

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES



Faculté de Génie Electrique

Département d'Electronique



Thèse présentée par :

Mr. HAMRI YAZID ZAKARIA

Pour l'obtention du diplôme de :

Doctorat 3 ème Cycle en : Electronique

Intitulé de thèse :

**ETUDE DES CELLULES SOLAIRES MULTICOUCHES POLY  
CRISTALLINES**

Présentée devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> TABET DERRAZ Hind	Professeur (U.D.L Sidi Bel Abbes)	Président
M <sup>me</sup> BOUREZIG Yamina	Professeur (U.D.L Sidi Bel Abbes)	Encadreur
Mr ARBOUCHE Omar	Professeur (Université Dr Moulay Tahar Saida)	Examineur
Mr BENTOUAF Ali	MCA (Université Dr Moulay Tahar Saida)	Examineur

Année Universitaire: 2019-2020

## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord ALLAH de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail. Mon grand respect et ma gratitude vont à mon encadreur dans ce mémoire de doctorat, Pr Y. BOUREZIG pour ses conseils précieux, sa générosité, son suivi et l'aide qu'elle m'a apportée tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à H.TABET-DERRAZ, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, qui a aimablement accepté de présider ce jury.

Je suis profondément reconnaissant à Mr M. MEDLES, Maitre de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbès, pour son aide, ses encouragements et son attention.

Je remercie également Messieurs : O. ARBOUCHE Professeur, et A. BENTOUAF, Maitre de conférences à l'université de Saida, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant la lourde tâche de rapporter ce travail de thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour leurs participations au jury.

Enfin, je remercie vivement tous les membres du laboratoire d'élaboration et de caractérisation des matériaux qui m'ont si bien accueilli et apporté aide et soutien durant toute la durée de ce travail.

## DÉDICACES

*Je dédie ce travail à ma famille pour ses encouragements, et en particulier Ma*

*Mère, Mon Père mes frères et ma sœur.*

*Je le dédie également à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation.*

*Ames collègues de travail au sein de l'entreprise DEK IN SAN.*

*Et à toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce*

*modeste travail.*

## Résumé :

Les cellules solaires en couches minces à base d'absorbants de type Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) représentent une technologie d'avenir à haut rendement de conversion d'énergie. Dans les cellules solaires conventionnelles, le tampon CdS, traditionnellement utilisé est optimal lorsqu'il est associé à un CIGS possédant un gap de 1,15eV mais moins optimal lorsque le gap de ce dernier est plus élevé. Pour surmonter cette limitation, le CdZnS est proposé dans cette étude, comme une couche tampon alternative pour remplacer le CdS dans les cellules CIGS présentant une surface appauvrie en cuivre (OVC).

L'impact de la variation des concentrations de gallium et de zinc dans les couches absorbantes et tampons respectivement sur les performances des cellules solaires a été ensuite étudié à l'aide du logiciel AMPS-1D. Les résultats montrent une amélioration potentielle de l'efficacité de conversion affichant 23,71% pour une fraction molaire de gallium et de zinc de l'ordre de 0,7 et 0.6 respectivement.

Ces résultats ont été attribués d'une part, à une meilleure exploitation du spectre solaire et d'une autre part à l'effet bénéfique de la couche OVC sur la tension de circuit ouvert.

## Abstract :

Thin film solar cells based on Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> absorbers (CIGS) represent a future technology with high conversion efficiency. In conventional solar cells, the CdS buffer, traditionally used, is optimal when combined with a CIGS with a 1.15eV gap but less optimal when the latter's gap is higher. To overcome this limitation, CdZnS is proposed in this study, as an alternative buffer layer to replace CdS in CIGS cells exhibiting a copper-depleted surface (OVC). The impact of varying concentrations of gallium and zinc in the absorber and buffer layers respectively on the performance of solar cells, was then investigated using AMPS-1D software. The results show a potential improvement in conversion efficiency showing 23.71% for a gallium and zinc contents of the order of 0.7 and 0.6 respectively. These results have been attributed on the one hand, to better exploitation of the solar spectrum and on the other hand, to the beneficial effect of the OVC layer on the open circuit voltage.

# Table des matières

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : LES PRINCIPES DE LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE ..... ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

I.1	INTRODUCTION.....	1
I.2	HISTORIQUE DU PHOTOVOLTAÏQUE.....	1
1.2.1	LE RAYONNEMENT SOLAIRE.....	4
1.2.2	Interaction rayonnement/matière.....	6
1.3	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	8
1.3.1	Concepts importants sur les semi-conducteurs.....	8
1.3.2	LA JONCTION PN.....	9
1.3.3	La jonction PN sous éclairage solaire.....	12
1.3.3.1	Modélisation d'une cellule solaire à jonction PN.....	13
1.3.3.2	PARAMETRES DE SORTIE DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	14
a-	Courant de court-circuit $I_{sc}$ .....	15
b-	Tension de circuit ouvert $V_{oc}$ .....	15
c-	Facteur de forme FF.....	15
d-	Rendement de conversion.....	15
1.3.3.3	Réponse spectrale et rendement quantique.....	16
1.4	MECANISMES DE RECOMBINAISONS.....	16
1.4.1	Recombinaison radiative.....	17
1.4.2	Recombinaison Auger.....	18
1.4.3	Recombinaison SRH (Shockley, Read, Hall).....	19
1.4.4	Recombinaison en surface.....	20
1.5	STRUCTURE DE LA CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A SIMPLE JONCTION PN.....	22
1.5.1	La passivation des faces avant et arrière.....	22
1.5.2	La couche antireflet.....	22
1.5.3	Texturation de la surface.....	23
1.5.4	Le BSF.....	23
1.5.5	Contacts face avant et arrière.....	23
1.6	CONCLUSION.....	23

### CHAPITRE II : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX CIGS, CDS, ZNS ET CDZNS ... ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

II.1	INTRODUCTION.....	25
II.2	PROPRIETES DU CIGS.....	25
II.2.1	Structure cristalline.....	25
II.2.2	Diagramme de phase.....	27
II.2.3	Propriétés électriques.....	30
II.2.4	Propriétés optiques.....	36
II.3	LES COMPOSES CDS, ZNS ET CDZNS.....	39
II.3.1	Le sulfure de cadmium CdS.....	40
II.3.2	Le sulfure de zinc ZnS.....	43
II.3.3	LE SULFURE DE CADMIUM ZINC CDZNS.....	44
II.4	CONCLUSION.....	48

### CHAPITRE III : STRUCTURE DES CELLULES SOLAIRES EN COUCHES MINCES DE CIGS ET TECHNIQUES DE DEPOT ..... ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

III.1	INTRODUCTION.....	49
-------	-------------------	----

III.2	ARCHITECTURE DES CELLULES SOLAIRES EN COUCHES MINCES DE CIGS .....	49
III.2.1	Structure des cellules solaires CIGS.....	50
III.2.2	Les matériaux TCO utilisés pour les électrodes transparentes des cellules solaires.....	54
III.2.2.1	L'oxyde d'indium dopé à l'étain .....	54
III.2.2.2	L'oxyde d'étain.....	55
III.2.2.3	L'oxyde de zinc.....	55
III.3	MECANISMES DE RECOMBINAISON .....	56
III.4	TECHNIQUES DE DEPOTS DES COUCHES MINCES .....	58
III.4.1	Méthodes physiques .....	59
III.4.2	Méthodes chimiques.....	62
III.5	CONCLUSION .....	64

**CHAPITRE IV : SIMULATION ET OPTIMISATION DE LA CELLULE SOLAIRE CIGS..... ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

IV.1	INTRODUCTION.....	65
IV.2	LA MODELISATION NUMERIQUE .....	65
IV.2.1	Description du logiciel de simulation AMPS-1D.....	66
IV.2.2	Matériaux modélisés par l'AMPS-1D .....	67
IV.2.3	Approches de modélisation .....	68
IV.3	UTILISATION DE L'AMPS-1D.....	69
IV.3.1	Les paramètres d'entrée du dispositif.....	70
IV.3.2	Les paramètres d'entrée des régions .....	71
IV.3.3	Paramètres définissant le spectre d'illumination.....	73
IV.4	LE MAILLAGE.....	74
IV.5	COURBES ET PARAMETRES DE SORTIE DE LA CELLULE SIMULEE PAR AMPS-1D.....	75
IV.6	PRESENTATION DE LA CELLULE SOLAIRE ETUDIEE.....	77
IV.7	RESULTATS ET DISCUSSION.....	80
IV.7.1	IV.7.1 Diagramme de bandes d'énergie du CIGS et CdZnS .....	80
IV.7.2	Cellule solaire CdS/CIGS.....	81
IV.7.3	Cellule solaire CdZnS /OVC/ CIGS.....	82
IV.7.4	Effet des teneurs en Ga et Zn sur les performances de la cellule CdZnS/OVC/CIGS .....	83
IV.7.5	Effet de la fraction molaire de Zn sur les paramètres de sortie .....	85
IV.7.6	Etude de la caractéristique J(V) .....	87
IV.7.7	Etude du rendement quantique QE.....	88
IV.7.8	Diagramme de bandes.....	89
IV.8	CONCLUSION .....	91

**CONCLUSION GENERALE**

<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>95</b>
----------------------------	-----------

## Liste des Figures :

### Introduction générale :

Figure 1: Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire .....	12
Figure 2: Part estimée des énergies renouvelables dans la production mondiale d'électricité .....	
Figure 3: Taux de croissance annuels moyens pour différentes énergies renouvelables (gauche) .Capacité solaire photovoltaïque mondiale de 2004 à 2013 (droite). .....	

### Chapitre I :

Figure I- 1: Les différents chercheurs ayant contribué dans le domaine du photovoltaïque.....	4
Figure I- 2: Spectre solaire hors atmosphère (AM0) et au niveau du sol (AM1.5G) .....	6
Figure I- 3: Transitions bande à bande dans un semi-conducteur (a) à bande interdite directe et (b) à bande interdite indirecte .....	8
Figure I- 4: Formation de la jonction, b) la distribution des charges, c) le champ électrique au sein de la jonction, d) le potentiel électrostatique .....	10
Figure I- 5: Diagramme énergétique d'une jonction PN à l'équilibre .....	10
Figure I- 6: Polarisation d'une jonction PN a) en direct b) en inverse .....	11
Figure I- 7: Structure et diagramme de bandes d'une cellule solaire sous éclairement .....	13
Figure I- 8: Schéma équivalent d'une cellule solaire .....	13
Figure I- 9 : Caractéristique courant-tension $I(V)$ à l'obscurité et sous illumination d'une cellule solaire photovoltaïque .....	14
Figure I- 10: Mécanisme de recombinaison radiative .....	17
Figure I- 11: Mécanisme de recombinaison Auger.....	19
Figure I- 12: Mécanisme de recombinaison SRH.....	20
Figure I- 13: Mécanisme de recombinaison en surface .....	21
Figure I- 14: Structure d'une cellule solaire photovoltaïque .....	22

### Chapitre II :

Figure II- 1: a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS) , b) Structure de la maille élémentaire chalcopyrite du $\text{CuInSe}_2$ .....	26
Figure II- 2: Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ d'après .....	29
Figure II- 3: Diagramme du composé ternaire Cu-In-Se comportant le type de conductivité et les différents défauts présents .....	33
Figure II- 4: Coefficient d'absorption du composé $\text{CuInSe}_2$ comparé à d'autres matériaux en fonction de l'énergie $h\nu$ .....	36
Figure II- 5: Variation du coefficient d'absorption du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ pour différents teneurs en gallium [64]..	38
Figure II- 6: Structures cristallines du CdS (a) Zinc-Blende , (b) Wurtzite .....	41
Figure II- 7: Structure cristalline du ZnS a) Zinc-blende , b) Wurtzite .....	43
Figure II- 8: Image FESEM des films de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ pour différents x (a) $x=0$ , (b) $x=0.2$ , (c) $x=0.4$ , (d) $x=0.6$ , (e) $x=0.8$ et (f) $x=1.0$ .....	45
Figure II- 9: Transmittance du $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ pour différents teneurs en zinc .....	46
Figure II- 10: Coefficient d'absorption du $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ en fonction de l'énergie du photon .....	48

## Chapitre III :

Figure III- 1: Structure standard d'une cellule à base de CIGS.....	50
Figure III- 2: Part du rayonnement diffusé (haze parameter) :(a) en transmission (b) en réflexion .....	54
Figure III- 3: Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : A) dans la zone quasi-neutre ,B) dans la zone de charge d'espace , C) à l'interface CdS/CIGS .....	57
Figure III- 4: Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces.....	58
Figure III- 5 : Schéma du système de dépôt des couches minces par évaporation thermique .....	59
Figure III- 6: Schéma de principe de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique.....	60
Figure III- 7: Epitaxie par jets moléculaires.....	61
Figure III- 8: Dépôt par ablation laser.....	62
Figure III- 9: Réacteur CVD .....	62
Figure III- 10: Elaboration des matériaux par voie sol-gel .....	63

## Chapitre IV :

Figure IV- 1: Fenêtre de présentation du logiciel AMPS-1D.....	67
Figure IV- 2: Interface utilisateur du logiciel AMPS-1D.....	68
Figure IV- 3: Diagramme de bandes représentant les barrières de potentiel au niveau du contact avant et arrière .....	71
Figure IV- 4: Fenêtre de l'AMPS-1D illustrant l'introduction des paramètres des contacts et la température de fonctionnement du dispositif.....	71
Figure IV- 5: Représentation en forme de V de la distribution des états de queues de bande.....	72
Figure IV- 6: Représentation des distributions de types gaussiennes des états profonds localisés dans la bande interdite .....	73
Figure IV- 7: Exemple de représentation de pièges discrets de type donneur et de type accepteur localisés dans la bande interdite. ....	73
Figure IV- 8: Fenêtre de l'AMPS-1D définissant les conditions d'illumination.....	74
Figure IV- 9: Boîte de dialogue des paramètres d'illumination et d'absorption.....	74
Figure IV- 10: Fenêtre de l'AMPS-1D propre à la définition du maillage .....	75
Figure IV- 11 : Structure schématique de la cellule solaire à hétérojonction à base de :CIGS simulée avec l'AMPS-1D.....	77
Figure IV- 12: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) CIGS en fonction du rapport Ga / (In + Ga) et (b) CdZnS en fonction de Zn/(Cd+Zn).....	81
Figure IV- 13: Représentation des deux discontinuités spike et cliff au niveau de l'interface CdS/CIGS.....	82
Figure IV- 14: Valeurs des CBO calculés à l'interface (a) CdZnS/OVC, (b) OVC/CIGS.....	83
Figure IV- 15: Paramètres de sortie de la cellule solaire en fonction de la teneur en Ga et Zn a) Densité de courant de court-circuit, b) tension en circuit ouvert ,c) Facteur de forme, d) Efficacité de conversion. ....	84
Figure IV- 16: Paramètres de sortie de la cellule solaire de CdZnS/ CuIn0.3Ga 0.7Se2 .....	86
Figure IV- 17: Caractéristique J(V) de la cellule solaire CdZnS/ CuIn0.3Ga 0.7Se2 pour différentes teneurs en Zn .....	88
Figure IV- 18: Rendement quantique externe (QE) de la cellule solaire CdZnS/ CuIn0.3Ga 0.7Se2 pour différentes fractions molaires de Zn.....	89
Figure IV- 19: Diagramme de bandes de la cellule solaire Cd1-yZny S/ CuIn0.3Ga 0.7Se2 à l'équilibre thermodynamique pour a) y=0, b) y=0.6.....	91

## Liste des tableaux :

<i>Tableau II- 1: Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du CuInSe<sub>2</sub>.....</i>	<i>27</i>
<i>Tableau II- 2: Paramètres cristallins du composé CuInSe<sub>2</sub> et de quelques phases secondaires .....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau II- 3:type de conductivité dans le CuInSe<sub>2</sub> en fonction des concentrations des éléments constituant ce matériau.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau II- 4: Défauts intrinsèques dans le CuInSe<sub>2</sub>, leurs énergies de formation et leurs types d'après Neumann .....</i>	<i>34</i>
<i>Tableau II- 5 : Energies de formation et de transition des défauts .....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau IV: 1: Paramètres généraux utilisés dans la simulation numérique .....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau IV: 2: Paramètres des défauts des différentes couches de la cellule solaire utilisés dans AMPS-1D ....</i>	<i>80</i>

## Liste des abréviations :

$h$  : Constante de Planck =  $6.62 \times 10^{-34}$  J.s.

$E_F$  : Niveau de Fermi

AM : Air mass

$\alpha$  : Coefficient d'absorption optique

$E_g$  : Gap optique

$E_\mu$  : Gap de mobilité

$\mu$  (n,p): Mobilité des (électrons, trous)

$\epsilon_r$  : Permittivité relative.

$\lambda$  : Longueur d'onde des photons

$\chi$  : Affinité électronique.

$\tau$  (n,p) : Durée de vie des porteurs (électrons, trous).

$\Phi_b$  : Travail de sortie du métal.

$J$  : Densité de courant.

$V$  : Voltage.

$J_{sc}$  : Densité de courant de court-circuit.

$V_{oc}$  : Tension de circuit ouvert

FF : Facteur de forme.

Eff : Rendement de conversion photovoltaïque.

$k$  : Constante de Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>

$T$  : Température absolue.

$n$  : Densité d'électrons libres.

$p$  : Densité de trous libres

$q$  : Charge élémentaire =  $1.6 \times 10^{-19}$  C.

CBO (VBO): Conduction Band Offset (Valence Band Offset)

$I_0$  : Courant de saturation

ZCE : Zone de Charge d'Espace

$R_s, R_p$  ; Résistance série, shunt

RS : Réponse Spectrale

$P_{in}$  : Puissance incidente

$P_{max}$  : Puissance maximale

EQE: Rendement Quantique Externe

IQE: Rendement Quantique Interne

R : réflectivité

$B_r$ : Coefficient de recombinaison radiative

$n_i$ : Concentration intrinsèque

$\Delta n$ : Densité des porteurs minoritaires en excès.

$U_{rad}$  : Taux de recombinaison radiative

$\tau_{rad}$ : Temps de vie des porteurs minoritaires vis-à-vis des recombinaisons radiatives

$U_{Auger}$ : Taux de recombinaison Auger

$C_n, C_p$  : Coefficients Auger pour les électrons, les trous

$\tau_{Auger}$  : Durées de vie associées aux recombinaisons Auger

$U_{SRH}$ : Taux de recombinaison SRH

$\tau_{SRH}$  : Durée de vie associée aux recombinaisons SRH

$U_s$  : Taux de recombinaison en surface

$n_s, p_s$  : Concentration d'électrons et de trous en surface.

$V_{th}$  : Vitesse thermique des porteurs de charge.

$\sigma_p, \sigma_n$  : Sections efficaces de capture

Dit : Densité d'états d'interface

TCO : Transparent Conductive Oxide

ITO: Indium Tin Oxide

CVD: Chemical Vapor Deposition

PVD: Physical Vapor Deposition

DOS: Density of State

FTO: Fluorine-doped Tin Oxide

GUI: Graphical User Interface

AMPS-1D: Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-one Dimension

## Introduction générale

Depuis le début de la révolution industrielle et l'augmentation connexe de la demande d'énergie, l'humanité a principalement exploité les sources d'énergie fossile telles que le charbon, le pétrole et le gaz. Depuis les années 1970, l'énergie nucléaire a été massivement exploitée dans certains pays, conduisant à une consommation mondiale croissante de l'énergie primaire comme le montre la figure I [1]. En 2018, la consommation mondiale d'énergie primaire était de l'ordre de 14000 Mtoe (million tons oil equivalent). Les combustibles fossiles, et plus particulièrement le gaz représentait 43% de la consommation mondiale, tandis que les énergies renouvelables non conventionnelles (c'est-à-dire les énergies renouvelables autres que l'hydroélectricité) ne représentaient que 18%.

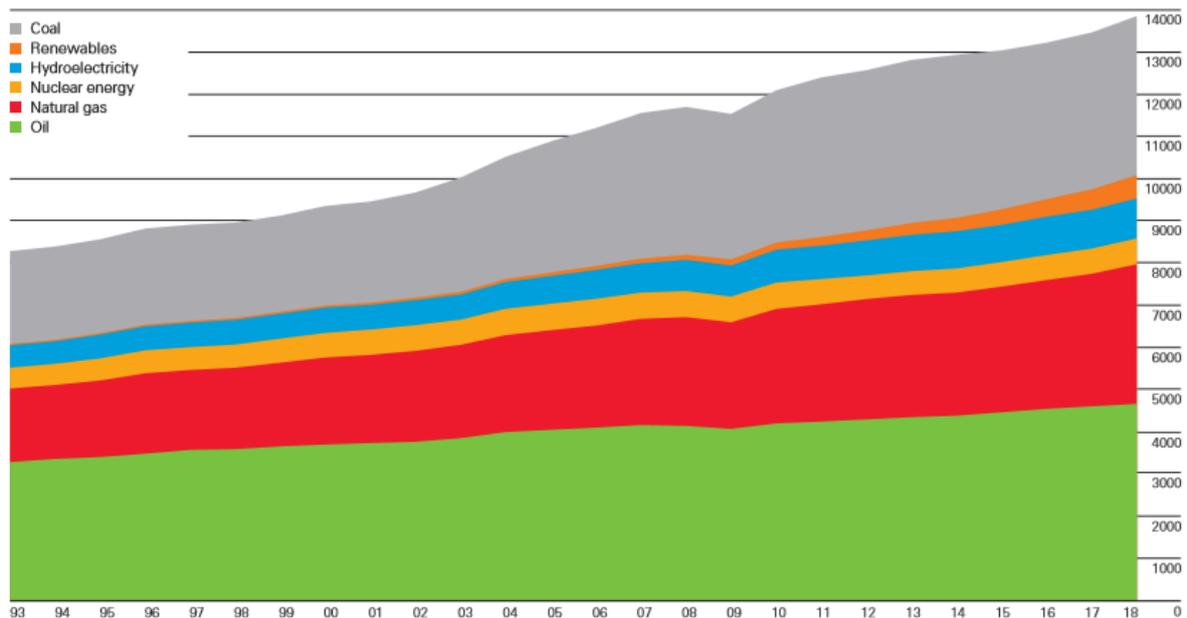


Figure 1: Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire [1].

En ce qui concerne uniquement la production d'électricité selon les données mondiales pour fin 2018 présentées à la figure II, les énergies renouvelables non conventionnelles jouent un rôle plus important avec une part de 10.5%. L'énergie solaire photovoltaïque (PV) est responsable de 2,4% de la production mondiale d'électricité.

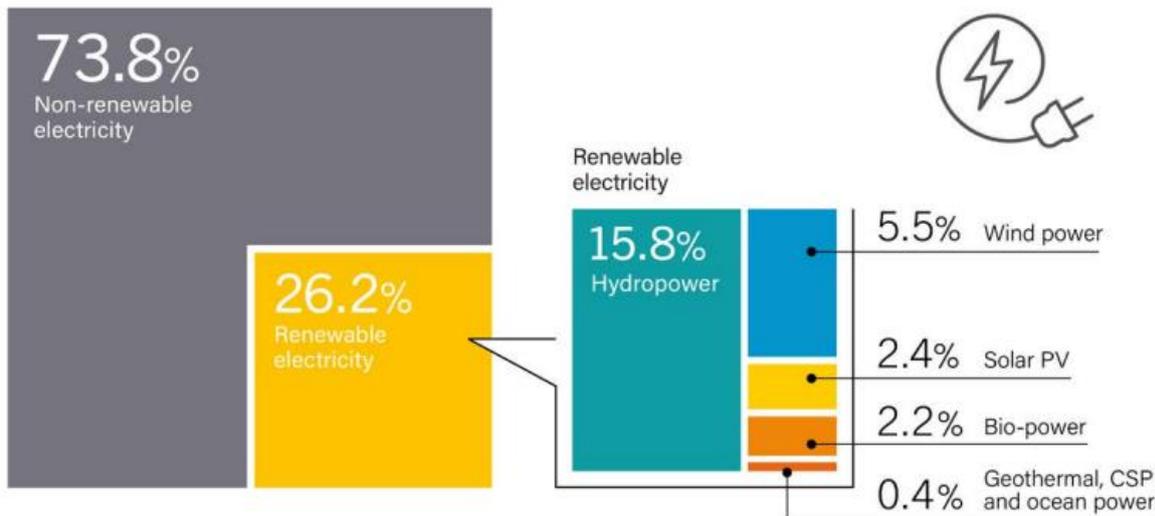


Figure 2: Part estimée des énergies renouvelables dans la production mondiale d'électricité)[2]

Contrairement à l'énergie fossile et nucléaire, les capacités de production des sources d'énergie renouvelables non conventionnelles ont augmenté et continuent de croître rapidement depuis le début de ce siècle. Comme on peut le voir sur le côté gauche de la figure III, la croissance moyenne de 2008 à 2013 a été supérieure à 50% par an pour le solaire PV, près de 50% pour l'énergie solaire thermique (CSP) et supérieure à 20% pour l'énergie éolienne. La capacité solaire photovoltaïque mondiale est passée de seulement 3,7 GW en 2004 à 139 GW neuf ans plus tard (figure III à droite).

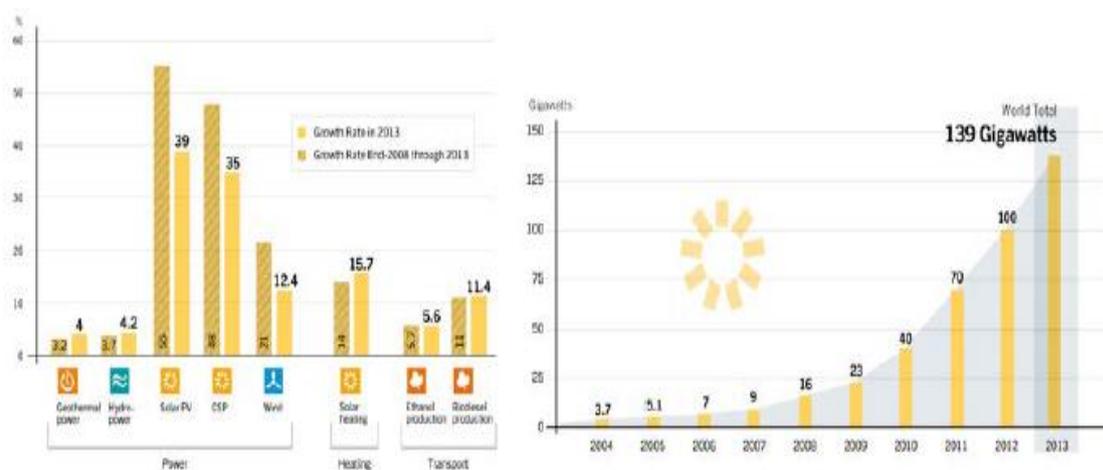


Figure 3: Taux de croissance annuels moyens pour différentes énergies renouvelables (gauche). Capacité solaire photovoltaïque mondiale de 2004 à 2013 (droite).[2]

La forte croissance des capacités de production des sources d'énergie renouvelables n'est pas surprenante. Notre planète contient des quantités limitées de sources d'énergie fossile et

nucléaire. Selon des estimations établies, ces sources dureraient aux environs de 100 ans (53 ans pour le pétrole, 55 ans pour le gaz naturel et 113 ans pour le charbon) [1]. L'épuisement des ressources énergétiques primaires d'aujourd'hui et l'augmentation prévue de la demande énergétique mondiale rendent inévitable la transition vers des sources d'énergie renouvelables alternatives. Aussi, cette transition énergétique ne doit pas attendre vu que ces ressources fossiles, en plus de leur limitation, représentent une source importante d'émission de gaz à effet de serre qui contribue fortement au réchauffement climatique [3].

Parmi ces énergies renouvelables, le photovoltaïque est l'une des sources d'énergie, sinon la plus adaptée, pour répondre aux besoins croissants en énergie dans le monde.

Il présente de nombreux avantages par rapport aux sources d'énergie conventionnelles et autres énergies renouvelables. L'énergie solaire est la principale source d'énergie renouvelable au monde. L'énergie solaire moyenne qui atteint la surface de la terre est de  $184 \text{ W / m}^2$  [4]. Cela représente environ 5000 fois la consommation mondiale d'énergie primaire par an [1].

En ce qui concerne les technologies photovoltaïques actuellement disponibles sur le marché, on peut les diviser en deux technologies distinctes: le silicium cristallin (c-Si), souvent en relation avec la 1ère génération de cellules solaires et les films minces (2ème génération). Les modules solaires à base de silicium dominent les marchés actuels à 85% [5]. Cela est due à ses bonnes propriétés photovoltaïques ainsi qu'à sa large utilisation dans l'industrie microélectronique et de son abondance terrestre. Les performances record actuelles des modules Si monocristallins et multicristallins sont respectivement de 22,9 et 18,5% [6]. Toutefois, la filière silicium reste limitée par son coût élevé du au procédé de fabrication à haut budget thermique [7]. De ce fait, la recherche explore des voies alternatives à celle du photovoltaïque à base de silicium cristallin. L'objectif étant de développer des cellules solaires à moindre coût et à haut rendement de conversion.

La seconde génération de cellules solaires, est celle des films minces, elle contient un semi-conducteur absorbant la lumière avec un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé que le silicium. C'est pour cela que des couches beaucoup plus minces peuvent être utilisées tout en absorbant pratiquement 100% de la lumière incidente. Les processus de dépôt utilisés peuvent être hautement automatisés et les durées de vie des matériaux sont presque similaires à celles des modules à base de silicium. Les efficacités de conversion obtenues par les modules en couches minces sont de 17,5% et 15,7% pour CdTe et CIGS respectivement [6]. Elles sont légèrement inférieures aux rendements du module à base de silicium, qui sont compensées par

le potentiel des avantages de coûts liés aux méthodes de fabrication ainsi qu'une plus grande flexibilité en ce qui concerne la forme, la taille et la couleur.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit traite en particulier les cellules solaires en technologie couches minces à base de CIGS. De nombreuses recherches sont ainsi menées pour développer des solutions visant à améliorer la valeur des rendements de conversion de ces cellules solaires. Parmi ces solutions, l'utilisation d'un gradient de gap. L'objectif de notre travail est de simuler et d'optimiser les cellules solaires en couches minces à base de CIGS afin d'en améliorer les performances photovoltaïques.

Ce manuscrit s'organise de la façon suivante :

Le premier chapitre rappelle les principes de base de la conversion photovoltaïque. On retracera d'abord l'histoire du Photovoltaïque. Les notions liées au rayonnement solaire et l'effet photovoltaïque seront également abordées. Nous rappellerons ensuite le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à jonction PN sous illumination. Nous définirons les notions de réponse spectrale et de rendement quantique des cellules solaires. Enfin, nous expliquerons les différents mécanismes de recombinaisons pouvant avoir lieu dans les cellules solaires.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électriques et optiques des matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS.

Le troisième chapitre est destiné à la description de l'architecture de base des cellules solaires CIGS. Ensuite, nous présenterons les procédés de dépôts des couches minces constituant ces dispositifs.

Le quatrième chapitre est destiné à répondre à la problématique de ce travail de thèse concernant l'optimisation des cellules solaires en couches minces de CIGS. Tout d'abord sera présenté le concept de modélisation numérique suivi de la description du logiciel de simulation utilisé dans cette thèse à savoir l'AMPS-1D. Ensuite, nous procéderons à la simulation et l'optimisation des cellules solaires en couches minces de CIGS, notamment leur rendement de conversion. Dans ce contexte, l'optimisation d'une telle cellule consistera, d'une part à utiliser des couches tampons autres que le CdS permettant de couvrir un spectre plus large du rayonnement solaire et du coup d'améliorer le courant de court-circuit. D'une autre part, à insérer une couche OVC à l'interface couche absorbante / couche tampon, améliorant ainsi la tension de circuit ouvert.

Ce travail de thèse s'achève par une conclusion générale.

## I.1 Introduction

Ce premier chapitre présente les généralités et les principes de base de la conversion photovoltaïque qui nous permettront de mieux appréhender la suite de l'étude. Tout d'abord, le mot photovoltaïque trouve ses racines dans le mot grec « phôtos », qui signifie lumière (photon) et dans « Volta », nom du physicien italien qui découvrit la pile électrique en 1800. L'effet photovoltaïque proprement dit consiste donc en la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique au moyen de cellules solaires, mais ce n'est qu'à partir de 1954, avec la réalisation des premières cellules photoélectriques dans les laboratoires de la compagnie Bell Téléphone, que l'on entrevoit la possibilité de fournir de l'énergie.

La technologie photovoltaïque la plus utilisée depuis la création des premières cellules correspond à la filière silicium de type cristallin qui représente actuellement 90% de la production mondiale pour les applications terrestres. Notons le fait que l'industrie photovoltaïque profite régulièrement du développement de l'industrie des semi-conducteurs qui est capable de fournir une matière première d'excellente qualité ainsi que des processus de fabrication totalement maîtrisés.

Tout d'abord, nous présenterons succinctement l'historique de photovoltaïque. Par la suite, quelques notions importantes pour cette étude sur les cellules solaires seront développées, comme le rayonnement solaire et son interaction avec le semiconducteur, la cellule solaire photovoltaïque et son principe de fonctionnement, et pour finir, les différents procédés technologiques utilisés dans la réalisation des cellules solaires photovoltaïques à simple jonction PN seront également passés en revue.

## I.2 Historique du photovoltaïque

La naissance d'une technologie résulte bien souvent de la combinaison des résultats des travaux connexes menés par un nombre de chercheurs. C'est bien le cas pour le photovoltaïque. De la découverte de l'effet photoélectrique à la conception de la cellule photovoltaïque, il a fallu attendre un siècle !

L'effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel en 1839 [8][9]. Ce phénomène se produit dans les matériaux semi-conducteurs en raison de leur structure de bandes. Ainsi, lorsqu'un semiconducteur est éclairé, les photons fournissent leur énergie aux électrons de la bande de valence. Les électrons libérés de la liaison chimique pourront se promener librement et se comporter comme des électrons de la bande de conduction, donnant naissance à un courant proportionnel à l'intensité de la source lumineuse.

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

Voici les dates importantes dans l'histoire du photovoltaïque.

1839 : Le français Alexandre Edmond Becquerel (1820/1891) découvre l'effet photoélectrique. Avec son père Antoine César Becquerel (1788/1878), ils présentent devant l'Académie des Sciences l'effet photoélectrique expérimenté avec des électrodes de platine et de cuivre plongées dans une solution électrolytique acide [9].

1873 : Willoughby Smith (1828/1891), ingénieur électricien anglais, découvre avec son assistant J. May les propriétés photosensibles du sélénium [10].

1875 : Ernst Werner Von Siemens (1816/1892), ingénieur et industriel allemand, expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire [11].

1877 : William Grylls Adams (1836/1915), professeur anglais, met en évidence l'effet photovoltaïque dans les dispositifs en sélénium [12].

1885 : Ernst Werner Von Siemens précise que la conductivité du sélénium est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière et imagine les possibilités de captage de l'énergie solaire [13].

1887 : Heinrich Rudolf Hertz (1857/1894), physicien allemand, publie les résultats de ses expériences photoélectriques dans un article intitulé "l'effet de la lumière ultraviolette sur les décharges électriques" [14].

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

1902 : Philippe Lenard (1862/1947), physicien allemand, fait une série d'observations sur l'énergie cinétique des électrons et remarque que le seuil de l'effet photoélectrique dépend de la fréquence de la lumière incidente [15].

1905 : Albert Einstein (1879/1955), physicien allemand, publie "Sur un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière". En 1921, il reçoit le prix Nobel de physique pour son apport à la physique théorique et particulièrement son explication de l'effet photoélectrique [16].

1916 : Robert Andrews Millikan (1868/1953), physicien américain, confirme expérimentalement les travaux d'Einstein [17].

1939 : Russel Ohl (1898/1987), ingénieur américain, découvre la jonction PN et ses travaux le conduisent à développer la première cellule solaire en silicium [18].

1954 : La première photopile a été développée aux États-Unis par les chercheurs des laboratoires Bell (D.M. Chapin, C.S. Fuller, et G. L. Pearson), qui ont découvert que la photosensibilité du silicium pouvait être augmentée en ajoutant des "impuretés" [19]. C'est une technique appelée le "dopage" qui est utilisée pour tous les semi-conducteurs. Leur cellule solaire a un rendement de conversion de 6 %. Cette découverte constitue pour l'industrie spatiale naissante une solution idéale pour satisfaire les besoins en électricité à bord des satellites [19].

1958 : Une cellule avec un rendement de conversion de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace [20].

1973 : La première maison par des cellules solaires photovoltaïques est construite à l'université de Delaware [11].

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

1983 : La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 Km en Australie [11].

1995 : Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001 [11].

La figure suivante présente un résumé historique des chercheurs qui ont contribué au développement photovoltaïque. Malheureusement ce résumé laisse dans l'ombre de nombreux chercheurs qui ont directement ou indirectement participé à cette évolution.

