

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة باجي مختار – عنابة –

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHAR UNIVERSITY



Juin 2008

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présente en vue de l'obtention du diplôme de Magister

Étude et mise au point d'une technique d'élaboration du composé CuInGaSe_2 pour le déposer en couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Option

Surfaces, Interfaces et Couches Minces.

Par

Yacine KOUHLANE

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Allaoua CHIBANI

Prof. Univ. de Annaba

Devant le jury :

PRESIDENT: Madjid DIAF

Prof. U.B.M Annaba

EXAMINATEURS: Bouzide HADJOUJA

Prof. U.B.M Annaba

Mokhtar GHERS

Prof. U.B.M Annaba

Fatiha BOUMERDAS

Prof. U.B.M Annaba

ملخص

الخلايا الشمسية المصنوعة من المركبات ذات الطبيعة CuInGaSe₂ Chalcopyrites (CIGS) أبدت مؤخرًا مردودات جد عالية مما أدى إلى ظهور إنتاج صناعي لهذا النوع من الخلايا من قبل الشركات المخصصة في إنتاج الطاقة الشمسية. غير أن تكلفة تحقيق هذا النوع من الخلايا يمنع تطورها على نطاق واسع. لكن التحسين في تحضير الخلايا الشمسية و مراحل النمو للعينات CIGS المكونة لطبقتها الماصة من شأنه أن يوفر في تكاليف أسعار إنتاج الخلايا الشمسية مما يسمح لها بالمنافسة.

في هذا العمل أجرينا أولاً دراسات نظرية على مختلف التقنيات المستعملة لتحضير المركب CIGS و كذلك النتائج المتوصل إليها في هذا الإطار. هذه الدراسة مكنتنا في ما بعد من فهم مجمل المراحل التي يتعين إتباعها للحصول على سبائك CIGS التي ستتوضع كطبقات ماصة للتحويل الفوتوفولطي. لقد توصلنا في هذه الشروط إلى التحسين الأمثل لوسائط التحضير و المتمثلة خصوصاً في: زمن مرحلة الانصهار و سرعة كل من مرحلة التسخين، التبلور و التبريد. المخطط النظري ثم إنجازه ومنه تم الحصول على سبائك من CuInGaSe₂ ذات مورفولوجية جيدة. ويمكن مقارنتها مع عينا أنجزت بتقنيات أخرى. هذه النتائج تسمح باستعمال العينات في صنع الخلايا الشمسية.

Abstract

The solar cells containing chalcopyrite compound CuInGaSe_2 (CIGS) are recently reached a very high photovoltaic conversions. An industrial production was started by several companies of solar energy. However, the price of realization of this type of cell prevents the development on a large scale. An improvement of the solar cells development and stages of growth of the ingots CIGS which compose their absorbing layers, would allow realizing economy in the cost price of these cells and then they will be competitive.

In this work, first of all we undertook a theoretical study on the various techniques used in the development of CIGS and the results obtained within this framework. This study enabled us to understand the various stages to be followed to carry out ingots which will be deposited in layers absorbing for photovoltaic conversion. Thus the parameters of development were optimized and are constitute essentially by: speed of heating, the duration of fusion stage, crystallization and cooling. The necessary thermal cycle of the development was carried out. Ingots of CuInGaSe_2 were obtained. These ingots have good morphologies and are comparable with the ingots made by other techniques. It can thus be used in the manufacture of the solar cells.

Résumé

Les cellules solaires à base des composés quaternaires à structure chalcopyrite CuInGaSe_2 (CIGS) ont récemment atteint des rendements de conversion photovoltaïque très élevés. Une production industrielle a été amorcée par plusieurs filiales de l'énergie solaire. Cependant, le prix de réalisation de ce type de cellules empêche le développement à grande échelle de cette filière. L'amélioration de l'élaboration des cellules solaires et des étapes de croissance des lingots CIGS, permet de réaliser des économies sur le prix de revient de ces cellules et les rendent ainsi compétitives.

Dans ce travail, nous avons commencé par une étude théorique sur les différentes techniques utilisées dans l'élaboration des composés CIGS et les résultats obtenus dans ce cadre. Cette étude nous a permis par la suite, de comprendre les différentes étapes à suivre pour réaliser des lingots qui seront déposés en couches absorbantes pour la conversion photovoltaïque. Ainsi, les paramètres d'élaboration ont été optimisés. Ces paramètres sont constitués essentiellement de la durée de l'étape de fusion et des vitesses d'échauffement, de cristallisation et de refroidissement. Le cycle thermique nécessaire à l'élaboration a été réalisé et des lingots de CuInGaSe_2 ont été obtenus. Ces lingots sont de bonnes morphologies et sont comparables aux lingots réalisés par d'autres techniques. Ils peuvent ainsi être utilisés dans la fabrication des cellules solaires.

الإهداء

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

احمد الله عز و جل الذي وفقنا لإنجاز هذا العمل فالهم لك الحمد حتى ترضي ولك الحمد اذا رضيت
ولك الحمد بعد الرضي.

اهدي هذا العمل إلي **أبي** و **أمي** حفظاهما الله اللذين عمل جاهدا في تعليمي و تربيّتي وتلبية كل
متطلباتي وهما السبب لما توصلت إليه اليوم.

إلي أخي **لمير** و أخي **عدنان** حفظاهما الله.

كوحلان ياسين

Remerciements :

Ce travail, a été réalisé au sein de l'équipe de la conversion photovoltaïque du laboratoire des semi-conducteurs du département de Physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba.

Je tiens avant tout à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Le Professeur **CHIBANI Allaoua**, qui m'a proposé ce sujet et qui m'a accueilli au sein de son équipe, je le remercie également pour ses conseils précieux, son soutien continu et pour les compétences scientifiques qu'il m'a apportées pour la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi au Docteur **HADJOUJA Bouzide**, Maître de Conférences du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba, de m'avoir guider, me conseiller, m'aider et qui n'a pas cessé de m'encourager tout au long des étapes pour la réalisation de ce mémoire et enfin, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de Thèse en tant qu'examineur.

Mes remerciements, vont également à M^{er} le Professeur **DIAF Madjid** du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba pour avoir bien voulu juger ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en président ce jury.

J'adresse, également mes remerciements au Professeur **GHERS Mokhtar** du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba qui me fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineur.

J'adresse, également mes remerciements à M^{me} le Professeur **BOUMERDAS Fatiha** du département de physique de l'université Badji Mokhtar de Annaba qui me fait l'honneur de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Pour finir, Je remercie les membres de l'équipe « conversion Photovoltaïque » :

- N. Djedid, S. Yousfi, O. Benhalima, S. Silini.

Liste des tableaux

Tab	Titre	Page
I.1	Rendements des cellules solaires utilisant une couche absorbante à structure chalcopyrite.	12
I.2	Les différentes filières des cellules solaires.	13
I.3	Rendement de cellules solaires à base de CIGS, réalisées dans différents laboratoires.	18
I.4	Rendement de cellules solaires en substrat flexible de petites dimensions, réalisées dans différents laboratoires.	24
III.1	Les réseaux de Bravais sont répertoriés selon leur sept systèmes cristallins.	47
III.2	Composés ternaires (Pictnides).	50
III.3	Composés ternaires (Chalcogenides).	50
III.4	Composés quaternaires (Chalcopyrites).	51
III.5	Propriétés générales du Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium.	52
III.6	Energie de formation des défauts ponctuels dans les monocristallins CIS, CIGS, CGS.	60
IV.1	Propriétés physiques du Cuivre, Gallium, Indium et Sélénium.	67
IV.2	Résultat de la pesée des éléments.	69

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	Processus d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur.	6
I.2	Réalisation d'une jonction sur un échantillon de silicium.	6
I.3	Concentrations de dopants en fonctions de x : a) La technique d'alliage, b) la technique de diffusion.	7
I.4	La zone de charge d'espace (ZCE).	7
I.5	Les différents niveaux d'énergie dans un semi-conducteur.	8
I.6	Jonction P-N en polarisation directe.	9
I.7	Jonction P-N en polarisation inverse.	10
I.8	Circuit équivalent d'une jonction P-N : a) polarisation directe. b) polarisation indirecte.	11
I.9	Diagramme d'énergie d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes.	11
I.10	Rendement de différents matériaux.	13
I.11	Densités des accepteurs on fonction de la composition de gallium dans les monocristaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.	14
I.12	Paramètres de maille (a, c) en fonctions de la composition x dans un échantillons de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.	15
I.13	La différence $E_g - qV_{oc}$ en fonction du gap E_g et la composition de Ga (x variant de 0 à 1).	16
I.14	Les différents composants d'une cellule solaire.	16
I.15	Diagramme des bandes d'énergies d'une cellule à base de CuInGaSe_2 .	18
I.16	Schéma simplifié d'une cellule solaire à base de CIGS sous éclairnement.	19
I.17	Circuit équivalent de la cellule solaire sous éclairnement, a) idéal, b) réel.	20
I.18	Diagramme du courant I en fonction du potentiel V.	21
I.19	Les recombinaisons possibles au niveau de l'hétérojonction sont : par effet tunnel (1 et 2), au niveau de la couche absorbante CIGS (3).	22

I.20	Cellule solaire réalisée par (Wurth Solar).	23
I.21	Cellule solaire utilisant un substrat flexible en (Polyimide).	23
Chapitre II		
II.1	Schéma représentatif des techniques de croissance des lingots. à partir d'un bain fondu.	27
II.2	Schéma décrivant la méthode de Bridgman horizontale.	28
II.3	Schéma décrivant la technique de Bridgman verticale.	29
II.4	Technique de Bridgman Stockbarger.	29
II.5	Technique de Czochralski.	30
II.6	Technique de refroidissement normal (NF).	31
II.7	Technique de Fusion de zone.	32
II.8	Schéma représentatif des méthodes utilisant les techniques de croissance en solution pour le CuInGaSe_2 .	33
II.9	Technique de déplacement de chaleur (THM).	34
II.10	Technique d'électrodéposition.	35
II.11	Dispositif multi-bains.	36
II.12	Schéma des différentes techniques utilisant la phase vapeur pour la croissance des matériaux.	37
II.13	Dépôt en phase vapeur (CVD).	38
II.14	Dépôt CVD organométallique (OMCVD).	39
II.15	Technique de transport chimique à courte distance dans un espace fermé (CSVF).	40
II.16	Technique d'évaporation par faisceau d'électron.	41
II.17	Technique de co-évaporation.	42
II.18	Technique d'Épitaxie par jet moléculaire (EJM) ou (MBE)	43
Chapitre III		
III.1	Maille primitive.	46
III.2	Structure atomique des différents semi-conducteurs.	47

III.3	Structure du composé binaire ZnSe.	48
III.4	Structure du composé Chalcopyrite Cu(In,Ga)Se ₂ .	48
III.5	Structure du CIGS suivant la direction du plan (112).	49
III.6	Diagramme de phase du CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ .	54
III.7	Courbe réalisée grâce à l'analyse thermique différentielle (DTA) du mélange Cu+In+Ga+Se, les pics représentent les températures de fusion.	54
III.8	Tube utilisé dans la réalisation d'échantillons CuInGaSe ₂ . La partie supérieure du tube est recouverte d'une couche de carbone, et la partie inférieure contient le mélange CuInGaSe ₂ .	55
III.9	Schéma du cycle de la température en fonctions du temps (T f(t)).	56
III.10	Schéma du cycle T= f(t) utilisé par K. Yoshino pour la réalisation d'échantillons CuInGaSe ₂ .	56
III.11	Composition chimique le long de l'échantillon de CuIn _{0,5} Ga _{0,5} Se ₂ .	57
III.12	Schéma de la température en fonction du temps.	58
III.13	Concentrations des porteurs en fonction de la température pour des monocristaux de CIS, CIGS et CGS réalisés par la méthode CVT.	59
III.14	Energie d'activation des défauts dominants dans un monocristal de CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ en fonction de la composition de Ga.	60
III.15	Arrangement des défauts ponctuels (V ⁻¹ _{Cu} In ²⁺ _{Cu} V ⁻¹ _{Cu}).	61
III.16	Un plan des défauts ponctuels III _{Cu} V _{Cu} organise selon une structure chalcopyrites et électriquement neutre.	62
Chapitre IV		
IV.1	Représentation schématique du four.	65
IV.2	Profil de la température en fonction de la distance x.	66
IV.3	Balance électronique.	68
IV.4	Tube chargé par le mélange des éléments.	69
IV.5	Préparations du four pour l'expérience.	70
IV.6	Schéma théorique du cycle de température en fonction du temps (T=f(t)).	71
IV.7	Schéma du cycle T=f(t).	72

IV.8	Première modification du schéma du cycle $T=f(t)$.	72
IV.9	Deuxième modification du palier de fusion.	73
IV.10	Rajout du palier de cristallisation.	74
IV.11	Schéma du cycle de température en fonction du temps optimisé pour la réalisation d'échantillon chalcopyrite quaternaire CuInGaSe_2 .	74
IV.12	Photo d'échantillon du composé CuInGaSe_2 .	75
IV.13	Technique de dépôt CSVT.	76
IV.14	Distance entre les plans réticulaires (d_{hkl}).	77
IV.15	Schéma décrivant le principe de la diffraction des rayons X.	78

Liste des Symboles

Symbole	Titre	Page
q	charge de l'électron.	5
E_g	gap	6
h	constante de Planck	6
ν	fréquence	6
N_d	concentration des donneurs.	7
N_a	concentration des accepteurs.	7
E_{c_n}, E_{c_p}	niveau d'énergie de la bande de conduction	8
E_{F_n}, E_{F_p}	niveau de Fermi.	8
E_{v_n}, E_{v_p}	niveau d'énergie de la bande de valence.	8
V_d	potentiel.	8
V_a	tension continue externe.	9
E_i	champ électrique interne.	9
E_{ex}	champ électrique externe.	9
σ	conductivité.	17
$\Delta E^{if}_v, \Delta E^{if}_c$	discontinuité des bandes.	18
ΔE^{if}_F	distance entre la bande de conduction et le niveau de Fermi.	18
Φ^n_b	énergie fournie les électrons pour participer à la conduction.	18
Φ^p_b	énergie fournie par les trous pour participer à la conduction.	18
R_L	charge.	20
V	potentiel mesuré entre les bornes de la charge.	20
R_S	résistance série.	20
R_{sh}	résistance shunt.	20
I_L	photo-courant.	20
k	constante de Boltzmann.	21
T	température.	21
n	coercition du courant de la diode dans l'obscurité.	21
I₀	courant de saturation inversé.	21
I	courant.	21
V_m	potentiel maximum.	21
I_m	courant maximum.	21
V_{oc}	potentiel dans le cas du circuit ouvert (I = 0).	21
I_{sc}	courant dans le cas d'un court circuit (V = 0).	21
η	rendement photovoltaïque.	22
P_{int}	puissance initiale.	22
FF	facteur de forme.	22
M	masse atomique molaire.	67
m	masse en (g).	68
t	temps.	71
(hkl)	indices de mileur.	77
d_{hkl}	distance réticulaire.	77
λ	longueur d'onde.	77

LE SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre. I.....	4
I Théorie de base des cellules solaires.....	5
I.1 Introduction.....	5
I.2 L'effet photovoltaïque.....	5
I.3 La jonction P-N.....	6
I.3.1 Polarisation de la jonction P-N.....	8
I.4 Les cellules solaires à base des composés chalcopyrites.....	12
I.4.1 Les cellules à base de CIGS.....	14
I.4.2 Les principales composantes de la cellule à base de CIGS.....	16
I.4.3 Principe de fonctionnement de la cellule solaire.....	19
I.5 Circuit équivalent d'une cellule solaire	19
I.6 Autres types de cellules à base de CIGS.....	23
I.7 Conclusion.....	25
Chapitre. II	26
II Techniques de réalisation des semi-conducteurs.....	27
II.1 Introduction.....	27
II.2 Les techniques de croissance à partir d'un bain fondu.....	27
II.2.1 Introduction.....	27
II.2.2 Technique de Bridgman et ses variantes.....	28
II.2.3 Technique de Czochralski.....	30
II.2.4 Technique de refroidissement normal (NF)	31
II.2.5 Technique de Fusion de zone.....	32
II.3 Les techniques qui utilisent une croissance en solution	33
II.3.1 Introduction	33
II.3.2 Technique (THM).....	34
II.3.3 Technique d'électrodéposition.....	35
II.3.4 Epitaxie en phase liquide.....	36
II.4 Les techniques qui utilisent une phase vapeur	36

II.4.1	Introduction.....	36
II.4.2	Technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	37
II.4.2.1	La technique de dépôt CVD organométallique (OMCVD).....	38
II.4.3	Technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVF)...	39
II.4.4	Dépôts physique en phase vapeur (PVD).....	41
II.4.4.1	Technique d'évaporation.....	41
II.4.4.2	Technique de co-évaporation.....	42
II.4.5	Epitaxie par jet moléculaire (EJM) ou (MBE).....	43
II.5	Conclusion.....	44
Chapitre. III	45
III	Etude des composés chalcopyrites	46
III.1	Les différents composés chalcopyrites.....	46
III.1.1	Introduction.....	46
III.3	La formation de la structure chalcopyrite	47
III.4	Etude du composé CIGS.....	51
III.4.1	Propriétés du CIGS.....	51
III.4.2	Les différentes phases du composé Cu (In, Ga) Se ₂	53
III.4.3	Résultats obtenus sur le CIGS.....	55
III.5	L'effet des défauts ponctuels sur les propriétés électriques du composé CuInGaSe ₂	58
III.6	Conclusion.....	62
Chapitre. IV	63
IV	Optimisation des paramètres d'élaboration du composé CuInGaSe₂	64
IV.1	Introduction.....	64
IV.2	Optimisation des paramètres d'élaborations des lingots CuInGaSe ₂	64
IV.2.1	L'étalonnage du four	66
IV.2.2	Propriétés des éléments de base.....	67
IV.2.3	La pesée des éléments.....	67
IV.2.4	Préparation et développement de la croissance des lingots CuInGaSe ₂	69

<i>IV.2.5</i> Réalisation du CIGS	70
IV.3 L'analyse par diffractions des rayons X	77
IV.4 Conclusion	79
Conclusion générale	80
Références	82

Introduction générale

Introduction générale :

Depuis plusieurs décennies les énergies non renouvelables comme le pétrole ou le gaz naturel sont les piliers sur lesquelles se base toute l'économie mondiale. Les perturbations quotidiennes du prix du pétrole, l'épuisement inévitable de ces ressources, l'augmentation des catastrophes naturelles et le réchauffement climatique lié à la pollution atmosphérique, ont mis l'homme dans un cercle infernal dont il devait se libérer très rapidement. Pour limiter les conséquences de ces choix énergétiques, l'humanité devrait utiliser d'autres énergies moins polluantes et plus abondantes. Pour satisfaire à cette demande des énergies de substitutions ont fait leurs apparitions ces dernières années. Ces énergies appelées énergies renouvelables, existent sous plusieurs formes : l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique, l'énergie de la biomasse et l'énergie photovoltaïque. Toutes ces énergies sont liées de manière directe ou indirecte au soleil qui a une durée de vie infini par rapport aux énergies fossiles. L'énergie solaire est l'une des favorites pour la substitution des énergies fossiles grâce à des arguments beaucoup plus intéressants que les autres énergies renouvelables. Les cellules solaires possèdent plusieurs avantages, elles nécessitent peu d'entretien après être installées, l'énergie solaire est une énergie silencieuse (pas de nuisance sonore) et ne contient pas de pièces mobiles. L'un des éléments essentiels qui rentrent dans la fabrication de ce type d'énergie est les matériaux semi-conducteurs comme le Silicium (Si), le Tellure de Cadmium (CdTe) et les composés (CIGS) ; ces derniers sont actuellement les plus performants sur le marché. Les cellules à base de ces matériaux montrent une longévité et une stabilité très grande dans le temps, donc moins de frais de remplacement de cellules usées dans le futur [1]. Enfin, elles résistent 20 fois plus que les cellules à base de silicium aux irradiations solaires [2]. Tout cela justifie notre intérêt d'étudier les composés quaternaires à structure chalcopyrite (CIGS). En effet, le rajout du Gallium (Ga) au ternaire CIS porte le rendement à plus de 19 % [3].

Dans ce travail, nous avons étudié et réalisé des échantillons de CuInGaSe_2 sous forme massif, par une technique inspirée de la méthode de Bridgman. Cette technique a été mise au point auparavant au niveau du laboratoire pour l'élaboration du silicium polycristallin destiné à la fabrication des cellules solaires [4]. D'autres chercheurs du laboratoire l'ont utilisé pour l'élaboration des composés ternaires CuGaS_2 , CuGaSe_2 et CuInSe_2 [5], [6]. Nous avons étudié pour la première fois au niveau de notre équipe le composé quaternaire CuInGaSe_2 sous forme massif. Les échantillons obtenus seront utilisés comme éléments de base pour le dépôt des couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Dans le premier, nous donnons un bref aperçu sur la physique des cellules solaires et la conversion photovoltaïque, ou nous nous sommes intéressés plus particulièrement à mettre en évidence les cellules utilisant des couches absorbantes en composés chalcopyrites CuInGaSe_2 . Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques d'élaboration des semi-conducteurs. L'étude de la structure cristallographique du CuInGaSe_2 et des phases caractéristiques de ce type de matériau a fait l'objet du troisième chapitre. Enfin le quatrième et dernier chapitre, décrit le travail expérimental réalisé dans le cadre de cette étude. Il concerne plus particulièrement l'optimisation et l'élaboration du composé CuInGaSe_2 avec le souci d'obtenir des échantillons de bonnes qualités pour la fabrication des cellules solaires. Ce travail se termine par une conclusion qui regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I

I- Théorie de base des cellules solaires

I- Théorie de base des cellules solaires

I.1- Introduction :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui transforme l'énergie lumineuse en courant électrique. Ces cellules sont fabriquées par des matériaux semi-conducteurs. Actuellement, ils existent des semi-conducteurs simples comme le silicium (Si), le germanium (Ge) ou le sélénium (Se), les semi-conducteurs binaires comme l'arsenic de gallium (GaAs), ternaires comme le cuivre indium sélénium (CuInSe_2) et quaternaires comme le cuivre indium gallium sélénium (CuInGaSe_2). L'énergie photovoltaïque a été découverte par Alexandre-Edmond Becquerel, qui a étudié le spectre solaire, le magnétisme, l'électricité, et les systèmes optiques. En 1839 il a découvert l'effet photovoltaïque, il a mis les fondements de base de l'énergie photovoltaïque, ses travaux ont permis d'ouvrir définitivement la voie de l'industrialisation de ce type d'énergie, c'était en 1886. Malheureusement, ce concept d'énergie ne trouva pas d'écho dans l'esprit des scientifiques de l'époque. Il a fallu l'arrivée d'Einstein en 1904 et l'apparition de la mécanique quantique pour expliquer le phénomène photovoltaïque. Vingt années ont été nécessaires pour que la première véritable utilisation de l'énergie photovoltaïque soit faite grâce à Carl Fuller, et c'était la naissance de la première cellule solaire. Cependant, le prix très élevé de ces cellules a limité leur utilisation dans le domaine spatial. L'intérêt de l'humanité envers cette énergie renouvelable s'est ressenti au début des années 70 après le premier choc pétrolier, c'est à ce moment que l'utilisation des cellules solaires s'est développée partout dans le monde. Dans ce chapitre nous donnons un aperçu sur la physique des photopiles et leur principe de fonctionnement.

I.2- L'effet photovoltaïque :

La conversion photovoltaïque utilise la transformation de l'énergie du photon en électricité grâce à un processus d'absorption de la lumière par le matériau. En effet, sous l'effet du bombardement du matériau par des photons, les électrons qui forment les couches de valence sont arrachés. Si l'électron revient à son état initial, cela se traduit par un échauffement du matériau. Par contre, dans une cellule photovoltaïque une partie des électrons ne reviennent pas à leur état initial créant ainsi un courant électrique faible. C'est l'effet photovoltaïque. La conversion photovoltaïque est la récupération d'une partie de cette énergie des photons sous forme électrique, en séparant les paires « électron - trou » grâce à un champ électrique externe dû au fait que les électrons et les trous ont des charges

de signes opposés ($-q$; $+q$) (figure I.1). Ces charges sont canalisées dans un circuit extérieur pour être utilisées comme source d'électricité. Dès que la cellule est éclairée par une énergie du photon supérieur au gap ($h\nu > E_g$), elle génère un courant électrique à ses bornes.

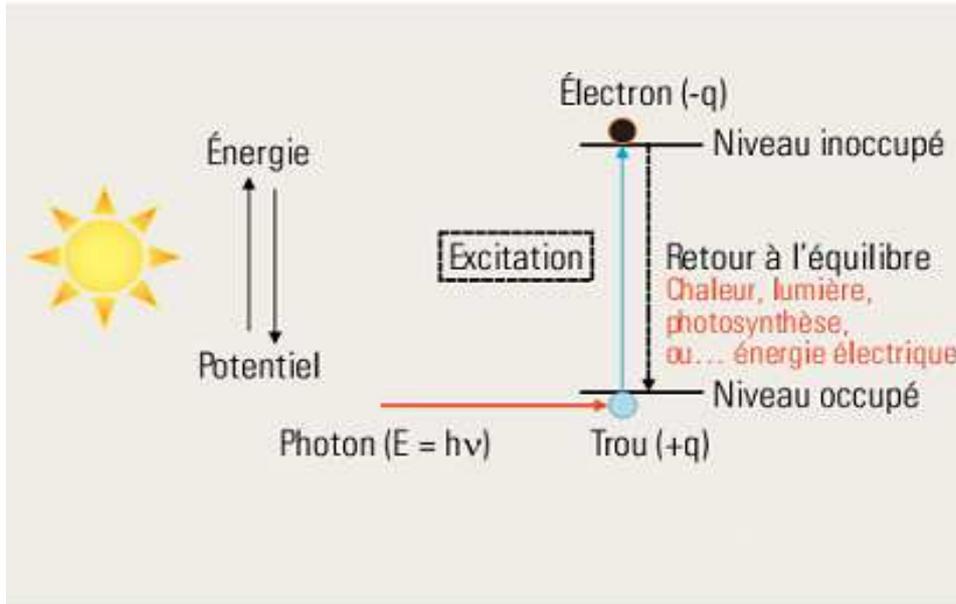


Figure I.1 : Processus d'absorption de la lumière dans un semi-conducteur.

I.3- La jonction P-N :

Pour que le phénomène photovoltaïque puisse se produire, il faut créer ce qu'on appelle une jonction P-N (figure I.2). La jonction P-N est l'association de deux types d'impuretés n et p, c'est la surface de cette séparation qui forme la jonction.

