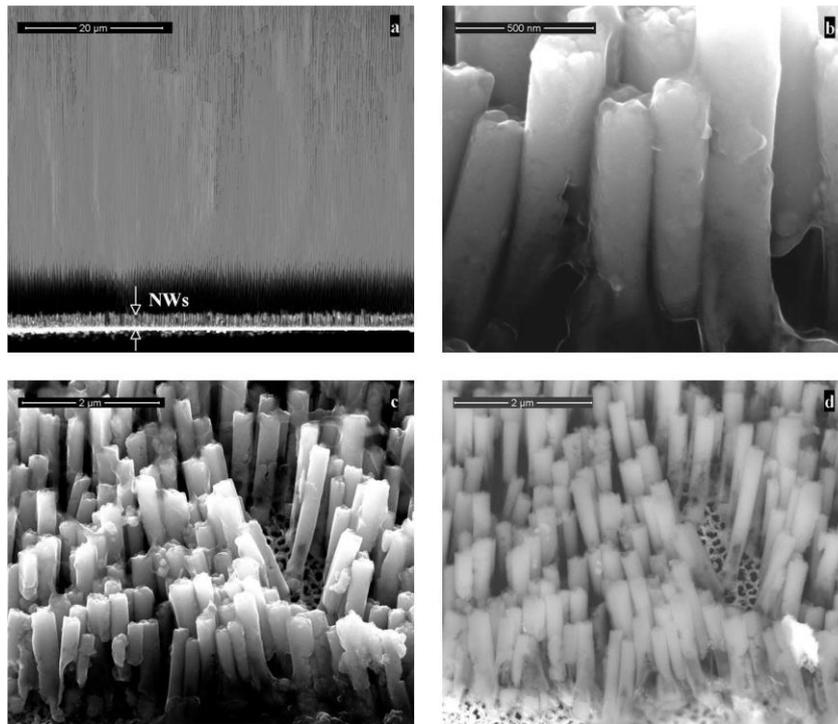


Figure III.3 : Images FEG-SEM des nanofils CIGS. Vue en coupe des nanofils(a) avant et (b) après dissolution totale du modèle AAM de la matrice. Images (c) SE et (d) BSE du réseau CIGS après dissolution de la matrice [51].

D'autres chercheurs ont utilisé des nanocristaux CIGS synthétisés avec la stœchiométrie souhaitée pour déposer des couches de dispositifs PV sans traitement à haute température. Cette approche, utilisant le dépôt par pulvérisation des couches d'absorbeur CIGS, sans sélénisation à haute température, a permis jusqu'à 3,1% d'efficacité de conversion de puissance sous un éclairage solaire AM1,5 [52]. Bien que l'efficacité du dispositif soit trop faible pour la commercialisation, ces dispositifs fournissent une preuve de concept que les films de nanocristaux CIGS déposés en solution peuvent fonctionner dans les dispositifs PV, permettant des architectures de dispositifs et des combinaisons de matériaux non conventionnelles, y compris l'utilisation de substrats en plastique flexibles, peu coûteux et légers [53, 54]. La figure III-4 montre des images MET de nanocristaux de Cu (In,Ga)Se₂. Les nanocristaux CIGS sont plutôt polydispersés et de forme irrégulière. Leur morphologie est similaire à celle des nanocristaux CuInSe₂ et l'incorporation de Ga est évidente à partir des modèles XRD. La constante de réseau

déterminée par XRD, comme le montre par exemple la figure III-5, passe à des valeurs légèrement supérieures de 2θ à mesure que plus de Ga est incorporé dans les nanocristaux. La cartographie EDS de la composition des nanocristaux a ainsi confirmé que les nanocristaux étaient composés de CIGS, et le gap optique mesuré par spectroscopie d'absorbance UV-vis a augmenté en énergie comme prévu avec des rapports Ga:In plus grands [52,53, 55].

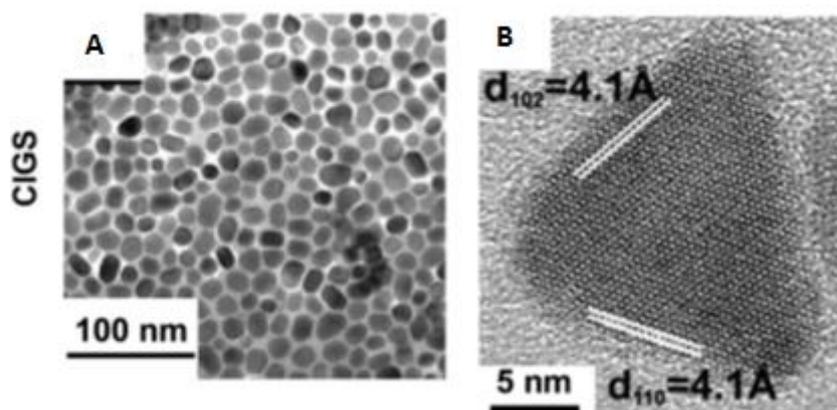


Figure III.4 : Images MET de nanocristaux CIGS [52].

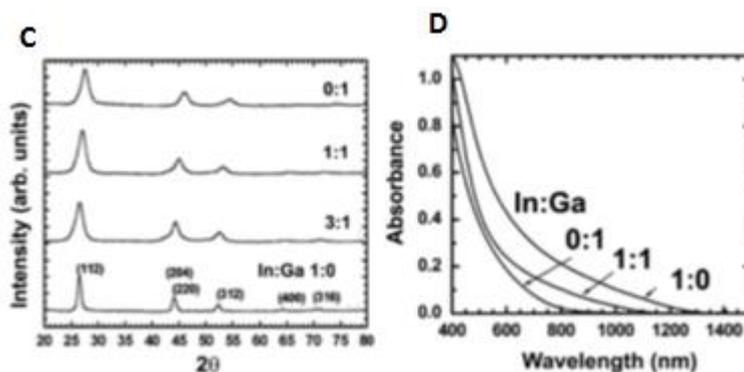


Figure III.5 : (C) modèle XRD et (D) spectre d'absorbance de nanocristaux CIGS avec différents rapports In:Ga [52].

Dans une autre étude, des nanofils cœur/coque monocristallins $\text{Cu}_7\text{In}_3/\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ (CI/CIGS) sont fabriqués, par un dépôt par laser pulsé, avec des nanoparticules de Ni comme catalyseur. Les nanofils cœur/coque CI/CIGS sont constitués de cœurs CI monocristallins entourés de coques CIGS monocristallines. Les nanofils CI/CIGS sont développés à une température considérablement basse ($350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$) en mode vapeur-

liquide-solide combiné avec le mode vapeur-solide. La figure III-6 présente les images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS développés à différentes durées de dépôt. Les durées de dépôt sont (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 et (e) 60min, respectivement. La température du substrat de tous les échantillons est de 400°C. On peut voir sur la figure III-6 que la densité de distribution des nanofils augmente avec la durée de dépôt passant de 5 à 60min. Cependant, lorsque la durée de dépôt est de 60 min, la plupart des nanofils sont sévèrement courbé. Si vous préparez des nanofils droits et denses, la durée de dépôt appropriée doit être comprise entre 20 et 30min (voir Figure III.6 (b, c)) [56-59].

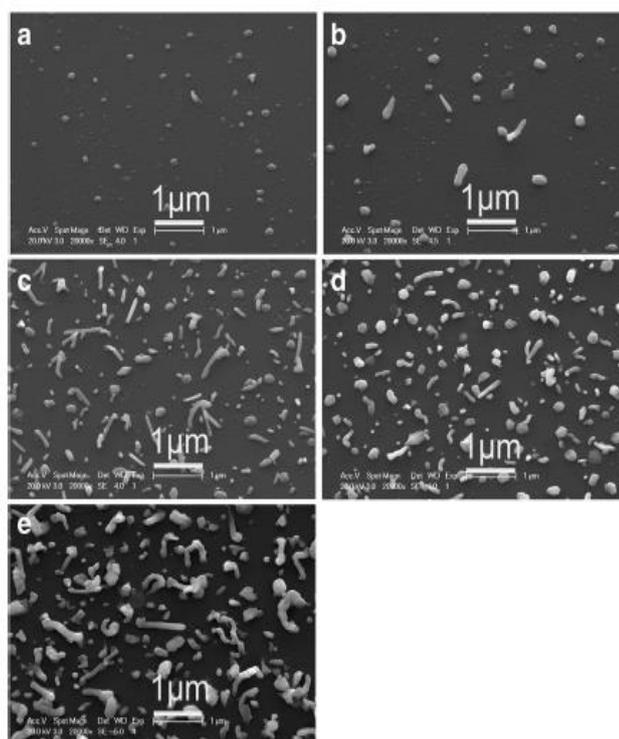


Figure III.6: Images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS développés à différentes durées de dépôt. Les durées de dépôt sont (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 et (e) 60 min, respectivement. La température du substrat de tous les échantillons est de 400°C [56].

Par ailleurs, les effets de la température du substrat sur la croissance des nanofils CIGS ont également été examinés. La figure III-7 montre les images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS cultivés à différentes températures de substrat. Les températures du substrat sont (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C et (e) 500°C. La figure III-7 (f) représente la diffraction X (XRD) de l'échantillon déposé à la température du substrat de 400 ° C. La durée de tous les dépôts était de 60 min. Lorsque

la température du substrat augmente de 300°C à 400°C par pas de 50°C et maintenue par d'autres conditions (une énergie d'impulsion laser de 50mJ, un taux de répétition de 10Hz, une durée de dépôt de 60min) inchangées, la densité de distribution des nanofils augmente de 0 à environ $6 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ après cela, il diminue rapidement. La longueur moyenne des nanofils augmente lorsque la température du substrat augmente de 350°C à 450°C. les nanofils les plus longs mesurent environ 2,8 μm à la température du substrat de 450°C. Lorsque la température du substrat atteint 500°C, les longueurs des nanofils n'augmentent plus tandis que leurs diamètres deviennent plus grands (Figure III-7 (e)). La température du substrat détermine les longueurs des nanofils pour une durée de dépôt de l'ordre de 20 à 60min, et plus, la durée de dépôt ne peut que laisser les nanofils développés plus tordus [56,57,59].

Des réseaux de nanofils (NWA) polycristallins Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) sont synthétisés pour la première fois via une méthode solvothermique par Liqiang Li et son équipe [60] en utilisant des réseaux de nanofils de Cu_2S comme matrices auto-sacrificielles (la méthode de fabrication est détaillée dans la section suivante). La figure III-8 montre les images MEB des réseaux de nanofils de Cu_2S avant (b-d) et après (e-g) la réaction solvothermique. On peut voir que les nanofils sont développés presque verticalement sur les substrats de Cu. De plus, il est évident que les surfaces des nanofils deviennent plus rugueuses après réaction. Le diamètre moyen des nanofils passe de 180nm à 350nm. La longueur moyenne des nanofils est d'environ 5 μm .

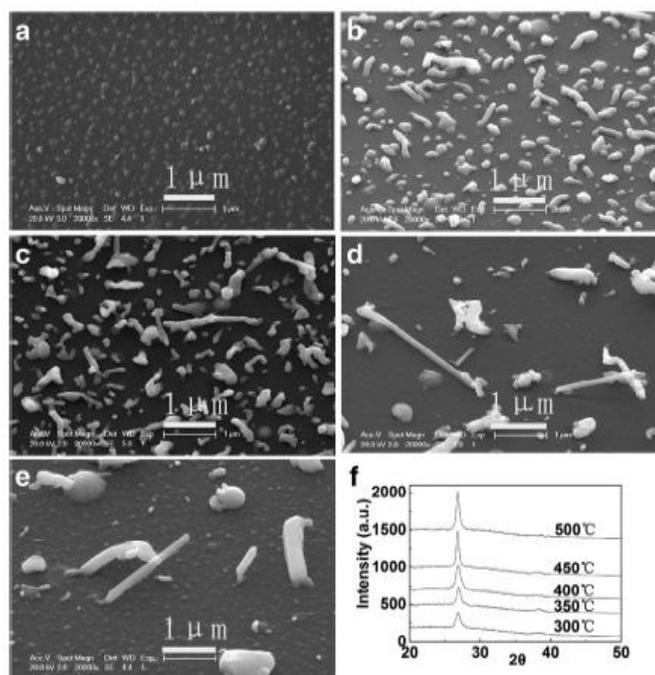


Figure III.7 : Images MEB de surface des nanofils cœur/coque CI/CIGS développés à différentes températures de substrat. Les températures du substrat sont (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C et (e) 500°C. (f) XRD de l'échantillon déposé à la température du substrat de 400 ° C. La durée de tous les dépôts était de 30 min [56].

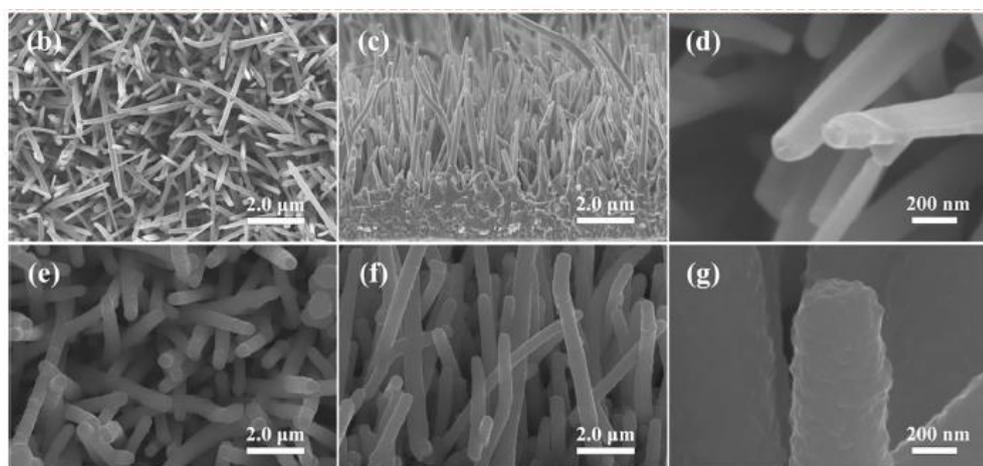


Figure III.8 : Images MEB de dessus et de côté des réseaux de nanofils Cu_2S (b-d) et des réseaux de nanofils CIGS (e-g) à différents grossissements [60].

Une autre approche consiste à utiliser des nanostructures telles que des nano-sphères ou des nanorods pour améliorer l'absorption des cellules solaires CIGS planes via la diffusion et l'amélioration du champ via la résonance plasmon ou la diffusion diélectrique [61-64]. Parmi les approches capables d'améliorer l'efficacité des cellules solaires CIGS nanostructurées est l'utilisation de diffuseurs vers l'avant à la surface avant de ces cellules. L'ITO est largement utilisé comme contact transparent de diverses cellules solaires en

raison de ses propriétés électriques et optiques améliorées. Des études ont montré que les cellules solaires avec un contact ITO texturé ont un meilleur photocourant en raison de la diffusion de Mie vers l'avant que celles avec un contact ITO planaire avec des effets de concentration de lumière. En utilisant ces diffuseurs vers l'avant en conjonction avec des matériaux absorbants CIGS, les performances des SC NW peuvent être considérablement améliorées [65-69].

Dans plusieurs autres études réalisées, la couche absorbante peut prendre la forme de nanofils ou de nanopiliers, ce qui donne des semiconducteurs nanofils [70-73]. Des cellules solaires CIGS à nanofils ont été fabriquées en incorporant la structure noyau-coquille de nanofils de ZnO et la couche tampon d'oxyde de zinc dopé au magnésium ((Zn,Mg)O) à l'intérieur des films CIGS (figure III.9). La cellule solaire CIGS à nanofils atteint un rendement de 5% [74]. Bien que l'efficacité globale des cellules solaires CIGS à nanofils est encore faible, cette étude présente un premier dispositif à nanofils CIGS fonctionnel et ouvre une nouvelle opportunité d'étudier de manière approfondie les cellules solaires à nanofils pour un système de matériaux photovoltaïque bien développé et très prometteur. La figure III-10 montre une image en coupe MEB de nanofils de ZnO typique alignés verticalement sur des verres ITO. Les nanofils ont une longueur moyenne de 1µm et un diamètre d'environ 100nm, qui sont réglables en changeant les conditions de croissance et le temps. Les nanofils noyau-enveloppe de ZnO/CdS sont fabriqués par introduction de nanofils de ZnO avec du CdS par un processus de solution. La figure III-10 montre une image en coupe MEB des réseaux de nanofils noyau – coque.

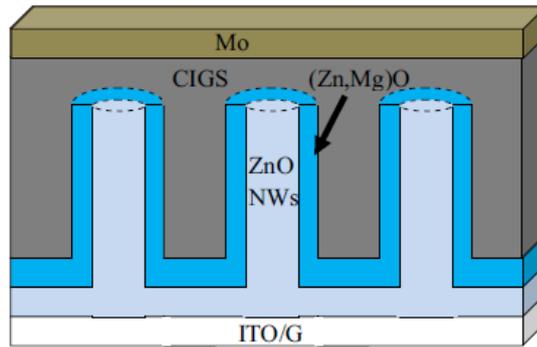


Figure III.9 : Schéma de structure de cellule solaire à couche mince et nanofils de ZnO/(Zn, Mg)O/CIGS [74] .

Le diamètre moyen des nanofils cœur-coquille de ZnO/CdS est nettement plus grand que les nanofils de ZnO purs. L'épaisseur de la coque CdS mesure environ 30nm, ce qui peut être contrôlé en réglant les conditions de dépôt. Du fait que le CdS est déposé par un processus hydrothermique en solution, le CdS peut être déposé dans l'espace profond entre les nanofils de ZnO. Par conséquent, les nanofils de ZnO peuvent être entièrement recouverts par des couches CdS. La surface du noyau-coque des nanofils devient rugueuse par rapport aux nanofils de ZnO nus en raison de la structure nanocristalline de la couche CdS. Les structures noyau-coque de ZnO / (Zn, Mg)O sont obtenues par dépôt de (Zn, Mg)O sur des nanofils de ZnO par un procédé ALD.

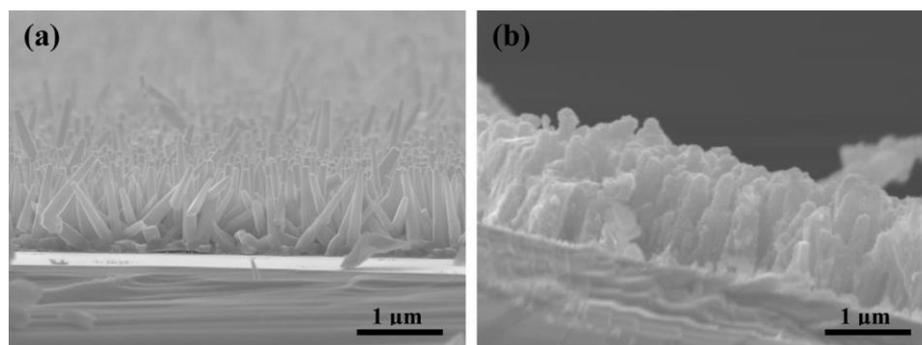


Figure III.10 : Images MEB de (a) nanofils de ZnO et (b) nanofils de ZnO revêtus de CdS [74].

La figure III-11 montre les images MEB des nanofils de ZnO nus et des structures cœur-coque en ZnO / (Zn, Mg) O. L'ALD devrait avoir un revêtement uniforme et conforme pour le dépôt de la structure noyau-coque. On peut voir sur les images MEB que le diamètre des nanofils est augmenté et les surfaces deviennent rugueuses après revêtement

de la couche (Zn, Mg)O sur ZnO. L'absorbeur de lumière du CIGS est déposé sur les structures de nanofils noyau-coquille par le processus de solution, ce qui permet le CIGS d'être déposé dans les espaces entre les nanofils. Après le dépôt du CIGS, les nanostructures ont subi un traitement final à différentes températures similaires aux dispositifs à couche mince superstrat [74].

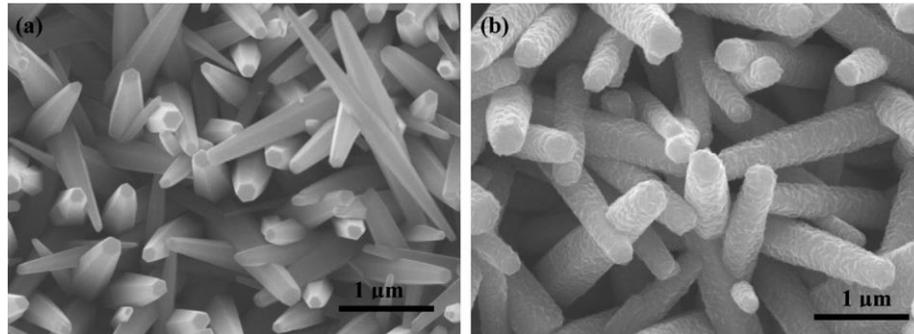


Figure III.11 : Images MEB de (a) nanofils ZnO et (b) (Zn, Mg)O/ZnO nanofils cœur-coque [74].

La figure III-12 montre des images MEB du revêtement des couches minces CIGS sur des réseaux de nanofils cœur – coquille ZnO /CdS et ZnO/(Zn, Mg)O. Le revêtement de couche mince CIGS est montré ici pour illustrer la capacité du processus de solution à déposer le CIGS dans les espaces profonds entre les nanofils. On peut voir que les nanofils noyau-coquille sont complètement recouverts d'une couche CIGS.

Toujours dans le but de réduire le coût de fabrication des cellules solaires à couches minces CIGS, des processus de solution ont été suggérés, y compris impression, pulvérisation, revêtement par lame et revêtement par rotation [75-78].

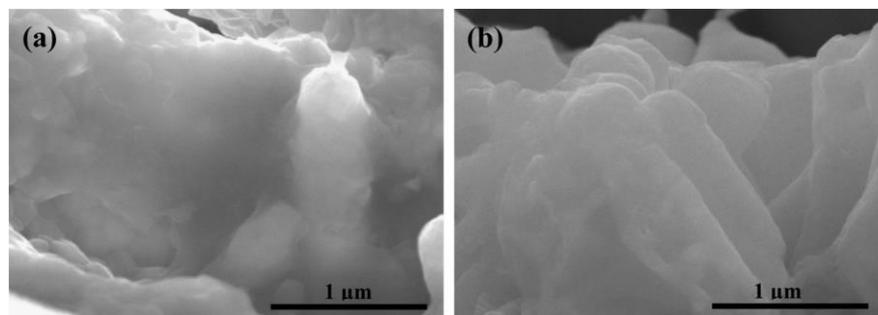


Figure III.12 : Images MEB de réseaux de nanofils cœur-coque avec revêtements minces de CIGS (a) Structure CIGS/CdS/ZnO et (b) Structure CIGS/(Zn,Mg)O/ZnO [74].

Van Ben Chu et son équipe [79] ont procédé à la fabrication de cellules solaires à couche mince CuInGaS₂ (CIGS) avec une nanostructure tridimensionnelle (3D) à base de films de nanofils d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de solutions de précurseurs (nitrates de Cu, In et Ga dans l'alcool). Pour obtenir des cellules solaires à couche mince CIGS nanostructurées 3D traitées en solution, deux solutions de précurseurs différentes ont été appliquées pour compléter le remplissage des espaces dans les nanofils ITO et obtenir l'épaisseur de film absorbant souhaitable. Plus précisément, un revêtement de solution de précurseur sans matériau liant polymère a d'abord été appliqué pour combler le vide entre les nanofils ITO suivi du dépôt de la deuxième solution du précurseur en présence d'un liant pour générer une épaisseur de film absorbant de $\sim 1,3\mu\text{m}$. Un dispositif de cellule solaire avec une structure (Al, Ni) / AZO / i-ZnO / CdS / CIGS / ITO nanofils/ verre a été construit en utilisant le film CIGS, et l'efficacité de conversion de puissance la plus élevée a été mesurée à $\sim 6,3\%$ dans des conditions d'irradiation standard, ce qui était 22,5% plus élevé que le type planaire de cellule solaire CIGS sur substrat ITO fabriquée en utilisant les mêmes solutions de précurseurs [79].

Malgré les nombreux avantages de la fabrication de films CIGS traitée solution en ce qui concerne les coûts et les aspects évolutifs, les cellules solaires produites avec ces films n'ont pas présenté de hautes performances, sauf dans certains cas particuliers principalement en raison de la génération de matériaux de mauvaise qualité avec des concentrations de défauts élevée et de petites tailles de grains, ce qui entraîne une recombinaison de porteurs de charge et des courtes longueurs de diffusion des porteurs photogénérés qui ont par la suite réduit l'efficacité du dispositif [80,81].

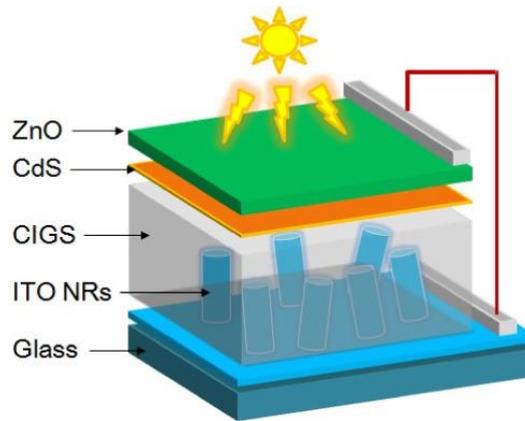


Figure III.13 : Schéma d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée 3D utilisant un film nanotige ITO comme électrode arrière [79].

Pour surmonter ces problèmes, des films CIGS hautement cristallins avec de grandes tailles de grains sont souhaitables, mais ne sont pas facilement réalisables, en particulier pour les films CIGS sulfuré à large bande interdite, car la croissance des grains est très limitée sous les températures de traitement thermique applicables au substrat en verre (<550°C). Une solution alternative au problème de la courte longueur de diffusion des porteurs de charge est de construire un film absorbant CIGS avec une architecture tridimensionnelle (3D) utilisant un substrat d'électrode unidimensionnelle (1D) développé verticalement (figure III-13).

La Figure III-14 montre un schéma du processus de fabrication de CIGS nanostructuré 3D utilisant les solutions précurseurs. Premièrement la solution précurseur de Cu, In et Ga sans matériau liant (solution 1) a été coulée goutte à goutte sur un film de nanotige d'ITO suivi par une vibration ultrasonique pour combler complètement les lacunes entre les nanotiges d'ITO. Après que tous les nanotiges ITO aient été intégrés, la deuxième solution de précurseur avec un liant polymère a été introduite par centrifugation (2000 tr/min, 40s) en utilisant une solution contenant un liant PVA (solution 2) pour augmenter l'épaisseur des films CIGS. Les processus de recuit ultérieurs dans l'air (30min) et dans un environnement H₂S (30min) a donné un film CIGS polycristallin. La couche tampon

CdS de type (n) a été déposée par dépôt de bain chimique suivi du dépôt de couche fenêtre en oxyde de zinc intrinsèque et dopé d'Al.

Les films nanotiges d'ITO, qui ont été synthétisés par la méthode de dépôt par pulvérisation de magnétron de radiofréquence, ont présenté une structure de nanotiges alignées verticalement ou légèrement inclinées comme on le voit dans les images MEB vues de dessus et en coupe (figures III-15 ((a) et (b))). Dans cette étude la densité des nanofils d'ITO a été estimée à $\sim 2,5 \times 10^9 \text{NRs cm}^{-2}$, et le diamètre et la hauteur moyens ont été mesurés, respectivement, à 80 et 500nm. En se basant sur ces données, la surface active du film de nanotiges d'ITO s'est avéré être environ 2,5 fois supérieure à celle du film ITO planaire, ce qui implique que les charges peuvent être collectées plus efficacement dans les électrodes de nanotiges ITO. Pour utiliser la propriété de surface élevée de l'électrode des nanotiges d'ITO pour le fonctionnement des cellules solaires, toutes les régions spatiales des nanofils d'ITO doivent être remplies par le matériau utilisé pour absorption (CIGS).

Pour confirmer la formation du film CIGS, les données XRD ont été obtenues montrant la structure polycristalline du film CIGS avec un pic principal à $28,0^\circ$ dans le plan (112) et une dominante pic à $46,8^\circ$ dans le plan (220)/(204) (figure 11.a)). Aucune différence apparente n'a été observée dans les modèles XRD de deux échantillons.

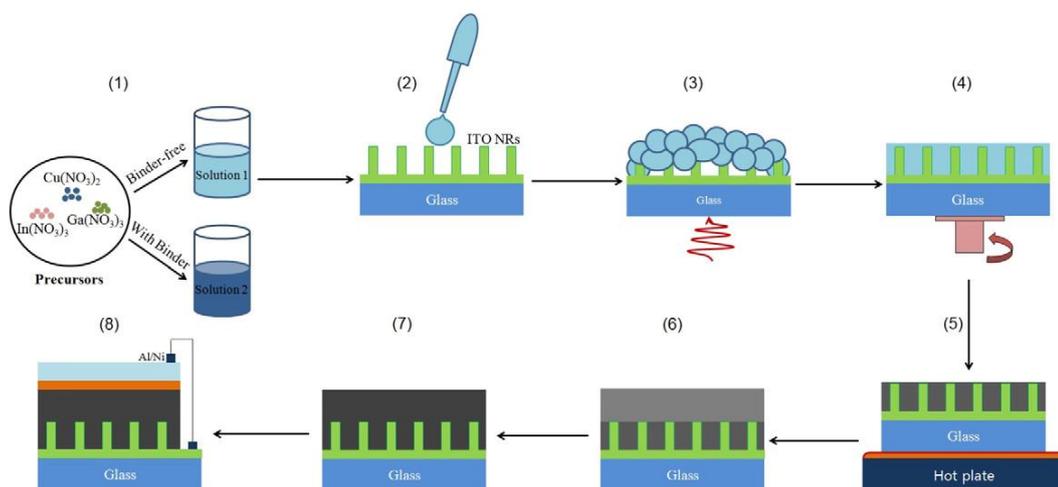


Figure III.14 : Schéma du processus de fabrication d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée 3D. Deux solutions de précurseur (avec et sans liant) ont été utilisées pour combler l'espace entre les nanotiges d'ITO et augmenter l'épaisseur du film CIGS : (1) préparation de la solution de précurseur ; (2) coulée goutte à goutte de la solution 1 ; (3) ultrasonication ; (4) filage ; (5) séchage sous air ; (6) revêtement par centrifugation de la solution 2 et oxydation ; (7) sulfuration ; (8) fabrication de cellules solaires [79].