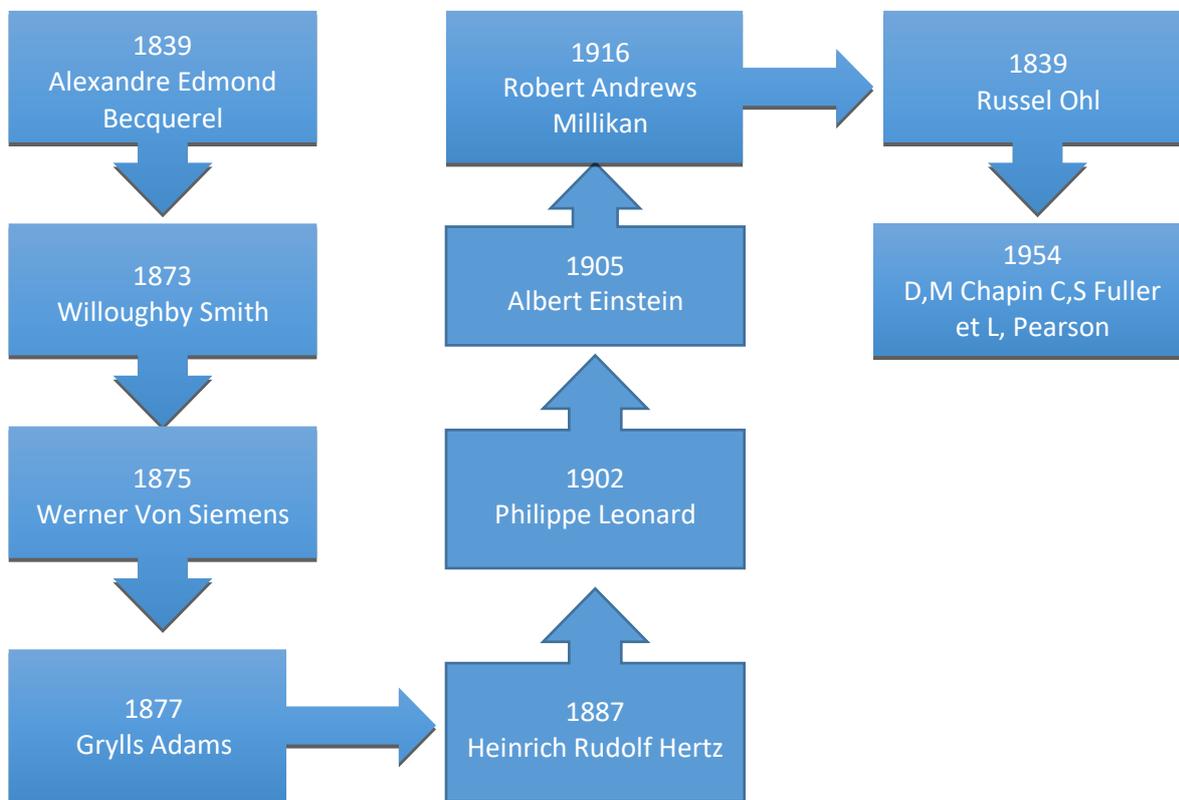


Figure I- 1: Les différents chercheurs ayant contribué dans le domaine du photovoltaïque

[11] [17] [19]

### 1.2.1 Le rayonnement solaire

Le soleil est une étoile distante de la terre de 150 millions de kms. Elle est constituée d'environ 85% d'hydrogène et de 15% d'hélium, caractérisé par sa température interne de 15 à 20 millions de degrés Celsius et par rayonnement lumineux. L'énergie libérée dans

les profondeurs du soleil rayonne ensuite dans tout l'espace sous forme de lumière et de chaleur principalement [21].

La lumière émise par le soleil est composée de toutes sortes de rayonnements, de couleurs différentes, caractérisées par différentes longueurs d'onde. Des photons, grains de lumière composent ce rayonnement électromagnétique. En 1924, Louis de Broglie a confirmé que la nature de la lumière est à la fois corpusculaire et ondulatoire : présence de corpuscules (photons) et propagation d'ondes avec une fréquence de vibration et une longueur d'onde. Le soleil émet donc un spectre dans des longueurs d'onde de 290 à 2770 nm qui comprend les rayons ultraviolets, le visible et les rayons infrarouges [22].

L'atmosphère terrestre joue le rôle de filtre et ne laisse passer qu'une partie de ce spectre. Outre l'absorption dans les différentes couches de l'atmosphère, la latitude du lieu d'observation, les conditions climatiques (saison, temps) et aussi les gaz présents dans l'atmosphère (l'ozone O<sub>3</sub>, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'eau H<sub>2</sub>O) constituent des obstacles limitant la diffusion de la lumière. Ainsi a été définie la notion AM pour « Air Mass » (masse d'air), qui caractérise le spectre solaire en termes d'énergie émise [23]. Cette convention permet de comparer les performances des cellules photovoltaïques et d'harmoniser les résultats obtenus dans les laboratoires. Elle est calculée comme suit :

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

$\theta$ : Correspond à l'angle zénithal qui est l'angle formé par la verticale avec la ligne reliant l'observateur au soleil comme illustré à la figure (I-2a).

Quand le soleil est situé au zénith du lieu d'observation, c'est-à-dire quand  $\theta = 0^\circ$  AM vaut 1. On parle alors de spectre AM1 qui correspond à la situation pour laquelle le rayonnement solaire traverse la plus petite masse atmosphérique et subit par conséquent le minimum d'atténuation.

Les spectres solaires AM0 et AM1.5 sont principalement utilisés pour évaluer les rendements de conversion des cellules solaires. AM0 représente la masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de notre atmosphère à incidence normale (hors atmosphère), et est utilisée pour évaluer les performances des cellules solaires pour application spatiale.

Le rendement de conversion standard d'une cellule pour application terrestre quand à lui, est défini avec un spectre solaire AM 1.5G, G signifie global, composé du rayonnement qui

arrive de manière directe et du rayonnement diffus et dont la puissance incidente est de  $1000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  à  $25^\circ\text{C}$ . AM 1.5 représente la masse d'air pour la lumière arrivant à la surface de la terre avec un angle zénithal  $\theta$  de  $48,2^\circ$  (cette valeur de  $\theta$  donnant  $\text{AM} = 1,5$ ).

La figure (I-2b) présente l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde des spectres AM0 et AM 1.5G. On remarque l'absorption très importante due à l'atmosphère à certaines longueurs d'ondes.

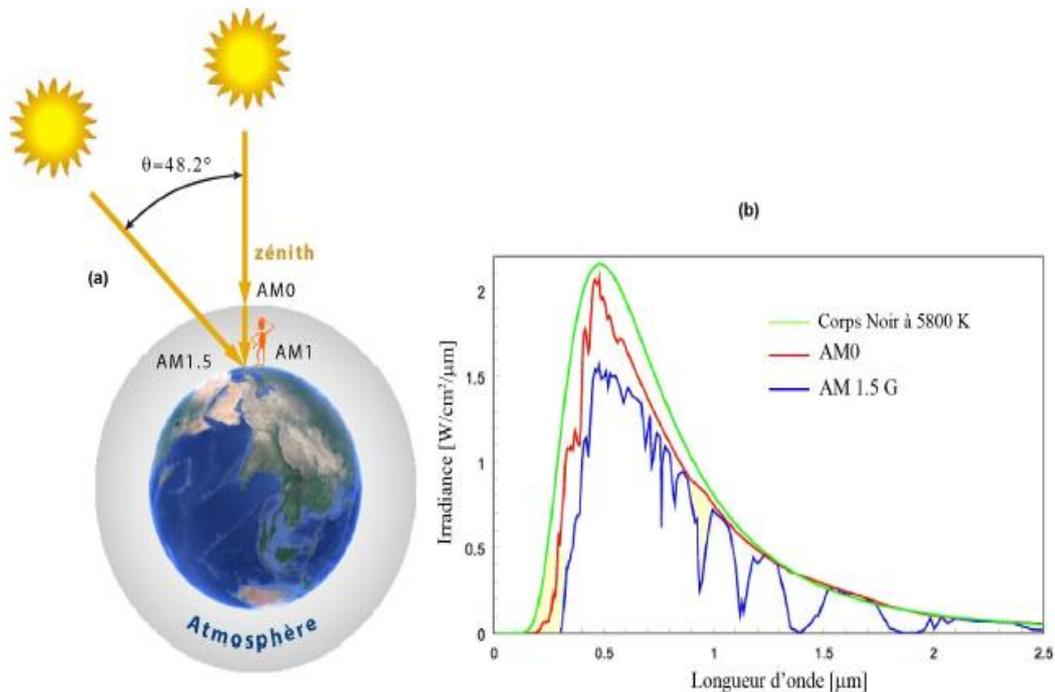


Figure I- 2: Spectre solaire hors atmosphère (AM0) et au niveau du sol (AM1.5G) [24]

### 1.2.2 Interaction rayonnement/matière

L'écart entre les bandes de conduction et de valence appelé aussi gap représente une caractéristique fondamentale des semiconducteurs. La figure (I-3) présente les différentes transitions possibles selon la nature du gap.

Trois processus peuvent se produire lors de l'interaction rayonnement/matière et qui sont :

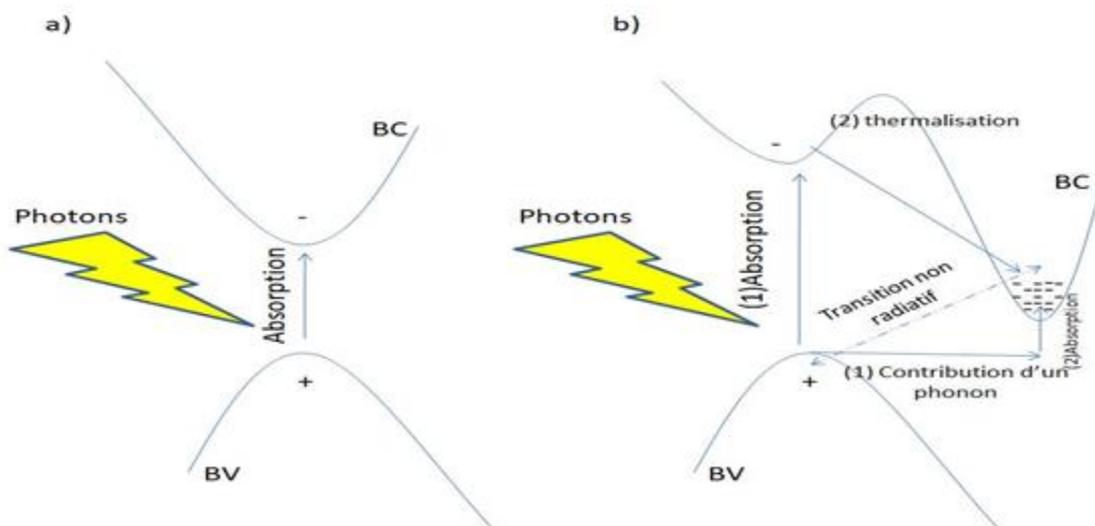
- l'absorption fondamentale qui représente le passage d'un électron d'un état occupé de la bande de valence à un état vide de la bande de conduction.
- l'émission spontanée qui représente le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence avec émission d'un photon.

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

l'émission stimulée qui représente le passage d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence suite à l'absorption d'un photon avec émission d'un deuxième photon.

Ces trois processus diffèrent en fonction de la nature du gap du semi-conducteur avec lesquels le rayonnement interagit. Nous devons distinguer les semi-conducteurs à bande interdite directe et ceux à bande interdite indirecte.

Un semi-conducteur est à bande interdite directe quand le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont obtenus pour une même valeur du vecteur d'onde  $k$  (voir figure I-3 (a)). Les transitions bande à bande (de la bande de conduction vers la bande de valence) sont radiatives (émission spontanée) et sont favorisées avec ce type de semi-conducteur utilisé en optoélectronique (matériau III-V en général comme le GaAs) [25]. Un semi-conducteur est à bande interdite indirecte quand le minimum de la bande de conduction est décalé par rapport au maximum de la bande de valence dans l'espace des  $k$ . Les transitions bande à bande impliquent un changement de vecteur d'onde  $k$  et sont donc non-radiatives (voir figure I-3(b)). Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, lorsqu'un photon transmet son énergie à un électron dans la bande valence, ce dernier peut être directement excité vers un minimum relatif de la bande de conduction. En revanche, la transition d'un électron dans un matériau à bande interdite indirecte est assistée par un phonon absorbé ou émis par l'électron afin que son vecteur d'onde corresponde au maximum de la bande de valence pour absorber un photon [25]. Les photons non absorbés à cause de leur énergie inférieure au gap du semiconducteur et la thermalisation issue des photons énergétiques constituent des pertes optiques qui affectent le rendement d'une cellule solaire.



*Figure I- 3: Transitions bande à bande dans un semi-conducteur (a) à bande interdite directe et (b) à bande interdite indirecte [25] [26]*

### 1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

#### 1.3.1 Concepts importants sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs font partie de la famille des solides, ayant une bande interdite appelée communément (gap) modérée de l'ordre de quelques électrons volts (eV), à T=0°K. Dans un semi-conducteur intrinsèque, ce gap sépare la bande de valence entièrement remplie de la bande de conduction qui est totalement vide, qui peut être expliquée par le fait qu'à cette température, il n'y a pas d'apport d'énergie sous forme thermique permettant à un électron de quitter son état lié. Tous les électrons de la couche périphérique sont donc dans la bande de valence et donc dans un état lié. Pour T > 0°K, un certain nombre d'électrons migre de la bande de valence vers la bande de conduction. Leur absence dans la bande de valence laisse place à des états électroniques vacants. Les électrons situés à cette température dans la bande de conduction peuvent participer à la conduction du matériau.

Dans ce cas (T > 0°K), l'occupation des états d'énergie dans les deux bandes respectives est gouvernée par la probabilité de Fermi-Dirac :

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad (1-2)$$

Où k : est la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ ), E est le niveau d'énergie considéré,  $E_F$  le niveau de Fermi, et T la température absolue (en Kelvin).

L'équation (I-2) représente la probabilité d'occupation d'un état dans la bande de conduction par un électron. Dans la bande de valence, la probabilité d'occupation par un trou s'écrit (1-F(E)).

Dans le cas où E- $E_F$  est de l'ordre de plusieurs kT, les deux probabilités d'occupation des états par des électrons et des trous peuvent être remplacées par des distributions de Boltzmann exprimées respectivement comme suit :

$$Fn(E) = e^{\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right)} \text{ et } Fp(E) = e^{\left(-\frac{E_F-E}{kT}\right)} \quad (1-3)$$

Pour connaître le nombre effectif de porteurs (électrons et trous) qui occuperont les bandes, il faut tenir compte de la probabilité d'occupation de ces niveaux par les porteurs.

Comme déjà mentionné, pour un semiconducteur intrinsèque, chaque fois qu'un électron part de la bande de valence, et passe dans la bande de conduction, un trou apparaît dans la bande de valence. La quantité d'électrons est ainsi rigoureusement égale à la quantité de trous.

Cependant, cet équilibre entre les concentrations des porteurs de charge peut être modifié en ajoutant à ce semiconducteur des quantités d'atomes astucieusement choisis et que l'on appelle impuretés dopantes ou tout simplement dopants. On obtient alors un semiconducteur extrinsèque ou dopé.

Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semiconducteur est appelé de type n, soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semiconducteur est appelé de type p.

### 1.3.2 La jonction PN

La jonction PN est physiquement la juxtaposition de deux régions dopées différemment dans un même cristal semiconducteur. La zone frontière de passage de la région de type n à la région de type p s'appelle la jonction métallurgique. Lorsque le matériau semiconducteur est le même pour les deux zones dopées différemment, par exemple du silicium, cette jonction est appelée homojonction. Quand les matériaux sont différents, on parle d'hétérojonction. Dans ce dernier cas, il faut une compatibilité des réseaux cristallins, paramètres de maille voisins, pour considérer qu'il y ait continuité du cristal.

Dans le cas d'une homojonction, quand deux semi-conducteurs de type p et de type n sont mis en contact, les trous, majoritaires dans la région de type p, diffusent vers la région de type n. Il en est de même pour les électrons dans l'autre sens.

La diffusion des porteurs libres de part et d'autre de la jonction fait apparaître une zone de charge d'espace (ZCE) résultant de la présence des donneurs et accepteurs ionisés, dont les charges ne sont plus intégralement compensées par celles des porteurs libres (figure I-4, a). Il s'établit alors à l'interface des deux semi-conducteurs, un champ électrique orienté de p vers n qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. L'équilibre thermodynamique est établi lorsque la force électrique, résultant de l'apparition du champ compense exactement la force de diffusion associée aux gradients de concentration de porteurs libres.

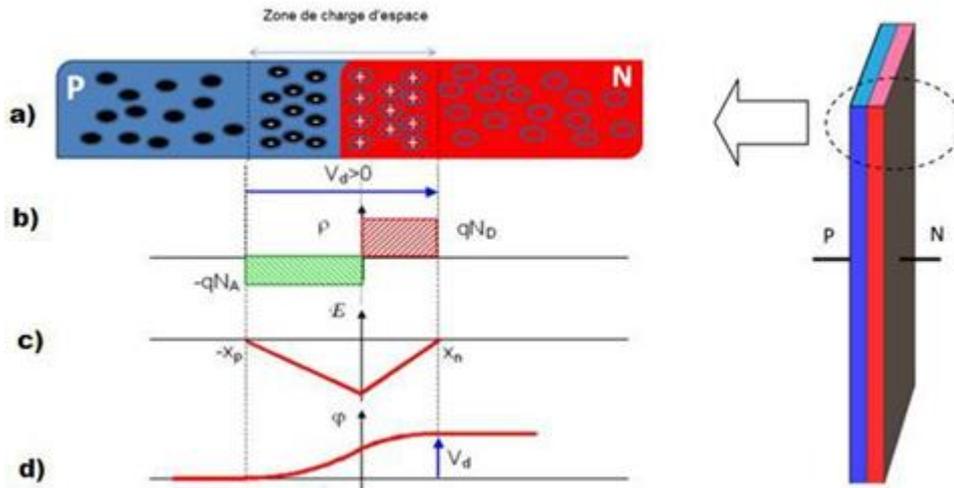


Figure I- 4: Formation de la jonction, b) la distribution des charges, c) le champ électrique au sein de la jonction, d) le potentiel électrostatique [27]

Cependant, les niveaux de Fermi s'alignent malgré la différence en dopage. Les bandes d'énergie du diagramme représenté sur la figure (I-5) s'incurvent à la jonction créant une barrière de potentiel. La hauteur de cette barrière, appelée tension de diffusion  $V_d$  est égale à la différence des travaux de sortie des semiconducteurs N et P.

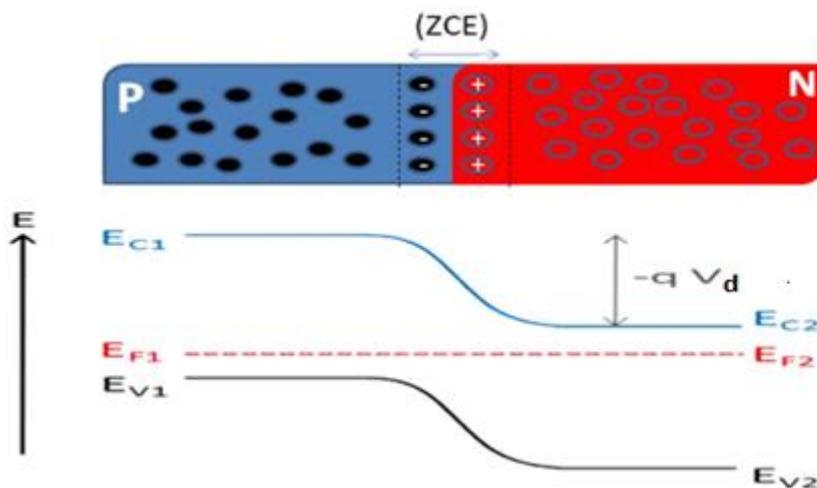


Figure I- 5: Diagramme énergétique d'une jonction PN à l'équilibre [27]

Dans ce type de dispositifs, nous pouvons distinguer deux comportements électriques différents selon le sens de polarisation. Ainsi, lorsque la jonction est polarisée en direct, le courant est important et varie fortement en fonction de tension appliquée ; quand elle est polarisée en inverse, le courant électrique reste faible.

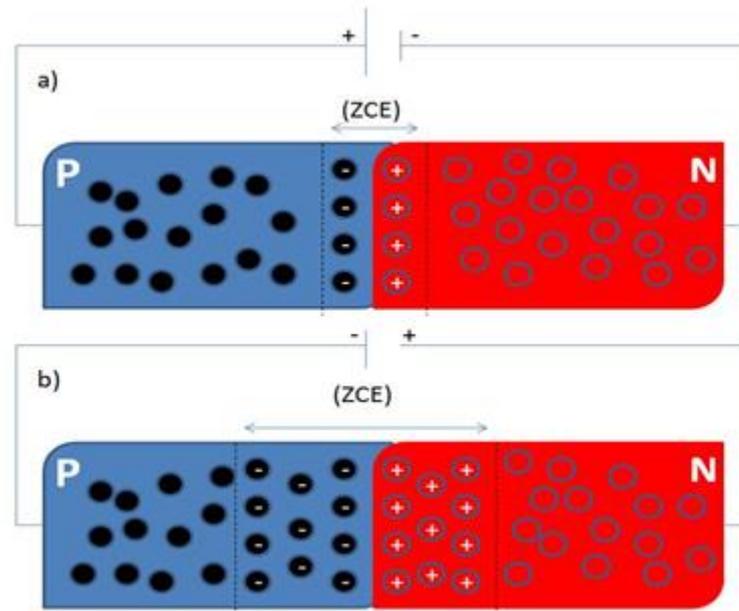


Figure I- 6: Polarisation d'une jonction PN a) en direct b) en inverse [27]

En polarisation directe (figure I-6 a), la différence de potentiel appliquée a tendance à diminuer le champ électrique existant à l'équilibre thermodynamique et facilitera le phénomène de diffusion des porteurs. Le gradient de concentration de part et d'autre de la zone de charge d'espace est alors important et le courant de diffusion correspondant peut être important. Une autre façon de présenter le phénomène consiste à considérer que la barrière de potentiel est abaissée celle-ci s'opposant moins au transfert des porteurs par diffusion.

Ainsi, le courant direct présente deux composantes dont un courant de diffusion dans les régions neutres et un courant de recombinaison dans la zone de charge d'espace.

Dans le cas d'une polarisation inverse (figure I-6 b), la différence de potentiel aurait tendance à augmenter la barrière de potentiel et le champ électrique. Le phénomène de diffusion est par conséquent défavorisé. Toutefois, ce champ électrique, même de très grande amplitude, ne draine que des porteurs minoritaires depuis les couches quasi-neutres (électrons dans la zone p et trous dans la zone n), qui sont en quantité extrêmement plus faible que celle des majoritaires. Les densités de courants résultant ne pourront donc qu'être très faibles. Le courant dans ce cas, est dû à la diffusion des porteurs minoritaires depuis les zones neutres auquel s'ajoute un courant de génération thermique dans la zone de charge d'espace.

Le courant dans une jonction PN est exprimé de façon générale sous la forme suivante [27] :

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) \quad (1-4)$$

Où  $I_0$  est le courant de saturation,  $n$  le facteur d'idéalité,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  est la température (en Kelvin),  $q$  est la charge de l'électron et  $V$  la tension de polarisation.

### 1.3.3 La jonction PN sous éclairage solaire

Les cellules solaires exploitent l'effet photovoltaïque pour produire du courant continu par absorption du rayonnement solaire. Cet effet permet aux cellules de convertir directement l'énergie lumineuse des photons en électricité par le biais d'un matériau semi-conducteur transportant les charges électriques.

La structure la plus simple de la cellule solaire pour produire de l'électricité à partir de la lumière du soleil est la jonction PN. Ainsi, lorsque cette dernière est illuminée, le rayonnement augmente le courant inverse par la création de paires électrons-trous dans les régions neutres et dans la zone de charge d'espace. Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création.

Ainsi, les paires électrons-trous photogénérées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique  $y$  régnant (figure I-7). Les trous, charges positives se voient accélérés vers la zone P, les électrons charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires : c'est le **photocourant de génération**.

Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés du côté N et électrons générés côtés P, créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE sans se recombiner, le champ électrique leur fait traverser la zone de déplétion afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires : c'est le **photocourant de diffusion**.

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un **courant photogénéré  $I_{ph}$** , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation[28].

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (I-5)$$

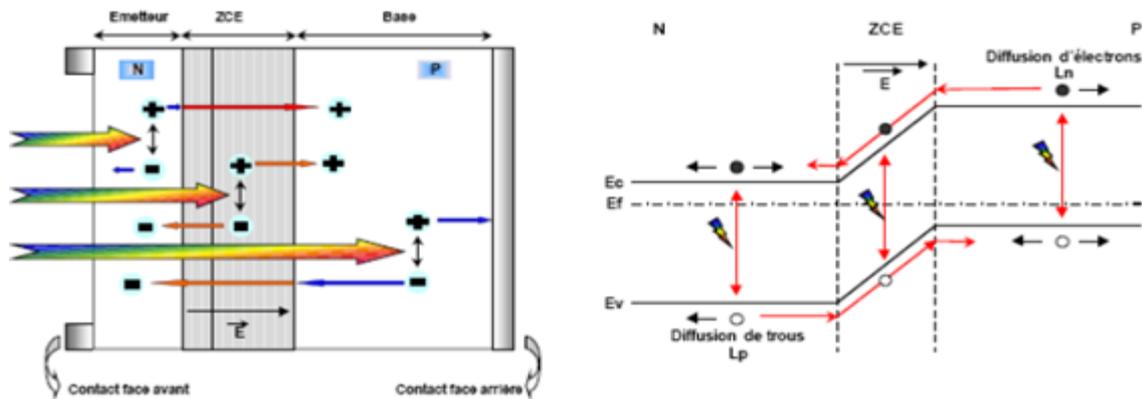


Figure I- 7: Structure et diagramme de bandes d'une cellule solaire sous éclairnement [28]

### 1.3.3.1 Modélisation d'une cellule solaire à jonction PN

La figure (I-8) représente le schéma équivalent d'une cellule solaire photovoltaïque réelle. Ce schéma comprend une source de courant de valeur égale au photo-courant  $J_{ph}$ , une diode modélisant la diffusion des porteurs dans la base et l'émetteur, et tient compte de certains facteurs limitatifs tels que les résistances série  $R_S$  et shunt  $R_P$ .

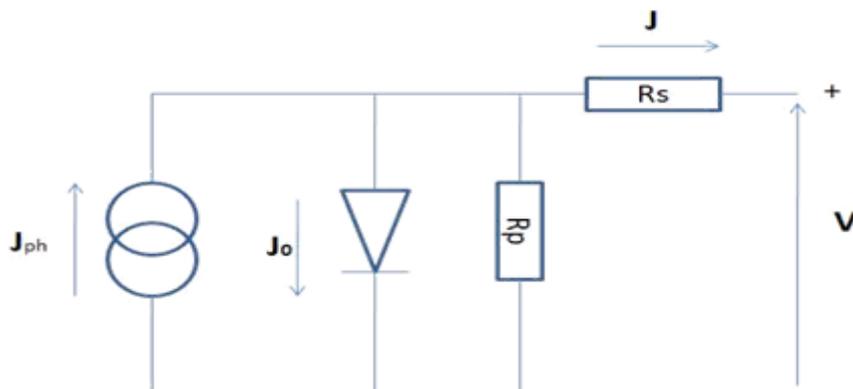


Figure I- 8: Schéma équivalent d'une cellule solaire [26]

$R_S$  est souvent attribuée à la résistivité des couches composant la cellule et aux résistances des contacts,  $R_S$  doit être la plus faible possible. Ceci peut être réalisé avec un bon choix du métal pour le contact et en diminuant la résistivité du matériau en le dopant. Néanmoins, un dopage élevé implique une augmentation des recombinaisons des porteurs.

La résistance parallèle  $R_P$ , rend compte des courants de fuites à travers la surface ou dans le volume.

Toutefois, il faut mentionner que ce modèle à une diode est basé sur l'hypothèse selon laquelle, le mécanisme de recombinaison/génération des porteurs de charge dans la zone de déplétion est négligé.

La caractéristique  $I(V)$  d'une cellule solaire, tenant compte des pertes résistives est [27] :

$$I = I_0 \left( e^{\left( \frac{q(V-IR_s)}{nkT} \right)} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_p} - I_{ph} \quad (1-6)$$

$V$  : représente la tension appliquée à la cellule solaire. Les autres paramètres du modèle sont : la résistance série  $R_s$ , la résistance shunt  $R_p$ , le photocourant  $I_{ph}$ , le courant de saturation de la diode  $I_0$  et le facteur d'idéalité  $n$ .

### 1.3.3.2 Paramètres de sortie de la cellule photovoltaïque

Une cellule solaire est caractérisée par sa caractéristique  $I(V)$  sous un éclairement AM 1.5G dont un exemple est donné à la figure (I-9)

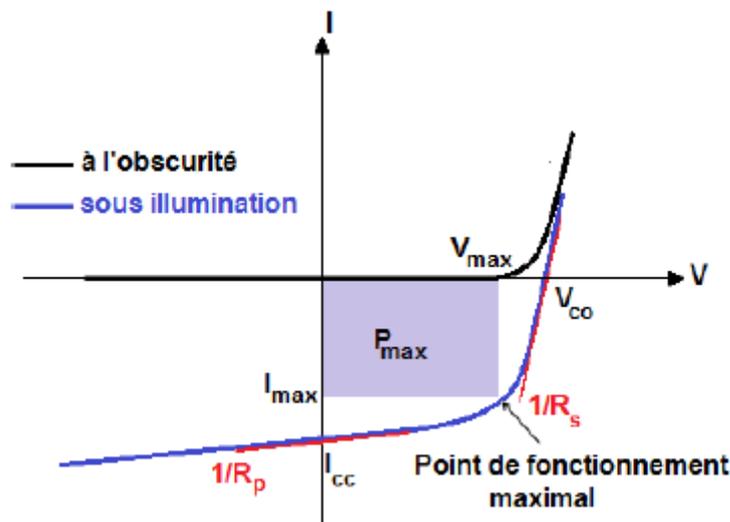


Figure I-9: Caractéristique courant-tension  $I(V)$  à l'obscurité et sous illumination d'une cellule solaire photovoltaïque

Cette figure représente également la puissance délivrée par la cellule solaire qui est maximale pour un point de fonctionnement de la caractéristique appelé Point de Puissance Maximum ou MPP (Maximal Power Point en anglais) dont les coordonnées sont  $I_{max}$  et  $V_{max}$ .

Les performances d'une cellule solaire sont principalement évaluées à partir de la caractéristique  $I(V)$  sous les conditions STC. Les grandeurs en question sont :

Le courant de court-circuit  $I_{SC}$

La tension en circuit ouvert  $V_{CO}$

Le facteur de forme FF

Le rendement de conversion  $\eta$

### a- Courant de court-circuit $I_{SC}$

Ce courant est obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule. Il correspond au courant photogénéré  $I_{ph}$ . Il croît proportionnellement avec l'éclairement reçu et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement et de la température.

### b- Tension de circuit ouvert $V_{CO}$

La tension de circuit-ouvert est la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule en l'absence de débit, à un niveau d'éclairement fixé et pour une température donnée.

### c- Facteur de forme FF

On définit le facteur de forme FF comme étant le rapport de la puissance électrique maximale  $P_{max} = V_{max} \cdot I_{max}$  que peut débiter une cellule solaire pour une charge donnée sur le produit  $I_{CC} \cdot V_{CO}$ , soit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}} \quad (1-7)$$

Où :  $I_{max}$  et  $V_{max}$  sont respectivement, le courant et la tension obtenus au point de fonctionnement maximal (puissance maximale).

### d- Rendement de conversion

Le rendement  $\eta$  est la grandeur principale utilisée pour caractériser les performances d'une cellule solaire. Il est défini par la capacité de la cellule à convertir l'énergie lumineuse en puissance et est présenté comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente  $P_{in}$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \cdot \frac{V_{CO} \cdot I_{CC}}{P_{in}} \quad (1-8)$$

$P_{in}$  : la puissance incidente de la lumière égale à la puissance solaire  $P_{solaire}$  ( $P_{solaire} = 100 \text{ mW/cm}^2$ ). Le rendement de conversion peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension de circuit ouvert [27].

### 1.3.3.3 Réponse spectrale et rendement quantique

La réponse spectrale  $RS$  d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant de court-circuit généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde.

$$RS(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \quad (1-9)$$

Elle est également reliée au rendement quantique externe  $EQE$  par la relation suivante [29] :

$$RS(\lambda) = EQE(\lambda) \frac{q\lambda}{hc} \quad (1-10)$$

Avec :  $\lambda$  la longueur d'onde,  $h$  la constante de Planck et  $c$  la célérité.

$EQE$  traduit la capacité d'une cellule solaire sous illumination à générer et à collecter des porteurs. Il est défini comme étant égal au rapport entre le nombre de porteurs générés et le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère un électron.

Si l'on tient compte de la réflectivité de la surface de la cellule solaire, on peut déduire le rendement quantique interne, noté  $IQE(\lambda)$  en utilisant l'équation suivante [30] :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-R(\lambda)} \quad (1-11)$$

## 1.4 Mécanismes de recombinaisons

Nous avons vu que dans une cellule solaire, des paires électron-trou sont créées par absorption de la lumière. Les recombinaisons de ces paires électron-trou font partie des phénomènes fondamentalement limitants pour la performance des dispositifs photovoltaïques. Un mécanisme de recombinaison donné est caractérisé par un taux de recombinaison  $U$ , représentant le nombre de recombinaisons par unité de temps et par unité de volume du matériau semiconducteur.

Nous allons aborder ci-après, les trois mécanismes de recombinaison fondamentaux dans une cellule solaire, que sont la recombinaison radiative, la recombinaison Auger, et la recombinaison SRH pour (Schokley-Read-Hall). Nous présentons également la recombinaison en surface qui est un cas particulier de cette dernière.

### 1.4.1 Recombinaison radiative

Ce mécanisme schématisé sur la figure (I-10) correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou avec émission d'un photon d'énergie proche de celle du gap du matériau (processus inverse de la photogénération) [31]. Les recombinaisons radiatives sont des transitions interbandes directes de porteurs ayant lieu principalement dans les semiconducteurs à gap direct. Le taux de recombinaison radiative  $U_{rad}$  est proportionnel à la densité des électrons et des trous libres dans le semiconducteur et s'exprime comme suit :

$$U_{rad} = B_r(np - n_i^2) \approx B_r np \approx B_r(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (I-12)$$

$B_r$  est le coefficient de recombinaison radiative, il dépend de la température [31],  $n$  et  $p$  la concentration des électrons et trous,  $n_i$  la concentration intrinsèque,  $n_0, p_0$  les concentrations des porteurs à l'équilibre et  $\Delta n$  la densité des porteurs minoritaires en excès.

Le temps de vie des porteurs minoritaires vis-à-vis des recombinaisons radiatives vaut :

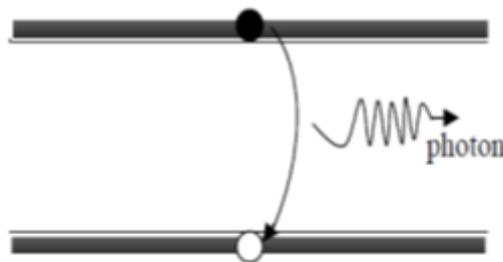
$$\tau_{rad} = \frac{1}{B_r(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (I-13)$$

Cette expression peut s'écrire en régime de forts et de faibles niveaux d'injection respectivement comme:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B_r(\Delta n)} \quad \text{et} \quad \tau_{rad} = \frac{1}{B_r(N_{dop})} \quad (I-14)$$

où  $N_{dop}$  est la concentration des atomes donneurs ( $N_D$ ) ou accepteurs ( $N_A$ ).

Nous pouvons remarquer que la durée de vie radiative  $\tau_{rad}$  est inversement proportionnelle à la densité des porteurs. Elle est constante pour les faibles taux d'injection  $\Delta n$ , et décroît à mesure que  $\Delta n$  augmente.



*Figure I- 10: Mécanisme de recombinaison radiative*

### 1.4.2 Recombinaison Auger

La recombinaison de type Auger est décrite comme un mécanisme de trois entités (figure (I-11)). L'excès d'énergie issue de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut être transféré à une troisième particule libre, électron ou trou. Ce dernier se thermalisera ensuite en émettant un phonon. Comme précédemment, on définit un taux de recombinaison Auger  $U_{Auger}$  prenant en compte les différents mécanismes et une durée de vie associée  $\tau_{Auger}$ . Le taux de recombinaison Auger s'écrit comme :

$$U_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \approx C_n n^2 p + C_p p^2 n \quad (I-15)$$

Où  $C_n, C_p$  sont respectivement les coefficients Auger pour les électrons et les trous. Ils dépendent eux aussi de la température [32].

Les durées de vie associées aux recombinaisons Auger dépendent du niveau d'injection. En forte injection,  $\tau_{Auger}$  vaut :

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} \quad (I-16)$$

En régime de faible injection, la durée de vie est inversement proportionnelle au carré du dopage. Pour un semi-conducteur type P

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p N_A^2} \quad (I-17)$$

$N_A$  étant la concentration des atomes accepteurs.

