

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة –

Juin 2010

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister

**Etude du composé ternaire CuGaSe_2 en vu de
son utilisation pour des applications
photovoltaïques**

Option : Physique et Applications des Semi-conducteurs

Par

Houda FELFLI

Directeur de mémoire: Dr Bouzid HADJOUJDA

MC. Univ. de Annaba

Devant le jury :

PRESIDENT : Mme. Zahia HADJOURB Prof. Univ d'Annaba

EXAMINATEURS : Mr. Allaoua CHIBANI Prof. Univ d'Annaba
Mme. Triki HOURIA M.C. Univ d'Annaba
Mr. Baghdadi CHOUIAL M.C. Univ d'Annaba

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

✦ رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي وأن أعمل
صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين ✦
صدق الله العظيم

الإهداء

حمدا وليس لواحد إلاك
في كل شيء أستبين علاك
ماخاب يوما من دعا ورجاك

رب لك الحمد العظيم لذاتك
إن لم تكن عيني تراك فإنني
يا منبت الأزهار عاطرة الشذى

بعد أن أنعم الله بإتمام رسالتي أحب أن أهديتها كعربون محبة رمزية إلى:

معلم الأمة... الذي وصفه الله قائلا: (وإنك لعلی خلق عظیم)

صدق الله العظيم

أمي العزيزة... وأبي العزيز.... رحمه الله
إخوتي الأعداء.... يارفقة عمري وبسمة قلبي أنتم لي بسمة من أمان يا من حفظتم
علي من غدرات الزمان وكنتم لي الأمن والسلوان يا أحبتي أهدي رسالتي مع خالص الحب
والحنان.
أساتذتي الكرام يابستان العلوم يازهرا وأريج وريحان ياشعلة تنير درب الإنسان على
مدى الأزمان يا من شفقتم بسواعدكم طريقنا ورصقتموه لنا لنعبر ونحن قد اطمأنا من غدر
الزمان ، إليكم يا مدرسي الكرام أهدي رسالتي مع فائق الاحترام.
وخاصة إلى الأستاذ القدير والفاضل
بوزيد حجوجة

هدى

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mon défunt père,
à ma mère, à ma 2^{ème} mère Pr Zahia Hadjoub,
à mon 2^{ème} père Dr Bouzid Hadjoudja,
à Mes frères et sœurs, et à tous
Ceux qui me sont chers.*

Je le dédie aussi à mes nièces : Manel et Dalal.

Houda Felfli

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.

Ce travail à été réalisé au sein du Laboratoire des Semi-conducteurs (LSC) à l'université Badji Mokhtar, Annaba.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, le docteur **Bouzid HADJOUJJA**, pour les conditions de travail et d'encadrements idéales dans lesquelles s'est déroulé ce travail. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, son enthousiasme, et la confiance qu'il m'a toujours accordée.*

*Je remercie très chaleureusement madame le professeur **Zahia HADJOUR**, directrice du laboratoire des semi-conducteurs, et membre de l'académie des Sciences de New York, pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **Allaoua CHIBANI**, de l'université Badji Mokhtar de Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury, et surtout pour ses discussions de qualité, et qui n'a cessé de m'encourager tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus élogieux à madame le docteur **Triki HOURIA**, de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a honoré en acceptant de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à monsieur le docteur **Baghdadi CHOUIAL** de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury. Je le remercie aussi pour ses conseils et ses encouragements.*

Je tiens enfin à remercier tous (tes) mes collègues (es) qui m'ont aidé de loin ou de près à la réalisation de ce travail : Ammar, Nabil, Yacine, Sanaa, Ouisssem, Wahiba, Messouda, loubna, Souad, Beddiaf, Fatima, Meriem, Samia, Abdallah et Zakaria.

Abstract

It is during the space program in the sixties that the solar cells have known a strong development in order to equip the satellites. However and despite the strong decrease of production costs and the increase of the performance of solar panels, the high cost of the photovoltaic energy is the main obstacle to its large scale development. With their high absorption coefficient the compounds having chalcopyrite structure present a certain number of advantages in the race to the production of solar panels at a large scale and low cost. In the framework of this thesis we investigate the crystalline growth of the chalcopyrite structure compound CuGaSe_2 which is destined to photovoltaic applications. The obtained results show that rate of heating, crystallization, and cooling must be low (about $1^\circ\text{C}/\text{mn}$). The fusion duration in one hand, and that of the stage chalcopyrite phase formation on the other hand were fixed to 20 hours for each stage. In addition to the fusion flat level at 1100°C and that of the chalcopyrite phase formation at 900°C a third flat level at 300°C whose duration is 5 hours must be established in order to reduce the selenium instability and the influence of reaction of binary compound formation during the heating stage. The ingots obtained after the optimization of the preparation parameters present a good morphology. The analysis by X-ray diffraction have shown that the obtained CuGaSe_2 compounds have a chalcopyrite structure and a preferential direction (112), and lattice parameters $a=5,6 \text{ \AA}$ and $c=10,97 \text{ \AA}$. The photoconductivity measurement of the prepared compound has allowed in to determine the gap value at room temperature. It was found to be near $1,68 \text{ eV}$. The obtained bulk CuGaSe_2 is then ground and sieved in order to be deposited as absorbent layer in the fabrication of solar cells.

Key words: CuGaSe_2 , crystalline growth, chalcopyrite structure, solar cells.

من خلال برامج الفضاء في الستينات، أظهرت الخلايا الشمسية تطوراً كبيراً لتزويد الأقمار الصناعية بالطاقة. ومع ذلك، على الرغم من انخفاض كبير في تكاليف الإنتاج ورفع مستوى أداء وحدات الطاقة الشمسية، فإن ارتفاع تكلفة الطاقة الكهربائية الضوئية لا يزال يشكل عقبة رئيسية أمام تنميتها على نطاق واسع. بمعامل امتصاصها المرتفع، فإن المركبات ذات البنية الكالكوبيرية (chalcopyrite)، لها عدد من المزايا في السباق نحو إنتاج وحدات الطاقة الشمسية بمردود مرتفع وتكلفة منخفضة. في إطار هذا العمل، إهتمنا بدراسة النمو البلوري للمركب ذو بنية كالكوبيرية $e\text{SaGuC}_2$ ، من أجل استعماله في التطبيقات الفوتوفولطية. النتائج المستخلصة تُبين أن سرعة التسخين، التبلور و التبريد يجب أن تكون بطيئة حوالي 1 درجة مئوية/دقيقة. مدة مرحلة الذوبان من جهة، ومدة مرحلة تشكيل البنية الكالكوبيرية من جهة أخرى، حُددتا بـ 20 ساعة لكل منهما. بالإضافة إلى مستوى الانصهار 1100 درجة مئوية ومرحلة تشكيل البنية الكالكوبيرية 900 درجة مئوية، أُضيف مستوى ثالث عند 300 درجة مئوية لمدة 5 ساعات، و ذلك للحد من عدم إستقرار السيلينيوم والتأثيرات الناجمة عن تشكيل المواد الثنائية خلال مرحلة التسخين. السبائك المتوصل إليها بعد التحسين الأمثل لوسائط التحضير، أعطت تشكيلة ذات مورفولوجية جيدة. التحليلات بواسطة الأشعة السينية أظهرت أن المركبات $e\text{SaGuC}_2$ المتحصل عليها، تتبلور على شكل كالكوبيريت باتجاه مفضل (112) وبمعامل الشبكة $a=5,61 \text{ \AA}$ و $c=10,97 \text{ \AA}$. قياس الناقلية الضوئية للمركبات المحضرة سمحت لنا بمعرفة قيمة الفجوة عند درجة حرارة الغرفة، و التي وجدت تساوي بالتقريب 1,68 eV. المركبات $e\text{SaGuC}_2$ المتحصل عليها تُسحق بعد ذلك من أجل أن تُستعمل كطبقة ماصة في صناعة الخلايا الشمسية.

الكلمات المفتاحية: $e\text{SaGuC}_2$ ، النمو البلوري، البنية الكالكوبيرية، الخلايا الشمسية .

Résumé

C'est lors des programmes spatiaux dans les années soixante que les cellules solaires ont connu un fort développement afin d'équiper les satellites. Cependant, malgré la forte baisse des coûts de production et l'augmentation des performances des modules solaires, le prix élevé de l'énergie photovoltaïque reste un frein important à son développement à grande échelle. Avec leur coefficient d'absorption élevé, les composés à structure chalcopyrite présentent un certain nombre d'avantages dans la course à la production des modules solaires à grande échelle et à faible coût. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la croissance cristalline du composé à structure chalcopyrite CuGaSe_2 destiné à des applications photovoltaïques. Les résultats obtenus montrent que les vitesses d'échauffement, de cristallisation et de refroidissement doivent être lentes, d'environ $1^\circ\text{C}/\text{mn}$. La durée de fusion d'une part et celle de l'étape de formation de la phase chalcopyrite d'autre part, ont été fixées à 20 heures chacune. En plus du palier de fusion à 1100°C et celui de l'étape de formation de la phase chalcopyrite à 900°C , un troisième palier à 300°C d'une durée de 5 heures doit être instauré, pour réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de l'étape d'échauffement. Les lingots obtenus après optimisation des paramètres d'élaboration présentent une bonne morphologie. Les analyses par diffraction de rayons X ont montrés que les composés de CuGaSe_2 obtenus cristallisent sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5,61 \text{ \AA}$ et $c=10,97 \text{ \AA}$. La mesure de la photoconductivité des composés élaborés nous a permis de déterminer la valeur de leur gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de 1,68 eV. Les massifs de CuGaSe_2 obtenus, sont ensuite broyés et tamisés, pour être déposés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Mots clés: CuGaSe_2 , croissance cristalline, structure chalcopyrite, cellules solaires.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE

I.1. Introduction	3
I.2. Effet photovoltaïque	5
I.2.1. Rayonnement solaire.....	5
I.2.2. Spectre du rayonnement.....	5
I.2.3. Principe de fonctionnement	5
I.2.4. Conversion d'énergie	6
I.3. Cellules photovoltaïques	7
I.3.1. Types de cellules	7
I.3.2. Circuit équivalent des cellules photovoltaïques	8
I.3.3. Différentes technologies.....	10
I.4. Avantages et inconvénients du photovoltaïque	12
I.5. Différentes filières photovoltaïques en couches minces	12
I.5.1. La filière du silicium en couches minces.....	13
I.5.2. La filière CdTe.....	13
I.5.3. La filière des composés à structure chalcopyrite Cu-III-VI2.....	14
I.6. La photopile à base de Cu(In,Ga)Se₂	15
I.6.1. Généralités.....	15
I.6.2. Les différents composants de la photopile	15
I.6.3. Principe de fonctionnement d'une photopile.....	18
I.6.4. Caractéristiques I/V.....	19
I.6.5. Caractéristiques I/V pour cellules tandem.....	20
I.7. Les modules à base de Cu(In,Ga)Se₂	21

I.8. Conclusion	24
Références	25

CHAPITRE II

METHODES D'ELABORATION DES MATERIAUX

PHOTOVOLTAÏQUES

II.1. Introduction	26
II.2. Méthodes de croissance à partir de la phase liquide	27
II.2.1. Méthode de Bridgman-Stockbarger	27
II.2.2. Méthode de Czochralski	29
II.2.3. Méthode de la fusion de zone	30
II.3. Méthodes de croissance à partir d'une solution	31
II.3.1. L'épitaxie en phase liquide	32
II.3.2. L'épitaxie par jet moléculaire	32
II.4. Croissance cristalline en phase solide	33
II.5. Croissance cristalline à partir de la phase vapeur	35
II.5.1. Epitaxie en phase vapeur	35
II.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur assistés plasma (PECVD)	36
II.5.3. Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	37
II.5.4. Dépôt par évaporation thermique	37
II.6. Dépôt par pulvérisation cathodique	38
II.6.1. Principe de la pulvérisation cathodique	38
II.7. Dépôt de couches minces par la technique CSVT	39
II.8. Conclusion	40
Références	41

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS À STRUCTURE CHALCOPYRITE

III.1. Introduction	42
III.2. Structure du composé CuGaSe₂	42
III.3. Propriétés générales du CuGaSe₂	44
III.4. Défauts physiques dans les composés Cu(In,Ga)S,Se₂	45
III.4.1. Défauts dans le composé CuGaSe ₂	45
III.4.2. Comparaison entre CuGaSe ₂ et CuInSe ₂	45
III.5. Propriétés électriques	46
III.5.1. Mécanismes de dispersion.....	47
III.5.2. Mobilité dans le composé CuGaSe ₂	47
III.5.3. Diagramme de bande d'un ZnO/CdS/CuGaSe ₂	48
III.6. Propriétés optiques	49
III.7. Photoluminescence du composé CuGaSe₂	50
III.8. Conclusion	51
Références	51

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES D'ÉLABORATION DU

COMPOSÉ CuGaSe₂

IV.1. Introduction	54
IV.2. Conditions expérimentales	55
IV.2.1. Présentation du four.....	55
IV.2.2. Etalonnage du four.....	56
IV.2.3. Propriétés des éléments de base utilisés.....	57

IV.2. 4. Pesage des éléments de base.....	58
IV.2.5. Préparation du tube en quartz	59
IV.3. Optimisation des paramètres d'élaboration du composé CuGaSe₂.....	60
IV.3.1. Recherche des paramètres optimums.....	60
IV.3.2. Cycle thermique optimisé.....	66
IV.4. Analyse par diffraction de Rayons X.....	67
IV.4.1. Spectre de diffraction de rayons X.....	67
IV.4.2. Paramètres cristallins.....	69
IV.5. Mesure de la photoconductivité.....	69
IV.5.1. Montage expérimental.....	70
IV.5.2. Spectres de photoconduction.....	72
IV.6. Conclusion.....	74
Références.....	76
CONCLUSION GENERALE.....	77

LISTE DES FIGURES

Figure	Désignation	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Structure typique d'une pile solaire.	4
Figure I.2	Surface de capteurs photovoltaïques nécessaires pour couvrir les besoins énergétiques des Etats-Unis.	4
Figure I.3	Jonction PN.	6
Figure I.4	Principe d'une cellule photovoltaïque.	7
Figure I.5	Type des cellules photovoltaïques.	7
Figure I.6	Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque à une diode.	8
Figure I.7	Caractéristiques courant tension d'un module photovoltaïque.	10
Figure I.8	Technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque.	10
Figure I.9	Coupe schématique d'une pile solaire typique à base de Cu(InGa)Se_2 .	16
Figure I.10	Schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS sous éclaircment.	18
Figure I.11	Diagramme de bande d'énergie d'une photopile à base de CIGS à $V=0$ Volt.	19
Figure I.12	Les caractéristiques I/V de cellules solaires à base CGS, sous éclaircment et sans éclaircment.	19
Figure I.13	Courbes I/V pour cellules tandem.	21
Figure I.14	Structure d'interconnexions monolithiques pour de modules en couches minces à base de Cu(InGa)Se_2 .	22
Figure I.15	Etapas de production d'un module à base de Cu(InGa)Se_2 .	23
Figure 1.16	Evolution des rendements des cellules photovoltaïques pour différents matériaux.	23
Chapitre II		
Figure II.1	Procédé de Bridgman pour la croissance des lingots.	28
Figure II.2	Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman. Cette technique est plus spécialement utilisée pour les lingots des composés III-V tel que le GaAs.	28
Figure II.3	Principe de la méthode de tirage Czochralski.	29
Figure II.4	Principe de la méthode fusion de zone.	30

Figure II.5	Exemple d'une épitaxie N^- sur un substrat de type N^+ .	31
Figure II.6	Mécanismes élémentaires de la croissance epitaxial. Les atomes dans les trous où contre les marches établissent des liaisons qui les collent.	32
Figure II.7	Dispositif multi- bain d'épitaxie en phase liquide.	32
Figure II.8	Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM.	33
Figure II.9	Principe de croissance par solidification directionnelle.	34
Figure II.10	Principales étapes de fabrication du matériau, destiné à la fabrication des cellules et des modules photovoltaïques.	34
Figure II.11	Banc d'épitaxie en phase vapeur.	35
Figure II.12	Réacteur plasma à platine, porte-substrats horizontale.	36
Figure II.13	Schéma d'un réacteur plasma à mur chaud.	36
Figure II.14	Réacteur LPCVD pour déposer poly silicium dopé in-situ au phosphore.	37
Figure II.15	Bâti de dépôt par évaporation thermique.	38
Figure II.16	Schéma du dispositif porte substrat-cible d'un bâti de pulvérisation cathodique RF.	39
Figure II.17	Schéma du réacteur de CSVT.	40
Chapitre III		
Figure III.1	Maille élémentaire de la structure chalcopyrite du composé $CuGaSe_2$.	43
Figure III.2	Défauts dans le composé $CuGaSe_2$.	45
Figure III.3	Variation de la mobilité en fonction de la température pour différents mécanismes de dispersion.	47
Figure III.4	Variation de la mobilité épitaxiale des films de $CuGaSe_2$ en fonction de la température	48
Figure III.5	Diagramme de bande de l'hétéro structure $ZnO/CdS/CuGaSe_2$.	48
Figure III.6	Diagramme de bande des transitions optiques sur des couches de $CuGaSe_2$.	49
Figure III.7	Spectres de photoluminescence du composé $CuGaSe_2$.	50
Chapitre IV		
Figure IV.1	Représentation schématique d'une coupe longitudinale du four d'élaboration.	55
Figure IV.2	Profil de la température à l'intérieur du four.	57
Figure IV.3	Image réelle des précurseurs (Cu, Ga, Se).	57

Figure IV.4	Balance électronique.	59
Figure IV.5	Tube chargé par le mélange des éléments.	60
Figure IV.6	Représentation schématique du four d'élaboration avec le tube en quartz chargé par le mélange des trois éléments.	60
Figure IV.7	Cycle théorique de l'opération d'élaboration.	61
Figure IV.8	Modification des paramètres de l'étape d'échauffement.	62
Figure IV.9	Echantillon de CuGaSe ₂ présentant une solidification partielle.	63
Figure. IV.10	Modification des paramètres de l'étape de fusion.	63
Figure.IV.11	Modification des paramètres de l'étape de cristallisation.	64
Figure IV.12	Modification des paramètres de l'étape de refroidissement.	65
Figure IV.13	Cycle thermique comportant les différentes modifications.	65
Figure IV.14	Cycle thermique optimisé pour l'élaboration du composé CuGaSe ₂ .	66
Figure IV.15	Echantillon de CuGaSe ₂ présentant une solidification complète et une bonne morphologie.	67
Figure IV.16	Spectre de diffraction de rayons X du massif de CuGaSe ₂ .	68
Figure IV.17	Schéma de l'appareillage de photoconductivité.	71
Figure IV.18	Intensité de photoconductivité du CuGaSe ₂ en fonction de l'énergie des photons (hv).	72
Figure IV.19	Variation du Coefficient $(P \cdot hv)^2$ du composé CuGaSe ₂ en fonction de l'énergie des photons (hv).	74

LISTE DES SYMBOLES

symbole	Désignation
a	Influence de la lumière incidente
A	Constante
A ⁰	L'accepteur neutre
Al	Aluminium
AS	La spectroscopie d'admittance
b	Influence de la température
C	Constante
C'	Nouvelle constante
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cu	Cuivre
d	Epaisseur de l'échantillon
D ⁰	Le donateur neutre
E	Insolation
e	Charge de l'électron
EFG	Edge Defined Film Fed Growth
E _g	Energie de gap
EVA	Ethylène Vinyle Acétate
F	Fluorine
FF	Le facteur de forme
Ga	Gallium
GaAs	Arsenic de gallium
Ge	Germanium
HF	Haute fréquence
hkl	Indices de Miller
hν	Energie des photons lumineux en eV
I _c	Courant de cellule
I _D	Courant de diode
In	Indium
I _p	Un faible courant de fuite
I _{ph}	Photo-courant
I _s	Courant de saturation
J _{sc}	La densité du courant de court-circuit
k	Kelvin
K _T	Constante de Boltzmann
m	Facteur de diode
M	La masse molaire
M ₁ , M ₃	Miroirs sphériques
M ₂ , M ₄	Miroirs plans
MHz	Mega Hertz
Mo	Molybdène

MPP	Le point maximum de puissance
n_0	Concentration d'électron intrinsèque
O	Oxygène
p	Distance à température constante
P	Photoconductivité
P. hv	Intensité
p_0	Concentration des trous intrinsèque
P1,P2,P3	Contacts
PN	Jonction
q	La charge des électrons et des trous
R_p	Une grande résistance
R_s	La résistance série
S	Sulfure
Se	Sélénium
Si	Silicium
T	Température absolue
Te	Telluride
T_f	Température de fusion
V_c	Tension de cellule
V_D	Tension de diode
V_{oc}	la tension du circuit ouvert
V_T	Tension de la température
X	Rayon x
Zn	Zinc
α	Coefficient d'absorption
ΔE_c	Variation du niveau d'énergie du bas de la bande de conduction
ΔE_v	Variation du niveau d'énergie du haut de la bande de valence
Δn	Concentrations excédentaires des électrons
Δp	Concentrations excédentaires des trous
$\Delta \sigma$	Photoconductivité
$\Delta \sigma_{\text{écl}}$	La variation de la conductivité
θ	Angle de diffraction
λ	Longueur d'onde
μ	La mobilité
μ_n	La mobilité d'électron
μ_p	La mobilité du trou
σ	La conductivité
σ_{obs}	La conductivité à l'obscurité

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Légende	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Densité et rendement des différents types de cellules photovoltaïques	8
Tableau I.2	Comparaison des différentes technologies.	11
Tableau I.3	Avantages et inconvénients du photovoltaïque.	12
Tableau I.4	Caractéristiques des couches absorbantes chalcopyrites.	14
Tableau I.5	Les paramètres J.V des cellules solaires n-CdS/p-CGS.	20
Chapitre III		
Tableau III.1	Paramètres cristallins de CuGaSe_2 d'après plusieurs auteurs.	43
Tableau III.2	Propriétés générales du Cuivre, Gallium et Sélénium.	44
Tableau III.3	Comparaison des défauts dans les composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 .	46
Tableau III.4	Propriétés électriques du composé CuGaSe_2 .	46
Chapitre IV		
Tableau VI.1	Propriétés des éléments de base utilisés.	58
Tableau IV.2	Résultats de la pesée des éléments.	59
Tableau IV.3	Paramètres de maille a et c.	69

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La production d'énergie est un défi de grande importance pour les années à venir. En effet, les besoins énergétiques des sociétés industrialisées ne cessent d'augmenter. Par ailleurs, les pays en voie de développement auront besoin de plus en plus d'énergie pour mener à bien leur développement. De nos jours, une grande partie de la production mondiale d'énergie est assurée à partir de sources fossiles. La consommation de ces sources donne lieu à des émissions de gaz à effet de serre et donc une augmentation de la pollution. Le danger supplémentaire est qu'une consommation excessive du stock de ressources naturelles, réduit les réserves de ce type d'énergie de façon dangereuse pour les générations futures.

Partant du constat que la moitié de l'énergie consommée est gaspillée ; la plupart des pays s'accordent à faire des efforts importants sur l'efficacité des modes de production et de consommation. Les énergies renouvelables doivent tenir une place de plus en plus importante, car ce sont les seules qui permettent de répondre durablement à nos besoins en énergie, de manière indépendante et sans polluer notre planète. Des experts ont élaboré des propositions de politique énergétique pour les cinquante prochaines années, à partir des technologies actuelles disponibles. Ces différentes études montrent qu'il est possible de diviser par quatre nos émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050, sans pour autant réduire notre confort de vie. Le principe de base est qu'il n'existe pas une solution « miracle » mais une diversité de solutions. Pour les mettre en place, il est cependant nécessaire de réagir immédiatement avec des investissements importants.

Pour la production d'électricité, le secteur photovoltaïque a un potentiel très important, et pourrait devenir l'une des principales sources d'énergie à long terme. En effet, l'énergie que nous envoie le soleil représente une source inépuisable, équivalente à plus de 5000 fois l'énergie consommée sur terre. Le domaine photovoltaïque a de nombreux avantages :

l'énergie solaire est relativement bien répartie à la surface du globe et la production d'électricité photovoltaïque coïncide avec les pics de consommation (journée). De plus, les systèmes exigent peu d'entretien, et sont modulables, non polluants et silencieux.

Le principe de cette énergie c'est la transformation des rayons du soleil en courant électrique par des cellules solaires. Il existe plusieurs matériaux semi conducteurs qui peuvent être utilisés pour la fabrication de ces cellules. Parmi eux, le silicium est le matériau le plus utilisé. Cependant, les recherches sur les cellules à base de matériaux à structure chalcopyrite en couches minces ont démontré une importance spéciale, surtout après avoir atteint un rendement de plus de 19%. Ces matériaux sous formes de trois et quatre composants appartiennent à la famille (Cu-III-VI). Le coefficient d'absorption de ces matériaux est de $3 \cdot 10^4$ cm, c'est-à-dire 100 fois plus important que celui du silicium.

Dans notre travail, nous allons rechercher les paramètres optimums pour l'élaboration du composé CuGaSe_2 . Ces paramètres sont la température, le temps et la vitesse. Le but de ce travail est l'obtention d'un échantillon de bonne qualité cristallographique, qui peut être utilisé comme couche mince absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Notre mémoire est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite la physique des cellules solaires. Dans ce chapitre, nous rappelons le principe de la conversion photovoltaïque, ainsi que les différentes technologies des cellules solaires. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à mettre en évidence les cellules utilisant des couches absorbantes en composés chalcopyrites.
- Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de préparation des semi conducteur sous forme massif et en couches minces.
- Le troisième chapitre traite les propriétés structurales, électriques et optiques des matériaux à structure chalcopyrite en général et du composé CuGaSe_2 en particulier.
- Enfin, le quatrième chapitre aborde le travail expérimental. Il concerne l'optimisation et l'élaboration du composant CuGaSe_2 avec un souci d'obtenir des lingots de bonnes qualités cristallographiques pour leur dépôt comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Notre mémoire se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de ce travail.