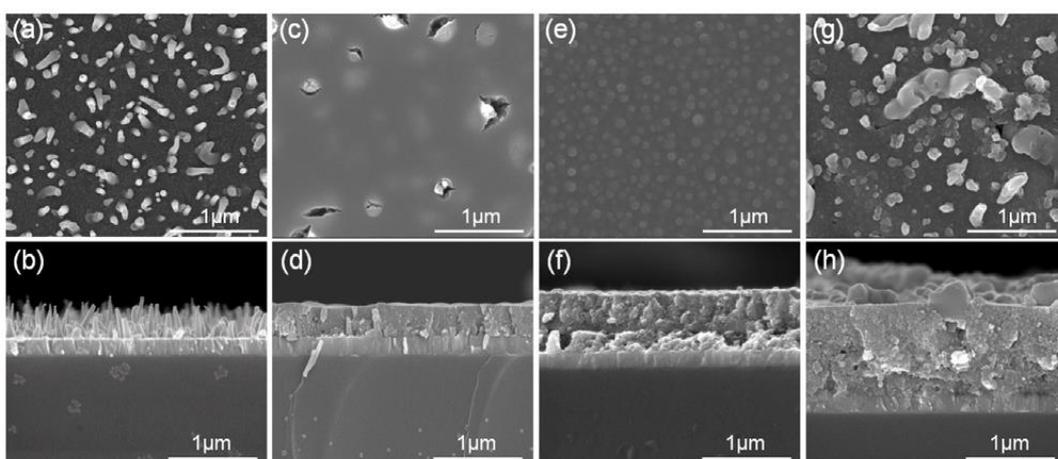


Figure III.15 : Vues de dessus et en coupe des images MEB de : ((a), (b)) un film de nanotiges d'ITO nu; ((c), (d)) film d'oxyde mixte de Cu, In et Ga obtenu après coulée en goutte, ultrasonication, filage et recuit sous air à 300 °C; ((e), (f)) film d'oxyde mixte de Cu, In et Ga obtenu après le revêtement de rotation en utilisant une solution de liant de PVA et le recuit sous air à 300 °C; ((g), (h)) Film CIGS obtenu après plusieurs cycles de revêtement de rotation et de recuit à l'air suivi d'une sulfuration dans un environnement $H_2S(1\%)/N_2$ [79].

La figure III-16 (b) montre les caractéristiques J – V et les images optiques des deux cellules solaires. La cellule solaire CIGS nanostructurée 3D avait une efficacité de conversion de puissance de 6,29% avec des valeurs de V_{oc} , J_{sc} et FF de 0,70 V, 15,1 $mAcm^{-2}$ et 59,6%, respectivement, avec une surface active de 0,44 cm^2 . Par rapport à la cellule solaire de type planaire, tous les paramètres de performance de la cellule solaire

étaient plus élevés, ce qui entraîne une augmentation de 22,5% de l'efficacité de conversion de puissance (5,03 → 6,29%).

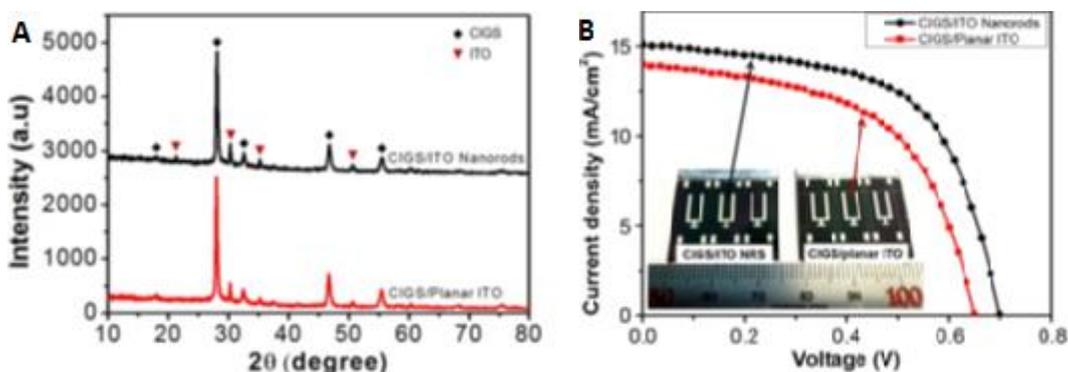


Figure III.16 : A) Spectres XRD des films de CIGS / ITO nanofils et CIGS / ITO planaire. B) Caractéristiques J – V des cellules solaires CIGS nanostructuré 3D (noir) et les cellules solaires CIGS planes (rouge) [79].

Le système d'alliage quaternaire I-III-VI₂ peut être synthétisé par une variété de moyens tels que les techniques solvothermiques [82], les techniques hydrothermales [83], la décomposition à source unique [84,85] et la technique d'injection à chaud [86,87]. Il est connu que la structure cristalline, la composition et la taille des nanocristaux peuvent affecter de manière significative leurs propriétés optoélectroniques et les performances des dispositifs [88]. Comme le contrôle de la composition et de la structure devient difficile pour les composés ternaires et quaternaires, une approche basée sur la solution atténue le besoin d'une étape de recuit à haute température sous atmosphère de soufre et évite la perte de S [89]. Des nanocristaux semi-conducteurs ont également été combinés avec des polymères pour produire des photovoltaïques traités en solution, tels que des cellules solaires hybrides nanocristal CdSe/poly-3(hexylthiophène), qui donnent des rendements rapportés allant jusqu'à 1,7 % [90].

III-4. Avantages de la géométrie des nanofils :

Les nanofils ont des propriétés optiques, électriques et mécaniques supérieures en raison de leur rapport surface/volume plus élevé et de leurs dimensions plus petites, ce qui les rend idéales pour les applications de cellules solaires [91]. La structure tridimensionnelle des nanofils présente une meilleure absorption de la lumière [92-97] en raison d'une réflexion réduite [93,98,99], de la concentration de lumière [100], des effets de guidage d'ondes [101], et de la résonance décrite par la théorie de Mie [64,102,103]. La suppression de la réflexion obtenue par diffusion [100,104] entre les nanostructures voisines élimine le besoin d'un revêtement antireflet conventionnel. Les NW favorisent également la relaxation des contraintes élastiques en raison de leur géométrie et de leur surface latérale libre, ce qui interdit la formation de dislocations. En conséquence, des NW peuvent être développés sur des substrats à réseau incompatible [95,105,106] permettant un large éventail de choix de matériaux pour obtenir des bandes interdites optimales [107]. Cela peut réduire les coûts de production en permettant la croissance de NW sur des substrats terrestres abondants grâce à des approches ascendantes (par exemple, processus vapeur-liquide-solide) ou descendantes (telles que la gravure chimique). De plus, la méthode d'aérotaxie (épitaxie en phase gazeuse) s'est avérée capable de fabriquer des nanofils sans utiliser de substrat [108-110]. Les semiconducteurs à base de nanofils peuvent jouer un rôle important dans l'alimentation des appareils électroniques modernes et flexibles en raison de leur flexibilité mécanique inhérente et de leur capacité à être fabriqués sur des substrats flexibles. Un autre avantage des SC NW est leur tolérance aux radiations, ce qui les rend bien adaptés aux applications spatiales [111,112].

Dans les SC NW, la jonction p – n peut être développée soit radialement autour de l'axe, soit axialement le long de la longueur du nanofil, donnant lieu respectivement à des SC à

jonction radiale et à jonction axiale NW. Les SC à jonction radiale NW ont l'avantage supplémentaire d'améliorer la collecte des porteurs en raison de l'orthogonalisation des directions de génération et de collecte des porteurs de charge, ce qui les rend particulièrement utiles pour les matériaux à très courte longueur de diffusion des porteurs minoritaires [113,100,114,115]. Malgré leurs avantages, les semi-conducteurs nanofils à jonction radiale sont en retard par rapport à leurs homologues à jonction axiale lorsque des matériaux traditionnels, hautement cristallins, sont utilisés. Jusqu'à présent, la plupart des recherches sur les semi-conducteurs nanofils à jonction axiale se sont concentrées sur les matériaux III-V, avec l'efficacité la plus élevée enregistrée de 17,8% pour InP [116] et 15,3% pour GaAs [117]. Ces valeurs indiquent un écart important qui existe encore entre les valeurs expérimentales et la limite Shockley-Queisser de 33,7% d'efficacité [118]. Par conséquent, il est toujours nécessaire de rechercher divers matériaux et approches pour améliorer les performances des semi-conducteurs nanofils.

Dans toute cellule solaire, il existe de nombreuses sources de perte qui doivent être minimisées. Les étapes nécessaires pour convertir la lumière en électricité sont l'absorption des photons, la création d'excitons, la séparation des excitons en porteurs libres, et collecte de porteurs par les électrodes. L'utilisation de nanofils au lieu de plaquettes ou de films minces offre la possibilité de minimiser les pertes à chaque étape à moindre coût. Les avantages potentiels en termes de coûts proviennent principalement de l'abaissement de la norme de pureté et de la quantité de matériau semi-conducteur nécessaire pour obtenir des rendements élevés ; augmenter la tolérance aux défauts ; et permettre l'utilisation de nouveaux matériaux sans substrats coûteux et adaptés au réseau. Les principaux avantages associés à chaque étape de photo-conversion sont illustrés à la figure III-17.

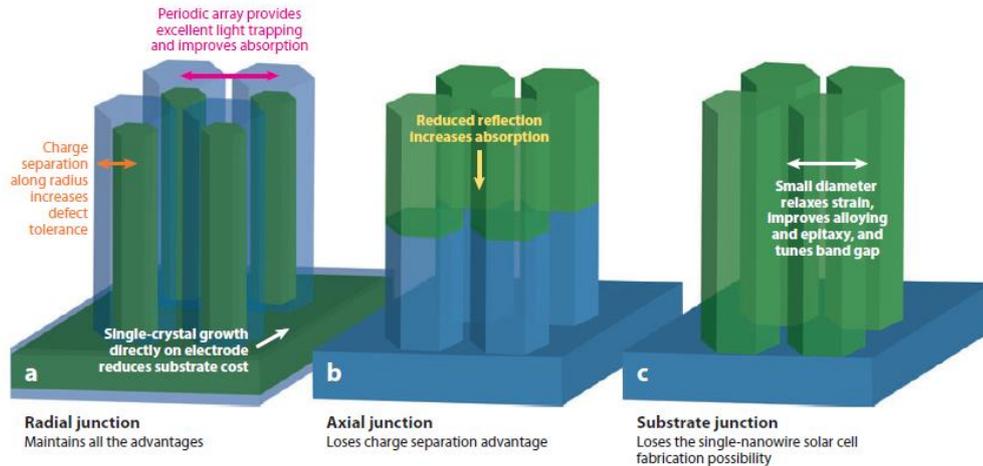


Figure III.17 : Avantages de la géométrie des nanofils. (a) Les réseaux périodiques de nanofils à jonctions radiales. (b) Les jonctions axiales. (c) Les jonctions de substrat [126].

Les pertes d'absorption peuvent être divisées en deux catégories : la réflexion, dans laquelle toute la lumière ne peut pas pénétrer dans le semi-conducteur, et la transmission, dans laquelle l'échantillon est trop mince ou n'a pas suffisamment de piégeage de la lumière pour éteindre tous les photons. Les revêtements antireflets traitent la première perte, tandis que les schémas de piégeage de la lumière affectent la seconde perte. Bien que les schémas antireflets et de piégeage de la lumière améliorent l'absorption, il est important de différencier les deux mécanismes pour comprendre comment le photocourant peut être augmenté pour différentes structures de cellules solaires. La réflexion au niveau d'une interface provient d'une différence d'indice de réfraction entre deux milieux. Dans le cas où il n'y a pas de revêtement antireflet, la plupart des semi-conducteurs inorganiques réfléchiront entre 10% et 50% de la lumière dans la gamme de 400 à 2 000nm, où se trouve la majeure partie de la puissance du soleil. Une stratégie courante pour réduire la réflexion consiste à ajouter un ou plusieurs revêtements ayant un indice de réfraction intermédiaire entre celui du semi-conducteur et celui de l'air [119]. L'utilisation d'une épaisseur de revêtement et d'un indice de réfraction appropriés entraîne une interférence destructive entre la lumière réfléchiée et la lumière incidente, éliminant la réflexion aux deux interfaces. Malheureusement, cette technique n'est complètement

efficace que pour une seule longueur d'onde à incidence normale, il y aura donc toujours une certaine réflectance sur la majeure partie du spectre. Les revêtements à double et triple couche peuvent élargir spectralement la réponse, mais le revêtement idéal aurait un indice de réfraction gradué en continu.

Les réseaux de nanofils coniques (nano cônes) avec des pointes beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière agissent comme un milieu efficace, avec un changement progressif de l'indice de réfraction donné par la moyenne pondérée du matériau et de l'air.

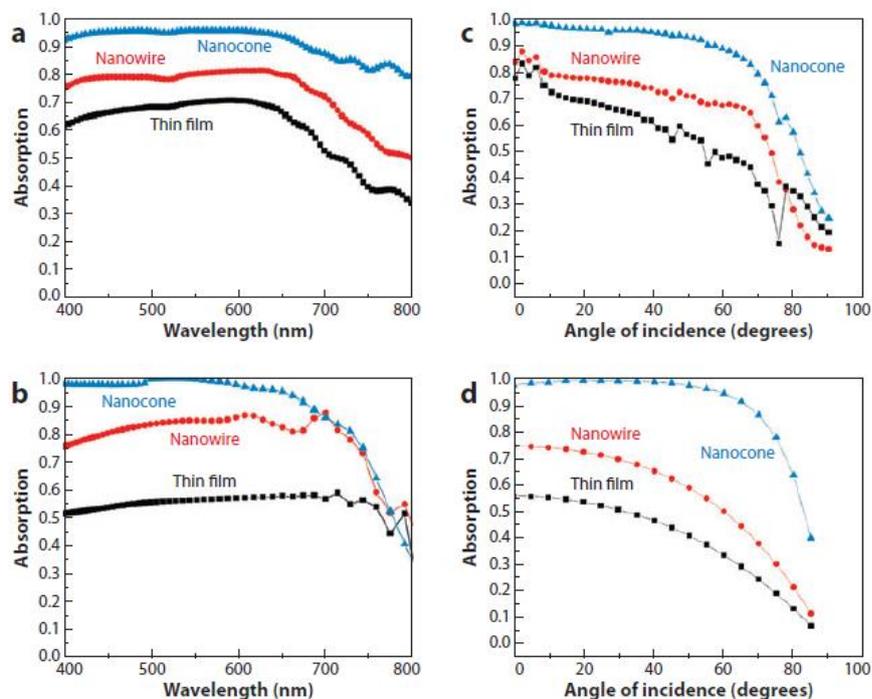


Figure III.18 : Propriétés antireflet des nanofils et des nanocônes. (a) Valeurs d'absorption mesurées et (b) simulées sur des échantillons avec des films minces amorphes Si:H (a-Si:H), des réseaux de nanofils et des réseaux de nanocônes sur une large gamme de longueurs d'onde à incidence normale. (c) Valeurs d'absorption mesurées et (d) calculées sur des échantillons avec des films minces a-Si : H, des réseaux de nanofils et des réseaux de nanocônes sous différents angles d'incidence (à la longueur d'onde $\lambda = 488\text{nm}$) [126].

La figure III-18 montre que cette approche conduit à une absorption considérablement améliorée par rapport aux échantillons plans sur une large plage de longueurs d'onde et d'angles [120]. Les nanocônes présentent des performances améliorées à la fois par rapport aux nanofils et aux couches minces. Étant donné que tous les films de silicium

amorphe (a-Si) de cette étude étaient optiquement épais (c'est-à-dire suffisamment épais pour qu'il n'y ait pas de transmission) sur la plage de longueurs d'onde mesurée, l'absorption accrue peut être attribuée à une réflexion réduite et ne fournit pas d'informations sur la lumière ; -effets de piégeage. D'autres études ont également signalé une réflexion considérablement réduite avec des nanofils coniques et non coniques constitués de différents matériaux, notamment du silicium cristallin, du nitrure de gallium, du phosphore d'indium, du phosphore de gallium, du germanium et du sulfure de cadmium [121,122-125].

Liqiang Li et all. ont également étudié les performances photoélectrochimiques du réseau des nanofils CIGS par rapport aux modèles de nanofils Cu_2S vierges. La figure III-19 présente le spectre d'absorption UV-vis des nanofils CIGS par rapport à celui des nanofils Cu_2S vierges. On peut observer que les réseaux nanofils CIGS ont une excellente capacité d'absorption de la lumière dans une large gamme de longueurs d'onde de 350 à 850nm. L'absorbance dans cette région n'est pas inférieure à 97,5%, ce qui est supérieur à celui des NWA Cu_2S vierges [39,127]. L'absorbance accrue des CIGS NWA peut être liée à leur bande interdite optimisée de 1,56eV (encadré sur la figure III-19) pour une absorption efficace de la lumière solaire [128]. Le poste de travail électrochimique à trois électrodes et électrolyte de KCl 1,0 M (pH = 5,97) a été utilisé pour effectuer les mesures photoélectrochimiques (PEC) des NWA CIGS et Cu_2S . La courbe de voltamétrie à balayage linéaire (LSV) des NWA CIGS et Cu_2S a été illustrée à la figure III-20 (a). Le photocourant diminue avec l'augmentation du biais positif, indiquant les caractéristiques de type p des NWA CIGS. Le photocourant absolu des CIGS NWA est de $0,39\text{mAcm}^{-2}$, ce qui est environ 2,4 fois plus élevé que celui des RNF Cu_2S vierges ($0,16\text{mAcm}^{-2}$) [39]. Les performances améliorées du PEC peuvent être attribuées à l'absorption accrue de la lumière dans la région de la lumière visible ainsi qu'au niveau de bande d'énergie

optimisé. De plus, la densité de photocourant des réseaux de nanofils CIGS est également plus grande que celle du film CIGS ou d'autres photocathodes de sulfure métallique nanostructurées telles que NiS [129-131].

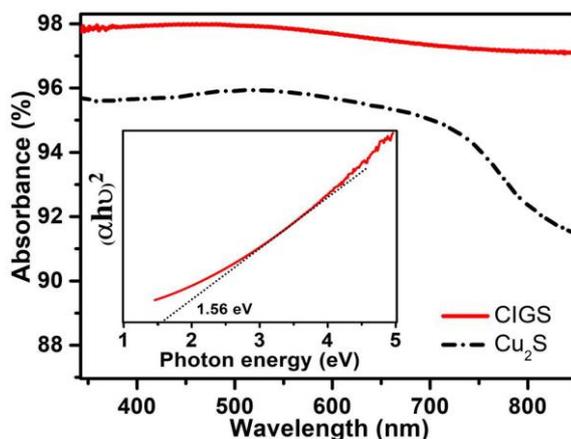


Figure III.19: Spectres d'absorption UV-vis des NW CIGS et des NW Cu_2S vierges. L'encart est la détermination de la bande interdite d'énergie des NW CIGS [39].

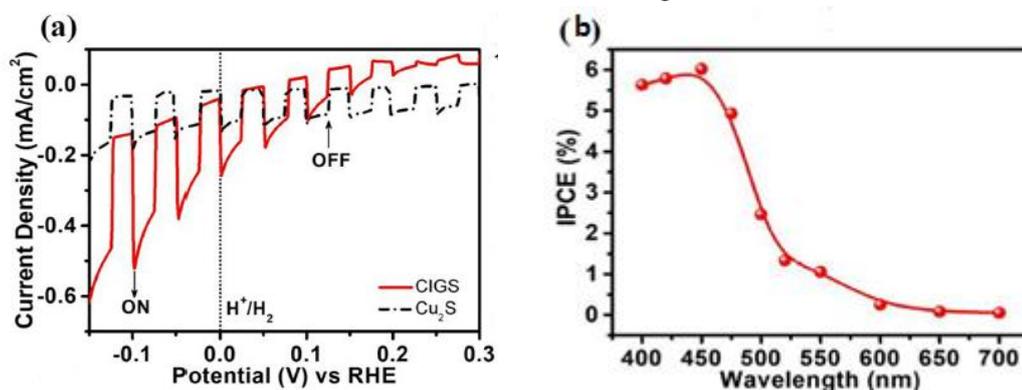


Figure III.20 : a) Courbes LSV des nanofils CIGS et des RNF Cu_2S vierges sous un éclairage AM 1,5G. b) Spectres IPCE des nanofils CIGS [39].

Une autre étude par Yu Zhao a confirmé que les nanofils CIGS ont une absorption meilleure que les films minces CIGS. La figure III-21 montre la comparaison des spectres d'absorption de la lumière des films minces CIGS avec et sans les nanofils cœur/coquille CI/CIGS. On peut voir sur la figure III-21 que les nanofils cœur/coque CI/CIGS améliorent remarquablement l'absorption dans la gamme de 300 à 900 nm. L'absorption est augmentée de 33% en moyenne [134]. L'amélioration de l'absorption induite par les nanofils cœur/coque CI/CIGS aidera les couches d'absorption CIGS à capturer le plus de

lumière incidente et augmenter les courants de court-circuit des cellules solaires à couches minces. Simultanément, l'amélioration de l'absorption pourrait permettre une réduction considérable dans l'épaisseur physique des couches absorbantes en couche mince cellules solaires et diminuent la recombinaison des porteurs minoritaires. De plus, la structure conducteur/semi-conducteur des nanofils cœur/coque CuIn/CIGS est possible pour former une jonction Schottky pour la fabrication de microcellules solaires, qui pourraient apporter de nouvelles idées dans la conception de cellules solaires à couches minces [132-134].

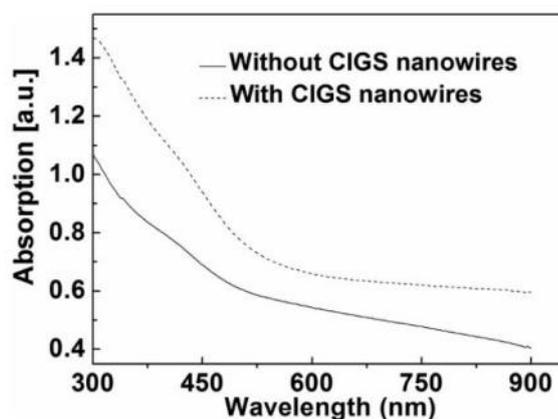


Figure III.21 : Spectres d'absorption UV-vis des films minces CIGS avec et sans nanofils cœur/coque CI/CIGS. Les deux échantillons ont été préparés pour la même durée de dépôt de CIGS [134].

III-5. La croissance des nanofils :

III-5.1. Types de nanofils :

Depuis le début des années 2000, des nanofils de matériaux inorganiques variés ont été synthétisés et caractérisés. Rappelons que lorsque l'on parle de nanofils, il s'agit de cylindres pleins de dizaines de nanomètres de diamètre (typiquement de 1-100nm) et de longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns. Les nanofils peuvent être organiques, métalliques ou inorganiques (oxydes ou non oxydes), mono ou polycristallins. Ainsi, des nanofils d'éléments simples (Si, Ge, SiGe, Si/SiGe), d'oxydes (TiO₂), de nitrures (BN), de carbures (SiC) et de chalcogénures (CdSe) ont été réalisés.

Un des facteurs cruciaux dans la croissance de nanofils est le contrôle de la composition, de la géométrie et de la cristallinité [135].

III-5.2. Les stratégies de croissance :

La littérature qui traite de la synthèse et de l'étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures et en particulier de nanofils est riche et abondante. Un grand nombre de techniques de croissance sont référencées. Cependant, il y a souvent confusion entre le mécanisme de croissance (VLS, SLS, VS. . .) et le procédé expérimental de la synthèse (CVD, ablation laser, etc.). Dans de nombreux cas, le mécanisme de croissance n'a pas été encore clairement établi. Et nombreuses sont les contradictions qui peuvent apparaître dans les résultats et/ou leurs interprétations. Les méthodes de synthèse peuvent être classifiées de deux façons. La première consiste à séparer les méthodes dites physiques des méthodes dites chimiques. Les méthodes physiques concernent les techniques par motifs (patterning), par lithographie, par moules (templates) et par électro filage. La lithographie et les techniques par motifs sont des approches « topdown » alors que l'électro filage et les techniques par moules sont des approches « bottomup ». Les méthodes chimiques comprennent la décomposition de précurseurs (LS, SLS, VS et VLS), la croissance assistée par oxyde, les méthodes solvothermique, hydrothermique, carbothermique et électrochimique. La seconde classification, celle que nous suivrons, sépare les techniques en phase vapeur des techniques en solution. Certaines techniques chimiques ne seront possibles que s'il y a solubilité voire eutectique entre le catalyseur et le matériau du nanofil. Ceci est le cas pour le procédé vapeur-liquide-solide (VLS) qui, de ce fait, ne pourra pas être appliqué à tous les matériaux [135].

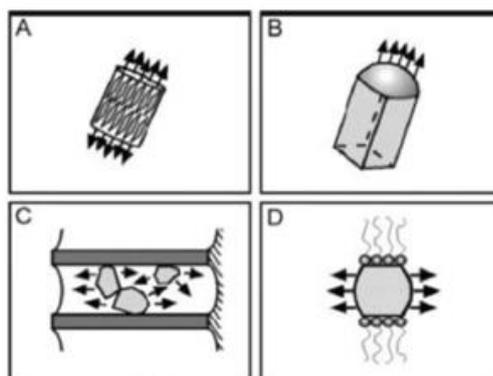


Figure III.22 : Schéma de quatre stratégies de croissance qui ont été démontrées expérimentalement [136].

Tableau III.1 : Techniques de croissance des nanofils.

Techniques	Phase portant les précurseurs
Liquide-Solide (LS)	Solution
Solide-Liquide-Solide (SLS)	Solution
Réactions solvothermique	Solution
A partir d'un moule (template)	Solution
Assistée par oxyde	Gazeuse
Vapeur-Solide (VS)	Gazeuse
Réactions carbothermique	Gazeuse
Vapeur-Liquide-Solide (VLS)	Gazeuse

Le tableau ci-dessus cite les techniques présentées dans la suite du paragraphe.

On parle de croissance spontanée lorsque la croissance est générée par une réaction chimique.

La croissance spontanée est dirigée par la diminution de l'énergie libre de Gibbs ou du potentiel chimique [2,6]. La diminution de l'énergie libre de Gibbs est généralement réalisée par une transformation de phase, une réaction chimique ou la relaxation d'une contrainte. Pour la formation de nanofils, la croissance anisotropique est nécessaire, c'est-à-dire que le cristal croît plus rapidement selon une certaine direction que selon les autres.

En croissance spontanée, pour un matériau donné et des conditions de croissances fixées, les défauts et les impuretés sur la surface de croissance peuvent avoir un rôle significatif sur la morphologie du produit final [137]. Avant d'obtenir une croissance de nanostructure, il est nécessaire d'amorcer cette croissance par une nucléation. La nucléation doit être maîtrisée avant de créer des germes nanométriques à partir d'une phase fluide (vapeur ou liquide). Quand la concentration en « briques élémentaires » (atomes, ions ou molécules) est suffisamment élevée, elles s'agrègent entre elles pour former des nuclei.

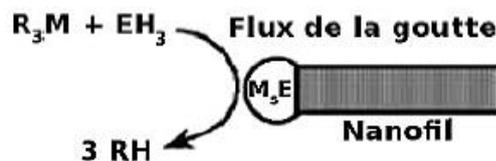


Figure III.23 : Schéma du mécanisme SLS de croissance de nanofils, qui a de nombreuses similitudes avec le mécanisme VLS [136].

Si le système est encore alimenté en précurseurs et que le débit de précurseurs est contrôlé, la formation de structures plus grandes peut avoir lieu. Pour la synthèse de nanofils, le défi est de contrôler simultanément les dimensions et la morphologie des cristaux lors de la croissance [10, 135].

III-5.2.1. Croissance de nanofils en solution :

❖ Le mécanisme Liquide-Solide (LS) :

La croissance par mécanisme LS est possible pour les matériaux qui présentent une forte anisotropie des liaisons, qui favorise la cristallisation selon l'axe c. C'est le cas pour le polynitrure de sulfure, $(SN)_x$, le sélénium [138], le tellure [139] et les chalcogénures de molybdène [141,142]. Cette technique permet la croissance sélective de nanofils avec une très faible densité de défauts structuraux et une grande pureté mais présente l'inconvénient d'une croissance non localisée [136].

❖ **Le mécanisme solide-liquide-solide (SLS) :**

Les mécanismes solide-liquide-solide (SLS) et vapeur-liquide-solide (VLS) sont des mécanismes de croissance catalytique. Basé sur une analogie avec le mécanisme VLS, le mécanisme SLS a été mis au point afin de réaliser des croissances plus rapides qu'avec le mécanisme VLS et pour des températures plus basses [142].

Par cette méthode, il a été réalisé des nanofils cristallins semi-conducteurs du groupe III-V [143-144]. Le schéma en figure III.23 montre clairement la croissance de nanofils ou de nanowhiskers par la méthode SLS. Les produits obtenus sont généralement monocristallins avec des dimensions de 10 à 150nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns. La méthode fluide supercritique-liquide-solide (SFLS), où un fluide supercritique remplace le solvant, a été utilisée pour générer de grandes quantités de nanofils de silicium et de germanium sans défaut et monocristallins [138,146]. Des nanofils de 4-5nm de diamètre et de longueur supérieure à plusieurs microns ont été synthétisés.