D'après les équations (I-16) et (I-17), il apparaît que les bénéfices d'un dopage plus élevé sont limités par les recombinaisons Auger. Aussi, la durée de vie des porteurs minoritaires montre une forte dépendance avec le niveau d'injection comparée à la durée de vie radiative.

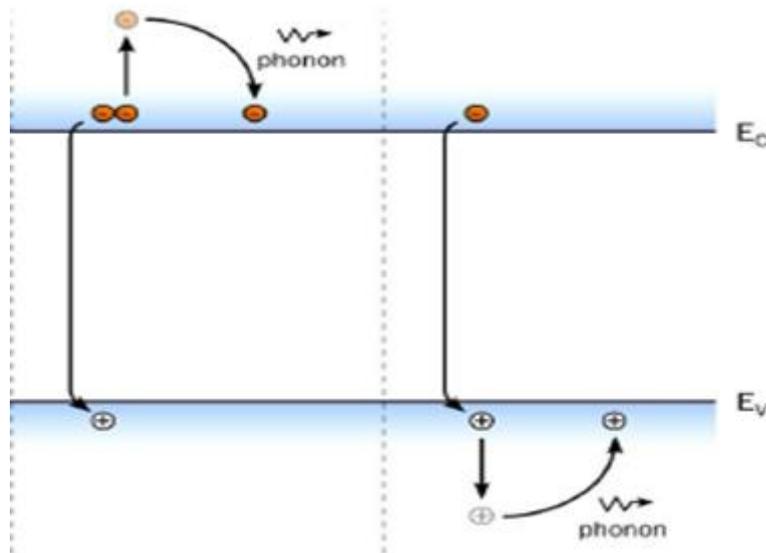


Figure I- 11: Mécanisme de recombinaison Auger

### 1.4.3 Recombinaison SRH (Shockley, Read, Hall)

Ce processus de recombinaison, illustré sur la figure (I-12), fut pour la première fois explicité par Shockley, Read [33] et Hall [34]. Les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts (dislocation, lacunes...) au sein de la structure cristalline du matériau. Cela induit la présence de niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite. Quand ces niveaux sont localisés au voisinage du milieu de la bande interdite, ils sont associés à des défauts profonds qui sont des centres de recombinaison particulièrement efficaces. Quant aux niveaux près des bords de bandes, ils se comportent comme des pièges [35]. Ces niveaux d'énergie, facilitent la recombinaison des porteurs par un mécanisme en deux étapes. 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 recombiner avec un trou de la bande de valence.

Le taux de recombinaison SRH s'exprime sous la forme suivante :

$$U_{SRH} = \frac{np - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad (I-18)$$

Les quantités  $n_1, p_1$  sont définies comme suit :

$$n_1 = n_i \exp \frac{E_t - E_i}{KT} \quad \text{et} \quad p_1 = n_i \exp \frac{E_i - E_t}{KT} \quad (I-19)$$

où  $n_i$  est la concentration intrinsèque,  $E_i$  le niveau de Fermi intrinsèque,  $E_t$  l'énergie du niveau piège et  $\tau_{p0}$ ,  $\tau_{n0}$  les durées de vie des trous et des électrons, reliées aux vitesses thermiques des porteurs de charges  $V_{th}$ , à la concentration en centres de recombinaison  $N_t$  et à leur section efficace de capture  $\sigma_p$  ( $\sigma_n$ ) selon les expressions suivantes :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p V_{th} N_t} \quad \text{et} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n V_{th} N_t} \quad (\text{I-20})$$

La durée de vie SRH liée à un piège discret de niveau d'énergie  $E_t$  s'écrit comme :

$$\tau_{SRH} = \frac{\Delta n}{U_{SRH}} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (\text{I-21})$$

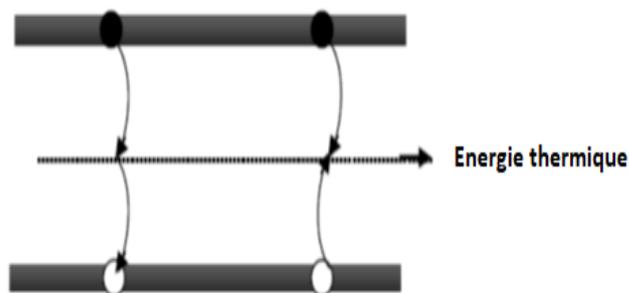


Figure I- 12: Mécanisme de recombinaison SRH

On notera ici, que le temps de vie des porteurs sera réduit si la densité de pièges augmente. Il est évident qu'un matériau présentant plus de défauts structuraux ou d'impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH augmenté. Ce mécanisme se trouve donc dominant dans les cellules à base de matériaux polycristallins.

#### 1.4.4 Recombinaison en surface

L'ensemble des mécanismes précédents constitue des recombinaisons ayant lieu en volume du matériau. Il faut également considérer les recombinaisons en surface dont le mécanisme est illustré à la figure (I-13). Les surfaces et les interfaces représentent une forte discontinuité de la structure cristalline. L'interruption brutale de la périodicité du cristal entraîne de nombreux défauts structuraux, introduisant dans le gap du matériau des niveaux énergétiques qui vont assister les phénomènes de recombinaison. Ces défauts sont principalement des liaisons pendantes, c'est-à-dire des atomes auquel il manque une liaison covalente et qui ne sont donc pas dans une configuration stable. Le formalisme du mécanisme de recombinaison SRH peut être reformulé dans ce cas, avec des recombinaisons par unité de surface plutôt que par unité

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

de volume. De plus, nous pouvons considérer que ces défauts, du fait de leur très grand nombre, sont distribués de manière continue dans tout l'intervalle d'énergie du gap, avec une densité de sections de capture efficaces dépendantes de leurs niveaux d'énergie. Ces défauts sont quantifiés en utilisant la notion de densité d'états d'interface  $D_{it}(E)$ , exprimée en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ . Le taux de recombinaison en surface  $U_s$  est alors [36] :

$$U_s = \int_{E_v}^{E_c} \frac{V_{th} (n_s p_s - n_i^2)}{\frac{n_s + n_1}{\sigma_p(E)} + \frac{p_s + p_1}{\sigma_n(E)}} D_{it}(E) dE \quad (I-22)$$

Où :

$n_s, p_s$  sont les concentrations d'électrons et de trous en surface.

$V_{th}$  la vitesse thermique des porteurs de charge.

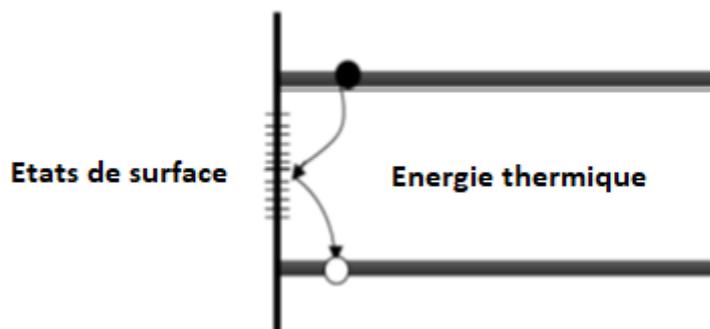
$n_1, n_2$  la densité d'électrons (de trous) dans la bande de conduction  $E_C$  (bande de valence  $E_v$ ) lorsque le niveau de Fermi  $E_F$  coïncide avec le niveau de piège.

$\sigma_p, \sigma_n$  les sections efficaces de capture

Dans ce cas on définit la vitesse de recombinaison en surface, notée  $S$  comme :

$$S = \frac{U_s}{\Delta n_s} \quad (I-23)$$

Où  $\Delta n_s$  est la concentration des porteurs injectés à la surface.



*Figure I- 13: Mécanisme de recombinaison en surface*

### 1.5 Structure de la cellule photovoltaïque à simple jonction PN

Le but de cette partie est de présenter les constituants d'une cellule solaire à jonction PN, et d'expliquer de manière simplifiée les procédés utilisés pour l'élaboration d'un tel dispositif. La structure d'une cellule photovoltaïque standard est présentée à la figure (I-14).

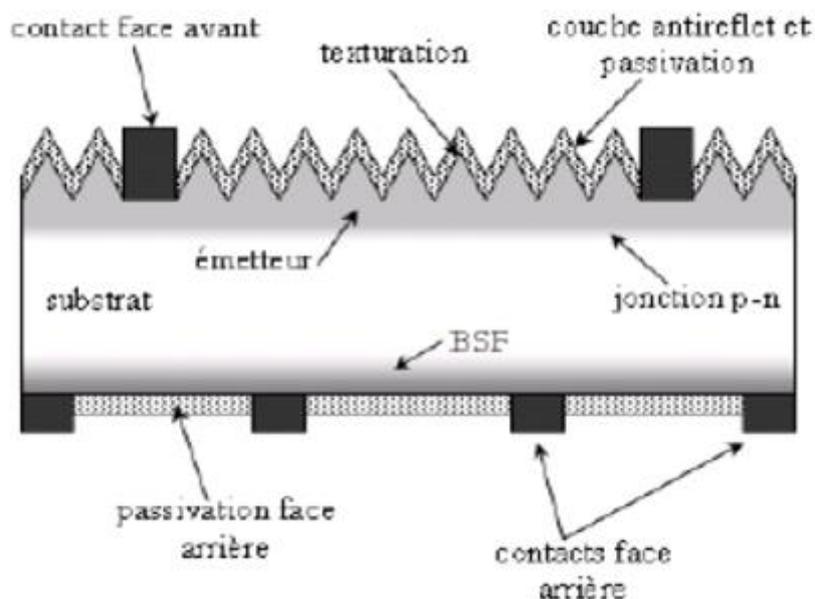


Figure I- 14: Structure d'une cellule solaire photovoltaïque

A la base, la cellule solaire n'est autre qu'une jonction PN. Cependant, en plus des techniques utilisées dans la fabrication de cette dernière et expliquées en détail dans [27], d'autres processus technologiques sont nécessaires pour l'élaboration d'une cellule solaire photovoltaïque présentant une bonne efficacité de conversion et qui sont :

#### 1.5.1 La passivation des faces avant et arrière

La surface des semi-conducteurs contient une densité importante de défauts (liaisons pendantes, impuretés, etc.) entraînant des pertes non négligeables liées à la recombinaison en surface. La passivation consiste à améliorer les qualités électroniques de la surface du matériau en neutralisant les effets de ses défauts électriquement actifs. Diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrure de silicium hydrogéné ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ).

#### 1.5.2 La couche antireflet

La quantité de photons pénétrant la cellule photovoltaïque dépend de la réflectivité de sa surface. La réflectivité caractérise la quantité de photons réfléchi par la surface, soit une perte du rayonnement incident. Pour minimiser la réflexion de la lumière, une couche

antireflet (CAR) est utilisée. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents). Différentes CAR sont utilisées en photovoltaïque telles que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SiN}_x$ , etc [37].

### 1.5.3 Texturation de la surface

La texturation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. Ce dernier induit des réflexions multiples sur les facettes le constituant, piégeant ainsi un maximum de lumière.

### 1.5.4 Le BSF

Le champ électrique arrière (BSF : Back Surface Field) consiste à créer une barrière de potentiel (par exemple, jonction P+P) sur la face arrière de la cellule pour assurer une passivation. La barrière de potentiel induite par la différence de niveau de dopage entre la base et le BSF tend à confiner les porteurs minoritaires dans la base. Ceux-ci sont donc tenus à l'écart de la face arrière qui est caractérisée par une vitesse de recombinaison très élevée.

### 1.5.5 Contacts face avant et arrière

Les contacts métalliques de l'émetteur et du substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques, c'est à dire que la caractéristique  $I = f(V)$  du contact doit être linéaire. La résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme ainsi que le rendement.

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un ensemble d'aspects théoriques concernant la conversion photovoltaïque. Nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire et sur son interaction avec la matière. Nous avons ensuite décrit le fonctionnement des cellules solaires et leurs paramètres photovoltaïques, à savoir le courant de court-circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et enfin le rendement de conversion. Ces derniers nous renseignent sur les performances globales de la cellule solaire. Quant au rendement quantique, il permet d'évaluer ces performances en fonction de la longueur d'onde du spectre solaire. Enfin la structure de la cellule solaire à simple jonction et les différents mécanismes de recombinaison pouvant se manifester ont été abordés.

## CHAPITRE I : Les principes de la conversion photovoltaïque

Dans le chapitre suivant, nous allons particulièrement nous intéresser aux matériaux constituant la couche absorbeur et tampon des cellules solaires à base de CIGS. Nous commencerons par décrire leurs structures atomiques. Nous aborderons par la suite, leurs propriétés optiques et électriques.

### II.1 Introduction

Les semi conducteurs CdS, ZnS et CdZnS font partie de la famille des composés II-VI. Ce sont des matériaux à gap assez large. Ils présentent la particularité d'être relativement transparents. A cet effet, outre leur emploi dans des applications variées, ils sont souvent utilisés comme couches tampons ou couches fenêtres dans les cellules solaires photovoltaïques.

Par contre, le composé CIGS présente un gap, moins large et ajustable (1.01-1.67) eV en fonction du taux de gallium. Ce matériau quaternaire possède un coefficient d'absorption extrêmement élevé de l'ordre ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [38] [39], ce qui lui confère une application privilégiée comme photodétecteur.

Ainsi, les recherches n'ont pas manqué d'effort afin de présenter une méthode économique et évolutive adaptée à la production de couches minces CIGS. Par conséquent, plusieurs techniques ont émergé, à titre d'exemple l'électrodéposition s'est avérée efficace pour produire des cellules solaires au CIGS à haute efficacité [40], permettant à 99% de la lumière incidente disponible d'être absorbée dans le premier micron du matériau. Mais ce n'est pas la seule raison pour laquelle ce matériau est attrayant notamment dans l'industrie photovoltaïque, il a également montré une très bonne stabilité, un critère important pour la commercialisation [41].

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue, et d'une façon plus ou moins détaillée, certaines propriétés structurales, électriques et optiques de ces matériaux.

### II.2 Propriétés du CIGS

Le rendement d'une cellule solaire à base de CIGS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur. Comme dans le cas d'autres semiconducteurs, la structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. Tuttle et al [42] ont montré que les propriétés électro-optiques du CIGS sont influencées aussi par les écarts à la stœchiométrie.

La bonne compréhension de la structure de ce matériau est donc nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIGS.

#### II.2.1 Structure cristalline

Le matériau à la base du CIGS est le CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ). C'est un semi-conducteur I-III-VI<sub>2</sub> qui présente une multitude de phases possibles incluant la phase  $\alpha$ . Cela est dépendant de la

température et de la teneur en cuivre lors de son élaboration. On parle de phase  $\alpha$  si le CIS cristallise avec une structure chalcopryrite tétragonale.

Afin d'expliquer de façon simple comment les atomes sont configurés dans cette structure, nous considérons que la structure chalcopryrite peut être décrite par deux mailles sphalérites superposées zinc-blende (ZnS), (figure II-1 a).

La structure zinc-blende elle-même peut être considérée comme une structure cubique (diamant), à la différence que dans la structure diamant, chaque atome de carbone est entouré de 4 autres atomes de carbone, alors que dans la structure zinc-blende et aussi la chalcopryrite, chaque atome est entouré par 4 atomes différents dans une configuration tétraédrique. Ainsi, pour le système Cu-In-Se, chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et deux atomes d'In, et chaque atome de cuivre ou d'indium est entouré par quatre atomes de sélénium (figure II-1 b). Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CuGaSe}_2$ .

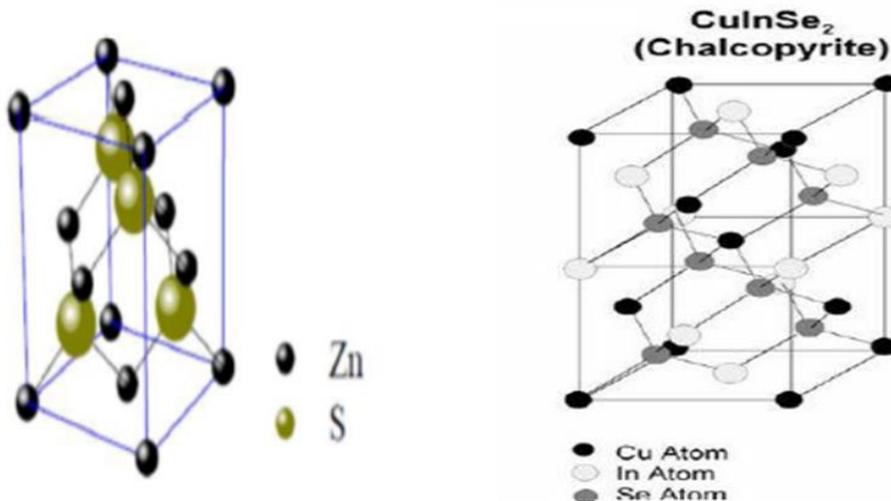


Figure II- 1:a) Structure de la maille élémentaire du zinc-blende (ZnS) , b) Structure de la maille élémentaire chalcopryrite du  $\text{CuInSe}_2$ [43]

Comparée à la structure zinc-blende, la structure chalcopryrite montre aussi souvent une distorsion tétragonale, où le ratio des paramètres de maille  $c/2a$  diffère de 1 [44] [45].

Dans le même contexte, J. E. Jaffe et al[46] ont démontré dans leurs travaux que la différence entre les longueurs de liaison Cu-Se (2.43 Å) et In-Se (2.57 Å) crée un déplacement  $\mu$  de l'anion Se qui ne se trouve plus au centre du tétraèdre.

## CHAPITRE II : Revue bibliographique sur les matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS

Ainsi les distances entre l'anion Se et les cations Cu ou In sont exprimées par :

$$R_{Cu-Se} = a \left[ \mu^2 + \left(1 + \left(\frac{c}{2a}\right)^2 / 16 \right) \right]^{1/2} \quad (II-1)$$

$$R_{In-Se} = a \left[ \left(\mu - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(1 + \left(\frac{c}{2a}\right)^2 / 16 \right) \right]^{1/2} \quad (II-2)$$

où a et c sont les paramètres cristallins.

Le déplacement  $\mu$  de l'anion de sa position idéale est donné par :

$$\mu = 1/4 + (\delta/a^2). \quad (II-3)$$

$\delta$  étant l'écart des longueurs de liaisons, qui s'écrit comme :

$$\delta = R_{Cu-Se}^2 - R_{In-Se}^2. \quad (II-4)$$

Nous présentons dans le (Tableau II-1) les coordonnées des différents atomes (Cu, In et Se) dans la maille élémentaire de  $CuInSe_2$  à structure chalcopyrite.

Cu	(0, 0 ,0)	(1/2, 0 ,1/4)	(1/2, 1/2 ,1/2)	(0, 1/2 ,3/4)
In	(1/2, 1/4 ,0)	(0, 1/2 ,1/4)	(0, 0 ,1/2)	(1/2, 0 ,3/4)
Se	(3/4, 1/4+ $\mu$ ,1/8)	(1/4, 3/4- $\mu$ ,1/8)	(1/4- $\mu$ , 1/4, 3/8)	(3/4+ $\mu$ , 3/4 ,3/8)
	(3/4, 1/4- $\mu$ ,5/8)	(1/4, 3/4+ $\mu$ ,5/8)	(1/4+ $\mu$ , 1/4, 7/8)	(3/4- $\mu$ , 3/4 ,7/8)

*Tableau II- 1: Positions des atomes de Cu, In et Se dans la maille chalcopyrite du  $CuInSe_2$  [46]*

### II.2.2 Diagramme de phase

Comme la majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS incluant la structure chalcopyrite  $\alpha$  CIS, sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés, le diagramme de phase du ternaire Cu-In-Se peut être réduit donc à un simple diagramme pseudo-binaire  $Cu_2Se-In_2Se_3$ [47]. La figure (II-2) montre ce diagramme permettant de mettre en évidence les différentes phases qui peuvent être présentes.

D'une autre part, sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cuivre (ratio  $[Cu]/[In]$ ) qui détermine la position et donc le type de phases formées.

Pour des températures allant jusqu'à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il existe un certain intervalle de concentration en Cu s'étendant de 22 à 24% atomiques, où seulement la phase  $\alpha$ , c'est-à-dire la phase chalcopirite existe. Cela signifie que, par exemple à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la teneur totale en Cu peut varier de 2 à 3% sans changer la structure. Au-delà de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , une phase désordonnée de type sphalérite ( $\delta$ -CIS) apparaît.

Pour une teneur en Cu supérieure à 25 % atomiques, une phase supplémentaire  $\text{Cu}_2\text{Se}$  coexiste en plus de la phase  $\alpha$ . Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuits [48]. Les phases  $\beta$  sont obtenues essentiellement dans le domaine pauvre en Cu, et sont dues à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopirite  $\alpha$ -CIS. C'est pourquoi ces phases sont communément appelées « phases OVC » (*Ordered Vacancy Compound*). La plupart des phases OVC possèdent une structure cristalline chalcopirite similaire au CIS mais avec des défauts intrinsèques ordonnés.

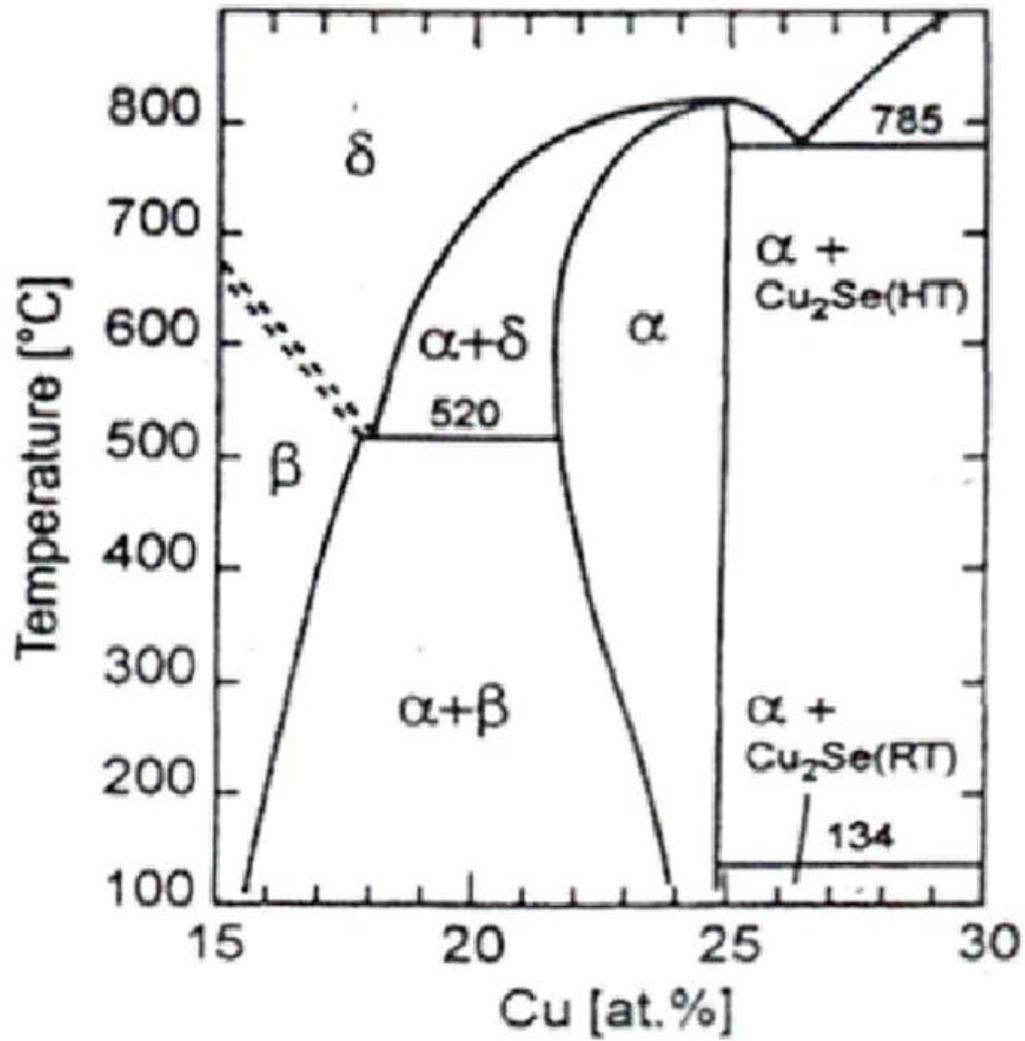


Figure II- 2: Diagramme de phase pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  d'après [47].

Le Tableau (II-2) présente les paramètres cristallins du composé  $\text{CuInSe}_2$  de structure chalcopyrite et de quelques phases secondaires pouvant se créer [49] [50] [51].

phase	Structure cristalline	paramètres
Cu In Se <sub>2</sub>	Chalcopyrite	a=5.798 c=11.466 a=5.782 c=11.620
InSe	Hexagonale	a=4.003 c=24.955
In <sub>2</sub> Se	Orthorhombique	a=15.303 b=12.296 c=4.060
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Hexagonale	a=7.11 c=19.25
Cu <sub>2-x</sub> Se	CFC	a=5.739
Cu <sub>2</sub> Se	Tétraogonale	a=11.52 c=11.76
Cu <sub>7</sub> Se <sub>4</sub>	Hexagonale	a=4.272 c=5.272

*Tableau II- 2: Paramètres cristallins du composé CuInSe<sub>2</sub> et de quelques phases secondaires [49] [50] [51]*

### II.2.3 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des matériaux utilisés dans les photopiles sont aussi des données importantes afin d'obtenir un rendement photovoltaïque élevé. Ces propriétés sont gouvernées par les défauts intrinsèques et extrinsèques.

Contrairement aux autres semi-conducteurs tels que le Silicium ou le Germanium qui subissent un dopage extrinsèque, le CIGS comme le CIS est dopé intrinsèquement par les différents défauts dans le matériau générant des états accepteurs. Typiquement la densité d'accepteurs dans celui-ci est située dans l'intervalle  $5.10^{15}$ - $5.10^{17}$  cm<sup>-3</sup> à la température ambiante [52][53].

Ces défauts responsables du dopage des composés ternaires  $ABC_2$  sont répertoriés comme suit :

- Les lacunes (Vacancies) notées dans la littérature ( $V_A, V_B, V_C$ ), caractérisées par l'absence d'un atome en un site normalement occupé.
- Les défauts interstitiels notés dans la littérature ( $A_i, B_i, C_i$ ). Dans ce cas, les atomes se logent dans les sites normalement interdits.
- Les défauts antisites notés ( $A_B A_C, B_A B_C, C_A C_B$ ), pour lesquels les atomes occupent les places des autres atomes.

Tous ces types de défauts présentent différentes enthalpies de formation et peuvent agir comme étant accepteurs ou donneurs.

Les niveaux accepteurs dans le CIS sont principalement dus aux lacunes de cuivre ( $V_{Cu}$ ) et d'indium ( $V_{In}$ ), ainsi qu'aux substitutions d'indium par le cuivre ( $Cu_{In}$ ). Cependant le dopage p du CIS est essentiellement lié aux  $V_{Cu}$  pour deux raisons : Premièrement, ils génèrent un niveau accepteur très proche (0.03 eV) du maximum de la bande de valence. Deuxièmement, leur énergie de formation est la plus favorable égale à 0.6 eV [51]. Quant aux défauts générant des niveaux donneurs tels que  $In_{Cu}$ , ils possèdent une énergie de formation beaucoup plus élevée que les  $V_{Cu}$ . C'est donc l'abondance de ces derniers qui est responsable du dopage de type p généralement observé dans le CIS et le CIGS.

Notons par ailleurs que le ternaire CIS peut présenter aussi une conductivité de type n. Ceci suivant sa composition. En d'autres termes, le type p ou n dépend du pourcentage des éléments (Cu, In et Se) constituant le matériau. Il a été démontré qu'on pouvait varier le type de conductivité en agissant sur les rapports  $Cu/In$  et  $Se/(Cu+In)$  [54]. Les résultats sont résumés dans le tableau (II-3) à partir duquel, nous pouvons noter que les matériaux riches en cuivre se distinguent par une faible résistivité et sont de type p. En outre, lorsque la composition est riche en indium, la résistivité et le type de conductivité dépendent du pourcentage de sélénium.

Reckett et al [55] ont fourni aussi un diagramme de phases du système ternaire Cu-In-Se, qui montre la relation entre le type de défaut, la concentration des divers constituants (Cu, In, Se), et le type de dopage (figure II-3). Ainsi, les couches minces riches en sélénium contiennent des lacunes de cuivre et d'indium accepteurs, sont donc de type p.

## CHAPITRE II : Revue bibliographique sur les matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS

Aussi, les échantillons riches en Cuivre seront dominés par des défauts accepteurs, à savoir les lacunes de cuivre, d'indium ainsi que les défauts antisites  $\text{Cu}_{\text{In}}$  menant à une conductivité de type p, alors que le matériau riche en cations Inse distingue au contraire, par la présence des défauts donneurs antisites  $\text{In}_{\text{Cu}}$  et des lacunes de Cuivre et d'indium. La formation simultanée de ces défauts de charges différentes provoque une compensation et le matériau sera de type n ou p.

D'autre part, la conductivité dans le composé  $\text{CuInSe}_2$  augmente avec l'accroissement du rapport  $\text{Cu/In}$  [43]. Ce rapport rend les propriétés électriques dominées par la présence de lacunes de cuivre, responsables du dopage p du  $\text{CuInSe}_2$ . Lorsque le rapport  $\text{Cu/In}$  croît, la concentration des lacunes de Cuivre augmente et il en résulte une augmentation de la conductivité. Il est à noter que Varela et al [56] ont observé expérimentalement le même comportement dans leur étude sur des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ .

Par ailleurs, C. Guillén et al [57] ont expliqué cette augmentation de la conductivité dans le matériau  $\text{CuInSe}_2$  type p par le rôle dominant que jouent les lacunes de cuivre en excès dans ce cas. En effet, ces lacunes passivent les joints de grains, entraînant un abaissement de la barrière de potentiel intergranulaire et donc de la résistivité du  $\text{CuInSe}_2$ . Par conséquent sa conductivité augmente.

$[\text{Se}]/[\text{Cu}+\text{In}]>1$		$[\text{Se}]/[\text{Cu}+\text{In}]<1$	
$[\text{Cu}]/[\text{In}]>1$	$[\text{Cu}]/[\text{In}]<1$	$[\text{Cu}]/[\text{In}]>1$	$[\text{Cu}]/[\text{In}]<1$
Type p avec une faible résistivité.	Type p avec une résistivité moyenne. Ou Type n de forte résistivité.	Type p avec une résistivité faible.	Type p avec une résistivité élevé. Ou Type n de faible résistivité.

Tableau II- 3: type de conductivité dans le  $\text{CuInSe}_2$  en fonction des concentrations des éléments constituant ce matériau [54]

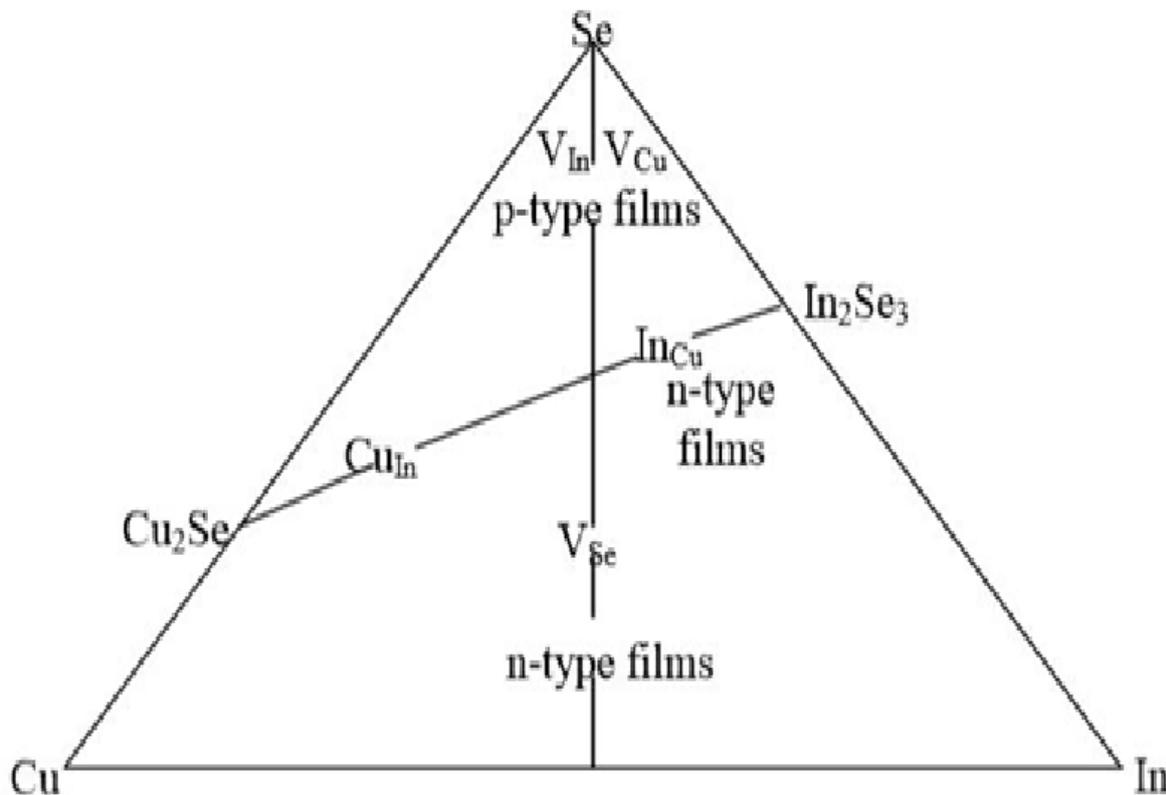


Figure II- 3: Diagramme du composé ternaire Cu-In-Se comportant le type de conductivité et les différents défauts présents[55].

Wasim [58] a effectué des mesures électriques sur des monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$  type n. Il a montré que trois niveaux donneurs d'énergie 8, 80, 180 meV étaient associés respectivement aux substitutions du cuivre par l'indium  $\text{In}_{\text{Cu}}$ , aux lacunes de sélénium ( $V_{\text{Se}}$ ) et à l'indium en site interstitiel ( $\text{In}_i$ ), et que les niveaux accepteurs d'énergie de 30 et 80 meV étaient probablement associés respectivement aux lacunes de cuivre ( $V_{\text{Cu}}$ ), et aux lacunes d'indium ( $V_{\text{In}}$ ) / ou aux substitutions d'indium par le cuivre ( $\text{Cu}_{\text{In}}$ ).

Neumann [59] a été le premier à calculer l'énergie de formation des principaux défauts cristallins présents dans le CIS. Nous résumons ses résultats dans le tableau (II-4). Dans le cas du CIGS, ces valeurs varient dans de faibles proportions en fonction du taux de Ga [60].

## CHAPITRE II : Revue bibliographique sur les matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS

Défauts intrinsèques	Energies de formation (eV)	Type de défaut
In <sub>cu</sub> (In sur un site de Cu)	1.4	Donneur
Cu <sub>In</sub> (Cu sur un site d'In)	1.5	Accepteur
V <sub>se</sub> (lacune de Se)	2.4	Donneur
V <sub>cu</sub> ( lacune de Cu)	2.6	Accepteur
V <sub>In</sub> (lacune d'In)	2.8	Accepteur
Cu <sub>i</sub> (Cu en interstice)	4.4	Donneur
In <sub>se</sub> (In sur un site de Se)	5.0	donneur
Se <sub>In</sub> (Se sur un site d'In)	5.5	Accepteur
Cu <sub>Se</sub> (Cu sur un site de Cu)	7.5	Accepteur
Se <sub>cu</sub> (Se sur un site de Cu)	7.5	Donneur
In <sub>i</sub> (In en interstice)	9.1	donneur
Se <sub>i</sub> ( Se en interstice)	22.4	accepteur

*Tableau II- 4: Défauts intrinsèques dans le CuInSe<sub>2</sub>, leurs énergies de formation et leurs types d'après Neumann [59]*

D'une autre part, S. B. Zhang et al. [61] ont calculé théoriquement les niveaux et les énergies de formation des différents défauts intrinsèques qui peuvent se former dans le matériau CuInSe<sub>2</sub>, en supposant que les énergies de formation des défauts variaient à la fois avec l'énergie de Fermi et avec le potentiel chimique de l'espèce atomique. Leurs calculs ont conduit à un ensemble de nouvelles affectations des niveaux d'énergie de transition de défauts observés dans la bande interdite (tableau (II-5)). Les positions des niveaux calculées concordaient plutôt bien avec les données expérimentales disponibles.