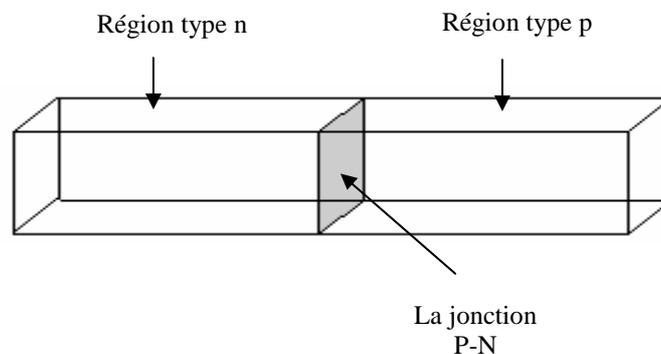


Figure I.2 : Réalisation d'une jonction sur un échantillon de silicium.

Il y a plusieurs techniques de réalisation d'une jonction P-N dont la technique d'alliage, la technique de bombardement ionique et la technique de diffusion. La technique d'alliage permet l'obtention d'une jonction abrupte en passant d'un type de semi-conducteur à l'autre ; par contre, la technique de diffusion permet l'obtention d'une jonction graduelle (figure I.3).

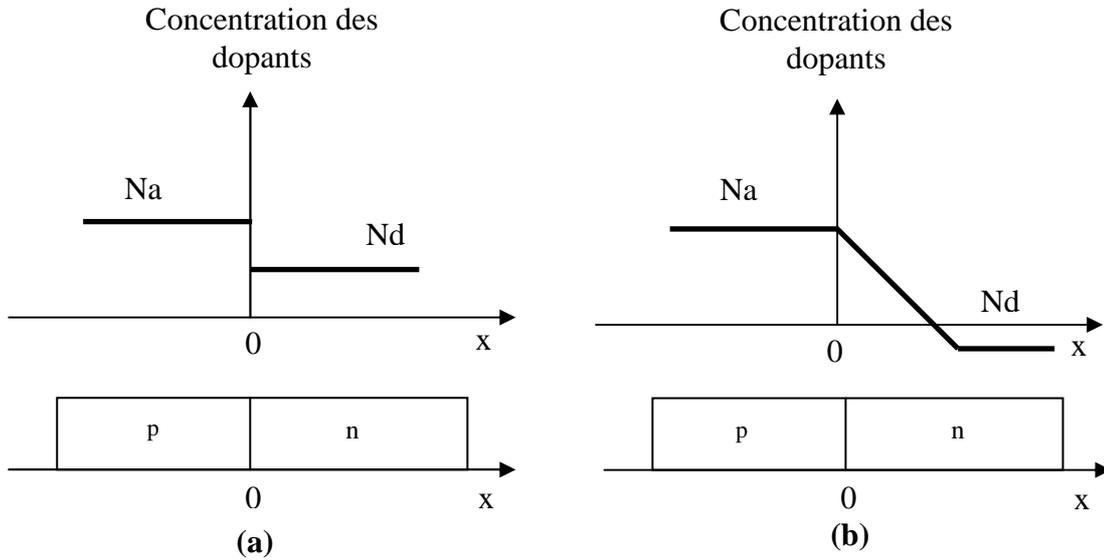


Figure I.3 : Concentration des dopants en fonction de x :
a) La technique d'alliage, b) la technique de diffusion.

On va s'intéresser à la jonction abrupte, et pour simplifier l'étude, on choisit la direction de l'axe x . A cause du gradient de concentration au niveau de la jonction, les électrons de la région n vont se déplacer vers la région p où ils se combinent en laissant derrière eux des ions positifs (+). De la même manière, les trous vont passer de la région p à la région n pour se combiner en laissant derrière eux des ions négatifs (-). Cela va engendrer la création d'un champ électrique E qui va s'opposer au passage des porteurs, créant ainsi un état d'équilibre entre les ions négatifs et positifs, de part et d'autre de la jonction, il apparaît une zone de transition, dite zone de charge d'espace (ZCE) (figure I.4).

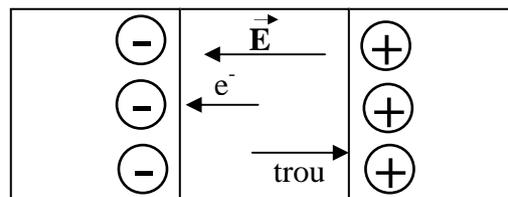


Figure I.4 : La zone de charge d'espace (ZCE).

On peut décrire la jonction P-N grâce aux différents niveaux d'énergie comme il est indiqué sur la figure I.5.

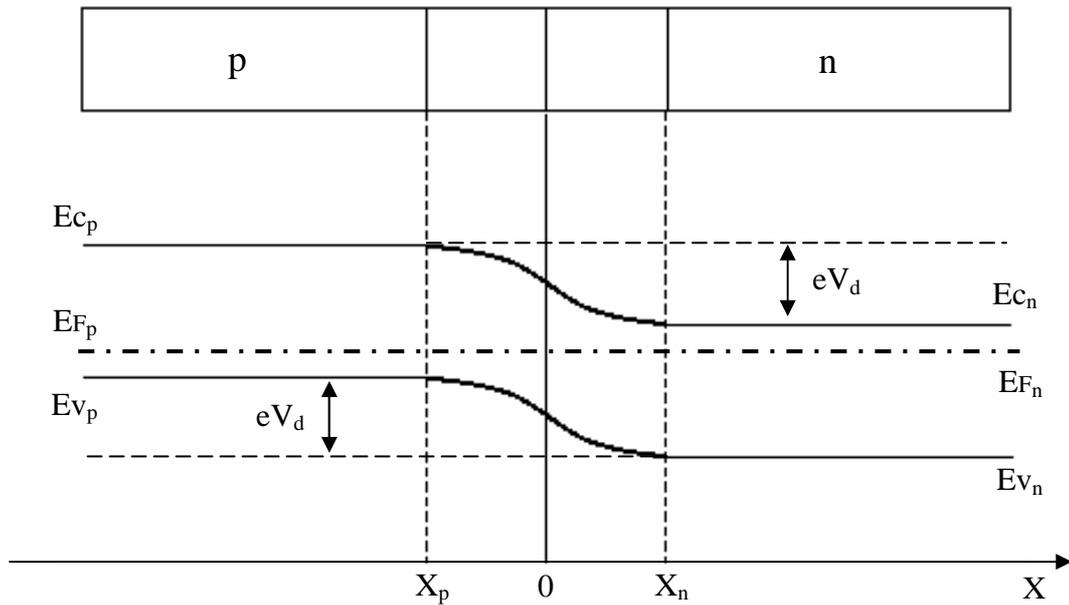


Figure I.5 : Les différents niveaux d'énergie dans un semi-conducteur.

Sur la figure I.5, on désigne par :

Dans la région n :

E_{c_n} : la bande de conduction,

E_{F_n} : le niveau de Fermi,

E_{v_n} : la bande de valence.

Dans la région p :

E_{c_p} : la bande de conduction,

E_{F_p} : le niveau de Fermi,

E_{v_p} : la bande de valence.

eV_d est la barrière d'énergie que doit franchir l'électron pour participer à la conduction.

I.3.1- Polarisation de la jonction P-N :

On applique une tension continue externe V_a pour pouvoir obtenir une jonction P-N polarisée, on aura alors les deux cas suivants :

Polarisation directe :

Dans le cas de la polarisation directe de la jonction P-N, on crée un champ externe dans le sens contraire du champ interne, ce qui permet d'obtenir un passage des porteurs, donc un passage de courant (figure I.6).

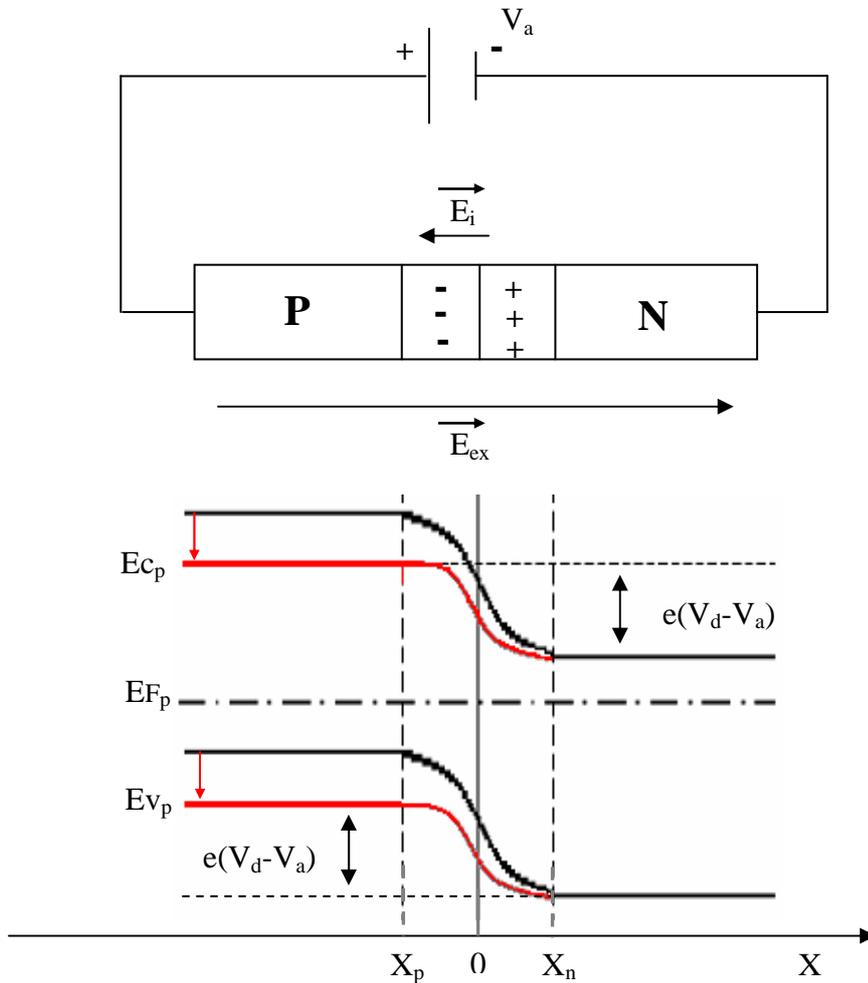


Figure I.6 : Jonction P-N en polarisation directe.

Polarisation inverse :

Si on inverse la polarisation du circuit, on obtient un champ externe qui sera dans la même direction que le champ interne, ce qui rend impossible le passage des porteurs majoritaires, laissant passer seulement les porteurs minoritaires (figure I.7).

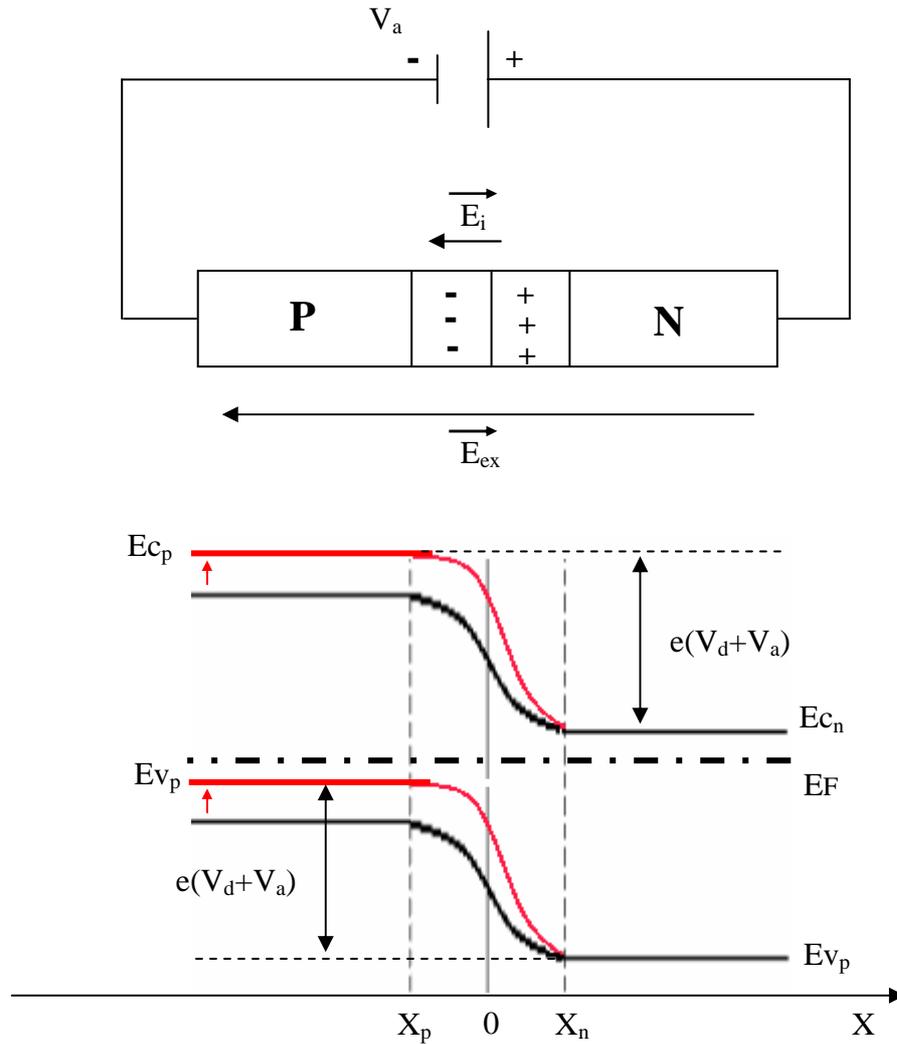


Figure I.7 : Jonction P-N en polarisation inverse.

Notons qu'une jonction P-N polarisée en directe ferme le circuit, elle est équivalente à un interrupteur, on dit qu'elle est passante (figure I.8. a). Cependant, une jonction P-N polarisée en inverse joue le rôle d'un interrupteur ouvert, ce qui empêche le passage des porteurs majoritaires. Toutefois, on distingue un courant très faible de l'ordre du μA dû aux porteurs minoritaires qui ne sont pas affectés par la polarisation (figure I.8. b).

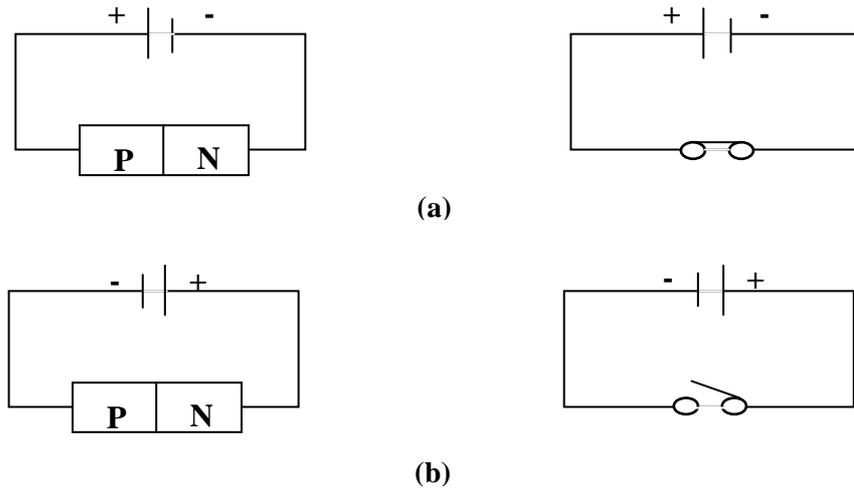


Figure I.8 : Circuit équivalent d'une jonction P-N :
 a) polarisation directe. b) polarisation indirecte.

Plusieurs jonctions P-N peuvent être effectuées : l'homojonction où un seul matériau semi-conducteur est employé, la jonction Schottky qui est le contact métal semi-conducteur et l'hétérojonction (figure I.9) qui utilise deux semi-conducteurs en contact. A cet effet, plusieurs types de semi-conducteurs sont mis en contacts. Ils peuvent être simples, binaires ternaires ou quaternaires comme les matériaux chalcopyrites CuInGaSe_2 .

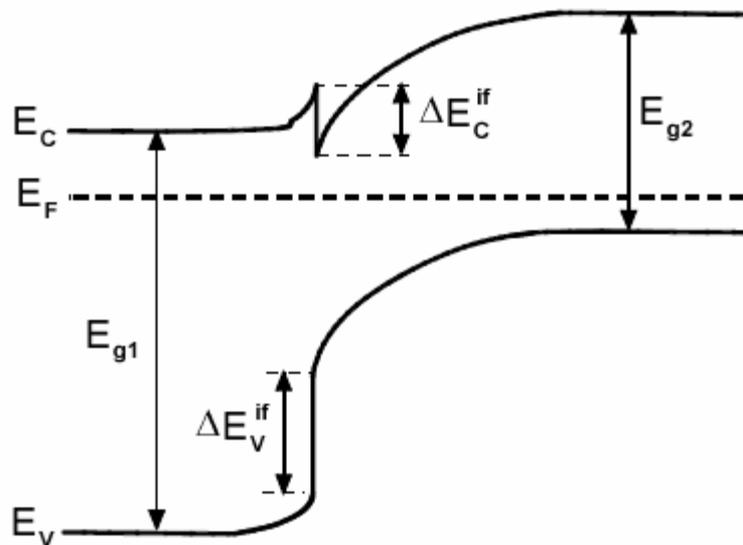


Figure I.9 : Diagramme d'énergie d'une hétérojonction entre deux semi-conducteurs avec des bandes interdites différentes.

I.4- Les cellules solaires à base des composés chalcopyrites :

Les cellules solaires à base des composés à structure chalcopyrite (CIS ou CIGS) ont été découvertes grâce aux efforts des chercheurs du laboratoire de Bell [7] qui en 1974-1975 ont effectué un dépôt de $\text{CuInSe}_2 / \text{CdS}$ avec un rendement photovoltaïque de 12%. Ensuite en 1977, N. Romeo et al [8], ont réalisés la première cellule photovoltaïque à base de CuGaSe_2 monocristallin avec un rendement de plus de 5%. La première cellule à base de CuInSe_2 en couche mince a été réalisée au laboratoire de Boeing en 1985 avec un rendement de 11.9% [9]. Cependant, d'autres types de matériaux chalcopyrites en couches minces ont été utilisés comme le CuInGaSe_2 , avec des rendements équivalents ou supérieurs aux rendements obtenus par les cellules à base de CuInSe_2 . En effet, dès que le premier composé CIS a été réalisé, la recherche en énergie solaire a continué pour les différentes filières. Cette recherche concerne plus particulièrement l'amélioration du rendement et le coût de production des dispositifs de conversion (tableau I.1).

Les cellules	Rendement (%)	Année de réalisation
n-CdS/p-CuInSe2 monocristallin	12	1974-1975
n-CdS/p-CuGaSe2 monocristallin	7	1977
n-ZnCdS/p-CuInSe2 couche mince	11.9	1985
n-ZnCdS/p-CuInGaSe2 monocristallin	7	1980
n-ZnCdS/p-CuInGaSe2 couche mince	17.7	1996
Zn/n-CdS/p-CuInGaSe2 monocristallin	10	1998
n-CdS/p-CuInGaSe2 couche mince	18.8	1999
n-CdS/p-CuInGaSe2 couche mince	19.2	2003

Tableau. I.1 : Rendements des cellules solaires utilisant une couche absorbante à structure chalcopyrite.

Les cellules solaires à base de matériaux chalcopyrites se démarquent par une épaisseur de couche absorbante ne dépassant pas $2 \mu\text{m}$, mais suffisantes pour absorber la partie utile du spectre solaire. Ceci se traduit par un faible prix de revient et un rendement acceptable comparativement aux cellules à base de Silicium, qui nécessitent une couche absorbante de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur (figure. I.10).

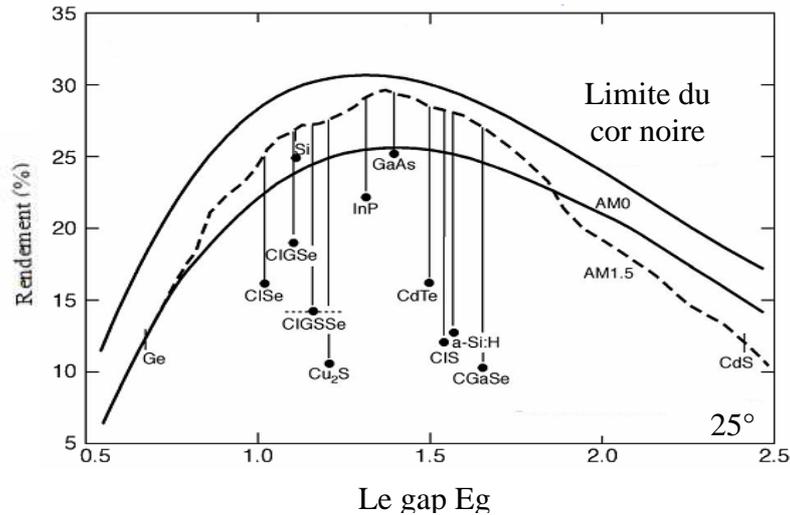


Figure I.10 : Rendement de différents matériaux.

Le tableau I.2, donne une comparaison des différentes cellules solaires réalisées à base de différents matériaux semi-conducteurs.

Matériaux	Observation
CIGS	<ul style="list-style-type: none"> - Grand rendement. - Faible coût. - Grande flexibilité. - Possibilité d'amélioration du rendement.
Silicium Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> - Des performances modérées. - Instable. - Des prix de réalisations élevées. - Une incertitude d'amélioration du rendement dans le futur
Silicium Amorphe Multi-jonctions	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés similaires au Silicium Amorphe.
CdTe	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de recherche d'amélioration du rendement dans le futur.
Si monocristallin	<ul style="list-style-type: none"> - Une technologie largement maîtrisée et très évoluée. - Un coût de fabrication très élevé.
Si polycristallin	<ul style="list-style-type: none"> - Propriétés similaires au monocristallin. - Coût moins élevé que le Si monocristallin.

Tableau I.2 : Les différentes filières des cellules solaires.

I.4.1- Les cellules à base de CIGS :

L'utilisation du composé ternaire CIS dans la fabrication des cellules solaires a donné des rendements de 12 à 15%. Cependant, le rajout du gallium pour l'obtention du quaternaire (CIGS) augmente le rendement à 18%. En effet, Le gallium joue un rôle important dans l'amélioration des dispositifs à base de CIGS, il permet l'élargissement du gap et l'augmentation de la tension de circuit ouvert de manière significative [10]. Seulement, la quantité de gallium ajoutée doit être connue avec précision, car au delà de 50% de Ga dans le CIGS, les performances des dispositifs diminuent brusquement [11]. Schroeder et al [12] ont démontré que les monocristaux de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ avec $0 < x < 1$ présentent une augmentation dramatique des accepteurs (figure I.11) à partir de $x = 0.5$, cela engendre une perte de performances des dispositifs. Ceci montre que le gallium affecte le rapport des donneurs par rapport aux accepteurs en fonction de sa proportion dans le CIGS. Il agit sur les paramètres de maille (a, c) en affectant la taille moyenne des grains qui va donc diminuer au profit des joints de grains, qui sont la cause principale de la limitation du rendement de conversion du matériau polycristallin (figure 1.12).

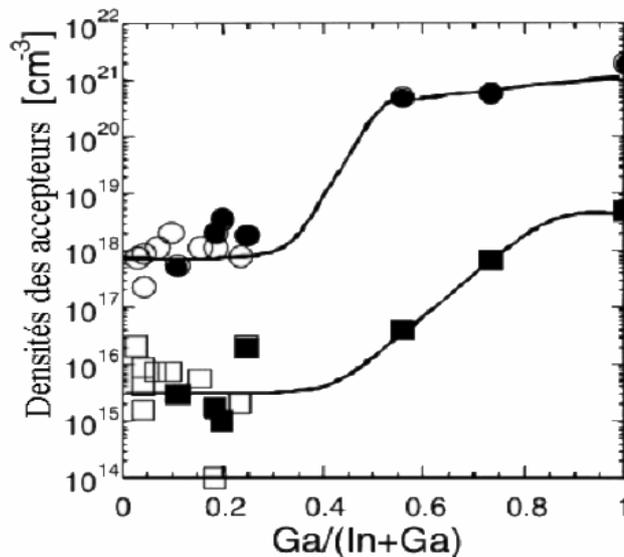


Figure I.11 : Densités des accepteurs en fonction de la composition de gallium dans les monocristaux $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

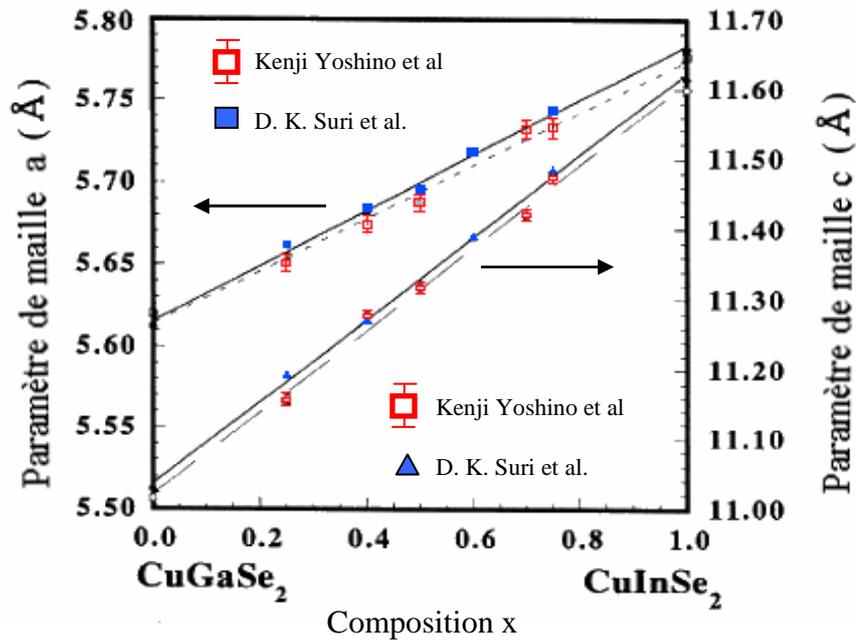


Figure I.12 : Paramètres de maille (a , c) en fonction de la composition x .

Le dopage élevé des joints de grains par rapport aux grains permet la réduction de la perte des porteurs minoritaires [13]. Ceci se traduit par une augmentation de la valeur du gap E_g et de la tension de circuit ouvert V_{oc} . Cependant, l'augmentation de V_{oc} n'est valable que pour une composition x de gallium ne dépassant pas 0.3. En effet, pour des compositions supérieures à 0.3, la valeur de V_{oc} diminue de manière significative (figure I.13) ; car, la différence $E_g - qV_{oc}$ augmente, cela est dû aux recombinaisons au niveau des défauts de la couche CIGS, qui se situent à une grande distance de la jonction [13]. Pour des valeurs encore plus grande de x , on note un gap élevé et l'écart $E_g - qV_{oc}$ va être plus grand, cela est dû à la recombinaison par effet tunnel [14].