CHAPITRE I

1

*CHAPITRE I : L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE***I.1. Introduction**

Le Photovoltaïque est la manière la plus directe de convertir le rayonnement solaire en électricité; ceci est basé sur l'effet photovoltaïque, qui était observé pour la première fois par Henri Becquerel en 1839 [1]. Pratiquement tous les dispositifs photovoltaïques incorporent une jonction PN dans un semi-conducteur à travers lequel la photo voltage est développée. Ces dispositifs sont également connus comme cellules solaires. L'absorption de la lumière se produit dans un matériau semi-conducteur, qui doit pouvoir absorber une grande partie du spectre solaire. La lumière est absorbée dans une région plus ou moins proche de la surface. Lorsque des quanta sont absorbés, des paires électron-trou sont produites, et si leur recombinaison est empêchée elles peuvent atteindre la jonction où elles sont séparées par un champ électrique. Même pour un semi-conducteur ayant un faible coefficient d'absorption comme le silicium, la plupart des porteurs sont produits près de la surface. La jonction PN qui sépare l'émetteur et la base est très proche de l'extérieur afin d'avoir une probabilité élevée de collection des porteurs de charge. La figure I.1 nous montre une structure typique d'une pile solaire.

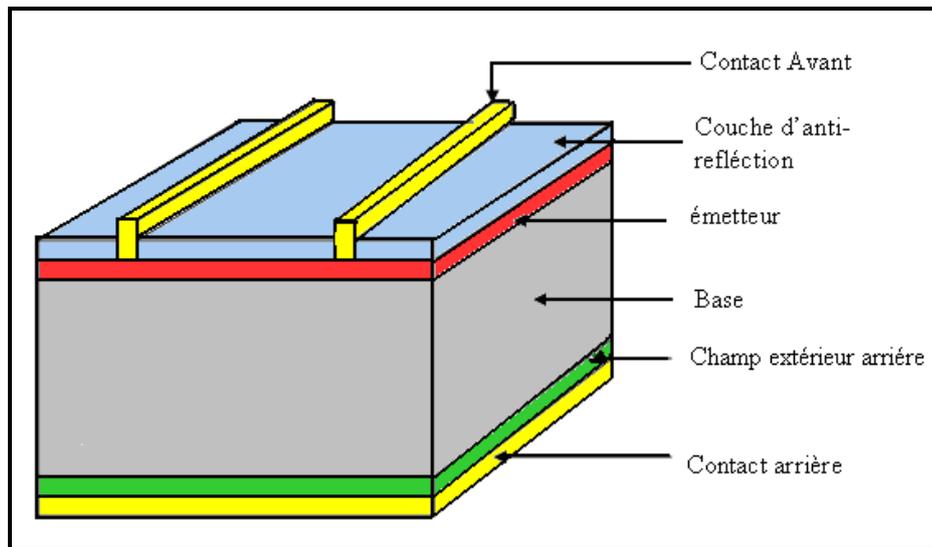


Figure I.1 : Structure typique d'une pile solaire.

Pour l'usage pratique, les piles solaires sont empaquetées dans des modules contenant un certain nombre des cellules cristallines reliées en série entre elles. Le module sert deux buts : il protège les piles solaires des contraintes extérieures et il fournit une tension plus élevée qu'une cellule seule, qui développe seulement une tension de moins que 1 Volt. Actuellement, Les rendements de conversion des cellules solaires sont de l'ordre de 13 à 16%, mais les rendements des modules sont légèrement inférieurs. Le meilleur rendement de conversion obtenu dans un laboratoire avec des cellules à base de silicium cristallin est de 24,7%; taux, qui approche la limite théorique de ce type de pile solaire.

A titre indicatif, la figure I.2 nous montre la surface de capteurs photovoltaïques nécessaires afin de couvrir la consommation des Etats-Unis (premier émetteur de gaz à effet de serre).

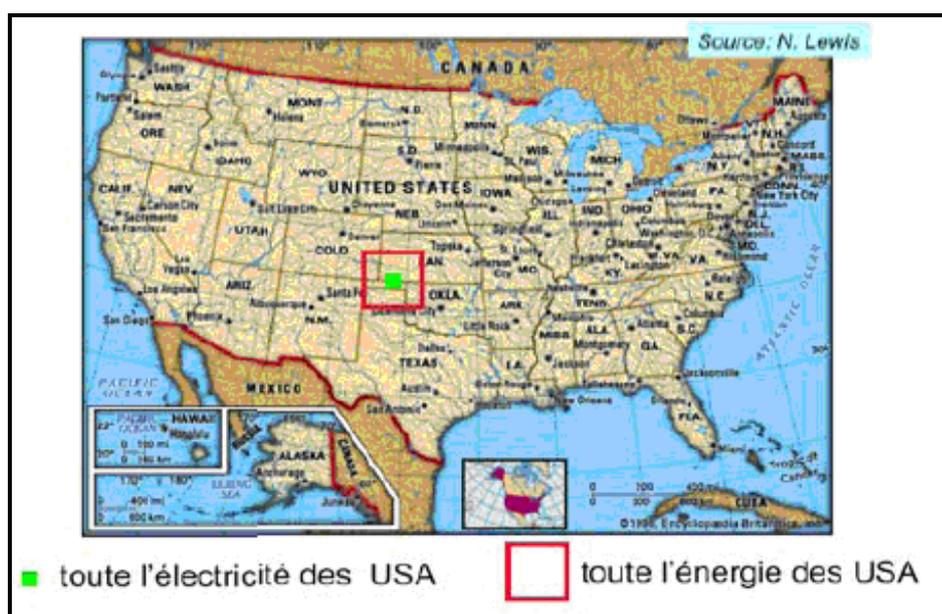


Figure I.2 : Surface de capteurs photovoltaïques nécessaires pour couvrir les besoins énergétiques des Etats-Unis [2].

I.2. Effet photovoltaïque

I.2.1. Rayonnement solaire

Le soleil est une étoile parmi tant d'autres. Il a un diamètre de 1390000 km, soit environ 50 fois celui de la terre. Il est composé à 80% d'hydrogène, 19% d'hélium et 1% d'un mélange de 100 éléments, soit pratiquement tout les éléments chimiques connus depuis que Lavey et Perrin, s'appuyant sur la théorie de la relativité d'Einstein, ont émis l'idée que c'est l'énergie de fusion nucléaire qui fournit au soleil sa puissance. A chaque seconde, le soleil est allégé de 4 millions de tonnes dispersées sous forme de rayonnement [3]. Sa lumière, à une vitesse de 300000 km/s, et met environ 8 minutes pour parvenir à la terre.

I.2.2. Spectre du rayonnement

Le rayonnement électromagnétique est composé de «grains» de lumière appelés photons. L'énergie de chaque photon est directement liée à la longueur d'onde λ . Le spectre du rayonnement extra-terrestre correspond environ à l'émission d'un corps noir porté à 5800° K. Sa distribution en énergie est répartie en [4] :

Ultraviolet UV	$0.20 < \lambda < 0.38$ mm	6.4%
Visible	$0.38 < \lambda < 0.78$ mm	48.0%
Infrarouge IR	$0.78 < \lambda < 10$ mm	45.6%

I.2.3. Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité, par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type N et dopée de type P. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau type N diffusent dans le matériau type P. La zone initialement dopée N devient chargée positivement, et la zone initialement dopée P chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone N et les trous vers la zone P. Une jonction PN est donc formée (figure I.3).

Lorsqu'un matériau est exposé à la lumière du soleil, les atomes exposés au rayonnement sont "bombardés " par les photons constituant la lumière; sous l'action de ce bombardement, les électrons des couches électroniques supérieures ont tendance à être " arrachés " à leurs atomes: si l'électron revient à son état initial, l'agitation de l'électron se traduit par un échauffement du matériau. L'énergie cinétique du photon est transformée en énergie

thermique. Par contre, dans les cellules photovoltaïques, une partie des électrons ne revient pas à son état initial. Les électrons "arrachés" créent une tension électrique continue faible. Une partie de l'énergie cinétique des photons est ainsi directement transformée en énergie électrique : c'est l'effet photovoltaïque.

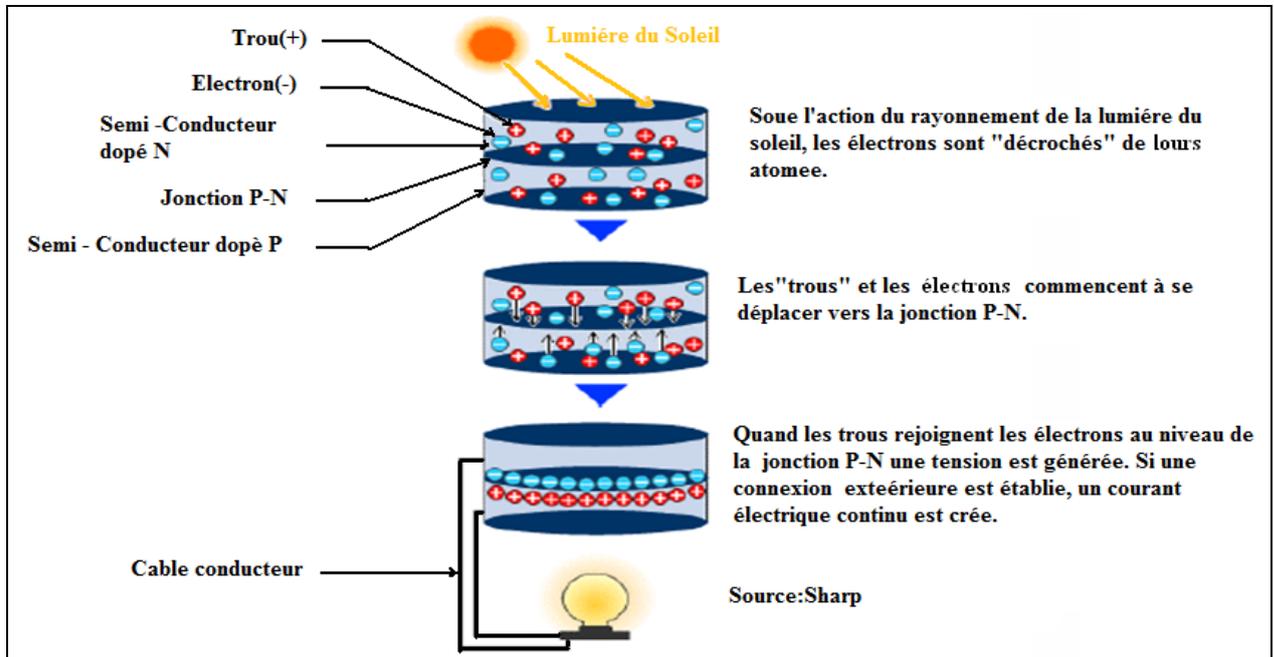


Figure I.3 : Jonction PN.

I.2.4. Conversion d'énergie

Le générateur photovoltaïque permet la conversion des rayons incidents en énergie électrique au moyen de l'effet photoélectrique [5]. Le silicium est l'élément le plus utilisé dans la fabrication des cellules solaires. Le dopage du semi-conducteur permet l'obtention d'une jonction PN, qui permet à son tour la création d'un champ électrique interne, et produit une tension de court circuit. Les contacts des côtés supérieurs et inférieurs des cellules permettent l'écoulement du courant dans un circuit électrique externe. Ces contacts sont conçus comme montrés sur la figure I.4. Les cellules actuelles sont de 6 pouces (15,2×15,2cm); par contre, les anciennes cellules n'ont été que de 4 pouces (10×10 cm). Une cellule photovoltaïque fournit une tension de 0,5 à 0,7 V et un courant de court-circuit de 2,5 à 7 A. Dans les modules photovoltaïques, les cellules sont reliées en série pour l'augmentation de la tension. Selon l'application, ces modules sont reliés en série ou en parallèles ; le système en résultant s'appelle un générateur photovoltaïque.

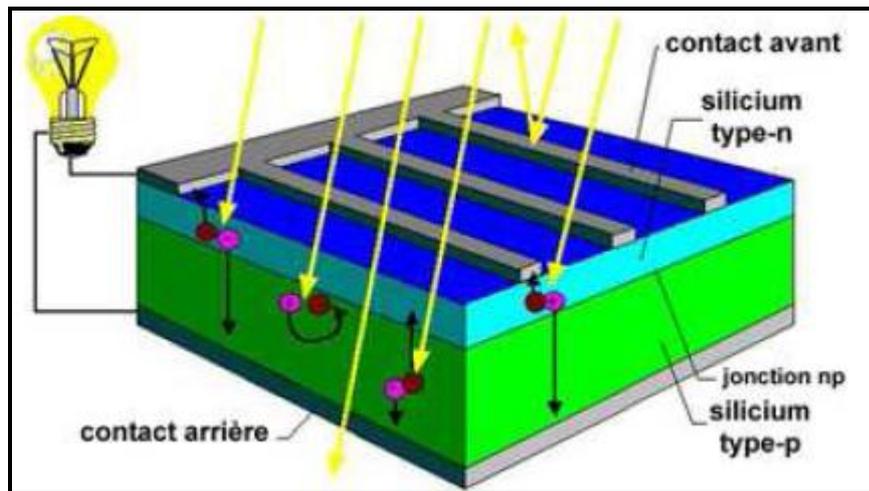


Figure I.4 : Principe d'une cellule photovoltaïque.

I.3. Cellules photovoltaïques

I.3.1. Types de cellules

Les cellules photovoltaïques peuvent être classifiées en deux types: cristallines et en couches minces, figure I.5 [6]. Les cellules cristallines sont réalisées à partir des lingots de silicium, qui sont fabriqués par différentes méthodes [5]: Czochralski, Bridgman, etc.

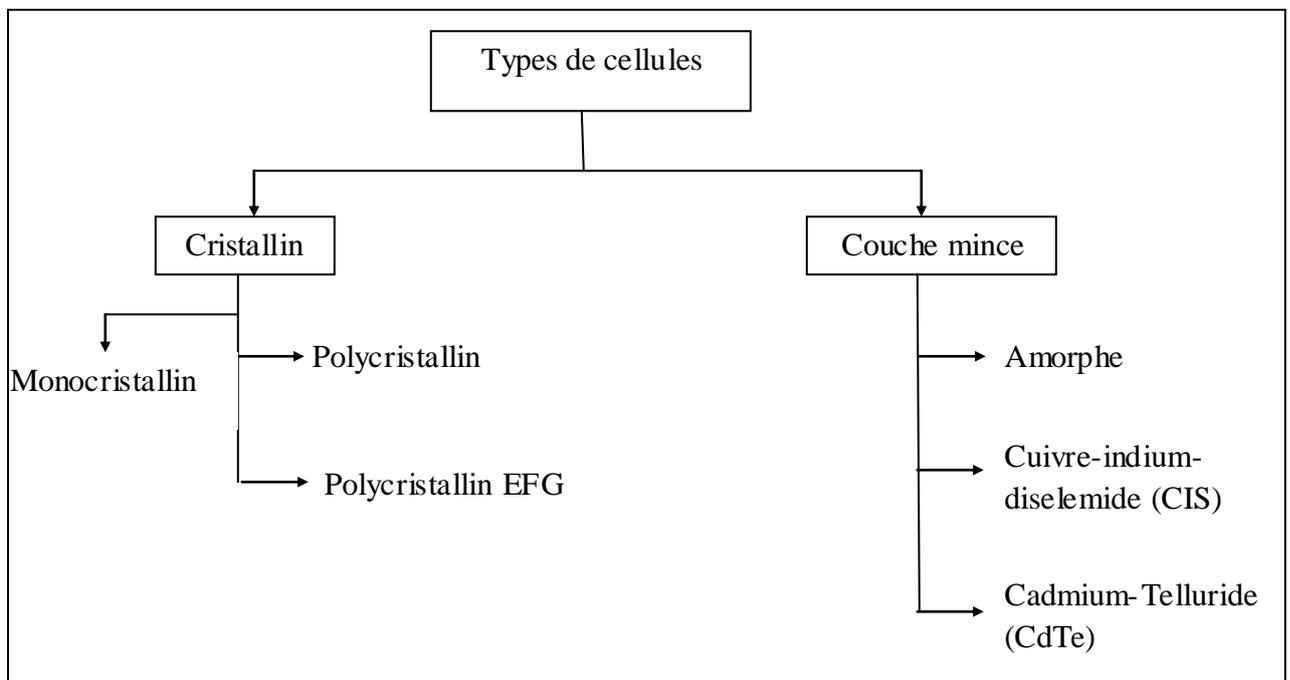


Figure I.5 : Types de cellules photovoltaïques.

La densité et le rendement des différents types de cellules sont portés dans le tableau I.1.

Type de cellules	L'espace requis dans m^2/kWp	Rendement en %
Monocristallin	7-9	17
Poly-cristallin (EFG)	8-9	13
Poly-cristallin	9-11	13
Couche mince	11-13	9
Amorphe	16-20	7

Tableau I.1 : Densité et rendement des différents types de cellules photovoltaïques [6].

I.3.2. Circuit équivalent des cellules photovoltaïques

Pour la compréhension du fonctionnement des systèmes photovoltaïques, des modèles de circuit équivalent sont employés. Les piles solaires sont comme des diodes d'une jonction PN. Un modèle d'une ou de deux diodes est employé pour la simulation des cellules photovoltaïques. De tels modèles sont valides pour les cellules et également pour les modules [7]. Le modèle d'une diode représenté par la figure I.6 comporte une source de courant dépendante de la lumière, une diode, une résistance variable et enfin deux résistances, une en parallèle et une en série.

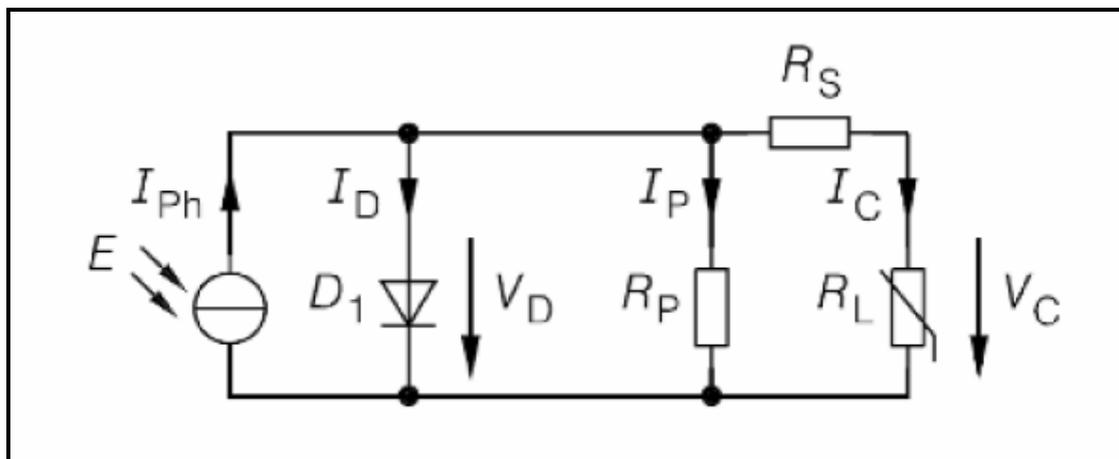


Figure I.6 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque à une diode.

Pour simplifier l'explication, On considère que la température est constante et que le photocourant I_{ph} produit par la cellule est proportionnelle à l'insolation E .

Selon le circuit équivalent (figure I.6), le courant et la tension de cellules sont donnés par:

$$I_C = I_{ph} - I_D - I_P \quad (I.1)$$

$$V_C = V_D - I_C \cdot R_S \quad (I.2)$$

Une grande résistance R_p permet un faible courant de fuite I_p . Pratiquement, pour les cellules cristallines, la valeur moyenne de R_p est de 1 k Ω . Pour les cellules en couches minces, la valeur de R_p est plus faible, ce qui entraîne un courant de fuite plus élevé.

L'expression donnant le courant de cellules est:

$$I_C = I_{ph} - I_s \cdot \left\{ \exp\left(\frac{V_D}{m \cdot V_T}\right) - 1 \right\} - \frac{V_D}{R_p} \quad \text{avec } V_T = \frac{k \cdot T}{e} \quad (I.3)$$

Où,

I_s : courant de saturation,

V_T : tension de la température,

m : facteur de diode,

k : constante de Boltzmann,

T : température absolue,

e : charge de l'électron.

La résistance série R_S doit être la plus faible possible. La valeur moyenne de R_S est d'environ 20 m Ω .

En utilisant l'équation I.2, L'expression du courant de cellules s'écrit:

$$I_C = I_{ph}(E) - I_s \cdot \left\{ \exp\left(\frac{V_C + I_C \cdot R_S}{m \cdot V_T}\right) - 1 \right\} - \frac{V_C + I_C \cdot R_S}{R_p} \quad (I.4)$$

L'amélioration dans la simulation des cellules photovoltaïques est possible en employant le modèle de deux-diode. Par conséquent une diode additionnelle est reliée en parallèle à la diode existante. Ceci permet une simulation correcte, avec deux facteurs séparés de diode et aussi deux tensions différentes de la température. Les bases des équations I.1 et I.2 restent valides pour le modèle de deux diodes, mais pour le calcul du courant des cellules, la deuxième branche parallèle doit être considérée.

$$I_C = I_{ph} - I_{D1} - I_{D2} - I_P \quad (I.5)$$

Maintenant le courant de cellules peut être exprimé en employant le courant de saturation, la tension de la température et les facteurs de diode.

$$I_C = I_{ph}(E) - I_{S1} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{V_C + I_C \cdot R_S}{m_1 \cdot V_{T1}}\right) - 1 \right\} - I_{S2} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{V_C + I_C \cdot R_S}{m_2 \cdot V_{T2}}\right) - 1 \right\} - \frac{V_D}{R_p} \quad (I.6)$$

Une simulation d'une cellule photovoltaïque avec le modèle à deux diodes fournit le même résultat que pour le modèle à une diode.

Avec l'augmentation de la lumière incidente, le courant de court-circuit du module photovoltaïque augmente, la température croissante réduit la tension sans charge (figure I.7).

La production d'électricité optimale est atteinte si le produit de la tension de circuit ouvert et

du courant de court-circuit est maximum. Ce point s'appelle le point maximum de puissance (MPP), qui est commandé par l'ajustement du courant de sortie du module. Des modules peuvent être reliés en série ou en parallèle. Leur raccordement pratique est déterminé par l'espace et la direction disponibles de l'installation.

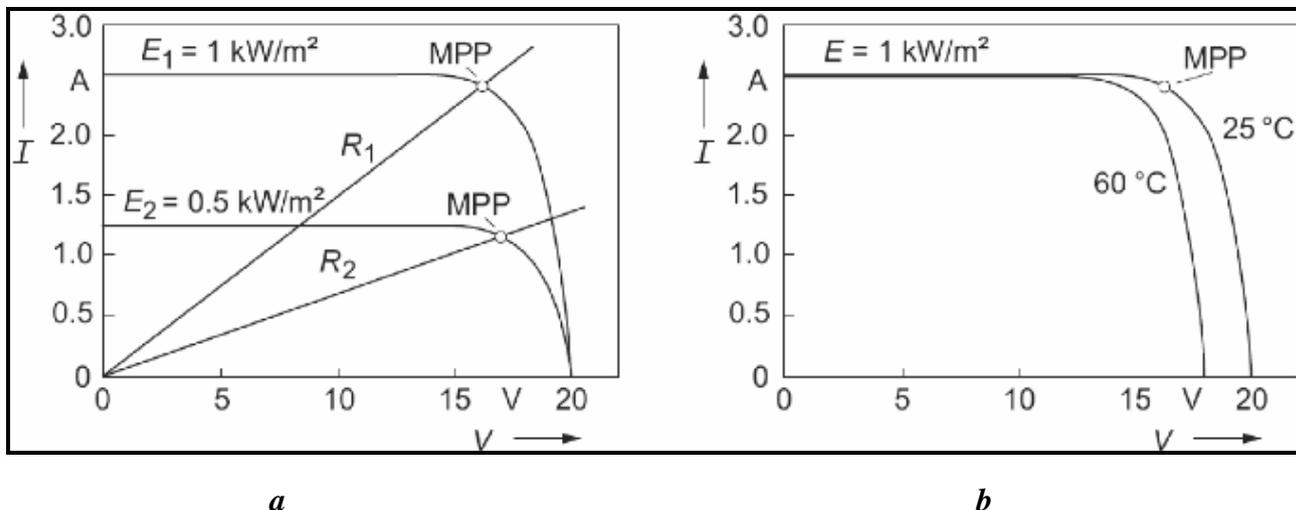


Figure I.7 : Caractéristiques courant tension d'un module photovoltaïque [8].

- a: Influence de la lumière incidente ;
- b: Influence de la température.

I.3.3. Différentes technologies

Il existe un grand nombre de technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque (figure I.8). Beaucoup sont encore en phase de recherche et de développement.

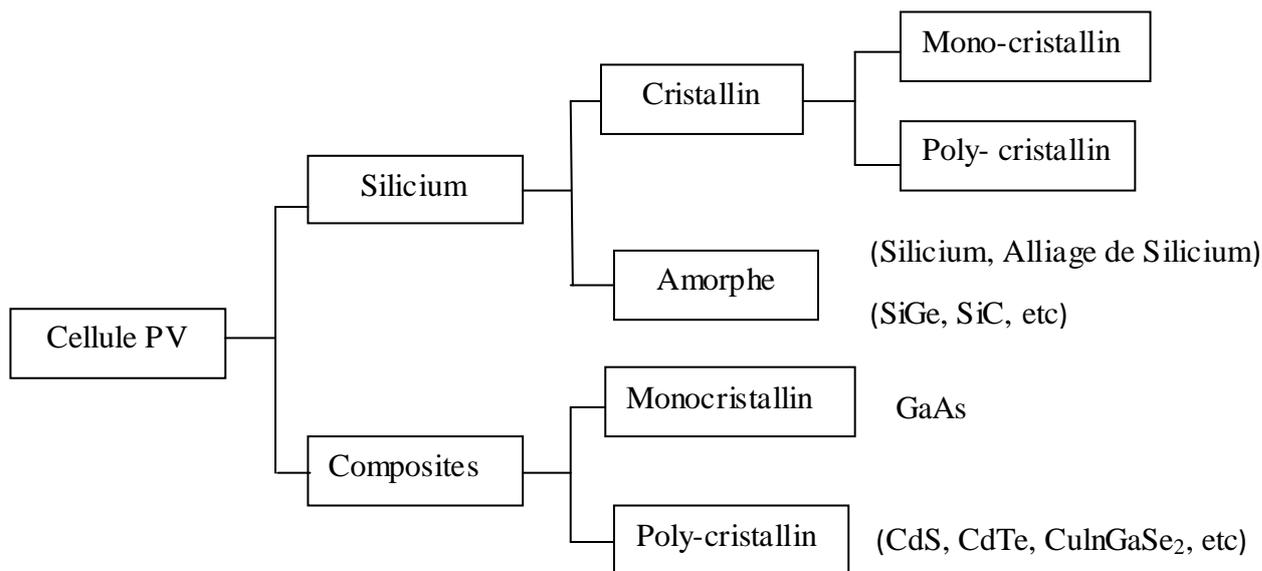


Figure I.8 : Technologies mettant en œuvre l'effet photovoltaïque.