La clé de cette synthèse est l'utilisation de nanocristaux d'or, mono dispersés et encapsulés dans un alcanethiol, qui servent de germes pour une croissance directe et confinée créant des nanofils de silicium avec une étroite distribution de taille. Dans une procédure classique, les nanocristaux d'or stabilisés stériquement et le précurseur de Si, le diphénylsilane, sont codispersés dans de l'hexane qui est chauffé et mis sous pression au-delà de son point critique.

Dans ces conditions, le diphénylsilane peut se décomposer pour former des atomes de Si. Le diagramme de phase de l'Au-Si indique que le silicium et l'or peuvent former un alliage en équilibre avec le silicium pur quand la concentration de silicium par rapport à l'or est supérieure à 18,6mol-% et que la température est supérieure à 363°C [6].

Ainsi, les atomes de Si se dissolvent dans les nano cristaux d'or jusqu'à saturation. A ce moment-là, les atomes sont rejetés de l'alliage et forment un nanofil uniforme. Ce mécanisme se rapproche sur de nombreux points du mécanisme SLS. Le fluide supercritique est nécessaire pour être dans les conditions qui vont permettre la dissolution et la cristallisation du silicium. Plus intéressant, l'orientation des nanofils de Si peut être contrôlée en ajustant la pression [10,135,136].

La figure III-24 représente la fabrication des nanofils cœur/coque monocristallins $\text{Cu}_7\text{In}_3/\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ (CI/CIGS) par dépôt laser pulsé (PLD) avec des nanoparticules de Ni comme catalyseur. Les nanofils cœur/coque CI/CIGS sont constitués de cœurs CI monocristallins entourés de coques CIGS monocristallines. Les nanofils CI/CIGS sont développés à une température considérablement basse ($350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$) en mode vapeur-liquide-solide combiné avec le mode vapeur-solide. La densité de distribution des nanofils augmente avec l'augmentation de la durée de dépôt, et la température du substrat détermine les longueurs des nanofils [132-134].

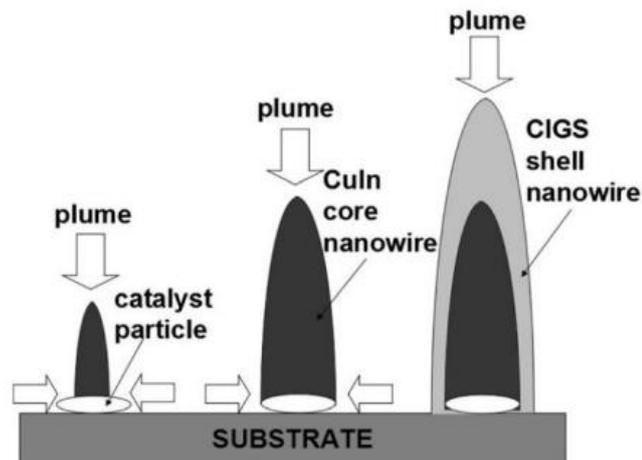


Figure III.24 : Schéma de la croissance des nanofils CI/CIGS core/shell. Mode vapeur-liquide-solide pour la croissance du noyau CI et vapeur-solide mode pour la croissance de la coque CIGS [134].

Les nanofils cœur/coquille CI/CIGS ont été déposés sur substrats de verre sodo-calcique par méthode PLD utilisant Ni comme catalyseurs. Le dispositif expérimental consiste

principalement en un Laser Nd:YAG avec une longueur d'onde de 532nm, une chambre de dépôt à multicibles tournante, et une pression de base de 10^{-3} Pa. Ni de haute pureté et cibles $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ pressées à chaud avec diamètre et épaisseur de 1,5 et 0,5cm, respectivement, ont été utilisés comme sources d'évaporation. Pour préparer les nanofilcore/shell CI/CIGS, deux étapes sont utilisées. Tout d'abord, les catalyseurs Ni sont déposés sur les substrats par PLD avec une impulsion laser énergie de 50mJ et un taux de répétition de 5Hz pendant 10min (sans chauffage du substrat). Deuxièmement, les nanofils noyau/coque CI/CIGS ont été développés par PLD sur des substrats de verre recouverts de nanoparticules de Ni à différentes températures de substrat de 300°C à 500°C et pour différentes durées variant de 5 à 60min. L'énergie des impulsions laser et le taux de répétition ont été fixés, respectivement, à 50mJ et 10Hz [132-134,147,148].

❖ **Les réactions solvothermiques :**

La voie solvothermique est beaucoup employée pour réaliser des nanofils semi-conducteurs. L'avantage majeur de cette approche est que la plupart des matériaux peuvent être solubles dans un solvant approprié en chauffant et pressurant le système fermé jusqu'à quasiment son point critique. Ainsi, cette approche est disponible pour beaucoup de matériaux solides. Cette méthode est versatile et a permis la croissance de divers nanofils semi-conducteurs [136,149], de nanotubes [138-140] et de whiskers [141,142]. Cependant, les produits sont caractérisés par un bas rendement, une faible pureté et une pauvre uniformité en taille et morphologie [135, 136].

Des réseaux de nanofils (NWA) polycristallins $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) sont synthétisés pour la première fois via la méthode solvothermique utilisant des réseaux de nanofils Cu_2S comme matrices auto-sacrificielles comme illustré dans la figure III-25. Les réseaux de nanofils Cu_2S en tant que modèles ont été synthétisés par la réaction gaz-solide entre une feuille de Cu et un mélange gazeux d' O_2 et de H_2S [150–152]. Tout d'abord, une feuille

de Cu a été placé dans un tuyau en céramique, qui a ensuite été introduit avec de l'O₂ pur pendant 5min. Ensuite, une proportion spécifique de mélange gazeux (H₂S:O₂ = 1:0,8) a été introduite dans le tuyau pendant 3min. Enfin, le tuyau a été scellé et maintenu à 20°C. Après 10h de réaction, la feuille de Cu est devenue brun jaune, suggérant la croissance réussie des réseaux de nanofils Cu₂S. Typiquement, les réseaux de nanofils Cu₂S sur une feuille de Cu (2cm × 2cm) ont été placés dans un autoclave en Téflon, qui a été versé avec une solution d'éthylène glycol contenant 0,15 M InCl₃, 0,15 M GaCl₃ et 0,3 M thioacétamide. Ensuite, l'autoclave a été scellé et placé dans un four fonctionnant à 200°C. Après 4h de réaction, l'autoclave a été naturellement refroidi à température ambiante et l'échantillon CIGS a pu être obtenu [60,150,152].

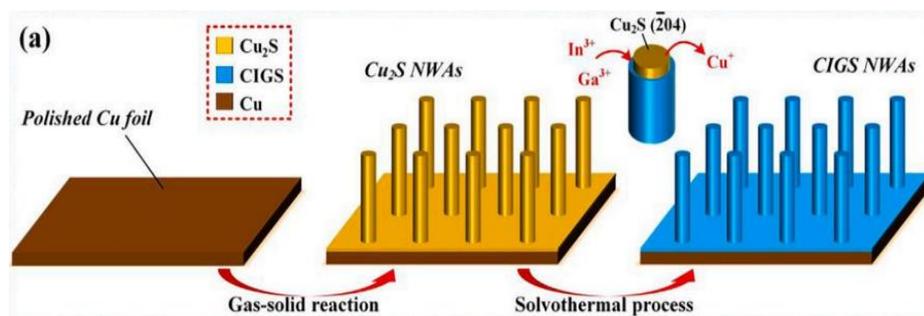


Figure III.25 : Illustration schématique de la croissance des RNF CIGS [60].

❖ Croissance à partir d'un moule (template) :

Il existe deux types de techniques de moulage (templating) : le moulage chimique et le moulage physique. Le moulage chimique peut avoir pour base un moule dur (hard templating) ou un moule « mou », c'est-à-dire en solution (softtemplating), alors que le moulage physique a toujours pour base un moule dur. La croissance par template est une méthode aisée et flexible pour générer des nanostructures 1D.

Le nanomatériau va être réalisé autour ou à l'intérieur du moule : il y a une corrélation directe entre la morphologie du moule et celui des nanostructures [6].

Nous présentons seulement un type de moulage chimique et un type de moulage physique.

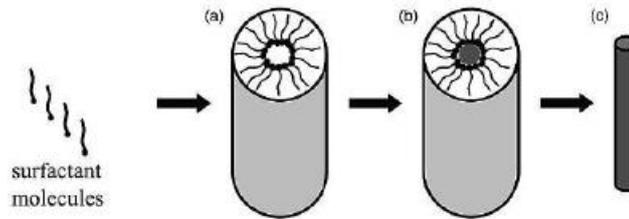


Figure III.26 : Schéma de la formation de nanofils à partir de molécules de surfactant. a) Formation de la micelle cylindrique, b) formation de la nanostructure désirée, c) retrait du surfactant avec un solvant ou par calcination pour obtenir les nanofils individuels [136].

❖ **Moule chimique en solution (soft templating) :**

Les structures auto-assemblées à partir de surfactants (figure III-27) apportent une classe de moules utiles et flexibles pour la génération de nanostructures 1D en grande quantité.

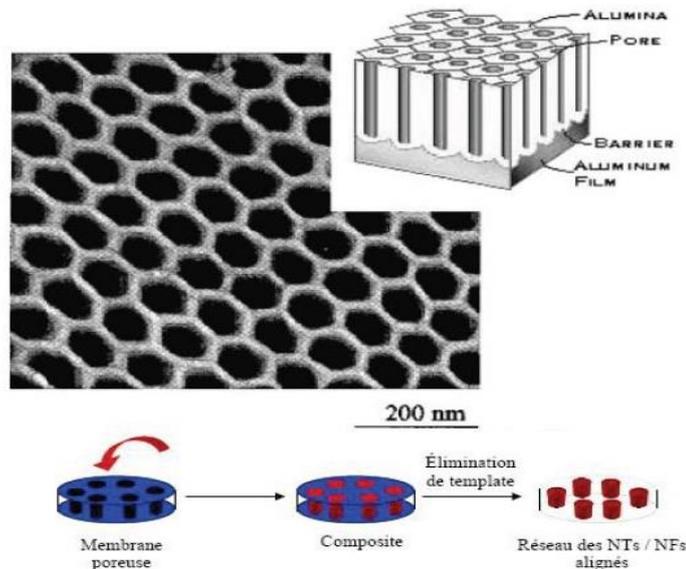


Figure III. 27 : Schéma et image MET d'une membrane d'alumine nanoporeuse [139] et principe général du templating physique à partir du réseau de pores d'une membrane [10].

Au-dessus de la concentration micellaire critique, les molécules de surfactant s'organisent spontanément en micelles ayant des formes de baguettes [122,138]. En se basant sur cette méthode, des nanofils de CuS, CuSe, CdS, CdSe, ZnSe/ZnSe ont été réalisés en utilisant des surfactants comme le Na-AOT (sodium dis2 ethylhexylsulfosuccinate) ou le Triton X-100 [146,153].

❖ **Moule physique à partir d'une membrane poreuse :**

Les moules peuvent être des canaux nanométriques avec des matériaux mésoporeux, de l'alumine poreuse ou des membranes en polycarbonate [138,139]. Les canaux nanométriques sont remplis à l'aide d'une solution, d'un sol-gel ou d'une méthode électrochimique. Les nanofils ainsi produits sont séparés du moule en retirant ce dernier. Deux types de membranes poreuses sont fréquemment utilisés : polycarbonate et alumine. Pour les membranes de polycarbonate, une couche de polymère (6-20mm) est irradiée par des ions lourds pour induire des trous sur la surface de la couche. Ces trous sont ensuite développés par des attaques chimiques pour générer des pores cylindriques uniformes traversant la couche de polymère. Les pores fabriqués en utilisant cette méthode sont souvent distribués de façon aléatoire à la surface de la membrane de polymère. Ils peuvent aussi être inclinés de plus de 34° par rapport à la surface [139]. Contrairement aux membranes polymères fabriquées par attaque chimique, la membrane d'alumine est préparée par anodisation d'une feuille d'aluminium dans un acide moyen (figure III-27) [140]. De nombreux matériaux ont été synthétisés sous forme de nanofils en utilisant des membranes d'alumine poreuse en tant que moule : Si, Au, Ag, Pt, TiO₂, MnO₂, ZnO, SnO₂, In₂O₃, CdS, CdSe, CdTe, des polymères conducteurs comme le polypyrrole, le poly(3-méthylthiophène) et la polyaniline et aussi des nanotubes de carbone. A l'inverse des membranes polymères, les pores de la membrane d'alumine ne sont que très légèrement ou pas du tout inclinés par rapport à la surface de la membrane et leur densité est beaucoup plus élevée [141].

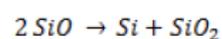
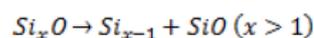
Il faut, en général, coupler cette méthode avec une autre, qu'elle soit chimique (électrodéposition [142,143], sol-gel) ou physique (dépôt de catalyseur au fond puis CVD [140,153], par exemple) pour déposer le catalyseur au fond des trous. De plus, il est difficile d'obtenir des matériaux monocristallins par cette méthode. Les avantages du

moulage physique sont de pouvoir réaliser des nanostructures ayant des phases complexes ou amorphes et d'avoir un contrôle de la géométrie des structures par l'intermédiaire de celle du moule. Le coût de fabrication par ce procédé est plus compétitif que celui décrit précédemment, utilisant des nanofils ou nanotubes comme moule. Un autre avantage de ce procédé est qu'il est possible d'obtenir des réseaux de nanostructures 1D alignés, ce qui peut être très intéressant pour certaines applications [10,135].

III-5.2.2. Croissance de nanofils en phase gazeuse :

La croissance de nanofils à partir de la phase gazeuse est probablement l'approche la plus explorée pour la synthèse des whiskers et des nanofils. Elle comprend les techniques suivantes : l'évaporation dans une atmosphère adaptée pour produire des nanofils élémentaires ou d'oxydes, la technique vapeur-liquide-solide (VLS) et la technique vapeur solide (VS) [135, 136].

Croissance assistée par oxyde : parmi les mécanismes de croissance de nanofils, il a été proposé le mécanisme de croissance assistée par oxyde. On n'a pas besoin de catalyseur métallique pour ce type de croissance. La croissance des nanofils de silicium est possible grâce à des cibles constituées de poudre de silicium contenant de la silice [146-150]. Les quantités obtenues sont de l'ordre de quelques milligrammes ce qui est bien supérieur à ce qui est obtenu par CVD (quelques microgrammes). Dans ce cas, la vapeur de SixO générée par évaporation thermique ou par ablation laser, a un rôle clé dans la croissance assistée par oxyde. La nucléation qui a lieu sur le substrat se produit selon les réactions suivantes :



Les nanofils dopés sont généralement caractérisés par des mesures électriques de type I(V). Les caractéristiques I(V) globalement observées sont de type :

- résistance en raison de la dégénérescence des états d'énergie liée à un fort dopage [154,155]. Dans le silicium massif, cela correspond à un dopage de 10^{20} at/cm³ pour le type n et de 10^{19} at/cm³ pour le type p.
- diode lorsqu'une jonction n-p est formée [156],
- transistor lorsque le courant entre la source et le drain varie en fonction de la tension de grille [156, 157].

Des mesures par microscopie à force électrostatique (EFM pour Electrostatic Force Microscopy) ont été réalisées sur un nanofil reporté entre deux électrodes comportant une zone dopée p, une zone intrinsèque et une zone dopée n [157]. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la différence de dopage entre la zone dopée p et la zone dopée n ainsi que la transition entre les deux au niveau de la zone intrinsèque.

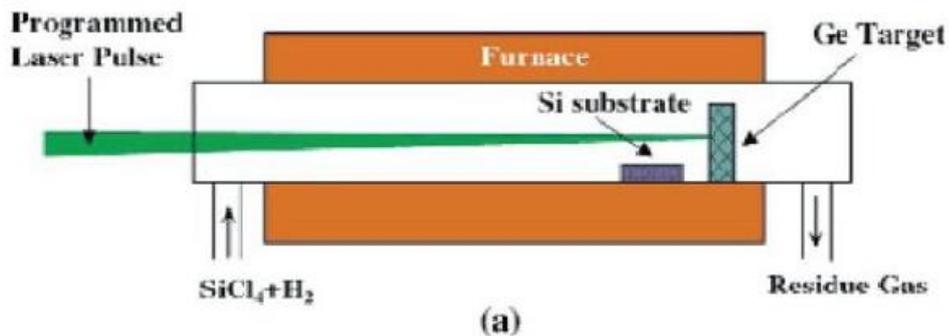


Figure III.28 : Schéma du montage expérimental du mécanisme de croissance VLS séquentiel [140].

III-6. Conclusion :

Par rapport aux matériaux à couches minces/planaires/en vrac, les nanofils peuvent permettre l'intégration de matériaux de haute qualité dotés de bonnes propriétés optoélectriques, tels que les III-V, sur des substrats Si bon marché, offrant une méthode très prometteuse pour construire à haute efficacité, des cellules solaires à bas prix. Les nanofils peuvent grandement améliorer l'absorption de la lumière par rapport à un

matériau planaire d'un volume équivalent, ce qui permet d'utiliser une quantité infime de matériaux coûteux pour obtenir une absorption adéquate de la lumière. Les nanofils peuvent également fournir un schéma d'extraction supérieur pour les porteurs générés par des photons, ce qui peut grandement améliorer l'efficacité quantique externe. Jusqu'à présent, les cellules solaires simples NW ont atteint un rendement de 10,2% pour la structure horizontale et de 40% pour la structure verticale ; la structure de grande surface a atteint une efficacité de 18,9%, ce qui démontre la faisabilité de la construction de cellules solaires de nouvelle génération à haut rendement et à faible coût en utilisant la structure NF. Tous ces éléments ont favorisé la conception de nouveaux systèmes photovoltaïques solaires à plus haut rendement et à moindre coût, tels que les cellules solaires tandem NF/Si, les cellules solaires NF tandem axiales, les cellules solaires NF ramifiées, les cellules solaires hybrides inorganiques NF/organique, les cellules solaires NF bon marché substrats (graphène, nanotube de carbone, couche mince de silicium à texture fibreuse, Si amorphe, verre et oxyde d'indium et d'étain) et cellules solaires flexibles. Malgré l'avenir prometteur et les progrès significatifs, la réalisation de cellules solaires NF à haut rendement présente certains défis. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour développer des technologies plus avancées pour la caractérisation, la passivation de surface, les jonctions p-i-n et la fabrication de dispositifs de cellules solaires à nanofils.

III.6-Références :

Table des matières

III.1 Introduction :	74
III.1 Les nanomatériaux et les nanotechnologies :	74
III-3. Cellules solaires en couches minces CIGS nanostructurées :	79
III-4. Avantages de la géométrie des nanofils :	95
III-5. La croissance des nanofils :	101
III-5.1. Types de nanofils :	101
III-5.2. Les stratégies de croissance :	102
III-6. Conclusion :	112
III.6-Références :	114

Chapitre IV
Simulation Numérique Sous
Environnement Silvaco

IV.1-Introduction :

Après avoir présenté les caractéristiques générales indispensables à l'étude des cellules photovoltaïques et les verrous de la technologie de fabrication des cellules solaires nanostructurées à base de couche mince CIGS, nous allons maintenant déterminer les propriétés de ces cellules à base de différents types de structures proposées.

Dans ce chapitre, nous allons faire une présentation du logiciel SILVACO, utilisé pour mener à bien nos simulations. Cette partie est consacrée à l'explication de différents outils de SILVACO, en particulier l'outil ATLAS qui permet d'établir le code de simulation de dispositifs électroniques et optiques dont les cellules solaires. Nous allons aussi expliquer les différents segments du code, de la définition de la structure pour l'obtention des résultats. Nous allons aussi définir les modèles physiques qui ont été utilisés pour nos simulations.

IV.2- Modélisation et simulation numérique :

Nous avons modélisé une structure de cellule solaire réalisée à base de couches minces Cu(In,Ga)Se_2 et nous avons simulé ses paramètres physiques et électriques par le logiciel tridimensionnel SILVACO. Pour cela nous avons choisi un modèle de structure selon la littérature [4] et nous avons essayé de caller nos résultats simulés sur des exemples expérimentaux réels pour calibrer notre logiciel et établir un code de calcul spécifique aux structures étudiées. Par la suite, nous avons défini la structure qui nous donne un rendement électrique optimal.

IV.2.1-Structure à simuler

Notre travail consiste à modéliser une cellule solaire à base de CIGS et à simuler ces paramètres électriques, optiques et géométriques afin de concevoir une cellule ayant le rendement électrique optimal.

Dans notre étude, nous utilisons une cellule solaire composée des hétérojonctions suivantes : grille/ ZnO / CdS / CIGS / Mo/verre. Le schéma simplifié de l'hétérostructure est représenté sur la figure IV-1.

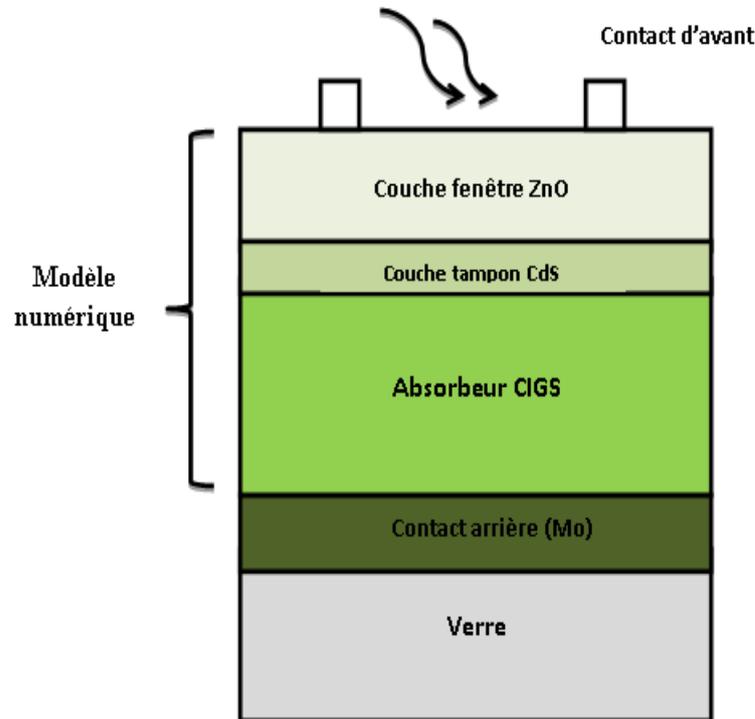


Figure IV-1 : Schéma simplifié d'une cellule solaire en couches minces de type CIGS.

Les couches semi-conductrices CIGS (absorbeur), CdS (tampon) et ZnO (fenêtre), ont fait l'objet de notre étude dans les modèles numériques pour mettre en évidence l'influence de celles-ci sur les performances électriques de la cellule solaire.

IV.2.2- Simulation électrique

La simulation numérique de structures cellules solaires est un outil d'analyse et d'étude incontournables pour le développement de la technologie photovoltaïque. Elle permet de prédire les comportements et les performances des cellules solaires avant leur fabrication et de visualiser des phénomènes physiques difficilement observables intervenant dans le

fonctionnement du composant, tels que les phénomènes de photogénération et de recombinaison des porteurs et la distribution du champ électrique.

Dans ce travail de thèse, le logiciel de simulation utilisé pour la modélisation des structures de cellules solaires est basé sur le modèle dérive-diffusion et la statistique de Fermi-Dirac pour décrire la répartition des porteurs de charges dans le matériau.

La résolution des trois équations fondamentales qui déterminent le comportement des porteurs de charges nous permet de calculer la caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire ainsi que d'autres paramètres physiques tels que le champ E , le potentiel, ce qui fournit les renseignements utiles des performances d'une cellule solaire. La résolution analytique étant compliquée et pratiquement impossible, nous avons recours à la résolution numérique qui nécessite un grand nombre d'itérations [5].

IV.2.2.1- Modèle dérive-diffusion

Certains modèles physiques sont utilisés pour décrire le transport des porteurs de charges (électrons et trous) dans les semi-conducteurs. Ces modèles sont basés généralement sur la résolution de l'équation de transport de Boltzmann. La résolution de cette équation a toujours été un domaine de recherche particulièrement important de la physique des semi-conducteurs. Il existe principalement deux approches pour résoudre cette équation : l'approche stochastique par le modèle Monte-Carlo [6] et l'approche déterministe par le modèle dérive-diffusion. Dans notre étude, le logiciel de simulation Silvaco-atlas utilisé pour la modélisation des structures des cellules solaires est basé sur le modèle dérive-diffusion pour décrire la répartition des porteurs de charges dans le matériau.

Ce modèle, comme son nom l'indique, tient compte de la dérive due au champ électrique appliqué au dispositif et du transport de charges causé par le gradient de concentration des porteurs dans la structure [7]. Il est largement utilisé dans le domaine de la recherche

et du développement industriel pour la modélisation des dispositifs à base de semi-conducteurs.

Le modèle dérive-diffusion permet de résoudre une forme simplifiée de l'équation de Boltzmann. Les équations mises en jeu dans ce modèle, dérivées des équations de Maxwell, sont l'équation de Poisson, l'équation de continuité et l'équation de transport. Ces équations décrivent le mode par lequel les densités d'électrons et des trous se comportent en fonction des processus de transport, de génération et de recombinaison. Nous allons, dans la suite, décrire chaque équation en détail.

a. Equation de Poisson

L'étude de la plupart des dispositifs à semi-conducteurs est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité [8]. L'outil Atlas-Silvaco essaie de trouver la solution numérique des équations fondamentales qui relient les concentrations des porteurs au potentiel, à chaque point du maillage de la structure. Il calcule à chaque instant et en tout point de l'espace en une suite d'éléments finis, la concentration des électrons et des trous et la valeur du potentiel électrostatique.

L'équation de Poisson lie les variations dans le potentiel électrostatique aux densités locales de charge [9,10] selon l'équation (IV.1).

$$\text{div}(\epsilon \nabla \vec{V}) = -\rho \quad \text{(IV.1)}$$

Où \vec{V} représente le potentiel électrostatique, ϵ la permittivité électrique ($\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative du matériau), ρ est la densité volumique nette de charges libres. Le champ électrique est donné par la relation :

$$\vec{E} = -\nabla(\vec{V}) \quad \text{(IV-2)}$$

$$\text{Où} \quad \Delta V = \frac{-q}{\epsilon} (N_d - N_a + p - n) \quad \text{(IV-3)}$$

Où q est la charge élémentaire d'électrons, N_d et N_a sont les concentrations des dopants donneurs et accepteurs ionisés, n et p sont les densités des porteurs.

b. Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent les variations temporelles des densités de porteurs de charge (électrons, trous). La variation des concentrations des trous ou des électrons est due aux :

- Générations de paires électron -trou ;
- Mécanismes de recombinaisons ;
- Phénomènes de transport (la présence des courants de conduction ou diffusion) [9, 10, 11].

Les équations de continuité [9,10] sont définies par les expressions (IV.4) et (IV.5) respectivement pour les électrons et les trous :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n \text{ pour les électrons} \quad (\text{IV-4})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p \text{ pour les trous} \quad (\text{IV-5})$$

Où : G_n, G_p sont respectivement les taux de génération pour les électrons et les trous, U_n et U_p sont respectivement le taux de recombinaison pour les électrons et les trous, \vec{J}_n et \vec{J}_p sont respectivement les densités de courant des électrons et des trous.

c. Equations de transport

Le déplacement des porteurs de charge se fait par le champ électrique et le gradient des concentrations des porteurs de charge. Les courants déterminés par le champ électrique s'appellent courant de dérive. Et les courants déterminés par le gradient de concentration des porteurs s'appellent courant de diffusion.

Les dérivations basées sur la théorie de transport de Boltzmann ont prouvé que la densité des courants dans les équations de continuité peut être définie par le modèle de dérive-diffusion. Les densités de courants sont exprimées en deux termes. Le premier correspond

à la dérivée des charges par le champ électrique et le second correspond à la diffusion des porteurs [9,10 ,12].

$$\vec{J}_n = -q\mu_n n \nabla \varphi_n \quad (\text{IV-6})$$

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \nabla \varphi_p \quad (\text{IV-7})$$

Dans lequel q est la charge électrique, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous, φ_{fn} et φ_{fp} sont les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et pour les trous et qui expriment la modification de la probabilité d'occupation des états. À l'équilibre thermodynamique, ils sont égaux et constants tout au long de la structure, et le courant est alors nul.

Les expressions pour les concentrations des électrons et des trous sont [9,10 ,12] :

$$n = n_{ie} \exp \left[\frac{q(\varphi_i - \varphi_n)}{kT_L} \right] \quad (\text{IV-8})$$

$$p = n_{ie} \exp \left[\frac{q(\varphi_i - \varphi_p)}{kT_L} \right] \quad (\text{IV-9})$$

Où n_{ie} représente la densité effective intrinsèque,

En introduisant ces équations dans les expressions de densité de courant, on obtient [9,10 ,12] :

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \varphi - \mu_n n (kT_L \nabla (\ln n_{ie})) \quad (\text{IV-10})$$

$$\vec{J}_p = qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \varphi - \mu_p p (kT_L \nabla (\ln n_{ie})) \quad (\text{IV-11})$$

Le dernier terme est nul dans le cas où l'énergie de la bande interdite ne varie pas en fonction de la position. Nous pouvons réécrire les équations comme suit :

$$\vec{J}_p = qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \Psi \quad (\text{IV-12})$$

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \Psi \quad (\text{IV-13})$$

Où D_n et D_p sont les coefficients de diffusion qui ont pour expression :

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (\text{IV-14})$$

$$D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p \quad (\text{IV-15})$$

Ces équations sont résolues directement au sein du simulateur. Cependant, nous devons aussi spécifier les modèles physiques utilisés que nous présenterons dans la partie suivante.