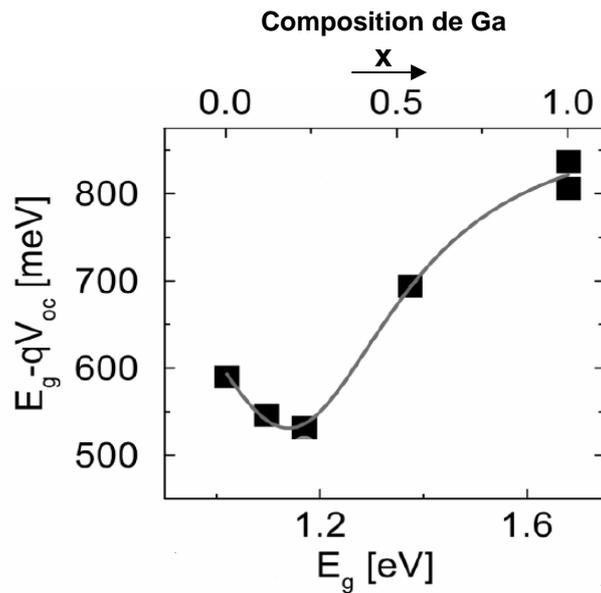


Figure I.13 : La différence $E_g - qV_{oc}$ en fonction du gap E_g et de la composition x de Ga (x variant de 0 à 1).

I.4.2- Les principales composantes de la cellule à base de CIGS:

La cellule se divise en six couches principales (figure I.14) :

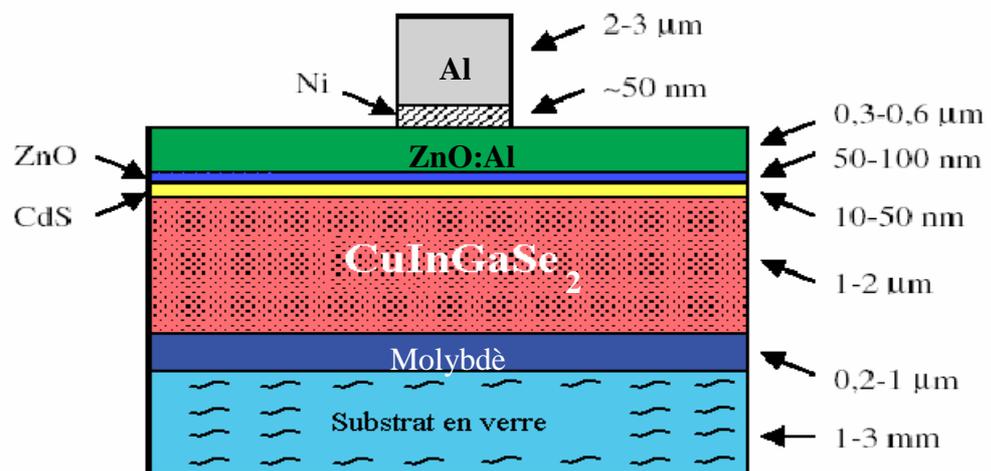


Figure I.14 : Les différents composants d'une cellule solaire.

- 1) Le substrat sur lequel se dépose les couches, il peut être en verre ou plus récemment en matériaux flexibles (Polyimide) [15], [16].
- 2) Un contact ohmique en molybdène (Mo).
- 3) La couche absorbante utilisant un matériau ayant un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible et doit satisfaire aux conditions suivantes :
 - Une bande interdite directe ($1,1 < E_g < 1,7$) eV.
 - Une conductivité $\sigma = 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.
 - La conductivité doit être de type p dans le cas du CIGS.
- 4) La couche tampon en CdS de type n, qui une fois déposée sur la couche absorbante crée la jonction P-N. Le remplacement de cette couche par une couche ZnS donne une meilleure protection de l'environnement, et des rendements de 18.8% ont été atteints [17], [18]. Actuellement, V. Gowrishankar et al [19] ont réalisé une couche tampon en matériaux polymères et les recherches sont en cours pour améliorer le rendement qui est de l'ordre de 6%.
- 5) Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC), cette couche a la qualité d'être transparente et conductrice, elle est fabriquée par les matériaux SnO_2 , Sn_2O_3 ou ZnO dopé Al.
- 6) La couche tampon ZnO qui a pour rôle d'améliorer et d'optimiser le rendement de la cellule, car le contact direct de la couche OTC et de la couche CIGS donne une jonction P-N avec un faible rendement ; ceci est dû à l'inadaptation des bandes interdites des deux couches. Actuellement, la couche ZnO intrinsèque permet d'isoler la couche absorbante et les contacts extérieurs. Cela évite de créer un courant de fuite entre ces deux couches, et permet de réaliser une transition souple entre le CIGS et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC).
- 7) Un contact ohmique supérieur en Ni-Al.

Dans ces conditions les niveaux d'énergies de ces couches qui composent la cellule solaire sont donnés par la figure I.15 :

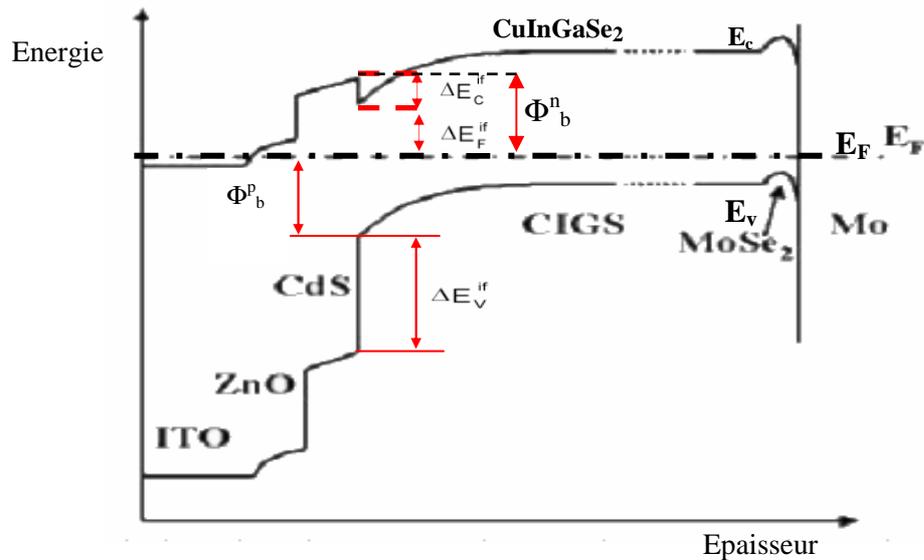


Figure I.15 : Diagramme des bandes d'énergie d'une cellule à base de CuInGaSe₂.

Sur la figure I.15, on désigne par :

ΔE_V^{if} et ΔE_C^{if} : la discontinuité des bandes [20] et [21].

ΔE_F^{if} : la distance entre la bande de conduction et le niveau de fermi.

Φ_b^n : l'énergie fournie par les électrons pour participer à la conduction [22].

Φ_b^p : l'énergie que doit fournir les trous pour participer à la conduction au niveau de la jonction CdS/couche absorbante [23].

Les cellules solaires à base de matériaux absorbants CIGS peuvent atteindre des rendements élevés même sans couches antireflets. Ainsi, le tableau I.3 donne le rendement des cellules à base de CIGS réalisées dans différents laboratoires.

Laboratoire	η (%)	AR ^a	Année
Uppsala Univ.	9.1	?	2000
Matsushita/Ryukoku Univ.	12.4	Non	2001
ZSW	11.7	?	2001
IEC, Univ, Delaware	12.8	Oui	1997
ETH	13.8	Non	2004
Uppsala Univ.	14.3	?	2000
IEC, Univ, Delaware	13.5	Oui	1997
ZSW	14.1	Non	2001
ETH	14.4	Non	2004
Ryukoku Univ./ Matsushita	14.8	Non	2000

^a : avec une couche antireflet.

Tableau I.3 : Rendement de cellules solaires à base de CIGS, réalisées dans différents laboratoires.

I.4.3- Principe de fonctionnement de la cellule solaire :

L'éclairement de la cellule par une énergie de photon $h\nu > E_g$ génère un courant continu à ses bornes. Ce courant soit qu'il est récupéré pour être stocké grâce à des condensateurs, soit utilisé directement comme source d'énergie. Le principe de fonctionnement de la cellule est illustré par la figure I.16. L'énergie des photons est transformée en énergie électrique grâce à la couche absorbante qui génère des paires électrons-trous. Ces paires sont ensuite séparées au niveau de la jonction grâce au champ électrique interne E_{int} , puis collectées entre la grille face avant et le contact ohmique face arrière de la cellule. Finalement, ce courant passe dans le circuit pour être collecté.

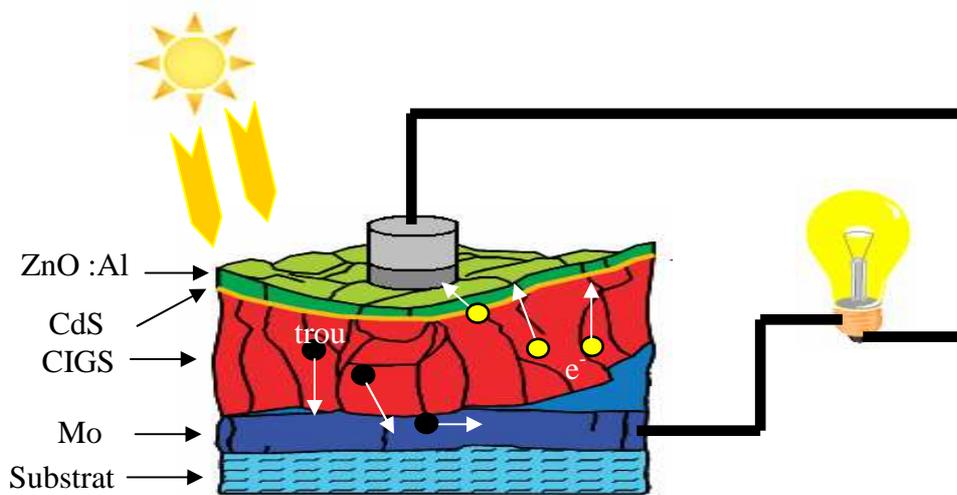
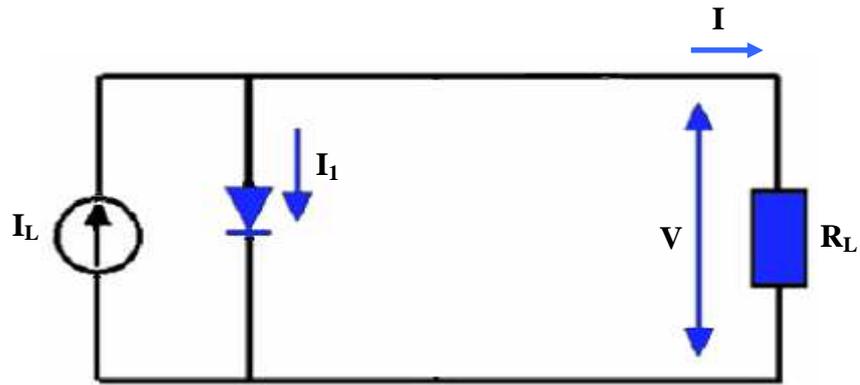


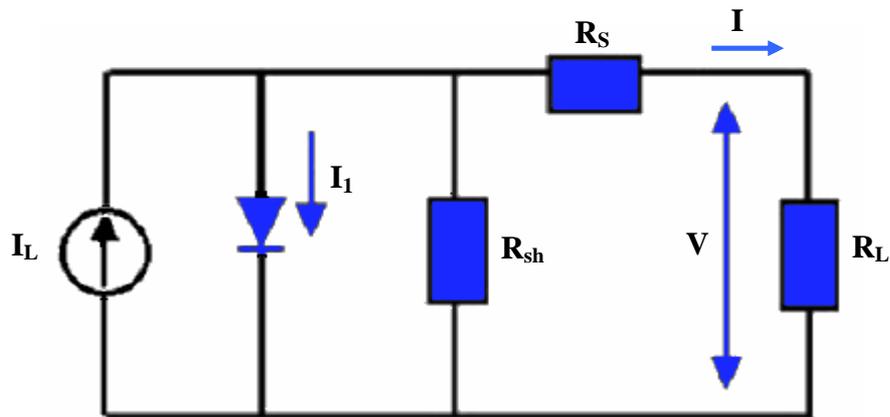
Figure I.16 : Schéma simplifié d'une cellule solaire à base de CIGS sous éclairage.

I.5- Circuit équivalent d'une cellule solaire :

Le circuit équivalent d'une cellule solaire sous éclairage est représenté par la figure I.17.



(a)



(b)

Figure I.17 : Circuit équivalent de la cellule solaire sous éclairage, a) idéal, b) réel.

Sur la figure I.17, on désigne par :

R_L : la charge ;

V : le potentiel mesuré entre les bornes de la charge ;

R_S : la résistance série, qui est due à la résistance de la couche absorbante et de la résistance des contacts avants et arrières ;

R_{sh} : la résistance shunt, qui est due aux défauts situés au niveau de la jonction ;

I_L : le courant généré par l'éclairage (photo-courant).

Dans la pratique, la diode utilisée n'est pas idéale, dans ce cas le courant qui traverse la diode est :

$$I_1 = I_0 \left(\exp \left[\frac{q(V + R_s I)}{nkT} \right] - 1 \right)$$

Avec:

k : la constante de Boltzmann ;

T : la température ;

q : la charge d'un électron ;

n : la coercition du courant de la diode dans l'obscurité ;

I₀ : le courant de saturation inversé.

La relation entre le courant I et le potentiel V s'écrit :

$$I = I_L - I_1 - \left(\frac{[V + R_s I]}{R_{sh}} \right)$$

La courbe décrivant le courant en fonction du potentiel (I-V) est donné par la figure I.18.

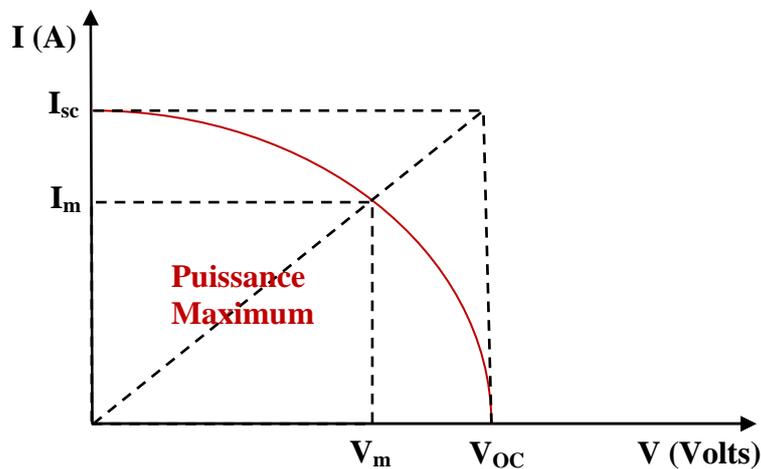


Figure I.18 : Diagramme du courant I en fonction du potentiel V.

Sur la figure I.18, on désigne par :

I : le courant ;

V_m : le potentiel maximum ;

I_m : le courant maximum ;

V_{oc} : le potentiel dans le cas du circuit ouvert (I = 0) ;

I_{sc} : le courant dans le cas d'un court circuit (V = 0).

Dans des conditions d'éclairement normal : I_{sc} ≈ I_L [24].

Le coefficient sur lequel se base la classification de la cellule par rapport à sa qualité de conversion est le rendement photovoltaïque (η). Ce coefficient est déterminé par les I_m , et V_m et par la puissance initiale P_{int} :

$$\eta = \frac{(I_m V_m)}{P_{int}} = \frac{FF V_{OC} I_{SC}}{P_{int}}$$

Où FF est le facteur de forme :

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

Une partie des paires électron-trou qui sont générés par les photons qui produisent le photo-courant subissent différentes recombinaisons avant d'être collectées. Ces recombinaisons affectent le rendement photovoltaïque en diminuant le courant de la cellule. On distingue trois types de recombinaisons : les recombinaisons au niveau des contacts, les recombinaisons au niveau des joints de grains de la couche absorbante et les recombinaisons par effet tunnel au niveau de la jonction [22], [23] (Figure I.18).

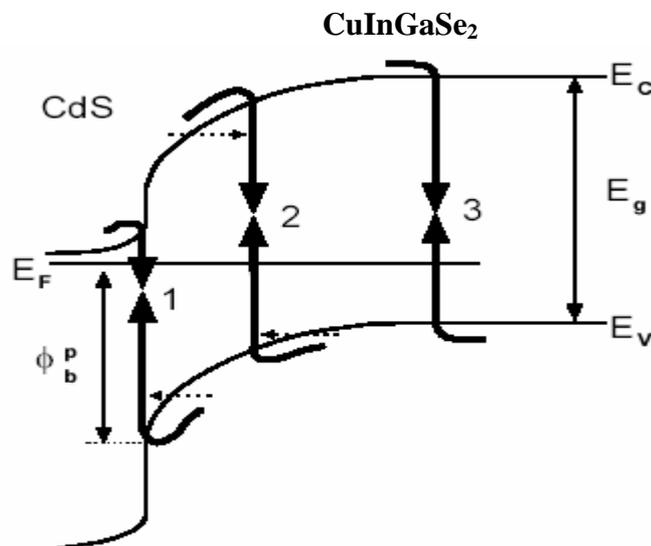


Figure I.19: Les recombinaisons possibles au niveau de l'hétérojonction sont : par effet tunnel (1 et 2), au niveau de la couche absorbante CIGS (3).

Une forme de cellules solaires très développée dans l'industrie a été réalisée par Wurth Solar (figure I.20).

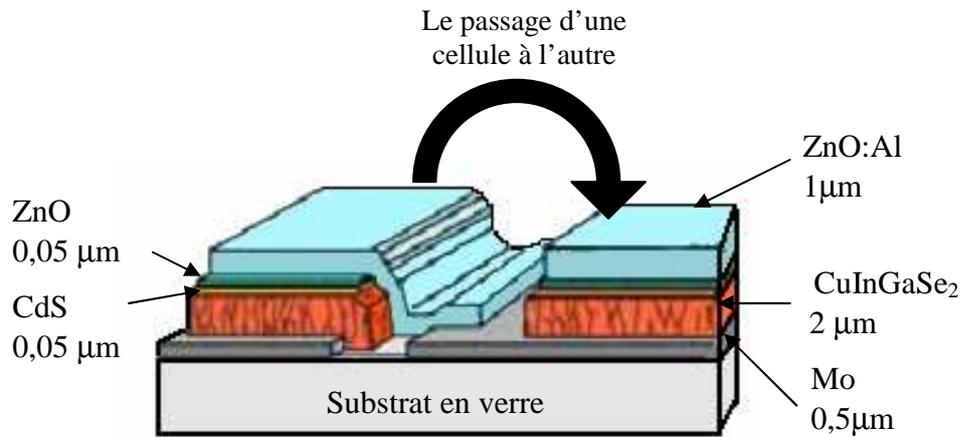


Figure I.20 : Cellule solaire réalisée par (Wurth Solar).

I.6- Autres types de cellules à base de CIGS :

L'une des qualités les plus intéressantes dans les cellules solaires à base des composés CIGS est la possibilité de réaliser des cellules flexibles (figure I.21). Cette nouvelle technologie ouvre une nouvelle voie à l'utilisation des cellules solaires. Ainsi, elles peuvent épouser la forme de n'importe quelle surface sur laquelle elles sont déposées. Ce qui va aussi faciliter leur transport et réduire l'espace de stockage. En plus, ces cellules résistent plus à l'irradiation solaire. Ainsi, elles ont des coûts de production moins élevés que les cellules à base de substrat rigide et plus épais.

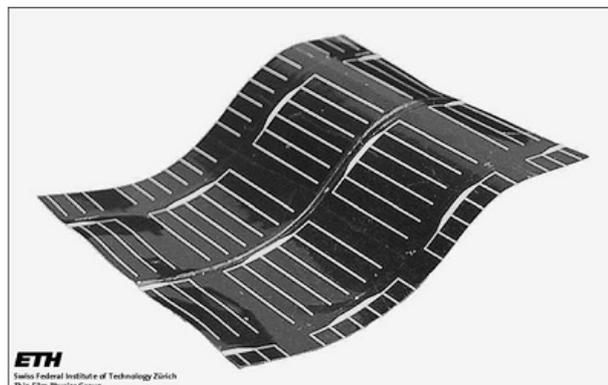


Figure I.21 : Cellule solaire utilisant un substrat flexible en Polyimide.

Nous rapportons dans le tableau I.4, les rendements obtenus par ces types de cellules.

Laboratoire	η (%)	Année
NREL	17.5	2000
Matsushita.	17.0	2003
DayStar Technol, (USA)/NREL.	16.9	2000
Hahn-Meitner-Institut (GER).	16.2	2004
ZSW/Univ. Stuttgart (GER).	13.8	2001
ZSW/Univ. Stuttgart (GER).	13.1	2003
Matsushita.	12.3	2003
GSE/ITN.	11.7	2002
ISET.	11.7	2003
Florida Solar Energy Center (USA).	10.4	2002
Inst. fur Solar Technol, (GER).	9.1	2003
CIS Solartechnik, GmbH (GER).	9.0	2003
ETH (SWI).	12.8	1999
IEC, Univ. Delaware (USA).	11.5 (12.1% AR)	2002
GSE/ITN.	11.3	2002
ZSW/Univ. Stuttgart.	10.6	2001
ISET.	8.9	2003
Solarion GmbH (GER).	8	2003

Tableau I.4 : Rendement de cellules solaires en substrat flexible de petites dimensions, réalisées dans différents laboratoires.

I.7- Conclusion :

Nous pouvons déduire de ce chapitre que l'énergie solaire se révèle avoir toutes les qualités nécessaires pour succéder à l'énergie fossiles, le phénomène photovoltaïque nous permet maintenant de bien distinguer les matériaux semi-conducteurs du reste des matériaux. Les cellules solaires, leurs principes fondamentaux et les différentes couches qui les composent ont été abordés en mettant l'accent sur les cellules à base de matériaux chalcopyrites. Les cellules polycristallines à base de CuInGaSe_2 représentent actuellement les dispositifs en couches minces les plus performants. Les innovations apportées à ce type de cellules leur permettent d'accéder à des marchés nouveaux, jamais atteint par les cellules rigides conventionnelles, comme les cellules à base de silicium.

Chapitre II

II- Techniques de réalisation des semi-conducteurs

II- Techniques de réalisation des semi-conducteurs

II.1- Introduction :

Plusieurs techniques d'élaborations ont été utilisées dans la réalisation des semi-conducteurs, qu'ils soient monocristallins ou polycristallins. Ces techniques diffèrent selon la nature du matériau, simple comme le silicium, ou composé de plusieurs éléments comme les matériaux chalcopyrites $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. On distingue trois grandes familles de techniques:

1. Les techniques de croissance à partir d'un bain fondu.
2. Les techniques qui utilisent une croissance en solution.
3. Les techniques qui utilisent une phase vapeur.

II.2- Les techniques de croissance à partir d'un bain fondu :

II.2.1- Introduction :

Pratiquement toutes les productions des matériaux destinés à la fabrication des composés électroniques ou microélectronique sont obtenues grâce aux techniques de croissance à partir d'un bain fondu (figure II.1).

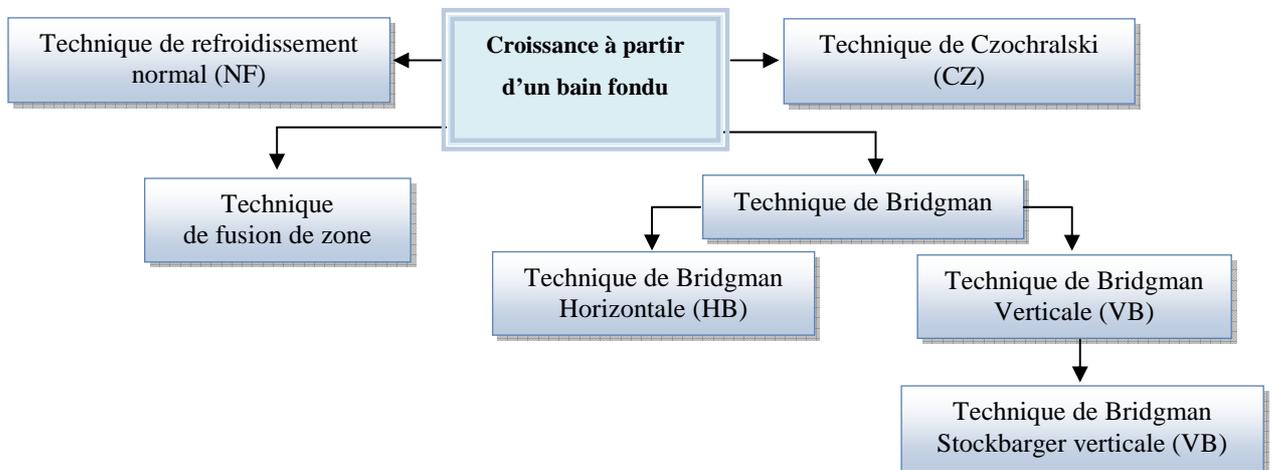


Figure II.1 : Schéma représentatif des techniques de croissance des lingots à partir d'un bain fondu.

II.2.2- Technique de Bridgman et ses variantes :

L'une des premières techniques mises en place pour la conception des lingots est la technique de Bridgman. C'est la technique la plus répandue pour la réalisation et la croissance des lingots. Elle consiste à chauffer le matériau à l'intérieur d'un tube de forme spécifique au dessus de son point de fusion, puis on le refroidit lentement sur toute sa longueur d'une extrémité à l'autre. Ce processus peut être fait dans une géométrie horizontale ou verticale (figure II.2 et II.3). Les deux Techniques permettent de réaliser plusieurs lingots avec différentes concentrations dans un seul tube en même temps [25], [26], [27], [28]. A cet effet, on peut extraire plus de 20 lingots de CIGS du même tube. Les échantillons obtenus sont de bonne stœchiométrie et contiennent peu de défauts. Ces échantillons sont, soit utilisés pour des mesures, soit pour des tests au laboratoire [29], [30], soit enfin, comme sources d'éléments à déposer par les techniques utilisant la phase vapeur.