Les principales technologies industrialisées à ce jour sont : le silicium mono ou poly-cristallin (plus de 80% de la production mondiale) et le silicium en couches minces à base de silicium amorphe ou CIS (Cuivre Indium Sélénium).

Le tableau I.2 présente une comparaison des caractéristiques de plusieurs technologies.

Matériau	Rendement	Longévité	caractéristiques	Principales utilisations
Silicium monocristallin	12 à 18% (24,7% en laboratoire)	20 à 30 ans	* Très performant * Stabilité de production d'W * Méthode de production coûteuse et laborieuse.	Aérospatiale, modules pour toits, façades,...
Silicium polycristallin	11 à 15% (19,8% en laboratoire)	20 à 30 ans	* Adapté à la production à grande échelle. * Stabilité de production d'W. Plus de 50% du marché mondial.	Modules pour toits, façades, générateurs...
Amorphe	5 à 8% (13% en laboratoire)		* Peut fonctionner sous la lumière fluorescente. * Fonctionnement si faible luminosité. * Fonctionnement par temps couvert. * Fonctionnement si ombrage partiel * La puissance de sortie varie dans le temps. En début de vie, la puissance délivrée est de 15 à 20% supérieure à la valeur nominale et se stabilise après quelques mois.	Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment.
Composé monocristallin (GaAs)	18 à 20% (27.5% en laboratoire)		* Lourd, fissure facilement	Systèmes de concentrateurs Aérospatiale (satellites).
Composé Poly-cristallin (CdS, CdTe, CuInGaSe₂, etc.)	8% (16% en laboratoire)		Nécessite peu de matériaux mais certains contiennent des substances polluantes	Appareils électroniques (montres, calculatrices...), intégration dans le bâtiment

Tableau I.2 : Comparaison des différentes technologies [9].

I.4. Avantages et inconvénients du photovoltaïque

Le tableau I.3 énumère certains avantages et inconvénients du photovoltaïque. Souvent, les avantages et les inconvénients du photovoltaïque sont presque totalement opposés.

Avantages du photovoltaïque	Inconvénients du photovoltaïque
<p>La source de carburant est vaste et essentiellement infini.</p> <p>Aucunes émissions, aucune combustion ou carburant radioactif pour disposition (ne contribue pas perceptible à global changement ou pollution de climat).</p> <p>Bas frais d'exploitation (aucun carburant).</p> <p>Aucunes pièces mobiles (aucun usage).</p> <p>Opération ambiante de la température (aucunes hautes températures issues de corrosion ou de sûreté).</p> <p>Fiabilité élevée dans des modules (> 20 ans).</p> <p>Modulaire (petits ou grands incréments) Installation rapide.</p> <p>Peut être intégré dans le nouveau ou existant bâtiment structures.</p> <p>Peut être installé presque au tout point-de-emploi.</p> <p>La crête de rendement quotidien peut assortir une demande locale.</p> <p>Acceptation publique élevée.</p> <p>Excellent disque de sûreté.</p>	<p>La source de carburant est diffuse (la lumière du soleil est a énergie relativement à basse densité).</p> <p>Coûts élevés d'installation.</p> <p>Un sérieux plus faible de l'auxiliaire (équilibre des éléments de système) comprenant les stockages.</p> <p>Manque de disponible dans le commerce répandu intégration et installation de système jusqu'ici.</p> <p>Manque de stockage efficace économique d'énergie.</p>

Tableau I.3 : Avantages et inconvénients du photovoltaïque.

I.5. Différentes filières photovoltaïques en couches minces

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés grâce à la réalisation d'une jonction à la surface de la

couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est à dire un contact métal-semi-conducteur.

Dans le domaine des couches minces, il existe trois principales filières:

- La filière du silicium microcristallin et/ou amorphe;
- la filière du tellure de cadmium / sulfure de cadmium;
- la filière des composés à structure chalcopyrite (CGIS);
- La filière à base des composés III-V (principalement AsGa). Cependant, son coût important en fait un matériau principalement utilisé en technologie spatiale.

I.5.1. Filière du silicium en couches minces

Le silicium amorphe a-Si possède une bande interdite de l'ordre de 1,8 eV. Elle peut être diminuée de quelques dixièmes d'électron-volt en implantant de l'hydrogène. Son coefficient d'absorption optique est 100 fois supérieur à celui du monocristal. Son handicap majeur est la faible mobilité des porteurs, ce qui limite le rendement. De plus, l'effet Staebler-Wronski qui consiste en une dégradation, souvent irréversible, des propriétés des films constitue un frein au développement de son utilisation. Des cellules amorphes avec des rendements excédant légèrement les 10% ont été réalisées, tandis que les triples jonctions ont donné des rendements de plus de 13 %.

I.5.2. Filière du CdTe

Du fait de ses propriétés optiques optimales, c'est à dire une bande interdite directe de l'ordre de 1,5 eV et une large absorption dans tout le spectre solaire, cette filière a été une des premières à être étudiées en 1960. En couches minces, les premières hétérojonctions CdTe/CdS/SnO₂/Verre sont apparues en 1964, et le premier module CdS/CdTe date de 1972. Malgré des rendements excédant les 15%, des problèmes non négligeables restent posés.

- La difficulté de réaliser des contacts électriques ohmiques stables;
- les meilleurs rendements ont été obtenus sur des cellules utilisant comme substrat le silicate de bore, substrat fort coûteux,
- la diffusion du sodium du verre ne semble pas profiter au CdTe et, au contraire, Na paraît avoir un effet négatif sur la durée de vie des porteurs minoritaires dans les cellules de CdTe,
- la sensibilité de cette cellule à la vapeur d'eau,

- l'agressivité pour l'environnement, du fait de la présence du Cadmium qui est toxique et polluant.

I.5.3. Filière des composés à structure chalcopyrite Cu-III-VI2

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation des détecteurs photovoltaïques $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$. Ces détecteurs avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement CuGaSe_2 , CuInS_2 , Cu(InAl)Se_2 et Cu(InGa)Se_2 dont les caractéristiques structurales, optiques ainsi que les rendements actuels en couches minces sont indiqués sur le tableau I.4.

Matériau	a (nm)	c (nm)	Eg (eV)	Rendement (%)
CuGaSe_2	0,560	1,099	1,67	8,3
CuInS_2	0,551	1,106	1,53	11,4
Cu(InAl)Se_2	0,575	1,145	1,16	16,9
CuInSe_2	0,577	1,155	1,02	15,4
Cu(InGa)Se_2	0,572	1,143	1,12	18,8

Tableau I.4 : Caractéristiques des couches absorbantes à structure chalcopyrite [10].

Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1,5 à 2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 100 mm pour le silicium). Les deux principales méthodes de préparation de la couche absorbante des modules à hauts rendements sont la coévaporation et le dépôt séquentiel des différents constituants suivi d'un recuit. Cependant, d'autres techniques sont aussi utilisées, telle que la méthode de dépôt par voie électrochimique, procédé de faible coût, qui permet le dépôt des différents composants de la cellule solaire avec des rendements prometteurs.

Le matériau le plus prometteur semble être le CIS. Cependant, sa faible bande interdite (1,02 eV) limite la tension de circuit ouvert et donc le rendement de la photopile.

Aussi, les travaux sur les cellules solaires à base de CIS portent aujourd'hui sur des alliages quaternaires CuInGaSe_2 . On introduit le Ga, qui se substitue partiellement à In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

I.6. Photopile à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

I.6.1. Généralités

Actuellement, la nécessité de l'utilisation d'énergie alternative est largement souhaitée. La technologie des cellules solaires à base de silicium cristallin est très bien établie. Cependant, la fabrication des cellules solaires en couches minces basée sur les matériaux à structures chalcopyrites ($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ avec $0 < x < 1$ et $0 < y < 1$) est une technologie très prometteuse, car, elle permet des coûts de production réduits.

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CuInSe_2 a été établie avant les années 1980, tandis que les propriétés électriques, optiques et structurales des composés ternaires à structures chalcopyrites $\text{Cu}(\text{Al},\text{Ga},\text{In})(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$, ont été étudiées dans les années 60 et 70. L'année 1974 a vu la réalisation de la première photopile à grand rendement (12,5 %) avec un dispositif $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ où le CdS (type N) était évaporé sur un cristal de CuInSe_2 de type P. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9,4 %. En employant des alliages à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et de $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$, des couches de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus importantes. Par la suite, des couches à gradient de composition ont été réalisées, permettant d'obtenir des valeurs de V_{oc} importantes tout en conservant des valeurs de J_{sc} identiques. Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans ces dispositifs photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 80. L'analyse a montré que le haut rendement obtenu par ces photopiles était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le CuInSe_2 ou ses alliages. Ceci vient du fait que le type de porteurs s'inverse dans ce matériau près de la jonction (probablement grâce à la diffusion du cadmium du CdS), ce qui élimine la recombinaison d'interface comme mécanisme de perte. Les rendements moyens des modules sont de l'ordre de 9% avec une valeur maximale de 12%. Des rendements de l'ordre de 10 % ont été obtenus sur des modules de faibles tailles.

I.6.2. Les différents composants de la photopile

La configuration de base d'une pile solaire mise en application par Boeing (figure I.9) a fourni la base pour une série d'améliorations qui ont pour but de mener une technologie de haute efficacité des dispositifs d'aujourd'hui.

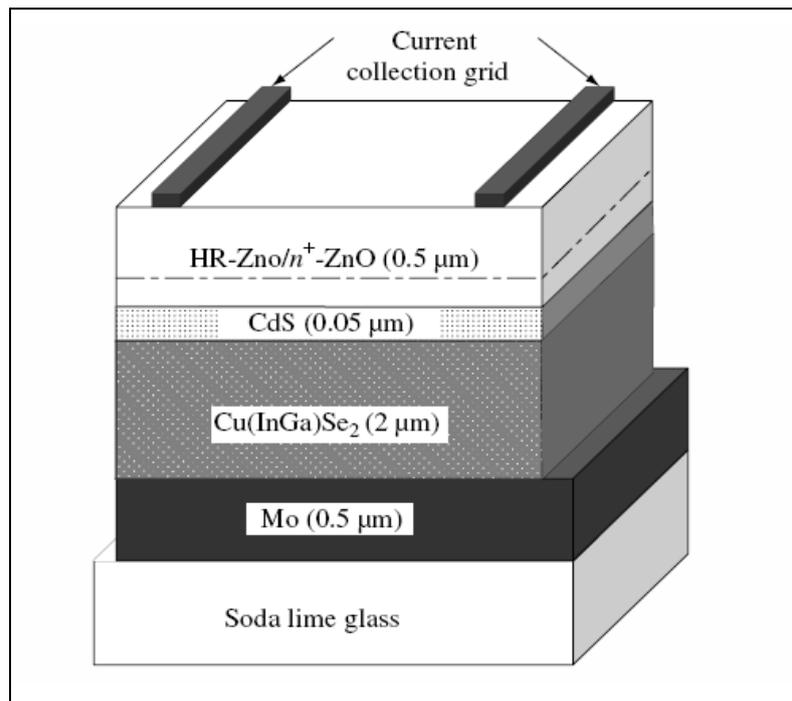


Figure I.9 : Coupe schématique d'une pile solaire typique à base de Cu(InGa)Se_2 [11].

Les améliorations les plus importantes de la technologie des cellules solaires se résument comme suit :

- La largeur de la bande interdite a été augmentée de 1,02eV pour le CuInSe_2 à 1,1-1,2 eV après la substitution partielle de In avec du Ga, menant à une augmentation substantielle du rendement [11].
- La couche de 1 à 2 µm de CdZnS a été remplacée par une couche mince (≤ 50 nm) de CdS, non dopés et une couche d'oxyde transparent conducteur ZnO [11]. Ceci a augmenté le courant de cellules.
- Le verre de chaux sodée a remplacé les substrats en céramique ou de borosilicate en verre. Ce changement est préconisé à cause des faibles coûts du verre de chaux sodée et de sa bonne dilatation thermique.
- Comme nous pouvons le voir sur la Figure I.9 (cas du CIGS), il existe six éléments principaux dans la photopile en couches minces, à savoir:
 - **le substrat** : le plus utilisé est le verre sodé ; on peut aussi utiliser des substrats flexibles ou métalliques,
 - **un contact ohmique inférieur** : souvent en Mo,
 - **une couche absorbante** : dans le cas présenté, le CIGS, de type P,

- **une couche tampon** : souvent le CdS ou bien le ZnS, de type n. c'est à cette interface que se situe la jonction p-n
- **un oxyde transparent conducteur (OTC)** : ITO, ZnO
- **un contact ohmique supérieur (grille métallique)** : Ni-Al

A ceci est parfois ajoutée une couche anti-réflexion (MgF_2). Ces matériaux ne sont bien évidemment pas choisis au hasard et doivent posséder des propriétés physico-chimiques bien particulières.

a) La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1,1 à 1,7 eV. Sa conductivité doit être de type P et de l'ordre de $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

b) La couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (OTC). Si un contact couche absorbante/OTC est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuite dus à la présence des zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés, afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes:

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle de l'OTC, soit une valeur comprise entre 2,4 et 3,2 eV;
- Une conductivité de type N pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type P; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;
- elle doit être morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

c) La couche d'oxyde transparent conducteur (OTC)

Celle-ci doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de SnO_2 , In_2O_3 , de leur alliage ITO et de ZnO. Leur transparence est liée à la

valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de ZnO, puis une couche dopée de ZnO:Al ou de ITO. En effet, la couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon plus épaisse (CdS par exemple).

I.6.3. Principe de fonctionnement d'une photopile

La cellule photovoltaïque ou cellule solaire ou encore photopile est un composant électronique capable de fournir de l'énergie électrique s'il est éclairé convenablement. Le principe général est le suivant : l'absorption de photons d'énergie suffisante ($E > E_g$) dans le semi-conducteur (couche absorbante) génère des paires électrons-trous. Ces charges électriques sont séparées par un champ électrique interne (jonction), et collectées entre une grille face avant et un contact ohmique réalisé face arrière de la cellule, puis débitées dans la charge. La cellule photovoltaïque constitue ainsi un générateur électrique élémentaire.

Ci dessous est représenté les schémas simplifiés d'une photopile à base de CIGS (figure I.10) ainsi que son diagramme de bandes d'énergie (figure I.11).

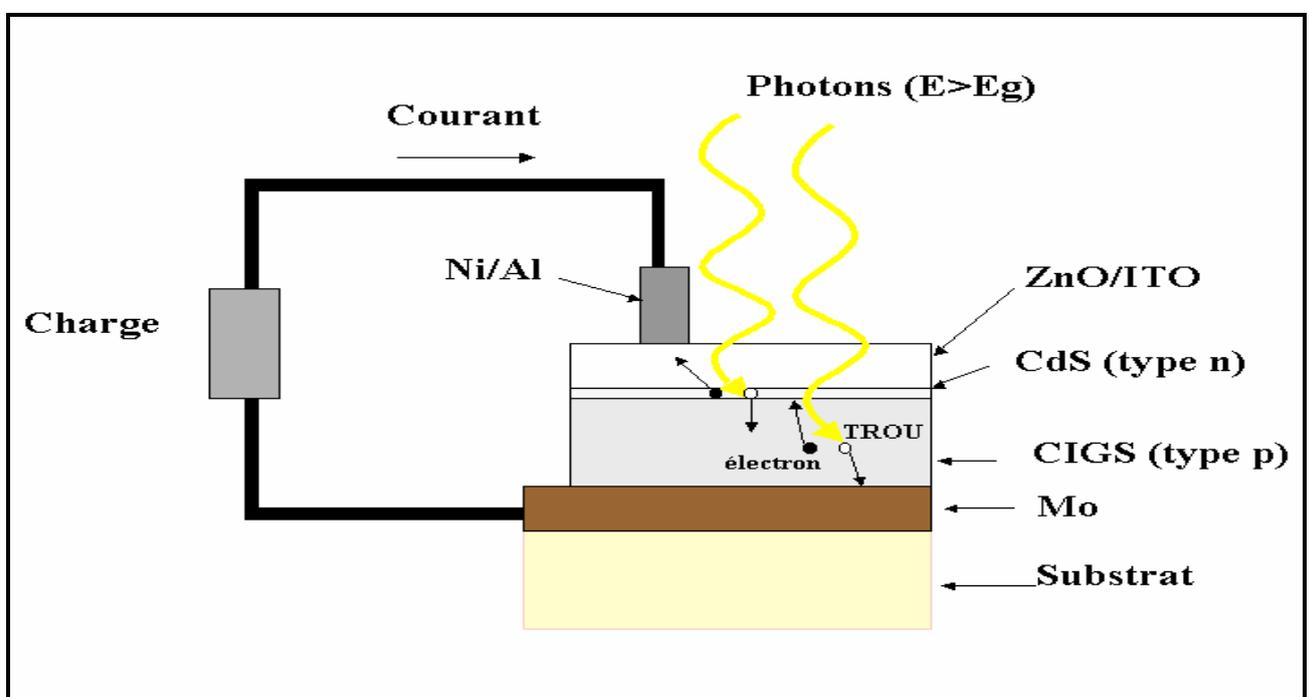


Figure I.10 : Schéma simplifié d'une photopile à base de CIGS sous éclairage.

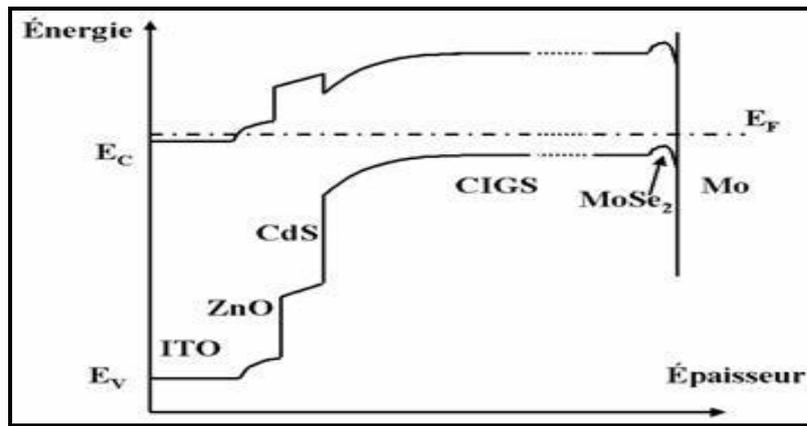


Figure I.11 : Diagramme de bandes d'énergie d'une photopile à base de CIGS à $V=0$.

I.6.4. Caractéristiques I/V

Les caractéristiques I/V des cellules solaires à base de CGS, sous éclairage et sans éclairage sont montrées sur la figure I.12.

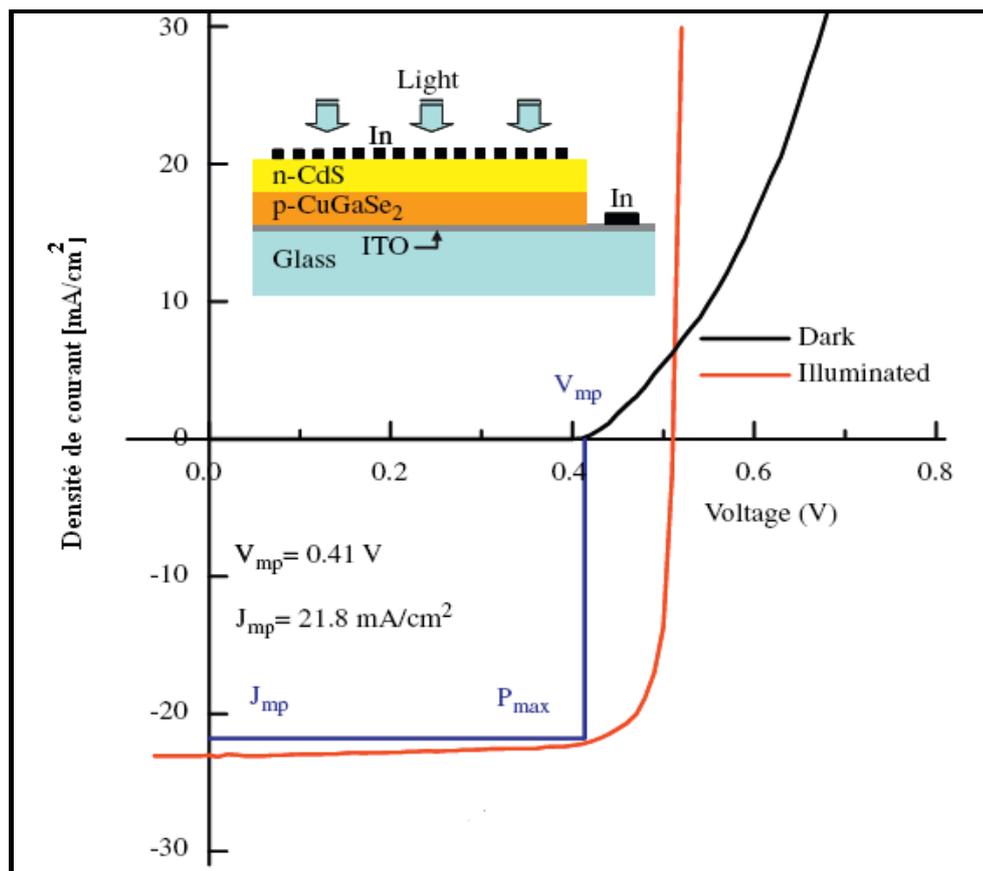


Figure I.12 : Les caractéristiques I/V de cellules solaires à base CGS, sous éclairage et sans éclairage.

Les paramètres de la cellule solaire obtenus d'après les caractéristiques I/V sont rassemblés dans le tableau I.5. De ces résultats, la tension du circuit ouvert (V_{oc}) et la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) ont été observés, respectivement pour être 0,51V et 22,9 mA/cm².

Cellules	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/Cm ²)	FF (%)	Efficacité	Références
CdS/CGS couche	0.95	14.88	70.79	09.53	[12]
	0.51	22.90	76.53	11.17	[14]
CdS/CGS polycristallines	0.59	8.14	44.0	2.0	[13]

Tableaux I.5 : Les paramètres J.V des cellules solaires n-CdS/p-CGS.

I.6.5. Caractéristiques I/V pour cellules tandem

La cellule supérieure à base de $CuGaSe_2$ (figure I.13.a) a une bonne tension de circuit ouvert V_{oc} et un rendement de 3.3% ; cependant, la densité de courant J_{sc} et le facteur de forme FF sont faibles. L'utilisation d'un substrat en Molybdène pour la croissance de la couche de $CuGaSe_2$ a permis la multiplication du rendement par un facteur deux (figure I.13.b). Ceci peut s'expliquer par le fait que le contact arrière $CuGaSe_2/SnO_2$ n'est pas ohmique. La figure (I.13.c) montre les courbes J/V pour la cellule inférieure à base de $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ après que la lumière incidente a traversée la cellule du dessus. La cellule à base de $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$, illuminé du côté de n-CdS (figure I.13.d), a donné des courants beaucoup plus élevés, mais les contacts en arrière ont contribué à un faible facteur de forme. L'utilisation d'un substrat en Molybdène pour la croissance de la couche de $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ a permis la multiplication du rendement par un facteur sept (figure I.13.e). Les courbes J/V de la figure I.13 indiquent que l'utilisation de SnO_2 en contact avec le CGS et les CIGS, limite sévèrement les performances des cellules tandem.

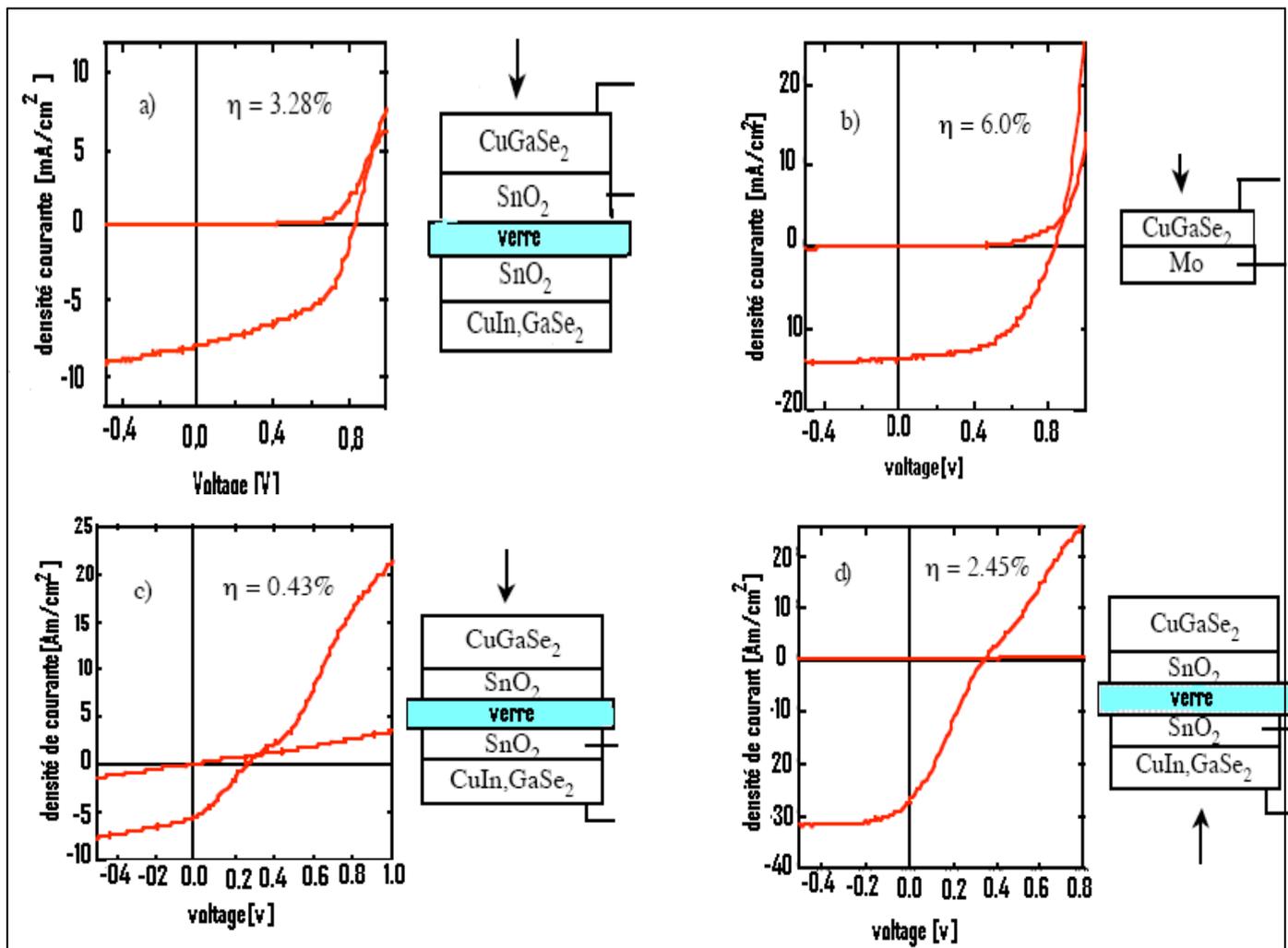


Figure I.13 : Courbe I/V pour cellules tandem [15].