Défaut $\alpha$	$\Delta E (\alpha, q)$ (eV)	n <sub>cu</sub>	n <sub>In</sub>	q
-----------------	-----------------------------	-----------------	-----------------	---

## CHAPITRE II : Revue bibliographique sur les matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS

$V_{Cu}^0$	0.60			0
$V_{Cu}^-$	0.63	+1	0	-1
<b>Niveau de transition de défaut : (-/0)=Ev+0.03 eV</b>				
$V_{In}^0$	3.04			0
$V_{In}^-$	3.21			-1
$V_{In}^{-2}$	3.62	0	+1	-2
$V_{In}^{-3}$	4.29			-3
<b>Niv. De transition de défaut : (-/0)= Ev+0.17 eV, (-2/-)=Ev+0.41 eV, (-3/-2) =Ev+0.67 eV</b>				
$Cu_{In}^0$	1.54			0
$Cu_{In}^-$	1.83	-1	+1	-1
$Cu_{In}^{-2}$	2.41			-2
<b>Niv. De transition de défaut : (-/0) = Ev +0.29 eV, (-2/-)=Ev+0.58 eV</b>				
$In_{Cu}^{+2}$	1.58			+2
$In_{Cu}^+$	2.55	+1	-1	+1
$In_{Cu}^0$	3.34			0
<b>Niv. De transition de défaut : (0/+) = Ec +0.25 eV, (+/+2)=Ec+0.34 eV</b>				
$Cu_i^+$	2.04			+1
$Cu_i^0$	2.88	-1	0	0
<b>Niv. De transition de défaut : (0/+)= Ec-0.20 eV</b>				

*Tableau II- 5 :Energies de formation et de transition des défauts [61]*

Néanmoins, les énergies de formation  $\Delta E(\alpha, q)$  calculées sont différentes de celles rapportées par Neumann. Cette différence révèle que Neumann dans son calcul s'est limité à des valeurs fixes du potentiel chimique et de l'énergie de Fermi.

II.2.4 Propriétés optiques

II.2.4.1 Coefficient d'absorption

Les matériaux semi-conducteurs susceptibles d'être utilisés pour la conversion photovoltaïque doivent avoir une largeur de bande interdite adaptée au spectre solaire et un fort coefficient d'absorption. Ainsi, si le composé ternaire  $\text{CuInSe}_2$  est utilisé comme couche absorbante dans les cellules solaires en couches minces, c'est parce qu'il se distingue des autres matériaux ( $\text{CdS}$ ,  $\text{a-Si:H}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Si}$ ,...) par son coefficient d'absorption très élevé[62] (figure (II-4), et par son gap direct. Des mesures typiques des coefficients d'absorption montrent que dans le cas du  $\text{CuInSe}_2$  en couches minces, les valeurs sont de l'ordre de  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour des énergies de photons de 1,2 eV et même plus importantes que  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour des énergies de 1,8 eV [43]. Ainsi, avec ces coefficients d'absorption, une épaisseur de couche de matériau inférieure à  $1 \mu\text{m}$  suffit pour absorber plus de 90% des photons incidents. Des coefficients d'absorption similaires ont été mesurés sur des monocristaux de  $\text{CuInSe}_2$ [43]. Ainsi, pour fabriquer des cellules en couches minces à un moindre coût, le matériau  $\text{CuInSe}_2$  est très intéressant. Ce composé possède une grande stabilité et assure la fiabilité des photopiles au cours du temps.

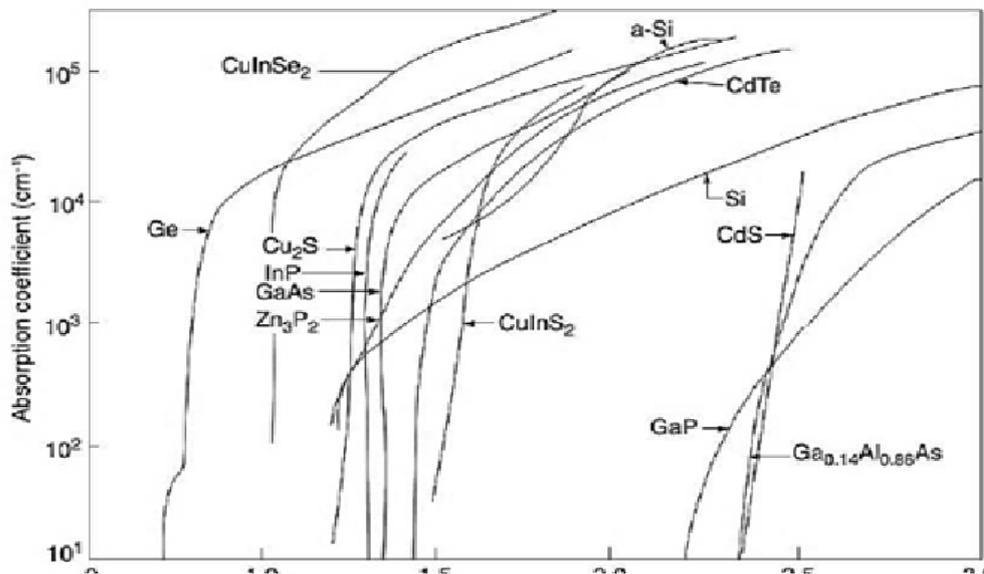


Figure II- 4: Coefficient d'absorption du composé  $\text{CuInSe}_2$  comparé à d'autres matériaux en fonction de l'énergie  $h\nu$  [43]

L'insertion d'atomes dans la maille cristallographique de n'importe quel semiconducteur engendre une variation de son gap  $E_g$  [60]. Ainsi, avec l'ajout du gallium Ga qui se substitue à des atomes d'indium dans CIS, une large gamme de coefficient d'absorption et de gap optique peut être obtenue (1.01 - 1.67) eV en fonction du taux de gallium.

En photovoltaïque, la valeur optimale du gap dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir un gap réduit, permettant d'absorber un spectre plus large. Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de  $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin d'optimiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis entre courant et tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2eV [63], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%.

Comme le CIS, le CIGS possède un gap direct. De ce fait, l'absorption des photons ayant une énergie proche du gap ne nécessite pas l'intervention de phonon et il en résulte un coefficient d'absorption optique élevé.

Des mesures du coefficient d'absorption optique ont été réalisées sur des couches polycristallines de CIGS ayant différentes teneurs en gallium  $x$  [64]. Les courbes obtenues décrivant la variation du coefficient d'absorption en fonction de  $x$  sont reproduites sur la figure (II-5).

Celle-ci montre que le bord de bande d'absorption se déplace vers les fortes énergies lorsque la concentration de Ga dans l'alliage augmente. Ce bord de bande, pour les différents  $x$ , est très abrupt et bien visible car la transition est liée à une bande interdite directe.

Toutefois, pour les différentes teneurs en gallium, des valeurs des coefficients d'absorption élevées dépassant  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  sont observés, ce qui rend ces matériaux particulièrement bien adaptés à la conversion photovoltaïque, notamment comme couche absorbante.

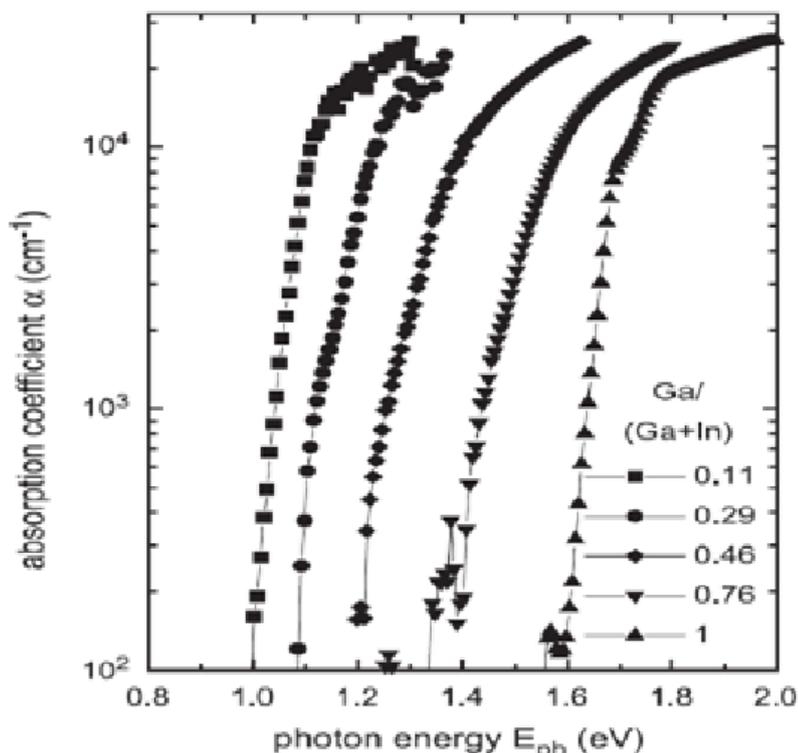


Figure II- 5: Variation du coefficient d'absorption du  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  pour différentes teneurs en gallium [64].

Pour une énergie de photon donnée, le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) dans le cas d'une transition directe, peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_g)^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

avec :

A une constante,  $hv$  l'énergie des photons incidents, et  $E_g$  l'énergie du gap optique.

#### II.2.4.2 Notion de gap de mobilité et de gap optique

Contrairement au silicium cristallin, il ya lieu de distinguer entre le gap de mobilité et le gap optique dans les matériaux polycristallin en couches minces (CIGS, CdS, ZnS et CdZnS...). En effet, comme les états localisés des queues de bande participent à l'absorption, il en résulte un gap optique légèrement plus faible que le gap de mobilité  $E_\mu$ [65]. L'évaluation du gap optique  $E_g$  se fait le plus fréquemment à l'aide d'une convention qui consiste à mesurer l'énergie correspondante à une absorption égale à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . D'autres méthodes se basent sur des extrapolations de la courbe d'absorption en fonction de l'énergie. Toutefois, la détermination du gap optique reste arbitraire et on ne peut établir une comparaison entre

différents matériaux que si les gaps optiques correspondants ont été déterminés à partir d'une même méthode [66]. Quant au gap de mobilité, il est difficilement mesurable de façon directe.

### II.3 Les composés CdS, ZnS et CdZnS

Les composés semiconducteurs des groupes II-VI tels que le CdS, ZnS et le CdZnS font l'actualité dans le domaine de la recherche scientifique en raison de leurs bonne transmittance et leurs large gap optique. De ce fait, ils sont très utilisés comme couche tampon ou couche fenêtre dans les dispositifs solaires photovoltaïques fonctionnant dans des régions proches UV et visibles du spectre de la lumière.

Nous rappelons que le sulfure de cadmium (CdS) a été le premier composé utilisé et reste de nos jours le plus fréquent.

Cependant les recherches sur le CdS ne s'arrêtent pas pour autant. Plusieurs chercheurs travaillent dans le but d'optimiser les propriétés électriques et optiques de ce dernier comme l'ont fait Amanullah et al [67], Babu et al [68] et tant d'autres.

Avant de détailler les propriétés de chacun de ces trois matériaux, nous rappelons que les composés II-VI englobent, dans le sens large, les éléments du groupe II et les éléments du groupe VI du tableau périodique. En pratique, seuls les sulfures, tellurures, séléniures de zinc, de cadmium et de mercure sont considérés, car les composés qui sont à base d'oxygène et de polonium ne peuvent pas former des semi-conducteurs.

Dans les semi-conducteurs II-VI, les électrons  $ns^2$  ( $n$  est le nombre quantique principal) des dernières orbitales des atomes du groupe II et les électrons  $ns^2p^4$  des atomes du groupe VI se réarrangent pour former les orbitales hybridées  $(2x)sp^3$ , où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement. Cette configuration conduit à des atomes très stables avec des liaisons iono-covalentes fortes. En effet, ces liaisons résultant de l'hybridation  $sp^3$  des orbitales atomiques sont covalentes avec, une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'atome VI, très électronégatif (anion), et l'élément II électropositif (cation)[69].

La structure cristalline de ces composés est soit cubique (on parlera de la maille zinc-blende dite aussi sphalérite), soit hexagonale (maille wurtzite). Ces deux mailles ne diffèrent l'une de l'autre, malgré les apparences, que par une rotation de  $60^\circ$  d'un tétraèdre sur deux autour de la liaison II-VI [69]. Ainsi, la structure Zinc-blende consiste en deux sous-réseaux cubiques à

faces centrées (cfc) décalés l'un par rapport à l'autre d'une translation de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  suivant la direction (111). Chaque sous-réseau est constitué exclusivement d'atomes II ou d'atomes. La phase wurtzite se distingue quant à elle, de la phase Zinc-blende par la séquence d'empilement descouches d'atomes.

### II.3.1 Le sulfure de cadmium CdS

Le sulfure de cadmium est un composé chimique inorganique de soufre et de cadmium de formule CdS, connu dans la littérature sous différentes appellations, telles que le cadmium sulfide ou le cadmium mono-sulfurique. Sous sa forme wurtzite, ce dernier présente une forte stabilité à température ambiante. La structure wurtzite est donc plus adéquate pour les applications solaires photovoltaïques en vue de son excellente stabilité thermodynamique. Aussi, il est bien établi que la stabilité de ces structures cristallines dépend non seulement de la température, mais aussi de l'activité du sulfure dans le milieu de cristallisation [70].

#### II.3.1.1 Propriétés structurelles et morphologiques

Le sulfure de cadmium (CdS) cristallise généralement dans la phase hexagonale compacte B4 (wurtzite). La forme cubique n'est obtenue par synthèse qu'au voisinage de la température ordinaire, par la technique de déposition par bain chimique (CBD)[67]. Cette dernière peut être facilement transformée en la forme hexagonale par chauffage au-dessus de 400 °C. Le CdS peut également être obtenu, suivant les conditions de préparation, en phases polytypes regroupant à la fois les structures wurtzite et zinc-blende. Le précipité formé dans la solution du bain étant principalement de structure cubique (90%) avec seulement (10%) de structure hexagonale [71]. L'application d'une grande pression hydrostatique au CdS de structure wurtzite, le transforme en phase B1 (rocksalt) qui est métastable.

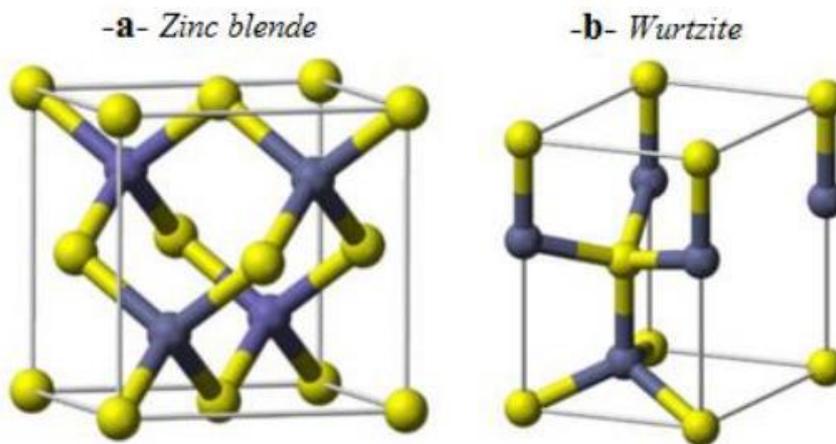


Figure II- 6: Structures cristallines du CdS (a) Zinc-Blende , (b) Wurtzite [67].

La morphologie et la qualité des films CdS sont souvent déterminées par la méthodologie de préparation des couches et le processus de croissance des matériaux. De plus les conditions spécifiques de la réaction dans la solution affectent profondément la morphologie du film[72]. Il est à noter que le type de substrat influe lui aussi sur les propriétés morphologiques du CdS. Jae-Hyeong Lee et al [73] ont étudié les propriétés par microscopie électronique à balayage (MEB) du CdS sur différents substrats. Ces films sont déposés à température de la solution égale à 75°C et un temps de dépôts de 50 min par bain chimique sur le verre, le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET) et sur le silicium. Leurs résultats indiquent que les films du CdS sur le verre montrent une structure compacte et granulaire avec des joints de grains bien définis, tandis que des particules adsorbées et des surfaces fortement poreuses sont observés dans les films déposés sur des substrats de PC et PET. En revanche, les films de CdS déposés sur Si montrent des surfaces plus lisses que celles des films déposés sur le verre.

### II.3.1.2 Propriétés électriques

Selon la littérature, les films de CdS sont de type n [74] possédant une résistivité électrique assez élevée à température ambiante et modulable selon les conditions de préparation. Dans le cas des films pulvérisés par exemple, la résistivité varie avec la température du substrat, la vitesse de pulvérisation et la concentration des solutions. La nature de substrat influe également sur la valeur de la résistivité. Ainsi, la résistivité des films CdS déposés sur des substrats en ITO est plus élevée que celle des films déposés sur des substrats en verre[75]. Néanmoins, cette résistivité tend à diminuer sous illumination ce qui explique sa photosensibilité, notamment lorsque ce dernier présente un

excès de cadmium dont la variation détermine le degré de photosensibilité[76]. Des sensibilités plus élevées que  $10^6$  dans le domaine visible ont été rapportés [77].

### II.3.1.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques pour n'importe quel matériau sont définies par l'interaction de la lumière avec la matière. Dans le cas du CdS qui est un semi-conducteur à gap direct d'une énergie de l'ordre de 2.4 eV[78], l'illumination provoque des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction.

En effet, quand le semiconducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. Si l'énergie de la lumière incidente ( $h\nu$ ) est supérieure à celle du gap optique  $E_g$  du semiconducteur ( $h\nu > E_g$ ), alors les électrons de la bande de valence sont excités vers la bande de conduction. L'absorption optique correspondante à de telles transitions bande-à-bande est connue sous le nom de l'absorption fondamentale, et l'énergie minimum à laquelle de telle absorption prend place est appelée le seuil de l'absorption fondamentale. Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semiconducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction.

Les films CdS présentent également une transparence optique très élevée, en général entre 60 et 90% dans la région visible du spectre solaire, ce qui permet de les utiliser comme couches fenêtres ou tampons dans les cellules solaires photovoltaïques [79]. La forte transmittance observée, indique une densité de défauts plus faible et de meilleures propriétés électriques des films CdS, car l'absorption de la lumière dans ce domaine est généralement causée par des défauts cristallins tels que les joints de grains et les dislocations [80]. La transmittance comme l'absorption est fonction de l'épaisseur de la couche, de l'énergie du gap, et de la structure cristalline du film [81].

Ajoutons à cela, que la nature du substrat joue un rôle important dans la transmittance. J. Lee [73] a trouvé pour cette grandeur une valeur élevée autour de 70% dans le visible pour les films du CdS déposés sur le verre, alors que celle relative aux films déposés sur le (PC) polycarbonate et le (PET) polyéthylène téréphtalate était de 50 et 55% respectivement.

**II.3.2 Le sulfure de zinc ZnS****II.3.2.1 Structure cristalline**

Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd. Dans les structures blende et wurtzite, qui sont considérées comme deux structures stables à basse et à haute température respectivement, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre, de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc. Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique. Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact.

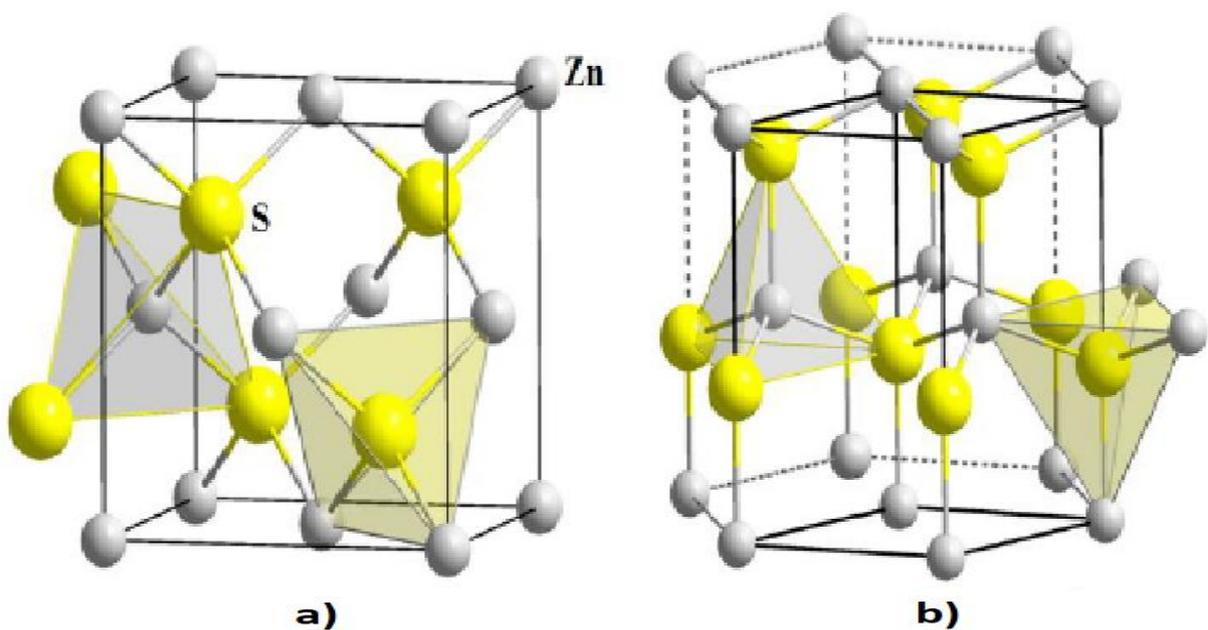


Figure II- 7: Structure cristalline du ZnS a) Zinc-blende ,b) Wurtzite[43].

**II.3.2.2 Propriétés électriques**

Du point de vue propriété électrique, le ZnS est un semi-conducteur de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et à la non stœchiométrie de la composition. La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. Le ZnS non dopé en couches minces a une résistivité très élevée qui pourrait inhiber son utilisation dans les dispositifs électroniques. Cependant, il a été rapporté qu'une faible résistivité du ZnS peut être obtenue avec l'incorporation de dopant extrinsèque tels que l'aluminium et l'indium[82].

### II.3.2.3 Propriétés optiques

Le ZnS est un semi-conducteur à gap direct [83], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La bande interdite est de l'ordre de 3.65eV [81].

Le ZnS présente des propriétés optiques intéressantes. La transparence optique du ZnS dans les régions visibles et proches de l'infrarouge du spectre solaire, est une conséquence de son large gap, le seuil d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. Cette valeur de bande interdite peut varier, selon la méthode utilisée pour leurs dépôts et selon le taux de dopage, entre 3.6 et 3.7 eV [84]. Ce dernier est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn, ...etc,

### II.3.3 Le sulfure de cadmium zinc CdZnS

Les études réalisées sur l'insertion du zinc dans le CdS afin d'obtenir un ternaire se sont révélées très prometteuses dans le domaine du photovoltaïque. En effet, le CdZnS offre un gap modulable allant de 2.42 eV à 3.65 eV (entre celui du CdS et du ZnS respectivement). Yokogawa et al [85] ont affirmé que son utilisation en tant que couche tampon dans les cellules CdTe a permis de réduire les pertes par absorption dans cette couche et d'augmenter ainsi le courant débité par la cellule. Ce résultat a été confirmé par les travaux réalisés par Yamaguchi et al [86].

#### II.3.3.1 Etude structurelle et morphologique

Comme précédemment cité dans ce chapitre, les couches de CdS et de ZnS peuvent présenter deux structures cristallines. Une structure zinc-blende ou une structure wurtzite. Le CdZnS est une solution solide de ces deux composés, il présente lui aussi ces deux variétés de structure cristalline. Cependant Davis et al [87] signalent l'existence possible de polytypes pour des taux de zinc supérieurs à 0.9, et que la structure du film dépend fortement de la teneur de zinc dans l'échantillon et du procédé de dépôt utilisé.

Plusieurs auteurs ont étudié la morphologie du ternaire CdZnS, déposé avec différentes techniques [88] [89]. Ils s'accordent sur le fait que les cristallites du composé ont une taille nanométrique, et que cette dernière diminue avec l'augmentation de la fraction molaire du zinc. Un exemple est illustré à la figure (II-8), obtenue par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM) qui montre effectivement que la morphologie de la couche change avec l'incorporation de Zn et qui confirme la diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la fraction molaire ( $y$ ) du zinc.

Cette variation de la taille des grains peut être causée par la différence du processus de nucléation et de la vitesse de réaction pour les différentes concentrations en Zn [90].

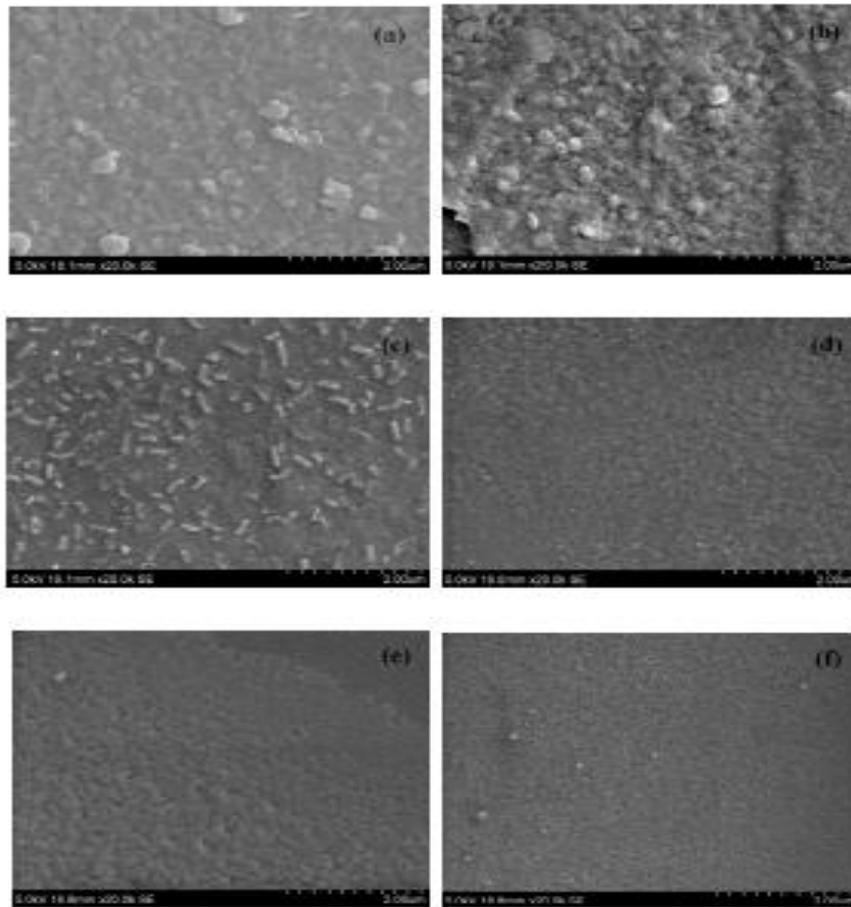


Figure II- 8: Image FESEM des films de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  pour différents  $x$  (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.4$ , (d)  $x=0.6$ , (e)  $x=0.8$  et (f)  $x=1.0$  [91].

### II.3.3.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du CdZnS sont toujours fonction du pourcentage de zinc, mais aussi des conditions de fabrication. Ainsi, il a été démontré que les films obtenus par évaporation présentent une faible résistivité par contre, les films obtenus par "sputtering" sont plus résistants. Lorsque la teneur en zinc est inférieure à 0,3, les couches obtenues par "spray" sont plus résistantes que les films évaporés. Les valeurs sont à peu près égales pour des pourcentages plus élevés de zinc [93]. Cependant, une grande résistivité des films de CdZnS peut être améliorée par des traitements thermiques ou par un dopage à l'indium

*II.3.3.3 Propriétés optiques*

La figure (II-9) représente la transmittance spectrale du CdZnS en couche minces qui indique que celle-ci augmente avec l'augmentation de la teneur en zinc. Les spectres de transmission montrent également une forte chute aux bords des bandes. De plus, le bord de la bande se déplace vers les faibles longueurs d'onde avec l'augmentation du taux de zinc impliquant un élargissement de l'énergie de la bande interdite.

Ngamnit Gaewdong [92] a rapporté les mêmes résultats et a expliqué cette chute par l'absorption du CdZnS dans cette région. Néanmoins il faut signaler que la encore le CdZnS offre une meilleur transmittance que le CdS. Aussi, une augmentation de la transmittance, notamment dans la région bleue du spectre solaire est observée pour les couches minces de CdZnS. Cette caractéristique souhaitable, améliore la densité du courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) et l'efficacité quantique dans le bleu, en permettant le passage de plus de photons vers la couche absorbante qui contribuent efficacement à la génération de porteurs.

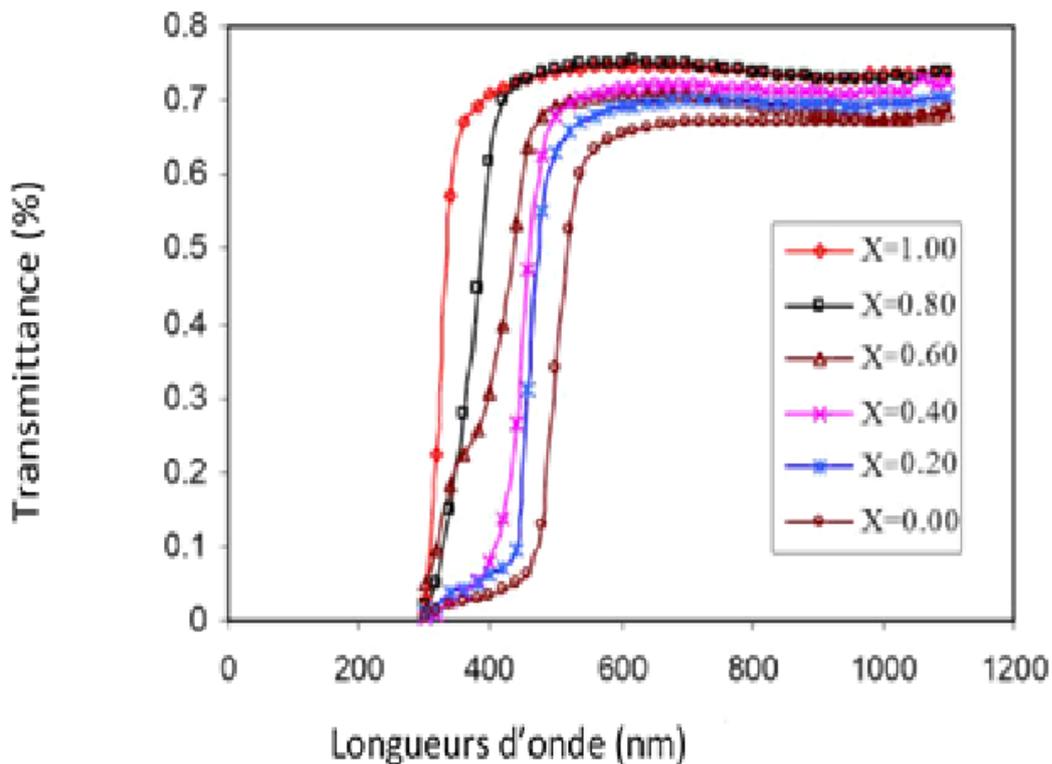


Figure II- 9: Transmittance du  $Cd_{1-x}Zn_xS$  pour différentes teneurs en zinc [92]

L'absorption est une autre propriété très importante dans le domaine de l'optique. Ce phénomène repose sur le fait de définir quel photon va pouvoir exciter un électron de la bande de valence lui permettant ainsi de passer vers la bande de conduction. Cependant il existe un seuil d'absorption défini par le gap du semi-conducteur. Si par exemple, l'énergie du photon est inférieure à celle du gap, la probabilité d'absorption est quasiment nulle. Dans le cas inverse, si le photon est doté d'une énergie supérieure au gap, le phénomène d'absorption a lieu.

La figure (II-10) représente la variation du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) avec l'énergie des photons ( $h\nu$ ) pour différentes teneurs en zinc. Celle-ci montre que le coefficient d'absorption tend à diminuer pour les films riches en zinc. On notera que dans le domaine du photovoltaïque, les films ayant un faible coefficient d'absorption sont recommandés comme de bonnes couches tampon.

Cette chute de l'absorption avec l'augmentation de la quantité de zinc peut être reliée à la diminution de la taille des cristallites et du coup au confinement des porteurs, qui induit un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue tel que rapporté par Bhattacharjee et al[93].

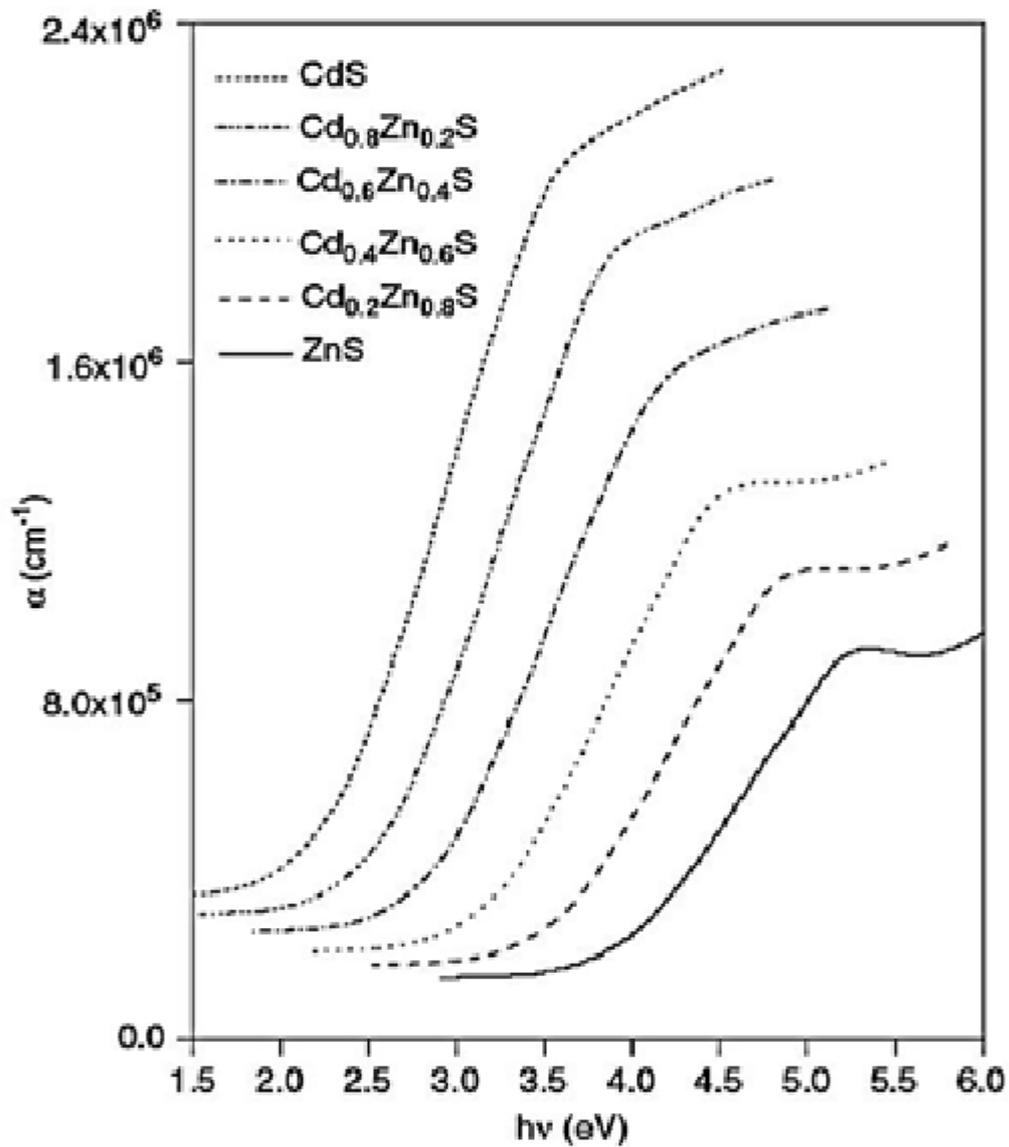


Figure II- 10: Coefficient d'absorption du  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  en fonction de l'énergie du photon [92].

#### II.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une revue bibliographique sur les semiconducteurs CIGS, CdS, ZnS et CdZnS. Nous avons présenté d'une manière détaillée leurs propriétés structurales, électriques et optiques. Ces matériaux continuent à faire l'objet de plusieurs investigations et recherches scientifiques grâce à leur importance technologique.

Un état de l'art des cellules solaires à hétérojonction au CIGS et les techniques de dépôts utilisées pour l'élaboration des couches minces feront l'objet du troisième chapitre.

### III.1 Introduction

Parmi les cellules solaires conçues, une autre structure avancée est la cellule à hétérojonction qui se différencie des cellules à homojonctions. Dans le cas des cellules à hétérojonctions, deux semiconducteurs qui ne possèdent pas la même largeur de bande interdite sont utilisés. Il faut ainsi une compatibilité des réseaux cristallins, paramètres de maille voisins, pour considérer qu'il y ait continuité du cristal.

L'hétérojonction à base de CIGS pour l'application photovoltaïque suscite actuellement un grand intérêt au niveau de la recherche et du développement industriel. Développées dans les années 70[94], depuis les rendements de conversion dépassent 20% en laboratoire et atteignent 13% à l'échelle industrielle.

Ce chapitre décrit tout d'abord l'état actuel des connaissances dans le domaine des cellules solaires à base de CIGS. Nous présenterons ensuite les matériaux TCO utilisés pour les électrodes transparentes de ces cellules solaires. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux techniques de dépôts des couches minces.