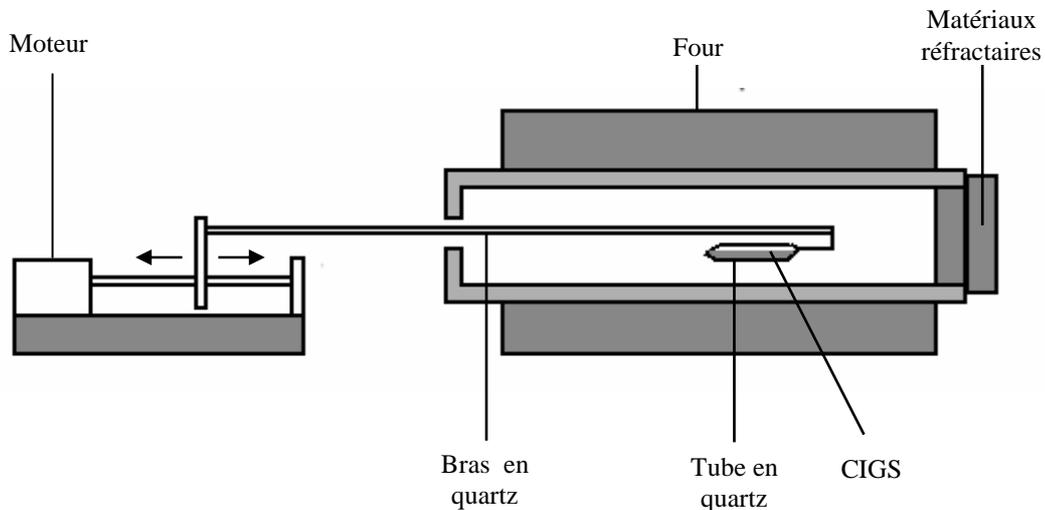
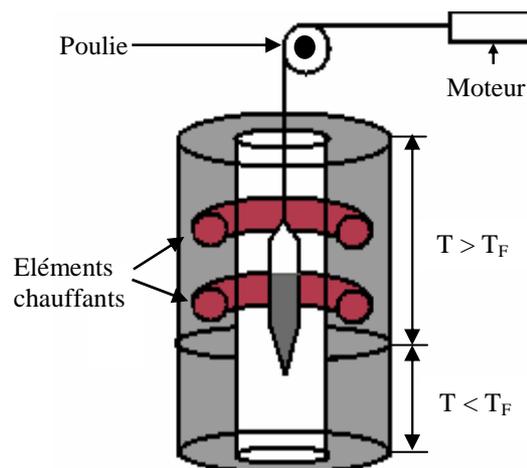


Figure II.2 : Schéma décrivant la méthode de Bridgman horizontale.

Figure II.3: Schéma décrivant la technique de Bridgman verticale.



Il existe une autre variante de la technique de Bridgman, c'est la technique de Bridgman Stockbarger, qui utilise le même principe que la technique de Bridgman verticale avec quelques modifications. La technique de Bridgman Stockbarger a été utilisée par T. Cizecker [31] pour réaliser le composé CIGS sous une pression élevée et en utilisant plusieurs tubes simultanément avec des concentrations différentes dans chaque tube (figure II.4). Le contrôle de la pression à l'intérieur des tubes est fait grâce à un four spécial et une couche isolante de B_2O_3 . Cette couche empêche le sélénium très volatil de s'échapper du tube. Cela a permis d'obtenir des échantillons avec une bonne morphologie et contenant peu de défauts.

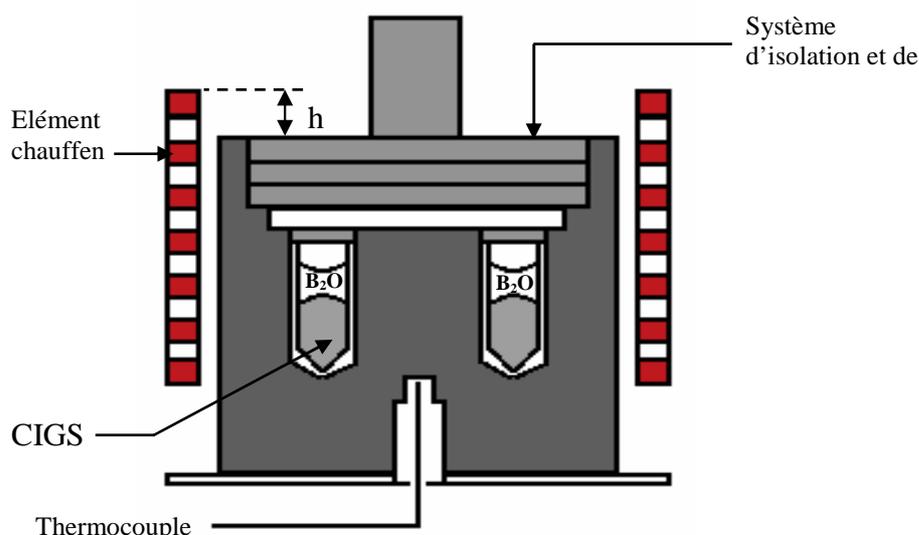


Figure II.4: Technique de Bridgman Stockbarger.

II.2.3- Technique de Czochralski :

Cette technique (figure II.5) est plus adéquate pour une production de masse ; elle est utilisée dans l'industrie pour le tirage des lingots de grandes dimensions et de forme cylindrique, permettant ainsi de faciliter les manœuvres de réalisation des cellules solaires

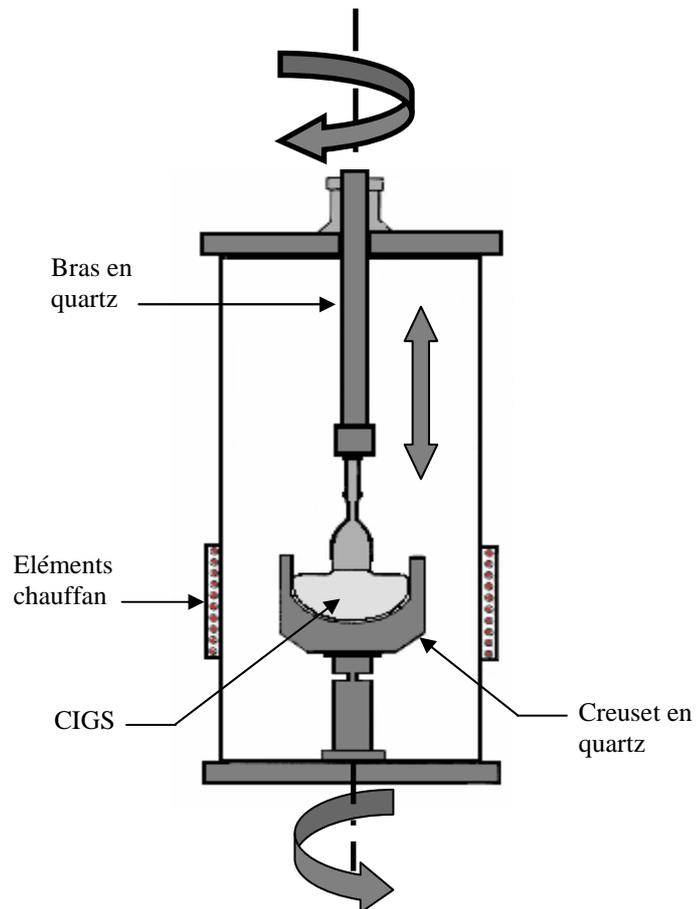


Figure II.5 : Technique de Czochralski.

II.2- Technique de refroidissement normal (NF) :

C'est l'une des techniques la plus simple dans son principe. On introduit un tube dans lequel on place les produits, puis celui-ci est placé dans le four (figure II.6). Après un échauffement et un refroidissement graduel, on obtient des échantillons CIGS de bonnes qualités [32].

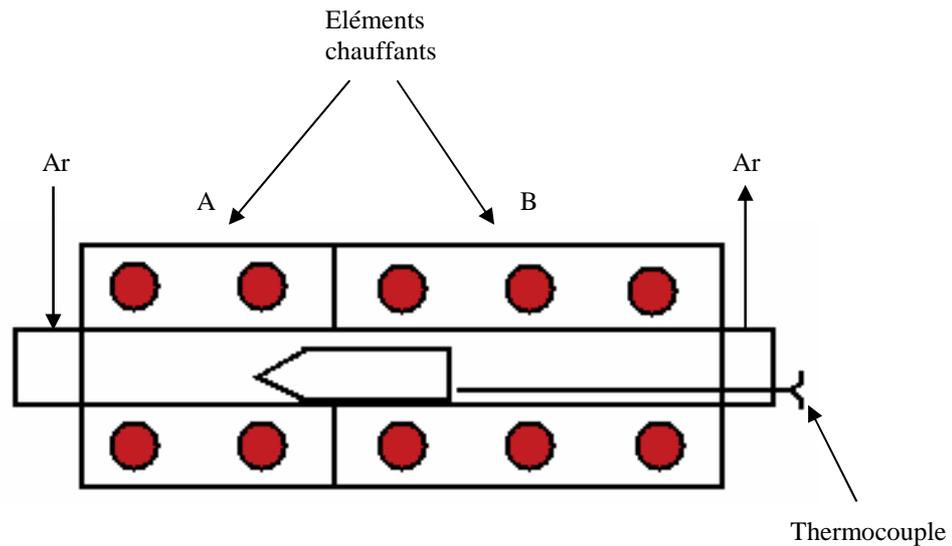


Figure II.6 : Technique de refroidissement normal (NF).

La forme spéciale du tube et du système d'échauffement se rapproche de la technique de Bridgman, la séparation entre les deux compartiments permet de démarrer la cristallisation d'un bout à l'autre, et d'améliorer la qualité des échantillons obtenus. L'utilisation du gaz d'argon permet de purifier l'enceinte dans le cas où le tube se fissure au cours de l'expérience et évite ainsi l'oxydation de l'échantillon et sa pollution par des impuretés indésirables [33].

II.2.5- Technique de Fusion de zone:

Cette technique a deux avantages, elle permet d'une part de réaliser des lingots de grandes dimensions, en pilotant la croissance d'une extrémité à une autre par le déplacement d'une zone fondue (figure II.7). La zone est réalisée en utilisant des bobines parcourues par un courant de haute fréquence qui se déplace d'un bout à l'autre du lingot créant une surface solide liquide en mouvement. D'autre part, la zone fondue permet de purifier le matériau en croissance en drainant les impuretés par le phénomène de diffusion et sous l'effet de la chaleur vers l'autre extrémité.

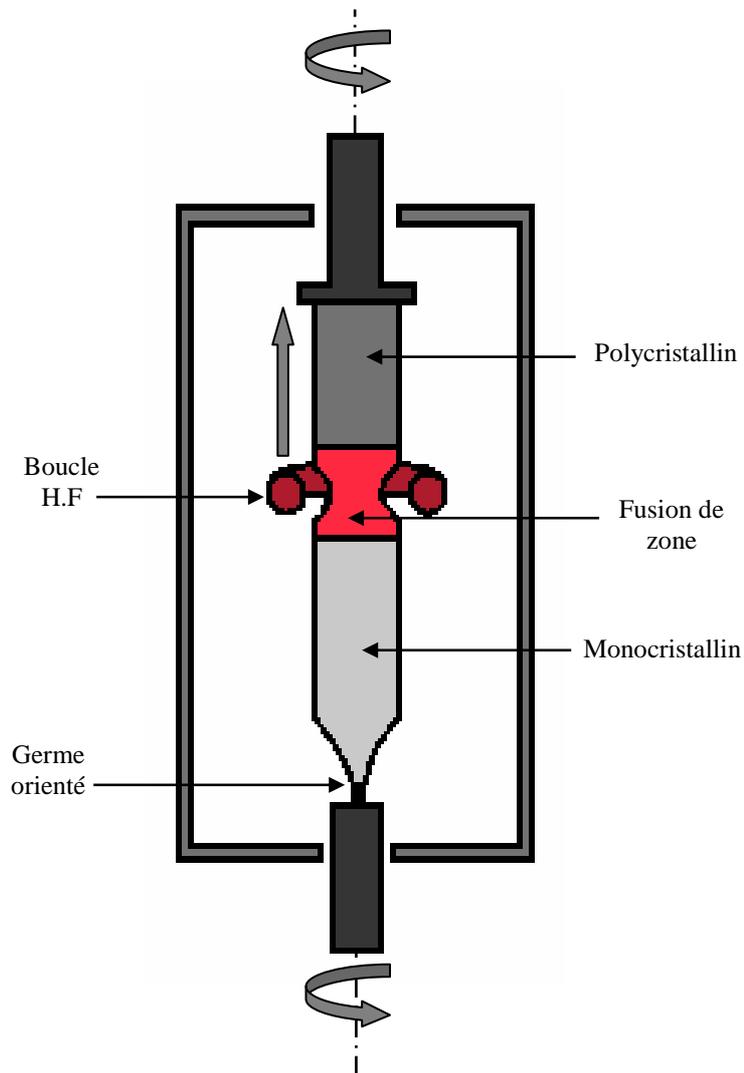


Figure II.7 : Technique de Fusion de zone.

II.3- Les techniques qui utilisent une croissance en solution:

II.3.1- Introduction :

Les techniques utilisant une croissance en solution sont très peu utilisées dans l'élaboration des matériaux. Cette limitation est due au volume des échantillons obtenus qui reste inférieur comparé aux autres techniques existantes. L'organigramme de la figure II.8 montre les différentes techniques utilisées pour l'élaboration du CIGS. Parmi ces techniques, seules la technique THM donne des échantillons de grandes dimensions.

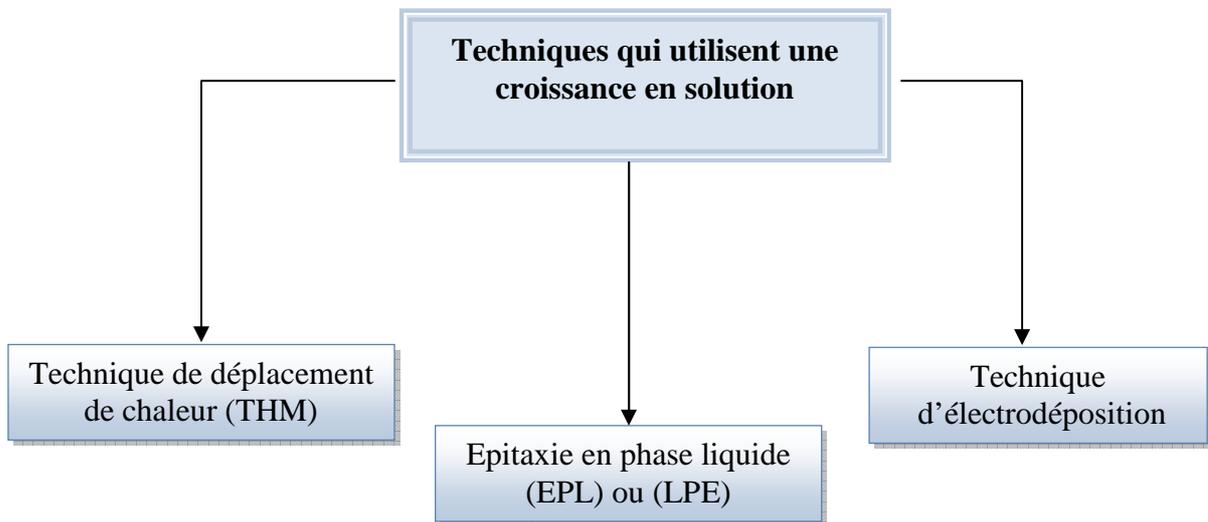


Figure II.8 : Schéma représentatif des méthodes utilisant les techniques de croissance en solution pour le CuInGaSe_2 .

II.3.2- Technique (THM):

La technique de déplacement de chaleur (THM) est une méthode appropriée pour l'obtention des matériaux semi-conducteurs (figure II.9). Les échantillons sont obtenus à des températures plus basses par rapport à leur température de fusion, grâce au déplacement de la solution qui donne l'avantage de purifier l'échantillon des impuretés au cours de son passage. Ainsi, l'échantillon peut croître avec beaucoup moins de contraintes [34]. L'inconvénient de la technique est celui que cause l'interface solide liquide qui influe sur le gradient de température et crée des perturbations dans la répartition des concentrations. De plus, l'utilisation d'une vitesse de cristallisation très lente empêche une production de masse [35].

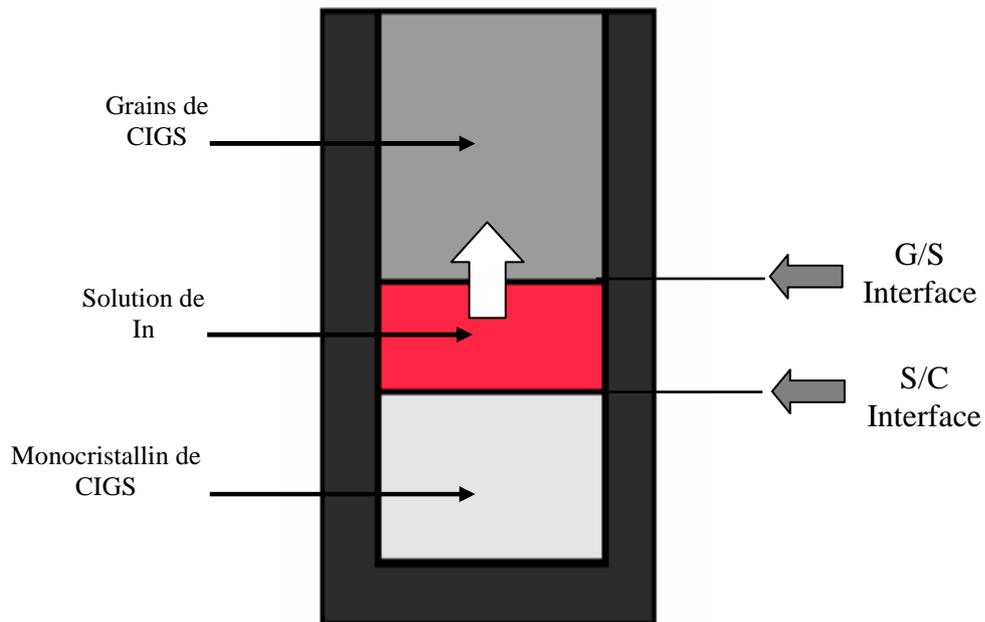


Figure II.9 : Technique de déplacement de chaleur (THM).

II.3.3- Technique d'électrodéposition :

La technique d'électrodéposition a beaucoup évoluée depuis sa création, ce développement est dû au nombre toujours croissant d'applications de cette branche. En effet, beaucoup de secteurs technologiques ou la technique d'électrodéposition constitue un composant essentiel dans la réalisation des composés. Le dépôt est réalisé en créant une charge négative sur l'objet, qui est recouvert par son immersion dans une solution contenant un sel du métal à déposer. Les ions métalliques du sel portant une charge positive sont ainsi attirés par l'objet (figure II.10). A.M. Fernandez et al [36] ont pu réaliser grâce a cette technique des couches minces de CIGS sur un substrat de Molybdène avec peu de microfissures.

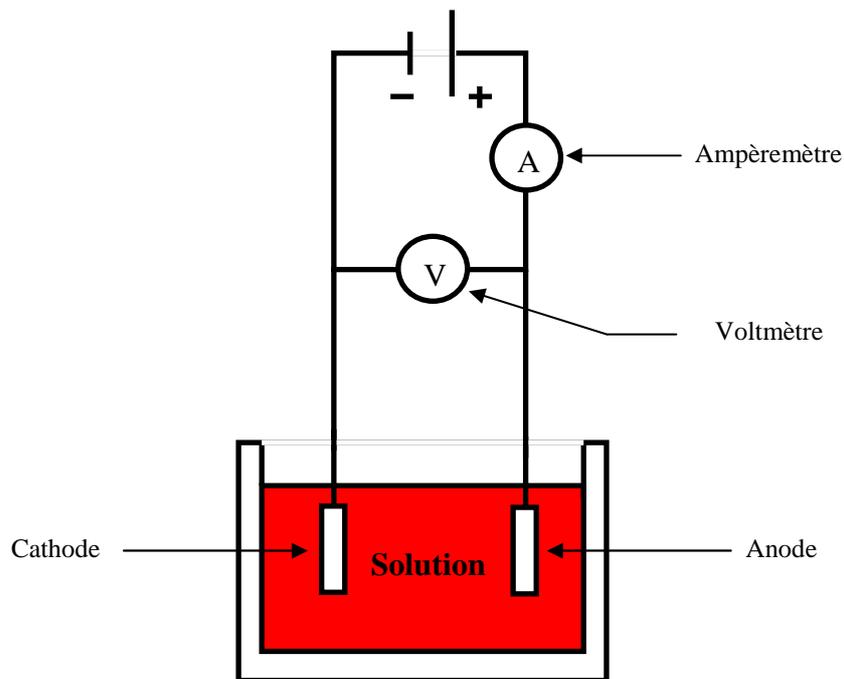


Figure II.10 : Technique d'électrodéposition.

II.3.4- Epitaxie en phase liquide :

L'épitaxie en phase liquide consiste à faire croître le matériau en mettant en contact le substrat avec la solution liquide (figure II.11). L'avantage de cette technique est de faire croître plusieurs couches sur le substrat. Ainsi, on peut réaliser des multicouches.

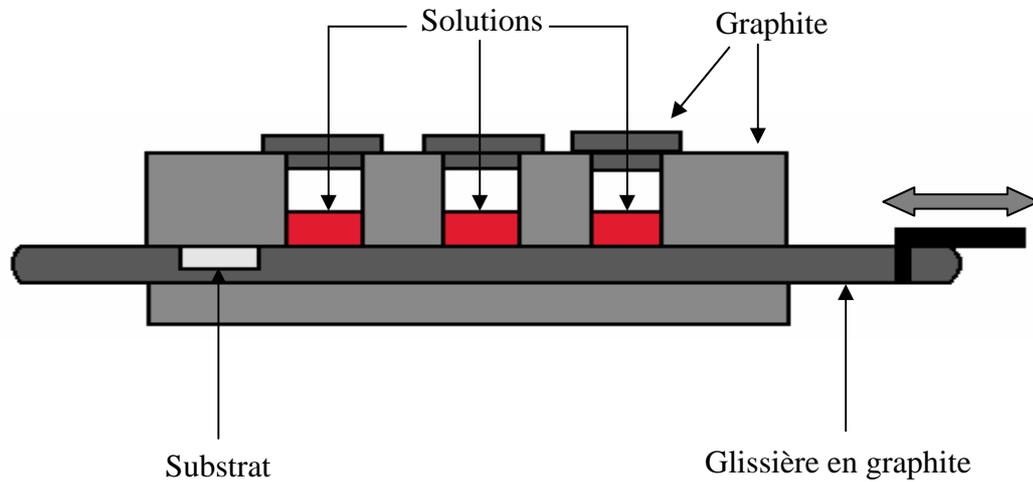


Figure II.11 : Dispositif à multi-bains.

II.4- Les techniques qui utilisent une phase vapeur:

II.4.1- Introduction :

Les techniques utilisant une phase vapeur pour la croissance, permettent de réaliser des couches minces de différents matériaux avec des tailles de grains relativement petites par rapport aux autres techniques. Plusieurs méthodes utilisant le principe de cette technique ont été mises en œuvre pour réaliser le composé CIGS (figure II.12).

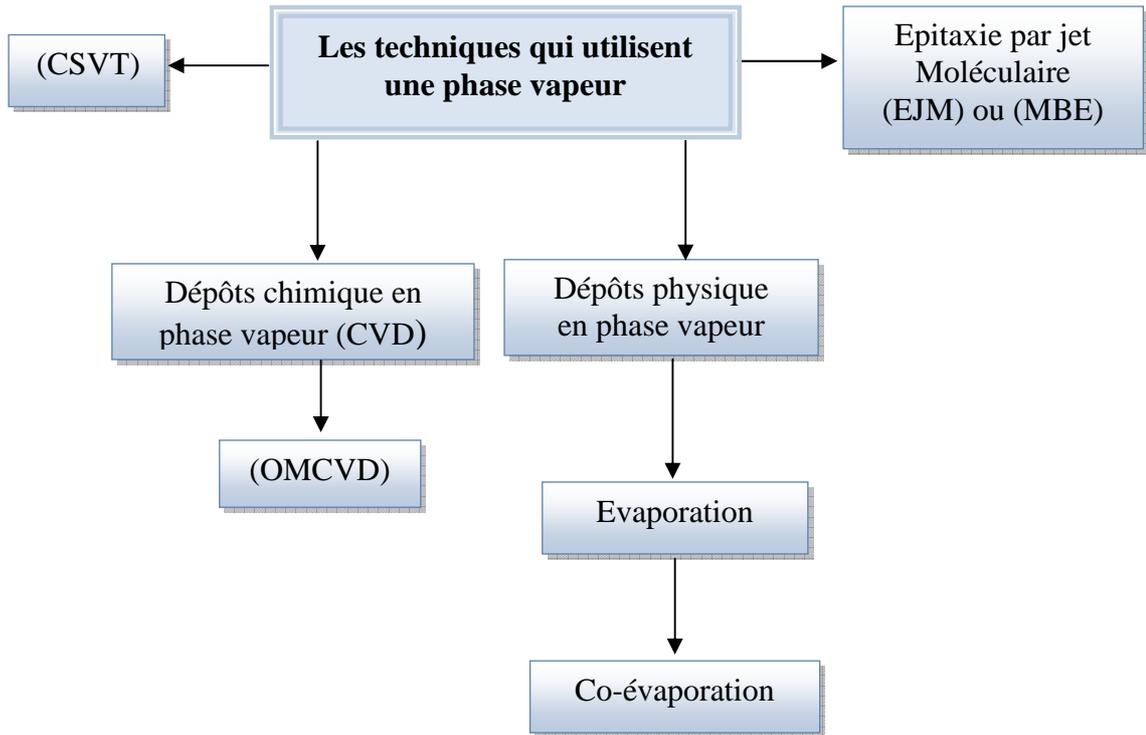


Figure II.12 : Schéma des différentes techniques utilisant la phase vapeur pour la croissance des matériaux.

II.4.2- Technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur (CVD) est une technique dans laquelle, le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de la température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. La technique CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, et le phénomène de transport (figure II.13).

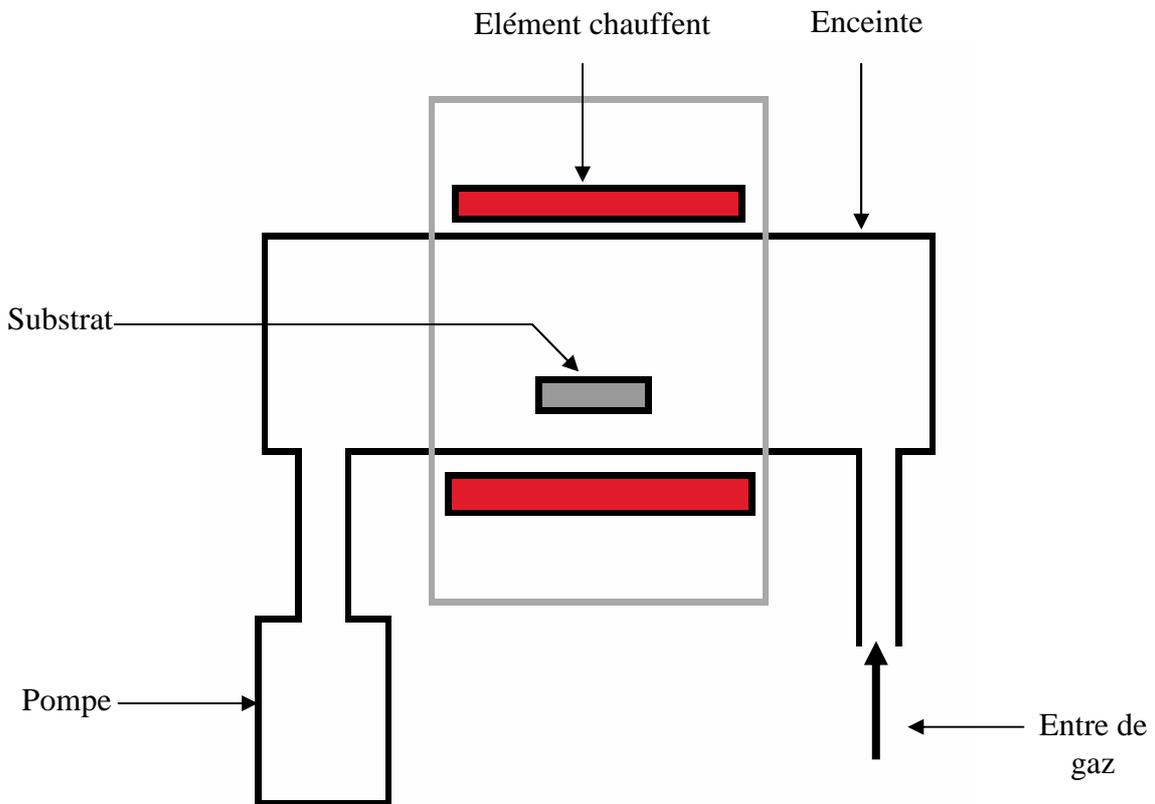


Figure II.13 : Dépôt en phase vapeur (CVD).