I.7. Modules à base de Cu(InGa)Se_2

Les cellules solaires présentées précédemment n'ont en fait qu'une application de laboratoire. Elles ne délivrent que la tension d'une seule jonction 0,5 Volts pour CuInSe_2 , près de 1 Volts pour CuGaSe_2 et un courant qui est égal au produit de la densité de courant par l'aire de la

cellule. Les densités de courants sont de l'ordre de 40 mA/cm^2 pour le CuInSe_2 , mais tombent aux environs de 20 mA/cm^2 pour le CuGaSe_2 .

Le produit destiné au marché est un module photovoltaïque. Celui-ci est une composition de cellules de dimensions identiques (mêmes courants), mais connectées en série: la tension est alors la somme des tensions individuelles des cellules. Un des bénéfices des modules en couches minces par rapport au silicium cristallin est que cette composition de cellules peut se faire, non pas par assemblage, mais de façon monolithique. Depuis le début des années 80, la plupart des modules en couches minces réalisent ces interconnexions des cellules par une série de trois gravures successives souvent appelée structure "en tuiles". Une structure typique d'interconnexions monolithiques par un jeu de trois rainures pour des modules en couches minces à base de Cu(InGa)Se_2 (sans représentation du CdS et du ZnO non dopé) est montrée par la figure I.14.

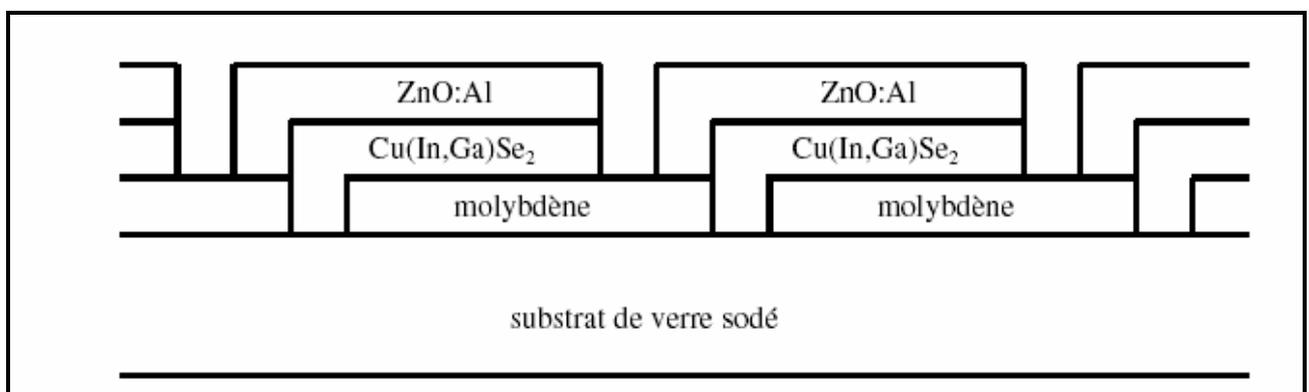


Figure I.14 : Structure d'interconnexions monolithiques pour des modules en couches minces à base de Cu(InGa)Se_2 .

Ces gravures étant en général limitées à des structures rectilignes, elles sont souvent appelées rainures. Les méthodes de rainurage dépendent des matériaux concernés et ne sont pas les mêmes pour toutes les couches minces. Pour les modules à base de Cu(In,Ga)Se_2 , la rainure d'isolation du molybdène (d'une largeur de $50 \mu\text{m}$) est généralement effectuée par laser.

La rainure d'interconnexion se fait après le dépôt de l'absorbeur, de la couche interraticale de CdS, et de la couche de ZnO non dopé. Bien qu'il existe des moyens fonctionnels de réaliser cette rainure par laser, beaucoup utilisent la simple action mécanique d'une fine aiguille. Comme précédemment une largeur de $50 \mu\text{m}$ est adéquate.

Enfin, après le dépôt du ZnO dopé, la troisième rainure d'isolation des contacts avant (toujours d'une largeur de $50 \mu\text{m}$) est également faite de façon mécanique.

Les modules de très petite taille réalisés en laboratoire (appelés mini modules) sont très souvent laminés ou encapsulés. Ceci consiste à leur "coller" une couverture protectrice sur la

face avant. Cette couverture est en général du verre, souvent du verre "blanc" de faible teneur en fer pour sa transparence supérieure. La "colle" peut être de divers types, mais il lui faut des qualités de transparence, de résistance au vieillissement en plein soleil, ainsi que des propriétés chimiques et mécaniques adéquates. On utilise soit le EVA (Ethylène Vinyle Acétate) emprunté à l'industrie des modules au silicium cristallin, soit des gels silicones. Une vision simplifiée des étapes du processus de fabrication est montrée par la figure I.15, où les détails des dépôts sont omis. Cette figure utilise une nomenclature fréquemment employée où l'isolation des contacts arrière est appelée P1, l'interconnexion entre l'avant d'une cellule et l'arrière de la suivante est appelée P2, et l'isolation des contacts avant est appelée P3.

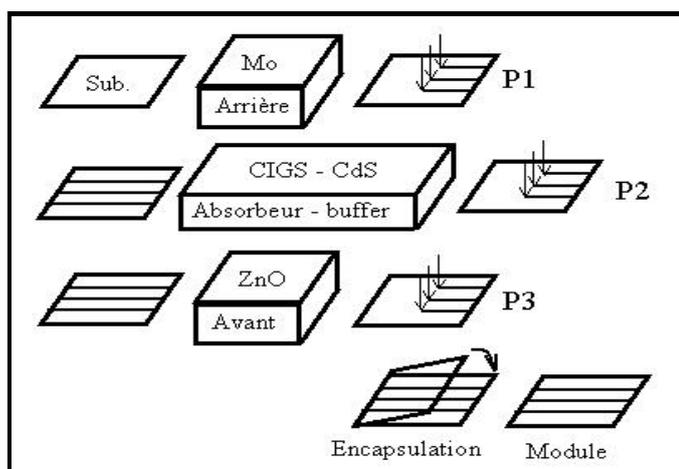


Figure I.15 : Etapes de production d'un module a base de $Cu(InGa)Se_2$.

La figure I.16 montre l'évolution des rendements des cellules photovoltaïques pour différents matériaux.

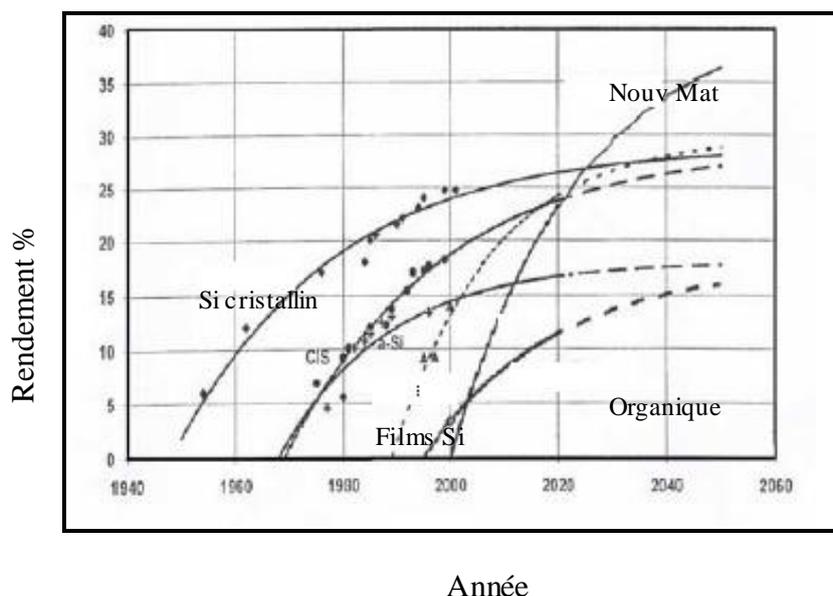


Figure 1.16 : Evolution des rendements des cellules photovoltaïques pour différents matériaux [16].

I.8. Conclusion

La technologie des cellules solaires à base de silicium cristallin est très bien établie. Cependant, la fabrication des cellules solaires en couches minces basée sur les matériaux à structures chalcopyrites est une technologie très prometteuse, car, elle permet des coûts de production réduits.

Tous les futurs développements se concentrent sur la réduction des coûts de l'électricité solaire. Deux stratégies peuvent être combinées pour réduire les coûts et rendre le photovoltaïque compétitif. D'abord, l'optimisation du procédé de production et en second lieu l'augmentation du rendement des cellules ; tous les deux en employant de nouvelles technologies. Une production optimisée de cellules peut signifier moins de perte dans la production des cellules cristallines. En outre, l'application des cellules tandem avec un taux de transformation d'énergie plus élevée à cause de plusieurs absorptions, permet d'augmenter considérablement le rendement des cellules.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés physiques des cellules solaires et leur principe de fonctionnement. De plus, les avantages et les inconvénients des cellules solaires à bases de différents matériaux photovoltaïques et plus particulièrement ceux à structures chalcopyrites ont été passés en revue.

Références

- [1] A. E. Becquerel, Comt Rend. Académie des Sciences, vol.9, p.561, (1839).
- [2] J. F. Lelievre, “*Elaboration de SiN_x: H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïque*”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, vol.21, (2007).
- [3] R.P. Mukund, “*Wind and solar Power Systems*”, Ph.D, Academy, Kings Point, New York, (1999).
- [4] M. Dahbi, “*Etude et optimisation d’une installation Hybride PV-Eolienne Autonome*”, Mémoire de magister, (2007).
- [5] H.G. Wagemann, H. Eschrich, “*Basics of the photovoltaic energy conversion*”, Stuttgart, Germany, (1994).
- [6] Deutsche Gesellschaft für Solarenergie, “*Planning and installing photovoltaic Systems*”, Berlin, Geisel Druck, (2007).
- [7] D. Schulz, R. Hanitsch, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, p.2430, (2000).
- [8] D. Schulz, M. Jahn, T. Pfeifer, “*Grid Integration of Photovoltaics and Fuel Cells*”. Electrical Power Engineering, Helmut-Schmidt-University, Hamburg, vol.85.
- [9] B. Flèche, D. Delagnes, “*Energie solaire photovoltaïque*”, Rapport, (2007).
- [10] Rapport, “*Les photopiles solaires*”, Laboratoire LAMP, université de Nantes, Site :<http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>.
- [11] N. W. Shafarman, L. Stolt, “*Cu(InGa)Se₂ Solar Cells*”, Uppsala University, Uppsala, Sweden.
- [12] D. L. Young, J. Keane, A. Duda, J.A.M. AbuShama, C. L. Perkins, M. Romero, R. Noufi, Prog. Photovoltaics, vol.11, p.535, (2003).
- [13] S. Siebentritt, A. Bauknecht, A. Gerghard, U. Fiedeler, T. Kampschulte, S. Schuler, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, M. C. Lux-Steiner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 67, p.129, (2001).
- [14] S. H. You, K. J. Hong, T. S. Jeong, C. J. Youn, Journal of Crystal Growth, Vol.310, p.2717, (2008).
- [15] D. L. Young, J. Abushama, R. Noufi, X. Li, J. Keane, T. A. Gessert, J. S. Ward, M. Contreras, M. S. Davies, T. J. Coutts, 29th IEEE PV Specialists Conference, (2002).
- [16] A. Goetzlerger, J. Luther, G. Willeke, Proc.12th Int. IPVSEC Conf., Korea, p.5, (2001).

CHAPITRE II**2*****CHAPITRE II: METHODES D'ELABORATION
DES MATERIAUX PHOTOVOLTAÏQUES*****II.1. Introduction**

De nombreuses méthodes, plus ou moins faciles à mettre en œuvre, existent pour faire croître les cristaux. Elles peuvent cependant être regroupées en quatre grandes familles, selon le type d'équilibre mis en jeu entre une phase fluide (liquide ou gaz) et une phase solide, susceptible d'être le siège de réactions physiques ou chimiques, et de mouvements hydrodynamiques :

1. les méthodes de croissance à partir de la phase liquide ;
2. les méthodes de croissance à partir d'une solution ;
3. la croissance cristalline en phase solide ;
4. la croissance cristalline à partir de la phase vapeur.

Un tour d'horizon de l'utilisation des méthodes de croissance révèle que près de 80% des cristaux sont produits par solidification contre environ 7% à partir de la vapeur, 12% par précipitation d'une solution (à haute et basse température confondus, voire en milieu hydrothermal) et 3% dans l'état solide.

II.2. Méthodes de croissance à partir de la phase liquide

Si une substance a un point de fusion net, comme dans le cas des substances élémentaires pures et des composés présentant une fusion congruente, la cristallisation peut être réalisée en procédant à la fusion du solide poly-cristallin, puis à un abaissement graduel de la température du liquide en dessous de la température de fusion. Ce type de processus conduit généralement à une masse poly-cristalline. Cependant, en prenant des précautions particulières, la croissance d'un monocristal peut être favorisée. Les méthodes mettant en jeu ce type de processus peuvent être classées en divers groupes, selon que la fusion et la solidification ont lieu ou non dans un creuset. Citons: Bridgman, Czochralski, zone flottante (four à image ou chauffage laser).

II.2.1. Méthode de Bridgman-Stockbarger

La méthode de Bridgman consiste à cristalliser directement à l'intérieur d'un creuset ; le cristal obtenu est donc en contact direct avec le creuset, et il faudra l'en séparer en fin de procédé. Cette méthode est souvent utilisée pour les composés dont la phase fondue est toxique ou très réactive vis-à-vis de l'air, ou présente une forte tension de vapeur : la croissance est alors réalisée en ampoule scellée ; elle est utilisée pour la croissance de certains semi-conducteurs comme le GaAs, ainsi que pour les halogénures alcalins comme le CaF_2 .

Les matériaux à faire croître sont d'abord introduits dans l'ampoule scellée qui est ensuite chauffée avec un gradient de température vertical, de sorte que les matériaux soient en phase liquide dans le haut de l'ampoule plutôt chaud, et sous forme solide dans le bas de l'ampoule, plutôt froid (figure II.1). L'ampoule est ensuite lentement tirée vers le bas, de la zone chaude vers la zone froide, afin de provoquer la cristallisation. Les vitesses de déplacement sont le plus souvent comprises entre 0,1 et 30 mm/h. En fin de procédé, l'ampoule est brisée pour récupérer le cristal. La maîtrise de cette technique de croissance nécessite de contrôler précisément le gradient de température et la vitesse de tirage, et de les adapter au matériau à faire croître. Pour cela, il faut connaître la nature et l'importance des échanges d'énergie entre les différents éléments du système : le matériau en fusion, le cristal solidifié, l'ampoule, les éléments chauffants, les isolants thermiques, etc.

Afin de résoudre ce problème thermodynamique plutôt complexe, il est souvent nécessaire d'utiliser des méthodes numériques, telles que la méthode des éléments finis. Ces monocristaux seront eux aussi transformés en wafers après découpe, usinage et polissage.

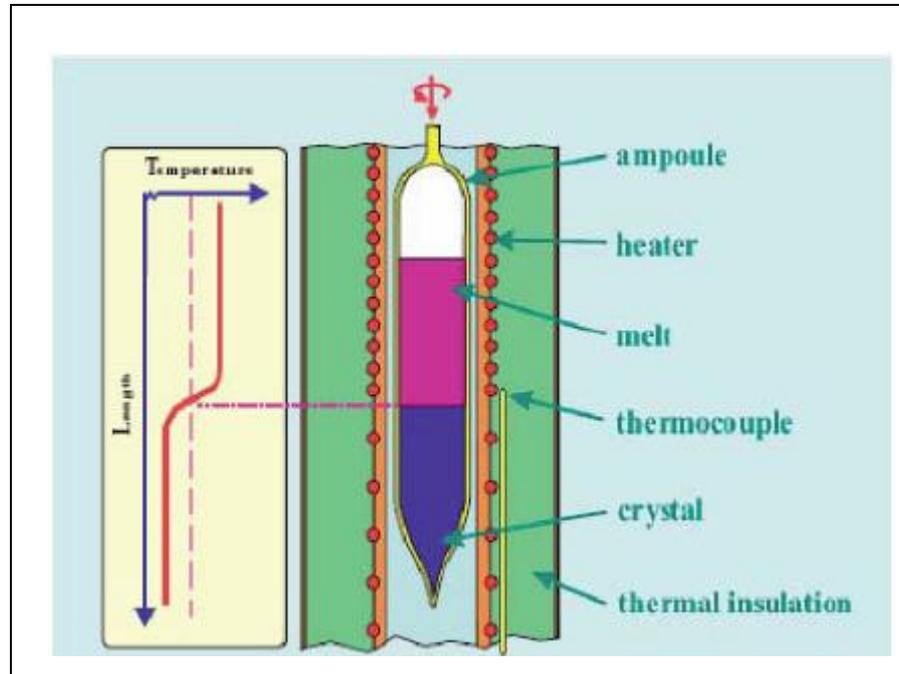


Figure II.1 : Procédé de Bridgman pour la croissance des lingots.

Une autre technique peut être utilisée pour le tirage des lingots. Dans le cas de composés semi-conducteurs III-V, on peut réaliser le lingot dans un bac parallélépipédique dont le fond est arrondi (figure II.2). La cristallisation s'effectue progressivement depuis une extrémité ; c'est la méthode dite "Bridgman".

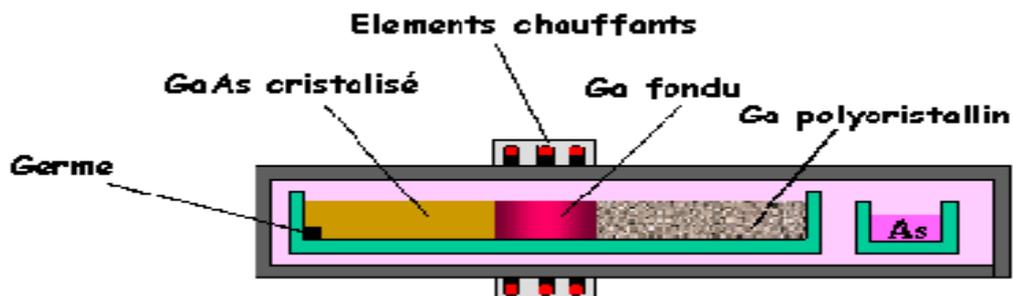


Figure II.2: Tirage d'un lingot par la méthode de Bridgman. Cette technique est plus spécialement utilisée pour les lingots des composés III-V tel que le GaAs [1].

II.2.2. Méthode de Czochralski

La première expérience de tirage d'un monocristal à partir d'un bain fondu, a été réalisée en 1916 par Jan Czochralski. Il s'agissait du tirage d'un fil d'étain monocristallin [2,3]. Toutes les techniques de cristallisation, qui se sont développées ensuite (Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger (1936), ...) vont attendre plusieurs années pour se développer. L'intérêt croissant des cristaux pour la recherche depuis les années 50 va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogénèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature elle-même n'a pas su créer. Les nombreux travaux qui lui sont alors consacrés vont déboucher sur d'extraordinaires applications techniques, notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optique. L'importance des monocristaux demeure aujourd'hui essentielle pour les technologies présentes et futures [4].

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est donc le tirage Czochralski (figure II.3). Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid.

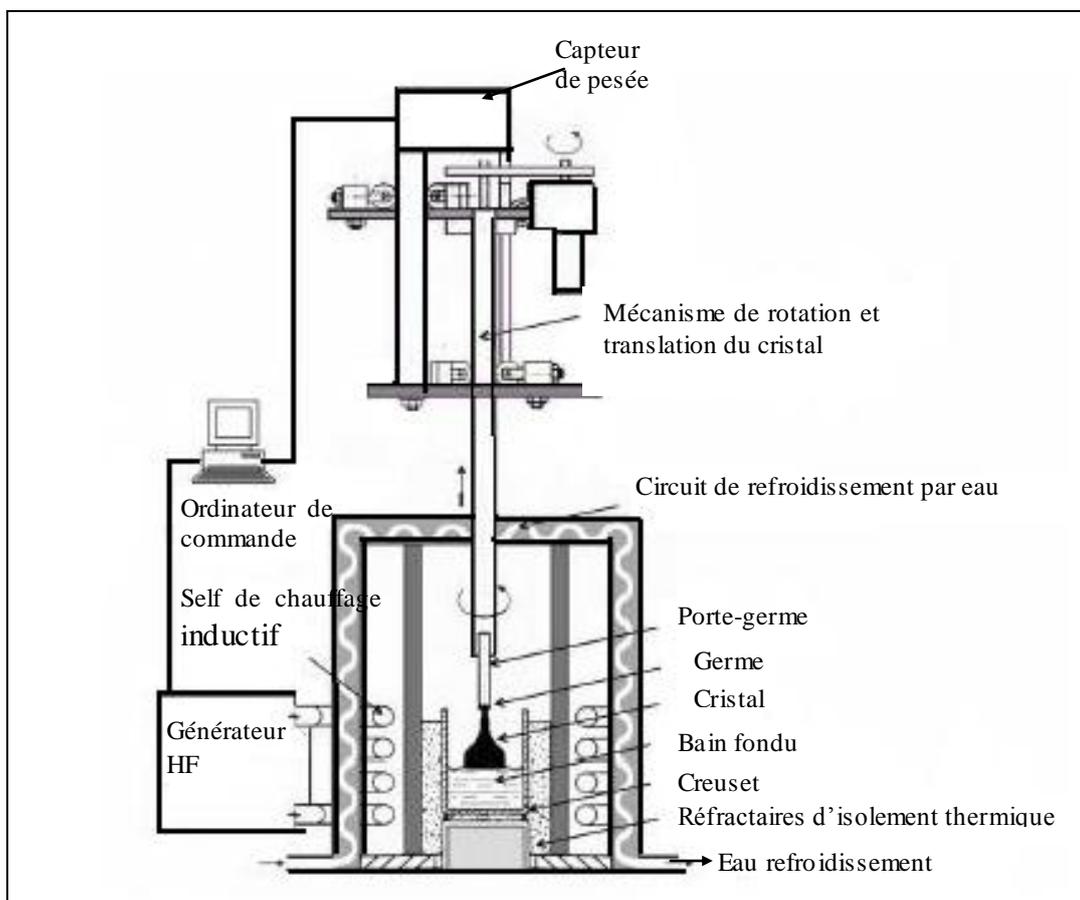


Figure II.3 : Principe de la méthode de tirage Czochralski.

Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui, on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. En réalité, on fait varier l'apport de puissance au bain, le cristal compensant la différence en générant plus ou moins de chaleur latente de solidification, donc en modifiant son diamètre. La pesée du cristal n'est pas utilisée pour le silicium, car le solide est plus léger que le liquide.

II.2.3. Méthode de la fusion de zone

La fusion de zone permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semi-conducteurs (Si, Ge, ...). Elle est en cours de développement pour d'autres matériaux comme le SiC. La méthode consiste à faire fondre localement un lingot poly-cristallin (figure II.4) en le faisant passer au travers une bobine toroïdale, appelée inducteur.

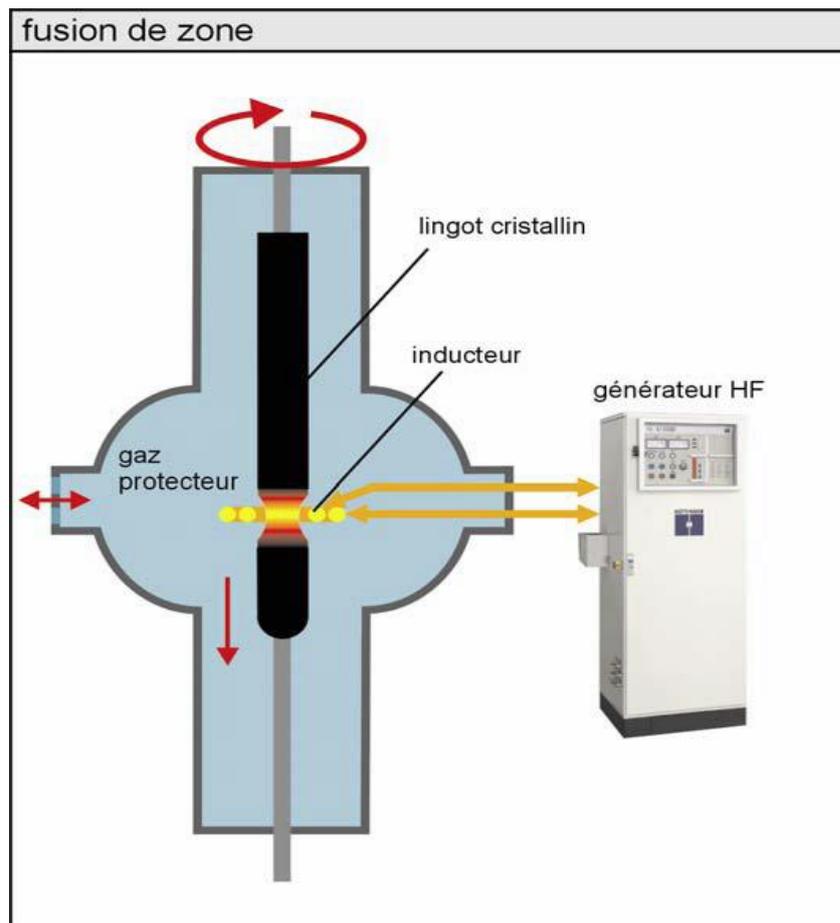


Figure II.4 : Principe de la méthode fusion de zone.