### III.2 Architecture des cellules solaires en couches Minces de CIGS

Les cellules solaires à base de CIGS sont issues de la technologie des couches minces. Dans ces structures, seul le matériau actif d'un point de vue photovoltaïque est la couche absorbante. En effet, l'absorption de la lumière et la photogénération des porteurs ont lieu principalement dans cette couche. La couche tampon servira à établir le champ interne à travers la couche active. Ce champ doit être suffisamment fort afin de garantir la collecte des porteurs photogénérés. La couche fenêtre quant à elle, est caractérisée par un gap optique suffisamment large permettant d'accroître la probabilité d'absorption des photons dans la couche active et ainsi d'augmenter sensiblement la densité de courant [66] et du coup le rendement de la cellule.

L'interface couche absorbante/ couche tampon fait l'objet d'une attention assez particulière en raison de son influence sur les performances de la cellule solaire. Cette interface est en fait une hétérojonction où se produisent des décalages ou discontinuités de bandes de conduction et de bandes de valence. Il devient alors nécessaire de corriger aussi bien la discontinuité de bande de valence que la discontinuité de bande de conduction afin d'optimiser l'efficacité de conversion de ces cellules. C'est ce que nous verrons plus en détail dans le chapitre 4.

III.2.1 Structure des cellules solaires CIGS

Les dispositifs photovoltaïques à base de CIGS ont une structure dite en « couches minces ». Il s'agit d'un empilement de plusieurs films, d'épaisseurs pouvant aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. Dans sa configuration la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique. La figure (III-1) présente la structure standard d'une cellule à base de CIGS.

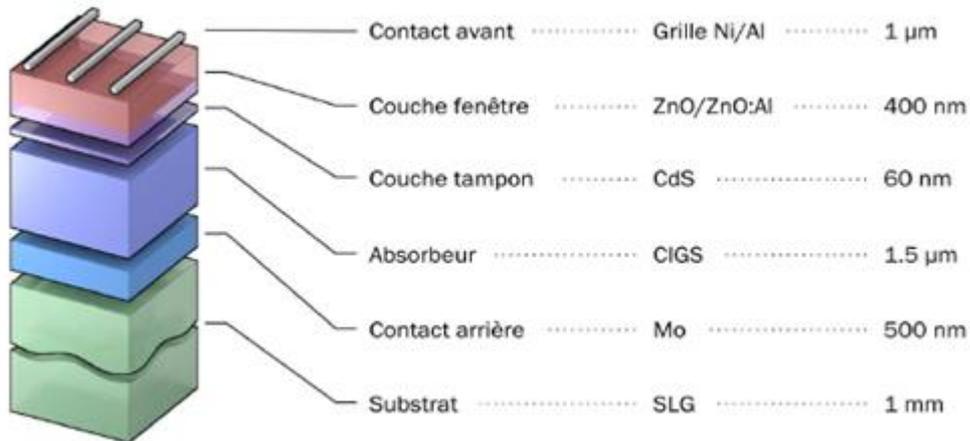


Figure III- 1: Structure standard d'une cellule à base de CIGS

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm.

La couche située directement au-dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction PN. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1µm à 2µm.

L'hétérojonction PN avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée «couche tampon». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt des couches suivantes. L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm.

La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (*Window Layer*). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO). Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide*, ITO). Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.

Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium.

### III.2.1.1 Le substrat

La rigidité, le coefficient de dilatation (qui doit être proche de celui du CIGS), la température maximale d'utilisation, son inertie chimique, son état de surface, tous ces critères font le centre d'intérêt de plusieurs groupes de chercheurs. En effet cette partie a une influence importante sur les performances de la cellule. Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères. Le substrat le plus couramment utilisé est le verre sodo-calcique, qui présente toutes les propriétés requises. Il contient notamment du sodium, qui diffuse vers le CIGS lors de l'étape de recuit. Son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cellule a été démontré par de nombreux auteurs [95][96].

Avec un caractère plus souple et plus léger que le verre, les substrats métalliques sont également utilisés, faisant appel à plusieurs types de métaux tels que : l'acier inoxydable, l'aluminium Al, le titane Ti, ou le cuivre Cu. Les meilleurs rendements obtenus pour ces substrats sont de 17,7 % sur de l'acier inoxydable [97], 16,2 % sur du titane [98] et 17,1 % sur de l'aluminium [99].

Certains polymères résistants à la température présentent une alternative aux substrats métalliques, comme les polyamides. Ils ont l'avantage d'être légers et flexibles. Néanmoins, la température maximale pouvant être appliquée sur ce type de substrat n'excède pas 450°C, contre 550°C pour un procédé normal de synthèse du CIGS.

### *III.2.1.2 Le contact métallique arrière*

Comme le substrat, le contact métallique arrière doit, répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. Il doit notamment être un bon conducteur électrique, ne pas réagir avec le CIGS ou y diffuser, résister aux températures élevées rencontrées lors du procédé de fabrication du CIGS.

Le matériau communément utilisé par les laboratoires de recherche et en industrie est le molybdène déposé par pulvérisation cathodique sur le verre. Les deux modes de dépôts les plus couramment utilisés sont le dépôt par radiofréquence (RF) [100] et par magnétron (DC) qu'il permet d'allier adhérence et conductivité [101] sous atmosphère d'argon. D'autres nombreux métaux ont été étudiés, comme le tungstène W, le chrome Cr, le tantale Ta, le niobium Nb, le vanadium V, le manganèse Mn [102], l'or Au, l'aluminium Al, l'argent Ag et le cuivre Cu [103]. Cependant le molybdène (Mo) reste de loin le meilleur contact arrière utilisé dans les cellules CIGS.

### *III.2.1.3 L'absorbeur*

L'absorbeur est une partie très importante dans les cellules solaires à base de CIGS. Cependant une petite définition s'impose. L'absorbeur de façon générale comme son nom l'indique a pour rôle d'absorber le maximum de photons afin de les convertir en paires électrons-trous. Un fort coefficient d'absorption et une largeur de la bande interdite adaptée au spectre solaire sont exigés.

### *III.2.1.4 La couche tampon*

Le rôle de la couche tampon est de produire une jonction avec l'absorbeur, elle joue aussi le rôle d'une couche protectrice à l'absorbeur. En effet, les réactions chimiques résultantes du dépôt de ZnO peuvent endommager sérieusement l'absorbeur.

Le CdS conventionnellement utilisé dans ce type de cellules présente des paramètres de mailles et une affinité électronique comparable à celle du CuInSe<sub>2</sub>. Néanmoins, la largeur de sa bande interdite égale à 2,42 eV, engendre des pertes optiques pour les longueurs d'ondes du spectre solaire inférieures à 500 nm. Pour cette raison, et en plus des contraintes liées à son utilisation (le Cd est un métal lourd, très polluant et dont l'utilisation est très réglementée), de nombreuses études sont menées pour substituer le CdS par d'autres matériaux. Parmi eux, on peut citer In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In (OH,S), Zn(O,OH), ZnS [104], [105], ZnSe [106],[107].

III.2.1.5 La couche fenêtre

En plus d'être conductrice, l'électrode avant d'une cellule solaire doit être transparente. Elle est alors conçue à base d'oxydes métalliques appelées oxydes transparents conducteurs ou TCO, qui ont la particularité d'allier ces deux propriétés antagonistes, à savoir une bonne transparence couplée à une conductivité électrique satisfaisante. En effet, les TCO sont caractérisés par un gap élevé, de l'ordre de 3 à 4 eV, ce qui les rend transparents dans le domaine du visible. Pour être conducteurs, un excès d'électrons est introduit dans ces oxydes soit en créant des défauts de structure, soit en procédant à un dopage approprié. Il en résulte des semiconducteurs dégénérés de type n dont les électrons doivent être caractérisés par une haute mobilité et une faible masse effective [108].

Outre les propriétés de conductivité et de transparence, une troisième propriété importante est recherchée dans un matériau TCO qui est sa capacité à diffuser la lumière[109]. Dans les cellules solaires en couches minces, pour que la lumière soit absorbée sur une faible épaisseur de la couche active, il ne s'agit pas seulement d'utiliser des matériaux très absorbants, mais c'est également d'avoir recours à la texturation des cellules. Cette texturation consiste à utiliser un TCO rugueux qui a la capacité de diffuser la lumière, comme illustré à la figure (III-2), et ainsi d'augmenter son chemin optique moyen dans la couche active pour obtenir une plus grande probabilité d'absorption[110]Ce sont en fait les nanostructures présentes à la surface du TCO qui sont responsables de la diffusion de la lumière[111].De plus, l'amplitude de cette diffusion varie en fonction de la longueur d'onde des photons qui traversent le TCO rugueux.

On utilise souvent un paramètre appelé facteur de haze pour exprimer la faculté d'un matériau à diffuser la lumière, que ce soit en transmission ou en réflexion. Celui-ci est égal à la part du rayonnement diffusé, par opposition à la part non diffusée dite spéculaire, selon l'équation (III-1) :

$$\text{Haze} = \text{diffus} / (\text{diffus} + \text{spéculaire}) \quad (\text{III-1})$$

La valeur du facteur Haze dépend en général de la longueur d'onde et des dimensions caractéristiques des rugosités de surface[110].

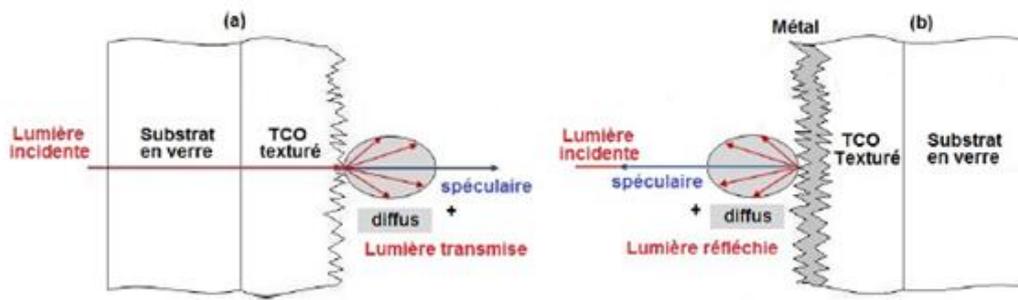


Figure III- 2: Part du rayonnement diffusé (haze parameter) : (a) en transmission (b) en réflexion (d'après [112]).

Dans les cellules solaires en couches minces à base de CIGS, cette couche fenêtre est constituée de deux couches, l'une fine (50 à 200nm) et très résistive, l'autre épaisse (100 à 1500 nm) et peu résistive. La première couche est le plus souvent constituée de ZnO intrinsèque, la seconde est un TCO, fréquemment du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al), mais d'autres dopants comme le bore (ZnO:B) [113] ou le gallium (ZnO:Ga) [114] existent aussi. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire.

### III.2.1.6 Le contact métallique avant

Le contact avant est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera le maximum des charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une superposition d'une couche de nickel Ni ou de chrome (~50 nm) et d'une couche d'aluminium (~2 μm). La couche de Ni permet d'éviter l'oxydation de l'Al lié à la présence sous-jacente du TCO.

## III.2.2 Les matériaux TCO utilisés pour les électrodes transparentes des cellules solaires

Les TCO comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ou l'ITO pour Indium Tin Oxide) et le dioxyde d'étain ont été longtemps utilisés comme électrodes transparentes pour les cellules solaires. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé, il s'agit de l'oxyde de zinc [115]. Dans cette partie, nous nous proposons de décrire brièvement ces différents matériaux TCO.

### III.2.2.1 L'oxyde d'indium dopé à l'étain

L'oxyde d'indium dopé à l'étain ou l'ITO est actuellement le TCO le plus largement utilisé dans l'industrie puisqu'il offre de loin le meilleur compromis de conductivité-transparence et une forte mobilité électronique (jusqu'à 100 cm<sup>2</sup>/V·s). Ce semiconducteur à grand gap (3,7

eV) présente une conductivité d'environ  $10^{-4}\Omega.cm$  et une transparence dans le visible de l'ordre de 90% [116]. En dépit de ses hautes qualités optoélectroniques, l'ITO souffre de plusieurs défauts. En plus d'être fragile mécaniquement, ses propriétés sont fortement dégradées par les procédés impliquant un plasma d'hydrogène [117]. Il est naturellement lisse, et malgré les traitements d'attaques chimiques, il ne peut être rendu rugueux. L'inconvénient majeur de l'ITO réside dans l'un de ses principaux constituants, l'indium, un métal rare et non renouvelable qui, avec la production massive des écrans plats et des cellules solaires, a vu son prix s'envoler [116]. Il est donc nécessaire de rechercher des alternatives à l'ITO afin de satisfaire les besoins à long terme en matière de TCO, et dont les propriétés doivent s'adapter aux besoins spécifiques. Dans ces perspectives, les TCO tels que l'oxyde d'étain et l'oxyde de zinc s'avèrent très prometteurs [118].

#### *III.2.2.2 L'oxyde d'étain*

L'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) est un matériau semiconducteur à large gap direct de 3,6 eV dont les principaux dopants pour réaliser des TCO sont les éléments Sb, F et Cl. En particulier, l'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) est un TCO très prometteur du fait de ses qualités optoélectroniques très satisfaisantes [119]. Les performances électriques des  $SnO_2$  restent néanmoins inférieures à celles de l'ITO, leur résistivité est de l'ordre de  $10^{-3}\Omega.cm$  [116] [120]. Ils sont appréciés en revanche pour leur bonne stabilité thermique et chimique, leur bonne résistance mécanique et leur faible coût associé à des éléments abondants de la croûte terrestre. De plus, ils sont naturellement rugueux, ce qui leur donne un pouvoir diffusant de la lumière.

#### *III.2.2.3 L'oxyde de zinc*

L'intérêt porté à l'oxyde de zinc  $ZnO$  n'a cessé de croître depuis sa découverte en 1935 [121] grâce à ses remarquables propriétés. Ce matériau et ses dérivés font l'objet de nombreuses études portant sur la synthèse d'un matériau TCO susceptible de remplacer l'ITO. Le  $ZnO$  est un semiconducteur à large gap de 3,37 eV dont les principaux dopants sont les éléments B, Al, Ga et In. C'est en particulier l'aluminium qui réalise le meilleur dopage dans le  $ZnO$  [122]. Les couches minces d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium  $ZnO:Al$  possèdent de bonnes performances électriques, soit une résistivité de 2 à  $3 \times 10^{-4}\Omega.cm$ , et une transparence dans le visible et le proche infrarouge de 85 à 90% [123]. Ces performances optoélectroniques sont légèrement inférieures à celles de l'ITO.

Ce matériau ne contient aucun métal rare, n'est pas toxique et ses composants sont présents en abondance dans la croûte terrestre [116]. IL n'est pas naturellement rugueux comme le  $\text{SnO}_2$  mais il est possible de texturer sa surface en lui faisant subir un traitement d'attaque chimique.

Tous ces TCO que nous venons de décrire sont tous de type n. Il existe également des TCO de type p mais leurs performances restent bien inférieures à celles des TCO de type n, notamment au niveau des résistivités [124].

### III.3 Mécanismes de Recombinaison

Le diagramme de bandes à l'équilibre thermique de l'hétérojonction CdS/ CIGS est présenté à la figure (III-3). Ce schéma se distingue par la présence de discontinuités qui affectent les bords de la bande de conduction  $E_C$  et de la bande valence  $E_V$ . La différence des affinités électroniques des deux matériaux, engendre au niveau de  $E_C$  un maximum aigu appelé «**Spike**» ou une dépression appelée «**Cliff**». Le spike est qualifié de discontinuité forte car il affecte la nature des mécanismes de déplacement des électrons dans la bande de conduction sous polarisation. Au contraire, la discontinuité au niveau de  $E_V$  n'introduit pas de rupture de monotonie et n'est donc pas de nature à modifier les mécanismes de déplacement des trous dans la bande de valence. On la qualifie pour cela de quasi-continuité.

Il est à noter que la présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permet d'obtenir une variation de la bande interdite du matériau. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2eV, ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30% et que la présence d'un Cliff pour des teneurs en Ga plus élevées est à l'origine d'une baisse des performances de la cellule solaire [125]. L'optimisation des gradients de concentration en Ga s'avère donc essentielle pour l'amélioration des performances des cellules à base de CIGS.

D'une autre part, les meilleurs rendements actuels sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives  $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ ,  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ ,  $\text{In}_2(\text{S},\text{Se})_3$ , etc... dont la bande interdite est beaucoup plus grande, améliorant de ce fait la transparence dans l'ultraviolet

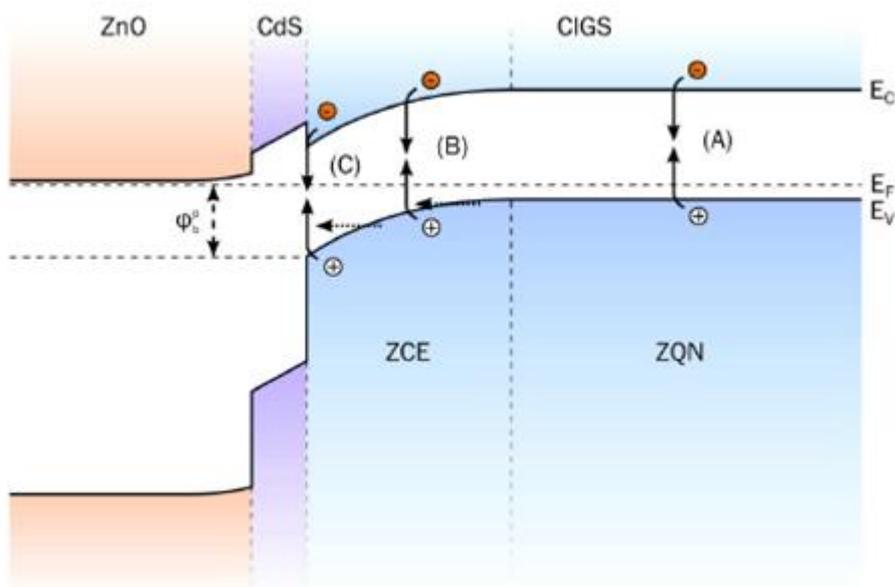


Figure III- 3: Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : A) dans la zone quasi-neutre, B) dans la zone de charge d'espace, C) à l'interface CdS/CIGS [126]

Sur ce schéma, sont représentés les mécanismes de recombinaison assistée par pièges, appelées aussi recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) et qui sont dues à la présence de défauts structuraux ou d'impuretés dans la bande interdite du matériau. Les trois principales zones dans lesquelles ces recombinaisons se produisent sont : la zone quasi-neutre du CIGS (A), la zone de charge d'espace (B) et l'interface CIGS/CdS (C) [126]. A cette recombinaison s'ajoutent l'effet Auger et la recombinaison radiative. Dans le cas du CIGS, la participation des trois mécanismes engendrent des temps de vie des porteurs minoritaires de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [127]. Néanmoins, avec des matériaux absorbeurs de haute qualité (NREL), des temps de vie atteignant 250 ns ont pu être mesurés [128].

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est polycristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux, principalement des lacunes de sélénium  $V_{Se}$  [126], pouvant devenir une source de recombinaisons.

Cependant, la structure électronique aux joints de grains dans le CIGS n'est pas particulièrement néfaste pour les performances de la cellule [94]. En d'autres termes, les recombinaisons aux joints de grains sont négligeables. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air ou recuit) ou de sodium (naturellement présent dans le substrat en verre sodocalcique) dans la couche de CIGS [126]. Aussi, et selon un second modèle, le caractère bénin des joints de grain peut être

expliqué par la faible teneur en cuivre de la surface des grains du CIGS (CIGS pauvre en Cu). Cette dernière a été observée de manière précise dans des études récentes [129]. Il en résulte un abaissement du maximum de la bande de valence par absence d'états électroniques liés au cuivre [130], et par conséquent une barrière aux trous qui permet de limiter les recombinaisons.

### III.4 Techniques de dépôts des couches minces

Les procédés de dépôt des couches minces sont assez nombreux. Ils consistent à amener sur le substrat des matériaux existants. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition). Le choix de la technique a un impact très important sur les propriétés des couches obtenues comme sur le coût de leur fabrication. Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les techniques de déposition physique et chimique sous vide les plus couramment citées dans la littérature.

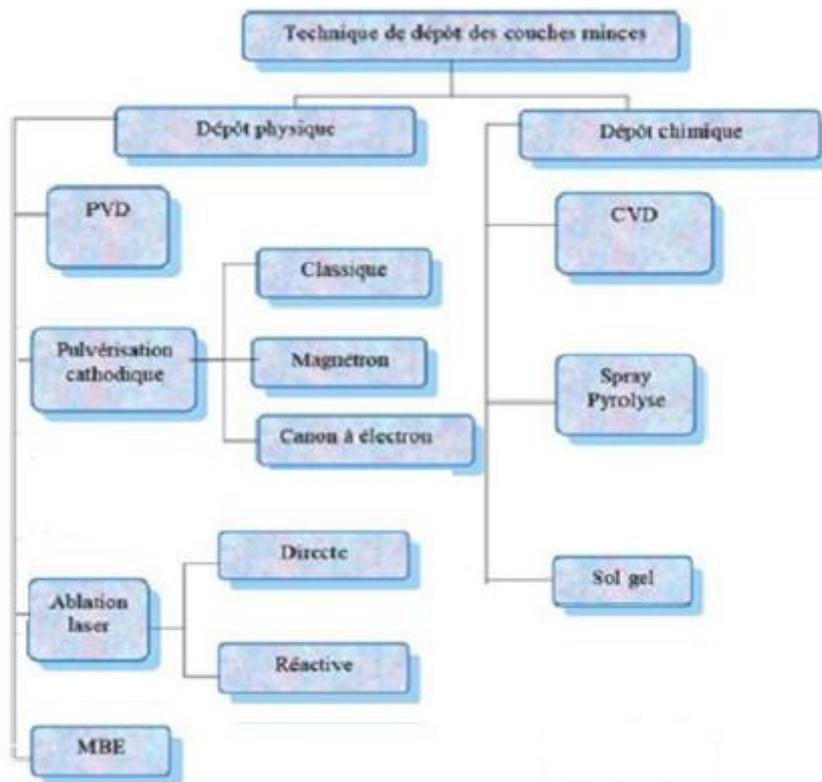


Figure III- 4: Schéma synoptique des différentes techniques de dépôts de couches minces

### III.4.1 Méthodes physiques

#### III.4.1.1 Evaporation thermique

Ce procédé peut se réaliser soit par la co-évaporation où les éléments sont placés séparément, soit par le dépôt séquentiel subdivisé en des étapes bien définies dépendant du composé à déposer et des exigences expérimentales. En général, c'est un procédé très simple qui consiste à chauffer un matériau dans un creuset, à le transformer en phase vapeur puis à provoquer la croissance du même matériau en phase solide sur les zones non protégées du wafer. Ce sont les métaux qui sont principalement déposés par cette technique car le point de fusion est relativement bas. Le matériau peut être chauffé par une résistance mais aussi par un faisceau d'électrons quand il est nécessaire d'atteindre des températures plus importantes. Les taux de déposition sont élevés, jusqu'à 5000 nm par minute. C'est essentiellement l'évaporation thermique flash qui a rendu possible la croissance des matériaux CIGS par évaporation thermique. En 1980, Hwang et al. [131] ont bien défini les conditions optimales de dépôt lors de l'élaboration de ces matériaux. Ils ont rapporté les paramètres expérimentaux à savoir : la température du creuset, la taille des grains de la poudre du matériau utilisé, le débit d'alimentation du creuset, la température du substrat, la distance source – substrat, etc.

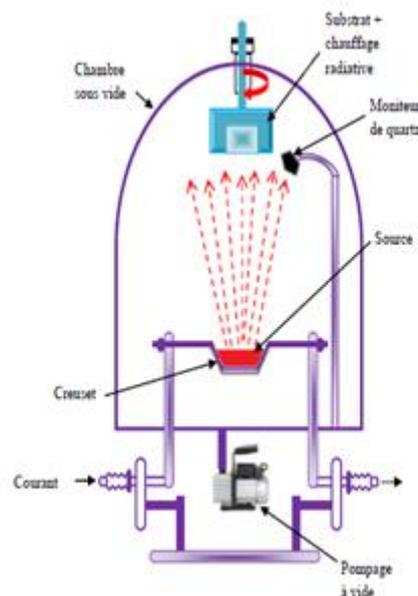


Figure III- 5 : Schéma du système de dépôt des couches minces par évaporation thermique

#### III.4.1.2 Pulvérisation cathodique ou sputtering

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide faisant partie de la famille des procédés de dépôt par voie physique. Le principe de dépôt de ce procédé repose sur le

phénomène d'éjections des particules à partir de la surface d'un matériau (appelé cible). Ce procédé s'appuie sur la création d'un plasma froid entre deux électrodes placées dans une atmosphère raréfiée à base d'un gaz généralement neutre tel que l'argon. Mise en évidence par Grove en 1852, cette méthode consiste à bombarder une cible (constituée du matériau à déposer) servant de cathode avec des ions en argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (figure (II-6)). Sous l'effet de différence de potentiel entre le potentiel du plasma et le potentiel appliqué à la cathode, les ions  $Ar^+$  présents dans le plasma sont attirés vers la cathode polarisée négativement sur laquelle est montée la cible de pulvérisation [132]. Des atomes de la cible sont alors éjectés en général sous forme de particules neutres et diffusent dans toute l'enceinte sous vide et vont se condenser sur toute la surface du substrat et participe alors à la croissance de la couche [133]. L'usage de cibles isolantes oblige l'emploi d'une polarisation alternative afin d'éviter que les cibles ne se chargent sous l'effet du bombardement. Un courant de polarisation modulé à une fréquence radio (RF) de 13,56 MHz pallie ce problème d'accumulation de charge [132].

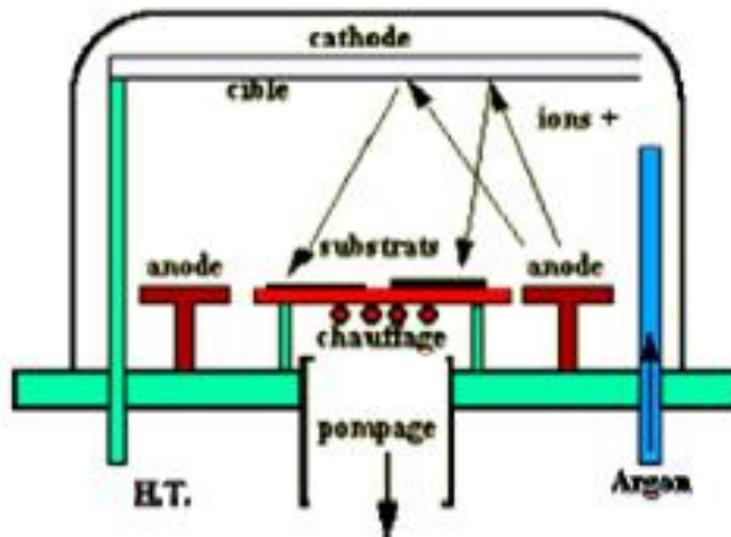


Figure III- 6: Schéma de principe de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique

#### III.4.1.3 Epitaxie par jets moléculaires (MBE)

C'est une amélioration de la technique d'évaporation qui bénéficie des techniques d'ultra vide. Différentes sources sont présentes dans l'enceinte sous vide. Des obturateurs rapides sont placés devant chaque source et des équipements de caractérisation sont en général ajoutés pour contrôler les dépôts. Un équipement type est symbolisé (figure (III-7)). Cette technique consiste à envoyer un ou plusieurs jets thermiques d'atomes ou de molécules vers un substrat, maintenu à haute température et sous ultravide préalablement choisi pour réaliser cette

croissance. Les flux atomiques des sources à évaporer sont dirigés simultanément de façon symétrique vers le substrat où ils se condensent.

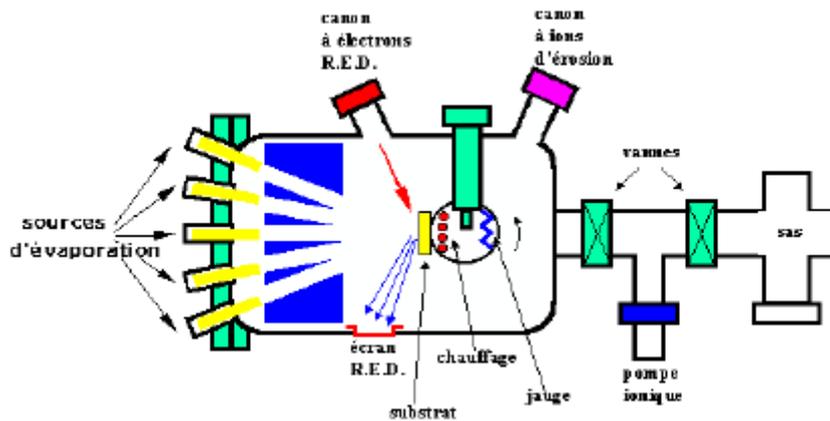


Figure III- 7: Epitaxie par jets moléculaires

Cette technique permet en particulier de réaliser des dépôts multicouches de haute pureté et d'excellente qualité cristalline. Cependant, le procédé est assez long (un micron par heure environ) et est principalement utilisé dans les laboratoires de recherche.

#### III.4.1.4 Dépôt par laser pulsé (PLD)

Le principe de fonctionnement de ce procédé s'appuie sur la focalisation d'un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer (figure (III-8)). L'interaction cible-faisceau entraîne l'arrachage de la matière constituant la cible, par pulvérisation ou évaporation. Cette matière peut ainsi ensuite se déposer sur le substrat. C'est une technique plus récente est mise en œuvre pour déposer divers alliages binaires et oxydes complexes. Toutefois, l'ablation laser a des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé.

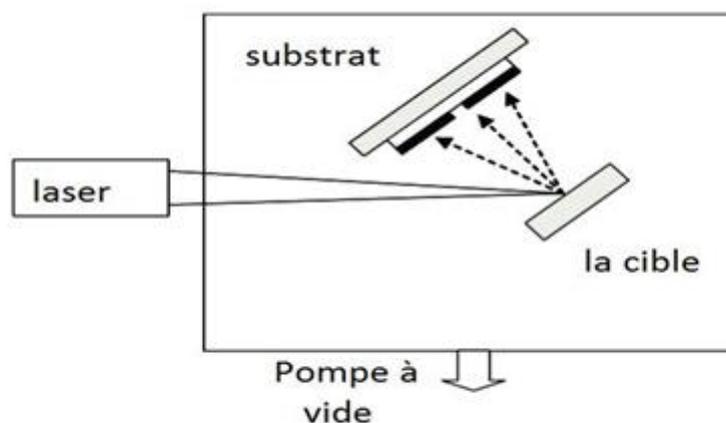


Figure III- 8: Dépôt par ablation laser

### III.4.2 Méthodes chimiques

Contrairement au mode de dépôt physique en phase vapeur PVD, le mode CVD n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. Les couches minces élaborées par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur sont obtenues par des réactions chimiques entre les précurseurs gazeux en phase vapeur et le substrat.

#### III.4.2.1 Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette méthode est très utilisée pour fabriquer des composants et des circuits puisqu'elle permet de déposer des semi-conducteurs, des oxydes et des métaux. Le principe est de faire croître sur un substrat une couche relativement mince à partir de composants en phase vapeur. Le substrat est chauffé dans un dispositif comme celui de la (figure (III-9)). Cette technique permet de déposer des couches minces avec une vitesse de dépôt élevée. Elle peut, entre autres, être réalisée sous pression réduite. De nombreuses méthodes parallèles se sont développées telles que la CVD assistée UV, plasma, aérosol, etc.

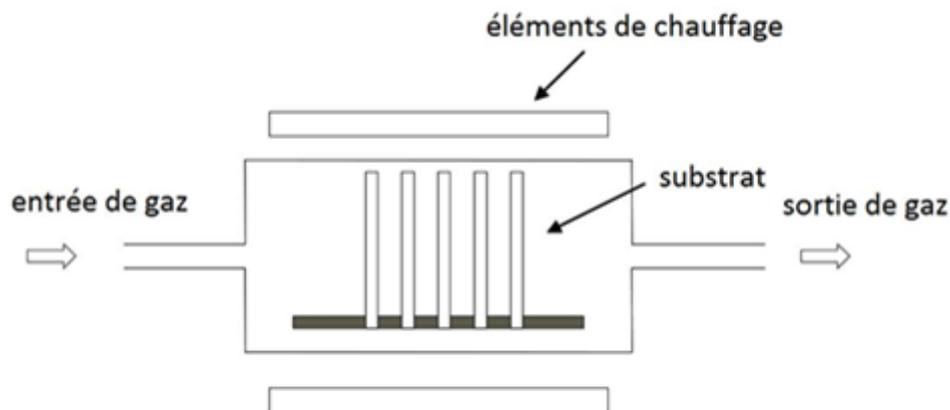


Figure III- 9: Réacteur CVD

#### III.4.2.2 Méthode Sol-gel

Le procédé sol gel est une méthode dite de chimie douce qui repose sur des mécanismes réactionnels contrôlés, prenant place en solution liquide et généralement à température ambiante. Ces mécanismes sont basés sur la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau solide via un processus de polymérisation inorganique. C'est-à-dire suite Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé

autravers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel)(figure (III-10)).

Le procédé présente un potentiel énorme car il peut conduire à des matériaux sous des formes extrêmement variées allant des nanoparticules aux verres massifs en passant par des films minces. Toutefois, cette technique présente certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, en plus des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé.

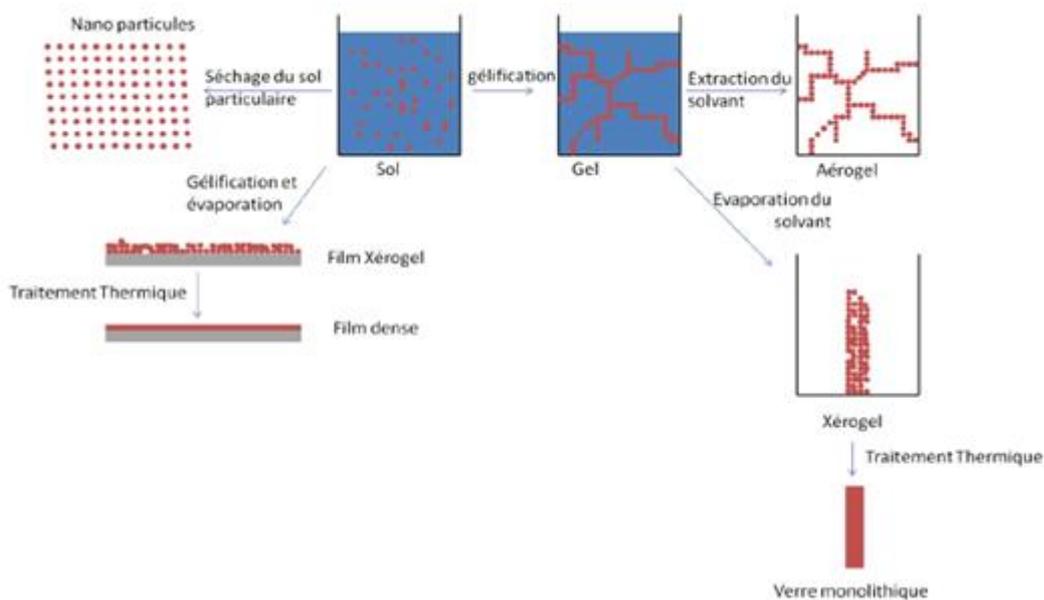


Figure III- 10: Elaboration des matériaux par voie sol-gel

#### III.4.2.3 Spray pyrolyse

Spray pyrolyse est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse. Spray est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

La pyrolyse, est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur, une dégradation de ses produits chimiques à de plus petites molécules. La méthode spray est l'une des techniques les plus utilisées, du fait de sa rapidité, de la simplicité de sa mise en œuvre et de son adaptation à la réalisation de grandes surfaces avec une homogénéité moyenne. Par cette méthode, il est possible de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir en faisant varier la molarité, qui à son tour intervient dans le changement des caractéristiques de la couche.

Ainsi, une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [134]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [135], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide (environ *50 Torr*) dans le cas inverse[136]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolysis » peut être résumée comme suit :

- ✓ Formation des gouttelettes à la sortie du bec du sprayeur.
- ✓ Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

### III.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des cellules solaires à hétérojonction à base de CIGS et aux différentes méthodes de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces. Dans le chapitre suivant, nous décrirons dans un premier temps le logiciel de simulation AMPS-1D. Nous nous proposons, dans un deuxième temps de simuler et d'optimiser les cellules solaires en couches minces à base de CIGS.

### IV.1 Introduction

Les cellules solaires à couches minces à base de CIGS ont pu atteindre de hautes efficacités de conversion [137][138][139]. Elles sont réalisées par une grande variété de méthodes, mais les meilleures efficacités de conversion photovoltaïque sont généralement obtenues lorsqu'elles sont élaborées par la méthode de co-évaporation [140] [141][142].

Si principalement la compréhension et l'amélioration des propriétés du matériau absorbeur fabriqué par plusieurs procédés développés dans l'industrie des couches minces, tels que le dépôt par bain chimique[143], la co-évaporation élémentaire [144], l'évaporation flash [145], l'évaporation à source unique [146], la pulvérisation RF [147], l'électrodéposition, etc... [148] sont au coeur des progrès réalisés, l'utilisation d'une couche tampon CdZnS à la place du CdS [149] [150]constitue un point clé additionnel pour atteindre de hauts rendements de conversion. En effet, le CdZnS est un ternaire intéressant en vue de son fort gap améliorant significativement sa transmittance, et par conséquent le rendement du dispositif [151].