II.4.2.1- La technique de dépôt CVD organométallique (OMCVD) :

C'est une variante de la méthode CVD dans laquelle l'un au moins des précurseurs est un organométallique, une illustration de cette technique est représenté par la figure II.14. Le choix du dépôt CVD organométallique résulte de diverses considérations : il permet de limiter le risque de toxicité, pas de problème de vide poussé, et les réactions se produisent à des températures basses, ce qui minimise l'inter diffusion. Le choix de précurseurs appropriés permet d'uniformiser les températures de croissance. I.H. Choi et al [37] ont pu réalisés des couches de CIGS sur des substrats de Mo et de GaAs à des températures de dépôt de 320°C et ayant subit un traitement thermique à 500°C.

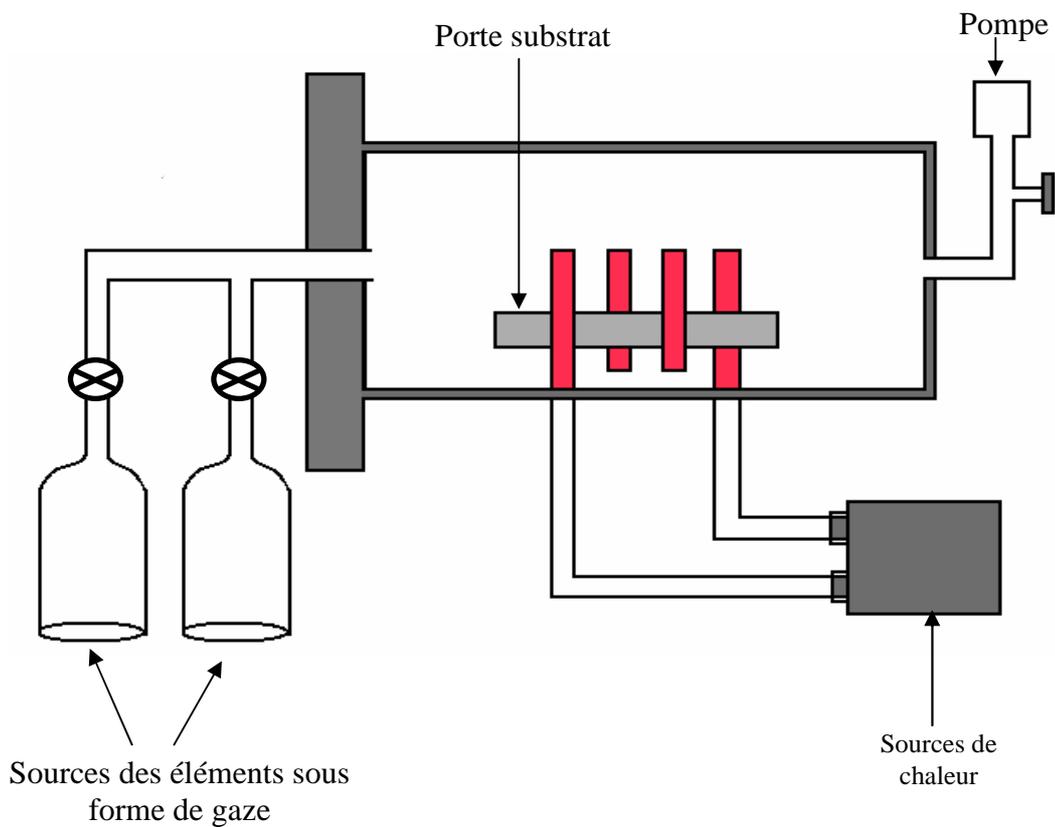


Figure II.14 : Dépôt CVD organométallique (OMCVD).

II.4.3- Technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVT) :

La technique de transport de vapeur dans un espace fermé (CSVT) utilise des températures modérées avec un appareillage simple, elle permet d'avoir des échantillons à faible coût. Cette technique est utilisée pour réaliser des couches absorbantes de CIS et de CIGS [38], [39]. Elle se compose d'un tube de quartz placé verticalement au-dessus de la source de chaleur, de l'iode solide déposé à l'étage supérieur du tube et utilisé comme élément de transport (figure II.15). Le substrat et la source des éléments à déposer sont séparés par une épaisseur de quartz de 0.5 à 2 cm, appelée entretoise de quartz qui forme l'espace fermé. La source est une pastille compressée des différents matériaux à déposer.

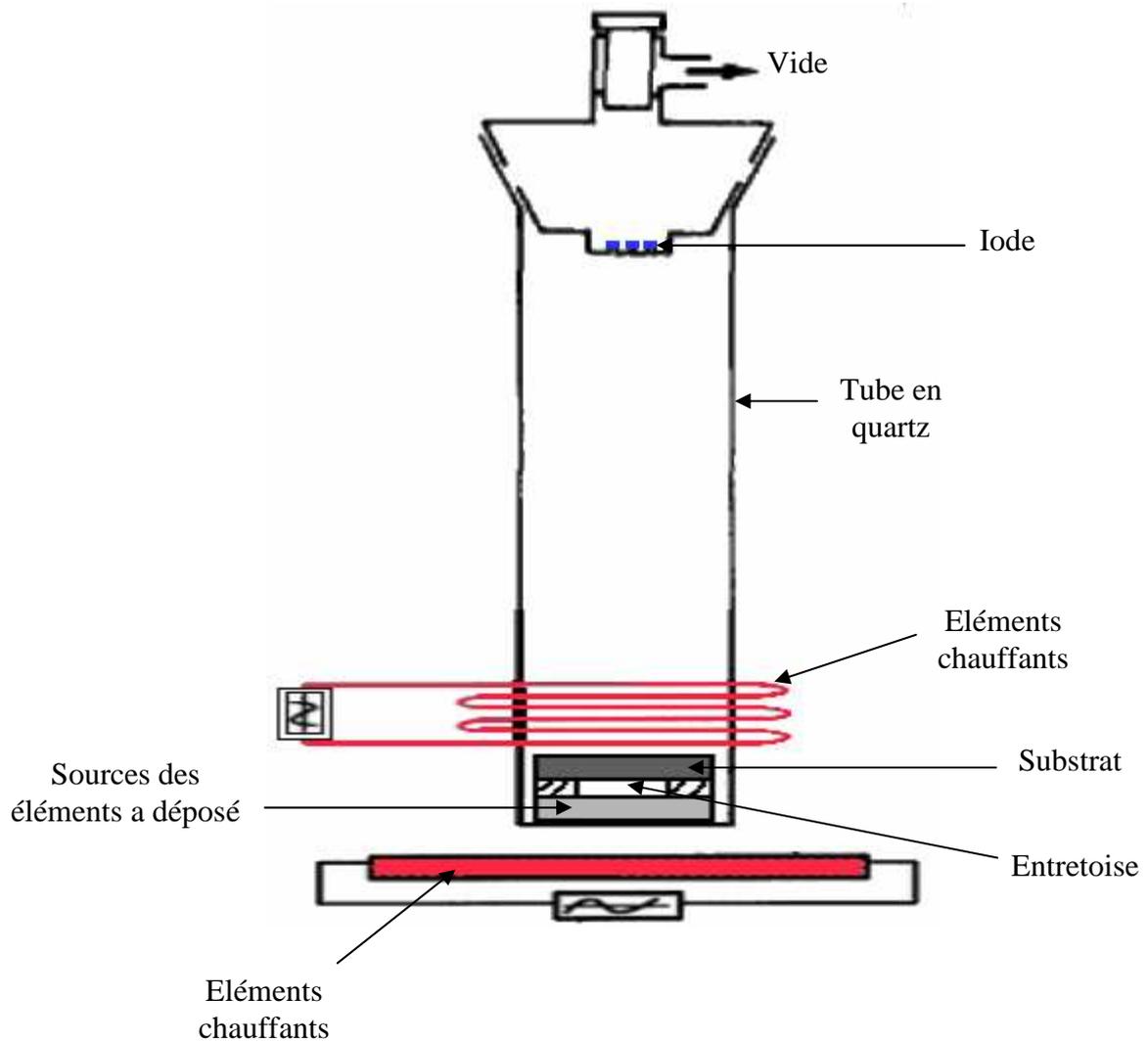


Figure II.15 : Technique de transport chimique à courte distance dans un espace fermé (CSVT).

II.4.4- Dépôts physique en phase vapeur (PVD) :

Comme son nom l'indique, c'est une technique utilisant la phase vapeur des matériaux, elle se démarque de la technique CVD par une production de films beaucoup plus denses, elle n'utilise pas de réactifs chimiques donc moins polluante. Son principe est plus simple que celui de la technique CVD. Ils existent plusieurs variétés de la technique PVD :

II.4.4.1- Technique d'évaporation :

Le matériau à déposer est mis dans un creuset, puis il est chauffé jusqu'à ce qu'il s'évapore et se dépose sur le substrat par effet de condensation. Pour l'évaporation, on utilise soit un filament réfractaire par effet Joule, soit un faisceau d'électrons intense et énergétique, ou enfin, une source laser (figure II.16).

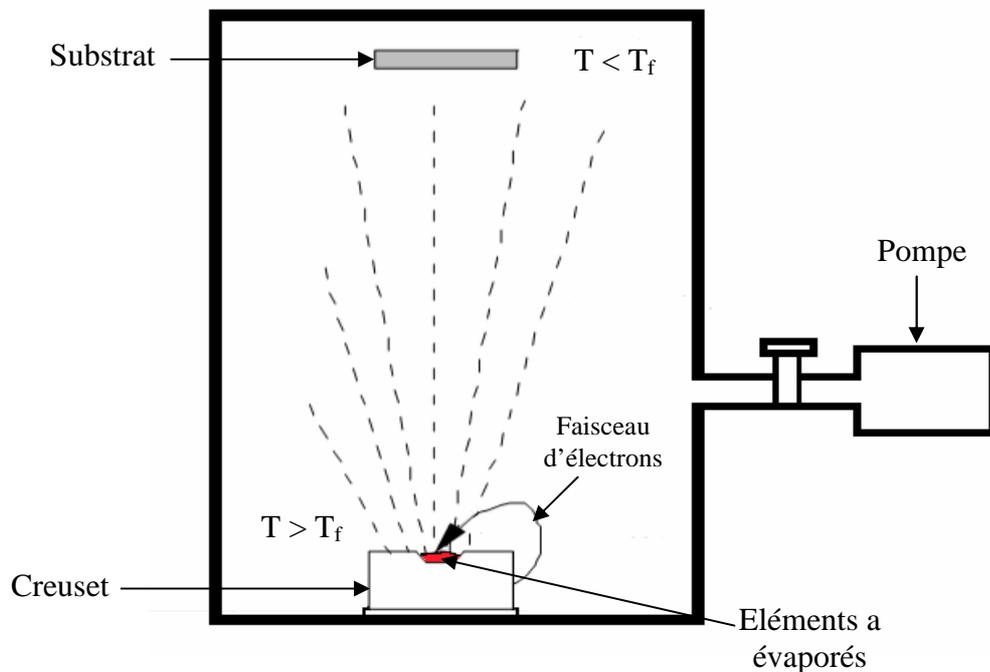


Figure II.16 : Technique d'évaporation par faisceau d'électrons.

II.4.4.2- Technique de co-évaporation :

Cette technique est utilisée pour faire croître plusieurs matériaux en même temps, c'est la technique la plus adéquate pour réaliser des couches minces de CIGS à des températures de dépôt relativement basses. Ainsi, G. Voorwinden [40], T. Negami [41] et O. Lundberg [42] ont réalisés des dépôts CIGS à des températures de 600°C et 500°C respectivement. La technique de co-évaporation utilise plusieurs sources en même temps et permet de régler les différentes concentrations des éléments. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour pouvoir obtenir des couches de bonnes qualités, comme la vitesse de dépôt qui dépend de la température de la source, la distance entre le creuset et le substrat, la vitesse de déplacement du substrat et aussi le coefficient de collage des espèces évaporés (figure II.17).

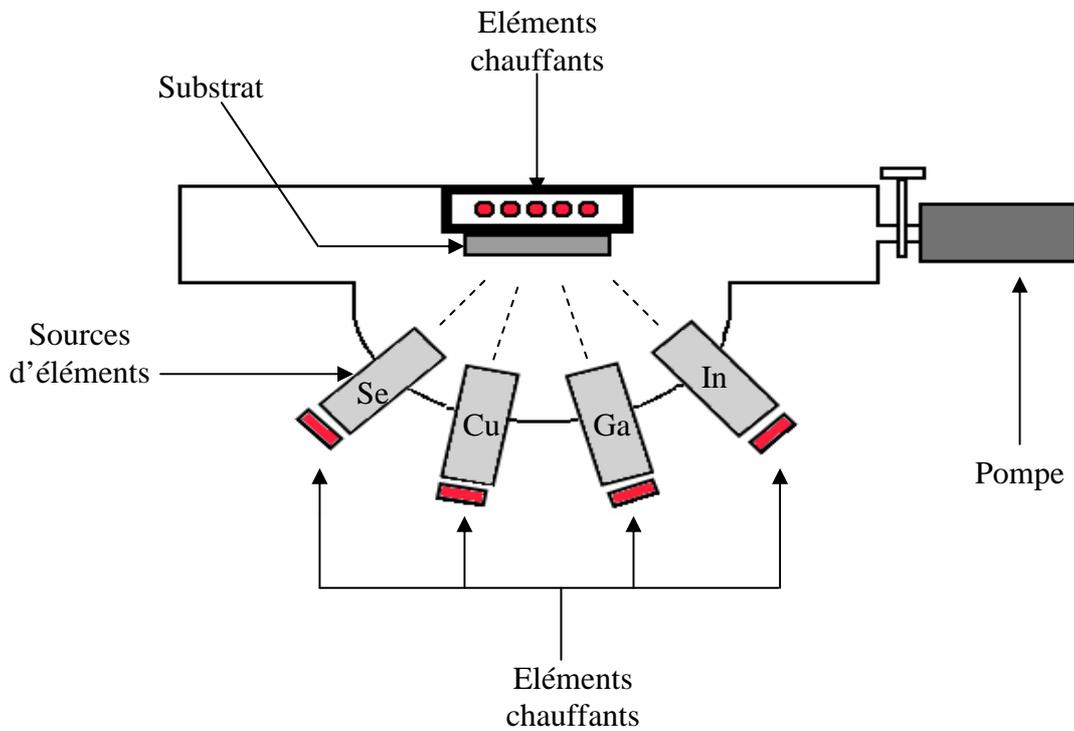


Figure II.17 : Technique de co-évaporation.

II.4.5- Epitaxie par jet moléculaire (EJM) ou (MBE) :

L'épitaxie par jet moléculaire utilise l'évaporation des éléments à déposer sous un vide très poussé de 10^{-10} Torr. Le contrôle du dépôt s'effectue grâce à un jet moléculaire orienté en direction du substrat. Les échantillons élaborés par cette technique sont de très bonnes qualités. Toutefois, au cours de la croissance, le dépôt peut être caractérisé par différentes techniques de caractérisations, comme la spectroscopie électronique qui demande un vide très poussé pour pouvoir fonctionner correctement (figure II.18).

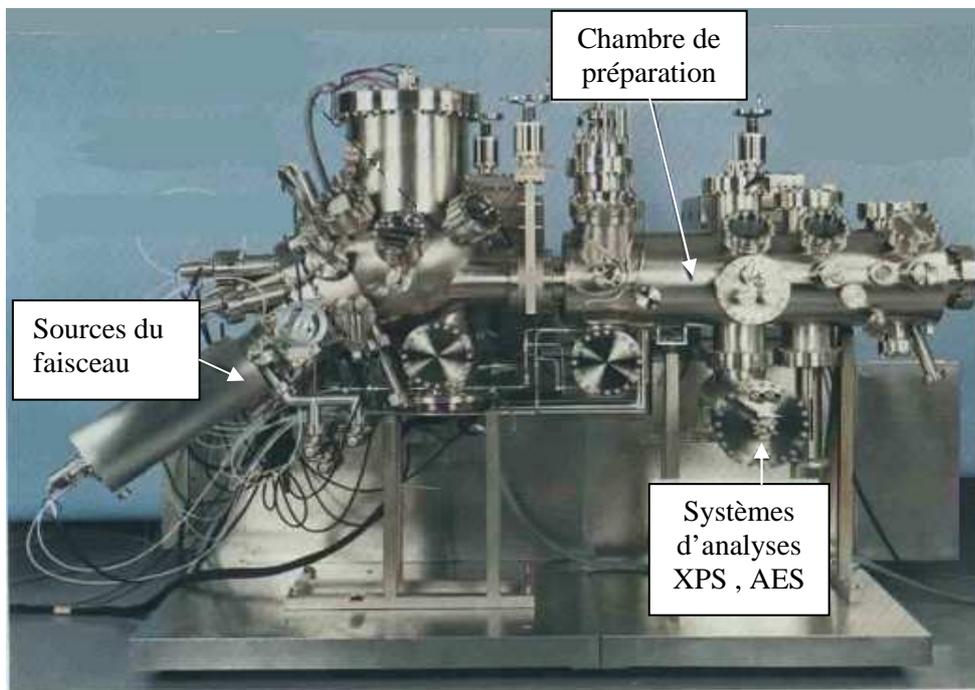


Figure II.18 : Technique d'Epitaxie par jet moléculaire (EJM) ou (MBE).

II.5- Conclusion :

Différentes techniques sont utilisées pour l'élaboration des semi-conducteurs sous forme massifs ou en couches minces. Ces techniques sont réparties en trois grandes familles, les techniques de croissance en bain fondu, celles qui utilisent des solutions pour la croissance et celles qui utilisent des phases vapeurs. Plusieurs de ces techniques permettent de réaliser les composés à structure chalcopyrite sous forme massifs ou en couches minces avec un prix de revient très réduit.

Chapitre III

III- Etude des composés chalcopyrites

III- Etude des composés chalcopyrites

III.1- Les différents composés chalcopyrites :

III.1.1- Introduction :

Les composés à structure chalcopyrite représentent à l'heure actuelle les matériaux les plus étudiés pour être utilisés dans la conversion photovoltaïque. Dans ce cadre, nous donnons dans ce chapitre les différents composés chalcopyrites, leurs propriétés et le mode de croissance du composé CIGS. Les propriétés chimiques, mécaniques ou physiques d'un composé dépendent beaucoup de la nature des liaisons entre les atomes qui le composent. L'arrangement de ces atomes les uns par rapport aux autres définit la nature du matériau, qui varie selon l'architecture atomique. A cet effet, on distingue :

- 1 **La structure amorphe** : Cette structure ne possède pas un ordre régulier des atomes à grande distance, les atomes sont en mouvement continu et changent rapidement de position à cause de l'agitation thermique. Les liquides et les solides avec une viscosité très grande constituent les principaux éléments de cette structure.
- 2 **La structure cristalline** : cette structure est définie comme un arrangement régulier des atomes dans l'espace, chaque atome a un entourage parfaitement identique que celui des autres, d'où la notion d'ordre à grande distance. Dans ce cas, le cristal est représenté dans l'espace grâce à trois axes a_1 , a_2 , a_3 et les angles α , β , γ , c'est la représentation périodique d'une maille (figure III.1)

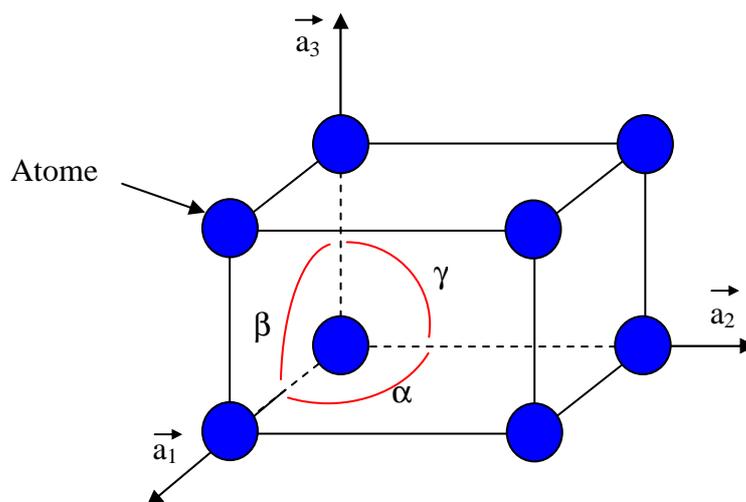


Figure III.1 : Maille primitive.

La structure atomique des semi-conducteurs est définie selon la figure III.2.

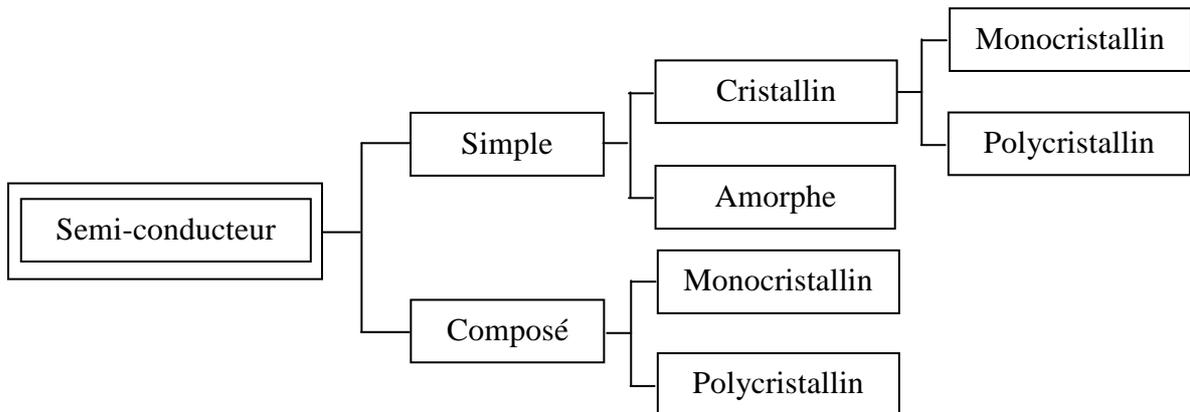


Figure III.2 : Structure atomique des différents semi-conducteurs.

Il y a plusieurs types de mailles qui peuvent composer la structure du cristal et les 14 réseaux cristallins, appelés réseaux de Bravais (tableau III.1). Grâce à ces réseaux n'importe quel cristal peut être décrit.

Systèmes cristallins	Relation entre les axes	Relation entre les angles
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=\frac{\pi}{2}\neq\beta$
Tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq\frac{\pi}{2}$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$
Hexagonale	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\frac{\pi}{2}, \gamma=120^\circ$

Tableau III.1 : Les réseaux de Bravais sont répertoriés selon leur sept systèmes cristallins.

III.3- La formation de la structure chalcopryrite :

Les matériaux chalcopryrites n'existent pas directement dans la nature mais c'est la

combinaison de différents matériaux qui permet la réalisation de cet alliage. Les composés I-III-VI₂ résultent de la combinaison de deux structures des composés binaires II-VI (ZnSe), où on remplace les atomes de Zn par les atomes de Cu, Ga et In. Dans cette structure, les groupes I et III (métallique) représentent des atomes de cations et les atomes du groupe VI (chalcogène) représentent des anions. Chaque atome de cation est entouré de quatre atomes d'anions (figures (III. 3-4 -5)).

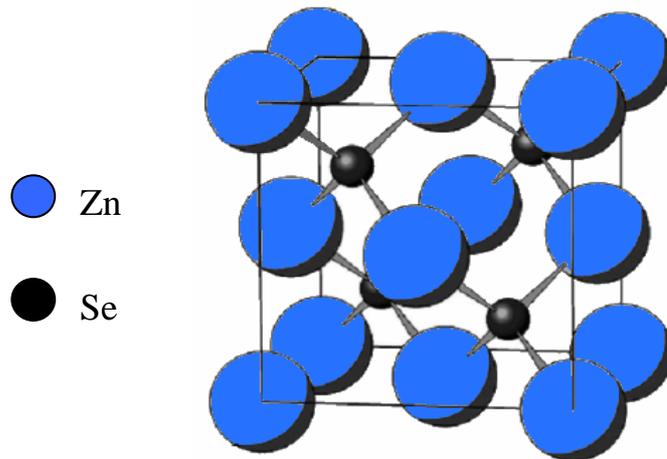


Figure III.3 : Structure du composé binaire ZnSe.

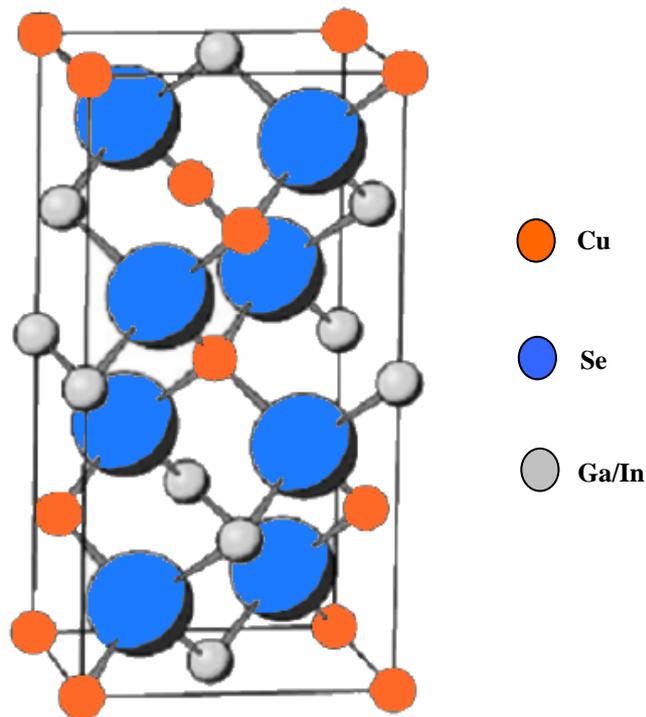


Figure III.4 : Structure du composé Chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂.