Le courant alternatif induit des courants de Foucault dans le lingot cristallin, échauffant la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au delà de sa température de fusion (T_f), ce qui le fait fondre. Selon le lingot, la puissance du générateur HF est de l'ordre de 10 à 100 kW. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

II.3. Méthodes de croissance à partir d'une solution

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître un cristal sur du cristal. Etymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxie", "arrangement". La technique va donc consister à utiliser le substrat comme germe cristallin de croissance et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. La couche épitaxie peut être dopée ou non dopée.

Dans le cas où les matériaux sont identiques, on parlera d'homoépitaxie ; par exemple, épitaxie d'une couche N^- sur une couche N^+ , impliquée dans la jonction collecteur-base d'un transistor bipolaire, permettant une meilleure tenue en tension de cette jonction polarisée en inverse (figure II.5).

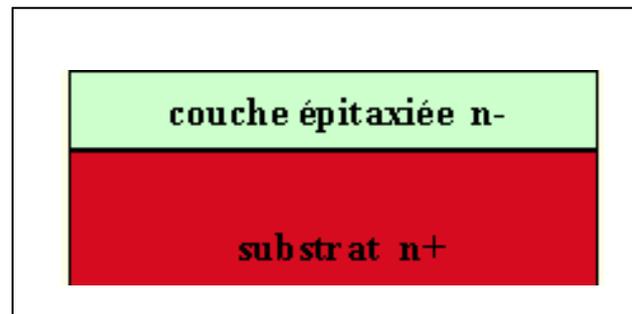


Figure II.5 : Exemple d'une épitaxie N^- sur un substrat de type N^+ .

Pour comprendre la croissance épitaxiale, il faut s'attarder sur la possibilité de fixation des atomes en présence, près de la surface et leur accrochage possible au réseau cristallin. Il faut d'une part, que les atomes puissent se déplacer au niveau de la surface pour atteindre un site cristallin ou éventuellement quitter cette surface. Pour cela, il est nécessaire d'apporter de l'énergie qui est en général sous forme thermique. Plusieurs situations peuvent se présenter en fonction du lieu de collage des atomes à la surface avant la réalisation des liaisons chimiques, tel que représenté sur la figure II.6. Les 3 mécanismes prépondérants sont les suivants :

1. Un atome arrive sur la surface et repart de celle-ci, la liaison possible n'étant pas suffisante pour "accrocher" l'atome (A) ;

2. un atome tombe dans un trou du réseau et établit immédiatement plusieurs liaisons, qui le fixent définitivement dans le cristal (B) ;
3. un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié (C).

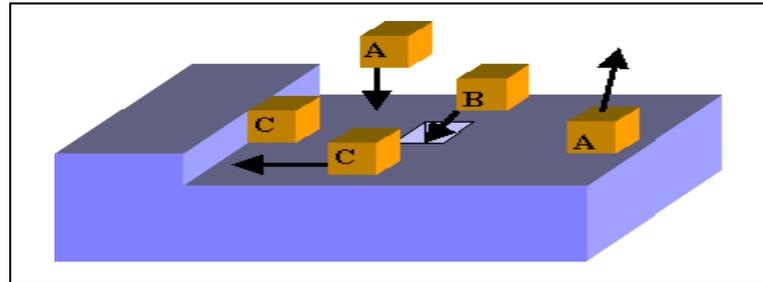


Figure II.6 : Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale. Les atomes dans les trous ou contre les marches établissent des liaisons qui les collent [1].

II.3.1. L'épitaxie en phase liquide

Cette technique consiste à faire croître le cristal par la mise en contact du substrat avec une source liquide. C'est le même principe que le tirage d'un lingot par la méthode Czochralski. Il faut bien contrôler les échanges thermiques pour éviter de liquéfier le cristal existant. Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide, la vitesse de croissance peut être de l'ordre du micron par minute.

La figure II.7 présente un dispositif multi bain d'épitaxie en phase liquide. Les solutions peuvent être de matériau ou de dopage différents pour réaliser une hétéro épitaxie (par exemple un hétéro transistor bipolaire).

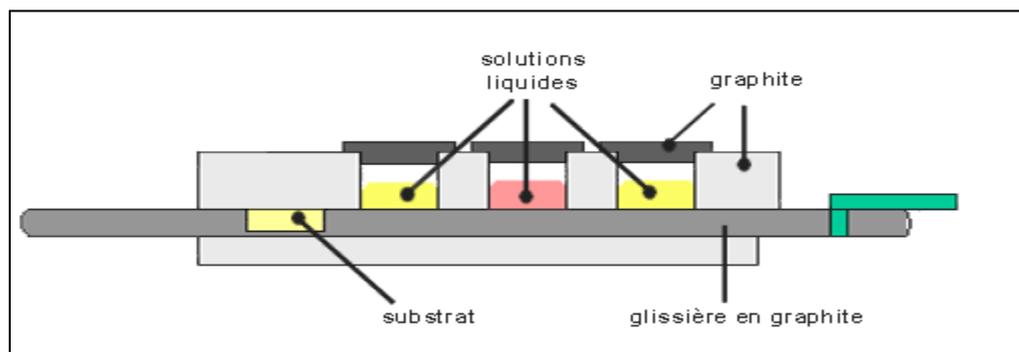


Figure II.7 : Dispositif multi-bain d'épitaxie en phase liquide [5].

II.3.2. L'épitaxie par jet moléculaire

Cette technique consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat, dans un vide très poussé, afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours (figure II.8). Le principe de la source est l'évaporation sous vide par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de

nature et de dopage différents; pour chaque élément évaporé, il faut adapter la puissance de chauffe de cellules mais aussi du porte-substrat. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat ; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser, les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance, des jonctions très abruptes, mais cette opération est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 nm par minute. Cette technique est donc très coûteuse.

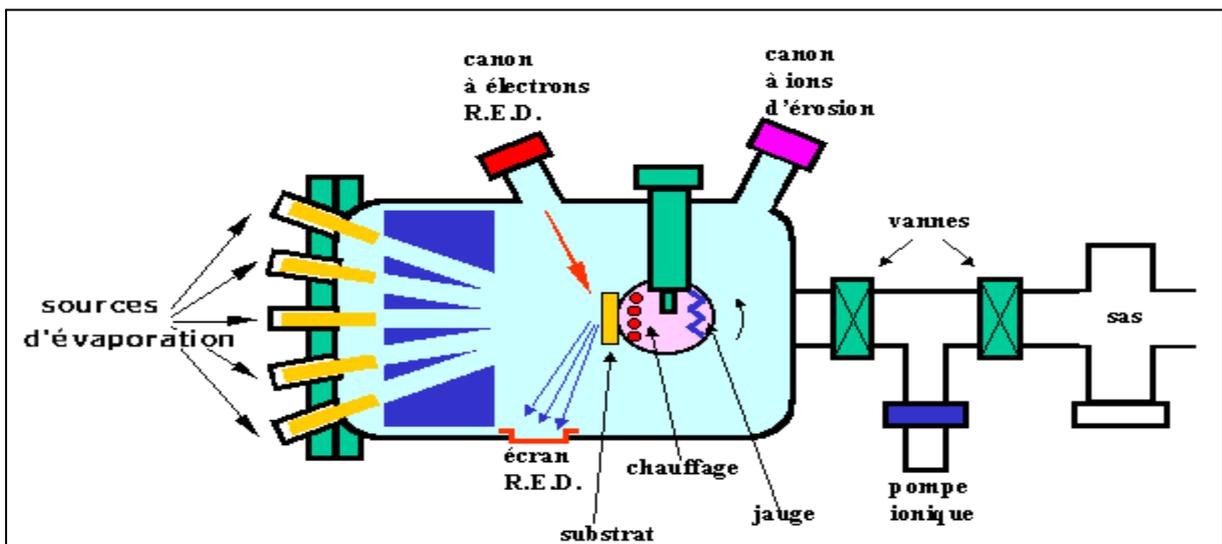


Figure II.8 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire, EJM [5].

II.4. Croissance cristalline en phase solide

Dans un polycristal, les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées, les joints de grains et chaque cristal de plus petite dimension n'a pas la même orientation que son voisin. Pour limiter les effets néfastes des joints de grains, on privilégiera les techniques de croissance qui assurent la formation d'une structure colonnaire avec de gros cristaux, appelé couramment silicium multicristallin ou mc-Si.

La technique par solidification directionnelle (figure II.9) peut être obtenue par refroidissement contrôlé du silicium en fusion dans un moule de nature appropriée (souvent en quartz). Cette technique est plus rapide et moins coûteuse en énergie qu'une croissance d'un lingot par la méthode Czochralski ou en fusion de zone. Cependant, ce matériau contraint et disloqué est également contaminé par des impuretés résiduelles provenant de la charge de silicium qui est constituée par un mélange de matière première et de résidus de l'industrie PV ou microélectronique.

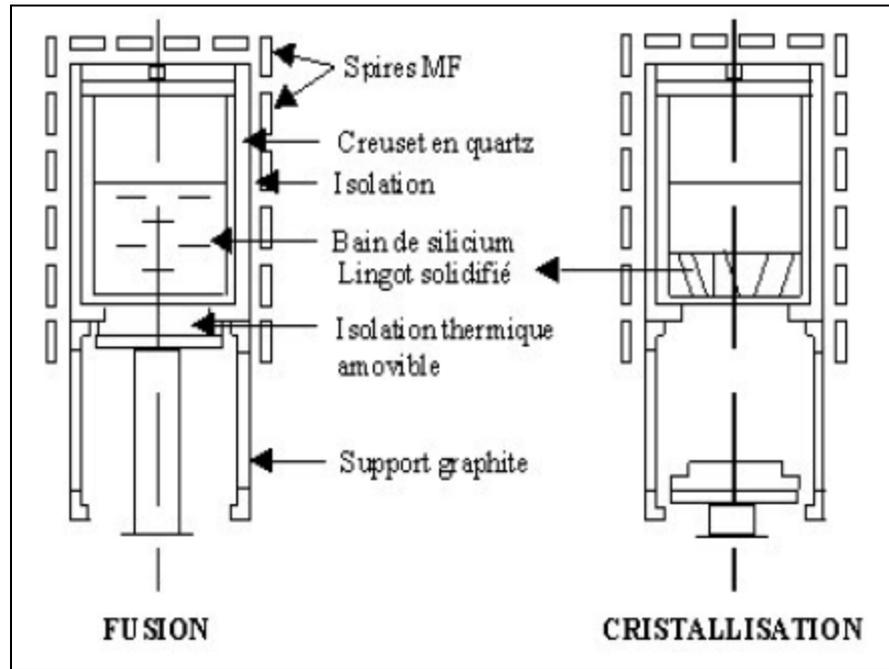


Figure II.9 : Principe de croissance par solidification directionnelle [6].

La figure II.10 montre les principales étapes de fabrication du matériau, de la cellule et du module photovoltaïque.

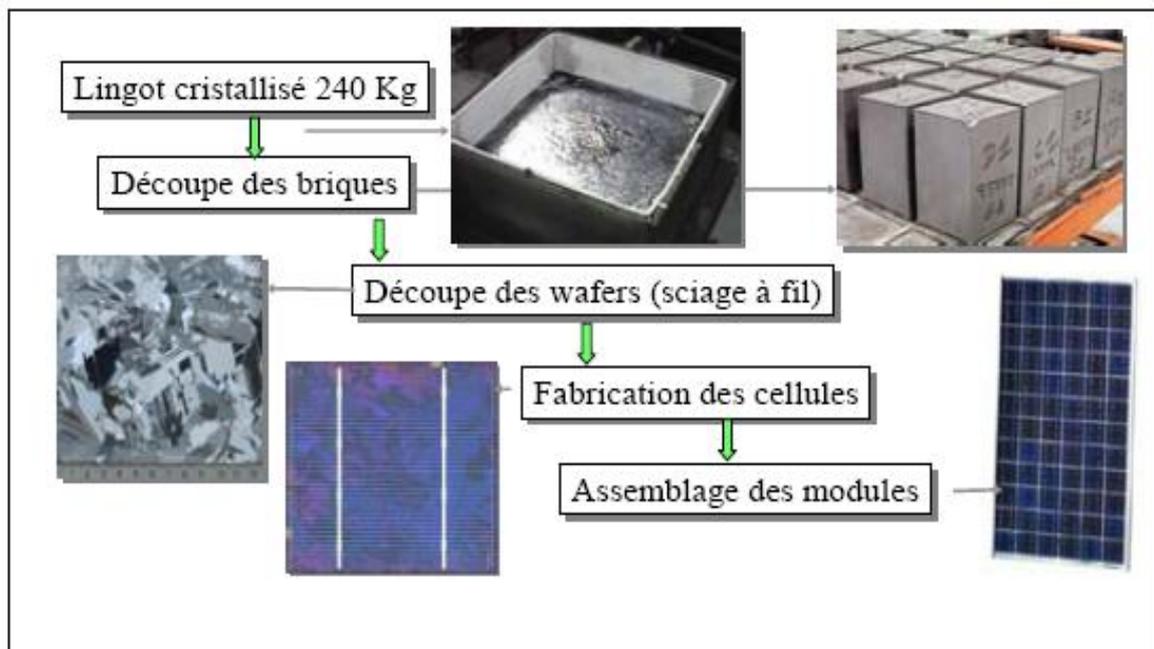


Figure II.10 : Principales étapes de fabrication du matériau, destiné à la fabrication des cellules et des modules photovoltaïques [7].

II.5. Croissance cristalline à partir de la phase vapeur

Cette opération est nécessaire lorsqu'il faut réaliser une couche conductrice, isolante ou de masquage dans un procédé qui n'utilise pas directement le matériau du substrat. Par exemple, dans le cas où l'on souhaite obtenir un oxyde de silicium, lorsque le substrat et/ou la couche sous-jacente ne sont pas constitués de Silicium (celle-ci peut être par exemple une couche métallique ou une couche de nitrure de Silicium), la seule solution consiste à déposer de l'oxyde (ou un autre type d'isolant). En effet, l'oxydation thermique n'est plus possible et il faut effectuer un dépôt. Celui-ci s'effectue dans un four ou un bâti qui comprend tous les constituants de la couche à réaliser.

II.5.1. Epitaxie en phase vapeur

Cette opération consiste à faire croître le cristal à partir de sources de gaz contenant les éléments dopants. Dans le réacteur, les gaz se dissocient pour fournir par exemple le silicium qui se dépose à la surface des plaquettes. Pour assurer une bonne croissance, ces dernières sont chauffées. Nous verrons dans la suite que suivant la température de croissance, les réactions mises en jeu sont très différentes et qu'elles peuvent même conduire à des effets négatifs. Il faudra donc aussi contrôler les équilibres chimiques par injections de gaz résultant de la décomposition de la source. Nous allons donner, ci-dessous, plus d'information sur ces différentes réactions.

La figure II.11 montre un banc d'épitaxie en phase vapeur. Les gaz injectés contiennent en général du trichlorosilane, du HCl.

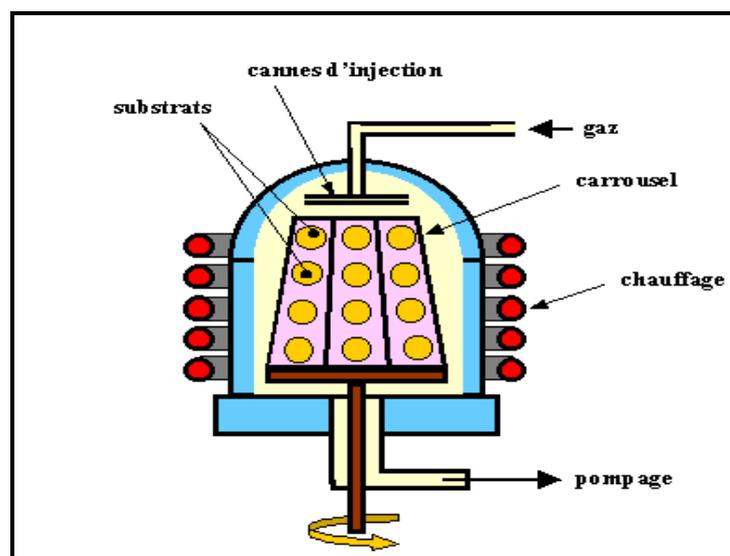


Figure II.11 : Banc d'épitaxie en phase vapeur.

II.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur assistés plasma (PECVD)

Le dépôt PECVD est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Industriellement, deux types de four sont proposés, leur schéma de principe étant représentés sur les figures II.12 et II.13. Le réacteur plasma à mur chaud est en réalité un four comportant 3 zones de chauffage dans lequel on réalise un plasma à l'aide de la source radiofréquence [7].

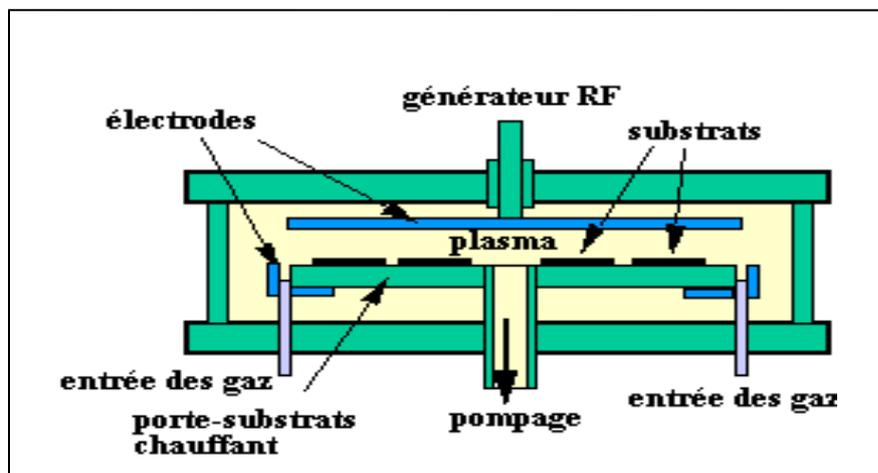


Figure II.12 : Réacteur plasma à platine, porte-substrats horizontale [8].

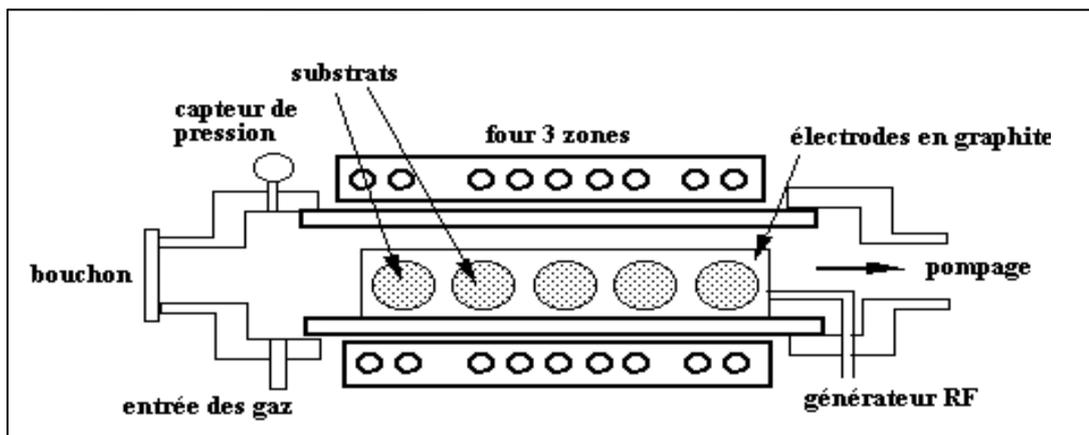


Figure II.13 : Schéma d'un réacteur plasma à mur chaud [8].

II.5.3. Dépôts chimiques en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

La technique LPCVD consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600°C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Dans l'exemple de la figure II.14, le dépôt réalisé est du silicium polycristallin dopé au phosphore. Lorsque le matériau est dopé au cours de son élaboration, on dit qu'il est dopé in-situ.

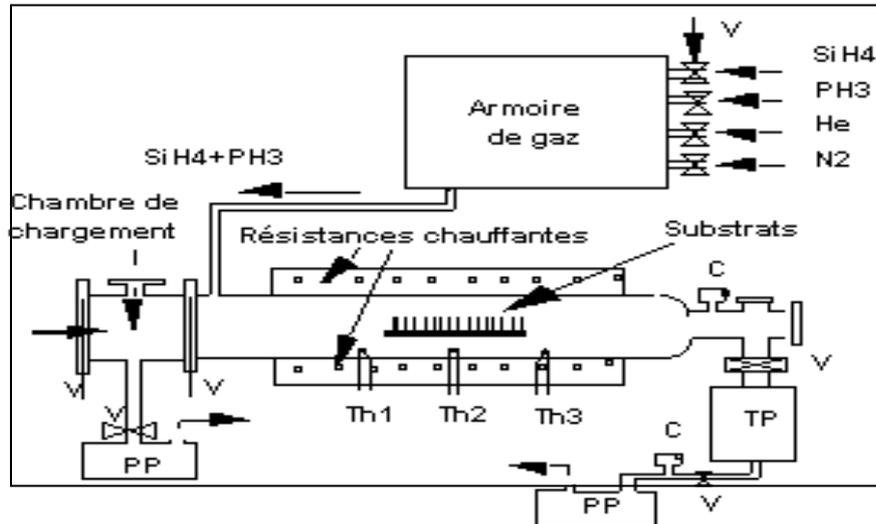


Figure II.14: Réacteur LPCVD pour déposer du polysilicium dopé in-situ au phosphore [9,10].

Pour le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression, les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépendent la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il était préférable de déposer le matériau silicium sous forme amorphe (température de dépôt autour de 550°C) et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique, soit conventionnel, soit rapide, notamment à l'aide d'un laser.

II.5.4. Dépôt par évaporation thermique

La technique de dépôt par évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset. La figure II.15 montre le principe de cette technique ; le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons.

Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faible variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats. Dans le cas du bâti ci-dessous, le porte substrat est tournant. Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner. A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie. En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

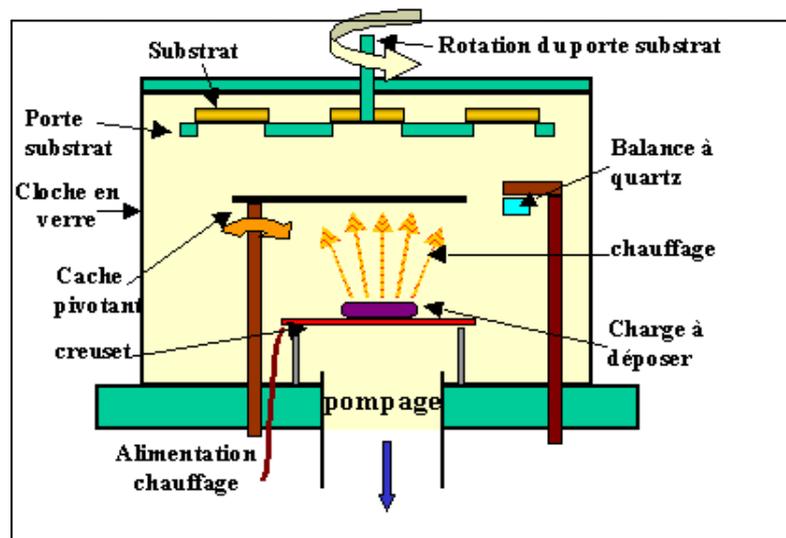


Figure II.15: Bâti de dépôt par évaporation thermique.

II.6. Dépôt par pulvérisation cathodique

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois en 1952 par W. R. Grove [11]. Cette technique de dépôt est couramment utilisée dans l'industrie, pour la fabrication des composants électroniques à base de couches minces.

II.6.1. Principe de la pulvérisation cathodique

Dans le bâti, une cible composée du matériau à déposer, dans notre cas du ruthénium, est placée face à un porte échantillon (figure II.16).

L'enceinte est remplie d'un mélange gazeux d'argon et d'oxygène. La pression à l'intérieur de la chambre, est alors de l'ordre du millitorrs à la dizaine de millitorrs.

Sous l'action d'une décharge électrique, des atomes d'argon et d'oxygène sont ionisés, ils forment un plasma lumineux. Les ions du plasma viennent frapper la surface de la cible et arracher de la matière. Les atomes ou groupement d'atomes expulsés se déposent sur le porte

échantillon. Pour diriger ces ions et entretenir le plasma, la cible est connectée à une cathode portée à un potentiel négatif et le porte substrat à une anode reliée à la masse. La collision d'électrons libres présents dans le plasma avec les atomes d'argon et d'oxygène permet de maintenir l'ionisation du mélange gazeux. La réactivité de ce système repose sur la différence de potentiel entre la cible et le porte substrat.

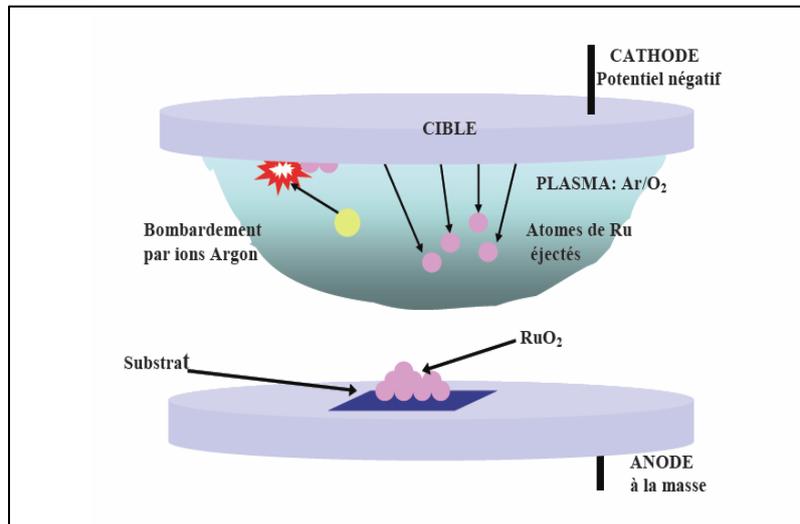


Figure II.16 : Schéma du dispositif porte substrat-cible d'un bâti de pulvérisation cathodique RF.