L'objectif de ce chapitre est l'optimisation des paramètres photovoltaïques des cellules solaires CdZnS/CIGS. Cette optimisation peut se faire, grâce à l'outil numérique, basée sur les concepts physiques que nous connaissons, sans avoir recours à l'expérience. Un de ces outils est l'AMPS-1D.

Ainsi, nous aborderons au préalable quelques concepts en rapport avec la modélisation numérique et nous ferons une description du logiciel de simulation utilisé pour l'optimisation de ces cellules solaires en couches minces, comportant une couche OVC. Nous montrerons que ces structures affichent des rendements plus élevés comparés aux cellules CdS/CIGS suite à une amélioration de leur tension  $V_{co}$  et à une meilleure exploitation du spectre solaire.

### IV.2 La modélisation numérique

La modélisation des dispositifs photovoltaïques est un outil indispensable à l'étude visant à l'amélioration des rendements des cellules solaires. Cette modélisation permet de voir l'influence des différents paramètres physiques sur les performances photovoltaïques, de concevoir et optimiser différents types de cellules, d'évaluer le potentiel d'une structure et son rendement théorique maximum.

Plusieurs logiciels de modélisation des dispositifs photovoltaïques sont actuellement disponibles, libres d'accès ou sous licence.

Concernant nos travaux de simulation, notre choix s'est porté sur le logiciel AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic structures) à une dimension, particulièrement adapté à la simulation des cellules solaires à base de matériaux polycristallins caractérisés par une large densité de défauts dans leur bande interdite.

### IV.2.1 Description du logiciel de simulation AMPS-1D

AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures-One Dimensional) a été développé par le groupe du Professeur Stephen Fonash de l'université de Pennsylvanie [152]. Il a été conçu pour être un outil informatique très général et polyvalent de simulation pour l'analyse des dispositifs électroniques et des structures photoniques. Son principe est basé sur la résolution de l'équation de Poisson et des équations de continuité des électrons et des trous à l'aide de la méthode de Newton-Raphson.

AMPS-1D est un programme disponible qui :

- permet de simuler l'émission thermoionique et la recombinaison aux interfaces.
- s'adapte à n'importe quelle distribution des états dans la couche ou à l'interface et traite les deux recombinaisons : bande à bande et Shockley-Read-Hall (SRH).
- utilise la statistique complète de Fermi-Dirac et celle de Boltzmann.
- a la capacité de calculer les caractéristiques du dispositif en fonction de la température, sous tension directe et inverse aussi bien qu'avec ou sans illumination.
- a la possibilité d'étudier les cellules multicouches (facilite donc la simulation des cellules tandem et multijonctions).
- a la capacité d'analyser des structures du dispositif fabriqué en utilisant des matériaux monocristallins, polycristallins, ou amorphes ou tous les trois à la fois.

Le noyau de l'AMPS-1D est écrit en langage FORTRAN. Son interface utilisateur GUI (Graphical User Interface) est basée sur la MFC (Microsoft Foundation Classes) et de ce fait l'usage de ce logiciel reste limité au système d'exploitation Windows.

La figure (IV-1) montre une capture d'écran du logiciel AMPS-1D prise au démarrage.

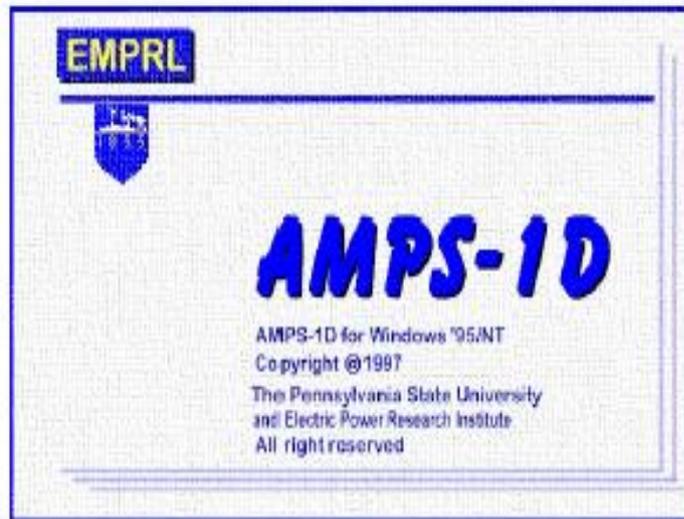


Figure IV- 1: Fenêtre de présentation du logiciel AMPS-1D

### IV.2.2 Matériaux modélisés par l'AMPS-1D

L'AMPS-1D a construit sa renommée grâce à sa diversité, car il offre à son utilisateur, comme déjà mentionné, la possibilité de modéliser des semi-conducteurs (mono, poly ou amorphes), permettant ainsi la possibilité de créer des dispositifs très variés.

#### IV.2.2.1 Les semi-conducteurs monocristallins

Dans le cas où l'utilisateur souhaite créer une couche monocristalline, cette opération s'avère la plus aisée, car la particularité des semi-conducteurs monocristallins est d'afficher un réseau cristallin ordonné, ce qui se traduit par l'absence des états localisés au niveau de gap. L'utilisateur n'as plus donc qu'à insérer les paramètres physiques tels que l'énergie du gap, l'affinité électronique, le dopage, etc...) et optiques tel que le coefficient d'absorption (ALPHA) du matériau.

#### IV.2.2.2 Les semi-conducteurs amorphes et polycristallins

Il est bien connu que ces semiconducteurs se différencient des monocristallins par leurs faibles mobilités de porteurs et une densité d'états localisés élevée. Dans le cas où l'utilisateur souhaite modéliser une couche amorphe ou polycristalline, ce dernier se doit d'ajuster de manière appropriée les paramètres qu'il introduit pour les états localisés au logiciel, car ces états sont eux qui reflètent en premier lieu le comportement de ce semi-conducteur. Il est essentiel de noter aussi que lors de la modélisation, il faut différencier entre le gap de mobilité

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

( $E\mu$ ) et le gap optique ( $E_g$ ), Il faut savoir que pour ces matériaux, la notion de gap de mobilité est différente de celle du gap optique.

### IV.2.3 Approches de modélisation

Le logiciel de simulation AMPS-1D offre deux approches pour modéliser les dispositifs électroniques. L'approche lifetime (ou modèle durée de vie) utilisée essentiellement pour simuler des dispositifs monocristalins, et l'approche DOS (ou modèle densité d'état), plus appropriée aux matériaux présentant des défauts structuraux. L'utilisateur de l'AMPS-1D peut choisir le modèle à adopter sur la fenêtre d'accueil de ce dernier comme l'illustre la figure (IV-2).

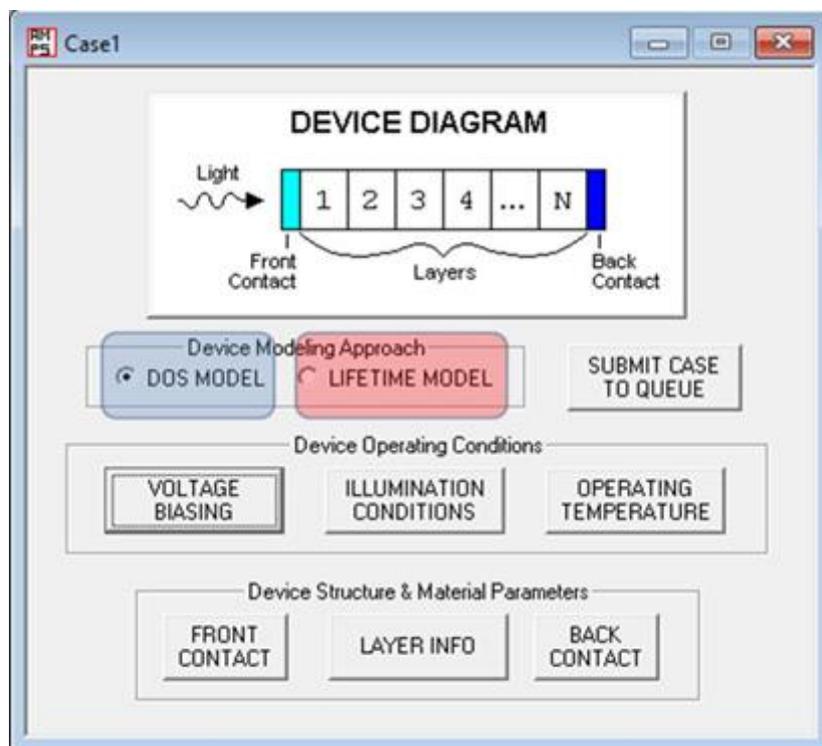


Figure IV- 2: Interface utilisateur du logiciel AMPS-1D

#### IV.2.3.1 Approche lifetime

L'approche lifetime accepte les entrées sous forme de durée de vie des porteurs, qui sont supposés constants, indépendants de la lumière et de la tension de polarisation, et le processus de recombinaison sera modélisé par un modèle linéaire donné par les relations[154]:

$$\text{type } n: \quad R_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (\text{IV-1})$$

$$\text{type } p: \quad Rn = \frac{\Delta n}{\tau n} \quad (IV-2)$$

$\Delta n$  ( $\Delta p$ ) : Le changement de la population des électrons (trous) dans la bande de conduction (valence) par rapport à la concentration à l'équilibre thermique  $n_0$  ( $p_0$ ).

$\tau n$  et  $\tau p$ : les durées de vie des électrons et des trous, respectivement.

Cette approche peut être sollicitée pour des simulations sur des dispositifs purement monocristallins, car dans le cas inverse son utilisation dans des dispositifs à base de matériaux polycristallins ou amorphes aboutira à des résultats qui ne concordent pas avec ceux issus de l'expérimentation.

### IV.2.3.2 Approche Density of state (DOS)

L'approche « density of state », permet de représenter la densité d'états à l'intérieur de la bande interdite. Ainsi, tous les paramètres propres aux défauts tels que les densités d'état, les distributions d'énergie, et les sections efficaces de capture doivent être définis. En se basant sur ces informations la recombinaison est calculée en utilisant le formalisme de Shockley-Read-Hall.

Il est nécessaire de noter que l'approche DOS a été conçue pour simuler des matériaux qui possèdent des densités de défauts importantes.

## IV.3 Utilisation de l'AMPS-1D

Le logiciel AMPS-1D se divise en quatre parties. Les trois premières sont pour la programmation où il faut introduire les paramètres du dispositif, des régions et de l'excitation.

La quatrième partie concerne les résultats de la simulation.

En premier, l'AMPS-1D calculera le diagramme de bandes de base, le potentiel et le champ électrique, les populations de porteurs libres et les populations de porteurs piégés à l'équilibre thermodynamique (absence de tension de polarisation et d'éclairement). L'AMPS-1D prendra ensuite ces solutions et les utilisera comme hypothèses de départ pour le schéma itératif qui conduira à la caractérisation complète d'un dispositif sous polarisation, illumination, ou sous polarisation et illumination en même temps. AMPS-1D générera des sorties telles que le diagramme de bandes, les populations de porteurs libres et piégés, les courants, les profils de recombinaison, les caractéristiques courant-tension  $I(V)$  à l'obscurité et sous éclaircissement pour une température donnée, les réponses spectrales, etc.... sur une

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

multitude de dispositifs et sous différents niveaux de tension, d'éclairage, ou tension et éclairage à la fois.

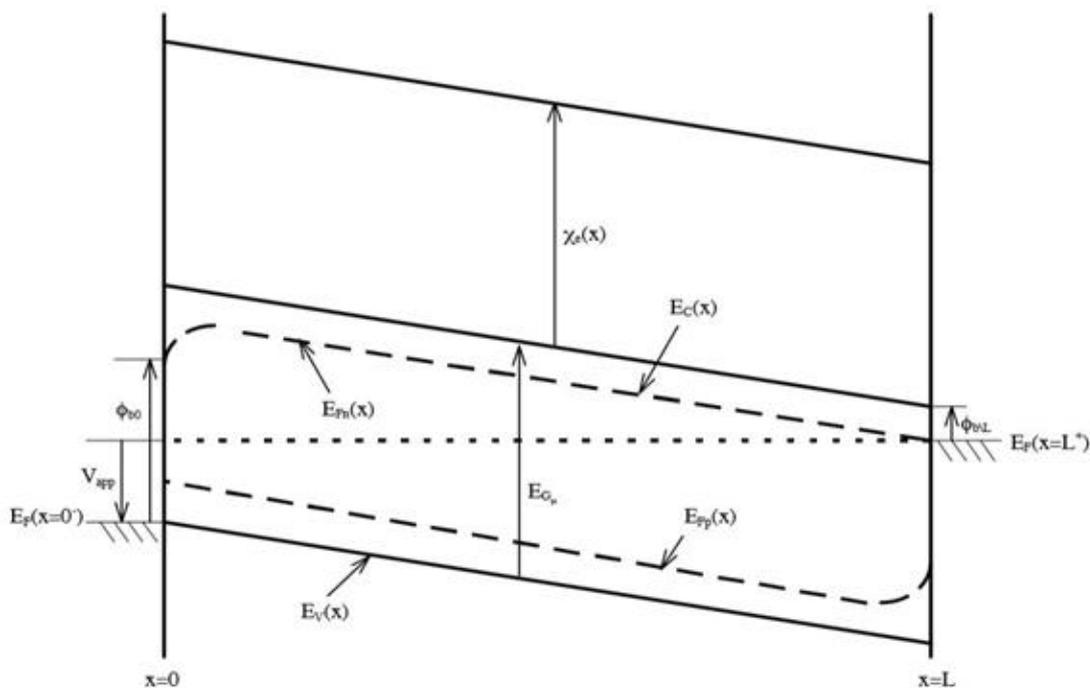
Néanmoins, pour une simulation réussie, une connaissance des différents paramètres injectés par l'utilisateur est primordiale. Ces paramètres d'entrée peuvent être répartis en trois catégories :

1. Les paramètres d'entrée propres au dispositif
2. Les paramètres d'entrée propres aux régions utilisées dans le dispositif
3. Les paramètres d'entrée propres au spectre d'illumination.

### IV.3.1 Les paramètres d'entrée du dispositif

#### ➤ Contacts avant et arrière

Les contacts avant et arrière sont définis par leurs barrières de potentiel et par la réflectivité de l'interface contact métallique/semi-conducteur. Ces barrières  $\Phi_{b0}$  et  $\Phi_{bL}$  représentent la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur respectivement à la surface avant ( $x = 0$ ) et arrière ( $x = L$ ) (figure (IV-3)). Ces dernières doivent être choisies de façon à obtenir un contact ohmique aux surfaces avant et arrière, permettant ainsi d'assurer une collecte satisfaisante.



## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

Figure IV- 3: Diagramme de bandes représentant les barrières de potentiel au niveau du contact avant et arrière [154].

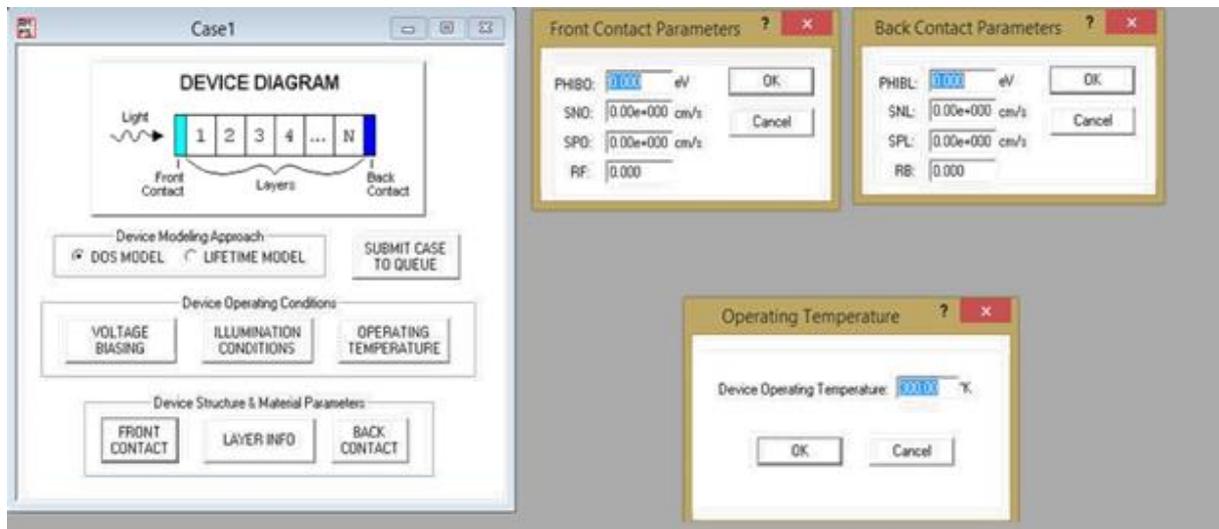


Figure IV- 4: Fenêtre de l'AMPS-1D illustrant l'introduction des paramètres des contacts et la température de fonctionnement du dispositif.

### ➤ Recombinaisons en surface

La surface d'un semi-conducteur est riche en défauts, favorisant ainsi les recombinaisons qui deviennent particulièrement nombreuses. Le paramètre utilisé pour décrire cette recombinaison est donné en fonction de la vitesse de recombinaison en surface. Tout calcul numérique pour ce travail utilise une vitesse de recombinaison en surface de  $10^7$  cm/s, ce qui correspond approximativement à la vitesse thermique des porteurs de charges.

### ➤ Coefficient de réflexion de la lumière en face avant et arrière

La réflectivité de la surface avant limite le rendement quantique de la cellule et donc la densité du courant de court-circuit. Par contre, la réflexion arrière a une influence négligeable sur les performances de la cellule solaire.

### IV.3.2 Les paramètres d'entrée des régions

#### ➤ propriétés du matériau

Les paramètres d'entrée comprennent : l'épaisseur du matériau, la constante diélectrique, le gap de mobilité, le gap optique, l'affinité électronique, la mobilité des porteurs, la densité d'états effective dans les bandes de conduction et de valence et le dopage. Les valeurs des différents paramètres sont introduites en déclenchant l'icône " **LAYER INFO**" de la fenêtre de base.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

### ➤ Paramètres des états de queues de bande

Les queues de bandes représentent les états en bord de bande de valence et de bande de conduction qui sont de type donneur et de type accepteur, respectivement. Elles sont associées aux fluctuations des longueurs et des angles de liaisons par rapport à la configuration cristalline et sont modélisées par une distribution exponentielle décroissante [153]. Pour introduire les valeurs relatives aux queues de bandes dans le cas d'un matériau non cristallin, il suffit d'actionner les touches " **LAYER INFO**" puis « **Edit Band Tail Parameters** ».

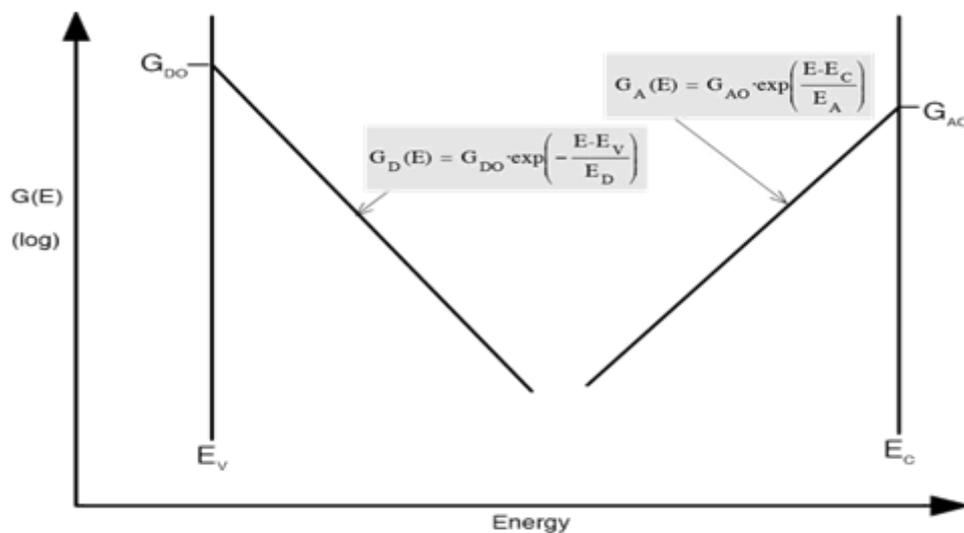


Figure IV- 5: Représentation en forme de V de la distribution des états de queues de bande.[150]

### ➤ Paramètre des états des liaisons pendantes

Les défauts profonds correspondent aux liaisons pendantes représentées par deux distributions gaussiennes comme illustré à la Figure (IV-6). Les valeurs relatives à ces défauts, aux états pièges discrets et aux défauts midgap sont injectées une fois qu'on actionne les touches " **LAYER INFO**" puis « **Edit Gap state Parameters** ».

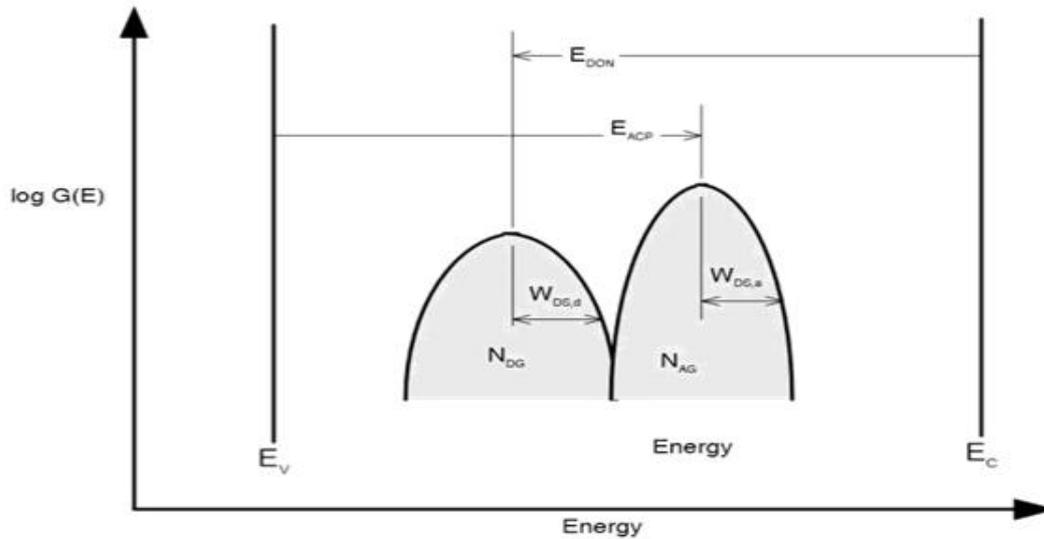


Figure IV- 6: Représentation des distributions de types gaussiennes des états profonds localisés dans la bande interdite [150]

La figure (IV- 7) illustre les niveaux de pièges discrets de type donneur et de type accepteur dans la bande interdite du matériau.

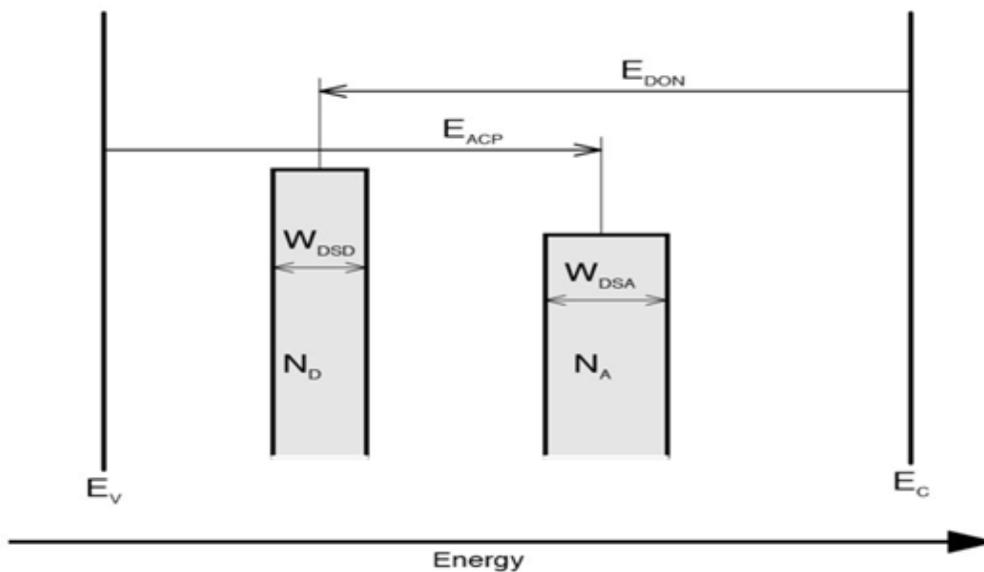


Figure IV- 7: Exemple de représentation de pièges discrets de type donneur et de type accepteur localisés dans la bande interdite.

### IV.3.3 Paramètres définissant le spectre d'illumination

Le bouton « Illumination conditions » (voir figure (IV-8)) donne accès à la fenêtre qui permet de configurer la simulation en conditions d'obscurité ou d'illumination avec ou sans réponse spectrale et d'accéder à la boîte de dialogue des paramètres d'absorption et d'illumination, illustrée à la figure (IV-9). Cette dernière permet de configurer les paramètres optiques

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

comme le flux lumineux ainsi que le gap optique et le spectre d'absorption spécifiques à chaque matériau semiconducteur.

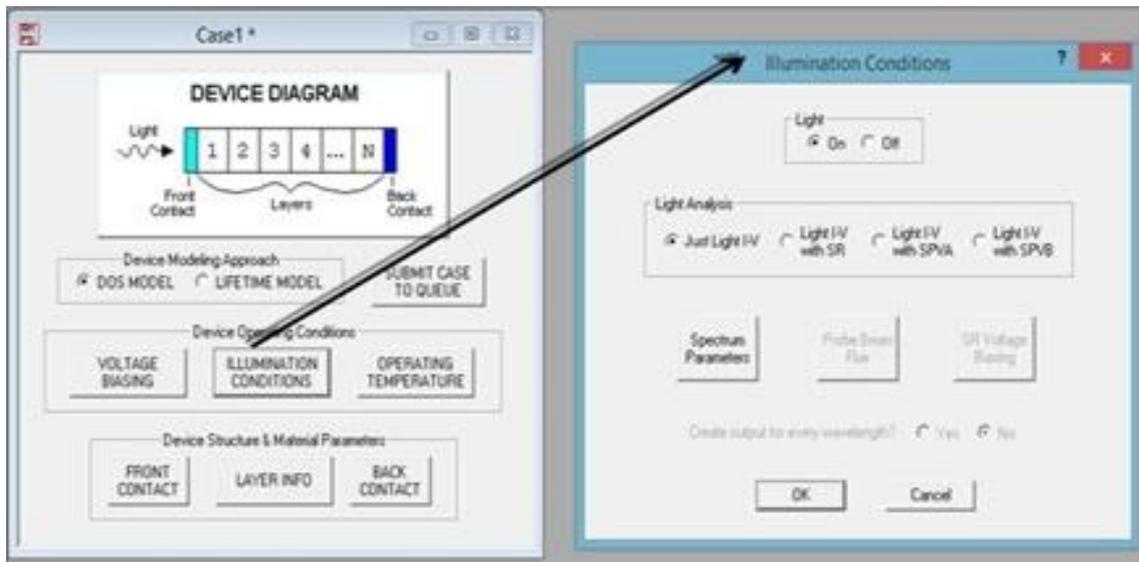


Figure IV- 8: Fenêtre de l'AMPS-1D définissant les conditions d'illumination.

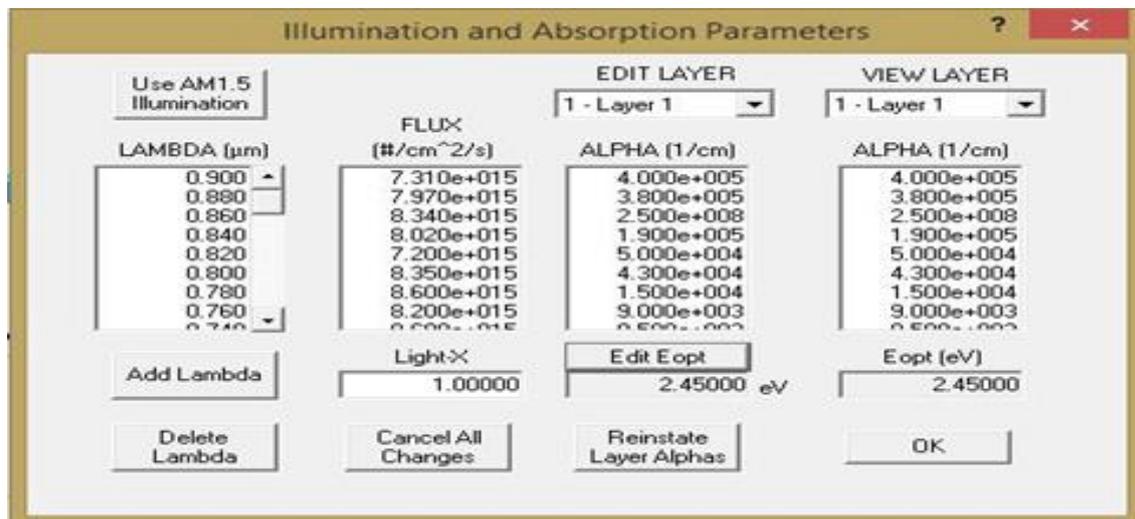


Figure IV- 9: Boîte de dialogue des paramètres d'illumination et d'absorption.

### IV.4 Le maillage

Pour résoudre les trois équations différentielles, à savoir l'équation de Poisson et les deux équations de continuité des électrons et des trous, AMPS-1D commence par diviser le dispositif unidimensionnel en segments par un maillage adéquat à l'aide de la méthode des éléments finis, ensuite, la résolution se fait pour chaque point du maillage en utilisant l'algorithme de Newton-Raphson.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

L'utilisateur peut régler le maillage de la structure en spécifiant un pas au centre et un pas aux bords pour chaque couche (figure (IV-10)). Notons que le pas aux bords est le même pour toutes les couches de la structure dans l'AMPS-1D.

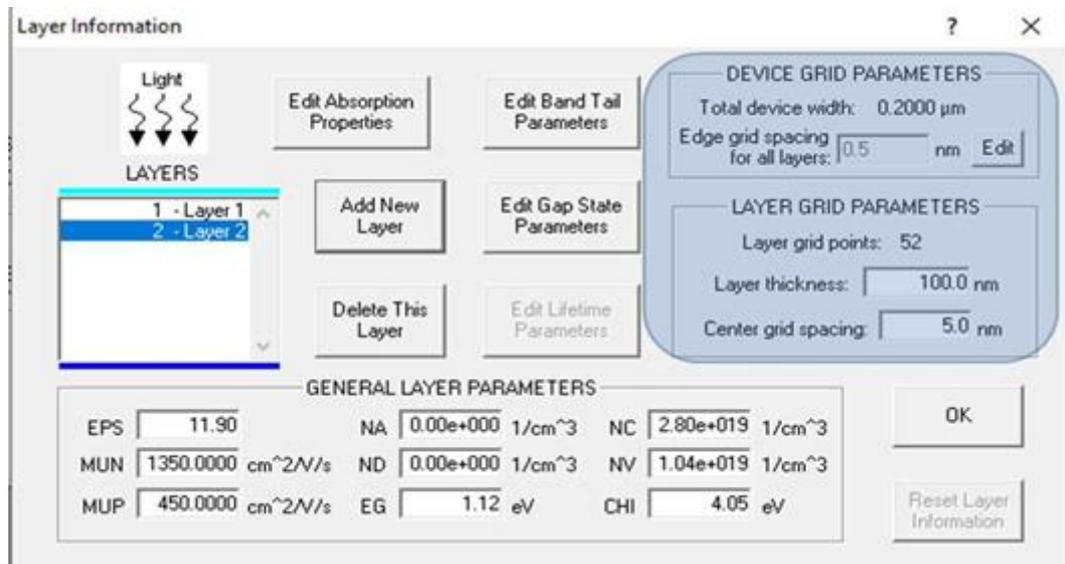


Figure IV- 10:Fenêtre de l'AMPS-1D propre à la définition du maillage

Aussi, une grille optimisée permet à l'AMPS-1D de calculer rapidement des résultats valides. En effet, un maillage fin appliqué sur toute la structure assure une bonne précision des calculs mais demande un temps plus important pour simuler le fonctionnement de cette structure. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre temps de calcul et précision du calcul. Ainsi, si la simulation est plutôt complexe ou si de meilleures performances sont souhaitées, un espacement de grille variable est souhaité : le maillage est fin uniquement dans les zones où les variations des grandeurs physiques sont importantes et grossier dans les zones où ces grandeurs varient peu.

### IV.5 Courbes et Paramètres de sortie de la cellule simulée parAMPS-1D

Après introduction de la plage de variation de la tension de polarisation, par exemple, de 0V à 1V et lancement de la simulation, L'AMPS-1D génère les paramètres de sortie de la cellule solaire, les courbes I(V) à l'obscurité et sous éclaircissement, le rendement quantique, les diagrammes de bandes et les taux de recombinaison.

Dans ce qui suit, nous avons pour objectif de simuler et d'optimiser une structure solaire à hétérojonction à base de CIGS en vue de l'obtention de bonnes performances photovoltaïques et plus particulièrement d'un rendement de conversion élevé. Cette optimisation doit porter sur les différentes couches de la cellule solaire y compris les interfaces.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

Les cellules solaires photovoltaïques à base de CIGS font l'actualité dans le domaine de la recherche scientifique. Néanmoins, en dépit des valeurs élevées affichées pour leur efficacité de conversion, il subsiste des limitations à ce type de cellules. Ainsi, plusieurs problématiques ont été abordées par différents groupes de recherche dans le monde. Certains ont opté pour le remplacement de la couche tampon CdS de la cellule vu que le cadmium est très toxique, par d'autres matériaux, comme exemple, le séléniure de zinc (ZnSe) déposé par bain chimique (CBD) qui s'avère être une alternative intéressante au CdS atteignant désormais plus de 15% d'efficacité [154], le sulfure de zinc (ZnS) et le séléniure d'indium (InSe). Cependant, les rendements de conversion restent faibles comparés à ceux obtenus avec le CdS,

D'autres groupes ont visé à augmenter le rendement en essayant de créer un BSF (Back Surface Field) afin de repousser les porteurs vers la zone active. Dans le même contexte, d'autres chercheurs ont essayé de créer un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permettant d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau. Ce gradient peut être obtenu par le procédé de co-évaporation ou par la technique de substitution partielle du sélénium par le soufre, qui a pour effet l'élargissement de la bande interdite du CIGS en surface et la passivation des centres de recombinaison profonds dans le dispositif.

Dans le cas d'un gradient simple par exemple, le gap au contact arrière avec une forte concentration en Ga est plus grand que le gap au contact avant avec un faible gradient en Ga. La différence de potentiel induite facilite ainsi le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [155]. De plus, du fait de la présence d'un plus grand gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont réduites [156]. Cela s'est avéré bénéfique pour les valeurs de la tension de circuit ouvert. Néanmoins, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, les performances des cellules solaires se trouvent dégradées.

Il faut noter également, que le CdS a toujours été associé à un absorbeur CIGS possédant un faible taux de Ga (de l'ordre de 30%), cependant ce dernier présente un gap très loin de l'optimum solaire pour cette concentration. Théoriquement, l'idéal serait d'utiliser un CIGS ayant une concentration en Ga plus importante. On notera aussi, que l'inconvénient aux fortes concentrations de Ga (>30%) réside d'une part, dans le fait que les paramètres de maille du CIGS augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration du Ga, ce qui provoque un désaccord de maille avec le CdS. D'une autre part, à l'apparition d'un cliff favorisant les recombinaisons et provoquant par conséquent la baisse des performances de la cellule solaire.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

La problématique abordée dans ce modeste travail n'est pas de supprimer le CdS de la cellule ni de créer un BSF ou un gradient dans l'absorbeur, mais de minimiser les pertes à l'interface tampon/ absorbeur, gagner en transmission dans la couche tampon et par conséquent optimiser l'absorption de la couche CIGS.

### IV.6 Présentation de la cellule solaire étudiée

L'idée proposée dans notre contribution scientifique est d'utiliser le CdZnS comme couche tampon avec une concentration de zinc ( $0.2\% < \text{Zn} < 0.8\%$ ), et de tenir compte de l'existence d'une couche OVC à la surface du CIGS. Le but est de définir la cellule solaire optimale offrant le rendement de conversion le plus élevé. La structure schématique de la cellule solaire, adoptée dans notre étude est présentée sur la figure (IV-11) ci-dessous.