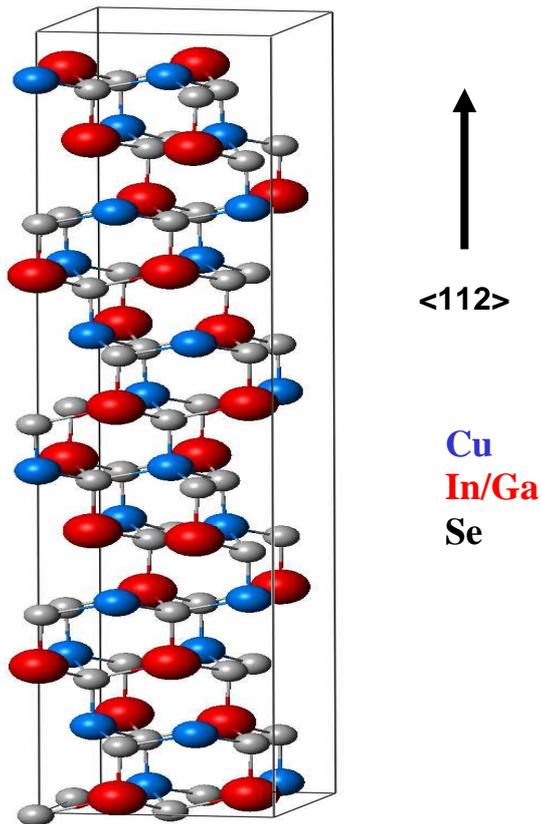


Figure III.5 : Structure du CIGS suivant la direction du plan (112).

Les composés les plus répandus sont selon le tableau périodique de Mendeleïev : I-III-VI₂ et II-IV-V₂. D'autres composés ayant une structure tétragonal comme les composés ternaires (Pictnides et Chalcogenides) ont eux aussi l'appellation de composés chalcopyrites. Les différents types de ces composés sont représentés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4.

Les composés	Le Gap Eg (eV)	Concentration des porteurs (cm ⁻³)	La mobilité (cm ² /V.s)	La résistivité (Ωcm)
CdSiP ₂	2.4	n ≈ 10 ¹⁴ à 10 ¹⁵	80 – 150	10 ⁶
ZnSiP ₂	2.2	n ≈ 10 ¹⁷ à 10 ¹⁸	100	10 ⁴ -10 ⁶
ZnSiAs ₂	1.74	p ≈ 10 ¹⁵	140	
ZnGeP ₂	1.99	p ≈ 10 ¹³	20	10 ² -10 ⁵
ZnSnP ₂	1.66	p ≈ 5 x 10 ¹⁶	55	
CdSiAs	1.55	p ≈ 10 ¹⁵ à 10 ¹⁶	300-500	10 ³ -10 ⁴
CdSnP ₂	1.17	p ≈ 10 ¹⁵ à 10 ¹⁸	2000	
		p ≈ 4 x 10 ¹⁸	23	
ZnGeAs ₂	1.15	p ≈ 10 ¹⁷ à 10 ²¹	40-200	
ZnSnAs ₂	0.73	p ≈ 7 x 10 ¹⁵	700-1500	
CdGeAs ₂	0.57	n ≈ 10 ¹⁶ à 10 ¹⁸	25000	

Tableau III.2 : Composés ternaires (Pictnides).

Les composés	Le Gap Eg (eV)	Concentration des porteurs (cm ⁻³)	La mobilité (cm ² /V.s)	La résistivité (Ωcm)
CuGaS ₂	2.4	p ≈ 4 x 10 ¹⁷	15	1
AgInS ₂	1.9	p ≈ 4 x 10 ¹⁵	150	10
AgGaSe ₂	1.8			>10 ⁵
CuGaSe ₂	1.7	p ≈ 5 x 10 ¹⁸	20	0.05
CuInS ₂	1.5	p ≈ 10 ¹⁷	15	5
		n ≈ 3 x 10 ¹⁶	200	1
AgGaTe ₂	1.3			
AgInSe ₂	1.2	n ≈ 8 x 10 ¹¹	750	10 ⁴
		n ≈ 5 x 10 ¹⁷	600	0.02
CuGaTe ₂	1.2			
CuInSe ₂	1.0	p ≈ 10 ¹⁸	10	0.5
		n ≈ 4 x 10 ¹⁷	320	0.05

Tableau III.3 : Composés ternaires (Chalcogenides).

Les composés	a (nm)	c (nm)	Le gap Eg (eV)
Cu(In,Ga)Se ₂	0.5781	1.1614	1.12
Cu(Ag,Ga)Se ₂	0.57	1.103	
Cu(In,Al)Se ₂	0.575	1.145	1.16
Cu(In,Ga) ₃ Te ₅	0.604	1.206	1.06

Tableau III.4 : Composés quaternaires (Chalcopyrites).

III.4- Etude du composé CIGS :

Le composé CIGS constitue le matériau étudié dans ce travail. Dans ce cadre, nous avons étudié d'une façon approfondie ses propriétés, les phases qui apparaissent pendant la croissance et enfin les résultats obtenus par d'autres chercheurs sur ce matériau.

III.4.1- Propriétés du CIGS :

Les propriétés générales, physiques et atomiques du composé CIGS ont été étudiées et présentés dans le tableau III.5.

Propriétés générales				
Nom	Cuivre	Indium	Gallium	Sélénium
Symbole	Cu	In	Ga	Se
numéro atomique	29	49	31	34
Configuration atomique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Propriétés physiques				
Densité en phase solide	8.96 g.cm ⁻³	7.31 g.cm ⁻³	5.91 g.cm ⁻³	4.28 a 4.81 g.cm ⁻³
Densité en phase liquide	8.02 g.cm ⁻³	7.02 g.cm ⁻³	6.095 g.cm ⁻³	3.99 g.cm ⁻³
Point de fusion	1084 °C	156.60 °C	29.76 °C	221 °C
Points d'ébullition	2562 °C	2072 °C	2204 °C	958 °C
Propriétés atomiques				
Structure cristallin	Cubique a face centré	Tetragonal	Orthorhombique	Hexagonal
Le rayon atomique	74 pm	76 pm	61 pm	184 pm
Ordre magnétique	Diamagnétique	-	-	-
Résistivité électrique à (20 °C)	16.78 nΩ.m	87.7 nΩ.m	-	-
Conductivité thermiques à (20 °C)	401 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	81.8 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	40.6 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0.519 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Tableau III.5 : Propriétés générales du Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium.

III.4.2- Les différentes phases du composé Cu(In,Ga)Se₂ :

Les phases du CIGS représentent la partie la plus importante, car elles nous permettent de comprendre les différents phénomènes qui se produisent en fonction de la température du composé de CuIn_xGa_{1-x}Se₂. Pour des compositions $x = 1$ et $x = 0$, ces différentes phases sont données ci-dessous :

1 Pour $x = 1$:

Les réactions chimiques et transitions de phases qui se produisent dans le cas du mélange Cu+In+Se₂ au cours d'un processus d'échauffement [43] :

1. In, Se \rightleftharpoons In₂Se, In₆Se₇ à 250°C,
2. Cu, Se \rightleftharpoons Cu₃Se₂, Cu₇Se₄ entre 280-420°C,
3. In₂Se: état solide \rightleftharpoons état liquide à 500°C,
4. InSe, In₆Se₇: état solide \rightleftharpoons état liquide à 600°C,
5. In₂Se₃: état solide \rightleftharpoons état liquide à 900°C,
6. Cu₇Se₄, InSe, In₂Se₃ \rightleftharpoons CuInSe₂ à 950-980°C,
7. CuInSe₂: état solide \rightleftharpoons état liquide à 996°C.

2 Pour $x = 0$:

1. Cu, Se, CuSe₂, CuSe, Cu₃Se₂ entre 280-380°C,
2. CuSe₂, CuSe: une transition en phase solide à 380°C,
3. CuSe₂, CuSe: état solide \rightleftharpoons liquide à 550°C,
4. Ga, Se \rightleftharpoons GaSe entre 700-800°C,
5. Ga, CuSe₂, CuSe, GaSe \rightleftharpoons CuGaSe₂ à 900°C,
6. CuGaSe₂ (chalcopyrite) \rightleftharpoons CuGaSe₂ (sphairlite) + état liquide à 1060°C,
7. CuGaSe₂ (sphairlite) + état liquide \rightleftharpoons état liquide à 1105°C.

Pour les deux composés CuGaSe₂ et CuInSe₂, on remarque l'apparition de la phase de transition aux températures de 1060°C et 815°C et aux températures de fusion de 1105°C et 996°C respectivement. La réalisation des matériaux massifs de nature chalcopyrite nécessite une étape de cristallisation et une étape de refroidissement, cela implique le passage par une phase de transition, c'est à dire de la phase sphalérite cubique vers la phase chalcopyrite tétragonal. Pour le CIS, la phase de transitions est d'environ 810°C. L'inconvénient est que la phase sphalérite se trouve à des températures moins élevées que la température de fusion du CIS, qui est aux alentours de 1000°C. Cela crée des défauts au cours de la formation de l'échantillon [44], [45], [46]. Pour éviter ce problème, plusieurs études ont été faites [27], [47]. Le diagramme de phase qui permet de déterminer les

limites de chacune des phases en fonction de la température du composé $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ et de la composition x est illustré par la figure III.6. Les résultats de ces études ont montré que l'augmentation de la température de fusion du composé est liée à l'augmentation de la concentration du Gallium (figure III.7).

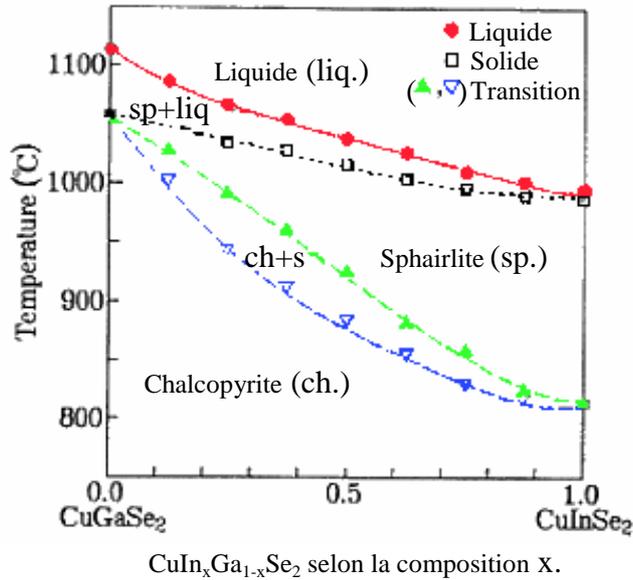


Figure III.6 : Diagramme de phase du $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.

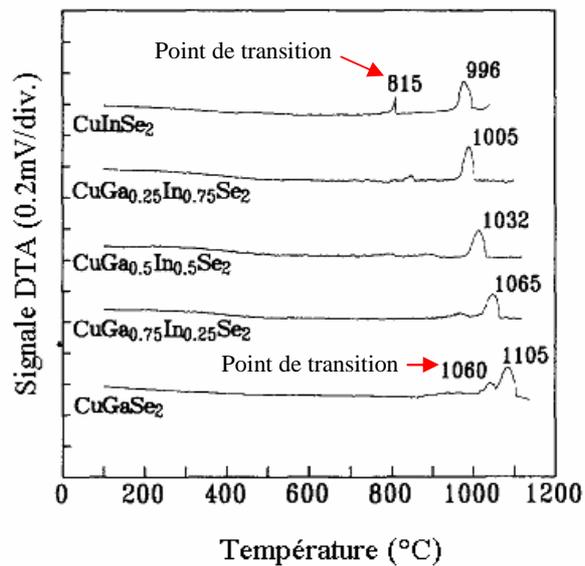


Figure III.7 : Courbe réalisée grâce à l'analyse thermique différentielle (DTA) du mélange $\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}+\text{Se}$. Les pics représentent les températures de fusion.

III.4.3- Résultats obtenus sur le CIGS :

Plusieurs chercheurs ont tentés d'élaborer le composé CuInGaSe_2 , ainsi :

- W. Lam [25] a utilisé une technique inspiré de la méthode de Bridgman pour la fabrication du CuInGaSe_2 . Pour cela, l'auteur a exploité les résultats obtenu par L.S. Yip sur le CuInSe_2 [27]. En effet, L.S. Yip a constaté une adhésion du mélange sur les parois du tube, ce qui donne des échantillons de mauvaises qualités. Pour éviter cela, il a introduit une couche anti-adhésion de carbone sur les parois du tube (figure III.8). Cette couche permet d'absorber les résidus de vapeur d'eau et de d'oxygène responsable du phénomène d'adhésion. Ceci a permis l'obtention des échantillons de CIS de bonnes qualités et qui peuvent être utilisés dans la fabrication des cellules solaires.

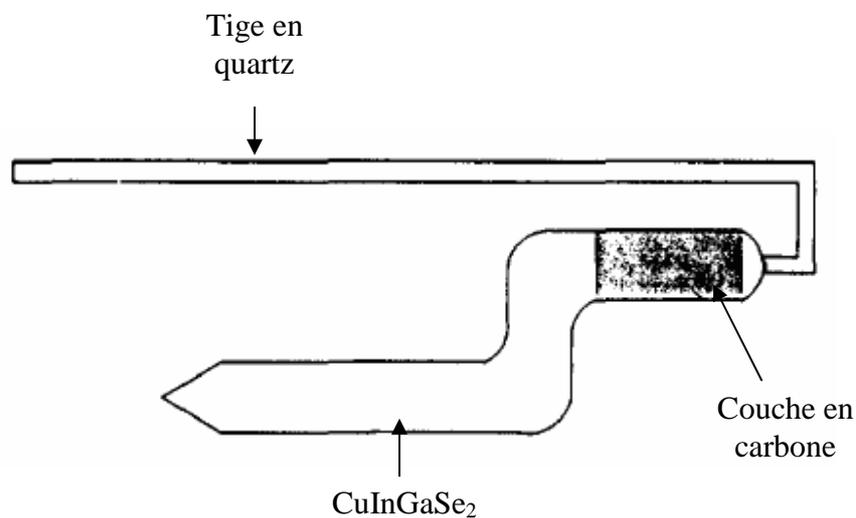


Figure III.8 : Tube utilisé dans la réalisation d'échantillons CuInGaSe_2 . La partie supérieure du tube est recouverte d'une couche de carbone et la partie inférieure contient le mélange CuInGaSe_2 .

Pour l'élaboration des lingots CIGS, le tube a été préparé de la même façon décrite auparavant et suivant le cycle thermique indiqué sur la figure III.9. Pour cela, une vitesse très réduite a été adoptée jusqu'à la température de 400°C pour éviter tout risque d'explosion du tube au cours de l'échauffement, avec une vitesse de 100°C/h jusqu'à 1120°C où la température a été stabilisée pendant 24h. Au cours de ces 24h, le tube a été agité manuellement. Enfin, l'étape de cristallisation démarre avec une vitesse de 10°C/h jusqu'à 500°C , puis l'étape de refroidissement avec une vitesse de 30°C/h jusqu'à 250°C .

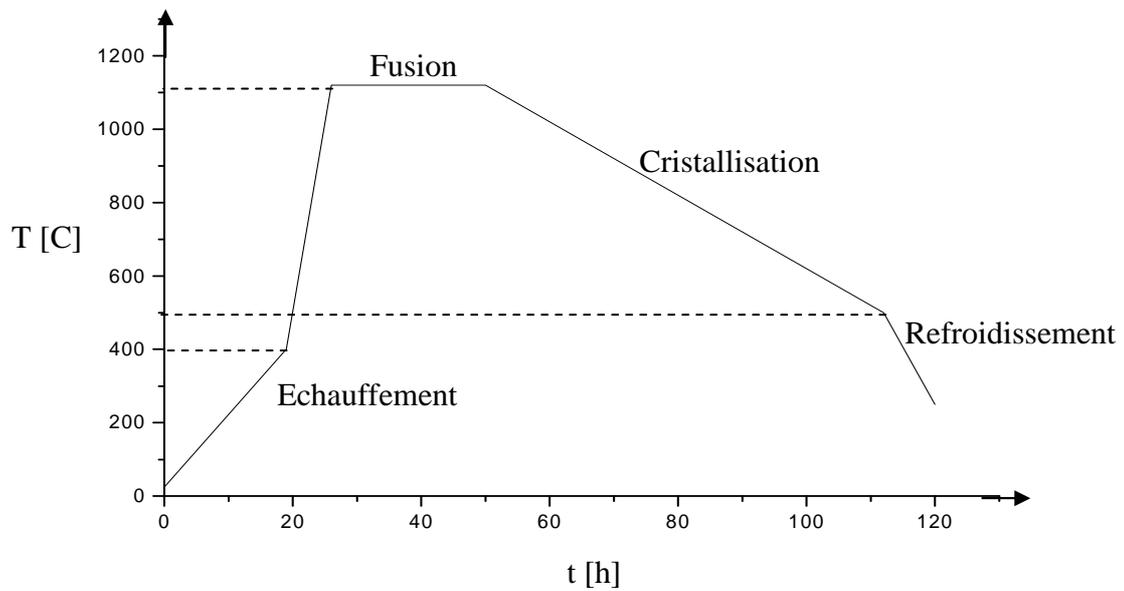


Figure III.9 : Schéma du cycle de la température en fonction du temps ($T = f(t)$).

Des échantillons CIGS polycristallins de nature chalcopyrite ont été obtenus, ne présentant ni fissures ni trous, avec une taille moyenne de grains qui varie de 0.5 à 10 mm.

- K. Yoshino [32] a utilisé la méthode NF (Normal Freezing method) pour l'élaboration du CIGS suivant le cycle thermique de la figure III.10 :

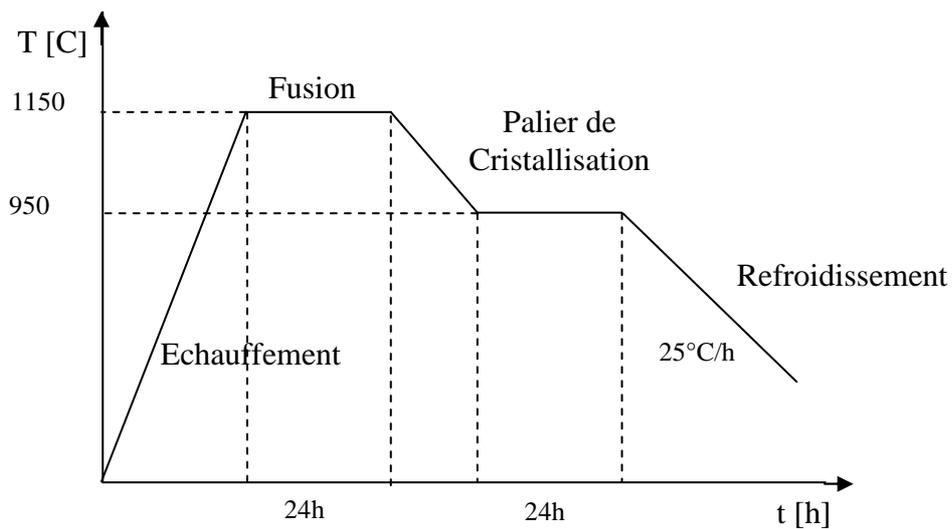


Figure III.10 : Schéma du cycle $T = f(t)$ utilisé par K. Yoshino pour la réalisation d'échantillons CuInGaSe_2 .

Dans ce cycle, il y a l'apparition d'un palier de 24h à 950°C, nous pensons qu'il a été instauré pour l'obtention de la phase chalcopyrite. Les échantillons obtenus sont de nature chalcopyrite et proche de la stoechiométrie (figure III.11).

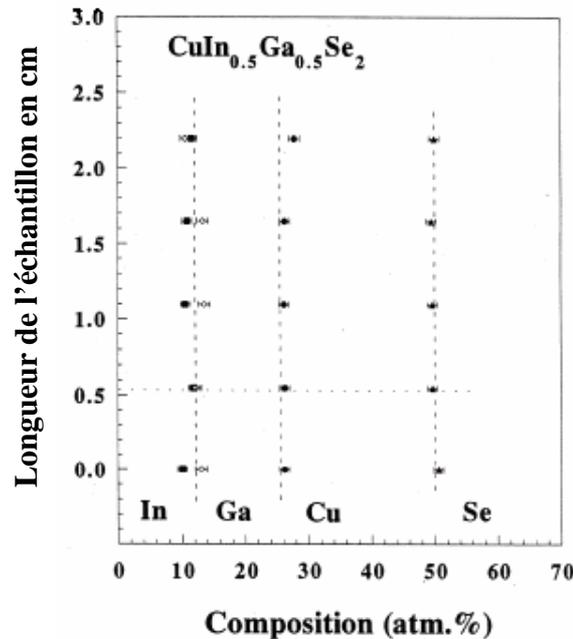


Figure III.11 : Composition chimique le long de l'échantillon de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$.

- H. Du [26] a utilisé la méthode de Bridgman vertical pour l'élaboration du CIGS. Le procédé utilisé est similaire au procédé utilisé par Z.A. Shukri [28], une couche de Bore Nitrate (BN) mélangée à un solvant organique a été mise entre le tube et le mélange, pour éviter l'adhésion de la poudre avec le tube. Pour cela, le tube est agité manuellement pendant 2 à 3 mn, ensuite il est positionné verticalement en subissant un traitement intensif jusqu'à ce que la couche de BN soit presque transparente. Dans ce travail, H. Du a utilisé du cuivre très pauvre en oxygène, avec une composition x qui ne dépasse pas 0.3, c'est la moyenne idéale pour la réalisation de cellules à bons rendements [48]. Une vitesse d'échauffement très lente a été adoptée jusqu'à la température de 300 °C, cela permet d'éviter tout risque d'explosion du tube. Pendant l'étape de fusion à 1150°C (figure III.12), le tube contenant le produit est remué manuellement.

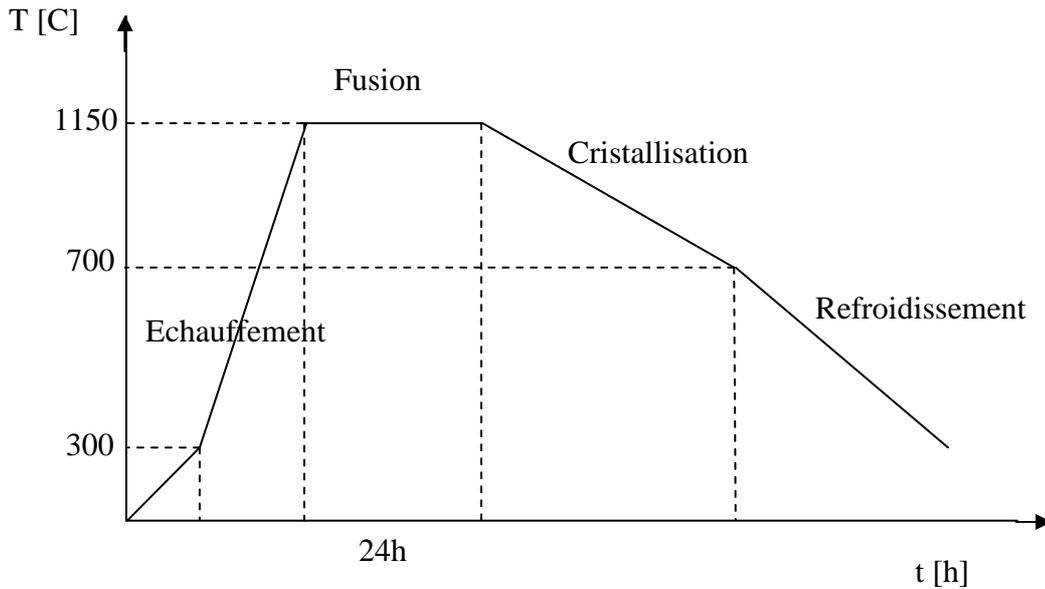


Figure III.12 : Schéma de la température en fonction du temps.

Les échantillons CIGS obtenus ne présentent ni fissures ni trous, mais fragiles par rapport aux composés CIS élaborés par la même méthode. Ceci est dû aux problèmes de dosage des éléments de départ.

III.5- L'effet des défauts ponctuels sur les propriétés électriques du composé CuInGaSe_2 :

Le type de conductivité qui domine dans les composés chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est lié à la concentration des porteurs majoritaires, qui sont à leur tour liées aux types de défauts ponctuels qui résident dans le composé [49], [50], (figure III.13).

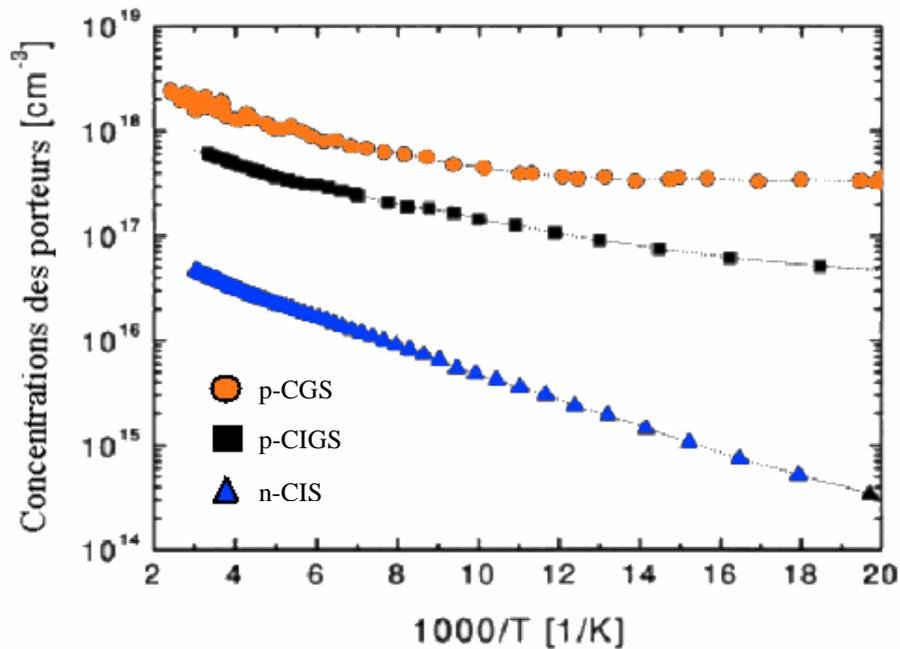


Figure III.13 : Concentration des porteurs en fonction de la température pour des monocristaux de CIS, CIGS et CGS réalisés par la méthode CVT.

Les défauts ponctuels les plus importants sont :

- 1 Les lacunes Cu (V_{Cu}) qui représentent le niveau accepteur qu'on notera (A_1) sont liées à une conduction type p. Les composés CIGS et CGS sont plus favorables à la formation de ces défauts.
- 2 Les lacunes Se (V_{Se}) qui représentent le niveau de donneurs qu'on notera (D_1) sont liées à une conduction type n. Ces défauts se trouvent surtout dans le composé CIS.
- 3 Les défauts complexes sont composés d'interstitielles III_{Cu} : Ga, In, et lacunes V_{Cu} . Ils présentent un deuxième niveau de donneurs (D_2), ces défauts sont aussi présents le plus souvent dans le composé CIS.