II.7. Dépôt de couches minces par la technique CSVT

Le système du réacteur de CSVT conçu, fabriqué et utilisé pour le dépôt de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 est présenté à la figure II.17 [12]. Le réacteur est constitué de deux couvercles et d'un tube principal en quartz de 40 cm de longueur et de 3,5 cm de diamètre intérieur. Le couvercle de l'entrée comporte deux arrivées avec valves, qui servent à contrôler la vitesse de balayage du réacteur sous flux d'argon, avec ou sans iode. Le deuxième couvercle comporte une sortie avec valve pour dégagement des gaz vers l'extérieur et un orifice pour le passage des fils des thermocouples vers la source et le substrat.

Pour limiter les pertes de température, l'enceinte principale du réacteur est entourée par des briques réfractaires. Les substrats en pyrex utilisés sont plats, polis, bien nettoyé et bien séché. La source est une poudre de Cu(In,Ga)Se_2 placée dans un creuset en graphite et pressé à la main. Cette poudre est obtenue à partir de synthèse de Cu(In,Ga)Se_2 fabriqué avec des puretés de 5 N pour le Cu, In, et 6 N pour le Ga, Se. Le substrat est placé au dessus du creuset sur des cales en pyrex de 1 mm d'épaisseur. L'ensemble est placé au milieu du réacteur. Quelques grains d'iode solide sont placés dans un endroit qui lui est destiné, au niveau de l'une des deux entrées du réacteur. Une barre de Kanthal en « U » placée sous le réacteur, juste en dessous de la source permet de chauffer la source et le substrat.

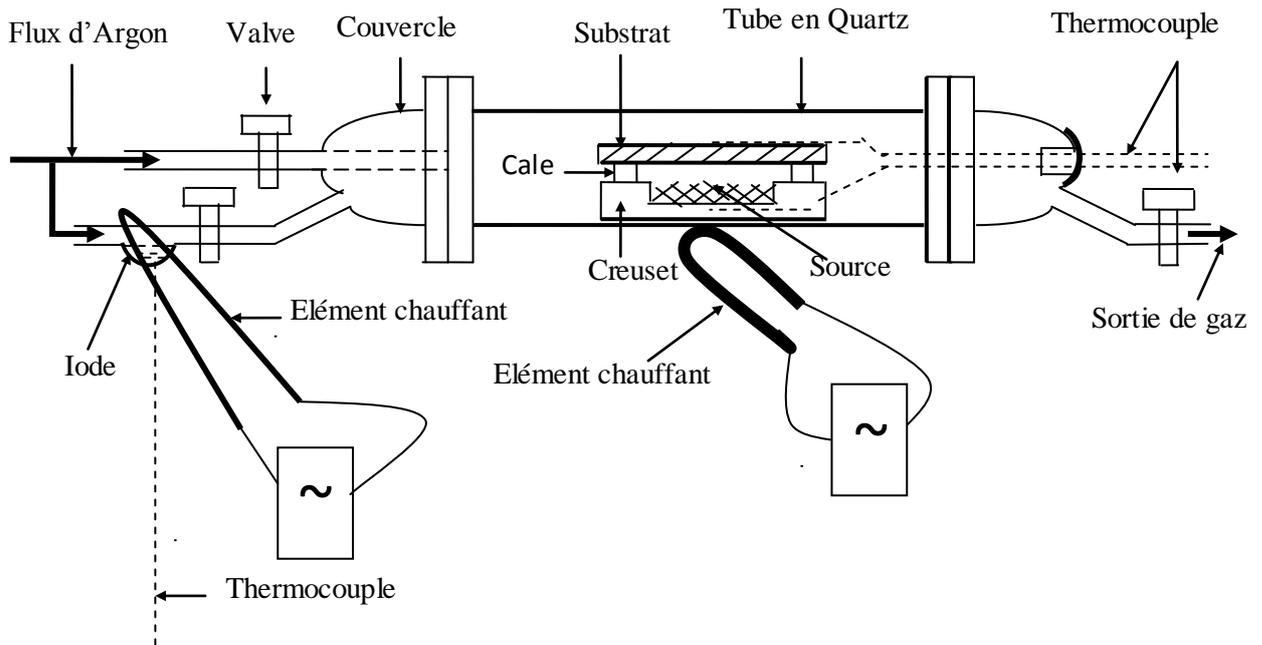


Figure II.17 : Schéma du réacteur de CSVT.

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

II.8. Conclusion

Pour les processus de production des cristaux, l'impératif majeur est la qualité constante du produit fini. La fiabilité des générateurs de puissance utilisés a une grande influence sur la qualité dans le processus de production. La reproductibilité exacte des paramètres d'exploitation et le fonctionnement sûr pendant toutes les phases du processus sont les principales exigences qu'un générateur de puissance doit remplir. Pour les processus nécessitant des générateurs de moyennes et hautes fréquences, un débit de puissance plus élevé et un comportement en fonctionnement plus fiable du générateur résultent de l'adaptation optimisée au processus. C'est pourquoi, lors de la planification des installations de production, il faut prêter la même attention aux propriétés du générateur qu'à l'adaptation du processus.

Références

- [1] C. Hakim, “*Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par la technologie de diffusion*”, Thèse de magistère, Université de Batna , (2005).
- [2] J. Czochralski, Z. Physik, Chem., vol.92, p.219, (1918).
- [3] M. Spiesser, “*Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux*”. Bulletin GFCC (1999).
- [4] H. J. Scheel, J. Cryst. Growth, vol.1, p.211, (2000).
- [5] S. Quoizola, “*Épitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrat économiques et application photovoltaïque bas cout*”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliqués, Lyon, (2003).
- [6] J. Fally, D. Guignot, L. Goeffron, Proc. 7thEC PV SEC, Sevilla, p.754, (1986).
- [7] Rapport, Photowat International S.A., FR-38300, Bourgoin-Jallieu.
- [8] S. M. Sze, “*VLSI Technology*”, 2nd edition, McGraw-Hill International Editions, (1988).
- [9] A. Liba, “*Dépôt de couches de silicium polycristallin dopées in-situ au phosphore par la technique VLPCVD*”, Thèse de doctorat, Université de Rennes, (1993).
- [10] O. Bonnaud, Conférence invitée, Proceedings XI SBMICRO, São Paulo, Brésil, vol.96, p.63, (1996)
- [11] F. Mailly, A. Giani, A. Martinez, Sensors and Actuators A: Physical, vol.103, p.359, (2003).
- [12] B. Hadjoudja, K. Konan, B. Chouial, R. Zeggari, A. Chibani, Journal of applied sciences, vol.7, p.1432, (2007).

CHAPITRE IV**4*****CHAPITRE IV : OPTIMISATION DES PARAMETRES
D'ELABORATION DU COMPOSE CuGaSe_2*** **IV.1. Introduction**

Les cellules solaires qui sont à la base de la conversion photovoltaïque transforment les rayons solaires en courant électrique. Dans cette transformation, les cellules solaires à base de silicium tiennent une part prépondérante pour les besoins énergétiques terrestres. Cependant, les recherches sur les cellules solaires à base de matériaux à structure chalcopyrite ont montré un intérêt majeur dans la conversion photovoltaïque [1-5]. Elles sont réalisées à faible coût avec un rendement proche de 10% pour le CuGaSe_2 [6], et qui peut être porté à plus de 19% pour le quaternaire CuInGaSe_2 [7-9]. Ces matériaux ont un pouvoir d'absorption bien plus important que celui du silicium [10]. Il en résulte une quantité de matière utile moindre, et une réduction significative des coûts de fabrication. Avant d'utiliser ce composé CuGaSe_2 dans la production des couches minces, on le prépare sous forme de lingot ; pour cela, nous nous sommes intéressés à la recherche des paramètres optimums pour l'élaboration du composé CuGaSe_2 destiné à la fabrication des cellules solaires.

Ces paramètres sont constitués essentiellement de la température, la durée et la vitesse des étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation, et de refroidissement.

IV.2. Conditions expérimentales

Les échantillons ont été élaborés par une technique inspirée de la méthode de Bridgman [11,12]. Les quantités préparées et pesées, et dont les proportions correspondent au composé recherché sont placées dans un tube en quartz. Ensuite, ce tube est scellé sous un vide de 10^{-6} torr, puis introduit jusqu'au milieu d'un four pouvant atteindre $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (figure IV.1). La température du four est mesurée par un thermocouple solidaire d'un programme qui décrit le cycle de température et de régulation que doit subir le mélange Cu, Ga et Se. Avant d'introduire le mélange dans le four, un test a été fait pour s'assurer que le four décrira bien le cycle.

IV.2.1. Présentation du four

Une représentation schématique d'une coupe longitudinale du four utilisé est montrée par la figure IV.1.

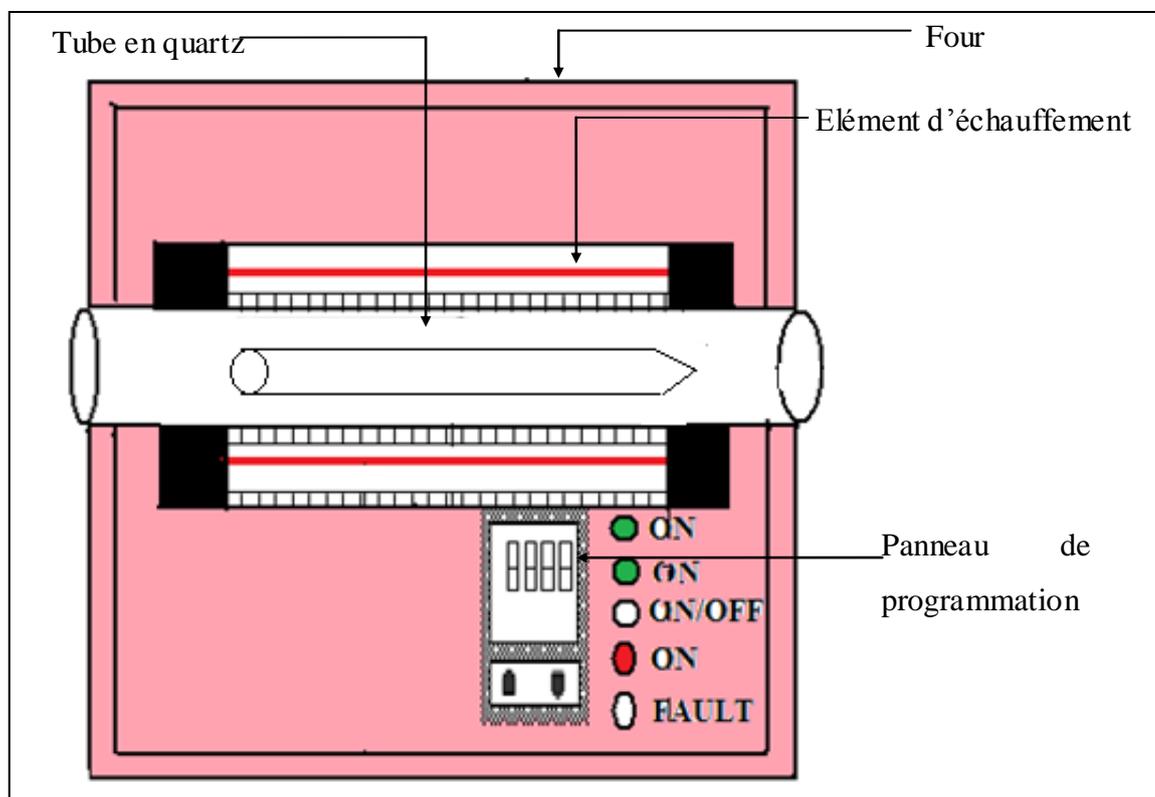


Figure IV.1 : Représentation schématique d'une coupe longitudinale du four d'élaboration.

Le four utilisé pour l'élaboration du composé CuGaSe_2 se distingue par les caractéristiques suivantes :

- Vitesse d'échauffement et de refroidissement comprise entre $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{mn}$;
- Température maximale : $1600\text{ }^\circ\text{C}$;
- Huit niveaux thermiques.
- Durée de chaque niveau : 999 mn.

IV.2.2. Etalonnage du four

Pour que les éléments de base utilisés pour l'élaboration du composé ternaire CuGaSe_2 bénéficient d'un cycle de chauffage optimum, il fallait déterminer l'emplacement idéal à l'intérieur du four pour le tube en quartz contenant les éléments de base. C'est-à-dire l'endroit du four où la température est maximale pendant la chauffe et aussi, l'endroit où elle est la plus stable. Un test du four à vide est donc nécessaire.

On commence par programmer le four à vide pour qu'il monte en température jusqu'à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ où on maintient cette valeur constante pendant 2 heures. Cette température est largement supérieure à celle du cuivre, qui est l'élément des trois (Cu, Ga, Se) qui possède la température de fusion la plus élevée. Lorsque la température du four se stabilise à $1200\text{ }^\circ\text{C}$, on relève à l'aide d'un thermocouple, la valeur de la température à chaque centimètre à partir d'une extrémité jusqu'au milieu du four.

D'après le profil de température obtenu (figure IV.2), on constate que la température à l'intérieur du four est constante pour une distance de 2,5 cm.

Et comme le four est symétrique, on déduit que la distance pour laquelle la température à l'intérieur du four est constante est de 5 cm.

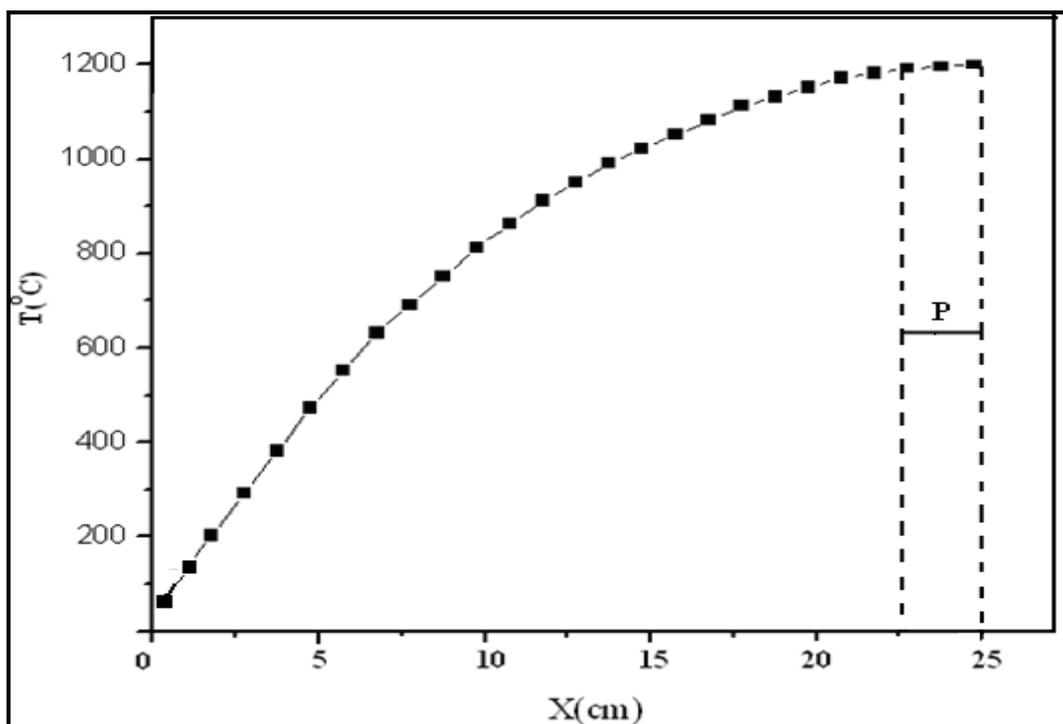


Figure IV.2 : Profil de la température à l'intérieur du four.

IV.2.3. Propriétés des éléments de base utilisés

La qualité cristalline du composé de CuGaSe_2 élaboré et ses propriétés physiques dépendent fortement de la qualité et du degré de pureté des éléments de base utilisés. Pour cette raison, nous avons choisi les éléments de Cu, Ga et Se sous forme de petites boulettes (figure IV.3), et de haute pureté : 5N pour le cuivre, et 6N pour le gallium et le sélénium. Ceci, permet aussi au composé élaboré de ne pas être altérées par des phases parasites.

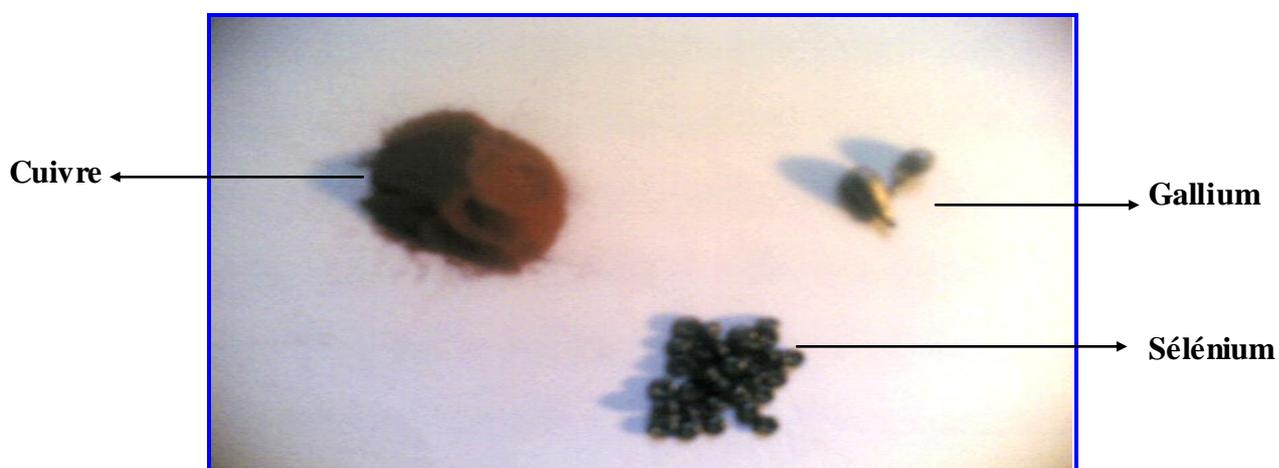


Figure IV.3 : Image réelle des précurseurs (Cu, Ga, Se).

Les propriétés essentielles des éléments utilisés sont rapportées par le tableau IV.1

Elément	Classification	Pureté en [%]	Masse molaire en [g/mole]	Densité en [g/cm ³]	Température de fusion en [°C]
Cu	I _b	99.999	63.546	08.96	1084.62
Ga	III _a	99.9999	69.723	05.91	29.76
Se	VI _a	99.9999	78.96	04.79	221

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

IV.2. 4. Pesage des éléments de base

On désire obtenir un composé avec les proportions suivantes : 25 % de cuivre, 25 % de gallium et 50 % de sélénium. On gardera les mêmes proportions pour le mélange et ils seront pesés au ratio de leur masse molaire. Le matériau de référence pour la pesée sera celui qui est le plus difficile à manipuler. Dans le cas du CuGaSe₂, c'est le gallium qui est l'élément le moins maniable à cause de son faible point de fusion, ce qui le rend très difficilement maniable ; c'est le gallium qui servira donc de référence pour les deux autres éléments. Une fois la quantité de gallium choisi, les quantités des deux autres éléments seront calculées selon les formules suivantes :

- $M_{Cu} = [M_{Ga} \cdot \text{masse molaire du Cu}] / \text{masse molaire du Ga}$
- $M_{Se} = [M_{Ga} \cdot 2 \cdot \text{masse molaire du Se}] / \text{masse molaire du Ga}$

Les pesées ont été réalisées avec une balance électronique de haute précision (figure IV.4).



Figure IV.4 : Balance électronique.

Les résultats de la pesée sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Composant	Proportions [%]			Masse de chaque élément [g]			Masse total [g]
	Cu	Ga	Se	M_{Cu}	M_{Ga}	M_{Se}	
CuGaSe_2	25	25	50	1,5975	1,7537	3,9625	7,3137

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

IV.2.5. Préparation du tube en quartz

Le tube en quartz destiné à recevoir le mélange des trois éléments est préalablement nettoyé pendant 30 mn avec un mélange d'acide fluorhydrique (HF), d'acide nitrique (HNO_3) et d'eau désionisée (H_2O) dans les proportions 2, 3, 5. Après avoir été rincé à l'eau désionisée, le tube est séché dans un four à 80°C pendant 3 heures. Une fois le tube en quartz préparé, on le charge par le mélange des trois éléments et on le scelle sous un vide de 10^{-6} torrs (figure IV.5).



Figure IV.5 : 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.6).

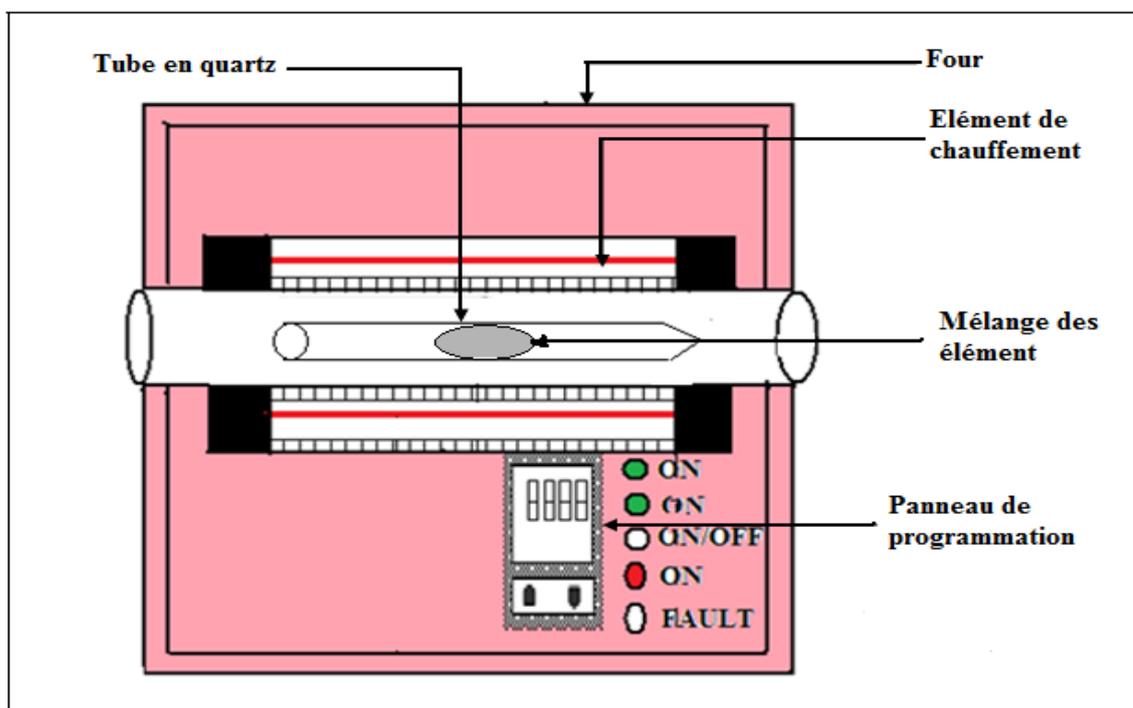


Figure IV.6 : Représentation schématique du four d'élaboration avec le tube en quartz chargé par le mélange des trois éléments.

IV.3. Optimisation des paramètres d'élaboration du composé CuGaSe_2

IV.3.1. Recherche des paramètres optimums

Toutes les méthodes d'élaborations nécessitent un diagramme théorique comprenant les étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement (figure IV.7).

Le premier essai d'élaboration du composé CuGaSe_2 a été effectué selon le cycle théorique en programmant les paramètres initiaux suivants : Echauffement à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à la température de fusion du cuivre 1084°C , où on maintient cette valeur constante pendant 10

heures pour permettre sa fusion. Ensuite, on passe à l'étape de cristallisation en faisant baisser la température avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 900°C , où on maintient de nouveau la température constante pendant 10 heures pour permettre la formation de la phase chalcopryrite. On termine par l'étape de refroidissement en faisant baisser de nouveau la température à la vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à l'ambiante.

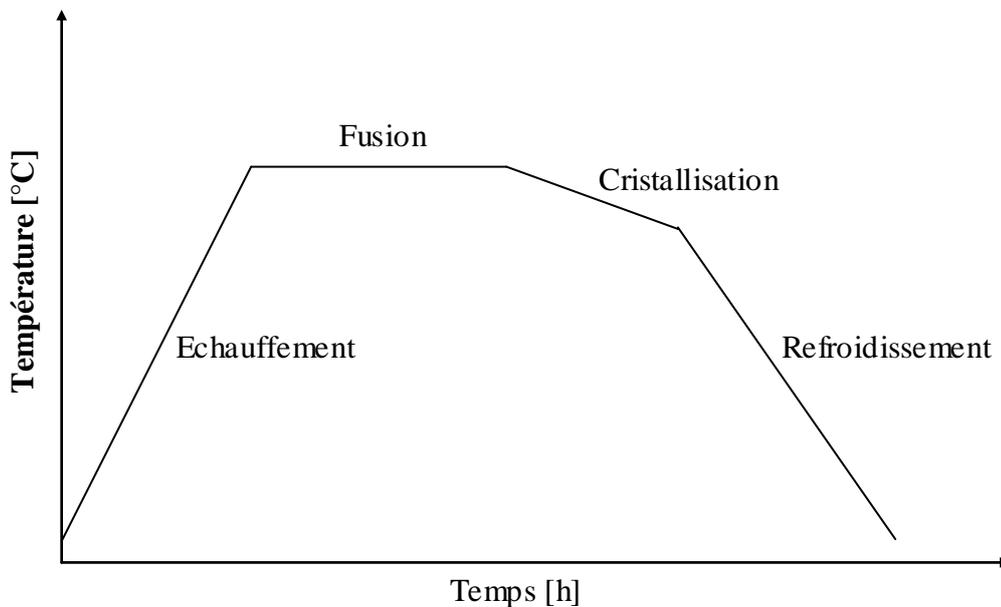


Figure IV.7: Cycle théorique de l'opération d'élaboration.

- *Au cours de l'échauffement, le tube en quartz s'est brisé, ceci est probablement dû à la pression créée par l'instabilité du sélénium et la réaction de formation des binaires au cours de la montée en température.*

1. Optimisation des paramètres d'échauffement

Pour réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de la montée en température, on a réduit la vitesse d'échauffement à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, et on a instauré un premier palier à 300°C pendant 5 heures (figure IV.8).