IV.2.2.2- Modèles physiques :

a) -Modèle de Mobilité

La mobilité des porteurs de charges caractérise leur capacité à se déplacer efficacement dans le matériau. Elle est fortement liée à de nombreux paramètres tels que le champ électrique local, la température du réseau, la concentration de dopage, ou encore les collisions des porteurs entre eux ou avec les impuretés. Les électrons et les trous subissent une augmentation et une saturation de leurs vitesses en raison du champ électrique et de son impulsion et des changements se produisent en raison des processus de diffusion produits par les vibrations du réseau (phonons), les ions d'impuretés, d'autres porteurs et les imperfections matérielles.

Deux modèles de mobilité ont été utilisés dans notre simulation :

➤ Mobilité à faible champ :

Les modèles de mobilité à faible champ [12] sont donnés par les éléments suivants :

$$\mu_{n0}(T_L) = MUN \left(\frac{T_L}{300} \right)^{-TMUN} \quad (\text{IV-16})$$

$$\mu_{p0}(T_L) = MUP \left(\frac{T_L}{300} \right)^{-TMUP} \quad \text{(IV-17)}$$

Où, T_L est la température en degrés Kelvin, MUN et MUP Spécifient, respectivement, la mobilité des électrons et celle des trous à faible champ. Ces paramètres ne sont utilisés que si aucun modèle de mobilité dépendant de la concentration n'est spécifié. $TMUN$ et $TMUP$ spécifient les coefficients de température du réseau pour la dépendance à la température de la mobilité du réseau d'électrons et de la mobilité du réseau de trous respectivement.

➤ **Mobilité dépendant à champ électrique parallèle :**

Ce modèle consiste à relier la mobilité des porteurs au champ électrique à la concentration d'impureté. La mobilité des porteurs est alors dépendante de la température et de la concentration des dopants. Ce modèle, appelé Standard de Mobilité, tient compte de la saturation des vitesses des porteurs [12].

$$\mu_n(E) = \mu_{n0} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\mu_{n0} E}{VSATN} \right)^{BETAN}} \right]^{1/BETAN} \quad \text{(IV-18)}$$

$$\mu_p(E) = \mu_{p0} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\mu_{p0} E}{VSATP} \right)^{BETAP}} \right]^{1/BETAP} \quad \text{(IV-19)}$$

Où, $VSATN$ et $VSATP$ sont les vitesses de saturation des électrons et des trous, μ_{n0} , μ_{p0} sont les mobilités des électrons et des trous en champ faible. $BETAN$ et $BETAP$ sont des paramètres d'ajustement définis par l'utilisateur [12].

b. Modèle de recombinaison :

La recombinaison de porteurs est le processus par lequel les porteurs libres photogénérés tentent de revenir à l'équilibre sous une excitation continue. Elle correspond aux mécanismes conduisant à la perte de paires électron-trou, avec l'énergie excédentaire

émise sous forme de phonons ou de photons [13]. Ce processus peut être divisé en deux catégories : recombinaison surfacique ou interfaciale, et recombinaison dans le volume du matériau.

Pour la modélisation des pertes dans la structure, nous prenons en compte les recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) [14, 15], recombinaison radiative et recombinaison Auger [16]. La recombinaison totale est la somme de ces trois types.

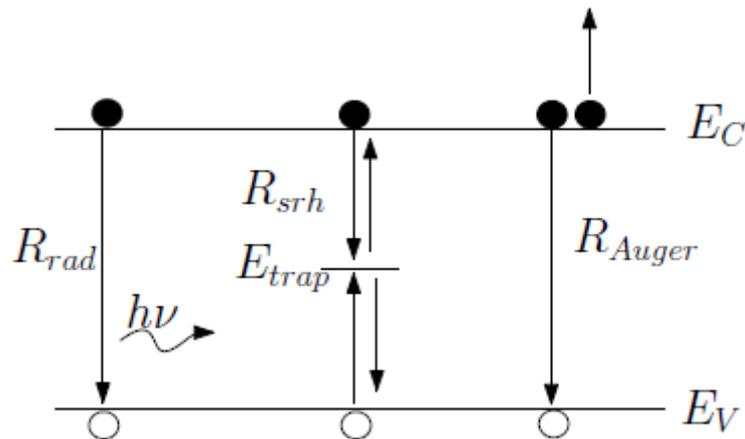


Figure IV-2 : Recombinaison SRH, radiative et Auger.

➤ **Recombinaison SRH :**

Les transitions de phonon se produisent en présence d'un piège (ou d'un défaut) dans le gap du semi-conducteur. Il s'agit essentiellement d'un processus en deux étapes, dont la théorie a d'abord été dérivée par Shockley et Read [14] puis par Hall [15]. Un électron de la bande de conduction va d'abord se relaxer sur un niveau d'énergie intermédiaire lié à un défaut. Ensuite, une deuxième relaxation va lui permettre de se recombinaison avec un trou de la bande de valence. La performance de ce processus est fortement liée de la densité des niveaux profonds, la qualité et la technologie d'élaboration du matériau utilisé [17]. Silvaco-Atlas (2D) simule le fonctionnement du dispositif en résolvant ces équations différentielles couplées basées sur les statistiques de recombinaison Shockley – Read – Hall (SRH). Le modèle SRH de génération-recombinaison des porteurs utilise des durées

de vie fixes des porteurs minoritaires [12]. Les processus de génération-recombinaison non radiatifs en masse et d'interface sont décrits par l'équation générale (IV-20) [18, 19] :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{TAUP0 \left[n + n_{ie} \exp\left(\frac{ETRAP}{kT_L}\right) \right] + TAUN0 \left[p + n_{ie} \exp\left(\frac{-ETRAP}{kT_L}\right) \right]} \quad (\text{IV-20})$$

Où ETRAP est la différence entre le niveau d'énergie du piège et le niveau de Fermi intrinsèque, T_L est la température du réseau en degrés Kelvin et TAUN0 et TAUP0 sont les durées de vie des électrons et des trous.

Les durées de vie constantes des porteurs qui sont utilisées dans le modèle de recombinaison SRH ci-dessus peuvent être en fonction de la concentration d'impuretés [20, 21, 22] en utilisant l'équation suivante :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_{ie}^2}{\tau_p \left[n + n_{ie} \exp\left(\frac{ETRAP}{kT_L}\right) \right] + \tau_n \left[p + n_{ie} \exp\left(\frac{-ETRAP}{kT_L}\right) \right]} \quad (\text{IV-21})$$

$$\tau_p = \frac{TAUN0}{AN + BN \left(\frac{N_{total}}{NSRHP} \right) + CN \left(\frac{N_{total}}{NSRHN} \right)^{EN}} \quad (\text{IV-22})$$

$$\tau_p = \frac{TAUP0}{AP + BP \left(\frac{N_{total}}{NSRHP} \right) + CP \left(\frac{N_{total}}{NSRHP} \right)^{EP}} \quad (\text{IV-23})$$

Ici, N_{total} est la concentration nette (totale) d'impuretés. TAUN0, TAUP0 sont les durées de vie initiales, AN, AP, BN, BP, CN, CP, NSRHN et NSRHP sont des paramètres d'ajustement.

Les durées de vie constantes des porteurs qui sont utilisées dans le modèle de recombinaison SRH ci-dessus peuvent être fonction de la température. Le modèle de

durée de vie SRH dépendant de la concentration et de la température, il est donné par les deux relations de Klaassen's [23] :

$$TAUN0^{-1} = (An^{-1} + Bn \times N) \left(\frac{300}{T_L}\right)^{\alpha n} \quad \text{(IV-24)}$$

$$TAUP0^{-1} = (Cp^{-1} + Dp \times N) \left(\frac{300}{T_L}\right)^{\alpha p} \quad \text{(IV-25)}$$

Ici, **N** est la concentration nette (totale) d'impuretés. An, Bn, Cp, Dp, α_n , et β_p sont des paramètres d'ajustement [12].

Le modèle de durée de vie SRH dépendant de la concentration et de la température est donné par les deux relations de Scharfetter [24] :

$$\tau_n(N) = N.MIN + \frac{(N.MAX - N.MIN)}{\left[1 + \left(\frac{N}{N.NREF}\right)^{N.GAMMA}\right]} \quad \text{(IV-26)}$$

$$\tau_p(N) = P.MIN + \frac{(P.MAX - P.MIN)}{\left[1 + \left(\frac{N}{P.NREF}\right)^{P.GAMMA}\right]} \quad \text{(IV-27)}$$

Où N.MAX, N.MIN, P.MAX, P.MAX sont les valeurs maximales et minimales de la durée de vie des électrons et des trous respectivement. N.NREF, P.NREF sont les niveaux de références du dopage. N.GAMMA, P.GAMMA sont des paramètres d'ajustement.

➤ **Recombinaison Auger :**

La recombinaison Auger se produit par une transition à trois particules dans laquelle un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se recombinent en donnant l'énergie à une troisième particule libre, électron ou trou. Ces charges sont considérées comme des particules quasi libres, n'interagissant pas entre elles. La recombinaison Auger est donnée par l'expression suivante [25] :

$$R_{AUGER} = AUGN(pn^2 - nn_{ie}^2) + AUGP(np^2 - pn_{ie}^2) \quad \text{(IV-28)}$$

Où **AUGN** et **AUGP** sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

Le modèle de la recombinaison Auger dépendant de la température est donné par l'équation suivante :

$$R_{AUGER} = C_n(pn^2 - nn_{ie}^2) + C_p(np^2 - pn_{ie}^2) \quad \text{(IV-29)}$$

Où les coefficients Auger dépendent de la température selon :

$$C_n = KCN \left(\frac{T_L}{300} \right)^{KDN} \quad \text{(IV-30)}$$

$$C_p = KCP \left(\frac{T_L}{300} \right)^{KDP} \quad \text{(IV-31)}$$

KCN, KCP sont des coefficients de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement. KDN, KDP sont des paramètres d'ajustement.

Les coefficients Auger dépendent aussi de la concentration du dopage. Le modèle de recombinaison Auger avec coefficients dépendant à la fois de la température du réseau et de la densité des porteurs [26] est donné par :

$$C_n(T, n) = \left[AE + BE \left(\frac{T}{300} \right) + CE \left(\frac{T}{300} \right)^2 \right] \times \left[1 + HE \left[\exp \left(\frac{-n}{NOE} \right) \right] \right] \quad \text{(IV-32)}$$

$$C_p(T, p) = \left[AH + BH \left(\frac{T}{300} \right) + CH \left(\frac{T}{300} \right)^2 \right] \times \left[1 + HH \left[\exp \left(\frac{-p}{NOH} \right) \right] \right] \quad \text{(IV-33)}$$

Où : AE, BE, CE, HE, AH, BH, CH, HH sont des coefficients de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement, définis par l'utilisateur dans le code Silvaco-atlas.

La dépendance à la densité de porteurs est telle que les coefficients sont réduits en taille à mesure que la densité des porteurs augmente. L'explication physique de cette dépendance revient aux interactions porteur-porteur qui deviennent plus significatives à des valeurs plus élevées de densité de porteurs et réduisent le taux de recombinaison Auger [27].

➤ **Recombinaison radiative :**

La recombinaison radiative est la transition d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau. Elle est donnée par :

$$R_{rad} = C_{rad} \times (np - n_i^2) \quad \text{(IV-34)}$$

Où C_{rad} est le coefficient de recombinaison radiative, exprimé en cm^3/s . Cette recombinaison est plus dominante dans les matériaux à gap direct que dans les matériaux à gap indirect.

➤ **Recombinaison surfacique :**

En plus de la génération-recombinaison en volume du semi-conducteur, des électrons ou des trous peuvent se recombiner ou être générés aux interfaces, qui font partie de la recombinaison SRH. Le taux de recombinaison de surface peut être encore plus élevé que le taux de recombinaison ayant lieu en volume du matériau. Le formalisme du mécanisme de la recombinaison d'interface est modélisé de la même manière que la recombinaison en volume [28,29]. Le taux de recombinaison en surface est donné par [30] :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_p^{eff} \left[n + n_{ie} \exp\left(\frac{ETRAP}{kT_L}\right) \right] + \tau_p^{eff} \left[p + n_{ie} \exp\left(\frac{-ETRAP}{kT_L}\right) \right]} \quad \text{(IV-35)}$$

$$\frac{1}{\tau_p^{eff}} = \frac{1}{\tau_p^i} + \frac{d_i}{A_i} S.P \quad \text{(IV-36)}$$

$$\frac{1}{\tau_n^{eff}} = \frac{1}{\tau_n^i} + \frac{d_i}{A_i} S.N \quad \text{(IV-37)}$$

Où τ_n^{eff} est la durée de vie effective calculée au nœud i le long de l'interface, d_i , A_i sont la longueur et l'épaisseur de l'interface, $S.N$, $S.P$ sont les vitesses de recombinaison pour les électrons et les trous respectivement, définissables par l'utilisateur dans l'instruction Interface. Les paramètres $X.min$, $X.max$, $Y.min$ et $Y.max$ peuvent également être définis

dans l'instruction Interface pour définir la région, où les valeurs spécifiées des vitesses de recombinaison de surface s'appliquent.

IV.2.3-Simulation Optiques :

IV.2.3.1-Indice de réfraction :

Dans le but de définir le comportement optique de la cellule solaire, premièrement, il est nécessaire d'indiquer les paramètres optiques tels que : l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) ou le coefficient d'absorption (α) des matériaux constituant la cellule solaire [31].

Dans ATLAS, nous pouvons déterminer ces paramètres soit par intégration directe des données, soit par définition des modèles en utilisant le langage C, ou encore par utilisation des modèles prédéfinis dans ATLAS. Dans notre simulation, les indices de réfraction réelle et imaginaire sont pris de la base de données SOPRA qui se trouve dans la plateforme numérique du logiciel.

Ensuite, nous devons modéliser le chemin optique de la source lumineuse utilisée. Pour cela, Atlas nous fournit quatre modèles physiques pour la propagation de la lumière dans la structure dont : TMM, BPM, FDTD, et RT.

FDTD (en anglais : Finit Difference Time Domain), FDTD est la méthode 2D et 3D la plus générale et qui tient compte à la fois de la diffraction et de la cohérence par solution directe des équations de Maxwell. C'est l'approche la plus coûteuse en temps de calcul qui reste très délicate à paramétrer.

BPM (en anglais : Beam Propagation Method) est une méthode 2D générale qui inclut des effets de diffraction à un coût de calcul accru. Ce modèle est adéquat pour les structures multicouches avec des épaisseurs de couche comparables à la longueur d'onde

et les faisceaux incidents étroits (lorsque la taille du faisceau transversal est comparable à la longueur d'onde).

TMM (en anglais : Transfer Matrix Method), La méthode matricielle est une méthode 1D qui inclut des effets d'interférence. Cette méthode est recommandée pour les appareils de grande surface tels que les cellules solaires à couches minces. Il est rapide et non exigeant en paramétrage, et il prend en compte les interférences dans les couches. Dans ce modèle, chaque couche est présentée par une matrice qui comprend l'indice de réfraction, l'épaisseur de la couche, la longueur d'onde ainsi que l'angle d'incidence :

RT (en anglais : Ray Tracing) est le modèle par défaut dans ATLAS. C'est une méthode générale de résolution 2D et 3D, qui divise la simulation de dispositifs optoélectroniques en deux modèles distincts qui sont calculés simultanément à chaque point de polarisation continue ou transitoire.

Le premier modèle trace le rayon optique utilisant la composante réelle de l'indice de réfraction pour calculer l'intensité optique à chaque point du maillage. Le deuxième modèle d'absorption ou de photogénération utilise la composante imaginaire de l'indice de réfraction pour calculer une nouvelle concentration de porteurs à chaque point de la grille.

Le faisceau optique est automatiquement divisé en une série de rayons de sorte que la somme des rayons couvre toute la largeur de la fenêtre d'éclairage. Lorsque le faisceau est divisé, Atlas résout automatiquement les discontinuités le long des limites de la région de la structure.

IV.2.3.2-Réflexion and Transmission :

En appliquant une source de lumière incidente constante et uniforme à une cellule solaire, à l'interface avec la surface du semiconducteur, une partie de la lumière incidente est transmise une autre réfléchié et une autre absorbée à la surface (figure IV-3).

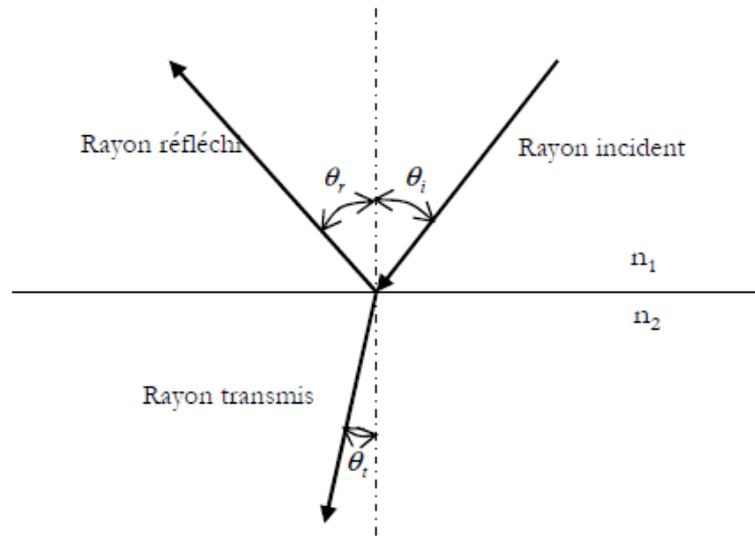


Figure IV-3 : Angles d'incidence, de réflexion et de transmission

La figure III-6 montre la relation entre les angles d'incidence (θ_i), de réflexion (θ_r) et de transmission (θ_t) à l'interface entre deux milieux. Ces coefficients sont calculés en fonction des indices de réfraction dans les deux milieux.

Les coefficients de réflexion et de transmission de la lumière pour une polarisation parallèle et perpendiculaire sont calculés comme suit :

$$R = \left(\frac{E_r}{E_i}\right)^2 \quad \text{(IV-38)}$$

$$T = \left(\frac{E_t}{E_i}\right)^2 \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} \quad \text{(IV-39)}$$

Où E_i est le champ électrique de l'onde incidente, E_r est le champ de l'onde réfléchié, E_t est le champ de l'onde transmise. R est le coefficient de réflexion, T est le coefficient de

transmission, n_1 est l'indice de réfraction côté incident et n_2 est l'indice de réfraction côté transmission.

En fonction de la polarisation de la lumière, E_r et E_t sont donnés par les expressions suivantes :

$$E_r = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} E_i \text{Polarisation parallèle} \quad (\text{IV-40})$$

$$E_t = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_t + n_2 \cos \theta_i} E_i \quad \text{Polarisation perpendiculaire} \quad (\text{IV-41})$$

$$E_r = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} E_i \text{Polarisation parallèle} \quad (\text{IV-42})$$

$$E_t = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} E_i \text{Polarisation perpendiculaire} \quad (\text{IV-43})$$

Les angles de réflexion et de transmission sont donnés dans les équations III-44 et III-45.

$$\theta_r = \theta_i \quad (\text{IV-44})$$

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (\text{IV-45})$$

Où θ_i est l'angle d'incidence, θ_t est l'angle de transmission et θ_r est l'angle de réflexion.

IV.2.3.3-Absorption de la lumière et photogénération :

Les effets cumulés des coefficients de réflexion, des coefficients de transmission et de la perte intégrée due à l'absorption sur le trajet des rayons sont enregistrés pour chaque rayon. La génération associée à chaque point de grille peut être calculée par intégration de la formule de taux de génération (équation IV-46) sur la zone d'intersection entre le rayon et le polygone associé au point de grille est donnée par :

$$G = n_0 \frac{P\lambda}{hc} \alpha e^{-\alpha y} \quad (\text{IV-46})$$

Où

- **P** est le facteur d'intensité des rayons, qui contient les effets cumulés des réflexions, transmissions et pertes dues à l'absorption sur le trajet des rayons.
- **η_0** est le rendement quantique interne, qui représente le nombre de paires de porteurs généré par photon observé.
- **y** est une distance relative pour le rayon considéré.
- **h** est la constante de Planck
- **λ** est la longueur d'onde.
- **c** est la vitesse de la lumière.
- **α** est le coefficient d'absorption donné par l'équation IV-47 :

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad \text{(IV-47)}$$

Où **k** est la partie imaginaire de l'indice de réfraction optique.

IV.2.3-L'outil de simulation SILVACO

Le simulateur TCAD (Technology Computer-Aided Design) permet la modélisation du comportement physique et électrique d'un composant électronique. Ceci nous permet d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs [32]. Les simulateurs existants sur le marché (ISE, Synopsis, Silvaco, PC1D,...) ont le même principe de fonctionnement [33,34]. Ils résolvent les équations différentielles qui régissent le fonctionnement des dispositifs électroniques par des méthodes numériques (éléments finis, moindre carré, méthode de monté Carlo, etc.) [5].

Dans cette recherche, nous utilisons le simulateur Silvaco-ATLAS, un outil avancé de fabrication des plaquettes virtuelles, pour modéliser les effets du rayonnement sur une cellule solaire à hétérojonction ZnO/CIGS/CdS.

Le logiciel utilisé dans notre modélisation porte les caractéristiques suivantes :

- SILVACO Version 5.16.3.R.
- Copyright2010.

SILVACO(c) (SILiconVALleyCORporation) est un logiciel développé par la société du Dr Ivan Pesic et c'est un logiciel conçu pour la simulation physique bidimensionnelles et tridimensionnelles (2D/3D) des appareils à semiconducteurs, avant la fabrication des prototypes d'essais, basée sur la méthode des éléments finis. C'est un outil pratique de simulation des dispositifs afin de prédire leurs performances et il inclut à la fois les paramètres de couches épitaxiales et l'arrangement (disposition) des dispositifs, ce qui en fait de lui un puissant outil de fabrication de plaquettes virtuelles. Il est très utile dans les projets de recherche-développement car il optimise le temps des essais et par conséquent réduit le coût de conception et de fabrication des dispositifs électroniques [5,33].

Le TCAD-SILVACO inclut de nouveaux modèles physiques qui utilisent des méthodes et des algorithmes numériques efficaces, de nouvelles techniques de maillage, des solutions linéaires d'optimisation tout en permettant d'obtenir des résultats de simulation très proches de celles de la pratique. L'avantage majeur de ce type de simulateurs est de modéliser non seulement les comportements électriques, optiques et thermiques des dispositifs, mais aussi des processus comme le dépôt, la gravure, et le dopage par implantation ou diffusion. En conséquence, ces simulations permettent d'une part d'optimiser les différents paramètres de fabrication et de prévoir le comportement des dispositifs semiconducteurs, notamment les cellules solaires [35,36]. D'autre part, il permet de visualiser dans l'espace des phénomènes physiques difficilement accessibles et observables et de s'approprier de manière pédagogique les procédés de fabrication [37].

Les modules de TCAD-SILVACO peuvent être utilisés pour :

- La simulation des étapes de fabrication technologique (ATHENA, SSupreme3, SSupreme4, etc.).

- La simulation électrique des dispositifs tels que, les Diodes, les MOSFET, les transistors bipolaires, etc. (ATLAS).
- Pour automatiser la simulation de fabrication des Wafers Virtual Wafer Fab.

SILVACO dispose de nombreux modules, chacun est utilisé indépendamment, mais pour faire une simulation ils doivent être intégrés permettant ainsi la conception et l'analyse de la plupart des dispositifs à semiconducteurs VWF (Virtual Wafer Fab). Tout le code peut être développé en utilisant DeckBuild qui est l'environnement d'exécution, à partir de DeckBuild, il est possible de charger les fichiers de structure précédemment créés dans Athena (Device designer) ou DevEdit (Structure and Mesh Editor). Tous ces paramètres sont analysés dans Atlas, le cœur de SILVACO. Atlas résout toutes les équations et génère les fichiers LOG et STR qui incluent toutes les données calculées. Ces informations peuvent être tracées dans TonyPlot (outil de visualisation des résultats) et exportées vers d'autres types de fichiers. La conception peut être sur des structures 2D ou 3D.

Les composants de base de VWF (Figure III-2) sont :

IV.2.3.1-Les outils de simulation :

Ces outils simulent soit leurs processus de fabrication ou soit leurs comportements électriques. Les outils de simulation sont :

- **Atlas** : simulateur physique de dispositifs à semiconducteur 2D ou 3D qui permet de simuler le comportement électrique de structures spécifiées des dispositifs à semiconducteur.
- **Athéna** : simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de développer et optimiser des processus de fabrication de semiconducteur (les différentes étapes effectuées en Salle Blanche). Il fournit une plate-forme pour simuler l'implantation ionique, la diffusion, gravure à l'eau-forte, le dépôt, la lithographie

et l'oxydation des matériaux semiconducteur. Il remplace des expériences coûteuses par des simulations.

- **Ssupems3** : simulateur de procédé 1D avec prolongements simples de simulations des dispositifs.

IV.2.3.2-Les outils interactifs :

Ces outils sont désignés pour être utilisés en mode interactif dans la construction d'un seul fichier d'entrée, en étant basé sur un interface utilisateur qui est graphique (Graphical User Interface, GUI). Ainsi le travail de construction du fichier d'entrée devient plus efficace. Les outils interactifs peuvent être utilisés soit en relation avec un ensemble de fichiers, ou comme des composants intégrés dans l'environnement des outils d'automatisation. Les outils interactifs sont :

- **Deckbuild** : c'est l'environnement où est défini le programme de simulation. DeckBuild offre une aide et une prise en charge qui permet d'éviter l'apprentissage d'une syntaxe de commande généralement très complexe. Il permet aussi une exécution automatique et très pratique des programmes et des sauvegardes systématiques des étapes intermédiaires d'exécution.
- **Tonyplot** : c'est l'environnement où sont visualisés les résultats des simulations (structure du composant, distribution de grandeurs divers dans celui-ci, caractéristiques électriques...).
- **Devedit** : environnement où est destinée la structure. On peut créer des nouvelles structures ou même modifier des structures existantes. On peut aussi définir des maillages ou raffiner les maillages existants.
- **Maskviews** : outil de dessin des masques (éditeur de disposition).

- **Optimizer** : optimise les paramètres de la structure de façon à obtenir en final la valeur du paramètre que nous lui avons définie au préalable.
- **Manager** : outil de gestion des fichiers utilisés et créés par VWF.
- **SPDB** : (Semiconductor Process Data Base), c'est un produit séparé, il n'est pas un outil interactif, mais il peut être utilisé avec DeckBuild. Il a été conçu pour stocker un grand nombre de profils de dopage mesurés expérimentalement ainsi que les données qui décrivent les conditions des expériences.

IV.2.3.3-Les outils de simulation :

Ces outils permettent à l'utilisateur d'exécuter sur une grande échelle des études expérimentales afin de créer des résultats pour l'analyse statistique suivante. Les outils automatiques se servent de la technologie de base de données réparties et des méthodes de logiciels de développement d'interprocessus.

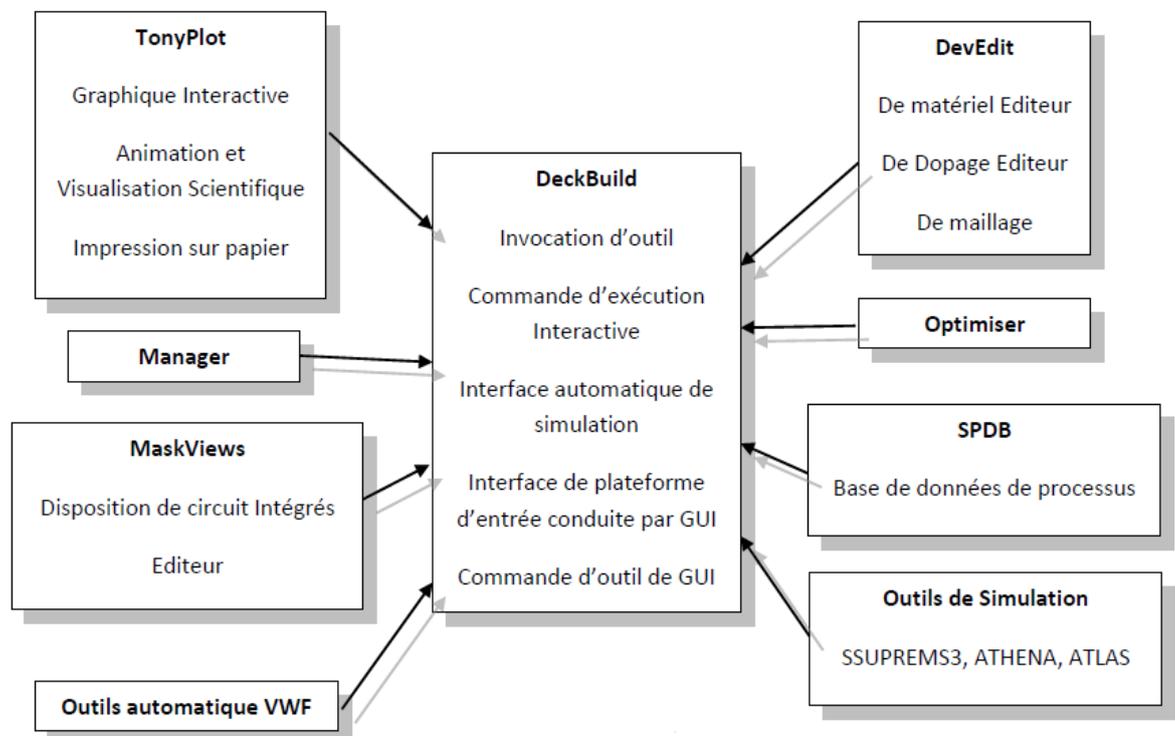


Figure IV-4. Organigramme de la structure VWF.

Nous avons présenté une introduction simple à la simulation SILVACO commune à presque tous les dispositifs. Bien entendu, chaque type de structure a ses propres paramètres de matériaux spécifiques. Les modules spécifiques à la simulation de cellules solaires incluent la simulation de source lumineuse.

Ce travail de thèse est basé principalement sur l'outil de simulation « Atlas » et sur l'environnement où est défini le programme de simulation « DeckBuild ». Une fois la simulation effectuée sous « ATLAS », la visualisation des résultats se fait via le logiciel « TonyPlot ».