Ces défauts et leurs énergies d'activation sont donnés dans le tableau III.6.

	E_{A1} (meV)	E_{D1} (meV)	E_{D2} (meV)	E_g (eV)
	V_{Cu}	V_{Se}	$V_{Cu-III_{Cu}}$	
CuInSe ₂	45	60	25	1.044
CuIn _{0,5} Ga _{0,5} Se ₂	50	70	110	1.490
CuGaSe ₂	60	80	130	1.735

Tableau III.6 : Energie de formation des défauts ponctuels dans les monocristallins CIS, CIGS et CGS.

On constate que les niveaux de défauts qui dominent dans le (CuIIISe₂) sont (A₁, D₁, D₂). Pour le niveau de D₂ les défauts III_{Cu} se forment plus facilement dans le composé CIS. Cela est due d'une part, au gap du CIS plus petit par rapport à celui du CIGS, ce qui diminue la probabilité de formation de ce type de défaut dans les composés CIGS. D'autre part, la différence entre la taille des atomes du Ga qui sont plus petites que les atomes de In. La compression des mailles élémentaires augmente le niveau de la bande de conduction dans le composé CIGS [49], ceci ce traduit par une conduction de type (p) dans ce composé. Notons enfin, que l'énergie d'activation des défauts varie en fonction de la composition du gallium (figure III.14).

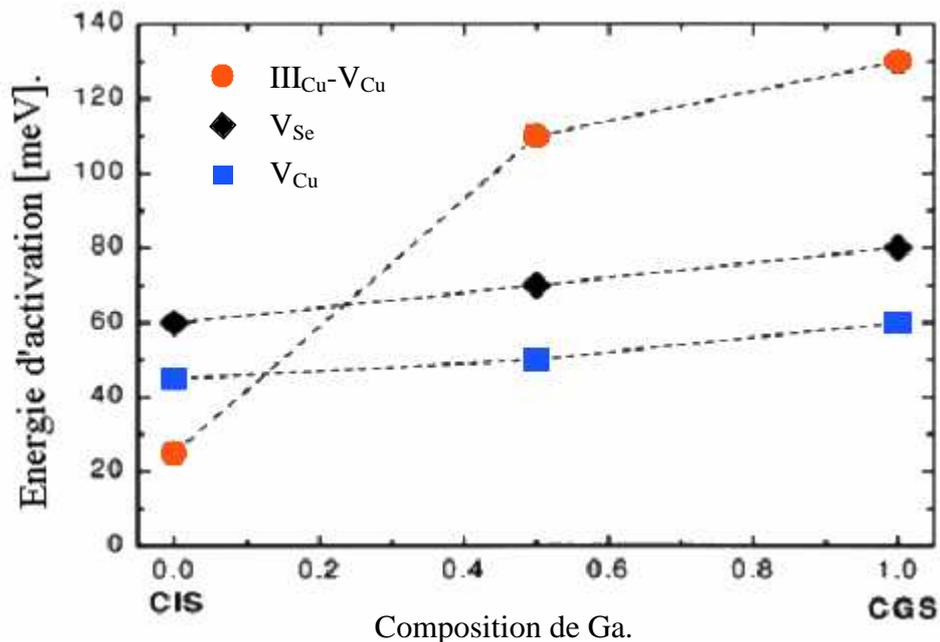


Figure III.14 : Energie d'activation des défauts dominants dans un monocristal de CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ en fonction de la composition de Ga.

A. Rochett [51] a noté que les défauts liés au sélénium ont une énergie d'activation plus grande que les défauts de types métalliques (figure III.15 et figure III.16). Par ailleurs, les défauts de types interstitielles $\text{Ga}^{2+}_{\text{Cu}}$ ont une énergie d'activation supérieure à celle du $\text{In}^{2+}_{\text{Cu}}$, mais leur effet est le même sur les propriétés électriques du composé [52].

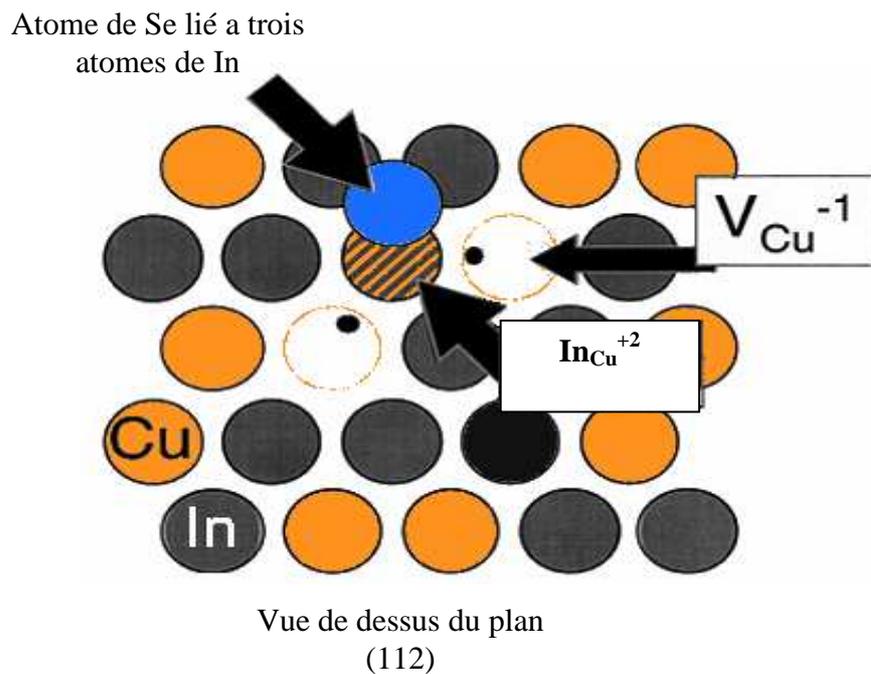


Figure III.15 : Arrangement des défauts ponctuels ($\text{V}_{\text{Cu}}^{-1} \text{In}_{\text{Cu}}^{2+} \text{V}_{\text{Cu}}^{-1}$).

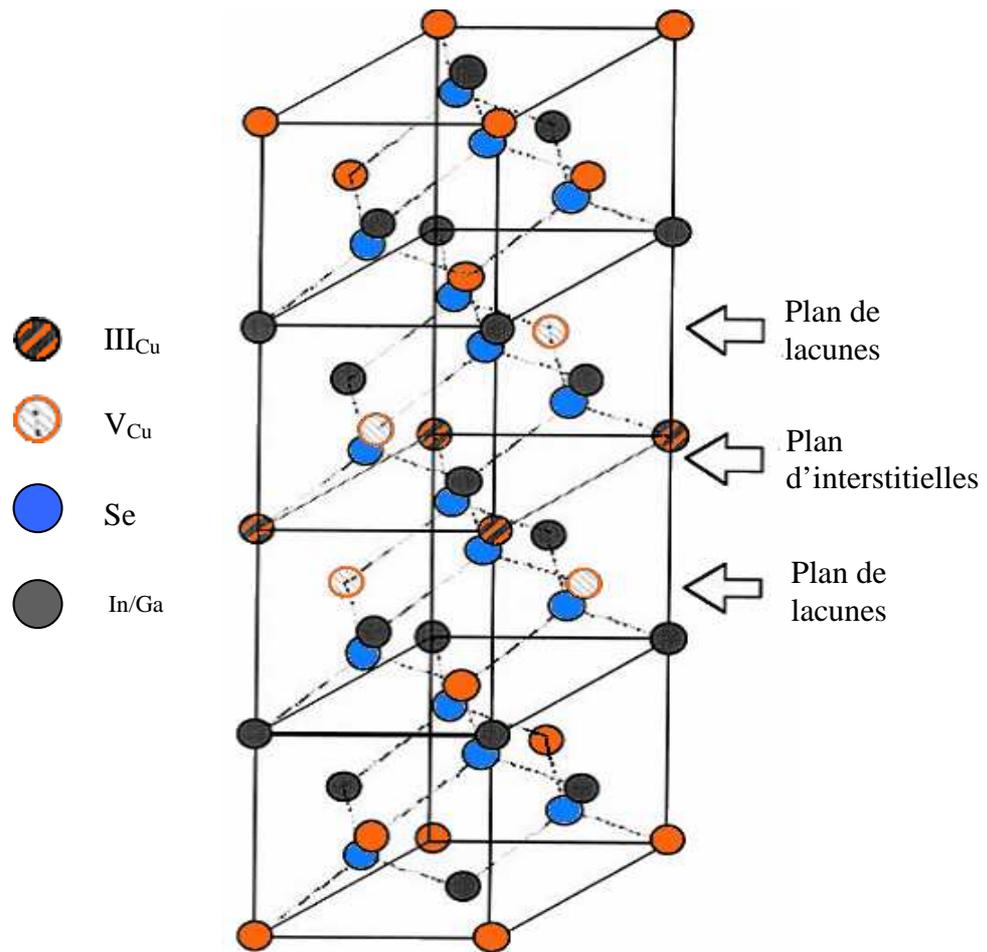


Figure III.16 : Un plan des défauts ponctuels III_{Cu} V_{Cu} organisé selon une structure chalcopyrites et électriquement neutre.

III.6- Conclusion :

La compréhension des différentes réactions au cours de la formation des composés chalcopyrites est très importante lors de la préparation des échantillons, sachant que les différentes réactions qui se déroulent dans les deux ternaires CIS et CGS existent aussi lors de l'élaboration du quaternaire CIGS. Le dosage des différentes compositions de matériau est un facteur déterminant, non seulement dans les étapes de réalisation des échantillons, mais aussi, dans la détermination du type de conduction dominante.

Chapitre IV

**IV- Optimisation des
paramètres d'élaboration du
composé CuInGaSe₂**

IV – Optimisation des paramètres d’élaboration du composé CuInGaSe₂

IV.1- Introduction :

Ce travail a pour but principal d’étudier et d’optimiser les paramètres d’élaboration des lingots du composé quaternaires de type CuInGaSe₂ (CIGS) au niveau du laboratoire. Cette optimisation permet d’obtenir des échantillons sous forme massif, destinés à être utilisés comme élément de base dans la réalisation des cellules solaires. A cette fin, nous avons tout d’abord étudié les différentes techniques d’élaboration et les résultats obtenus sur ces composés. Ces résultats nous ont été utiles par la suite dans nos expériences, où ils nous ont permis d’obtenir le cycle thermique et les étapes à suivre pour l’élaboration et l’obtention des lingots de CIGS de bonnes qualités cristallines, et qui peuvent être exploités dans la conversion photovoltaïque.

IV.2- Optimisation des paramètres d’élaboration des lingots CuInGaSe₂ :

Dans ce travail, nous avons utilisé une technique inspirée de la méthode de Bridgman. Cette technique a été mise au point au niveau du laboratoire pour l’élaboration du silicium polycristallin destiné à la fabrication des cellules solaires (figure IV.1) [4]. Cependant d’autres chercheurs du laboratoire l’ont utilisée pour l’élaboration des lingots de CIS et CGS [5], [6]. Les échantillons obtenus sont de bonnes qualités cristallines. Nous avons donc utilisé cette technique pour l’optimisation et l’élaboration du composé quaternaire CuInGaSe₂ destiné à être déposé comme couche absorbante dans la conversion photovoltaïque. Pour cela, et après avoir fait l’étalonnage du four, nous avons fait plusieurs expériences à vide afin de nous familiariser et d’optimiser le système de tirage.

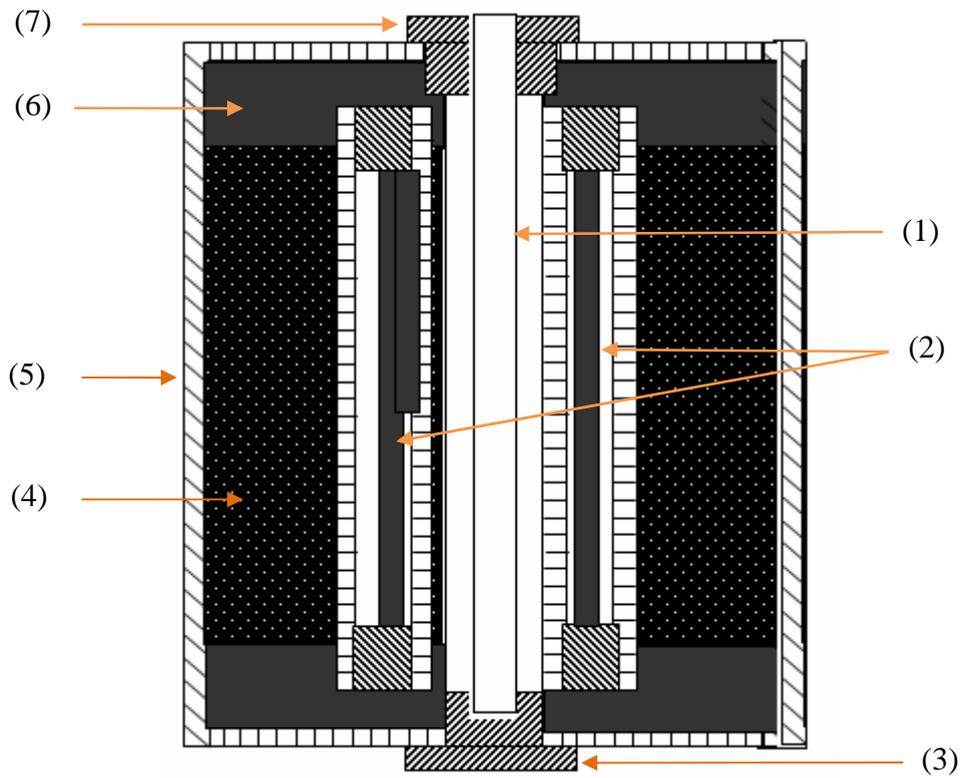


Figure IV.1 : Représentation schématique du four.

Le four schématisé par la figure IV.1 comprend les éléments suivants :

- (1) : Tube en quartz.
- (2) : Eléments chauffants.
- (3) : Disque isolant
- (4) : Isolant.
- (5) : Cadre en fente.
- (6) : Simon réflecteur de chaleur.
- (7) : Élément isolant.

Pour réaliser le cycle nous avons suivi les étapes suivantes :

IV.2.1- L'étalonnage du four :

Pour bien déterminer l'emplacement du tube à l'intérieur du four, nous avons tout d'abord fait un étalonnage. Pour cela, nous avons mesuré la variation de la température en fonction de la distance x qui représente la longueur du four, les résultats montrent que la température reste fixe au milieu du tube. Résultat qui coïncide avec ceux réalisés par N. Djedid [5] (figure IV.2). La suite du travail consiste à réaliser plusieurs paliers, où nous avons constatés que la température affichée par le thermocouple et celle du four diffère de quelques degrés au début du palier. Cependant, cet écart de température diminue de plus en plus que la durée du palier est grande jusqu'à atteindre 1°C de différence. Chose qui a été prise en compte lors de la mise en place du cycle de température.

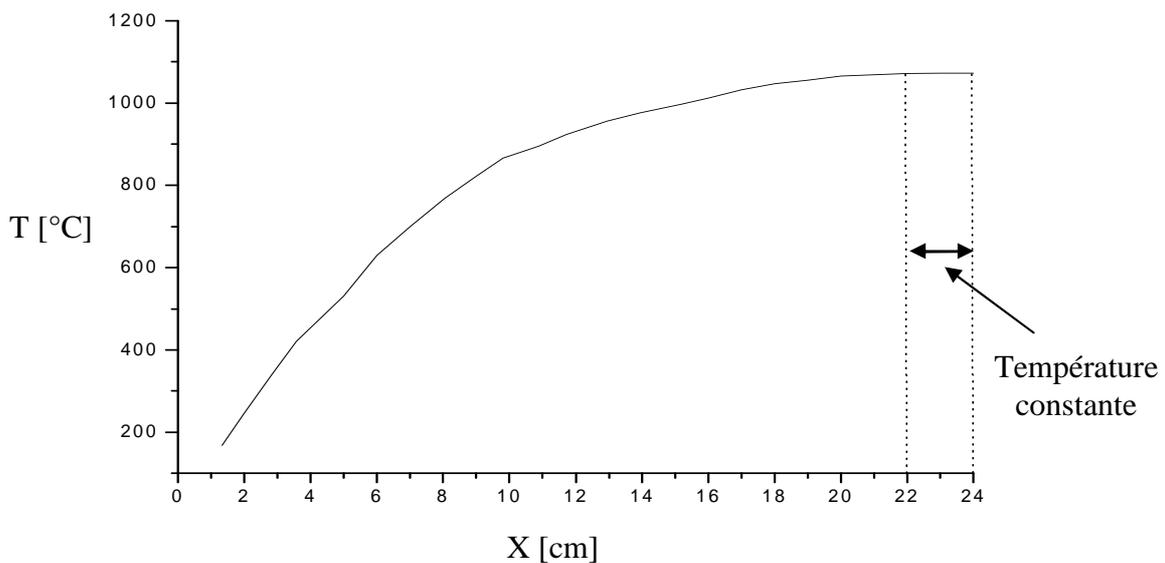


Figure IV.2 : Profil de la température en fonction de la distance x .

IV.2.2- Propriétés des éléments de base :

Chaque élément qui rentre dans la préparation du composé CuInGaSe_2 a des propriétés physiques et chimiques bien définies. Ainsi, on donne dans le tableau (IV.1) les propriétés les plus importantes des éléments utilisés dans nos expériences :

Elément	Classification ^a	Masse atomique molaire M [g. mol ⁻¹]	Pureté	Température de fusion en [°C]
Cu	I b	63.55	99,999	1083
Ga	III a	69.72	99,999	30
In	III a	114.82	99,999	156
Se	VI a	78.92	99,999	217

^a : Classification selon le tableau périodique des éléments.

Tableau IV.1 : Propriétés physiques du Cuivre, Gallium, Indium et Sélénium.

IV.2.3- La pesée des éléments :

Le dosage des éléments utilisé dans l'élaboration du composé est un facteur déterminant dans la qualité finale des échantillons. La pesée des éléments qui rentre dans la formation du composé CuInGaSe_2 est une étape cruciale avant le passage au four. En effet, la diminution de la quantité de gallium risque de donner des échantillons de quaternaire très fragile [26], [31], ce qui cause des problèmes lors des étapes d'analyse et de manipulation des échantillons. Dans notre travail, la composition moléculaire des éléments de base est : Se (50%), Cu (25%), Ga (12,5%), In (12,5%). Les pesées ont été réalisées avec une balance électronique d'une grande précision (figure IV.3).



Figure IV.3 : Balance électronique.

Pour la pesée, on a fixé la masse du gallium comme référence, car le gallium est un élément difficile à manipuler et à peser. Le calcul de la masse des autres éléments se fait de la manière suivante :

$$m_{Ga} = x(\text{grammes})$$

$$m_{Se} = \frac{x}{M_{Ga}} 4M_{Se}$$

$$m_{Cu} = \frac{x}{M_{Ga}} 2M_{Cu}$$

$$m_{In} = \frac{x}{M_{Ga}} M_{In}$$

Où M_{Se} , M_{Cu} , M_{In} , M_{Ga} sont respectivement les masses atomiques du Sélénium, Cuivre, Indium et Gallium.

Les résultats de la mesure sont regroupés dans le tableau IV.2 :

Echantillon	Masses théoriques [g]				Pesées expérimentales [g]			
	m_{Ga}	m_{Se}	m_{Cu}	m_{In}	m_{Ga}	m_{Se}	m_{Cu}	m_{In}
CuInGaSe₂	0,4589	2,0789	0,8366	0,7557	0,4589	2,0839	0,8362	0,7066

Tableau IV.2 : Résultat de la pesée des éléments.

IV.2.4- Préparation et développement de la croissance des lingots CuInGaSe₂ :

Le tube en quartz destiné à recevoir le mélange des éléments doit subir au préalable un nettoyage à l'eau désionisée, puis un passage dans un four à 80°C pendant 2h pour éliminer les résidus [53]. Il est ensuite chargé par le mélange des quatre éléments (Cu, In, Ga, Se₂), puis scellé sous vide secondaire (figure IV.4).



Figure IV.4 : Tube chargé par le mélange des éléments.

Le tube est introduit à l'intérieur du four jusqu'au point fixé préalablement par l'étalonnage. Ce point doit recevoir le maximum d'énergie (figure IV.5).

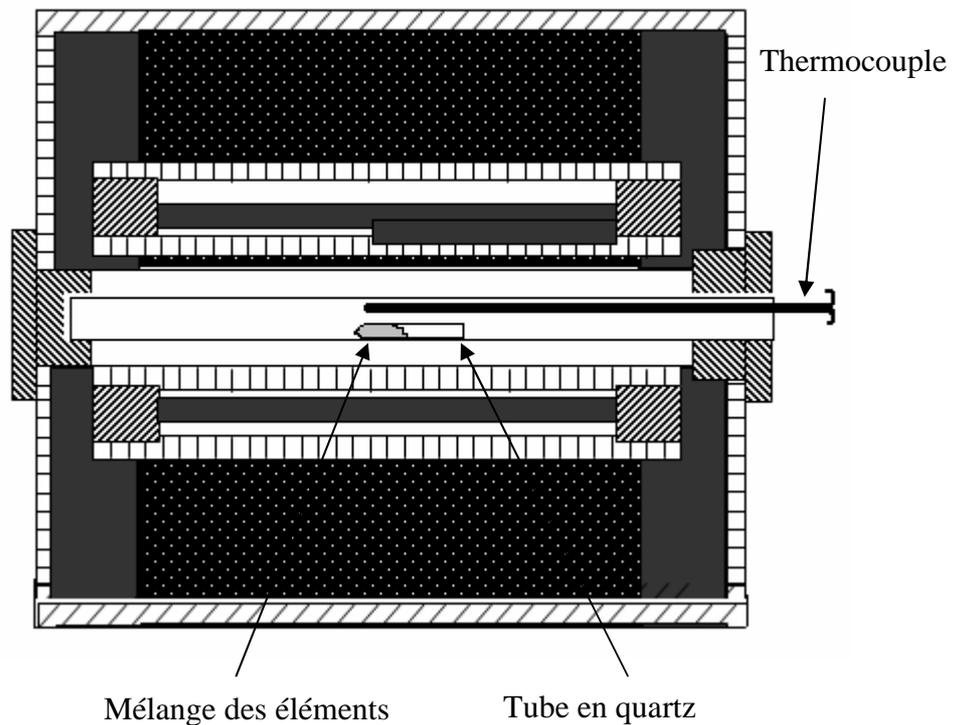


Figure IV.5 : Préparation du four pour l'expérience.

IV.2.5- Réalisation du CIGS :

Avant de démarrer l'expérience pour l'optimisation des paramètres d'élaboration du composé CuGaInSe_2 , plusieurs recherches ont été nécessaires afin de bien comprendre l'étape de cristallisation des lingots CIGS. Pour cela, nous avons fait des études sur les techniques de croissance du CIGS, tout en mettant l'accent sur les changements dans les modes d'élaboration et d'optimisation qui ont été apportés par différents chercheurs dans ce domaine. Ces études montrent que la plupart des méthodes d'élaboration de ce composé rencontrent des problèmes de gradient de température, donnant des échantillons fissurés. Cependant, il est possible d'éviter ce problème en réalisant un gradient de température linéaire. A cette fin, plusieurs expériences ont été faites dans le but d'aboutir au schéma théorique du cycle thermique (figure IV.6). Il en résulte quatre étapes déterminantes à l'optimisation : échauffement, fusion, cristallisation et refroidissement. Les étapes seront détaillées dans la suite de ce travail.

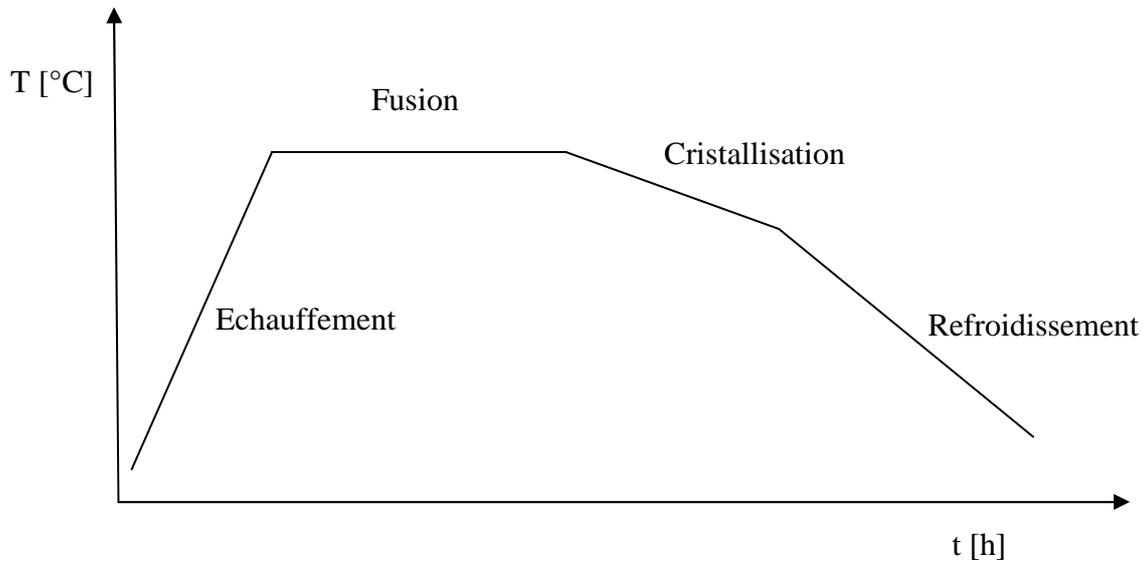


Figure IV.6 : Schéma théorique du cycle de température en fonction du temps ($T = f(t)$).

Plusieurs étapes d'optimisations doivent être franchies afin d'aboutir à un résultat qui satisfait les conditions exigées par l'élaboration des lingots CIGS, destinés à l'industrie des cellules solaires. Nous avons fait des investigations et apportés des modifications dans les paramètres d'élaboration, afin qu'ils s'adaptent parfaitement aux différents processus qui se déroulent au cours de la croissance et nous permettent d'avoir des échantillons de bonnes qualités.

Étape 1- L'échauffement :

Le but de ce travail est la recherche de la vitesse nécessaire à l'échauffement. Pour cela, on fixe la vitesse d'échauffement à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à la température de fusion du cuivre (1083°C) où un pallier de 10h (figure IV.7) est adoptée. A cette température on considère que tous les éléments sont en phase liquide et peuvent bien se mélanger.