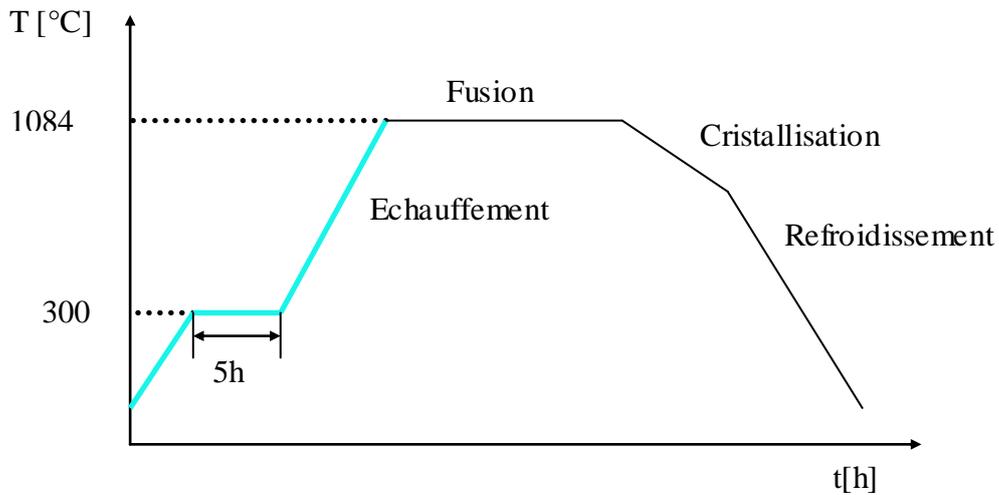


Figure IV.8 : Modification des paramètres de l'étape d'échauffement.

- *Le tube en quartz ne s'est pas brisé. Cependant, l'échantillon obtenu ne s'est pas solidifié, autrement dit, la fusion du cuivre n'a pas eu lieu, ceci peut être dû à la valeur de la température de fusion utilisée, qui doit être augmentée.*

2. Optimisation des paramètres de fusion

On garde toutes les valeurs des paramètres d'expérimentation, et on ne varie que celle de la température de fusion. Celle-ci a été augmentée jusqu'à 1100°C .

- *L'échantillon obtenu présente une solidification partielle (figure IV.9). On peut en déduire que 1100°C , représente la bonne valeur de la température de fusion, et pour arriver à l'homogénéisation complète de la solidification, on doit augmenter la durée de l'étape de fusion pour permettre à la température de se propager à l'intérieur du mélange.*



Figure IV.9: Echantillon de CuGaSe_2 présentant une solidification partielle.

- **Durée de la phase de fusion**

On garde la vitesse d'échauffement à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, la température de fusion à 1100°C , la vitesse de cristallisation à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, la vitesse de refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{mn}$, et on ne varie que la durée de fusion (figure IV.10). Celle-ci va être portée de 10 à 20 heures.

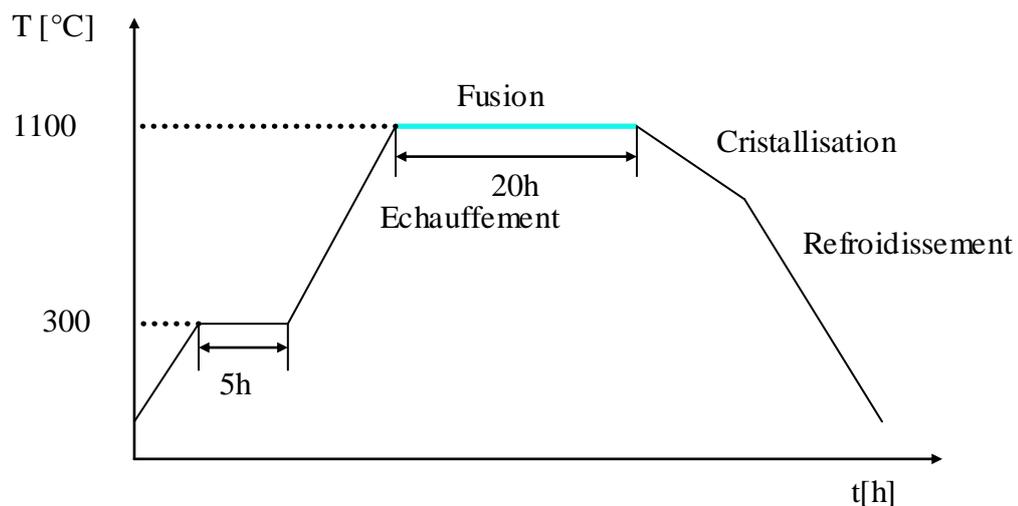


Figure IV.10 : Modification des paramètres de l'étape de fusion.

- Pour cette durée de la phase de fusion, on est arrivée à l'homogénéisation complète de la solidification. Cependant, l'échantillon obtenu présente une mauvaise morphologie, pour éviter cela, on doit réduire la vitesse de cristallisation et étaler la durée de formation de la phase chalcopyrite.

3. Optimisation des paramètres de cristallisation

On maintient la vitesse d'échauffement à 1°C/mn, la température et la durée de fusion respectivement à 1100°C et à 20 heures, la vitesse de refroidissement à 5°C/mn, et on ne varie que la vitesse de cristallisation en la réduisant à 1°C/mn, et en augmentant la durée de l'étape de formation de la phase chalcopyrite de 10 à 20 heures (figure IV.11).

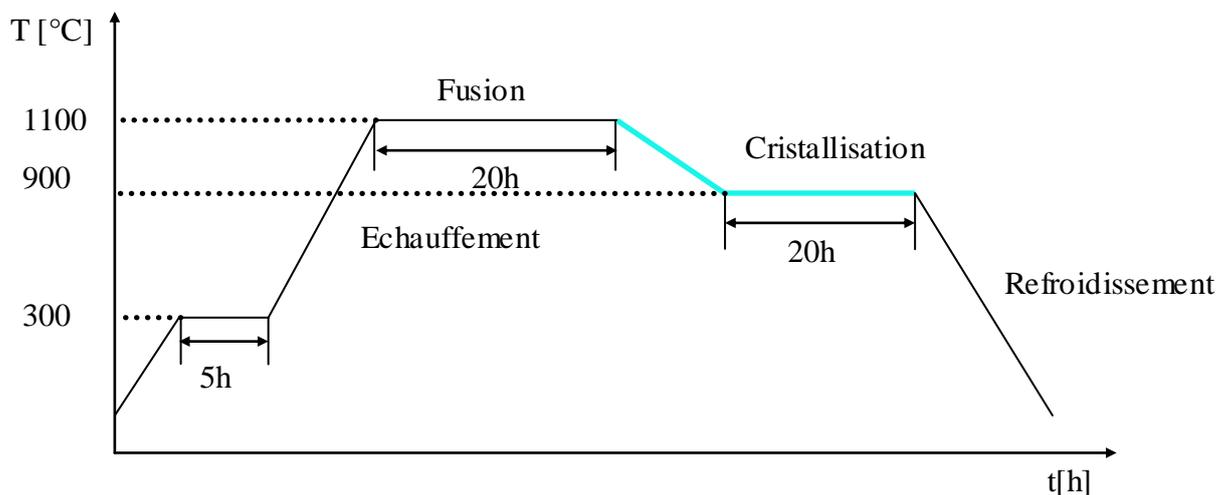


Figure IV.11 : Modification des paramètres de l'étape de cristallisation.

- L'échantillon obtenu présente une bonne morphologie. Sa caractérisation mécanique montre qu'il est fragile, ceci est probablement dû à la rapidité de la vitesse de refroidissement, qui aurait créé des contraintes internes à l'intérieur du composé élaboré.

4. Optimisation des paramètres de refroidissement

On garde la vitesse d'échauffement à 1°C/mn, la température et la durée de fusion respectivement à 1100°C et à 20 heures, la vitesse de cristallisation à 1°C/mn, la durée de formation de la phase chalcopyrite à 20 heures, et on ne varie que la vitesse de

refroidissement. Pour éviter les contraintes internes à l'échantillon, on a réduit au maximum la valeur de la vitesse de refroidissement, en la faisant passer de 5 à $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ (figure IV.12).

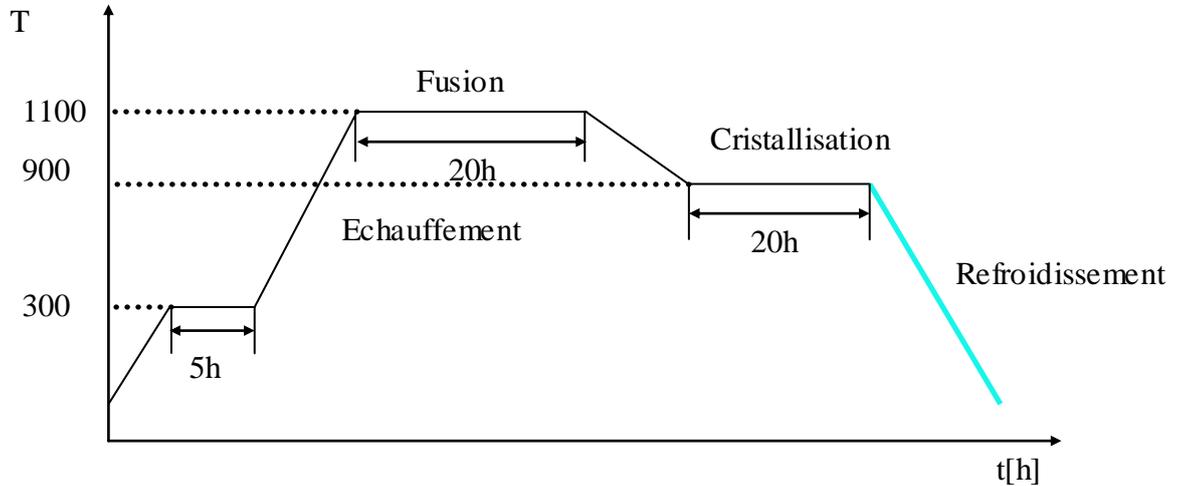


Figure IV.12 : Modification des paramètres de l'étape de refroidissement.

- *L'échantillon de CuGaSe_2 élaboré présente une solidification complète et une bonne morphologie.*

La figure IV.13 montre le cycle thermique d'élaboration du composé CuGaSe_2 , comportant les différentes modifications qu'on lui a apporté dans le cadre de ce travail. Ces modifications concernent les paramètres des étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement.

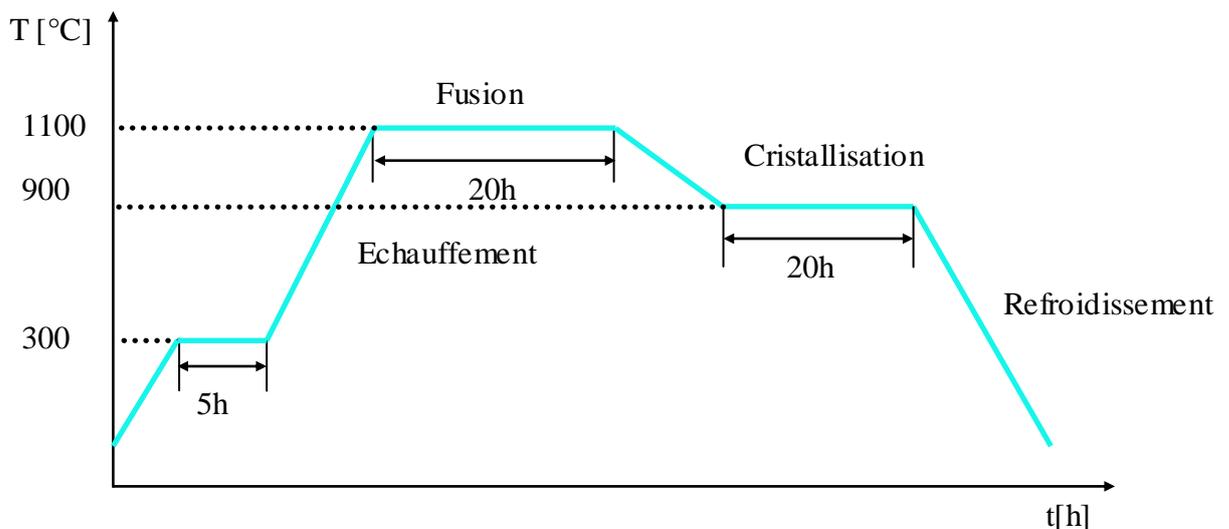


Figure IV.13 : Cycle thermique comportant les différentes modifications.

IV.3.2. Cycle thermique optimisé

Après optimisation des paramètres d'élaboration du lingot de CuGaSe_2 , un cycle thermique constitué de sept étapes a été établi (figure IV.14) :

Etape 1: Echauffement progressif de la température ambiante jusqu'à 300 °C à 1 °C/mn .

Etape 2: Palier à 300 °C pendant 5 heures ; ceci permet de réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de la montée en température.

Etape 3: Poursuite de l'échauffement progressif jusqu'à 1100 °C à 1 °C/mn .

Etape 4: Palier à 1100 °C pendant 20 heures, pour permettre la fusion complète des trois éléments.

Etape 5: Refroidissement progressif jusqu'à 900 °C à 1 °C/mn ; ceci permet d'obtenir des échantillons de bonne morphologie et sans phases indésirables.

Etape 6: Palier à 900 °C pendant 20 heures ; pour permettre la formation de la phase chalcopyrite.

Etape 7: Poursuite du refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante à 1 °C/mn .

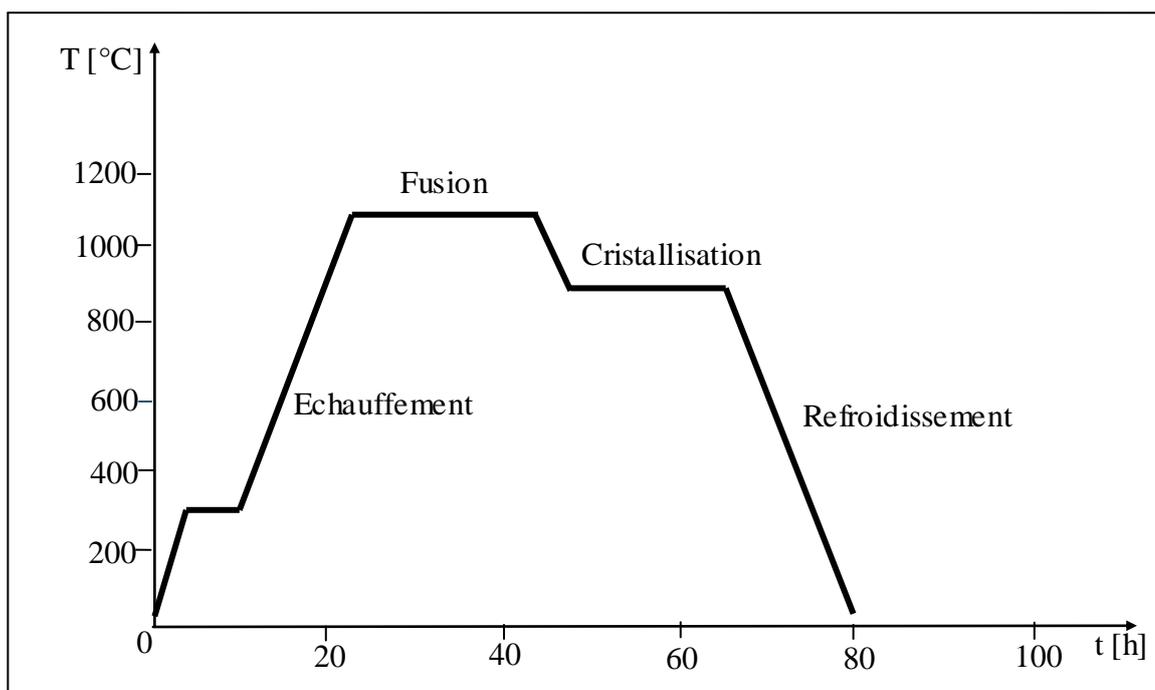


Figure IV.14: Cycle thermique optimisé pour l'élaboration du composé CuGaSe_2 .

A la fin du cycle thermique qui dure 80 heures, on sort le tube en quartz du four et on récupère le produit formé (figure IV.15).



Figure IV.15 : Echantillon de CuGaSe_2 présentant une solidification complète et une bonne morphologie.

IV.4. Analyse par diffraction de Rayons X

IV.4.1. Spectre de diffraction de rayons X

Les analyses par diffraction de rayons X permettent d'étudier la structure cristalline des matériaux, et de déterminer les différents plans de cristallisation ainsi que les différentes phases en présence. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, de longueur d'onde $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$, sous une tension de 40 keV et un courant de 20 mA.

Le faisceau d'électrons incidents subit une diffraction d'un angle 2θ donnée par la loi de

$$\text{Bragg : } \sin \theta = \frac{k\lambda}{2d}$$

Les analyses du composé de CuGaSe_2 élaboré ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- $10^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$ (c'est dans cette gamme que se situent les principaux pics du composé CuGaSe_2).
- résolution = $0,02^\circ$

- période d'acquisition=500 ms
- nombre de passage=1

Pour les besoins de l'analyse, le lingot obtenu a été broyé sous forme de poudre. En effet, la poudre offre une répartition homogène des orientations cristallines dans l'espace. Elle a donc beaucoup plus de chance de fournir des informations fiables que l'échantillon massif. De plus, une fois le lingot élaboré, il est destiné à être broyé et tamiser pour qu'il soit déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Le spectre de rayons X (figure IV.16) du massif obtenu montre la présence d'un pic traduisant une orientation préférentielle de croissance très forte dans la direction (112). A côté de cette orientation, un pic de faible intensité (400) et des doublets sont apparus : ((220), (204)) (proche de 23°), ((312), (116)) (situé entre 27° et 28°) et ((332), (316)) (proche de 37°).

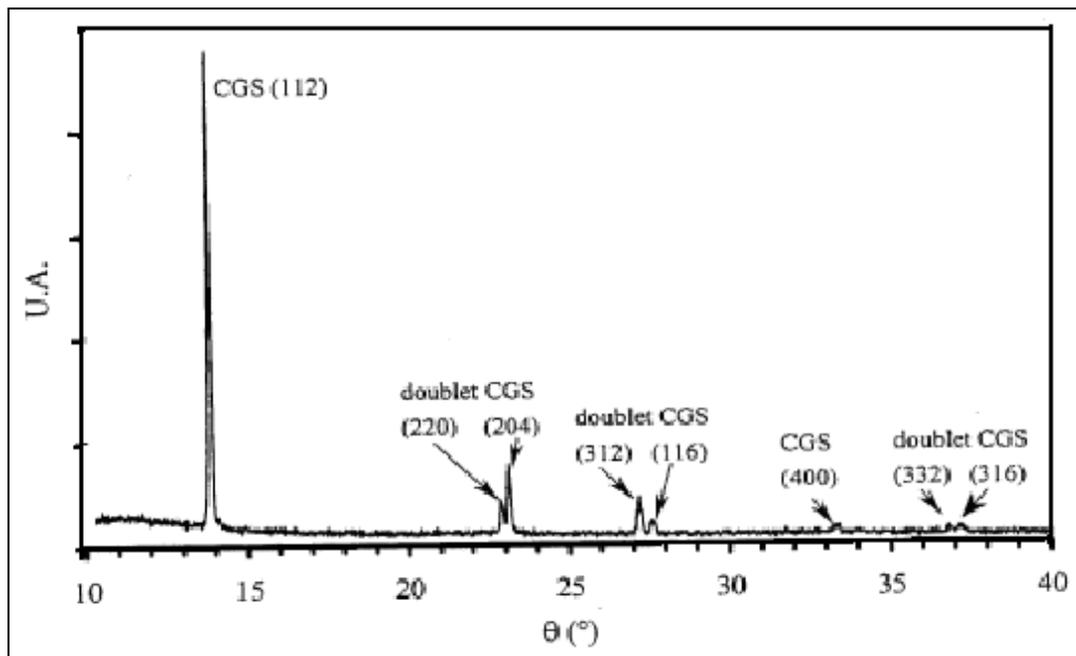


Figure IV.16 : Spectre de diffraction de rayons X du massif de CuGaSe_2 .

Le plan (112) se présentant comme l'orientation préférentielle la plus intense est situé à $\theta=13,85^\circ$. Par ailleurs, Kanan et al. [13] ont indiqué que les plans d'orientation (112) sont souhaitables pour la conversion photovoltaïque.

La présence des doublets et de l'orientation préférentielle (112) montre que le lingot obtenu est poly-cristallin et de structure chalcopyrite.

IV.4.2. Paramètres cristallins

Les spectres de rayons X nous permettent de calculer les paramètres cristallins des matériaux qui cristallisent dans les structures chalcopyrites, sphalérites et stannites, selon l'équation

$$\text{suivante : } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

A partir du spectre de rayons X du composé de CuGaSe₂ élaboré, nous avons calculé les paramètres de maille a et c. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.3

hkl	θ (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	a moyen (Å)	c moyen (Å)
(220)	22,9	1,979	5,60	10,97	5,61	10,97
(204)	23,1	1,962				
(312)	27,1	1,690	5,62	10,97		
(116)	27,6	1,662				

Tableau IV.3 : paramètres de maille a et c.

Les valeurs obtenues (a=5,61 Å, c=10,97 Å) sont en bon accord avec ceux trouvées dans la littérature [14].

IV.5. Mesure de la photoconductivité

La mesure de la photoconductivité spectrale en fonction de la longueur d'onde est une méthode de caractérisation des photo-détecteurs dans le proche infrarouge. Sa modélisation permet de déterminer, en particulier, le gap, les longueurs de diffusion et la recombinaison en surface. En effet les processus de photoconductivité regroupent l'ensemble des phénomènes qui sont liés à l'absorption d'énergie rayonnant dans un matériau, et qui ont pour conséquence une libération des charges électriques et une variation de la conductivité.

La valeur de la conductivité produite par éclaircissement est donnée par [15] :

$$\sigma_{\text{écl}} = q\mu_n [n_0 + \Delta n] + q\mu_p [p_0 + \Delta p]$$

Où,

μ_n : mobilité des électrons ;

μ_p : mobilité des trous ;

Δn : concentration excédentaire des électrons ;

Δp : concentration excédentaire des trous ;

q : charge des porteurs.

La conductivité globale se met sous la forme :

$$\sigma = \sigma_{\text{obs}} + q[\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p] = \sigma_{\text{obs}} + \Delta \sigma_{\text{écl}}$$

Où, σ_{obs} : conductivité à l'obscurité ;

$\Delta \sigma_{\text{écl}}$: variation de la conductivité due à l'éclairement.

Dans un matériau semi-conducteur, l'absorption du rayonnement génère des transitions bande-à-bande de porteurs. Ce mécanisme ne peut avoir lieu que lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure au gap du semi-conducteur. Il y a apparition d'un nombre égal d'électrons et de trous en excès : Δn et Δp . Cette égalité signifie qu'il n'y a pas de piégeage des porteurs excédentaires photo-excités.

Il peut y avoir photoconductivité $\Delta \sigma$ s'il y a une variation du nombre de porteurs libres par l'absorption de photons.

IV.5.1. Montage expérimental

Le montage utilisé pour la mesure de la photoconductivité est schématisé par la figure IV.17. Ce montage permet d'éclairer l'échantillon avec une énergie lumineuse constante et d'enregistrer le signal obtenu.

A partir d'une source lumineuse qui utilise une lampe halogène, le faisceau lumineux est modulé mécaniquement à basses fréquences avant de traverser un monochromateur à réseau. La rotation du réseau de ce dernier est assurée grâce à un moteur, monté directement sur son axe. Afin d'éliminer les harmoniques générés par le réseau à la sortie du monochromateur, on intercale en transmission des filtres optiques séparateurs d'ordre appropriés. A l'aide d'un système de quatre miroirs de traitement de surface identiques (deux sphériques M₁ et M₃ et deux plans M₂ et M₄), le faisceau est partagé en deux, une partie est envoyée sur l'échantillon

à étudier, l'autre sur une thermopile qui va constituer le capteur d'intensité lumineuse. La tension qu'elle délivre est proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue. Elle va permettre de réguler l'alimentation de la source lumineuse, afin d'obtenir une énergie constante. Du fait de leurs faibles niveaux, les deux signaux précédents doivent être amplifiés et envoyés sur deux détecteurs synchrones, dont la fréquence de référence (variable de quelques Hz à 1000 Hz) est donnée par le modulateur. Les signaux de sortie des deux détecteurs synchrones vont être envoyés à travers une interface appropriée vers un ordinateur. Ce dernier permet de contrôler le flux lumineux en fonction de λ , et d'effectuer des spectres de photoconductivité à puissance lumineuse constante, en régulant l'alimentation de la source lumineuse.

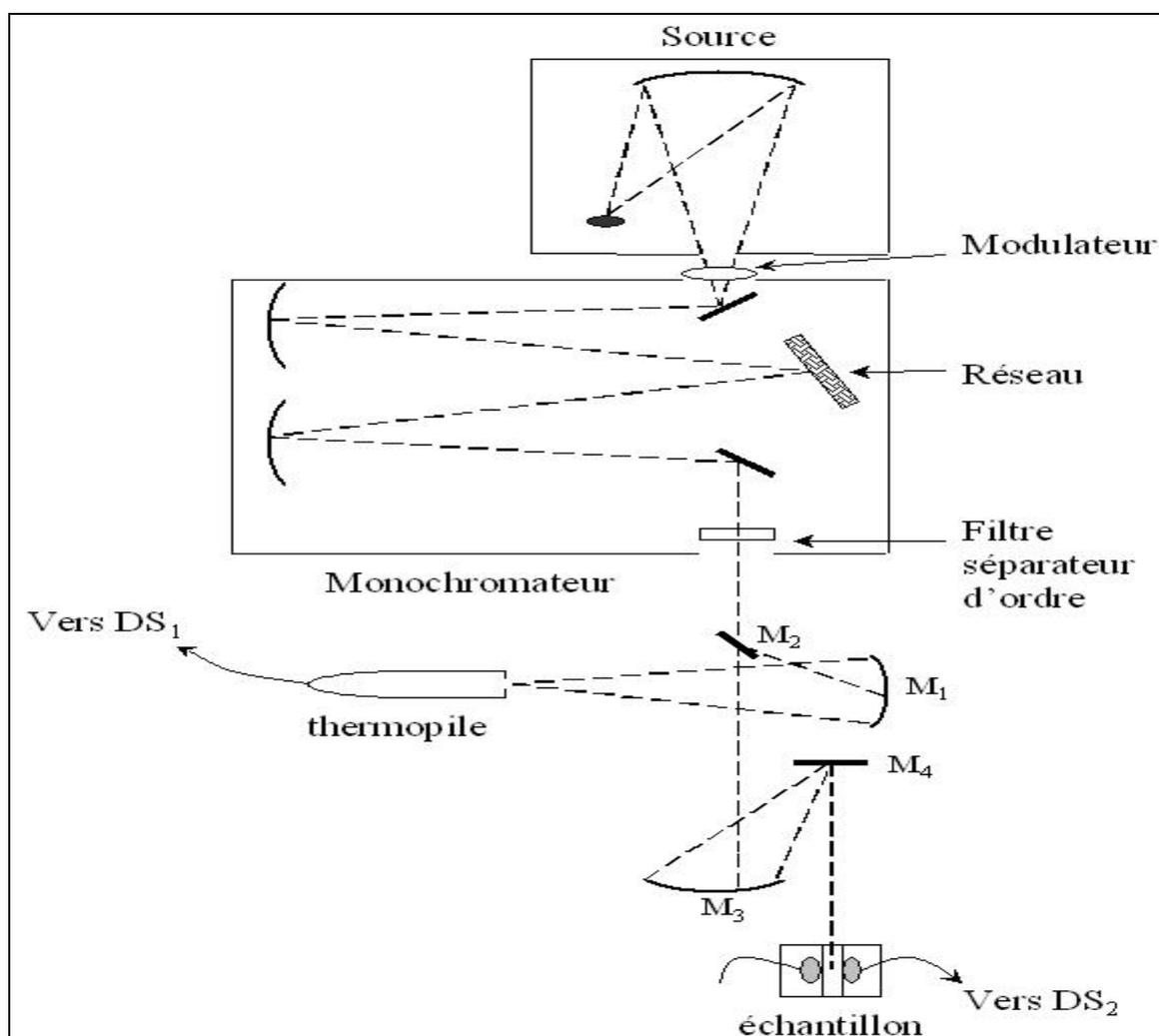


Figure IV.17: Schéma de l'appareillage de photoconductivité.