Par la suite nous allons développer la présentation de l'outil de simulation « ATLAS » que nous avons utilisé principalement pour effectuer la simulation de notre structure.

IV.2.3.4- Présentation d'ATLAS :

Le logiciel de simulation ATLAS est un simulateur de modélisation bidimensionnelle de composants semi-conducteurs. Il est capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants semi-conducteurs en régime continu, transitoire ou fréquentiel. En plus du comportement électrique, exemple $I(V)$, il fournit des informations sur la distribution interne des variables électrique telles que le courant ou la tension (lignes de champ). Ceci est réalisé en résolvant numériquement les équations de Poisson et de continuité des électrons et des trous (à deux dimensions) en un nombre fini de points formant le maillage de la structure défini par l'utilisateur ou par le programme.

Ce simulateur est composé de deux parties :

- Une partie de traitement numérique (méthode d'intégration, de discrétisation...),
- Une partie formée à partir des modèles physiques des composants semi-conducteurs les plus courants : modèles de recombinaison (Shockley Read Hall), d'ionisation par impact (Pearson et Monte Carlo), ainsi que les modèles de mobilité et les statistiques de Fermi-Dirac et Boltzmann.

ATLAS est un simulateur qui mène des analyses DC, AC et transitoires pour les dispositifs à base de différents matériaux. ATLAS peut être appelé le «noyau SILVACO» car il est chargé de faire tous les calculs nécessaires pour obtenir un résultat. Il comprend les différents modèles et les algorithmes pour obtenir les solutions. Le composant étudié est représenté comme une structure maillée où chaque nœud a des propriétés qui lui sont associés telles que le type de matériau, le type de dopage, la concentration du dopant, etc. Ainsi, pour chaque nœud, la concentration de porteurs, le champ électrique, etc. peuvent être calculés. Les électrodes sont représentées par des surfaces sur lesquelles les conditions aux limites sont imposées, comme par exemple, les tensions appliquées.

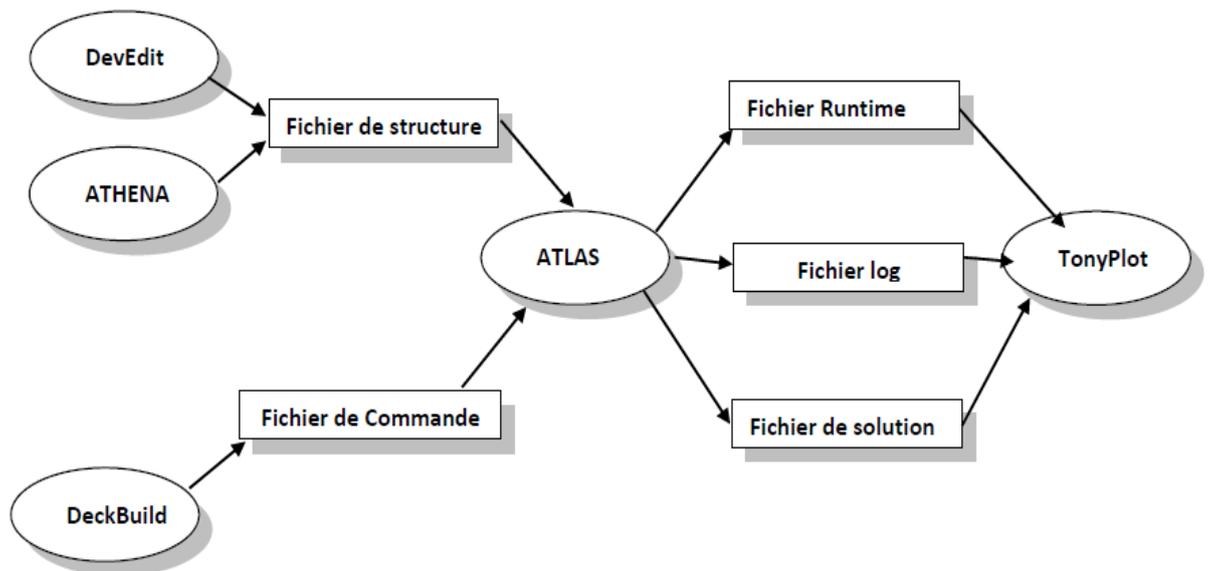


Figure IV-5 : Entrées et sorties d'ATLAS.

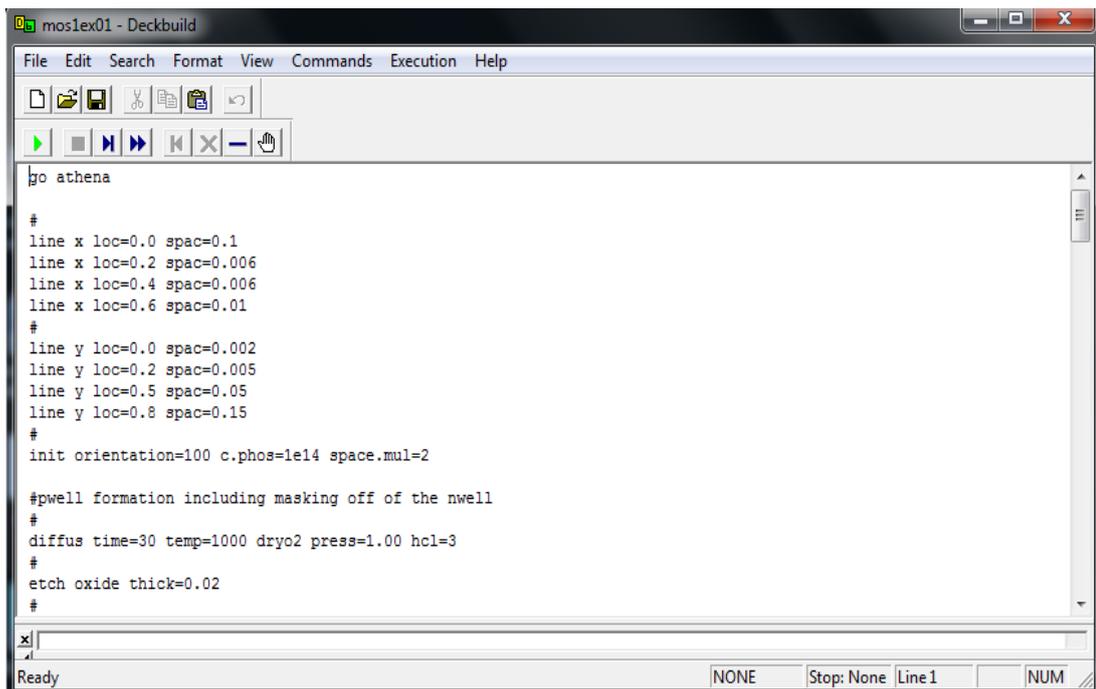
La figure V.1 représente le schéma bloc des modules utilisés dans la simulation par TCAD-SILVACO.

Les paramètres d'entrée de simulation, définissant les différentes étapes technologiques et les phénomènes physiques, sont réalisés avec le module DECKBUILD de TCAD-SILVACO. La visualisation de la structure et des paramètres de sortie tel que le rendement quantique, la réponse spectrale, I(V), etc., s'effectue avec le module TONYPLOT.

- **Deckbuild :**

Le DeckBuild est l'environnement où est défini le programme de simulation à travers des commandes spécifiques. DeckBuild peut être considéré comme "l'administrateur" car il est responsable de transmettre tous les paramètres requis à ATLAS et aux autres modules pour effectuer le processus correspondant. De multiples simulateurs considérés comme des entrées peuvent être utilisés avec le DECKBUILD : ATHENA, ATLAS, SSUPREM3,

Sous cet environnement nous pouvons visualiser sur une fenêtre d'information (Output window) les résultats de simulation tels que les paramètres technologiques (profondeur de jonction, concentration des porteurs) et les paramètres électriques (tension de seuil, courant, etc.).



```
mos1ex01 - Deckbuild
File Edit Search Format View Commands Execution Help
go athena
#
line x loc=0.0 spac=0.1
line x loc=0.2 spac=0.006
line x loc=0.4 spac=0.006
line x loc=0.6 spac=0.01
#
line y loc=0.0 spac=0.002
line y loc=0.2 spac=0.005
line y loc=0.5 spac=0.05
line y loc=0.8 spac=0.15
#
init orientation=100 c.phos=1e14 space.mul=2
#pwell formation including masking off of the nwell
#
diffus time=30 temp=1000 dryo2 press=1.00 hcl=3
#
etch oxide thick=0.02
#
Ready NONE Stop: None Line 1 NUM
```

Figure IV-6 : Le logiciel Silvaco en cours d'exécution.

- **Tonyplot :**

TonyPlot est l'interface graphique-utilisateur permettant de visualiser et d'exporter les données finales du processus. Il donne des possibilités complètes pour la visualisation et

l'analyse des caractéristiques de sortie (structure du composant électronique, profil de dopage, et caractéristiques électriques). Selon le programme de simulation utilisé, TONYPLOT peut donner des caractéristiques de sortie en une, deux ou trois dimensions.

Nous allons maintenant présenter l'ordre des commandes fondamentales dans un programme ATLAS (Figure IV-7). La construction du modèle avec ATLAS se fait en plusieurs étapes principales. Cinq groupes de commandes doivent être organisés correctement. Si l'ordre n'est pas respecté un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte.

Les commandes fondamentales sont :

a) Spécification de la structure :

Il s'agit de définir la structure la plus réaliste. La construction de la structure consiste en quatre étapes : définition du maillage, définition des régions, définition des électrodes et définition des dopages.

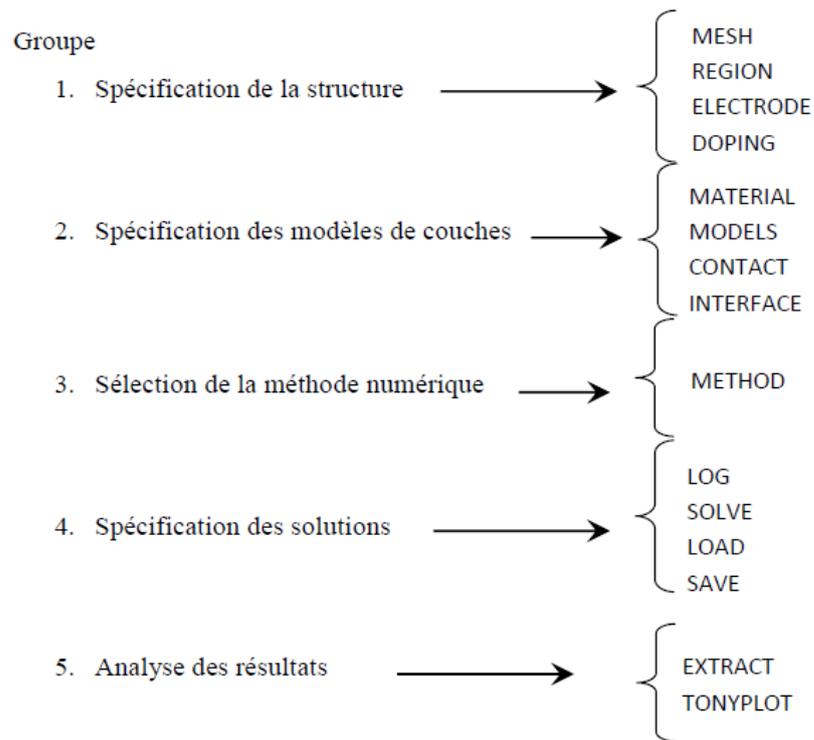


Figure IV-7. Les commandes fondamentales dans un programme ATLAS

- **Mesh** : Le maillage divise la structure simulée en petites cellules pour pouvoir résoudre les équations fondamentales numériquement. L'élément de maille utilisé est le triangle. Pour assurer une bonne précision lors de la simulation, il faut avoir le maillage le plus fin possible. Par contre si le maillage est très fin, le temps de calcul est très élevé, car il y a plus d'éléments à calculer. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le temps et la précision de calcul.
- **Region** : Après avoir défini le maillage, il est nécessaire de définir les régions. Dans cette partie nous définissons des régions rectangulaires, par exemple la région n°1 est définie comme un matériau de type silicium et la région n° 2 comme de l'oxyde (SiO_2), etc... Ainsi que les différentes dimensions sont définies en micromètre.
- **Electrode** : La définition des électrodes permet de réaliser les contacts Grille, Anode et Cathode.

- **Doping** : Le dernier aspect de la construction de la structure est le dopage. Le dopage peut être de type n ou p, aussi la distribution peut être uniforme, gaussien, etc...

b) Spécification des modèles physiques :

Après la construction de la structure, il est nécessaire de préciser les modèles physiques (détaillés en section IV.2.2) et de définir les matériaux. La spécification de modèles et matériaux comporte quatre étapes :

- **Material** : associe des paramètres physiques aux matériaux dans la maille. Le logiciel a des paramètres de matériau définis par défaut pour les semiconducteurs standard.
- **Models** : Ils indiquent les inclusions de différents mécanismes physiques (recombinaison, mobilité, etc...). Le choix du modèle dépend des matériaux choisis pour la simulation.
- **Contact** : indique les attributs physiques d'une électrode (résistivité, travail de sortie, ...).
- **Interface** : indique les paramètres d'interface aux frontières des semiconducteurs ou des isolants. Tous les paramètres s'appliquent seulement aux nœuds de frontière excepté là où ils sont déjà indiqués.

a. Sélection de la méthode numérique :

- **Method** : Dans ATLAS, il existe essentiellement deux méthodes numériques pour la résolution des équations : les méthodes dites de Newton et de Gummel. La méthode de Newton correspond à la résolution itérative d'un système regroupant les trois équations différentielles régissant le fonctionnement de la structure. La méthode de Gummel consiste à découpler en trois sous-systèmes le système

global décrit précédemment : les trois équations sont résolues itérativement les unes après les autres jusqu'à atteindre la convergence globale des solutions. L'intérêt potentiel de cet algorithme par rapport à celui de Newton réside dans la réduction des dimensions des systèmes matriciels à résoudre, ce qui permet a priori de diminuer le temps de calcul.

c) Spécification des solutions :

Après avoir sélectionné la méthode numérique il est nécessaire de déterminer les solutions. La spécification de solution est donnée par les déclarations suivantes :

- **Log** : permet à toutes les caractéristiques finales de simulation d'être sauvées dans un fichier (ouvre un fichier de type log). Notons que log en minuscule veut dire le type de fichier et LOG en majuscule veut dire la commande dans le programme. Les informations sauvées sont de type électrique. Aussi n'importe quel paramètre spécifié par la commande PROBRE¹ est stocké dans le fichier de type log. Si dans le programme, il y a plusieurs commandes LOG, chaque fois le fichier log qui a été ouvert avant est fermé et un nouveau fichier log est ouvert.
- **Solve** : La déclaration SOLVE fait suite à la déclaration LOG. SOLVE effectue une solution pour un ou plusieurs points de polarisation.
- **Load** : charge des solutions précédentes à partir de fichiers en tant que conjectures initiales à d'autres points de polarisation.
- **Save** : sauve toutes les informations d'un point nœud du maillage dans un fichier de sortie (les fichiers de sortie sont de type structure). Les informations sauvées correspondent à un état électrique bien précis.

Une autre commande importante est BEAM, sa position est au niveau 4 des groupes de commande.

- **-Beam** : indique un signal d'entrée optique sous forme d'un faisceau de lumière (mono ou multispectrale). Le faisceau ainsi déclaré est allumé et utilisé par la commande SOLVE, dans ce cas le module luminous2 est activé. Donc BEAM est utilisé pour simuler des courants sous lumière ou des réponses spectrales.

d) Analyse des résultats :

Une fois que la solution pour un problème de dispositif à semiconducteurs a été trouvée, les informations peuvent être affichées graphiquement.

- **Extract** : les commandes de ce type sont utilisées pour extraire les valeurs bien précises des paramètres des deux types des fichiers log ou structure.
- **Tonyplot** : démarre le programme « TonyPlot » permettant une représentation graphique des données.

IV.3-Conclusion :

La résolution des trois équations fondamentales qui régissent le comportement des porteurs de charges et les lois de la mécanique quantique, nous permettent de calculer la caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire, ainsi que d'autres paramètres physiques, tels que le champ E et le potentiel V , qui nous fournissent les renseignements utiles des performances d'une cellule solaire. La résolution analytique étant pratiquement impossible, dans notre étude nous allons modéliser les cellules solaires CIGS de de 2^{ième} et de 3^{ième} génération afin de concevoir et simuler les structures les plus adéquates et celles qui nous donnent le rendement le plus élevé. Notre simulation est faite le but d'optimiser les cellules solaires CIGS en premier lieu par rapport à leurs rendements et leur efficacité.

IV.4-Références :

Table des matières

IV.1-Introduction :	126
IV.2- Modélisation et simulation numérique :	126
IV.2.1-Structure à simuler	126
IV.2.2- Simulation électrique	127
IV.2.2.1- Modèle dérive-diffusion	128
IV.2.2.2- Modèles physiques :	132
IV.2.3-Simulation Optiques :	139
IV.2.3.1-Indice de réfraction :	139
IV.2.3.2-Réflexion and Transmission	141
IV.2.3.3-Absorption de la lumière et photogénération :	142
IV.2.3-L'outil de simulation SILVACO	143
IV.2.3.1-Les outils de simulation :	145
IV.2.3.2-Les outils interactifs :	146
IV.2.3.3-Les outils de simulation :	147
IV.2.3.4- Présentation d'ATLAS	148
IV.3-Conclusion :	155
IV.4-Références :	156

Chapitre V
Résultats, Interprétations
Et Discussions

V.1-Introduction :

Dans ce travail, nous modélisons deux structures de cellules solaires et nous simulons leurs paramètres physiques, électriques et géométriques en utilisant le logiciel tridimensionnel ATLAS-SILVACO. La première structure en couches minces à base d'hétérojonction Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al a donné lieu à l'étude de l'influence des paramètres physiques et géométriques en fonction des variations de la concentration de dopage et de l'épaisseur de la couche active CIGS ; son objectif est d'obtenir les meilleures performances. Les modifications de ces deux paramètres affectent de manière significative l'efficacité de conversion du dispositif. Dans le but d'identifier l'influence des couches minces nanostructurées sur les performances photovoltaïques, la deuxième structure a été réalisée en utilisant un contact arrière en nanofils d'ITO au lieu du Molybdène (Mo) en couches minces. Le choix des nanofils d'ITO et leur utilisation comme électrode est justifié par leur rapport hauteur / largeur élevé ; cette particularité leur confère plusieurs avantages importants par rapport aux nanoparticules ITO et aux films minces ITO polycristallins conventionnels. Les nanofils ITO sont des matériaux unidimensionnels de forme cylindrique pleine de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns ; ils comportent des interfaces lisses et leur structure atomique est hautement cristalline. Une telle combinaison de fonctionnalités fait des nanofils ITO un matériau d'électrode transparent très intéressant [1, 2, 3].

Dans ce chapitre, Nous allons aussi montrer les résultats obtenus avec ces simulations dans le cadre de ce travail de thèse. Cette partie sera aussi consacrée aux interprétations et de discussion de simulations obtenus pour les deux structures de cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se₂.

V.2- Résultats et discussion :

L'objectif de ce travail est de simuler une cellule solaire nanostructurée à base de CIGS, afin d'optimiser sa conception et ses performances. La modélisation numérique offre une excellente opportunité à la communauté scientifique pour comprendre et explorer les principes de fonctionnement des divers dispositifs photovoltaïques avant la fabrication des cellules et leur caractérisation [4-6].

Dans ce travail, la modélisation et la simulation de la cellule solaire CIGS à couche mince et la cellule solaire nanofil ITO/CIGS à couche mince ont été réalisées à l'aide d'un logiciel de simulation de cellule solaire bidimensionnelle TCAD-SILVACO. Nos simulations sont réalisées par le module ATLAS qui permet de concevoir et de prédire les performances des dispositifs semi-conducteurs. Le comportement des cellules est décrit par le modèle de transport de charge qui conduit à la densité de courant pour les électrons (J_n) et les trous (J_p), généralement obtenus en appliquant des approximations à l'équation de transport de Boltzmann. Ce modèle d'équations constitutives définit le mode de dérive-diffusion (voir section IV.2.2.1). Dérive-Diffusion (en anglais Drift-Diffusion) est un modèle puissant qui utilise des méthodes numériques efficaces pour interpréter l'influence de divers effets sur les performances et les caractéristiques courant-tension ($J - V$) des cellules solaires inorganiques [7,8].

V.2.1- Cellule solaire à couche mince CIGS :

V.2.1.2-Simulation de structure :

Dans le but d'optimiser une conception spécifique d'une structure d'hétérojonction en couches minces Mo/ZnO/CdS/CIGS/Al, nous devons analyser et interpréter les résultats pour déterminer l'influence des paramètres physiques et technologiques sur les performances du dispositif tels que le dopage et l'épaisseur.

Nous avons étudié l'effet de la couche absorbante CIGS, la couche tampon CdS et la couche fenêtre ZnO sur le rendement de conversion électrique. C'est pourquoi, nous

avons, dans notre simulation, fait varier les paramètres (épaisseur et dopage) de l'une des trois couches (CIGS, CdS ou ZnO) tout en gardant constants ceux des deux autres couches. Les résultats obtenus dans cette opération sont présentés dans la section qui suit. La cellule solaire typique se compose de couches de fenêtre, de tampon et d'absorbeur et est implémentée respectivement sous forme de couche de ZnO (200 nm), CdS (50 nm) et CIGS (3 μm). Le schéma et le maillage de la structure étudiée, dans notre simulation, sont représentés sur les figures (V-1) et (V-2).

V.2.1.2.1- Les paramètres du dispositif étudié :

Nous avons pris comme référence la structure développée par Gloeckler [9]. Elle a les propriétés et paramètres suivants :

a) Propriétés générales du substrat :

Tableau V-1 : propriétés du substrat [9]

	Surface avant	Surface arrière
E_c-E_f	0.0 eV	0.9 eV
Vitesse de recombinaison de surface des électrons	10^7 cm/s	10^7 cm/s
Vitesse de recombinaison de surface des trous	10^7 cm/s	10^7 cm/s
Réfectivité	0.1	0.8

b) Propriétés des différentes couches :

Tableau V-2 : Propriétés des trois couches ZnO, CdS et CIGS [9]

Propriétés des couches minces	ZnO	CdS	CIGS
Epaisseur (nm)	200	50	3000
Constante Diélectrique	9	10	13.6
Mobilité d'électron (cm ² /Vs)	100	100	100
Mobilité de trous (cm ² /Vs)	25	25	25
Densité de porteur N _{D/A} (cm ⁻³)	N _D =10 ¹⁸	N _D =1.1×10 ¹⁸	N _A =2×10 ¹⁶
Bande de Gap E _g (eV)	3.3	2.4	1.15
Density effective des états pour électrons N _c (cm ⁻³)	2.2× 10 ¹⁸	2.2 ×10 ¹⁸	2.2 ×10 ¹⁸
Density effective des états pour trous N _v (cm ⁻³)	1.8 ×10 ¹⁹	1.8× 10 ¹⁹	1.8 ×10 ¹⁹
Affinité électronique eV	4.45	4.2	4.5
Durée de vie d'électron (s)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴
Durée de vie de trous(s)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴
Indice Réel réfraction	*	2.018	2.751
Indice imaginaire réfraction	*	2.658×10 ⁻³	2.978×10 ⁻³

c) Propriétés des contacts :

Tableau V-3 : Paramètres de simulation des contacts avant et arrière [8,9]

Propriétés de couches	Aluminun (Al)	Molybdèn (Mo)
Epaisseur (nm)	500	1000
Diamètre (nm)	-	-
Longueur (nm)	-	-
Travail de sortie	4.3	4.95
Résistivité (Ω.cm)	2.654×10 ⁻⁶	5.2×10 ⁻⁶
Constante Diélectrique	9	10
Indice Réel réfraction	*	*
Indice imaginaire réfraction	*	*

* : Les indices de réfraction réelle et imaginaire sont pris de la base de données SOPRA qui se trouve dans la plateforme numérique du logiciel [8].

Pour effectuer une simulation sous environnement SILVACO, il est nécessaire de bien définir la structure utilisée. On doit spécifier le domaine physique de la simulation, les différents matériaux que constituent cette structure, les électrodes et le dopage des différentes régions afin de dessiner le maillage adéquat à l'étude de notre structure.

Les dimensions et les différents paramètres de cette structure ont été résumés dans les tableaux V-1, V-2 et V-3.

V.2.1.2.2- Le maillage :

Le maillage joue un rôle important pour l'obtention de bonnes simulations. Celui-ci doit être fait avec la plus grande attention pour garantir la fiabilité des résultats. La méthode numérique utilisée pour résoudre les équations physiques est celle des éléments finis. Son principe de base est la discrétisation par éléments des équations à traiter. Pour obtenir des résultats fiables et précis, la finesse du maillage doit être définie en fonction des variations des grandeurs physiques. Le choix de maillage doit être fait de façon à avoir un compromis entre la vitesse d'exécution et l'exactitude des résultats.

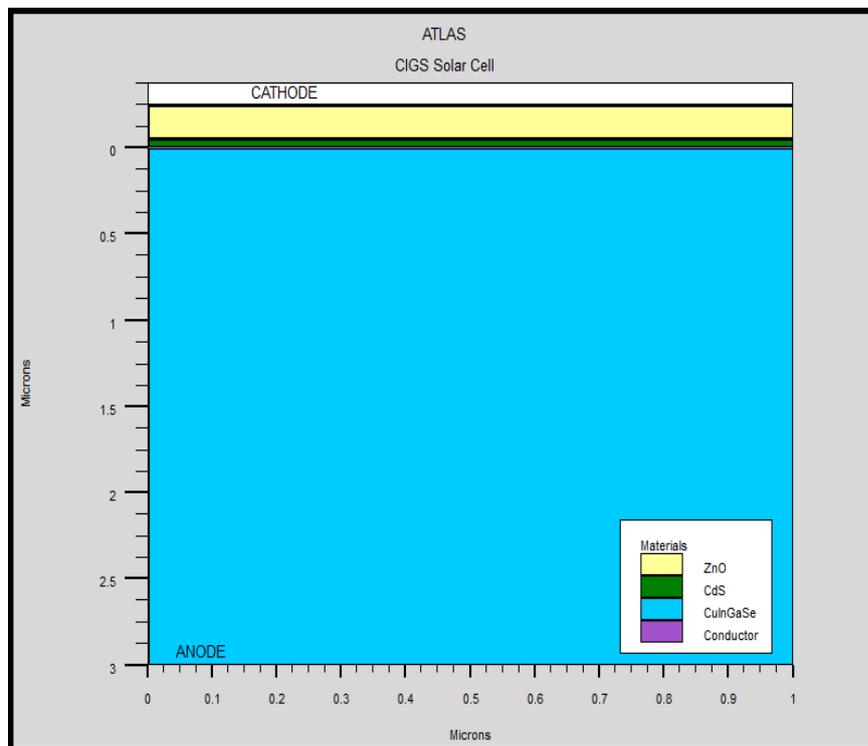


Figure V-1 : Structure bidimensionnelle d'une cellule solaire CIGS.

Une fois le maillage effectué, chaque zone de celui-ci doit être attribuée aux différents types de matériaux constituant notre cellule.

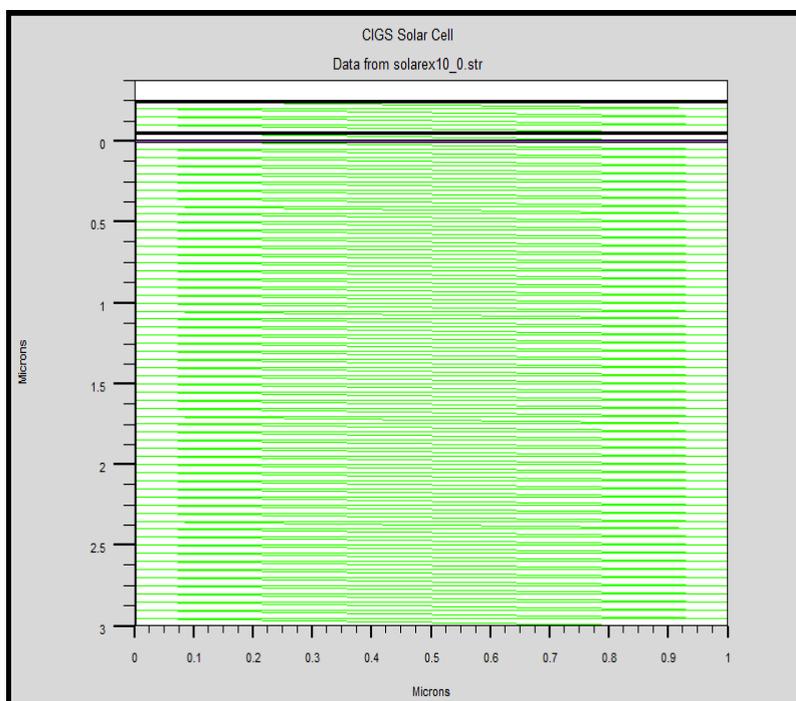


Figure V-2 : Maillage du dispositif.

Une fois les régions et les matériaux spécifiés, il faut définir au moins une électrode en contact avec un matériau semi-conducteur. Dans notre cas, deux électrodes sont utilisées, l'anode et la cathode. Les contacts métalliques en haut et en bas sont définis par leur travail de sortie et la vitesse de recombinaison en surface.