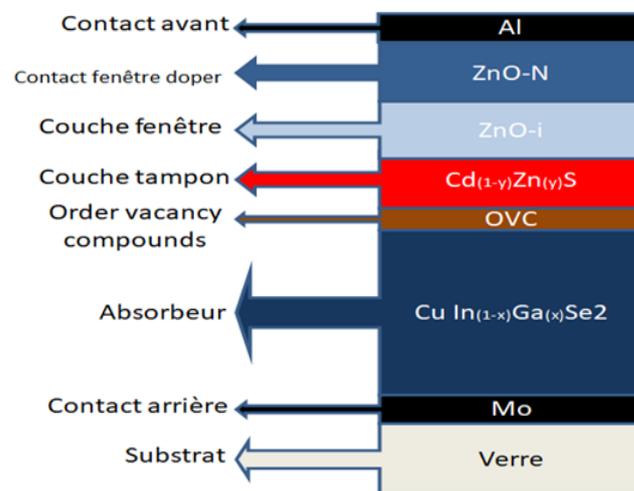


Figure IV- 11 :Structure schématique de la cellule solaire à hétérojonction à base de :CIGS simulée avec l'AMPS-1D.

Après une recherche approfondie dans la littérature, certaines hypothèses ont été prises en compte lors de la simulation, dont les plus importantes sont :

- La couche tampon CdS est remplacée par du Cd(Zn)S. Son dopage est choisi plus élevé par rapport à celui de l'absorbeur afin de confiner la zone de charge d'espace dans le côté P de la jonction où le champ interne permet la séparation des porteurs.
- L'épaisseur de l'absorbeur est un paramètre important car elle joue un rôle primordial dans les performances de la cellule. Cette dernière se doit d'être assez épaisse pour

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

absorber le maximum de photons. Plusieurs groupes de chercheurs ont opté pour une épaisseur comprise entre 1.5 $\mu\text{m}$  et 2.5 $\mu\text{m}$ .

- La couche OVC (Ordered Vacancy Compound) négligée dans plusieurs travaux en vue de sa faible épaisseur. Néanmoins, celle dernière améliore les performances de la cellule, en faisant décaler la jonction p-n de l'interface tampon/absorbeur minimisant ainsi les recombinaisons. La formation d'une telle couche  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$  ou  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_5\text{Se}_8$  de type n dans la région avant de la couche CIGS a été signalée [157][158]

Aussi, le choix des paramètres d'entrée utilisés pour les différentes couches est tout un travail à lui seul, particulièrement ceux relatifs aux couches absorbantes et buffer, en fonction des concentrations du gallium et du zinc. Cela est primordial afin de s'assurer des résultats de la simulation.

Le Tableau (IV-1) rassemble l'ensemble des paramètres généraux des différentes couches, utilisés dans la simulation. Leurs valeurs sont issues des différents travaux réalisés dans la littérature.

Paramètres	n-ZnO	i-ZnO	$\text{Cd}_{(1-y)}\text{Zn}_y\text{S}$	OVC	$\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	0.15	0.1	0.03	0.03	2.5
Bande interdite (eV)	3.3	3.3	2.4-3.6	1.3	1.01-1.67

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

<b>Affinité électronique (eV)</b>	4.4	4.4	4.50-4.02	4.45	4.35-3.68
<b>Constante diélectrique</b>	9	9	9.3	13.6	13.6
<b>Concentration donneur, ND (cm<sup>-3</sup>)</b>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>17</sup>	15.10 <sup>16</sup>	5.10 <sup>16</sup>	0
<b>Concentration Accepteur, NA (cm<sup>-3</sup>)</b>	0	0	0	0	2.10 <sup>16</sup>
<b>Densité d'état dans la bande de conduction N<sub>c</sub> (cm<sup>-3</sup>)</b>	22.10 <sup>17</sup>	22.10 <sup>17</sup>	21.10 <sup>17</sup>	22.10 <sup>17</sup>	22.10 <sup>17</sup>
<b>Densité d'état dans la bande de valence N<sub>v</sub> (cm<sup>-3</sup>)</b>	18.10 <sup>18</sup>	18.10 <sup>18</sup>	17.10 <sup>18</sup>	18.10 <sup>18</sup>	18.10 <sup>18</sup>
<b>Mobilité des électrons μ<sub>n</sub> (cm<sup>2</sup>.v<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	100	100	100-60	40	100
<b>Mobilité des trous μ<sub>p</sub>(cm<sup>2</sup>.v<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	25	25	25-10	10	25

*Tableau IV: 1: Paramètres généraux utilisés dans la simulation numérique [157].*

Les états de queue de bandes ne sont pas incorporés dans la simulation. Ils se sont avérés être négligés puisqu'ils ne contribuent pas au phénomène de recombinaison, à moins que leur densité soit de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle des états de défauts gaussiens [159]. Les défauts prédominants retenus pour cette simulation sont les défauts gaussiens situés au milieu du gap. Les valeurs assignées à ces derniers et récoltés à travers la littérature sont regroupés dans le Tableau (IV-2).

<b>Type de defaults</b>		<b>Gaussien</b>	<b>Gaussien</b>	<b>Gaussien</b>	<b>Gaussien</b>	<b>Gaussien</b>
-------------------------	--	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

<b>Densité d'états des gaussiennes</b>	NDG (cm <sup>-3</sup> )	NAG (cm <sup>-3</sup> )	10 <sup>17</sup>	/	10 <sup>16</sup>	/	5.10 <sup>16</sup>	10 <sup>16</sup>	/	6.10 <sup>15</sup>	/	
<b>Position en énergie des pics des gaussiennes</b>	EDONG/EACPG (eV)		Milieu du gap		Milieu du gap		Milieu du gap		Milieu du gap		Milieu du gap	
<b>Déviati on standard des gaussiennes</b>	WSDSG (eV)	WDSAG (eV)	0.1	/	0.1	/	0.01	/	0.1	/	0.45	/
<b>Section efficace de capture des électrons</b>	GSIG-ND (cm <sup>2</sup> )	GSIG-NA (cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-12</sup>	/	10 <sup>-12</sup>	/	10 <sup>-15</sup>	/	10 <sup>-13</sup>	/	10 <sup>-14</sup>	/
<b>Section efficace de capture des trous</b>	GSIG-PD (cm <sup>2</sup> )	GSIG-PA (cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-15</sup>	/	10 <sup>-15</sup>	/	5.10 <sup>-13</sup>	/	10 <sup>-15</sup>	/	10 <sup>-15</sup>	/

*Tableau IV: 2: Paramètres des défauts des différentes couches de la cellule solaire utilisés dans AMPS-1D [160].*

### IV.7 Résultats et discussion

#### IV.7.1 Diagramme de bandes d'énergie du CIGS et CdZnS

Comme nous l'avons mentionné auparavant la variation des concentrations de gallium et de zinc dans respectivement l'absorbeur et le tampon cause une variation des bandes interdites et des affinités électroniques. Une variation du coefficient stœchiométrique du zinc de 0 à 0.8 et du gallium de 0 à 1 avec un pas de 0.2 donne naissance à plusieurs configurations possibles.

Ainsi, la bande interdite du CIGS augmente de 1,01 à 1,67 eV alors que l'affinité électronique diminue de 4,35 à 3,68 eV [161], avec une légère courbure dans la bande de conduction (figure (IV-12a)). La figure (IV-12b) illustre les variations de bandes pour le système CdZnS sur laquelle nous observons une faible diminution de l'énergie de la bande de valence lorsque la fraction de zinc est augmentée. Pour les deux composés

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

CIGS et CdZnS, le gap augmente avec l'augmentation de la teneur en gallium et celle du zinc respectivement.

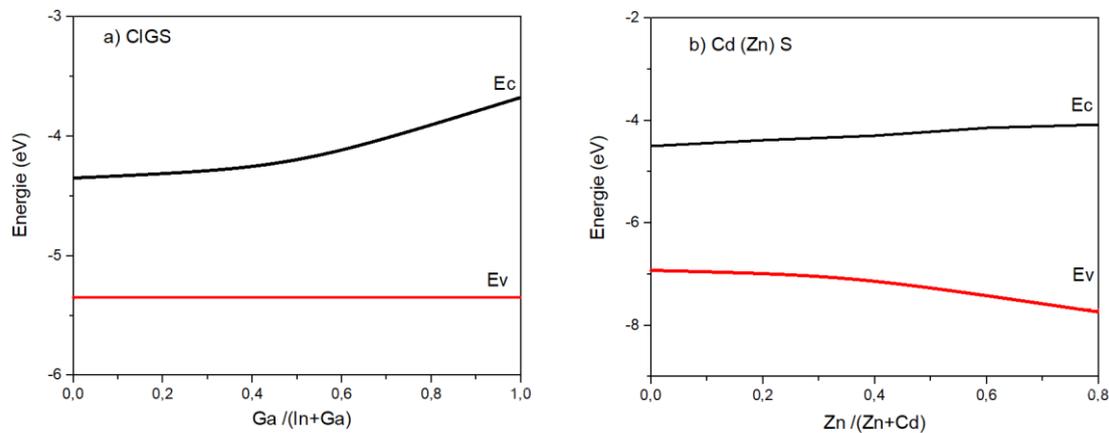


Figure IV- 12: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) CIGS en fonction du rapport  $Ga / (In + Ga)$  et (b) CdZnS en fonction de  $Zn / (Cd + Zn)$ .

### IV.7.2 Cellule solaire CdS/CIGS

La différence des affinités et des gaps des couches absorbante et tampon crée une discontinuité au niveau de la bande de conduction et de la bande de valence. Dans la littérature, ce phénomène est connu sous le nom de Conduction Band Offset (CBO) et de valence band offset (VBO). Ces derniers déterminent les performances de la cellule solaire. Nous avons simulé la cellule solaire CdS/CIGS en conditions d'illumination AM1.5G à l'aide de l'AMPS-1D. La figure (IV-13) illustre le diagramme de bandes obtenu qui montre que lorsque CdS est utilisé comme couche tampon avec CIGS. Ainsi, de faibles concentrations de gallium se traduisent par un spike et les fortes teneurs en gallium par un cliff. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Sharbati et al [162] et ceux de Azizi et al [163], qui indiquent que la diminution de l'efficacité de la conversion des cellules solaires est fortement liée à un fort cliff observé pour de fortes concentrations de gallium et qui entraîne une augmentation du taux de recombinaison. Actuellement, selon (Repins et al, 2008; Powall) [164], les cellules solaires à base de CIGS avec une bonne efficacité de conversion ont un taux de gallium d'environ 30% .

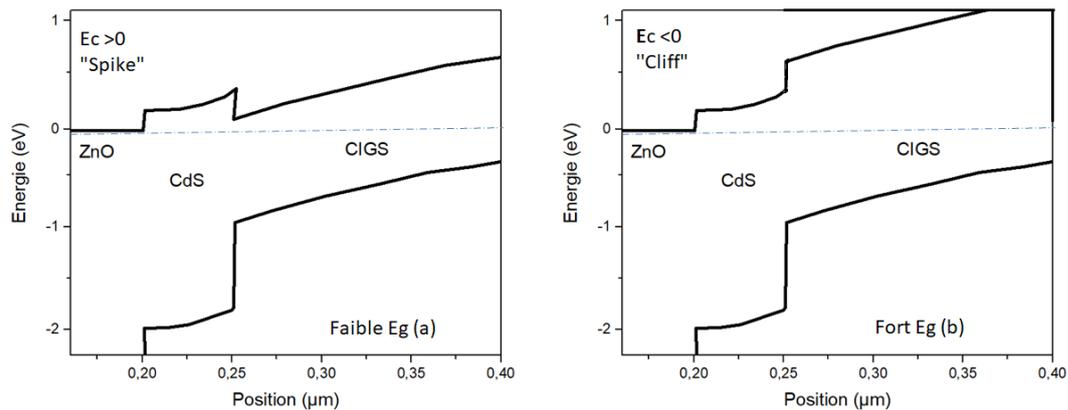


Figure IV- 13: Représentation des deux discontinuités spike et cliff au niveau de l'interface CdS/CIGS

### IV.7.3 Cellule solaire CdZnS /OVC/CIGS

Nous allons nous intéresser maintenant à la structure d'étude proposée pour laquelle une bonne compréhension du diagramme de bande est nécessaire. La figure (IV-14) illustre le CBO aux interfaces CdZnS/OVC et OVC/CIGS de la cellule solaire.

Ainsi au niveau de l'interface CdZnS/OVC, si l'affinité électronique de la couche tampon est supérieure à celle de la couche OVC, une discontinuité négative est remarquée au niveau de la bande de conduction à l'interface connue dans la littérature comme Cliff, dans ce cas aucune barrière pour l'électron n'est formée. Ainsi, le courant de court-circuit,  $J_{SC}$ , ne sera presque pas affecté par cette discontinuité tandis que la tension de circuit ouvert  $V_{co}$  chute, en raison de la recombinaison entre les porteurs électrons et trous via les défauts à l'interface.

D'autre part, si la bande de conduction du tampon est supérieure à celle de la couche OVC, un pic d'énergie se forme à l'interface connu sur le nom de Spike. Ce dernier représente une barrière pour les électrons générés dans l'absorbeur souhaitant passer de l'autre côté de l'interface. Cette déformation dans la bande de conduction engendrera une diminution brusque de  $J_{sc}$ , tandis que la  $V_{co}$  restera inchangée. La discontinuité de la bande de conduction (Conduction Band Offset) est de ce fait soit positive dans le cas d'un Spike ou négative dans le cas d'un Cliff. Il en est de même pour l'interface OVC/CIGS. On notera qu'avec CdZnS, une multitude de CBO possibles, ce qui permet d'ajuster l'offset à une valeur optimale pour toute concentration de gallium.

Nous pouvons noter sur le diagramme obtenu que lorsque la teneur en zinc dans la couche tampon augmente, le CBO positif (spike) augmente. Cependant la barrière résultante n'est pas trop grande pour entraver le mouvement des électrons et donc le flux de courant. Niemegeers

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

et al [165] ont estimé dans leur travaux que des petits SPIKE  $<0.4\text{eV}$  ne constituent pas une barrière pouvant influencer significativement les paramètres de sortie de la cellule solaire. Ainsi, pour toutes les teneurs en zinc comprises entre 0 et 0.8, le CBO est optimal. A l'opposé, quand le tampon est du CdS pur, un faible offset négatif est obtenu.

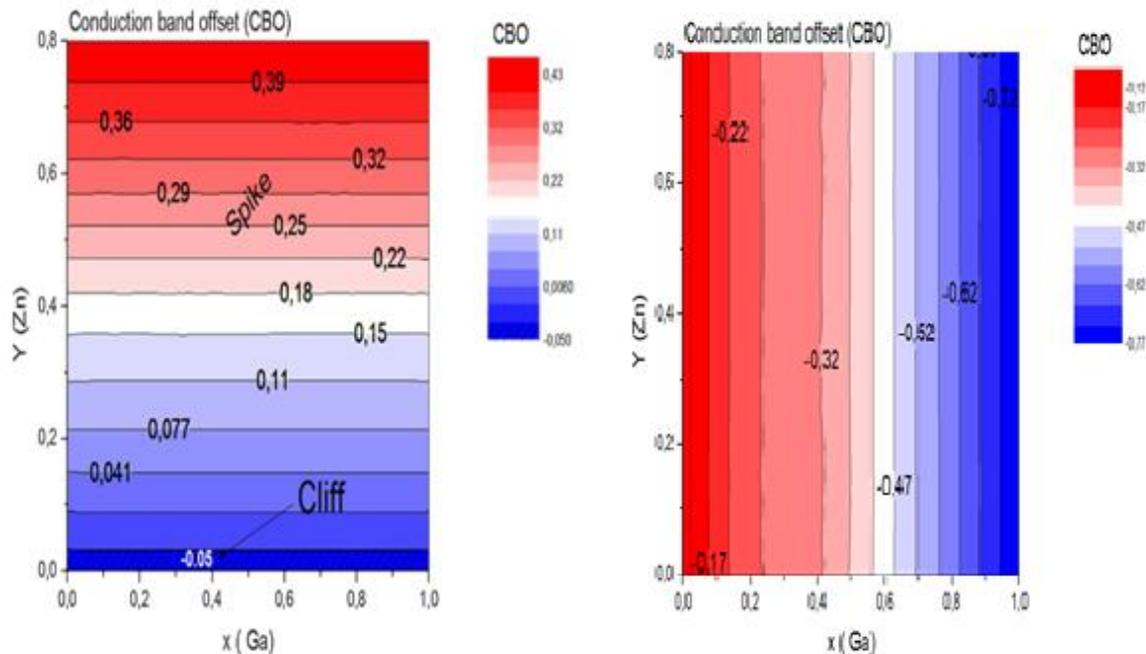


Figure IV- 14: Valeurs des CBO calculés à l'interface (a) CdZnS/OVC, (b) OVC/CIGS

D'une autre part, l'interface OVC/CIGS montre l'existence d'un CBO négatif (cliff) qui augmente avec l'augmentation de la fraction molaire de gallium. Nous rappelons que la présence d'une couche OVC à l'interface CIGS / CdZnS abaisse le maximum de la bande de valence à cet interface. La barrière aux trous est dans ce cas augmentée, ce qui peut conduire à une recombinaison réduite via des défauts d'interface en dépit de la valeur significative de l'offset observé. Les simulations numériques que nous allons entreprendre par la suite, confirmeront l'augmentation de la tension en circuit ouvert en présence d'une phase OVC à la surface de la couche absorbante.

### IV.7.4 Effet des teneurs en Ga et Zn sur les performances de la cellule CdZnS/OVC/CIGS

Grâce à l'outil AMPS1-D, nous avons recueilli les paramètres de sortie à savoir la densité de courant de court-circuit  $J_{sc}$ , la tension en circuit ouvert  $V_{co}$ , le facteur de forme (FF) et l'efficacité de conversion de la cellule ( $E_{ff}$ ) pour toutes les configurations étudiées (figure (IV-15)).

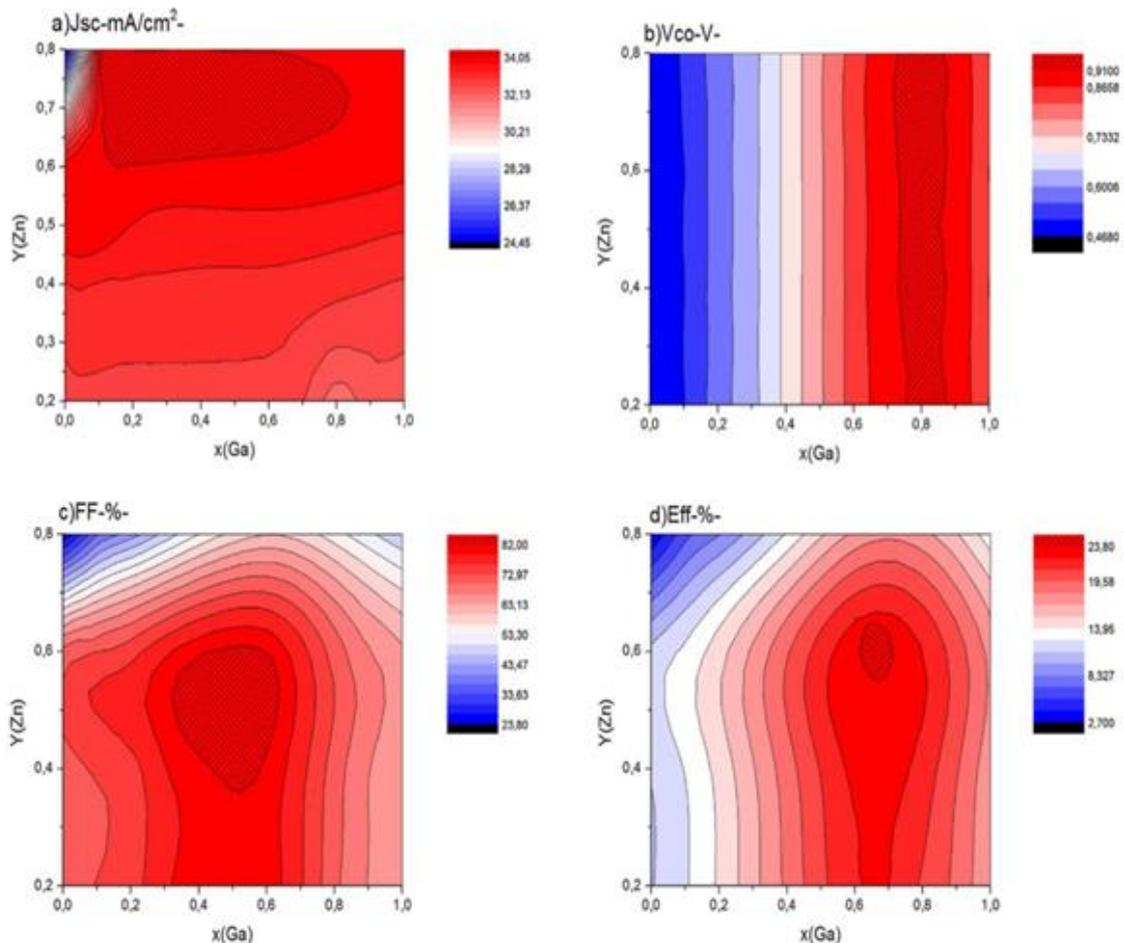


Figure IV- 15: Paramètres de sortie de la cellule solaire en fonction de la teneur en Ga et Zn a) Densité de courant de court-circuit, b) tension en circuit ouvert, c) Facteur de forme, d) Efficacité de conversion.

Les figures présentées ci-dessus sont réalisées grâce au logiciel origin 9.0 qui offre la possibilité de réaliser des tracés de contour, une représentation adéquate pour illustrer un grand nombre de données dans un seul et même graphe.

Comme nous pouvons le constater sur la figure (IV-15.a) la densité de courant ( $J_{sc}$ ) est constante et ne dépend pas des concentrations de gallium. Cela peut être expliqué par la présence d'un cliff à l'interface OVC/CIGS sans aucun effet sur le courant. Cependant, avec l'augmentation de la concentration du Zn le courant produit par la cellule augmente pour atteindre  $34.05 \text{ mA/cm}^2$ . Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'énergie du gap du CdZnS permettant à la cellule de collecter plus de photons de faible longueur d'onde du spectre solaire. En revanche, un faible courant est observé pour les forts Zn lorsque l'absorbeur est du CIS pur et qui pourrait être expliqué par une diminution de la collection suite aux pertes des porteurs photogénés par recombinaison.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

La figure (IV-15.b) représente l'évolution de la tension en circuit ouvert ( $V_{CO}$ ), sur laquelle nous pouvons constater que cette grandeur est beaucoup plus influencée par la variation du taux de gallium que par celui du zinc. En effet, ce paramètre est lié aux recombinaisons qui ont lieu uniquement dans la couche absorbante y compris la zone neutre et la zone de charge d'espace, ou à l'interface OVC/CIGS. Cette tension de circuit ouvert présente deux comportements différents en fonction de la variation de la teneur en Ga dans le CIGS qui sont probablement reliés à la zone dans laquelle se produit la recombinaison. Elle est croissante dans la gamme  $0 < Ga < 0.8$  et passe de 460mV à 900mV. Dans ce cas les recombinaisons dans le volume ou dans la zone de charge d'espace du CIGS sont dominantes. En effet, en augmentant la fraction de Ga, le gap du CIGS augmente. Par conséquent, la probabilité de recombinaison électron-trou se trouve diminuée résultant en une augmentation du  $V_{CO}$ . Cette même figure montre une saturation du  $V_{CO}$  pour des teneurs en Ga supérieures à 0.8, indiquant que le phénomène de recombinaison se produit aux interfaces OVC/CIGS indépendamment du taux de gallium.

La figure (IV-15.c) représente le facteur de forme de la cellule étudiée (FF) ce dernier reste relativement constant aux alentours de 80% pour des teneurs en zinc comprises entre 0.4 et 0.6, puis chute lorsque l'on s'éloigne de cette région. Sur la figure (IV-5.d), nous pouvons étudier le paramètre de sortie le plus important dans une cellule solaire qui est le rendement ou efficacité de conversion photovoltaïque (Eff). Celle-ci étant le produit des trois paramètres que nous venons d'étudier sur la puissance incidente reçue par la cellule. Comme nous pouvons le constater, l'efficacité augmente avec l'augmentation du taux de gallium puis diminue quand on s'approche de CGS. Elle est maximale aux alentours de  $x$  égal à 0.7, qui correspond à une affinité électronique du CIGS de 3.93eV et à un gap de l'ordre de 1.42 eV. Ce dernier est voisin de l'optimum solaire évalué à 1.5eV.

### IV.7.5 Effet de la fraction molaire de Zn sur les paramètres de sortie

Afin de mieux mettre en évidence l'impact de la teneur en Zn sur les performances photovoltaïques de la cellule, une simulation a été établie avec la configuration ZnO-n/ZnO-i/Cd(Zn)S/OVC/CuIn<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub>, où seule la concentration du zinc (y) dans la couche tampon varie de 0 à 0.8 avec un pas de 0.2.

Les paramètres  $V_{CO}$ ,  $J_{CC}$ , FF et Eff sont extraits puis reportés sur des graphes comme illustré à la figure (IV-16).

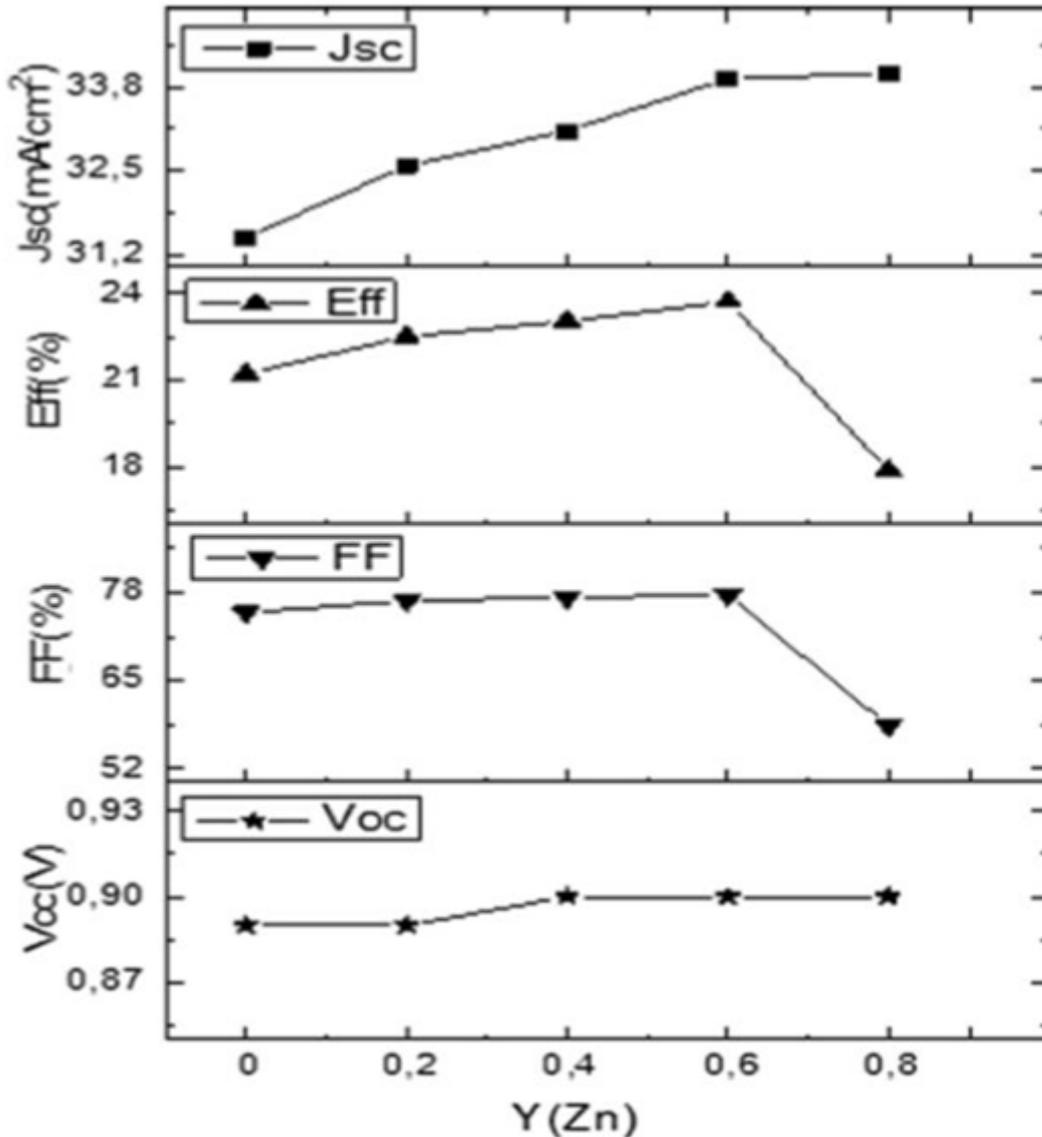


Figure IV- 16: Paramètres de sortie de la cellule solaire de CdZnS/ CuIn<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub>

Sur cette dernière, nous pouvons constater que la densité de courant  $J_{sc}$  croît avec l'augmentation du zinc dans la couche tampon de  $Zn=0$  jusqu'à  $Zn =0.6$ , cela est du principalement à l'élargissement de la bande interdite permettant à plus de photons de faible longueur d'onde de pénétrer à l'intérieur de la cellule. Par conséquent, on assiste à une meilleure absorption optique au niveau de la couche absorbante CIGS qui donne lieu à un plus grand photocourant. Au delà de  $Zn=0.6$ , la densité de courant  $J_{sc}$  diminue même si le CdZnS offre dans ce cas, une plus grande transmission optique qui devrait augmenter théoriquement le photocourant. Il y a probablement une perte de porteurs photogénérés suite aux recombinaisons dues à la présence d'une plus grande quantité de défauts, ce qui se traduit aussi par une baisse du rendement quantique comme illustré sur la figure.

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

La tension de circuit ouvert par contre, n'est pas affectée par la variation du taux de zinc. Celle-ci est constante avec une valeur de 0.89V car la barrière responsable des recombinaisons n'est pas formée. En effet, en augmentant Zn, seule la présence du spike à l'interface CdZnS/OVC devient de plus en plus prononcé sans affecter le  $V_{co}$ .

Nous nous intéressons à présent au facteur de forme (FF) et à l'efficacité de la cellule (Eff). Le premier voit sa grandeur chuter au-delà de  $y=0.6$ . Cette diminution peut être due à l'augmentation de la résistance série  $R_s$  dans la cellule. Le second paramètre qui n'est autre que l'efficacité de conversion de la cellule, cette dernière suit la même tendance de progression que celle du facteur de forme. Cela est compréhensible vu que le courant de court-circuit et la tension en circuit ouvert sont presque constants.

Se basant sur les résultats obtenus par simulation, il y a lieu d'utiliser une concentration de Zn de 60% dans la couche tampon qui permet d'optimiser les paramètres de sortie de ces cellules solaires. Une efficacité de conversion Eff de 23.71% est obtenue pour la cellule solaire avec une couche tampon  $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$  contre 21.22% seulement pour une cellule solaire avec CdS.

### IV.7.6 Etude de la caractéristique J(V)

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'effet de la variation de la concentration du zinc dans la couche tampon sur la caractéristique J(V). Les résultats obtenus sont illustrés à la figure (IV-17).

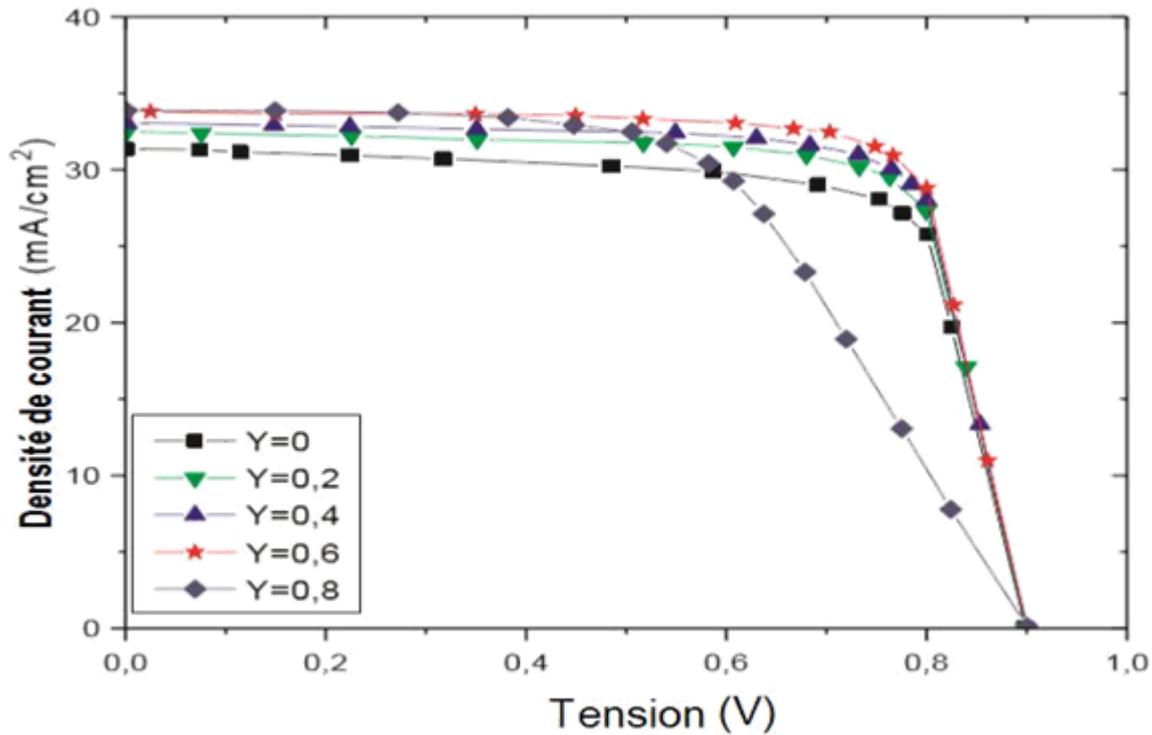


Figure IV- 17: Caractéristique J(V) de la cellule solaire CdZnS/ CuIn<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Se<sub>2</sub> pour différentes teneurs en Zn .

Nous pouvons constater à partir de la figure (IV-17), que la densité du courant augmente systématiquement avec l'augmentation du gap du Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>S offrant la possibilité de mieux exploiter le spectre solaire et d'optimiser l'absorption des photons de faible longueur d'onde. Cependant dans le cas d'une forte teneur en Zn (Zn=0.8), le facteur de forme est fortement dégradé. Ce résultat peut être lié à la résistance série de la couche CdZnS. En effet, et comme mentionné au chapitre 3, la couche CdZnS est plus résistive pour de fortes teneurs en zinc.

#### IV.7.7 Etude du rendement quantique QE

Le rendement quantique externe quantifie la conversion de photons en courant débité par la cellule solaire. Mis à part le changement évident dans l'augmentation de la bande interdite en fonction de la fraction molaire de Zn, qui provoque un décalage vers les faibles longueurs d'onde (fortes énergies), la figure (IV-18) montre également une chute du rendement quantique lorsque y diminue et ce pour les longueurs d'onde inférieures à environ 520 nm. Cela s'explique par la diminution du nombre de photons atteignant la couche absorbante, en raison de l'augmentation de l'absorption dans la couche CdZnS, Il convient de souligner que l'absorption optique du CdZnS diminue avec l'augmentation du taux de Zn [17]. En outre, la réponse QE de la cellule solaire avec le buffer Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S est la plus élevée comme prévu vu que son gap est le plus large, cependant, la cellule avec la couche tampon Cd<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>S a une

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

collection supérieure dans une région plus étendue du spectre solaire (longueurs d'onde  $>520\text{nm}$ ). Comme la densité du courant de court-circuit totale produite par la cellule solaire est une intégration du rendement quantique externe sur l'ensemble du spectre, par conséquent, le courant net de la cellule avec  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  est légèrement diminuée par rapport à celui de la cellule avec  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ , ce qui est en accord avec la courbe  $J_{sc} = f(y)$ .