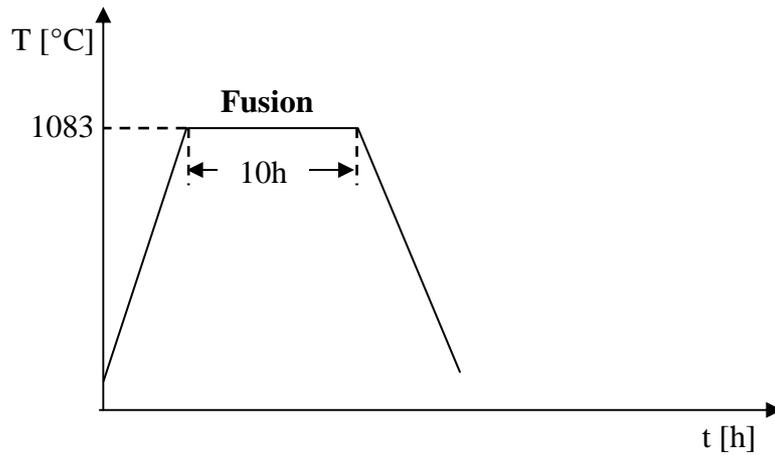


Figure IV.7 : Schéma du cycle ($T=f(t)$).

Le résultat été catastrophique, le tube en quartz qui contenait le mélange des éléments s'est brisé au cours de l'étape d'échauffement. Les réactions chimiques et les formations des phases binaires qui se déroulent au cours de l'étape d'échauffement créent une pression sur les parois du tube. Ainsi, une vitesse d'échauffement trop élevé conduit à une augmentation de ce phénomène, et peut conduire à l'explosion du tube. Pour éviter ce problème, un palier de 300°C d'une durée de 5h a été rajouté et une vitesse d'échauffement de 1°C/mn est adoptée (figure IV.8).

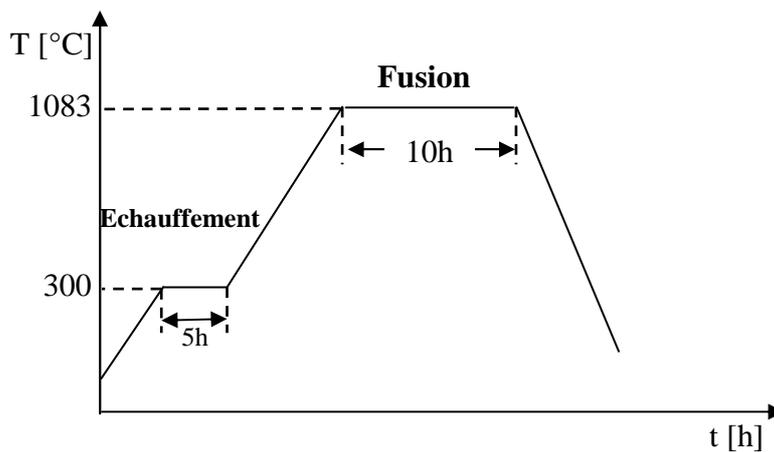


Figure IV.8 : Première modification du schéma du cycle ($T=f(t)$).

Par cette modification, le tube ne s'est pas brisé. Néanmoins, le résultat des échantillons élaborés n'est pas concluant, ces échantillons ne sont pas totalement solidifiés d'une façon homogène, cela est due à la température de fusion de 1083°C qui n'est pas adéquate à la bonne fusion de tous les éléments.

Étape 2- La fusion :

La température de 1083°C ne suffit pas à faire fondre tous les éléments de base. Aussi la durée de 10h est trop courte pour que tout le mélange n'arrive à la bonne fusion. Pour remédier à cela, une optimisation de la température a été faite avec un pas de 10°C jusqu'à la bonne valeur qui est de 1150°C et une durée de fusion de 25h (figure IV.9) [5].

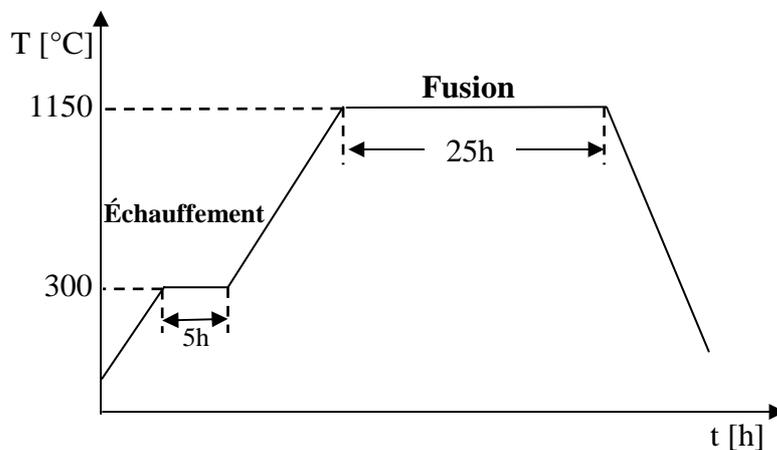


Figure IV.9 : Deuxième modification du palier de fusion.

La solidification des échantillons est réalisée dès que la température de fusion atteint 1150°C, mais les échantillons obtenus n'ont pas une bonne morphologie et sont très fragile. Une étape de cristallisation est donc nécessaire.

Étape 3- La cristallisation :

L'étape de cristallisation détermine la qualité des échantillons obtenus, une cristallisation trop rapide risque de donner des échantillons fragiles est crée des phases indésirables. Pour cela, un palier de 24h (figure IV.10) a été instauré à la température de 950°C. Ce palier permet d'homogénéiser et de favoriser la formation de la phase chalcopryrite.

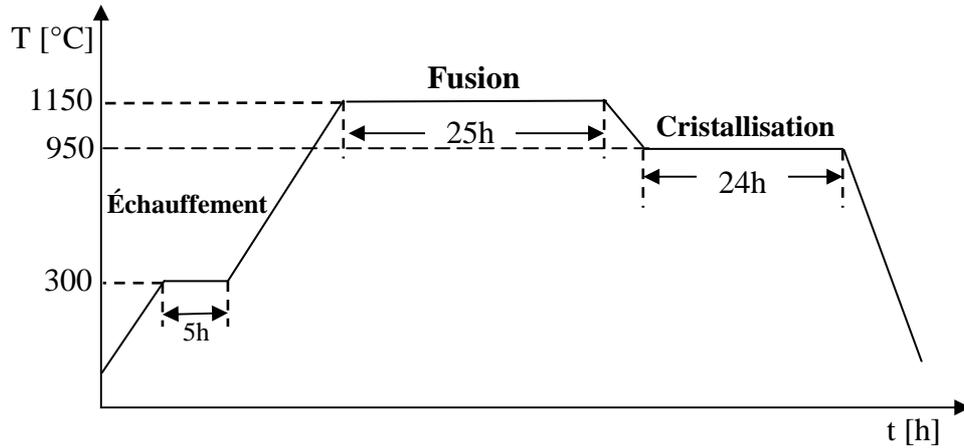


Figure IV.10 : Rajout du palier de cristallisation.

Les échantillons obtenus sont homogènes et présentent des fissures. Cela est due à la vitesse de refroidissement qui a été trop rapide.

Étape 4- Le refroidissement :

Un refroidissement trop rapide et brutal risque de donner des échantillons fragiles. Pour éviter cela, nous avons réduit la vitesse de refroidissement de 10 à 1°C/mn. Les échantillons CIGS obtenus dans ces conditions sont de bonnes qualités et sont comparables à d'autres composés CIGS élaborés par d'autres méthodes [26]. Ainsi, le cycle thermique nécessaire à l'élaboration du CIGS est présenté par la figure IV.11.

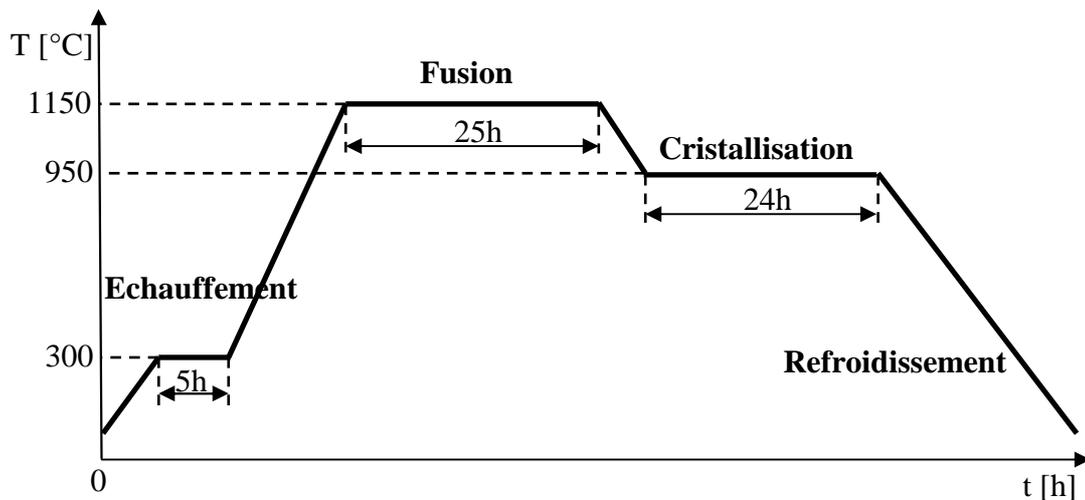


Figure IV.11 : Schéma du cycle de température en fonction du temps optimisé pour la réalisation d'échantillon chalcopyrite quaternaire CuInGaSe_2 .



Figure IV.12 : Photo d'échantillon du composé CuInGaSe₂.

Les étapes nécessaires à l'élaboration du composé CuInGaSe₂ sont :

Au début une vitesse d'échauffement de 1°C/mn doit être suivie jusqu'à la température de 300°C ou on entame un palier de 5 h à 300°C, pour éviter l'explosion du tube, dû à la pression créée par la réaction de formation des phases secondaires. Ensuite, on poursuit l'étape d'échauffement à la vitesse de 1°C/mn jusqu'à la température de 1150°C. A cette température un palier de 25 h a été instauré pour permettre aux éléments de bien se mélanger au cours de la phase liquide. Une température plus faible ou une durée plus courte risque de donner des échantillons non homogènes. Au cours de l'étape de cristallisation, on commence par un refroidissement à une vitesse de 1°C/mn jusqu'à 950°C où on entame un palier de 24h. Ce palier permet la stabilisation et la formation de la phase voulue, et évite une cristallisation trop rapide, qui risque de créer des phases secondaires indésirables. Enfin une vitesse de refroidissement de 1°C/mn jusqu'à la température ambiante vient clore le cycle.

Les lingots obtenus dans ces conditions seront broyés et déposés en couches absorbantes par la technique CSVT [54]. Cette technique est en cours de réalisation dans le laboratoire figure IV.13.

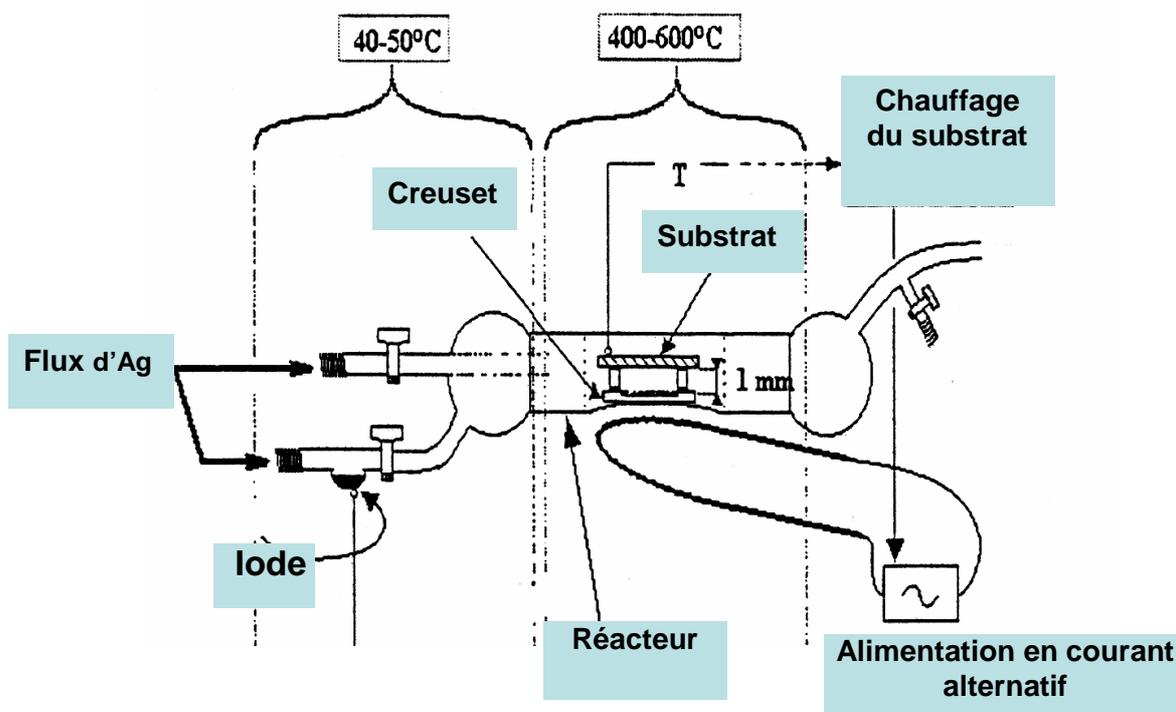


Figure IV.13 : Technique de dépôt CSVT.

IV.3- L'analyse par diffractions de rayons X :

Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à la méthode de caractérisation par rayons X. L'utilisation de la méthode de diffractions de rayons X est un outil très performant pour déterminer la structure des cristaux. L'identification des phases cristallines par diffraction de rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans est nommée distance réticulaire ou d_{hkl} (figure VI.14). Les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal.

Selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (figure IV.15).

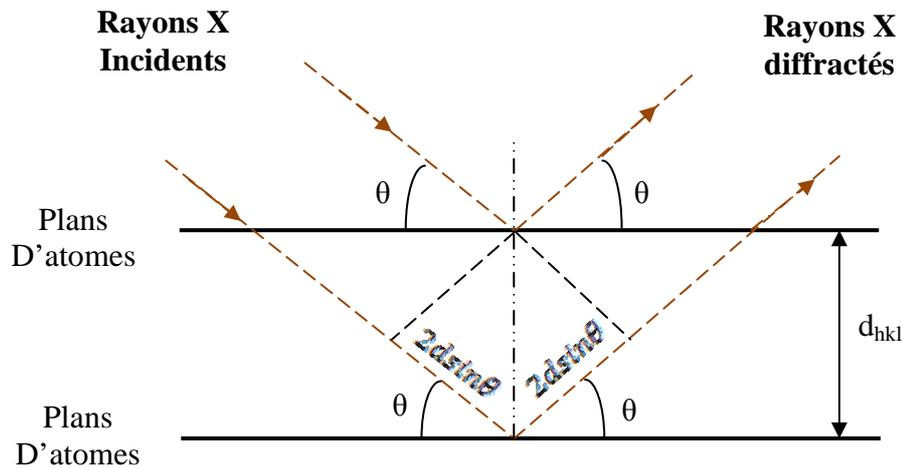


Figure IV.14 : Distance entre les plans réticulaires (d_{hkl}).

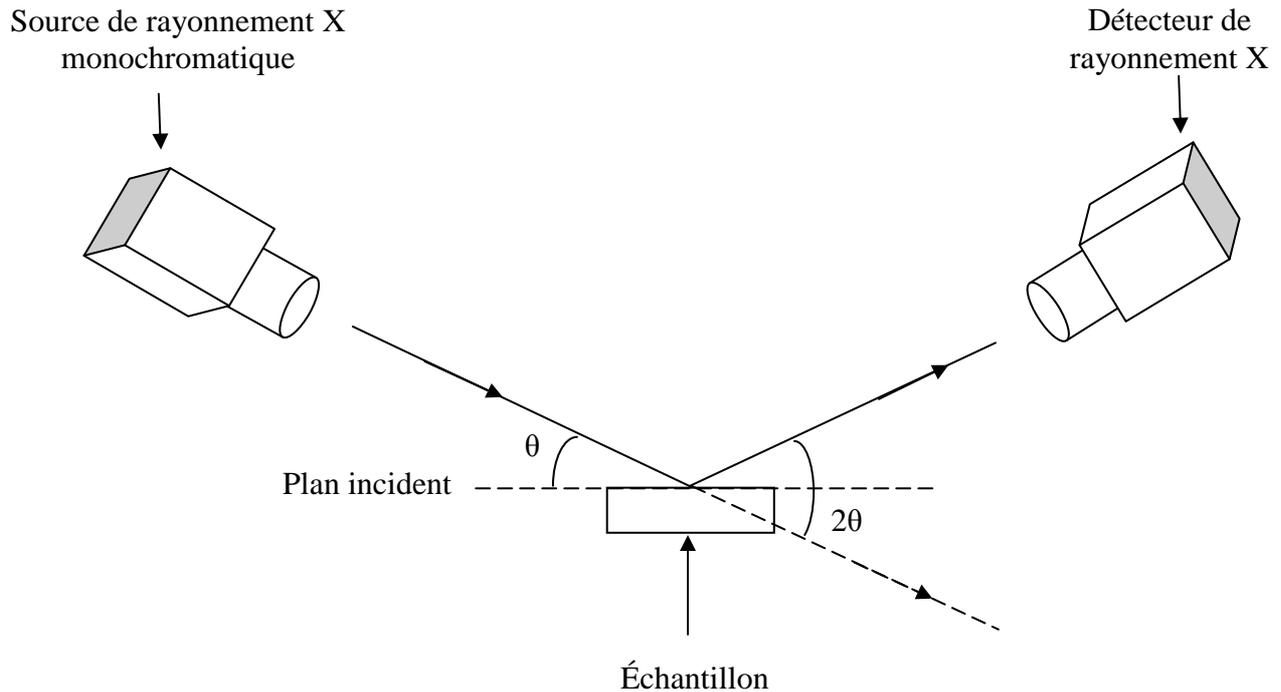


Figure IV.15 : Schéma décrivant le principe de la diffraction des rayons X.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre avec des spectres de phases connues. Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations (λ) on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal. La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit:

- 1 mesure des angles θ_{hkl} sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- 2 calcul des valeurs de d_{hkl} correspondantes, d'après la loi de Bragg.
- 3 comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues avec celles de substances connues.
- 4 comparaison des intensités relative des pics dans les spectres données avec celle des substances connues.

Des analyses de diffraction des rayons X ont été faites sur les lingots élaborés, mais les résultats obtenus ne nous permettent pas de suivre avec exactitude les différentes phases qui se forment, car le dispositif utilisé n'était pas bien adapté à cette étude. Néanmoins, ces résultats constituent un test rapide sur la qualité chalcopirite du matériau obtenus et qui nécessitent une étude approfondie en utilisant des dispositifs adéquats.

IV.4- Conclusion :

Ce travail concerne l'optimisation et la réalisation des lingots du composé CuInGaSe_2 destiné à la fabrication des cellules solaires à bas prix de revient. Dans ce cadre, nous avons étudié et optimisé l'élaboration du composé CuInGaSe_2 . A cette fin, des paliers de température ont été instaurés et le cycle thermique nécessaire à l'élaboration a été obtenu. Les échantillons élaborés ont une bonne morphologie et ils peuvent être utilisés dans la conversion photovoltaïque. Des tests préliminaires par diffractions des rayons X ont été faits, mais une étude cristallographique approfondie est nécessaire pour optimiser d'avantage les paramètres d'élaboration.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'optimisation et la réalisation des lingots du composé CuInGaSe_2 destiné à la fabrication des cellules solaires à bas prix de revient. En effet, l'inconvénient majeur de la filière photovoltaïque reste le coût encore important. Car, c'est bien le prix de revient du kilowattheure qui sera le facteur déterminant dans les applications photovoltaïques. Ce travail réside dans le cadre des efforts de recherche qui s'orientent essentiellement vers l'élaboration des échantillons de CIGS de bonnes qualités, qui peuvent donner des composés photovoltaïques efficaces. A cette fin, nous avons tout d'abord fait une étude sur les différentes techniques d'élaboration et les caractéristiques électroniques des échantillons obtenus. L'utilisation de ces résultats nous a permis d'optimiser les paramètres d'élaboration du CuInGaSe_2 au niveau du laboratoire. Ces paramètres sont constitués essentiellement de la durée et la vitesse des étapes d'échauffement, de cristallisation et de refroidissement. Ces vitesses doivent être lentes pour permettre une bonne cristallisation et pour garantir un résultat homogène à la fin de l'étape de refroidissement. Des paliers de température sont instaurés pour réduire le phénomène de pression due à la réaction du mélange au cours de l'échauffement, aussi pour donner le temps nécessaire aux éléments afin de se combiner au cours de la fusion. Enfin, ces paliers permettraient la formation de la phase chalcopyrite au cours de la cristallisation. Le cycle thermique nécessaire à l'élaboration du composé CuInGaSe_2 a été mis au point. Les échantillons élaborés ainsi se présentent avec une bonne morphologie et sont comparables à d'autres matériaux du même type élaborés par d'autres techniques. Ils peuvent donc être utilisés dans la fabrication des cellules solaires. Cependant une étude cristallographique suivie d'une étude électrique qui concerne particulièrement la conductivité et la mobilité électrique par effet Hall sont nécessaires pour optimiser d'avantage le système de tirage. Ceux-ci constituent nos travaux futurs.

Références

Références:

- [1] H.S. Ullal, K. Zweibel and B. von Roedem, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, 301 (1997).
- [2] E.S. Fairbanks and M.T. Gates, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Cod, 979 (1997).
- [3] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovolt : Res. Appl. 11(4), 225–230, (2003).
- [4] R. Zegari, Thèse de Magister, Université Baji Moktar, 2001.
- [5] N. Djedid, Thèse de Magister, Université Baji Moktar, 2006.
- [6] O. Benhalima, Thèse de Magister, Université Baji Moktar, 2007.
- [7] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, and H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25, 434 (1974).
- [8] N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, and C. Paorici, Appl. Phys. Lett. 30, 108 (1977).
- [9] W.E. Devaney, R.A. Michelsen, and W.S. Chen, 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE Publishing, NY, p. 173, (1985).
- [10] J.L. Hernaández, A. Rockett, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996, Washington, DC, May, 1996, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, p. 973, (1996).
- [11] W.N. Shafarman, R. Klenk, B.E. McCandless, J. Appl. Phys. 79 (9), 7324, (1996).
- [12] D.J. Schroeder, J.L. Hernandez, G.D. Berry, A. Rockett, J. Appl. Phys. 83 (3) 1519, (1998).
- [13] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock, (Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂), Thin Solid Films. 387, 71-73, (2001).
- [14] U. Rau, Appl. Phys. Lett, 74, 111, (1999).
- [15] F. Kessler, D. Rudmann, Solar Energy 77, 685–695, (2004).
- [16] K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, Thin Solid Films 511–512, 613–622. (2006).
- [17] M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A.O. Pudov, J.R. Sites, Proceedings 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, p. 570, (2003).
- [18] R.N. Bhattacharya, K. Ramanathan, Solar Energy 77, 679–683, (2004).
- [19] V. Gowrishankar, C.K. Luscombe, M.D. McGehee, J.M.J. Frechet, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91 807–812, (2007).

- [20] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmler, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, and F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4482, (2001).
- [21] L. Kronik, L. Burstein, M. Leibovitch, Y. Shapira, D. Gal, E. Moons, G. Hodes, D. Cahen, D. Hariskos, R. Klenk, and H. W. Schock, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1405, (1995).
- [22] U. Rau and H. W. Schock, edited by M. D. Archer and R. Hill, Imperial College Press, London, UK, (2001).
- [23] U. Rau and H. W. Schock, *Appl. Phys. A* 69, 131, (1999).
- [24] W.W. Lam, Thèse de Doctorat, M. Eng., McGill University, (1998).
- [25] W.W. Lam, I. Shih, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 50, 111-117, (1998).
- [26] H. Du, C.H. Champness, I. Shih, T. Cheung, *Thin Solid Films*, 480–481, 42–45, (2005).
- [27] L.S. Yip, I. Shih and C.H. Champness, *Journal of Crystal Growth*, 129, 102-106, (1993).
- [28] Z.A. Shukri, C.H. Champness and I. Shih, *Journal of Crystal Growth*, 129, 107-110, (1993).
- [29] Z.A. Shukri, C.H. Champness, *Journal of Crystal Growth*, 191, 97-107, (1998).
- [30] C.H. Champness, I. Shih, H. Du, *Thin Solid Films*, 431-432, 68-72, (2003).
- [31] T.F. Ciszek, *Journal of Crystal Growth*, 79, 689-694, (1986).
- [32] K. Yoshino, H. Yokoyama, K. Maeda, T. Ikari, *Journal of Crystal Growth*, 211, 476-479 (2000).
- [33] X. Huang, K. Terashima, K. Izunome, S. Kimura, *Journal of Crystal Growth* 149, 59-63, (1995).
- [34] H. Miyake, T. Haginoya, K. Sugiyama, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50, 51-56, (1998).
- [35] Y. Okano, S. Nishino, S. Ohkubo, S. Dost, *Journal of Crystal Growth* 237–239, 1779–1784, (2002).
- [36] A.M. Fernandez, R.N. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, 474, 10–13, (2005).
- [37] I.H. Choi, D.H. Lee, *Thin Solid Films*, 515, 4778–4782, (2007).
- [38] G. Masse, L. Yarzhou et K. Djessas, *J. Phys. III France*, 3, 2087-2099, (1993).
- [39] G. Masse, K. Djessas, C. Monty, F. Sibieude, *Thin Solid Films*, 414, 192–198, (2002).
- [40] G. Voorwinden, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films*, 431–432, 538–542, (2003).
- [41] T. Negami, T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, M. Muro, H. Inoue, M. Kitagawa, *Thin Solid Films*, 403–404, 197–203, (2002).

- [42] O. Lundberg, M. Bodegard, L. Stolt, *Thin Solid Films*, 431–432, 26–30, (2003).
- [43] H. Matsushita, H. Jitsukawa, T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth*, 166, 712-717, (1996).
- [44] Z. A. Shkri, C. H. Champness, *Acta Crystallogr b* 53, 620, (1997).
- [45] T. Wada, T. Negami, M. Nishitani, *J. Mater. Res.* 9, 65, (1994).
- [46] Y. Seki, S. Sato, O. Oda, *J. Crystal Growth*, 171, 32, (1997).
- [47] H. Matsushita, T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth*, 160, 71, (1996).
- [48] Z.A. Shukri, C.H. Champness, *Journal of Crystal Growth*, 166 708-711, (1996).
- [49] J. H. Schön, Ch. Kloc, E. Bucher, *Thin Solid Films*, 361-362, 411-414, (2000).
- [50] H. Matsushita, K. Mitake, T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth*, 275, e445–e450, (2005).
- [51] A. Rockett, *Thin Solid Films*, 361-362, 330-337, (2000).
- [52] A. Zunger, S. B. Zhang, S. H. Wei, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997, Anaheim, CA, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, p. 313, (1997).
- [53] I. Shih, A. Vahid Shahidi and C.H. Champness, *Journal of Crystal Growth*, 70, 411-414, (1984).
- [54] B. Hadjoudja, K. Konan, B. Chouial, R. Zeggari, A. Chibani, *Journal of Applied Sciences*, 7 (10), 1432-1436, (2007).