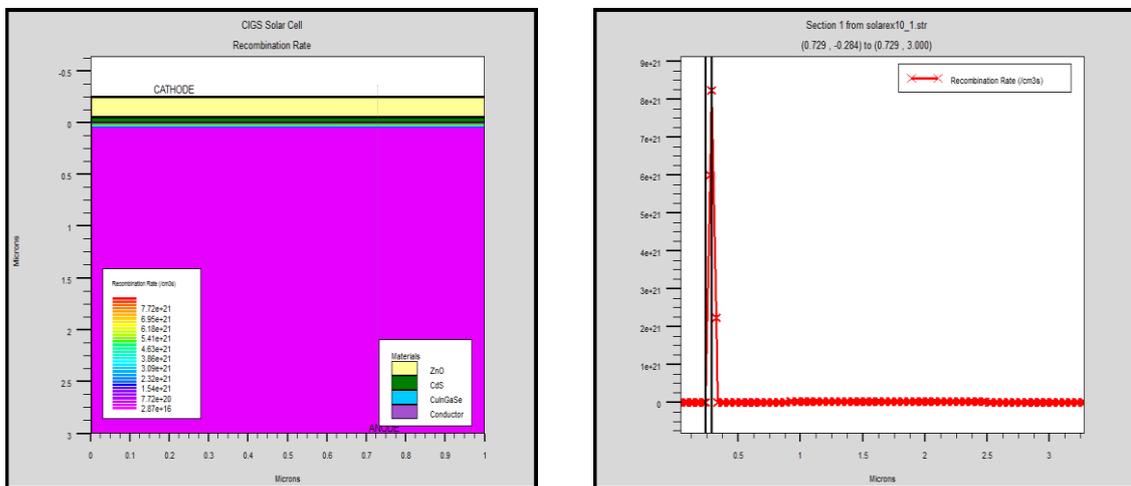
La modélisation de cette structure (n)ZnO/(n)CdS/(p)CIGS et la simulation par SILVACO, nous ont permis d'obtenir la caractéristique I-V. Celle-ci nous a donné les différentes caractéristiques électrique et optique (I_{CC} , V_{CO} , FF et η) représentées dans la section suivante.

La couche de fenêtre ZnO (type n) permet d'atteindre la conductivité nécessaire pour la collecte du porteur. Cette couche sert à la fois à limiter la formation de court-circuit dans les zones à recouvrement imparfait de CIGS par la couche tampon et à réduire les courants

de fuite. Cette couche d'oxyde doit avoir une transparence maximale pour permettre une transmission optimale de la lumière incidente utile dans l'absorbeur. La couche tampon CdS (type n) a un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif. Elle assure la transition électrique et structurelle entre CIGS et ZnO. Ainsi, elle permet une meilleure collecte des photons à courte longueur d'onde et réduit les pertes électriques dues aux mécanismes de recombinaison à l'interface CdS/CIGS. La plus grande quantité de la lumière du soleil passe à travers la fenêtre ZnO et la couche tampon en raison de leur bande interdite élevée.

Lorsque les photons atteignent l'absorbeur CIGS (type p), ils génèrent les paires électron-trou. Les paires électron-trou photo-générées seront collectées par le processus de dérive pour former le photocourant.

La figure V-3 représente le taux de recombinaison de la cellule solaire Al/ZnO/CdS/CIGS/Mo



a) Taux de recombinaison de la structure CIGS.
b) Taux de recombinaison sous forme de graphe

V.2.1.2.3- Caractérisation de structure :

Lorsque la cellule solaire est éclairée par des photons avec des énergies plus importantes ($E_{ph} > E_g$), des paires électron-trou seront générées et séparées dans l'absorbeur CIGS. Conduits par le gradient de concentration, les électrons photogénérés vont se diffuser dans la région de charge d'espace (SCR) et seront transférés en raison du champ électrique du SCR vers la couche de ZnO, tandis que les trous photogénérés sont accumulés dans la couche de CIGS. Pour la redistribution des porteurs de charge libres, l'énergie de Fermi E_F se divise en deux niveaux quasi-Fermi E_{Fn} et E_{Fp} , dont l'un est réservé pour les électrons et l'autre pour les trous [70-73]. Leur division se traduit par une photo-tension entre les bords de l'hétérojonction CIGS/CdS/ZnO. Cette photo-tension peut être pratiquement mesurée entre les électrodes de la cellule solaire.

La figure 3 montre les caractéristiques électriques du dispositif CIGS / CdS / ZnO.

À partir du graphique, les valeurs de tension en circuit ouvert (V_{oc}) et de densité de courant de court-circuit (J_{sc}) ont été obtenues. Le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité (η) ont été calculés. Dans toutes nos simulations, les résultats présentés ont été obtenus pour une surface d'attaque de 1cm^2 avec un rayonnement d'intensité 1000W/m^2 . Par ailleurs les dimensions de notre cellule de référence [9] sont celles qui ont été données dans le tableau V.1.

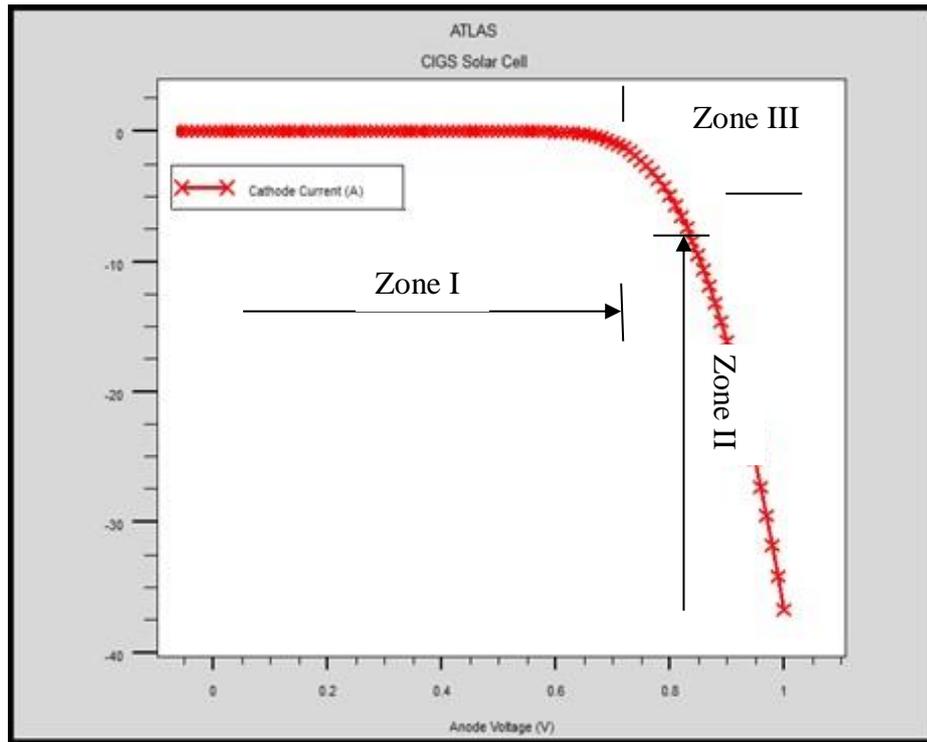


Figure V-4 : Caractéristique I-V de la cellule solaire CIGS.

La caractéristique de notre cellule solaire présente trois zones :

Zone I : la cellule se comporte comme un générateur de courant (pratiquement constant de valeur voisine de I_{CC}), Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants élevés et des tensions petites.

Zone II : la cellule solaire se comporte comme un générateur de tension en circuit ouvert V_{CO} . Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances faibles, des courants petits et des tensions élevées.

Zone III : Le fonctionnement de la cellule dans cette zone donne des puissances élevées, des courants et des tensions acceptables (son comportement est aléatoire).

La figure V-5 montre le rendement quantique EQE de la cellule solaire CIGS. La pente et le seuil de la courbe EQE dans la région des grandes longueurs d'onde dépendent de

l'énergie de la bande interdite de la couche CIGS qui à son tour est déterminée par le rapport de composition In/Ga et le gradient de composition présent dans la couche CIGS.

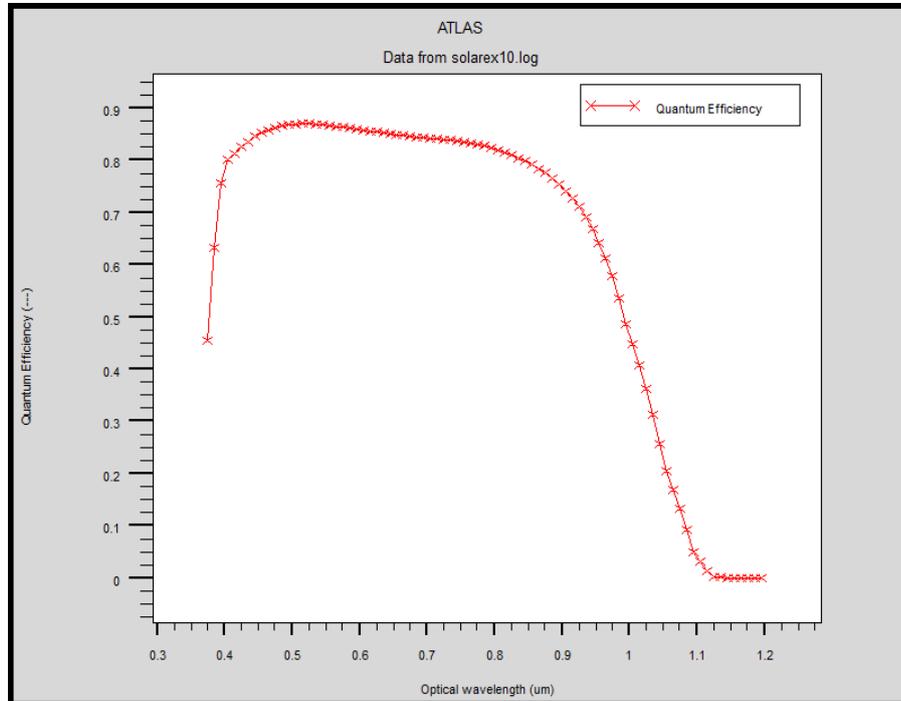


Figure V-5 : Rendement quantique de la cellule solaire CIGS.

Les paramètres de la cellule solaire de référence [4], sont évalués à partir de la caractéristique (I-V) simulée. Ils sont représentés dans le tableau IV-4 suivant :

Tableau V-4 : Les performances d'une cellule solaire à base de CIGS.

	Simulation (Silvaco)	Simulation (Dessis) [4]
I_{CC} (mA/cm ²)	31,90	34.7
V_{co} (V)	0.58	0.64
FF (%)	68.10	79
η (%)	16.83	17.6

En comparant nos résultats avec les résultats trouvés dans la référence [4], nous trouvons qu'il y a une diminution de 0.77%.

La simulation sous l'environnement Atlas-Silvaco nous a permis aussi de déterminer la densité de courant électrique total et le champ électrique au niveau de la structure qui sont représentés sur les figures V-6 et V-7 respectivement.

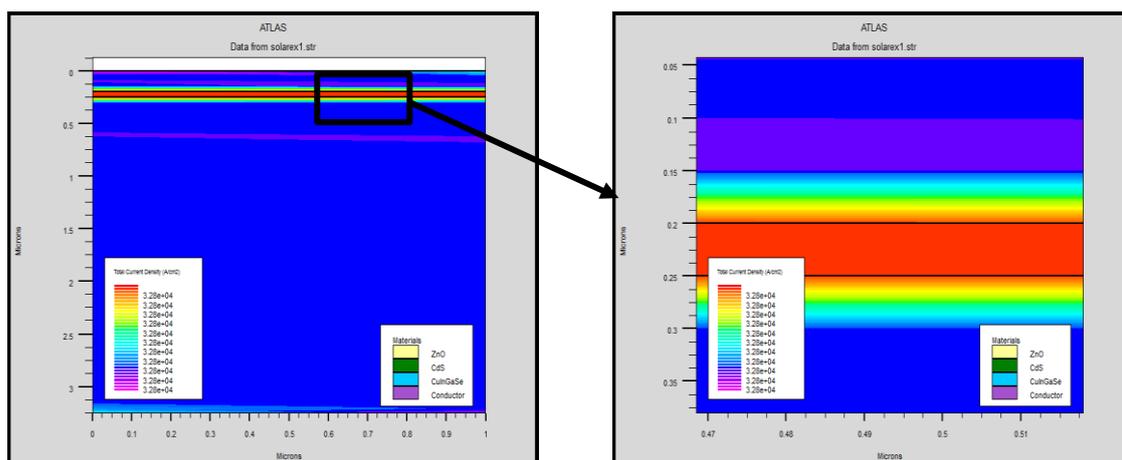


Figure V-6 : Densité de courant électrique total.

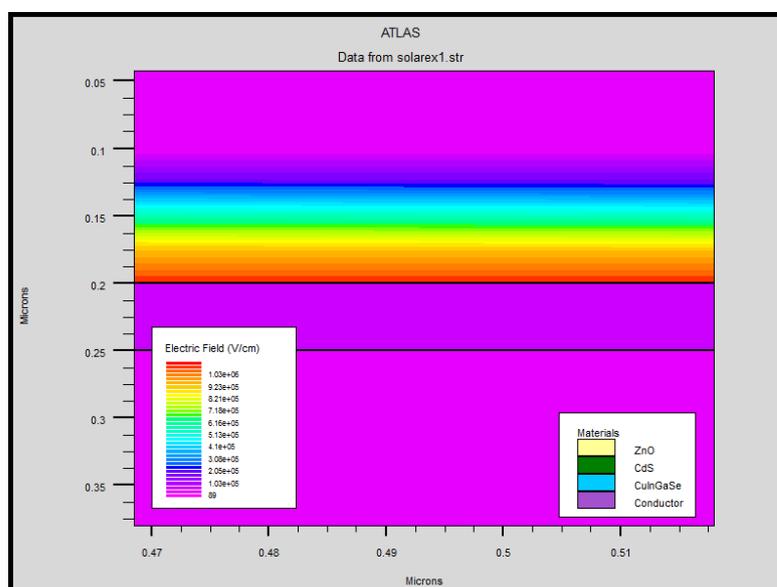


Figure V-7 : Champ électrique de la structure.

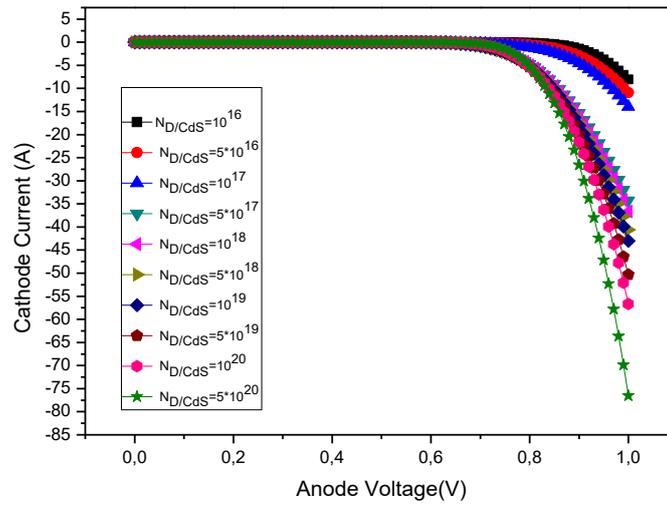
Nous allons donc essayer d'améliorer le rendement obtenu de 16.83% en faisant optimiser les deux paramètres électrique (dopage) et technologique (épaisseur) des trois couches (ZnO, CdS, CIGS).

V.2.1.2.4– Effet des couches CdS, CIGS et ZnO :

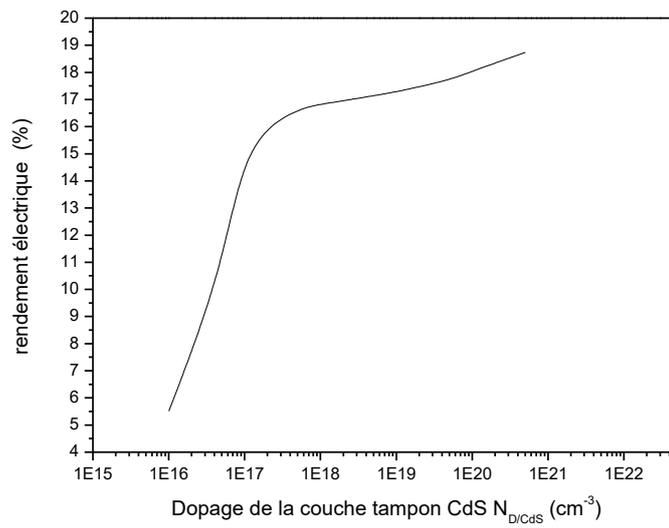
a) Effet de la couche tampon CdS :

➤ Influence du dopage de la couche tampon CdS :

Les figures V-8 et V-9 représentent respectivement la caractéristique I-V de notre cellule photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche tampon CdS allant de 10^{16} jusqu'à 5.10^{20}cm^{-3} et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de 50nm de CdS.



FigureV-8 : Influence du dopage de la couche tampon $N_{D/CdS}$ sur la caractéristique I-V.



FigureV-9 : Influence du dopage de CdS sur le rendement de conversion.

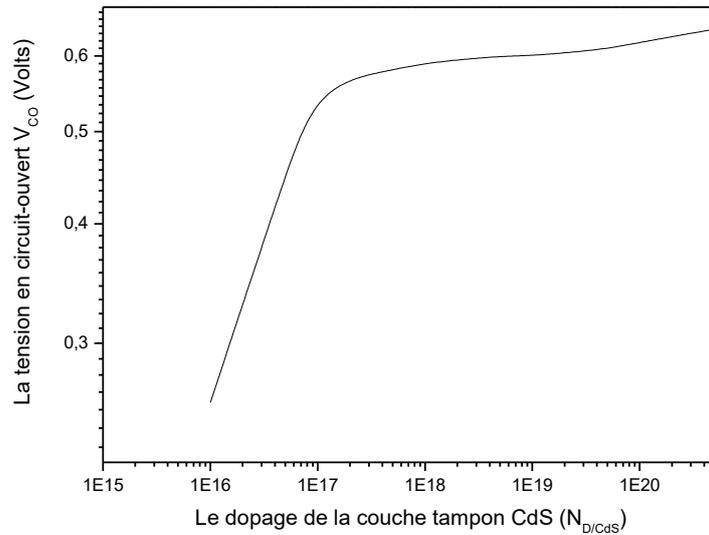


Figure V-10 : La variation de V_{CO} en fonction du dopage de la couche tampon CdS.

Les différentes caractéristiques de la structure sont récapitulées dans le tableau IV-5.

Tableau V-5 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Densité de dopage $N_{D/CdS}$	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm ²)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
10^{16}	5.52	24.12	35.605	0.26
5.10^{16}	10.62	64.66	36.525	0.45
10^{17}	15.52	74.45	37.236	0.56
5.10^{17}	16.67	88.97	37.485	0.58
10^{18}	16.83	76.04	37.528	0.59
5.10^{18}	17.14	76.00	37.601	0.6
10^{19}	17.29	76.67	37.601	0.6
5.10^{19}	17.72	77.05	37.724	0.61
10^{20}	18.05	77.10	37.765	0.62
5.10^{20}	18.74	77.37	37.859	0.64

Après variation du dopage de la couche tampon CdS, nous observons que ces courbes présentent deux zones différentes :

- La première zone (0-0.8V) : les courbes I-V sont apparemment identiques (ont la même allure) ; l'élévation du dopage n'a pas une influence significative sur la caractéristique I-V jusqu'à une tension de l'anode de 0.8V.

- La deuxième zone (0.8-1V) : les courbes I-V subissent des modifications, ces dernières présentent un changement significatif au point de fonctionnement (le maximum de puissance).

Nous remarquons à partir de la figure V-8, que plus on augmente le dopage de la couche tampon CdS au-delà de 10^{17}cm^{-3} , plus les différents paramètres et caractéristiques s'améliorent (la tension en circuit ouvert augmente avec la concentration du dopage) d'où une augmentation remarquable du rendement électrique. Pour une densité $N_{D/CdS}=5.10^{20}\text{cm}^{-3}$, un rendement de 18.74% et un facteur de forme de 77.37% (tableau V-5) sont obtenus.

Les courbes de caractéristique I-V subissent des changements au point de fonctionnement à cause de l'impact des résistances série et parallèle. En effet, la résistance série affecte l'allure de la caractéristique I-V (la caractéristique se déforme très rapidement, mais la tension de circuit ouvert n'est pas modifiée). Les résistances série et shunt sont liées à la technologie d'élaboration des jonctions et des électrodes. Il faut minimiser la résistance série R_s et faire en sorte que R_{sh} ne soit pas trop faible.

D'un autre côté, lorsque le dopage de la couche tampon augmente, la barrière de potentiel dans l'hétérojonction CdS/CIGS diminue, et permet une augmentation de la zone de charge d'espace, d'où une amélioration de la collecte des porteurs photogénérés et donc une augmentation du rendement de conversion.

Donc selon ces résultats, nous pouvons dire que pour avoir une amélioration des performances pour une structure à base de CIGS, une couche tampon de type n fortement dopée doit être utilisée.

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS (X_{CdS}) :**

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CdS} de 5 à 50 nm sur la caractéristique I-V et sur le rendement est illustré respectivement sur les figures V-11 et V-12 pour un dopage de 10^{18}cm^{-3} .

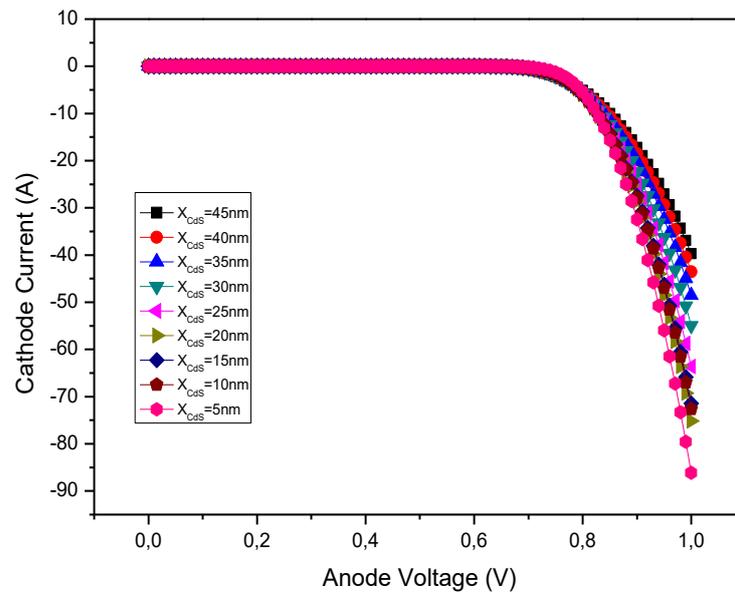


Figure V-11 : Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS sur la caractéristique I-V.

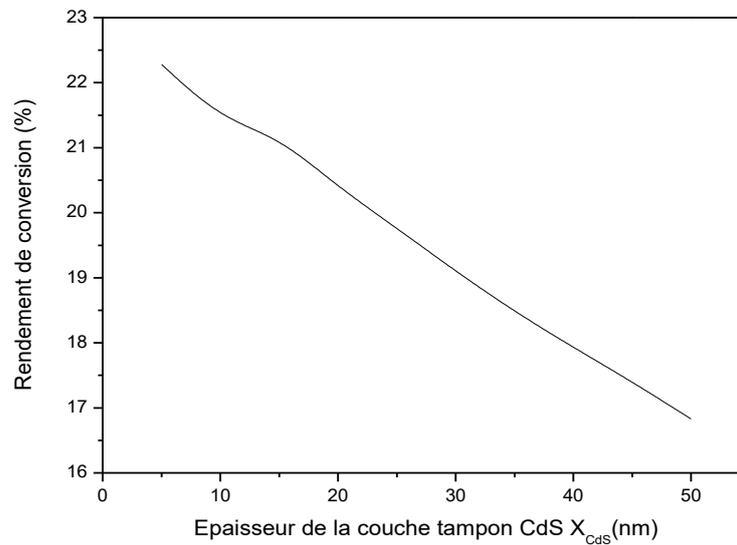


Figure V-12 : la variation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

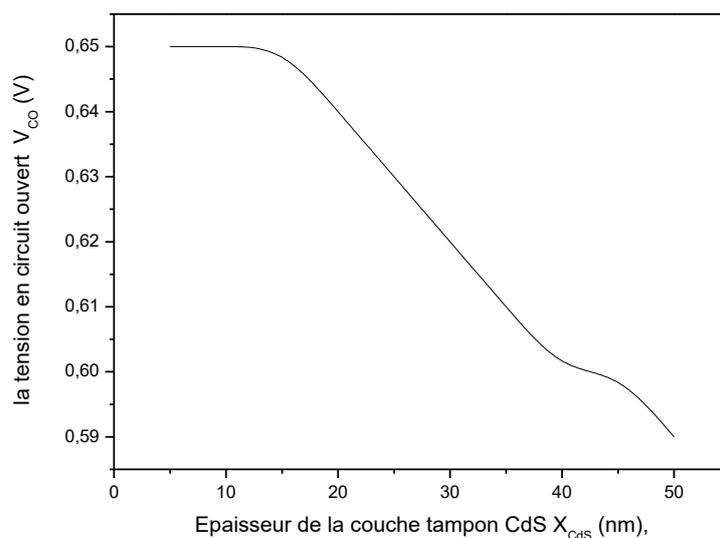


Figure V-13 : La variation de V_{CO} en fonction de l'épaisseur de la couche tampon CdS.

Les différentes caractéristiques pour différentes épaisseurs X_{CdS} sont récapitulées dans le tableau V-6 :

Tableau V-6 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CdS $X_{D/CdS}$ (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{cc}	Tension en circuit ouvert V_{CO}
50	16.83	76.04	37.528	0.59
45	17.40	76.48	37.919	0.6
40	17.93	78.10	38.280	0.6
35	18.48	78.38	38.665	0.61
30	19.10	78.87	39.063	0.62
25	19.76	79.41	39.496	0.63
20	20.40	79.75	39.981	0.64
15	21.16	80.20	40.590	0.65
10	21.45	80.32	41.097	0.65
5	22.28	82.01	41.809	0.65

Nous remarquons que la caractéristique I-V montre une meilleure forme pour les petites épaisseurs de CdS. Chaque fois que l'épaisseur augmente la caractéristique I-V se déforme.

La variation de l'épaisseur de la couche tampon avec le rendement montre qu'il y a une diminution du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CdS. Nous obtenons un rendement de 22.28% avec une épaisseur de 5nm.

Les variations dans l'épaisseur de la couche CdS influent sur les courbes I-V et sur le rendement car il existe une absorption considérable des photons ($E_{\text{photon}} > E_{\text{CdS}} = 2.4\text{eV}$) dans cette couche. L'absorption dans la couche tampon diminue le nombre des photons incidents qui ont une énergie $h\nu > E_{\text{CdS}}$. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent pas générer de paire électron-trou et donc perdue. L'excès d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite est principalement dissipé sous forme de chaleur (phénomène de thermalisation). Ceci influe sur la création des paires électron-trou contribuant à l'ensemble de photocourant d'où la diminution du rendement.

Une couche de CdS avec son gap de 2.4eV agit de sorte que l'absorption soit dans le domaine de courtes longueurs d'ondes. De ce fait, un film de CdS d'une épaisseur de $0.1\mu\text{m}$ peut absorber jusqu'à 63% de la lumière incidente à énergie supérieure à E_g [5,9]. Le but est donc de récupérer les photons perdus afin d'améliorer le rendement de conversion de la cellule solaire. Du fait que la lumière absorbée dans le CdS ne contribue pas significativement dans le photocourant collecté, il est souhaitable que cette couche soit d'épaisseur minimale. En outre, la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que la diffusion. Comme il n'y a pas de zone de charge dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires est très courte, la couche CdS est en fait une couche morte du point de vue photovoltaïques. Il est préférable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.

Le rendement le plus élevé (22.18%) a été obtenu pour une épaisseur de 5 nm. En effet, lorsque leur taille diminue, le nombre de particules par gramme s'accroît

considérablement. Et donc si la taille de la couche tampon diminue, le matériau CdS devient un bon absorbeur.

b) Effet de la couche d'absorbeur CIGS :

➤ **Influence du dopage de l'absorbeur CIGS ($N_{A/CIGS}$) :**

Pour voir l'influence du dopage de l'absorbeur CIGS nous avons varié $N_{A/CIGS}$ de 10^{12} à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. L'influence du dopage de l'absorbeur CIGS sur la caractéristique I-V est représentée sur la figure V-14 et la variation du rendement de conversion en fonction du dopage est illustrée sur la figure V-15.

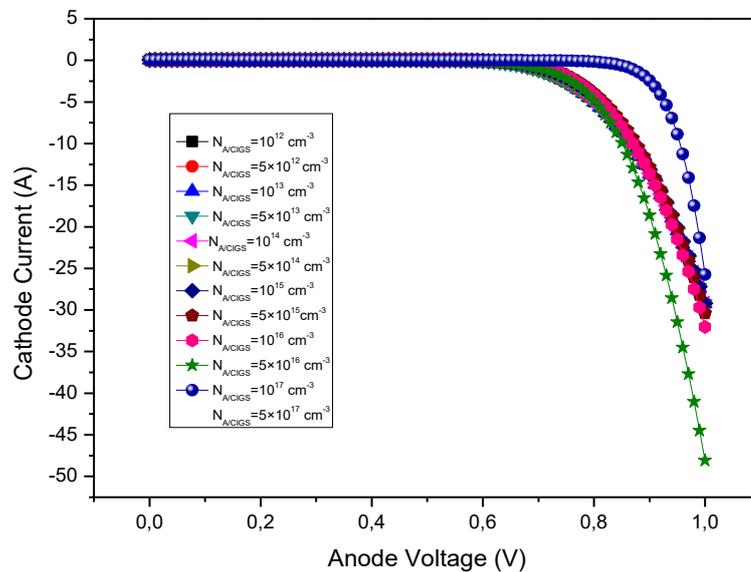


Figure V-14 : Influence du dopage $N_{A/CIGS}$ sur la caractéristique I-V.