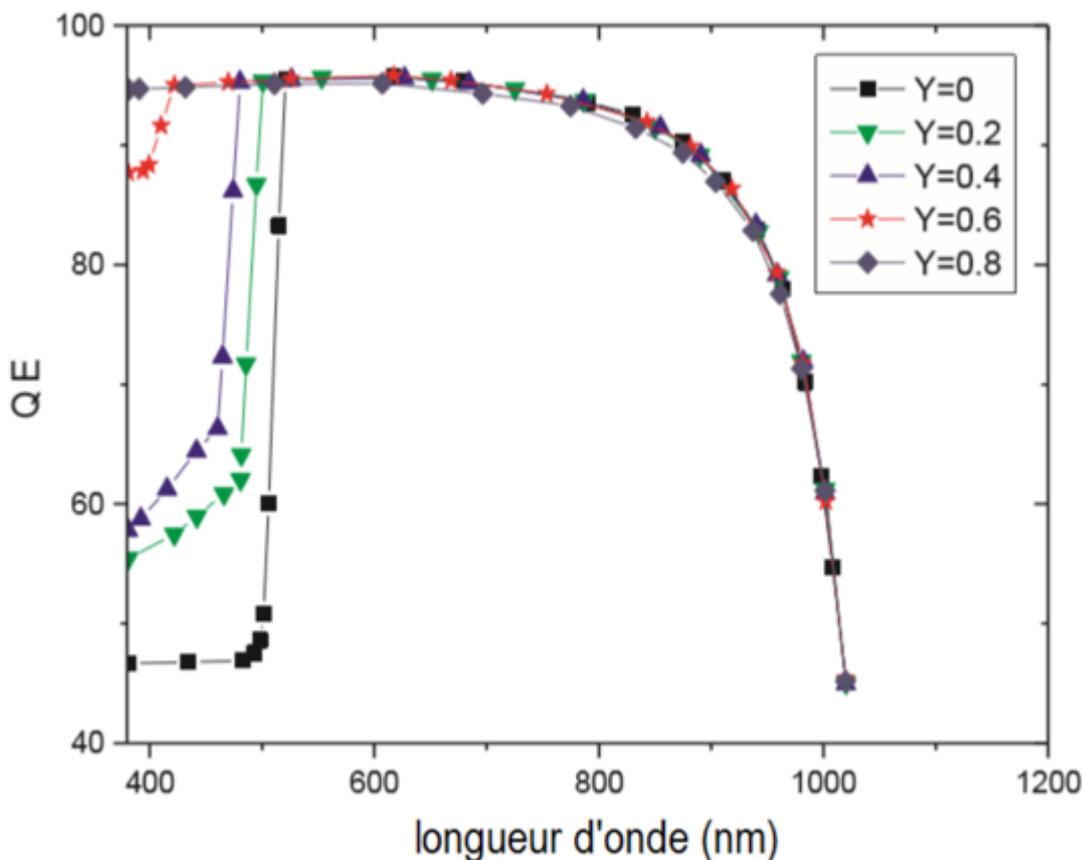


Figure IV- 18:Rendement quantique externe (QE) de la cellule solaire  $\text{CdZnS}/\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  pour différentes fractions molaires de Zn

### IV.7.8 Diagramme de bandes

La (figure IV-19) représente le diagramme de bandes des cellules solaires  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2(y=0)$  et  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2(y=0.6)$  sous illumination AM1.5G et à l'équilibre thermodynamique. Sur cette figure, nous notons que les deux structures étudiées présentent des discontinuités au niveau des interfaces  $\text{CdZnS}/\text{OVC}$  et  $\text{OVC}/\text{CIGS}$ .

Nous avons présenté auparavant l'effet que peuvent avoir de telles discontinuités de la bande de conduction sur les performances de la cellule, connue dans la littérature par Conduction band offset (CBO). Celle-ci peut constituer une barrière de potentiel qui entrave la migration des électrons photogénérés vers la couche n et donc diminue le courant de court-circuit, ou

## CHAPITRE IV : Simulation et optimisation de la cellule solaire CIGS

bien favoriser les recombinaisons engendrant ainsi une chute de la tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ).

Dans le cas où la couche tampon est du pur CdS, la bande de conduction du CdS est inférieure à celle de la couche OVC, une discontinuité dite Cliff ( $\Delta E_c < 0$ ) apparaît à l'interface tampon/OVC, responsable du phénomène de recombinaison des porteurs. Cependant, dans notre cas, un faible Cliff est observé à l'interface ( $\Delta E_c = 0.05 \text{ eV}$ ), sans effets sur la tension de circuit ouvert. Par contre dans le second cas ( $y=0.6$ ), la couche tampon de  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$  offre un gap plus large, la discontinuité au niveau de l'interface devient positive. Le spike formé est modéré de l'ordre de  $0.31 \text{ eV}$  ( $< 0.4 \text{ eV}$ ), par conséquent, le transport d'électrons à travers l'hétérojonction n'est pas trop affecté. Dans le cas présent, nous pouvons avancer que les pertes en  $V_{co}$  et  $J_{sc}$  sont presque négligeables à cette interface.

Aussi, au niveau de l'interface OVC/CIGS, la barrière aux trous (bande de valence) est augmentée par la présence de la couche OVC, ce qui peut conduire à une recombinaison réduite via les défauts d'interface en dépit de la présence d'un cliff significatif pour les deux structures. La tension de circuit ouvert dans ce cas, est déterminée par les recombinaisons dans la zone neutre ou la zone de charge d'espace de la couche absorbante CIGS.

Comparée à la cellule avec CdS, la cellule solaire  $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$  devrait présenter des performances nettement meilleures car en plus de la barrière raisonnable qu'elle présente et qui n'altère en aucun cas la circulation des électrons vers la couche n, le fort gap de la couche tampon, permet à l'absorbeur de mieux collecter les photons de faibles longueurs d'onde du spectre solaire ce qui se traduit par une augmentation du courant de court-circuit. La tension de circuit ouvert étant la même pour les deux structures.

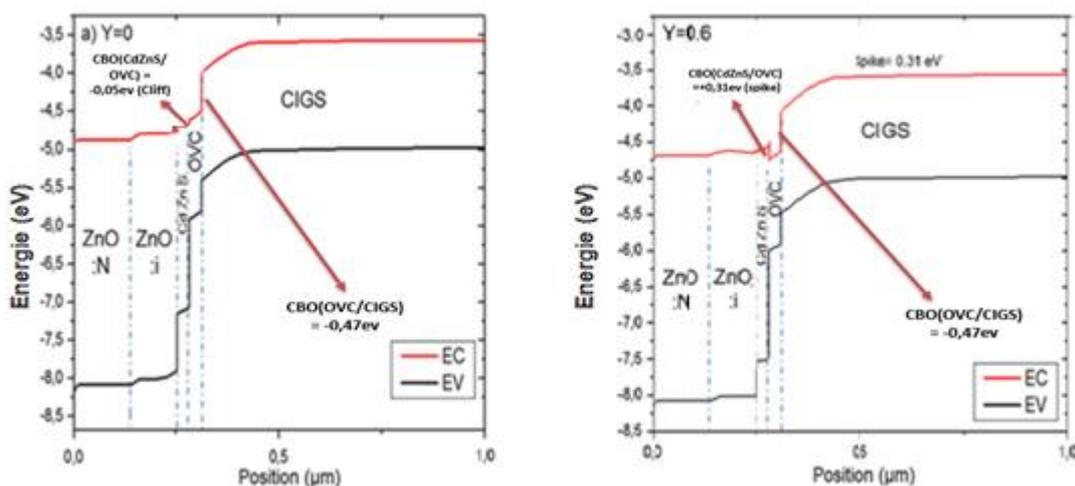


Figure IV- 19: Diagramme de bandes de la cellule solaire  $Cd_{1-y}Zn_yS/CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se_2$  à l'équilibre thermodynamique pour a)  $y=0$ , b)  $y=0.6$

### IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était d'optimiser les cellules solaires en technologie couches minces de CIGS pour l'obtention d'un meilleur rendement de conversion photovoltaïque. Il s'agit plus précisément d'optimiser la structure de la cellule solaire en considérant d'abord la présence d'une couche OVC à la surface du CIGS, de remplacer le CdS par le Cd(Zn)S, pour investiguer finalement l'effet de la variation des teneurs en zinc et en gallium dans les couches tampon CdZnS et absorbante CIGS permettant la définition d'une structure optimale offrant un haut rendement de conversion. Cette optimisation s'est faite au moyen de la simulation en utilisant le logiciel AMPS-1D.

Les résultats obtenus ont démontré que l'association du CdZnS au CIGS offre un grand nombre de configurations, parmi elles, une configuration optimale avec une couche absorbante dont la teneur en gallium est de 0.7 et une couche tampon ayant une teneur en zinc de 0.6. Ces résultats ont été attribués d'une part, à une meilleure exploitation du spectre solaire et d'une autre part à l'effet bénéfique de la couche OVC ce qui explique le fait que la tension  $V_{co}$  soit élevée. Ces cellules solaires affichent un courant de court-circuit de  $33.93\text{mA/cm}^2$ , une tension en circuit ouvert de  $0.89\text{V}$ , un facteur de forme de  $77.60\%$  et une efficacité de conversion de  $23.71\%$ .

### Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur les cellules solaires en technologie couche minces à base de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS), qui font partie de la deuxième génération des cellules solaires. L'objectif principal de ce travail de thèse est d'optimiser ces cellules solaires pour l'obtention de meilleures performances photovoltaïques. L'optimisation s'est faite à l'aide du logiciel de simulation AMPS-1D.

Le premier chapitre a été consacré à quelques rappels sur la conversion photovoltaïque. Nous avons évoqué l'historique de l'effet photovoltaïque, abordé les notions de base se rapportant au rayonnement solaire et décrit le fonctionnement de la jonction PN à l'obscurité et sous illumination, pour finir avec les paramètres de sortie des cellules solaires et les différents mécanismes de recombinaison pouvant avoir lieu.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude détaillée des propriétés des matériaux CIGS, CdS, ZnS et CdZnS. D'abord, le CIGS possède un fort coefficient d'absorption dans la partie visible du spectre solaire, ce qui permet de réaliser des cellules solaires en technologie couches minces. Contrairement à plusieurs autres matériaux, c'est la forte concentration en lacunes de cuivre qui est responsable du dopage type p de ce matériau. Les trois autres matériaux sont dopés n, d'une manière extrinsèque et présentent une bonne transmittance optique, ce qui suggère leur utilisation comme couches tampons.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté la structure des cellules solaires standard à base de CIGS et les différents procédés de dépôts des couches minces.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté dans un premier temps, l'outil de simulation (AMPS-1D) utilisé dans le calcul numérique. Dans un deuxième temps, la simulation numérique de la cellule solaire à base de CIGS a été abordée. D'abord nous avons simulé les cellules solaires CdS/CIGS, pour des teneurs en gallium faible (30%) et forte (70%), qui ont mis en évidence la présence d'une discontinuité au niveau de la bande de conduction  $\Delta E_c$  à l'interface CdS/CIGS. Ainsi, de faibles concentrations de gallium (30%) se traduisent par un spike et les fortes teneurs (70%) par un cliff. Les résultats obtenus, concordent parfaitement avec la littérature qui montre que la présence d'un cliff pour de fortes concentrations de gallium est à l'origine de la dégradation des performances de la cellule solaire.

## Conclusion générale

Nous avons choisi par la suite de faire varier les compositions du CIGS et du CdZnS, pour étudier leur influence sur les paramètres photovoltaïques des cellules solaires présentant un déficit en cuivre à la surface du CIGS. Ce choix a été dicté, d'abord par le fait que la composition de la couche tampon de CdZnS n'a pas été jusqu'alors optimisée afin de correspondre à la couche absorbante CIGS pour différents teneurs en gallium, puis par l'effet bénéfique qu'offre la couche OVC à ce type de cellules.

Ainsi, la simulation a été étendue pour étudier le comportement de ces cellules solaires pour différents teneurs en gallium et zinc dans les couches, absorbante et tampon respectivement. Ces cellules fournissent une large plage de valeurs  $\Delta E_c$  entre le tampon et la couche OVC d'une part, et entre l'OVC et l'absorbant d'une autre part. Nous avons démontré que le décalage de la bande de conduction ( $E_c$ ) et de la bande de valence, entre l'absorbant CIGS et le tampon, crucial pour les performances de la cellule solaire pouvait être amélioré en insérant une couche OVC entre ces deux couches. Par conséquent une amélioration des performances de la cellule solaire est observée, notamment de la tension de circuit ouvert. En effet, la couche OVC décale la jonction p-n de l'interface tampon/absorbant minimisant ainsi le taux de recombinaisons à cette interface.

La simulation a montré aussi que le courant de court-circuit augmentait avec des teneurs en zinc plus élevées. Ce résultat a été expliqué par une meilleure collecte des photoporteurs, résultant de la forte transmittance de la couche tampon. L'augmentation de  $V_{oc}$  avec la bande interdite de l'absorbant a été liée à la prépondérance des recombinaisons au niveau de l'absorbant à faible bande interdite, alors que la recombinaison interfaciale joue un rôle important et est à l'origine de la faible dépendance de  $V_{oc}$  observée pour les couches absorbantes à large bande interdite.

Le calcul numérique nous a permis aussi d'évaluer les paramètres photovoltaïques optimum qui caractérisent la cellule solaire, à savoir, la densité du courant de court-circuit  $J_{sc} = 33.93$  mA/cm<sup>2</sup>, la tension en circuit ouvert  $V_{co} = 0.89$  V, le facteur de forme  $FF = 77.60$  % et le rendement de conversion  $E_{ff} = 23.71$  % obtenus pour un CIGS et une couche tampon CdZnS ayant 70% et 60% de gallium et de zinc respectivement.

Comparées aux cellules solaires CIGS standard utilisant une couche tampon CdS, les valeurs affichées sont meilleures.

## Conclusion générale

Les résultats de la simulation ont montré également que ces cellules solaires présentaient des facteurs de forme élevés. En revanche pour une teneur en zinc égale à 0.8, le facteur de forme chutait. Ce résultat a été attribué à l'augmentation de la résistance série  $R_s$  dans la cellule.

Aussi, le rendement quantique de la cellule pour différentes teneurs en zinc ( $y$ ) a montré une meilleure exploitation de spectre solaire avec l'augmentation de  $y$ , ce qui explique l'obtention d'un courant de court-circuit  $J_{SC}$  plus élevé.

D'après ces résultats, l'accroissement du rendement de conversion est principalement dû d'une part, à une meilleure exploitation du spectre solaire, d'abord par le CIGS dont le gap est intimement proche de l'optimum solaire, lui permettant une meilleure absorption de la lumière, puis par le CdZnS qui offre une meilleure transmittance optique. D'une autre part, à la présence de la couche OVC qui conduit à une recombinaison réduite via les défauts d'interface.

## Perspectives

Ce travail de recherche peut être complété en envisageant par exemple :

- 1- d'étudier l'effet des joints de grains sur les performances photovoltaïques des cellules solaires CIGS.
- 2- d'améliorer davantage les performances de ces structures. Il s'agit pour cela d'utiliser les techniques de piégeage de la lumière comme la texturation des interfaces dans les cellules solaires à couches minces. Cela permet d'accroître l'absorption de la lumière et il en résulte des valeurs élevées du courant de court-circuit et du rendement de conversion photovoltaïque. Il faut aussi disposer de logiciels de simulation adaptés à ces simulations.

### Bibliographie

- [1] bp statistical review of world energy, 2019/68th edition.
- [2] J. L. Swain, F. Sverrisson, et al, Renewables 2014 global status report, 2014.
- [3] V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L. White, Climate change 2014 impact, adaptation and vulnerability. part A Global and sectoral aspects. contribution of working group II to fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge university press, united kingdom and new york NY, USA, pp 1-32, 2014.
- [4] K. E. Trenberth, J. T. Fasullo, and J. Kiehl, Earth's Global energy budget, Bulletin of the american meteorological society vol 90, pp311-323, 2009.
- [5] IEA, Solar Energy Perspectives, 2011: OECD Publishing, 2011.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 44)," , Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 22, no. 7, pp. 701–710, , 2014..
- [7] F. Bensebaa., Nanoparticle Technologies, From Lab to Market. Academic Press, 2012.
- [8] Annual Energy outlook 2010 early release overview, EIA, dec,2009.
- [9] E. Becquerel, compte rendu de l'académie des sciences 9, 1839.
- [10] W. Smith, nature (london), 7.303, 1873.
- [11] M. Djemai, Effet de la température sur les caractéristiques électrique d'une cellule solaire à base de CIGS, Université de Biskra, 2013-2014.
- [12] H. Schon, Solar Energy materials and solar cells, pp229-237, 1999.
- [13] Annual report of the superintendent of the united stated military academy, Washington : couvernment printing office, 1896.
- [14] H. hertz, And the development of communication, Gudrun wolfschmidt edition, oct,2007.

- [15] J.Schmitz, The second law of life energy, New york,USA: William Andrew publishing, 2000.
- [16] J.lorang, Histoire et actualité d'Albert Einstein de la théorie de la relativité à l'engagement pacifiste, 50 minutes.fr edition.
- [17] M. Noemie, Le laser ingénieurs et sciences, 2007.
- [18] G. Pelosi, milestone in florence for his major contribusion to semi-conductor, IEEE edition, 1924-1926.
- [19] P. Chapin, J.App.Phys, 1954.
- [20] Réalisation de parc solaire, Le photovoltaïque,M3P solar, 2009.
- [21] <http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif>.
- [22] Broglie, recherches sur la theorie des quanta, Paris: Masson & C,éditeurs.
- [23] B.Benoit, Réalisation et caractérisation de cellules solaires photovoltaïques organiques obtenues par depot physique, Thèse de doctorant, dec,2004.
- [24] B.Abbas, Modélisation et optimisation de deux cellules solaire n-i-p et p-i-n à base de silicium amorphe(a-Si:H) et silicium nanicristallin (nc-Si:H), Oran: université des sciences et de la technologie ,Mohamed Boudiaf, 2013.
- [25] Ribeaucourt, Electrodepot et sélénisation d'alliges Cu-In-Ga en vue de la systhèse de couches minces de Cu(in,Ga)se2 pour cellules solaires, These de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [26] N.Benaouda, Réponses spectrales et des caractéristiques I-V des cellules solaires au Silicium, Tlemcen: Revue des Energies Renouvelables ICRES, 2007.
- [27] H.Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, DUNOD, sciences sup.
- [28] M.Madani, « Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces », Thèse de Magister, Universite Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen., 2006..
- [29] L. O, Université Joseph Fourier, 2010.
- [30] J,Kerr et al, Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells., PhD thesis, Université d'Australie, 2002.

- [31] Schlangenotto et al, "Temperature dependence of the radiative recombination Coefficient in silicon, *Physica Status Solidi (a)*. Vol. 21, n°1.. pp.357-367 , 1974.
- [32] L. Huld et al, "The temperature dependence of band to-band Auger recombination in silicon", *Appl. Phys. Letters*. Vol.35, n°10. pp.776-777., 1979.
- [33] W. Shockley , Hall et al, " Statistics of the Recombinations of Holes and Electron, *Physical Review*,vol.87,pp 835-842., 1952.
- [34] R. N. Hall, "Electron- Hole Recombination in Germanium, *Physical Review*", vol. 87. 1952, 387 p.
- [35] R. Maciejko., *Optoélectronique*. Presses inter Polytechnique., 2002.
- [36] W. Eades, R. M. Swanson, "Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si-SiO interface, *Journal of Applied Physics*, vol. 58. p 4267 , 1995.
- [37] W. Dimassi, M. Bouaïcha, *Nuclear Instrum. & Methods in Physics Research B*, Vol.186, pp. 441-445, 2002.
- [38] C. Dutta, "Thin film solar cells: an overview.", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 12, 69–92, 2004.
- [39] P. Reddy, "Studies of ZnxCd1-xS films and ZnxCd1-xS/GuGaSe2 heterojunction solar cells, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 25, pp. 1345-1348, 1992.
- [40] S. Aksu, S. Pethe, A. Kleiman-Shwarsstein et al, "38th IEEE Photovoltaics Specialists Conference,3092-3097., 2012.
- [41] Chopra, K.L., Paulson, P.D., Dutta, "Thin film solar cells: an overview. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 12, 69–92., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 12, 69–92. , 2004.
- [42] J, tuttle et al, "Effects of composition and substrate temperature on electro-optical properties of thin film CuInSe2 and CuGaSe2, *Solar cells*,24,67., 1988.
- [43] K. U. Azad, "Preparation and Characterization of II-VI Semiconductor Thin Film by Spray Pyrolysis, Bangladesh university of engineering & technology dhaka-1000, Bangladesh, novembre,2010.
- [44] S. Knight. k, "The crystal structures of CuInSe2 and CuInTe2, *Materials research bulletin*, 27(2) ,161-167, February 1992.

- [45] Bernstein, S. C. Abrahams and J. L, Piezoelectric nonlinear optic CuGaSe<sub>2</sub> and CdGeAs<sub>2</sub>: Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion, *J.Chem.Phys*,61(3),1140-1146, 1974.
- [46] J.E.Faffe and Alex zunger, *phys.Rev.B*29, (1984) 1882.
- [47] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko. CuInSe<sub>2</sub> phase formation during Cu<sub>2</sub>Se/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> interdiffusion reaction. *Journal of Applied Physics*, 87(8) :3683, 2000.
- [48] Tung-Po Hsieh, Chia-Chih Chuang, Chung-Shin Wu, Jen-Chuan Chang, Jhe-Wei Guo, and Wei-Chien Chen. Effects of residual copper selenide on CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells. *Solid-State Electronics*, 56(1) :175–178, February 2011
- [49] S.Wei, Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic,structural,and defect properties, *Appl.Phys.Lett*, 72(24):3199-3201, jun 1998.
- [50] Fiche JCPDS N°80-2189 (2001).
- [51] S. Zhang, Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor, *Phys. Rev. B*, 57(16):9642–9656,, April 1998..
- [52] H.Neumann, Vacancy Formation enthalpies in AI III CVI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors, *Cryst. Res.Technol*,18(7):901-906, 1983.
- [53] S.Fiechter, Homogeneity Rangers ,Defect phases and defect formation energies In A I B III CV I<sub>2</sub> chalcopyrites(A=Cu ,B=Ga,In ,C=S,Se), *Phys*,39-1:123-126, 2000.
- [54] Hamideche, Linda Saad, Etude des propriétés du matériau ternaire, université d'annaba, 2012.
- [55] A.Reckett , R.W.Birkmire, *J.Appl.Phys*.70 R81, 1991.
- [56] M Varela, E Bertran, M Manchon, J Esteve and J L Morenza, Optical properties of co-evaporated CuInSe<sub>2</sub> thin films, *Journal of physics D: Applied Physics*, 14 January 1986.
- [57] Herrero, C. Guillén , Reaction pathways to CuInSe<sub>2</sub> formation from electrodeposited precursors, *journal of the electrochemical society*, 1 june 1995.
- [58] S. M. Wasim, *Solar Cells* 16, 289-316 (1986).

- [59] H. Neumann, *Inverbindungshalbeiter*, edited by k.vnger and H.G scheider, 1986.
- [60] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, 72(24):3199, 1998.
- [61] J. E. Jaffe and A. Zunger, "Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 28, no. 10, pp. 5822–5847.
- [62] Khan. M, A Rahman, Effect of AlDoping on optical and electrical properties of spray pyrolytic nano-crystalline CdO thin films, *Current Applied Physics*, Vol-1748, pp7, 2009.
- [63] Sunghun Jung, SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Donghwan Kim, and Kyunghoon Yoon. Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics*, 10(4):990–996, July 2010
- [64] Babu , V.V.N.Harish , Enhanced visible-light-active photocatalytic performance using CdS nanorods decorated with colloidal SnO<sub>2</sub> quantum dots: Optimization of core–shell nanostructure, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25 August 2019.
- [65] Damon-Lacoste. Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène. Phd thesis, Ecole Polytechnique, 2007.
- [66] P. Pernet. Développement de cellules solaires en silicium amorphe de type n-i-p sur substrats souples. Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2000. (à partir d'une meme méthode)
- [67] F, M Amanullah, A,S Al-shammari, Co-activation effect of chlorine on physical properties of CdS thin film prepared by CBD technique for photovoltaic, Wiley online library, 2005.
- [68] Babu , V.V.N.Harish , Enhanced visible-light-active photocatalytic performance using CdS nanorods decorated with colloidal SnO<sub>2</sub> quantum dots: Optimization of core–shell nanostructure, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25 August 2019.

- [69] J.C. Phillips, "Ionicity of the Chemical bond in crystals", Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [70] Djelouli Abdelkader, Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS, ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal/TCO/CdS/CIS, université d'oran ,USTO, 2017.
- [71] H.H. Abu-Safe, M. Hossain, H. Nasseem, W. Brown, A. Al-Dhafiri, J. Electron. Mater. 33 (2004) 128
- [72] L. Wei, F. L. Huan, C. Y. Ping, Z. J. Quan, Z. J. Gui, C. Wei, W. L. Li, L. Bing, S. Ye, C. D. Lin, L. W. Jian, Mater, Res. Symp. Proc. 744 (2003).
- [73] Jae-Hyeong Lee. Thin Solid Films 515 (2007) 6089
- [74] Li Wenyi, Cai Xun, Chen Qiulong, Zhou Zhibin, Materials Letters. 59 (2005) 1-5.
- [75] Zhibing He, Gaoling Zhao, Wenjian Weng, Piyi Du, Ge Shen, Gaorong Han, Vacuum 79 (2005) 14-18.
- [76] M.Balkanski, Renata Chaves, photoconductivité des couche minces CdS, journal de physique , tome27, avril1966
- [77] Gary Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, New York, 2002
- [78] Djedjiga LALAM, Etude et optimisation des cellules solaires en couches minces CdTe/CdS, thèse de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016
- [79] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, K. Muska, Thin Solid Films. 511-512 ,443-447., 2006.
- [80] M. Cao, L. Li, B.L. Zhang, J. Huang, K. Tang, H. Cao, Y. Sun, Y. Shen, *J. Alloys and Compounds* 530 (2012) 81-84.
- [81] F. Gode, C. Gumus, M. Zora, Journal of Crystal Growth 299 ,136-141, 2007.
- [82] L. Olsen, Vacuum evaporated conducting ZnS films, Appl.phys.lett,vol.34, 8,

- pp.528-529, 1979
- [83] X.D. Gao, X.M. Li, W.D. Yu, *Thin Solid Films* 43 (2004) 468.
- [84] R. G. Kaufman and P. Dowbor, Mechanism of formation of ohmic contacts to ZnSe, ZnS, and crystals mixed ZnS(x) Se (1-x), *J. Appl. Phys.* 10 (1974) 4487-4490.
- [85] Yokogawa, T., Ishikawa, T., Merz, J. and Taguchi, Spectroscopic characterization of band discontinuity in free standing layer superlattices, *Applied Physics*,75,2189,2197
- [86] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. and Yoshida, Preparation and characterization of (Cd,Zn)S thin films by chemical bath deposition for photovoltaic devices, *Thin Solid Films*, 70: 344,-516., 1999.
- [87] Davis,E.A.; Drew,R.E.; Lind,E.L. *Solid State Commum* (1967) 5, 573
- [88] M. Gunasekaran, and M. Ichimura, "Deposition of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (0 ≤ x ≤ 1) alloys by photochemical deposition", *Jap. J. of App. Phys.* 44, 2005, pp. 7345–7350
- [89] O.P. Agnihotri, and B.K. Gupta, "Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S films for low cost solar cells", *Jap. J. of App. Phys.* 18, 1979, pp. 317–320.
- [90] P M Parameshwari and Gopalakrishna Naik K, Spray Deposition and Characterization of Nanocrystalline Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films, *International Journal of Nanotechnology and Applications*, Volume 11, N° 1 (2017), pp. 45-58.
- [91] Jae-hyeong Lee,woo-chang sont,jun-sin et al,growth and properties of the cd zn s thin film for solar cell application,thin solid films ,431-432 (2003).
- [92] FN, Gaewdang, et Lipar, Some Characterization of Chemical Bath Co-Deposited CdS-ZnS Thin Films,Technical Digest of the international PVSEC, Vol-14, pp 583-584,2004
- [93] B Bhattacharjee, SK Mandal et al, Optical properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S nanocrystallites in sol-gel silica matrix, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 , 2636–2642, 2002.
- [94] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu(InGa)Se<sub>2</sub> Solar Cells. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, page 546. 2011.

- [95] F. Kessler, D. Herrmann, and M. Powalla, Approaches to flexible CIGS thin-film solar cell, *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 491–498, 2005.
- [96] Granath et al, The effect of NaF on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, no. 3, pp. 279–293, jan 2000.
- [97] F. Pianezzi, A. Chirilă, P. Blösch et al, Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 3, pp. 253– 259, 2012.
- [98] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer, Transfer of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control, *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 515–519, juin 2005.
- [99] “Nanosolar:Blog.” [Online]. Available: <http://www.nanosolar.com/company/blog/nanosolarachieves-171-%20aperture-efficiency-through-printed-cigs-process.>, 19-Sep-2012.
- [100] L. Assmann, J. C. Bernede, A. Drici et al, Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties, *Applied Surface Science*, vol. 246, no. 1–3, pp. 159–166, 2005.
- [101] Dimmler, M. Powalla and B, Scaling up issues of CIGS solar cells, *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 540–546, février 2000.
- [102] Menner, Investigations on sputter-deposited molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, 13th EPVSC, 1995.
- [103] Matson et al, Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub>, solar cells, vol. 11, no. 3, pp. 301–305.
- [104] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, et al , Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 411– 433, 2010.
- [105] M, Nakada T and Mizutani, 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 L165–7, 2002.
- [106] M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, Thin Film Deposition Methods for CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, no. 1, pp. 1–31, 2005.

- [107] C. H. Fischer, M. Bär, T. Glatzel, I. Lauermann, Interface engineering in chalcopyrite thin film solar devices, *Solar energy materials and solar cells*, vol. 90, no. 10, pp. 1471–1485, 2006.
- [108] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya. Transparent conductors—A status review. *Thin Solid Films*, 102(1) :1–46, April 1983
- [109] Y Sylvie Faÿ. L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires. PhD thesis, 2003.
- [110] O. Tosoni. Conception, élaboration et intégration d'électrodes transparentes optimisées pour l'extraction des charges dans des dispositifs photovoltaïques. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.
- [111] Petr Beckmann and Andre Spizzichino. *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces*. Artech Print on Demand, Norwood, MA, 1987.
- [112] Krc, M. Zeman, O. Kluth, F. Smole, and M. Topic. Effect of surface roughness of ZnO:Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 426(1–2) :296–304, 2003
- [113] Y. Hagiwara, T. Nakada, and A. Kunioka, Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 267–271, mar 2001.
- [114] B. Sang, K. Kushiya, D. Okumura, and O. Yamase, Performance improvement of CIGS-based modules by depositing high-quality Ga-doped ZnO windows with magnetron sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 237–245, mar 2001.
- [115] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto, and Toshihiro Miyata. Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 366(1–2) :63–68, 2000.
- [116] Tadatsugu Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4) :S35, 2005
- [117] Jaehyung Lee, Donggun Lim, Keajoon Yang, and Wonseok Choi. Influence of different plasma treatments on electrical and optical properties on sputtered AZO and ITO films. *Journal of Crystal Growth*, 326(1) :50–57, 2011.

- [118] Jérôme Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [119] E. Elangovan and K. Ramamurthi. A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. *Applied Surface Science*, 249(1–4) :183–196, 2005
- [120] H. Zhang and H. L. Ma. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. *Applied Physics A*, 62(5) :487–492, 1996.
- [121] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* 47 (1935) 835.
- [122] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12) :126501, 2009.
- [123] Jeung Hun Park, Jong Moon Shin, S. Cha, Jin Woo Park, S. Jeong, Hyuk K. Pak, and C. Cho. Deposition-temperature effects on AZO thin films prepared by RF magnetron sputtering and their physical properties. *Journal-Korean Physical Society*, 49 :S584, 2006.
- [124] Laurent Bergerot. Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2015
- [125] Adrian Chirila, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretener, Alexander R Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, Rajneesh Verma, Shiro Nishiwaki, Yaroslav E Romanyuk, Gerhard Bilger, and Ayodhya N Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nature materials*, 10(11) :857–61, November 2011.
- [126] U. Rau and H.W. Schock. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(2) :131–147, August 1999.
- [127] Ingrid L Repins, Wyatt K Metzger, Craig L Perkins, Jian V Li, and Miguel A Contreras. Correlation Between Measured Minority-Carrier Lifetime and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Device Performance. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(11) :2957–2963, November

- 2010.
- [128] Wyatt K. Metzger, Ingrid L. Repins, and Miguel A. Contreras. Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(2) :022110, 2008.
- [129] Pyuck-Pa Choi, Oana Cojocaru-Miredin, Roland Wuerz, and Dierk Raabe. Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates. *Journal of Applied Physics*, 110(12) :124513, 2011.
- [130] Clas Persson and Alex Zunger. Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> : The Existence of a Hole Barrier. *Physical Review Letters*, 91(26) :266401, December 2003.
- [131] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa, and C. Y. Sun, "On the preparation of CuInS<sub>2</sub> thin films by flash evaporation," *Sol. Energy Mater. 2*, vol. 2, pp. 433–446, 1980.
- [132] M. Buffiere, "Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 2011.
- [133] M. Alkazaz, "Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique – Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC," Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2014.
- [134] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, *Thammasat Int. J. Sc.Tech*,3 (1998) .
- [135] D. Vaufrey, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).
- [136] G. K. Wehner, *Phys.Rev.*, (1971) 690.
- [137] Ramanathan, «Properties of high efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells Prog,» *Photovolt. Res. Appl.* 11 225–91, 2003.
- [138] L. S.-M. Saji V S, «CIGS thin film solar cells by electrodeposition.,» *J. Korean Electrochem. Soc.* 14 61–70, 2011.
- [139] T, Nakada, Nano-structural investigations on Cd-doping into Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition process, *Thin Solid Films* 361–362 346–52, 2000.
- [140] Romeo A, Terheggen M, Abou-Ras, Development of thin-film Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> and

- CdTe solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl* 12 93–111, 2004.
- [141] Hagiwara Y, Nakada T and Kunioka, Improved Jsc in CIGS thin film solar cells using a transparent conducting ZnO:B window layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 267–71, 2001.
- [142] D, Beiley Z M and Mc Gehee M, Modeling low cost hybrid tandem photovoltaic with the potential for efficiencies exceeding 20%, *Energy Environ. Sci* 5 9173–9, 2012.
- [143] C.H. Huang, Sheng S. Li, W.N. Shafarman, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 69,131, 2011.
- [144] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, *J. Phys. Chem. Solids* 64,1499, 2004.
- [145] J.M.Merino, M. Leon, F. Rueda, *Thin Solid Films* 361–362 ,22., 2000.
- [146] C. H. Adolf Goetzberger, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 62 , 1, 2000.
- [147] Ho Keun Song, Soo Gil Kim, Hyeong Joon Kim, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* 75 ,145., 2003.
- [148] A. Kampmann, V. Sittinger, J. Rechid, *Thin Solid Films* 361-362 , 309, 2000.
- [149] K.T.R. Reddy, P.J. Reddy, Studies of  $Zn_xCd_{1-x}S$  films and  $Zn_xCd_{1-x}S/GaGaSe_2$  heterojunction solar cells, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 25, pp. 1345-1348, 1992.
- [150] R.N. Bhattacharya, M.A. Contreras, B. Egaa, High efficiency thin-film  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  photovoltaic cells using  $Cd_{1-x}Zn_xS$  buffer layer, *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 253503/1-253503/2, 2006.
- [151] K. C. M. P. Ramanathan, Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/  $CuInGaSe_2$  thin-film solar cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 11, 225–230, 2003.
- [152] H. Zhu, A.K. Kalkan, J. Hou, and S.J. Fonash, Applications of AMPS-1D for solar cell simulation”,, *AIP Conference Proceedings*, no. 462, pp. 309-314 ., 1999.
- [153] Stephen J. Fonash, John Arch, Joe Cuiffi, Jingya Hou et al, A MANUAL FOR AMPS-1D ,A One-Dimensional Device Simulation Program for the Analysis of Microelectronic and Photonic Structures, The Center for Nanotechnology Education and Utilization The Pennsylvania State University University Park, PA 16802 .

- [154] Olopade M A, Oyebola O O and Adeleke, Investigation of some materials as buffer layer in copper zinc tin sulphide( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) solar cells by SCAPS-1D, Adv. Appl. Sci. Res. 3 3396–400 , 2012.
- [155] J. Song, MATERIAL PARAMETER SENSITIVITY STUDY, 978-1-4244-1641-7/08IEEE, 2008.
- [156] M. Saadat, CIGS absorber layer with double grading Ga profile for highly efficient solar, Superlattices and Microstructures, 2016.
- [157] S.M. naka, G. Marin, C. Rinco et al, Urbach's tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 ,669–673, 2000.
- [158] B. Canawa, J. F. Guillemoles, J. Vigneron, D. Lincot, and A. Etcheberry, J. Phys. Chem. Solids 64, 1791 (2003).
- [159] M. ... e. al, NUMERICAL MODELING OF CIGS AND CdTe SOLAR CELLS:, Physics Department, Colorado State University, Ft. Collins, CO 80523 USA .
- [160] Y. Hamri, Improved efficiency of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thinfilm solar cells using a buffer layer alternative to CdS, Solar energy 150-156, 2019
- [161] A. Hichem, Propriétés électriques de cellule solaire à base de diSélénure de Cuivre Indium Galium  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS), Biskra: Université Mohamed Khider – Biskra, 2015
- [162] Sites, Samaneh Sharbati and James R, Impact of the Band Offset for n-Zn(O,S)/p- $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Solar Cells, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, VOL. 4, NO. 2, , MARCH 2014.
- [163] S. Azizi, Structural and optical properties of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.4, 0.8$  and 1) thin films prepared using the precursor obtained from microwave irradiation processes, Optik, Volume 127, Issue 18, Pages 7104-7114, September 2016.
- [164] Repins, 19.9% efficient  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu InGa Se}_2$  solar cell with 81.2% fill factor, Prog.photovolt,16 , 235-245., 2008.
- [165] Alex Niemegeers, Marc Burgelman, and Alexis De Vos, On the  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$

conduction band discontinuity, Applied Physics Letters, 04 June 1998.

- [166] Anamika Ray, Apurba De, Sumanta Bhattacharya, Study of energy transfer phenomenon between quantum dots and zinc porphyrin in solution, Journal of Molecular Liquids, volume 246,17-24, November 2017.