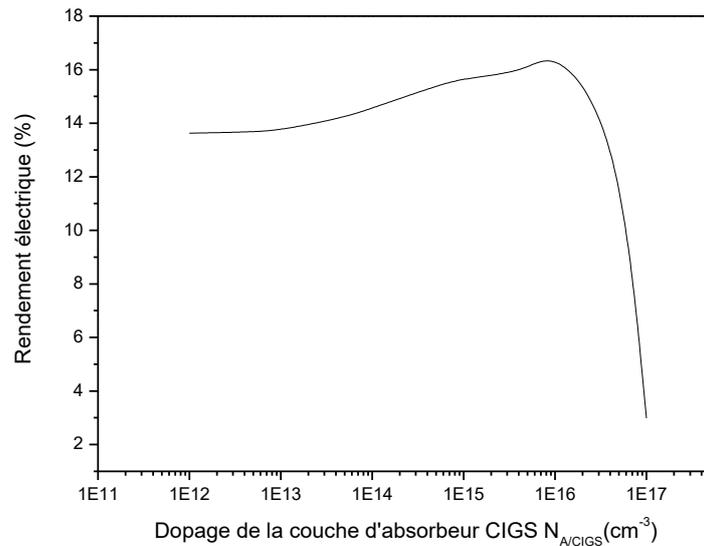


Figure V-15 : Influence du dopage de l'absorbeur CIGS sur le rendement.

Les résultats de simulation sont récapitulés dans le tableau V-7 :

Tableau V-7 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Densité de dopage $N_{D/CIGS} (cm^{-3})$	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit $I_{CC} (mA/cm^2)$	Tension en circuit ouvert $V_{Co} (V)$
10^{12}	13.63	73.74	34.241	0.54
5.10^{12}	13.68	73.94	34.275	0.54
10^{13}	13.74	74.17	34.316	0.54
5.10^{13}	14.22	74.73	34.602	0.55
10^{14}	14.56	75.93	34.869	0.55
5.10^{14}	15.39	76.76	35.181	0.57
10^{15}	15.68	77.08	38.088	0.58
5.10^{15}	15.93	73.69	36.038	0.6
10^{16}	16.81	76.12	36.812	0.6
5.10^{16}	13.86	71.70	37.899	0.51
10^{17}	2.99	12.30	37.457	0.65

Nous remarquons que ces caractéristiques présentent deux zones :

- La première zone (0-0.7V) : les courbes ont la même forme pour différentes valeurs de dopage.
- La deuxième zone (0.7-1V) : les courbes divergent au point de fonctionnement (le point maximum de la puissance) à partir de la valeur du dopage $10^{17} cm^{-3}$.

Nous remarquons aussi que le rendement subit une augmentation pour un dopage entre 10^{12} et 10^{16}cm^{-3} mais commence à diminuer dès qu'on augmente la concentration du dopage au-delà de 10^{16}cm^{-3} . Le rendement le plus élevé est obtenue à la concentration de 10^{16}cm^{-3} .

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

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) :**

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche tampon X_{CIGS} de 400nm à $4\mu\text{m}$ sur la caractéristique I-V et sur le rendement est illustré respectivement sur les figures V-16 et V-17 pour un dopage de 10^{16}cm^{-3} .

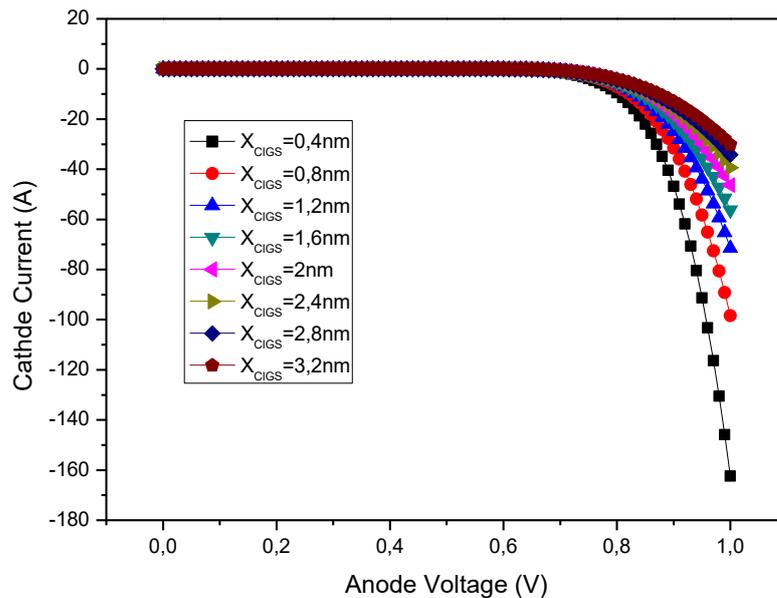


Figure V-16 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.

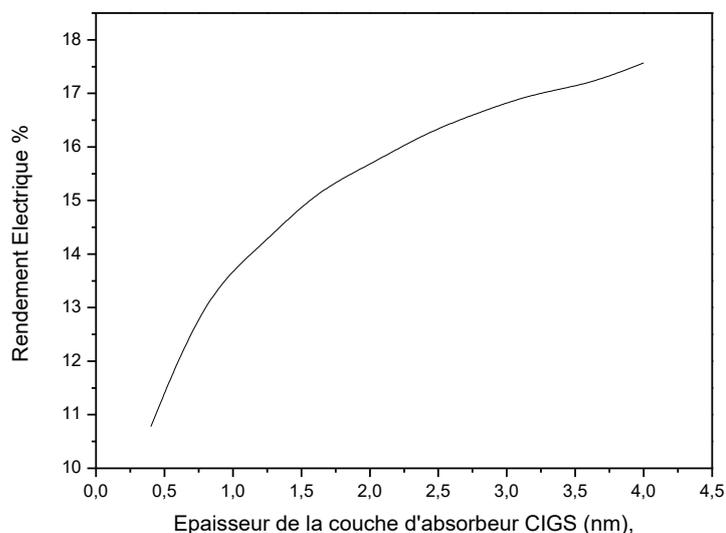


Figure V-17 : Influence de l'épaisseur de la couche d'absorbeur CIGS (X_{CIGS}) sur la caractéristique I-V.

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques de la structure pour différentes épaisseurs.

Tableau V-8 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CIGS X_{CIGS} (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF (%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm²)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
0.4	10.78	70.12	27.451	0.56
0.8	13.26	74.85	31.079	0.57
1.2	14.14	75.69	33.107	0.58
1.6	15.16	75.77	34.503	0.58
2	15.67	76.41	35.576	0.58
2.4	16.25	75.54	36.453	0.59
2.8	16.65	75.97	37.165	0.59
3.2	17.00	75.82	38.401	0.59
3.6	17.17	76.17	37.838	0.59
4	17.57	76.56	38.899	0.59

De même que pour le dopage, cette dernière montre que la caractéristique I-V présente ainsi deux zones :

- La première zone (0-0.8) V : les courbes ont la même forme pour différentes valeurs d'épaisseur X_{CIGS} .
- La deuxième zone (0.8-1) V : les courbes divergent au point de fonctionnement.

La figure V-17 montre qu'il y a une augmentation du rendement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche CIGS. Nous avons pu obtenir un rendement maximal de 17.57% avec une épaisseur de 4 μm .

Le rendement décroît lorsque l'épaisseur de la CIGS est réduite, c'est que les transporteurs seront générés plus près du contact arrière et ont une probabilité plus élevée de recombinaison de contact arrière.

Quand les porteurs atteignent la couche d'absorbeur CIGS (la jonction p-n), ils vont se recombiner vers la couche tampon CdS, sinon ils vont circuler juste au sein de la couche d'absorbeur CIGS ce qui diminue la densité du courant photogénéré et par voie de conséquence la diminution du rendement de conversion.

Nous concluons qu'il faut choisir une épaisseur idéale pour avoir le meilleur transport des porteurs au niveau de la couche d'absorbeur CIGS et de cette couche vers la couche tampon CdS. Dans notre cas, l'épaisseur idéale pour avoir un rendement élevé est environ de 4 μm .

C) Effet de la couche fenêtre ZnO :

➤ Influence du dopage de la couche ZnO ($N_{\text{D/ZnO}}$):

Les figures V-18 et V-19 représentent respectivement la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque pour une gamme de dopage de la couche fenêtre ZnO allant de 10^{16} jusqu'à 5.10^{20}cm^{-3} et la variation du rendement électrique en fonction du dopage, pour une épaisseur de 200nm de ZnO.

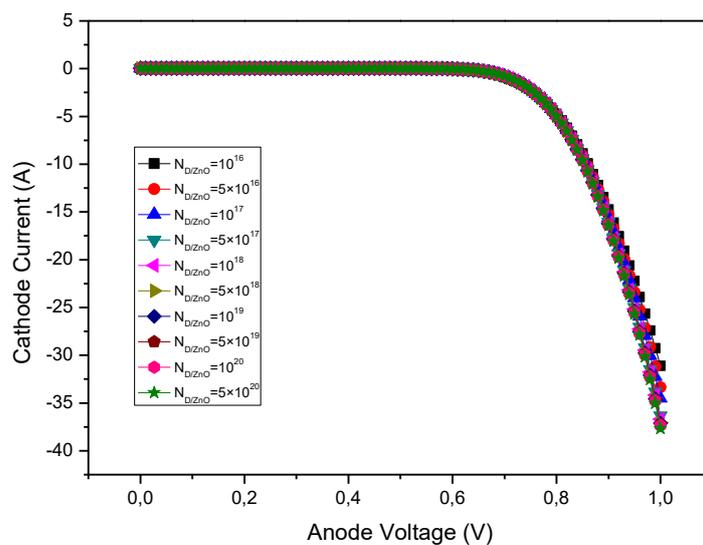


Figure V-18 : Influence du dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur la caractéristique I-V.

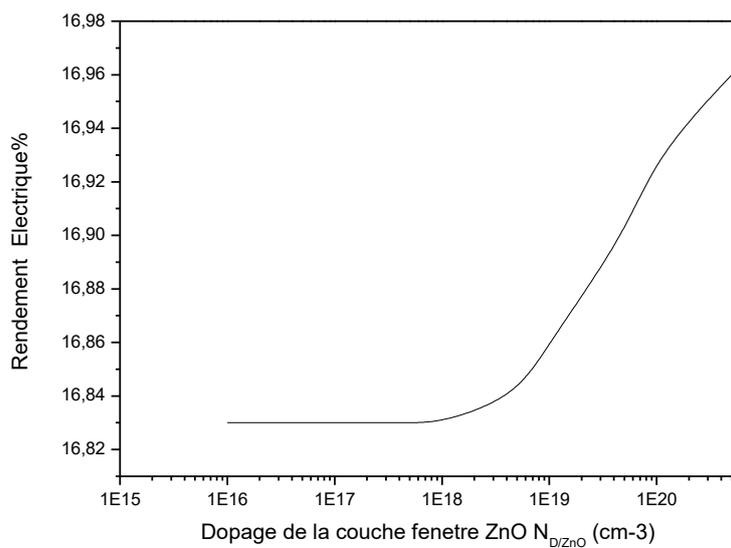


Figure V-19 : Influence de la densité de dopage de la couche fenêtre $N_{D/ZnO}$ sur le rendement.

Les résultats de simulation sont récapitulés dans le tableau V-9 :

Tableau V-9 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Densité de dopage $N_{D/CdS}$	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm ²)	Tension en circuit ouvert V_{CO} (V)
10^{16}	16.83	76.03	37.522	0.59
5.10^{16}	16.83	76.03	37.522	0.59
10^{17}	16.83	75.39	37.523	0.59
5.10^{17}	16.83	75.40	37.526	0.59
10^{18}	16.83	75.41	37.528	0.59
5.10^{18}	16.84	75.42	37.548	0.59
10^{19}	16.86	74.42	37.581	0.59
5.10^{19}	16.90	72.79	37.713	0.59
10^{20}	16.93	75.48	37.720	0.59
5.10^{20}	16.96	75.65	37.725	0.59

D'après l'allure de différentes courbes, nous constatons que les courbes ont parfaitement la même forme ce qui nous permet de dire que la concentration du dopage de la couche fenêtre n'influe pas de manière significative sur la caractéristique I-V de la structure.

Nous remarquons ainsi que le rendement électrique reste stable de 16.83% entre $N_{D/ZnO}=10^{16}cm^{-3}$ et $N_{D/ZnO}=5.10^{18}cm^{-3}$ puis il subit une légère augmentation de 0.13% en atteignant les 16.96% pour un dopage de $5.10^{20}cm^{-3}$.

Pour la couche fenêtre ZnO, le rendement n'augmente que lorsque le dopage atteint la valeur de $10^{18}cm^{-3}$. C'est à cette concentration que l'augmentation du nombre des dopants peut améliorer la collecte des porteurs photogénérés et alors l'augmentation du rendement électrique. Donc pour avoir une amélioration du rendement, une couche fenêtre de ZnO de type n fortement dopée doit être utilisée.

➤ **Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (XZnO) :**

Les figures V-20 et V-21 représentent respectivement la caractéristique I-V de la cellule photovoltaïque pour différentes épaisseurs de la couche fenêtre ZnO entre 200nm et 20nm et la variation du rendement électrique en fonction de l'épaisseur, pour un dopage de $10^{18}cm^{-3}$.

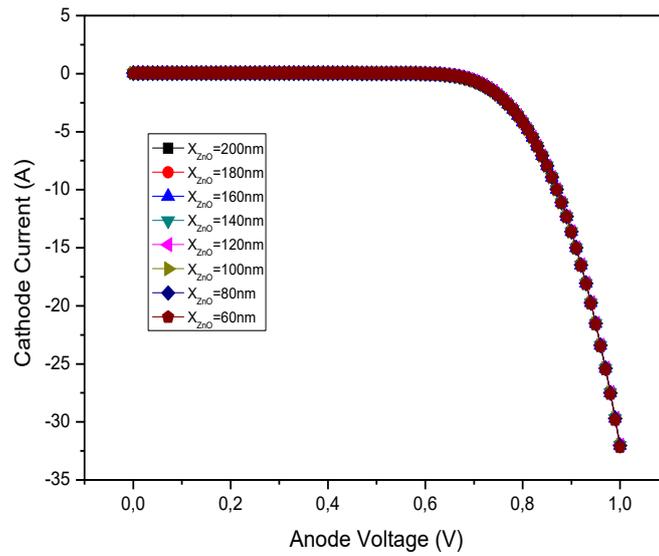


Figure V-20 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur la caractéristique I-V.

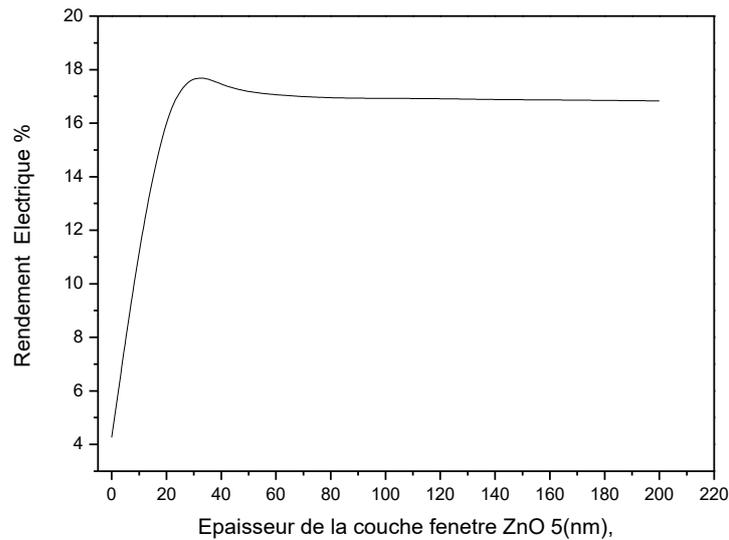


Figure V-21 : Influence de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO (X_{ZnO}) sur le rendement électrique.

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques de la structure pour différentes épaisseurs.

Tableau V-10 : Caractéristiques de cellule solaire de CIGS.

Epaisseur de la couche CdS $X_{D/CdS}$ (nm)	Rendement η (%)	Facteur de forme FF(%)	Courant à court-circuit I_{CC} (mA/cm ²)	Tension en circuit ouvert V_{CO}
200	16.83	76.14	37.528	0.59
180	16.85	75.39	37.563	0.59
160	16.87	75.40	37.617	0.59
140	16.88	75.39	37.654	0.59
120	16.92	75.41	37.723	0.59
100	16.93	75.39	37.762	0.59
80	16.94	75.32	37.801	0.59
60	17.04	75.37	38.013	0.59
40	17.28	75.31	38.004	0.59
20	18.61	75.88	38.325	0.64
0	4.26	73.07	40.936	0.53

Les caractéristiques I-V présentés dans la figure V-20 ont exactement la même allure malgré la variation de l'épaisseur de cette couche, de même que pour la concentration du dopage, la variation de l'épaisseur de cette couche ne montre aucune influence sur la caractéristique I-V.

La variation du rendement de conversion en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO passe par deux étapes. Une très légère augmentation avec la diminution de l'épaisseur entre 16.83% (200nm) et 16.94% (80nm), une augmentation rapide jusqu'à l'épaisseur de 20nm et puis une diminution très rapide pour une annulation de cette couche.

Le rendement électrique varie avec l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé quand l'épaisseur de la couche ZnO était environ 20 nm.

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

En outre, quand la couche ZnO est très épaisse, la performance de cellules dégrade en raison d'un côté de l'augmentation de la résistance en série (augmentation des pertes).

D'un autre côté, plus l'épaisseur diminue plus l'absorption augmente (pour les longues longueurs d'onde). Par conséquent une épaisseur optimale de la couche ZnO est nécessaire pour la meilleure performance de la pile solaire.

Cette étude nous a permis d'un coté de trouver les paramètres optimums de chaque couche que constitue la structure à savoir ZnO, CdS et CIGS qui donnent les meilleurs rendements dans le but de concevoir la structure optimale de notre cellule solaire, en combinant les paramètres optimaux de chaque couche en une structure d'où nous avons pu atteindre un rendement de conversion de 24.36% .

Les rendements optimaux obtenus par la simulation sont récapitulés dans le tableau ci-dessous représenté.

Tableau V-11 : Les rendements optimaux obtenus en fonction du dopage et l'épaisseur de la couche fenêtre ZnO, la couche tampon CdS et la couche d'absorbeur CIGS.

	ZnO		CdS		CIGS		Rendement électrique (%)
	$N_{D/ZnO}$ (cm^{-3})	$X_{ZnO}(nm)$	$N_{D/CdS}$ (cm^{-3})	$X_{CdS}(nm)$	$N_{A/CIGS}$ (cm^{-3})	X_{CIGS} (nm)	
Cellule de référence	10^{18}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta=16.83$
Cellule n°1	5×10^{20}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta=16.96$
Cellule n°2	10^{18}	20	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta=18.61$
Cellule n°3	5×10^{20}	20	10^{18}	50	2×10^{16}	3000	$\eta=18.80$
Cellule n°4	10^{18}	200	5×10^{20}	50	2×10^{16}	3000	$\eta=18.74$
Cellule n°5	10^{18}	200	10^{18}	5	2×10^{16}	3000	$\eta=22.28$
Cellule n°6	10^{18}	200	5×10^{20}	5	2×10^{16}	3000	$\eta=23.71$
Cellule n°7	10^{18}	200	10^{18}	50	10^{14}	3000	$\eta=16.81$
Cellule n°8	10^{18}	200	10^{18}	50	2×10^{16}	4000	$\eta=17.57$
Cellule n°9	10^{18}	200	10^{18}	50	10^{16}	4000	$\eta=17.57$
Cellule n°10	5×10^{20}	20	5×10^{20}	5	10^{16}	4000	$\eta=24.36$

Le rendement électrique de conversion de la cellule solaire augmente de 16.83% jusqu'à 24.36%. Cette amélioration varie d'une couche à une autre. Les variations au niveau de la couche tampon CdS présente le rendement le plus élevé (23.71%).

Nous présentons les paramètres optimums de la structure optimale obtenus par notre simulation dans le tableau V-12 suivant.

Tableau V-12 : Paramètres optimum ayant donné $\eta=24.36\%$.

ZnO		CdS		CIGS		η (%)	FF (%)	I_{cc} (mA/cm ²)	V_{co} (V)
$N_{D/ZnO}$ (cm ⁻³)	X_{ZnO} (nm)	$N_{D/CdS}$ (cm ⁻³)	X_{CdS} (nm)	$N_{A/CIGS}$ (cm ⁻³)	X_{CIGS} (nm)				
5×10^{20}	20	5×10^{20}	5	1×10^{16}	4000	24.36	82.96	44.5	0.66

Nous avons constaté que les deux paramètres, dopage et épaisseur, ont un impact très significatif sur l'amélioration du rendement de la conversion électrique. En effet, la variation du dopage peut affecter les porteurs photogénérés. D'un côté, il est préférable d'augmenter la concentration du dopage, car cette augmentation permet une amélioration de la collecte des porteurs photogénérés que ce soit pour la couche fenêtre ZnO ou la couche tampon CdS. Par contre, au niveau de l'absorbeur CIGS, un dopage de l'ordre de 10^{16}cm^{-3} est suffisant pour donner un meilleur rendement. Du fait des largeurs de bandes interdites élevées, les couches ZnO et tampon (CdS) laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtres), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS. Donc une concentration de dopage élevée peut alors affecter le transport des porteurs au sein de l'absorbeur CIGS ce qui influe sur le rendement par une diminution. Selon notre étude de simulation, une couche de CdS et une couche de ZnO fortement dopé de type n de l'ordre de $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ avec une couche d'absorbeur CIGS dopé de type p de 10^{16}cm^{-3} doivent être utilisées pour avoir un rendement de conversion amélioré. De même la variation de l'épaisseur peut affecter la collecte les porteurs photogénérés, nous avons pu optimiser des épaisseurs idéales pour chaque couche qui permet à la fois la meilleure absorption de porteur des photons de courte longueur d'onde et une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

V.2.2- Cellules solaire à couches minces CIGS nanostructurées :

Les rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires, issus de la technologie des « couches minces », ne cessent de progresser. Au cours de ces dernières années. Les cellules solaires CIGS montrent des améliorations remarquables en termes de conversion d'énergie efficace [10-12]. Le Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) s'est révélé être un matériau photovoltaïque très prometteur car il a permis d'obtenir des rendements de conversion importants. Il est aussi doté d'une énergie de bande interdite directe qui peut être réglée dans la plage de $E_g=1\text{eV}$ (CuInSe₂) à $E_g=1,7\text{eV}$ (CuGaSe₂) [13,14]. Par ailleurs, un coefficient d'absorption élevé ajouté à d'autres propriétés est à l'origine de l'essor de commercialisation de ce matériau par plusieurs sociétés qui se différencient souvent sur la base de leur procédé de synthèse d'absorbeurs [13,14].

En 2008, le Laboratoire national des énergies renouvelables (NREL) a obtenu une efficacité élevée des cellules CIGS de l'ordre de 19,9% [15] en utilisant le CdS comme couche tampon. Les performances de cette cellule ont été encore améliorées par la réduction de la recombinaison lors du dépôt de CIGS. Cette réduction de la recombinaison a résulté de l'achèvement du traitement de dépôt en trois étapes avec une couche pauvre en Ga (riche en In). De 2013 à 2017 d'autres laboratoires ont pu obtenir une efficacité de 20,4% [16] à 22,5% [16]. Plusieurs recherches ont étudié la croissance, le traitement de surface et la caractérisation optoélectronique de ces matériaux, des éléments qui nous permettent d'obtenir plus d'informations sur les performances des cellules et leurs limites réelles. En outre, les cellules solaires CIGS offrent également d'autres avantages tels qu'un rapport de performance plus élevé et un temps de récupération d'énergie plus faible par rapport au silicium, et une bonne stabilité par rapport aux cellules solaires organiques ou aux cellules solaires hybrides organiques / inorganiques [17,18].

Bien que les cellules solaires à couche mince CIGS présentent une efficacité de conversion élevée, l'évolution de la nanotechnologie et la demande accrue d'efficacité de

conversion photoélectrique ont suscité un intérêt accru pour la préparation de cellules solaires à base de nanostructures. Pour aider au développement de procédés alternatifs et éventuellement pour contribuer aux efforts visant à améliorer la cellule championne actuelle, une conception émergente de cellules solaires vise à transférer la structure plane typique en une structure tridimensionnelle en utilisant des nanostructures unidimensionnelles pour construire des dispositifs plus performants.

L'attractivité des cellules solaires à nanofils est due principalement à deux propriétés optiques : l'absorption de la lumière qui se produit le long de l'axe du nanofil, ce qui augmente la voie d'absorption, et la possibilité d'adapter la bande interdite en modifiant simplement la géométrie du nanofil. Ceci donne de nouveaux degrés de liberté et permet la conception de nouveaux profils d'absorption. Ces nanostructures sont aussi caractérisées par un rapport hauteur / largeur élevé et par de petites sections transversales. Cette configuration morphologique et géométrique contribue à générer une grande capacité et à atténuer les contraintes au niveau des interfaces latérales tout en évitant les défauts néfastes inhérents à la discordance de réseau [19].

De nombreux nanofils inorganiques (NW), notamment les groupes III – V, CdTe, CdS, CdSe, ZnO et TiO₂ NWs [18-24], ont été expérimentés dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules et de réduire les coûts. Des structures tridimensionnelles à base de nanofils cœur-coquille ZnO/CdS et ZnO/(Zn,Mg)O intégrés dans Cu(In,Ga)Se₂ ont montré un rendement de 2.18% et 4.1% respectivement par rapport à un rendement de 1.38% et 3.1% pour les mêmes structures en couches minces [25]. Les cellules solaires hybrides en nanocône de silicium ou en polymère à nanofil ont montré une efficacité de cellule solaire d'environ 10% [26,27]. Un réseau de nanofils InP a également été appliqué dans les cellules solaires et a donné 13,8% d'efficacité de cellules solaires [28,33]. Les réseaux de nano pointe CIGS fabriqués sans post-sélénisation ont atteint une efficacité de 5,2%

des cellules solaires [29]. Une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée 3D utilisant un film de nanofils d'ITO comme électrode arrière a montré une efficacité de 6.29% [1]. Bien que ces valeurs d'efficacité soient faibles par rapport aux cellules solaires de deuxième génération, les cellules solaires nanostructurées utilisant une couche fenêtre en nanocône d'AlGaAs sur une jonction de GaAs plane ont montré une efficacité de conversion solaire en électrique de 17% [30].

En 2016, Dick van Dam et al., ont amélioré l'absorption dans les cellules solaires à nanofils de phosphure d'indium (InP) en utilisant une diffusion vers l'avant à large bande de nanoparticules d'ITO auto-alignées au-dessus de la couche de contact supérieure transparente. Il en a résulté, par simulation, une cellule solaire à nanofils avec un rendement de conversion photovoltaïque de 17,8% et une densité de courant de court-circuit de 29,3 mA/cm² [31].

En 2017, un rendement élevé est obtenu de 18.30% pour une cellule solaire en couches minces CdTe à base d'une couche fenêtre CdS à nanofils [32].

Dans ce travail, nous modélisons deux structures de cellules solaires et nous simulons leurs paramètres physiques, électriques et géométriques en utilisant le logiciel tridimensionnel ATLAS-SILVACO. La première structure en couches minces à base d'hétérojonction Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al a donné lieu à l'étude de l'influence des paramètres physiques et géométriques en fonction des variations de la concentration de dopage et de l'épaisseur de la couche active CIGS ; son objectif est d'obtenir les meilleures performances. Les modifications de ces deux paramètres affectent de manière significative l'efficacité de conversion du dispositif. Dans le but d'identifier l'influence des couches minces nanostructurées sur les performances photovoltaïques, la deuxième structure a été réalisée en utilisant un contact arrière en nanofils d'ITO au lieu du Molybdène (Mo) en couches minces. Le choix des nanofils d'ITO et leur utilisation

comme électrode est justifié par leur rapport hauteur / largeur élevé ; cette particularité leur confère plusieurs avantages importants par rapport aux nanoparticules ITO et aux films minces ITO polycristallins conventionnels. Les nanofils ITO sont des matériaux unidimensionnels de forme cylindrique pleine de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns ; ils comportent des interfaces lisses et leur structure atomique est hautement cristalline. Une telle combinaison de fonctionnalités fait des nanofils ITO un matériau d'électrode transparent très intéressant [1,2,3]. Nous concevons l'hétérojonction nanofils d'ITO/CIGS/CdS/ZnO/Alen utilisant le module DEVEDIT du logiciel SILVACO. Nous évaluons les performances photovoltaïques, telle la densité de courant à court-circuit (J_{CC}), la tension en circuit-ouvert (V_{CO}), le facteur de forme (FF) et le rendement électrique (η), en déterminant la caractéristique densité de courant – tension ($J_{SC}-V$).

Ainsi, les cellules solaires à nanofils fournissent une flexibilité importante au traitement des interfaces grâce aux changements de la taille et de la densité des nanofils. Les effets de l'interface sur la séparation de la charge et la recombinaison jouent un rôle essentiel dans les dispositifs à cellule solaire. Par une conception ciblée, l'étude de l'impact d'intégration des nanofils aux structures à couches minces aidera à optimiser et à améliorer les performances des cellules solaires.

V.2.2.1-Les paramètres du dispositif étudié :

Nous avons établi un code de calcul spécifique aux structures étudiées. Par la suite, nous avons défini la structure susceptible de donner un rendement électrique optimal. Les paramètres de simulation de cellule solaire implémentés dans le code ATLAS-SILVACO sont présentés dans les tableaux V-2 et V-13.

Tableau V-13. Paramètres de simulation des contacts avant et arrière [4,12].

Propriétés de couches	Aluminium (Al)	Molybdène (Mo)	ITO-NW
Epaisseur (nm)	500	1000	-
Diamètre (nm)	-	-	80
Longueur (nm)	-	-	500
Travail de sortie	4.3	4.95	4.7
Résistivité (Ω .cm)	2.654×10^{-6}	5.2×10^{-6}	2.66×10^{-4}
Constante Diélectrique	9	10	13.6
Indice Real	*	*	1.7825
Indice de réfraction Imaginaire	*	*	1.5789×10^{-2}

* : Les indices de réfraction réelle et imaginaire sont pris de la base de données SOPRA, qui se trouve dans la plateforme numérique du logiciel.

V.2.2.2-Simulation de dispositifs :

Dans cette deuxième partie de notre travail, nous avons étudié l'intégration des nanofils dans la structure précédente pour mettre en évidence l'influence des couches minces nanostructurées sur les performances de la cellule solaire. Pour se faire, nous avons remplacé le contact arrière de molybdène Mo en couche mince par un contact arrière en nanofil d'ITO. Une cellule solaire CIGS nanostructurée, a été simulée avec une configuration de substrat composée d'un contact avant en Al, d'une couche de fenêtre ZnO, d'une couche tampon CdS, d'une couche absorbante CIGS et d'une couche de nanofils d'ITO utilisée comme un contact arrière déposé sur du verre.

Nous avons construit cette structure en utilisant le module DEVEDIT. Nous avons choisi l'outil « DEVEDIT » pour générer un nouveau maillage au niveau de chaque tige de nanofils d'ITO. De même pour la couche d'absorbeur CIGS, qui est déposé sur le contact arrière nanostructuré et donc intégré au niveau des espaces entre les nanofils d'ITO. DEVEDIT a une résolution de maillage plus avancée qui permet d'avoir des résultats plus précis et plus performants.

Un schéma et un maillage de cette structure sont représentés sur les figures suivantes V-22 et V-23.

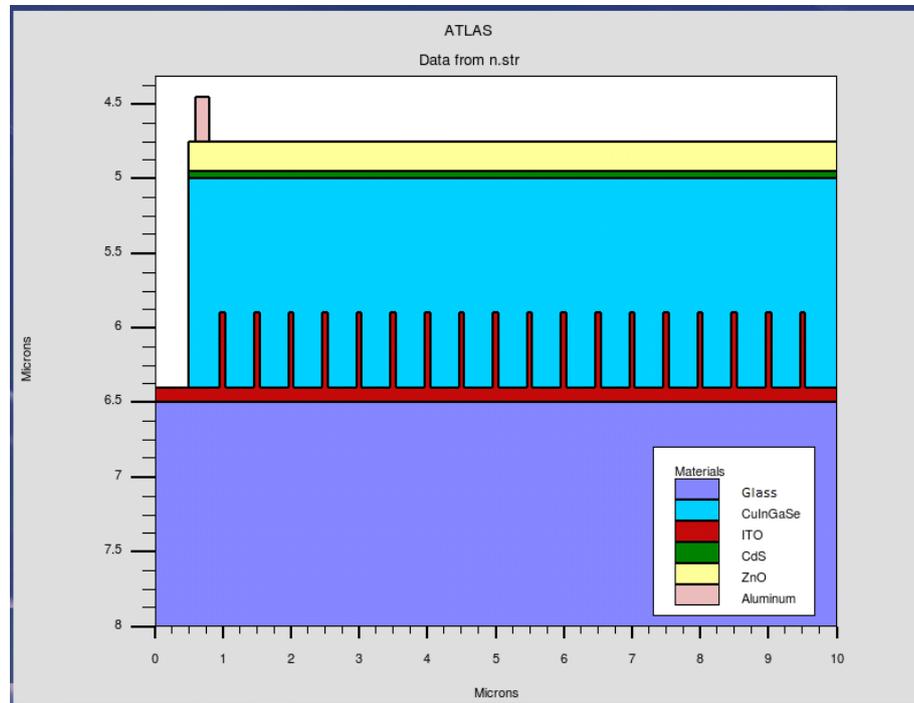


Figure V-22 : Schéma d'une cellule solaire à couche mince CIGS nanostructurée utilisant un film de nanofil ITO comme électrode arrière.

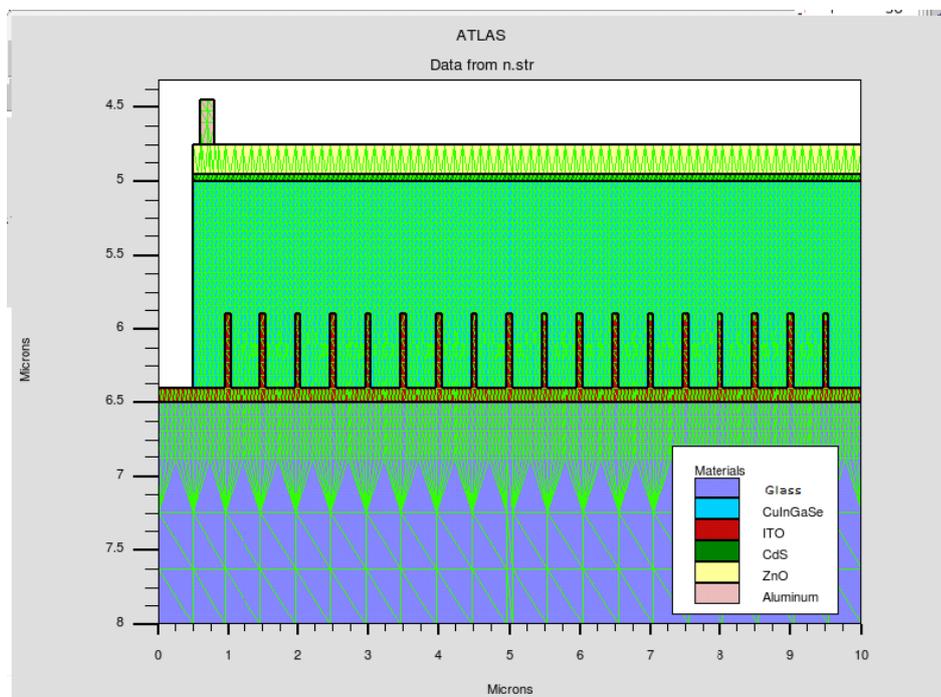


Figure V-23 : Maillage de structure de la cellule solaire nanostructurée CIGS.

Plus les distances entre le point de photo-génération et les électrodes sont courtes, plus elles peuvent être collectées facilement et rapidement. La diffusion et le piégeage de la lumière se produisent à la suite de l'impact de l'interaction entre la lumière et les nanofils ITO, réduisant la réflectance et améliorant ainsi l'absorption de la lumière. Par conséquent, une cellule solaire nanostructurée pourrait potentiellement avoir un rendement plus élevé qu'une cellule solaire de type plan.

Les figures V-24 et V-25 représentent la densité de courant électrique total et l'affinité électrique da structure nanostructurée à base de l'hétérojonction ITO/CIGS/CdS/ZnO/Al.

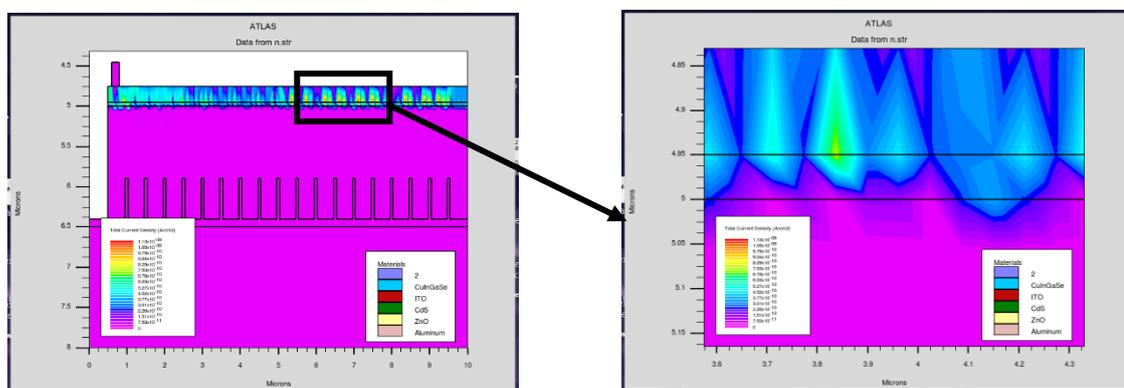


Figure V-24 : Densité de courant électrique total.

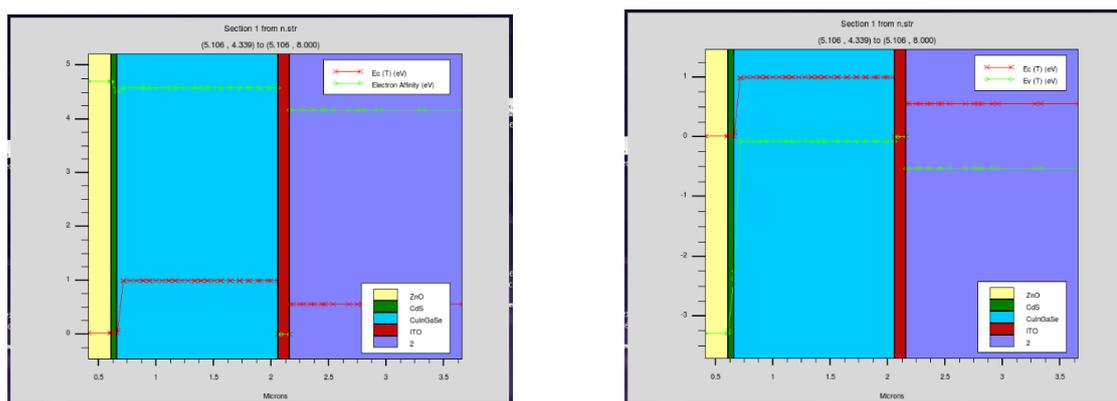


Figure V-25 : a) Représentation de l'affinité électrique de la structure, b) représentation des niveaux d'énergie E_c et E_v de la structure.

V.2.2.3-Caractérisation du dispositif :

La figure V-26 montre les caractéristiques électriques de la structure à base d'hétérojonction Al/ZnO/CdS/CIGS/nanofils ITO. À partir du graphique, les valeurs de

tension en circuit ouvert (V_{oc}) et de densité de courant de court-circuit (J_{sc}) ont été obtenues. Le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité (η) ont été calculés. Les résultats présentés ont été obtenus pour une surface de 1 cm^2 avec une intensité de rayonnement de 1000 W/m^2 .

Dans le substrat d'électrode à croissance verticale, les nanofils ITO fournissent des voies conductrices à longue portée pour le transport d'électrons, ce qui améliore considérablement la conductivité de la couche nanostructurée CIGS. De plus, comme les nanofils ITO peuvent pénétrer dans l'absorbeur CIGS, la longueur de diffusion des porteurs est plus importante et les charges pourraient également être collectées efficacement [3, 34, 32-38].

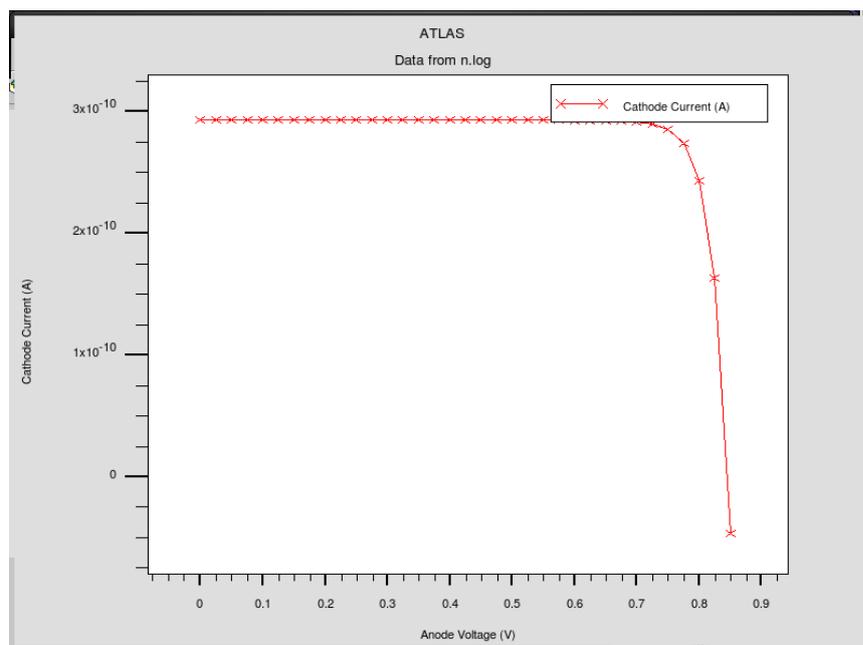


Figure V-26 : Caractéristique J-V de cellule solaire nanostructurée à base de CIGS.

La cellule solaire nanostructurée CIGS avait une efficacité de conversion de 21,18% avec des valeurs V_{oc} , J_{sc} et FF de 0,835V, $29,25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 86,34%, respectivement, et une surface active de $0,44\text{ cm}^2$. C'est un résultat record jusqu'à présent qui compte parmi les plus élevés rapportés pour les cellules solaires CIGS à nanofils. La plupart des paramètres

de performance de cette cellule solaire sont plus élevés (V_{CO} , FF, et η), ce qui entraîne une augmentation de 12.32% d'efficacité de conversion (17.57% \rightarrow 21.18%) par rapport à la cellule solaire de type planaire à base d'électrode en Mo modélisé ci-dessus et une augmentation de 28.23% de l'efficacité de conversion (15.2% \rightarrow 21.18%) par rapport à la cellule solaire de type planaire à base d'électrode en film mince ITO [68] comme indiqué par les données du tableau V-14.

Tableau V-14. Performances des deux types de cellules solaires CIGS nanostructurée (2D) et planaire.

Dispositif	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF (%)	Surface (cm ²)	Efficacité (%)
Cellule solaire nanostructurées (2D) CIGS/NW-ITO	0.835	29.25	86.34	0.45	21.18
Cellule solaire conventionnelle CIGS/Mo plane	0.59	38.899	76.56	0.5	17.57
Cellule solaire conventionnelle CIGS/ITO plane [36]	0.651	34.4	68.2	0.2	15.2

Le rendement élevé est dû à plusieurs facteurs liés à la morphologie et la configuration des réseaux de nanofils d'ITO qui leurs offrent une flexibilité qui rend la conception bidimensionnelle plus favorable. Cette approche a été démontrée dans de nombreuses études [3, 35, 37-42].

D'un côté, le réseau de nanofils ITO vertical hautement compacté et uniforme peut fournir une voie de conduction directe et à faible résistance pour la couche mince CIGS. Les tiges des nanofils longues et continues permettent d'avoir un système de conduction ininterrompu qui augmente la conductivité d'électrode en réduisant la diffusion aux limites des grains ainsi que les chemins de conduction indirects qui sont présents dans les

structures conventionnelles.

D'un autre côté, dans les dispositifs traditionnels en couches minces, la charge doit traverser le film mince pour atteindre l'électrode de collecte, alors que l'introduction des nanostructures dans des films minces CIGS facilite la collection des porteurs photogénérés de la cellule solaire. Cependant, les tiges de nanofils se comportent comme des nanoélectrodes pour la collection des charges. Ce qui permet aux porteurs de charge, en particulier dans les matériaux avec de faibles longueurs de diffusion de porteurs minoritaires, de se déplacer sur une courte distance pour être séparé et collecté. Par conséquent, la collecte des charges est facilitée, efficace et donc améliorée. Le rapport hauteur/largeur élevé des structures à base de nanofils d'ITO joue aussi un rôle très important dans l'amélioration des rendements électriques. Ce rapport élevé augmente la surface de l'électrode ITO par rapport aux films minces ITO polycristallins conventionnels. Cette grande surface fournie par cette structure de nanofil ITO ramifié et interconnecté pourrait contribuer à une meilleure séparation des charges à l'interface et servir comme électrode de collecte de charge très efficace. En plus de cela, les réseaux de nanofils conduisent à un effet de diffusion et de piégeage de la lumière, ce qui améliore l'absorption de la lumière par les couches CIGS en raison de la diffusion multiple à l'intérieur de la couche d'absorption.

Cette étude de conception et de simulation des nanofils nous a permis de constater que la liaison des propriétés optiques telles que la transmission et la réflexion aux propriétés morphologiques ainsi que la porosité peut agir comme facteur important et améliorer les performances des cellules solaires à base de nanofils d'ITO. La propriété de porosité permet à l'électrode à nanofils de se comporter comme un milieu à indice de réfraction gradué ; à cet effet, l'indice de réfraction de la couche absorbante CIGS de la structure se réduit progressivement à l'indice du milieu du substrat en verre. Par conséquent, la

propriété anti-reflet résultante crée une réduction considérable de réflexion à l'interface de nanofil ITO / absorbeur CIGS [42]. L'utilisation de ce type d'électrode hautement non réfléchissante augmente l'efficacité de la transmission de la lumière et donc l'amélioration de la conversion électrique.

Des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement sous-jacent des cellules solaires CIGS à couches minces nanostructurées. De plus, l'optimisation de la longueur et du diamètre des nanofils d'ITO améliorerait encore les performances des cellules solaires CIGS nanostructurées.

V.3-Conclusion :

D'après notre étude, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur pour avoir un rendement optimal, 20nm pour la couche ZnO et jusqu'à 5nm pour la couche CdS. Une épaisseur de 4 μ m de l'absorbeur CIGS assure le meilleur transport des porteurs en réduisant leur recombinaison au niveau du contact arrière.

En effet, cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique optimal de la structure ZnO/CdS/CIGS. Nous pouvons dire que les paramètres de chaque couche jouent un rôle très important vis-à-vis les performances du dispositif étudié et en particulier dans l'amélioration du rendement de conversion des cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) puisqu'ils affectent les propriétés électriques de la jonction.

Ce travail présente une étude des propriétés électriques (caractéristique I-V) de cellules solaires à couches minces à base de matériaux chalcopyrite Cu (In, Ga) Se₂. L'objectif était de concevoir des cellules solaires CIGS à couche mince nanostructurées, et d'optimiser l'épaisseur et la concentration de dopage de la couche absorbante. Les deux cellules solaires CIGS à couche mince et à base de nanofil ITO sont simulées à l'aide d'Atlas-Silvaco (2D) et la couche CIGS nanostructurée est plus avantageuse que le CIGS

planaire dans une cellule solaire. À partir des résultats de la simulation, nous avons observé que le rendement électrique et la densité de courant augmentent avec la concentration de dopage CIGS jusqu'à la valeur de 10^{16}cm^{-3} tandis que l'augmentation de l'épaisseur du CIGS améliore tous les paramètres de sortie qui changent pour de meilleures performances de la cellule. Les deux valeurs d'épaisseur ($4\mu\text{m}$) et de concentration de dopage (10^{16}cm^{-3}) ont donné le rendement électrique le plus élevé. Une amélioration de l'efficacité de conversion a été observée par rapport aux CIGS conventionnels dont l'efficacité des cellules augmente de 16,80% à 17,57%.

L'hétérojonction a été traitée en utilisant des valeurs optimales des paramètres nécessaires à l'analyse numérique : Verre(substrat)/NF-ITO(contact arrière)/CIGS(absorbeur)/CdS(couche tampon)/ZnO(couche fenêtre)/Al (contact avant). Nous avons obtenu une efficacité record de 21,18% pour ce modèle de cellule solaire nanostructurée. Les nanofils ITO ont une grande influence sur les performances des cellules solaires CIGS. Leur introduction se traduit par une évolution significative de l'efficacité des cellules. Pour la première fois, une cellule solaire bidimensionnelle à couche mince CIGS nanostructurée traitée par simulation numérique a été démontrée, et elle a mis en exergue une meilleure performance de cellule solaire en comparaison avec les cellules solaires CIGS conventionnelles de type planaire fabriquées sur des substrats ITO.

Ces résultats peuvent être attribués aux propriétés optiques et au transport de charge améliorés liés à la configuration entre la couche absorbante CIGS et l'électrode ITO. La conception de l'absorbeur CIGS sur un film de nanofils d'ITO présentait une grande zone active, une faible réflectance et une courte distance de déplacement pour les porteurs de charge photogénérés ainsi qu'une plus grande absorption de lumière, ce qui améliorerait les performances d'une cellule solaire nanostructurée 2D par rapport à une cellule solaire de type planaire.

V.4-Références :

Table des matières

V.1-Introduction :.....	160
V.2- Résultats et discussion :.....	161
V.2.1- Cellule solaire à couche mince CIGS :	161
V.2.1.2-Simulation de structure :.....	161
V.2.2- Cellules solaire à couches minces CIGS nanostructurées :.....	188
V.2.2.1-Les paramètres du dispositif étudié :	191
V.2.2.2-Simulation de dispositifs :.....	192
V.2.2.3-Characterisation du dispositif.....	194
V.3-Conclusion :	198
V.4-Références :.....	200

Conclusion Générale

Et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives :

I-Conclusion générale :

Nos travaux de thèse portent sur la modélisation des structures photovoltaïques à base de matériaux chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sous environnement Atlas-Silvaco. Dans notre travail nous avons élaboré deux principales structures PN à base de couche mince CIGS, la première à base d'hétérojonction Mo/CIGS/CdS/ZnO (cellule solaire de deuxième génération) et la deuxième structure en couches mince nanostructurées $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ à laquelle nous avons introduit les nanofils d'ITO pour obtenir des cellules solaires de troisième génération en utilisant CIGS comme principal matériau de la zone active. Pour la conception de ces différentes structures, nous avons utilisé le logiciel « Silvaco ». Au niveau de la conception des différentes structures, il est primordial de définir la surface de la structure, introduire chaque région dans cette dernière ainsi que tous les paramètres comme le dopage, l'affinité électronique, le type de dopage et le travail de sortie.

Notre logiciel Silvaco TCAD présente plusieurs modules. Cette phase de conception se fait au niveau du module Devedit, qui permet ainsi de choisir et d'optimiser les épaisseurs des différentes couches ainsi que la distribution du dopage dans les différentes couches. Ensuite, on introduit nos structures dans un autre module « Deckbuild » afin de calculer les caractéristiques optiques et électriques de ces derniers. Pour cela nous avons introduit un maillage adéquat pour chaque structure tout en introduisant les propriétés de chaque matériau optimisé et calculé.

Les résultats obtenus au niveau de la première structure démontrent que les caractéristiques des cellules dépendent étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces. Cette étude nous a permis d'optimiser le rendement électrique de la structure ZnO/CdS/CIGS et de montrer l'impact de chaque couche sur les performances

du dispositif en fonction du rôle de chacune d'elle. L'étude que nous avons menée, nous a permis de comprendre l'influence des différentes grandeurs physiques comme le dopage, l'épaisseur de l'échantillon, des nouvelles structures modélisées sur le rendement de conversion.

En prenant une structure qui combine les paramètres optimaux (épaisseur et dopage) de chaque couche, nous avons pu atteindre un rendement de conversion électrique de 24.36%, avec un facteur de forme de 82.96%.

Pour les cellules de troisième génération, en couches minces nanostructurées, nous avons pris la structure optimale de la deuxième génération sur laquelle nous avons remplacé le contact arrière en molybdène (Mo) par un contact arrière en nanofils d'ITO. Les résultats obtenus nous ont montré une augmentation appréciable du rendement de conversion électrique. Nous avons obtenu une efficacité record de 21,18% pour ce modèle de cellule solaire nanostructurée. Les nanofils d'ITO ont une grande influence sur les performances des cellules solaires CIGS.

Les travaux de notre thèse de doctorat, nous ont permis de montrer l'intérêt de l'intégration des nanofils d'ITO dans les structures des cellules solaires de deuxième génération. Nous avons montré aussi que ce travail est non seulement l'étude de la modélisation et l'optimisation des structures en couches minces mais aussi la mise au point d'un procédé technologique directement transférable à l'industrie par rapport aux résultats que nous avons trouvés.

II-Perspectives :

Comme perspective, une étude de la variation du diamètre et de la longueur des tiges des nanofils d'ITO est nécessaire pour voir leur influence sur le rendement électrique. Cette étude était primordiale dans notre thèse de doctorat, la variation des propriétés

géométriques n'est pas si facile comme pour le cas d'une couche mince, chaque valeur de diamètre ou de longueur de tige des nanofils d'ITO a besoin d'une nouvelle conception de structure et d'un nouveau programme de simulation.

Au cours de notre travail nous avons surmonté plusieurs obstacles principalement le manque de données concernant les matériaux utilisés car dans la partie d'insertion des matériaux des fichiers data doivent être ajoutés afin de pouvoir terminer la simulation.

La réalisation de deux structures étudiées expérimentalement et la caractérisation électrique, restent une étape envisageable, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en simulation.

Nous souhaiterions développer ce travail en utilisant des cellules solaires de troisième génération à base d'autres structures (nanomatériaux dans la couche active, la couche tampon ou la couche fenêtre) et d'autres matériaux plus performants afin d'augmenter au maximum l'efficacité de celles-ci, de diminuer les dimensions tout en tenant compte du rapport prix/rendement.

Table des matières

Conclusion Générale et Perspectives205

Résumé :

Afin de réduire le prix de revient et le coût des cellules solaires, de nouveaux procédés technologiques, dits de « deuxième et troisième générations », basés sur l'utilisation de couches minces et de nanomatériaux ont été développés. Ces dernières années l'efficacité des cellules de deuxième génération à base de couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ a dépassé les 22%. Néanmoins, les matériaux nanostructurés tels que les réseaux de nanofils présentent souvent un taux d'absorption de la lumière plus important que les films minces et peuvent donc être utilisés.

L'objectif de ces travaux de thèse est de concevoir et de modéliser les cellules solaires en couches minces nanostructurées CIGS à base de nanofils d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ceci, sous environnement SILVACO ATLAS. La modélisation permet d'obtenir des informations sur le fonctionnement des cellules solaires CIGS, ainsi que sur les mécanismes d'absorption et de transport de charge électrique.

Nous avons évalué dans un premier temps les caractéristiques électriques et optiques (I_{CC} , V_{CO} , FF, η) correspondant à une structure en couche minces d'hétérojonction $\text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CIGS}$. Nous avons obtenu une efficacité optimale de 24.36% et un facteur de forme de 82.86%. Puis nous avons remplacé le contact arrière du film Mo par des nanofils d'ITO introduits dans la cellule solaire à base de CIGS. Les cellules solaires ont alors présenté de très bonnes performances photovoltaïques avec un rendement de 21,26%. Ce qui est un rendement record pour ce type de structure. La grande surface active de l'électrode à nanofil d'ITO et la courte distance sur laquelle la charge se déplace vers l'électrode améliorent la collecte des charges dans une nanostructure. Ceci, induit une augmentation du courant de court-circuit et par conséquent une augmentation du rendement électrique.

Mots clés : Cellule solaire à couches minces, $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$, Cellule solaire nanostructurée, nanofils d'ITO, Efficacité, Modélisation, Tcad Silvaco.

Abstract:

In order to reduce the cost of solar cells, new technological processes, known as second and third generations, based on the use of thin films and nanomaterials, have recently been developed. Over the past few years, the yield of second generation $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film cells has exceeded 22%. It was found that as nanostructured materials such as nanowire arrays often have a higher light absorption rate than thin films, they can therefore be used.

The objective of this thesis work is to design and model CIGS nanostructured thin film solar cells based on indium tin oxide (ITO) nanowires. This, under SILVACO ATLAS environment. Modelling provides information on the operation of CIGS solar cells, as well as on the mechanisms of absorption and electric charge transport.

We first evaluated the electrical and optical characteristics (I_{sc} , V_{oc} , FF, η) of a $\text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CIGS}$ heterojunction thin film structure. Thus, an optimum efficiency of 24.36% and a form factor of 82.86% were achieved. Afterwards, the Mo film rear contact was replaced with ITO nanowires which were introduced into the CIGS-based solar cell. The results indicated that the solar cells under study exhibited very good photovoltaic performance, with an efficiency of 21.26%. Which is a record yield for this type of structure It is worth noting that this performance is higher than that of the corresponding CIGS thin film cells This induces an increase in the short-circuit current and consequently an increase in the electrical efficiency.

Keywords: Thin film solar cell, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, Nanostructured solar cell, ITO nanowires, Efficiency, Modelisation, TCAD Silvaco.

المخلص:

من أجل تقليل تكلفة الخلايا الشمسية، تم مؤخرًا تطوير عمليات تكنولوجية جديدة، تُعرف باسم الجيلين الثاني والثالث، تعتمد على استخدام الأغشية الرقيقة والمواد النانوية. على مدى السنوات القليلة الماضية، تجاوز إنتاج الجيل الثاني من خلايا الأغشية الرقيقة $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ، 22% لقد وجد أنه نظرًا لأن المواد ذات البنية النانوية مثل مصفوفات الأسلاك النانوية غالبًا ما يكون لها معدل امتصاص للضوء أعلى من الأغشية الرقيقة، وبالتالي يمكن استخدامها.

تهدف هذه الأطروحة إلى تصميم ونمذجة الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة CIGS ذات البنية النانوية على أساس أسلاك نانوية من أكسيد القصدير الإنديوم (ITO). هذا، في ظل بيئة SILVA-O ATLAS. توفر النمذجة معلومات حول تشغيل الخلايا الشمسية CIGS، وكذلك عن آليات الامتصاص ونقل الشحنة الكهربائية. قمنا أولاً بتقييم الخصائص الكهربائية والبصرية (I_{sc} ، V_{oc} ، FF و η) لبنية غشاء رقيق غير متجانسة $\text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CIGS}$ / وبذلك تم تحقيق كفاءة قصوى بلغت 24.36% وعامل شكل 82.86%. بعد ذلك، تم استبدال التلامس الخلفي لفيلم Mo بأسلاك

ITO النانوية التي تم إدخالها في الخلية الشمسية القائمة على CIGS. أشارت النتائج إلى أن الخلايا الشمسية قيد الدراسة أظهرت أداء فطاني ضوئي جيد جدا وكفاءة 21.26%. الذي يعتبر العائد القياسي لهذا النوع من الهياكل. إضافة إلى ذلك، ساعدت مساحة السطح الكبيرة النشطة لقطب ITO الأسلاك النانوية والمسافة القصيرة التي يجب أن تقطعها الشحنة على تحسين تجميع الشحنات في البنية النانوية.

الكلمات الرئيسية: الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ؛ الخلايا الشمسية ذات البنية النانوية أسلاك متناهية الصغر ITO؛ نجاعة؛ تصميم؛ SILVACO -TCAD.