IV.5.2. Spectres de photoconduction

Nous avons mesuré à la température ambiante, les spectres de photoconductivité de notre composé de CuGaSe_2 élaboré. Les spectres obtenus nous permettent d'une part, d'avoir une idée de la recombinaison en surface, et d'autre part, de trouver la valeur de l'énergie du gap à l'ambiante.

La figure IV.18 montre la variation de l'intensité de la photoconductivité en unité arbitraire en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) du composé de CuGaSe_2 .

Sur le spectre de photoconductivité obtenu, apparaît une tendance à la saturation à haute énergie. Ceci montre que notre échantillon se caractérise par une faible vitesse de recombinaison en surface.

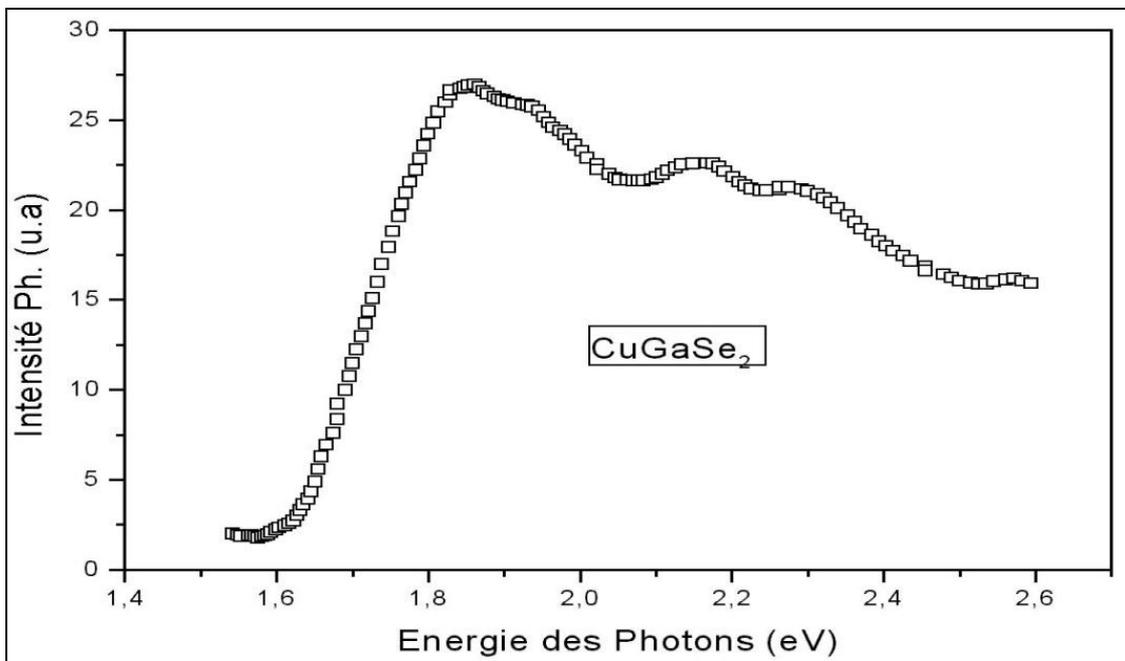


Figure IV.18 : Intensité de photoconductivité du CuGaSe_2 en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$).

Sur la figure IV.19, on a représenté la variation du coefficient $(P \cdot h\nu)^2$ en unité arbitraire en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), du composé de CuGaSe_2 élaboré dans le cadre de cette étude. A partir de cette caractéristique, on cherche à déterminer la valeur de l'énergie du gap du composé étudié.

Si l'absorption résulte d'une transition directe (cas des semi-conducteurs qui possèdent un gap direct, comme le composé de CuGaSe₂ étudié), le coefficient d'absorption est donné par la relation [16,17] :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Où,

A : constante (10^5 - 10^6) ;

$h\nu$: énergie des photons lumineux en eV ;

E_g : énergie de la bande interdite en eV.

Par ailleurs, pour une faible recombinaison en surface (cas de notre échantillon), la photoconductivité peut s'écrire sous la forme [16]:

$$P=C.\alpha.d$$

Où,

C : constante,

α : coefficient d'absorption

d : épaisseur de l'échantillon.

D'après l'expression de P, on remarque que la photoconductivité varie de la même manière que le coefficient d'absorption α .

La substitution de l'expression de α dans celle de P, permet de trouver :

$$P = \frac{A.C.d}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} = \frac{C'}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Ou bien, $(P.h\nu)^2 = (C')^2 (h\nu - E_g)$

Où, $C'=A.C.d$, est une nouvelle constante.

D'après cette expression, on remarque que le coefficient $(P.h\nu)^2$ s'annule pour $E_g = h\nu$.

Par conséquent, on peut déterminer la valeur de l'énergie du gap à partir de la courbe de $(P.h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, en rendant $(P.h\nu)^2 = 0$, autrement dit, en prenant la tangente à la courbe pour les faibles énergies, ou en extrapolant la zone linéaire jusqu'à l'intersection avec l'axe des abscisses, soit $(P.h\nu)^2 = 0$, donc $E_g = h\nu$. Dans ce cas, on retrouve la position du gap qui est à 1,68 eV. Cette valeur est identique à celle trouvée dans la littérature [18-20].

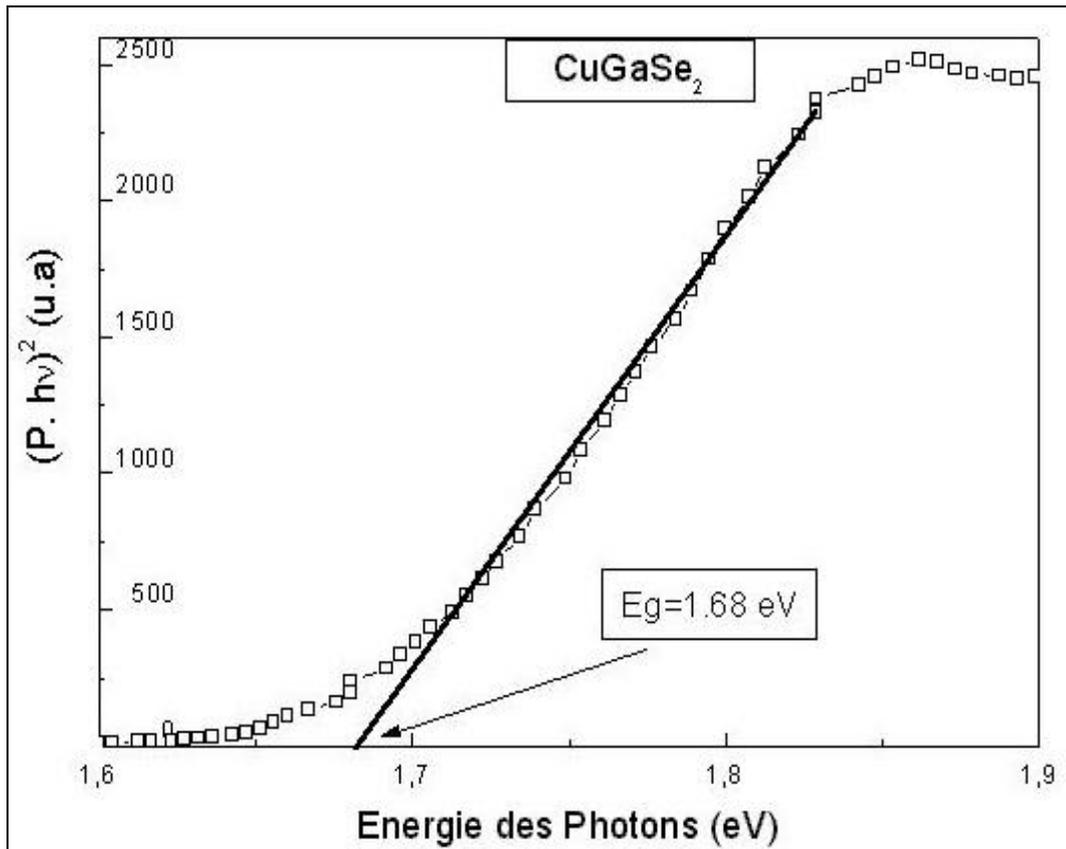


Figure IV.19 : Variation du Coefficient $(P \cdot hv)^2$ du composé CuGaSe_2 en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$).

IV.6. Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous avons optimisés les paramètres d'élaboration du composé CuGaSe_2 . Les vitesses d'échauffement, de cristallisation et de refroidissement doivent être lentes, d'environ $1^\circ\text{C}/\text{mn}$. La durée de fusion d'une part et celle de l'étape de formation de la phase chalcopyrite d'autre part, ont été fixées à 20 heures chacune. En plus du palier de fusion à 1100°C et celui de l'étape de formation de la phase chalcopyrite à 900°C , un troisième palier à 300°C d'une durée de 5 heures doit être instauré, pour réduire l'instabilité du sélénium et l'influence des réactions de formation des binaires au cours de l'étape d'échauffement. Les lingots obtenus après optimisation des paramètres d'élaboration présentent une bonne morphologie. Les analyses par diffraction de rayons X ont montrés que les composés de CuGaSe_2 obtenus cristallisent sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5,61 \text{ \AA}$ et $c=10,97 \text{ \AA}$. La mesure de la photoconductivité des composés élaborés nous a permis de déterminer la valeur de leur gap à

la température ambiante. Elle a été trouvée proche de 1,68 eV. Les massifs de CuGaSe_2 obtenus, sont ensuite broyés et tamisés, pour être déposés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

Références

- [1] R. Caballero, S. Siebentritt, K. Sakurai, C. A. Kaufmann, H. W. Schock, M. C. Lux-Steine, *Thin Solid Films*, vol.515, p.5862, (2007).
- [2] R. Kniesea, M. Lammera, U. Raub, M. Powallaa, *Thin Solid Films*, vol.(451-452), p.430, (2004).
- [3] Susanne Siebentritt, *Thin Solid Films*, vol.480–481, p.312, (2005).
- [4] M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja and V. Mikli, Siripala, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.87, p.207, (2005).
- [5] M. Schmid, R. Klenk, M. C. Lux-Steiner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol.93, p.874, (2009).
- [6] R. Wurz, M. Rusu, T. Schedel-Niedrig, M. C. Lux-Steiner, H. Bluhm, M. Havecker, E. Kleimenov, A. K. Gericke, R. Schlogl, *Surface Science*, vol.580, p.80, (2005).
- [7] I. Repinsl, A. Miguel, C. B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. App*, vol. 16, p. 235, (2008).
- [8] M. Contreras, B. Egaas, K.Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovoltaics Res. Appl*, vol.7, p.311, (1999).
- [9] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau, *Thin Solid Films* ,vol.(480-481), p.399, (2005).
- [10] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol.29, p.1882, (1984).
- [11] H. Du, C. H. Champness, I. Shih, T. Cheung, *Thin Solid Films*, vol.(480–481), p.42, (2005).
- [12] W. S. Yip, I. Shih, C. H. Champness, *J. Cryst. Growth*, vol.129, p.102,(1993).
- [13] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Ramanathaswamy, *Solar Energy Material & Solar Cells*, vol.81, p.379, (2004).
- [14] I. H. Choi, P. Y. Yu, *Current Applied Physics*, vol.9, p.151, (2009).
- [15] H. Mathieu, "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*", Ed. Masson, Paris, (1998).
- [16] S. M. F. Hasan, L. Qadir, K. H. S. Begum, M. A. Subhan, K. H. M. Mannan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.58, p.349, (1999).
- [17] H. Sakata, H. Ogawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* vol.63, p.259, (2000).

- [18] P. Gallon, N. Romain, G. Orsal, M. C. Artaud, S. Duchemin, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July p.515, (1998).
- [19] W. Horig, H. Neumann, B. Schumann, G. Kuhn, Phys. Stat. Solidi, vol.B85, p.K57, (1978).
- [20] J. Stankiewicz, W. Giriat, J. Ramos, M. P. Vecchi, Solar Energy Materials, vol.1, p.369, (1979).

CHAPITRE III

3

*CHAPITRE III : PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS À
STRUCTURE CHALCOPYRITE***III.1. Introduction**

Les semi-conducteurs du groupe I-III-VI₂ qui cristallisent dans la structure chalcopyrite présentent un intérêt considérable dans les applications solaires. De cette famille, le composé ternaire CuGaSe₂ est considéré actuellement parmi les composés les plus prometteurs en tant qu'absorbant dans la conversion photovoltaïque. Il se distingue par un gap direct de 1,68 eV [1,2] et un coefficient d'absorption élevé (10^4 à $3 \cdot 10^4$ cm⁻¹) [3].

III.2. Structure du composé CuGaSe₂

Les composés à structure chalcopyrite sont très semblables à la structure du diamant ou à la structure sphalérite. Le composé ternaire CuGaSe₂ a une structure chalcopyrite. Il s'agit d'une structure de type diamant similaire à la structure sphalérite, mais avec une substitution ordonnée des éléments du groupe I (Cu) et ceux du groupe III (In ou Ga) aux éléments du

groupe II (Zn). Le CuGaSe_2 est un composé ternaire de type I- III- VI₂. Il à la même structure que le CIS. Il présente deux formes allotropiques, la Chalcopyrite et la Sphalérite.

La maille élémentaire est représentée sur la figure III.1. Ainsi chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de cuivre et deux atomes de gallium, chacun d'entre eux étant entourés de quatre atomes de sélénium. Les paramètres cristallins de CuGaSe_2 , d'après plusieurs auteurs, sont montrés dans le tableau III.1, nous remarquons que le degré de tetragonalité exprimé par le rapport c/a est inférieur à 2.

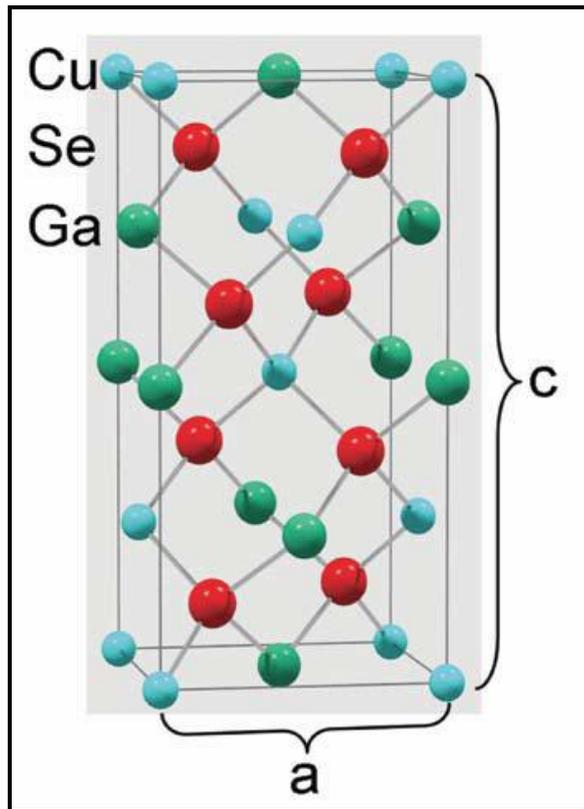


Figure III.1 : Maille élémentaire de la structure chalcopyrite du composé CuGaSe_2 .

a (Å)	c (Å)	c/a	Réf.
5.607	11.99	1.960	[4]
5.614	11.03	1.965	[5]
5.5963	11.0036	1.966	[6]

Tableau III.1 : Paramètres cristallins de CuGaSe_2 d'après plusieurs auteurs.

III.3. Propriétés générales du CuGaSe_2

Les propriétés générales, physiques et atomiques du composé CuGaSe_2 sont présentées dans le tableau III.2.

Propriétés générales			
Non	Cuivre	Gallium	Sélénium
Symbole	Cu	Ga	Se
Numéro atomique	29	31	34
Configuration atomique	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$
Propriétés physiques			
Densité en phase solide	8.96 g.cm^{-3}	5.91 g.cm^{-3}	$4.28\text{à}4.81 \text{ g.cm}^{-3}$
Densité en phase liquide	8.02 g.cm^{-3}	6.095 g.cm^{-3}	3.99 g.cm^{-3}
Point de fusion	1084°C	29.76°C	221°C
Point d'ébullition	2562°C	2204°C	958°C
Propriétés atomiques			
Structure cristallin	Cubique a face centré	Orthorhombique	Hexagonal
Le rayon atomique	74 pm	61 pm	184 pm
Ordre magnétique	Diamagnétique	-	-
Résistivité électrique à (20°C)	$16.78 \text{ n}\Omega.\text{m}$	-	-
Conductivités thermiques à (20°C)	$401 \text{ W m}^{-1}\text{k}^{-1}$	$40.6 \text{ W m}^{-1}\text{k}^{-1}$	$0.519 \text{ W m}^{-1}\text{k}^{-1}$

Tableau.III.2 : Propriétés générales du Cuivre, Gallium et Sélénium.

III.4. Défauts physiques dans les composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S,Se}_2$

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les défauts ou les impuretés. Ces derniers sont ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, mais souvent, ces impuretés ou ces imperfections dans le réseau agissent comme facteurs de perte ; par conséquent, une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion. Les défauts et les impuretés sont créés à l'intérieur du gap, ils peuvent être profonds ou superficiels. Généralement, un état de défaut est dit peu profond si son niveau d'énergie est proche du minimum de la bande de conduction E_c ou le maximum de la bande de valence E_v . Dans le cas contraire, il est appelé niveau profond.

III.4.1. Défauts dans le composé CuGaSe_2

Dans cette section, nous donnons une vue d'ensemble des données de littérature au sujet des défauts dans le composé CuGaSe_2 . Ces défauts ont été étudiés par la spectroscopie de luminescence et par des mesures d'effet Hall. Des résultats bibliographiques sur les défauts dans le composé CuGaSe_2 [7-22] sont rapportés par la figure III.2.

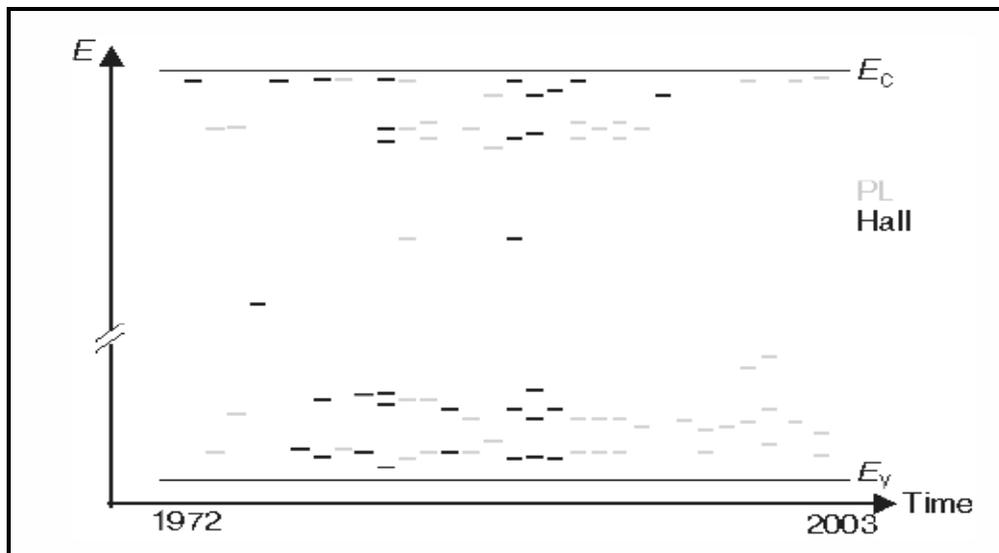


Figure III.2 : Défauts dans le composé CuGaSe_2 .

III.4.2. Comparaison des défauts dans les composés CuGaSe_2 et CuInSe_2

Le tableau III.3 nous présente une Comparaison des défauts dans les composés CuInSe_2 et CuGaSe_2 .

défaut	Type d'énergie dans CuInSe ₂ (meV)	Type d'énergie dans CuGaSe ₂ (meV)	référence
donneur	10–20, 70, 200	80, 110	[23]
	60,80	80,110	[24]
accepteur	30, 40, 90	30–50, 150	[23]
	40,80	50	[24]

Tableaux III.3 : Comparaison des défauts dans les composés CuInSe₂ et CuGaSe₂.

III.5. Propriétés électriques

Le composé CuGaSe₂ est de type P pour toute la gamme de composition allant du riche en cuivre au riche en gallium, avec une diminution de la conductivité lorsque le taux de gallium augmente [25]. Schon et al. [26], ont réussi à changer la conductivité CGS du type P au type N en dopant avec du germanium ou du zinc.

Les propriétés électriques du ternaire CuGaSe₂ selon différents auteurs [31-34] sont reportées dans le tableau III.4.

Propriétés électriques Types	résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	nombre de porteurs (cm^{-3})	Réf.
monocristal	$10^{-2} - 10^7$	2 - 25	$3 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{16}$	[27]
	$4 \cdot 10^4$	30	$2 \cdot 10^{19}$	[28]
couche mince évaporation	6 - 0.05	0.45 - 12.3	$10^{18} - 5 \cdot 10^{20}$	[29]
couche mince MOVPE	0.01 - 0.1	10 - 250	$10^{16} - 10^{19}$	[30]

Tableau III.4 : Propriétés électriques du composé CuGaSe₂.

III.5.1. Mécanismes de dispersion

La figure III.3 montre un ensemble typique expérimental de la courbe $\mu(t)$ avec la contribution des divers mécanismes de dispersion. La mobilité obtenue à partir de la dispersion neutre de défaut est si haute qu'elle n'influence pas la mobilité observée. La mobilité due à la dispersion optique polaire de phonon est supérieure à la mobilité observée. Par conséquent, on peut en déduire que cette dispersion optique polaire de phonon ne joue pas un rôle dans le composé CuGaSe_2 ; Ceci a été observé dans les films de CuInSe_2 et Cu(In,Ga)Se_2 [31,32]. La dispersion par les phonons optiques non polaires et les phonons acoustiques dominant la mobilité à température ambiante, alors qu'à basses températures, la mobilité due à la dispersion par les phonons optiques non polaires devient importante.

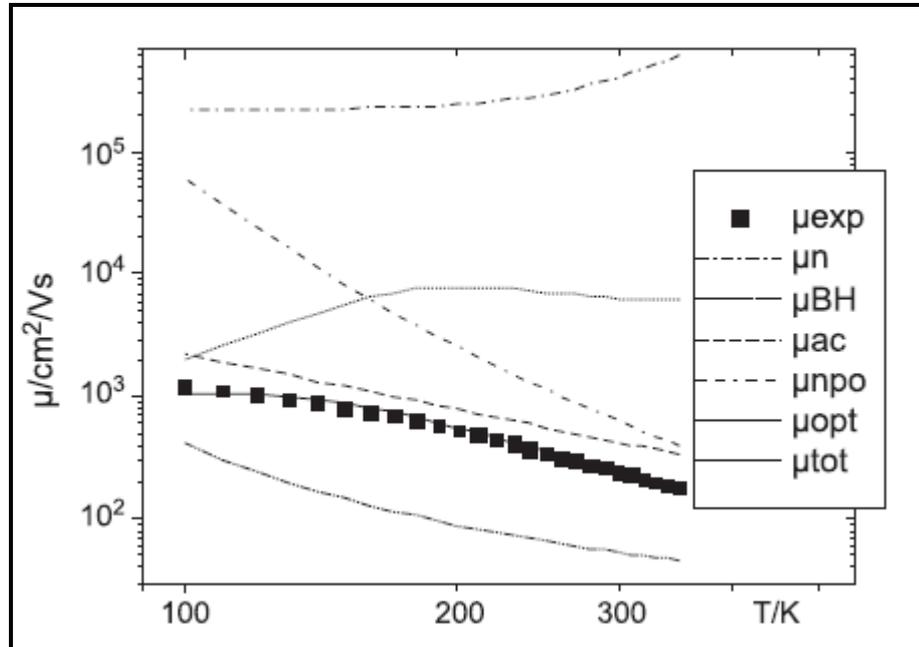


Figure III.3 : Variation de la mobilité en fonction de la température pour différents mécanismes de dispersion.

III.5.2. Mobilité dans le composé CuGaSe_2

La figure III.4 montre la variation de la mobilité en fonction de la température d'un nombre d'échantillons de CuGaSe_2 riche en cuivre. Autour de la température ambiante, tous les échantillons présentent un comportement en T^{-2} . Le mécanisme de diffusion dominant est la diffusion phonon. Seuls les échantillons les plus riches en cuivre ont montré un comportement de diffusion des phonons dans toute la région de la température utilisée. La valeur de la température pour laquelle la mobilité passe par un maximum diminue lorsque l'excès de cuivre dans le composé CuGaSe_2 augmente. Les échantillons proches de la stœchiométrie montrent une baisse beaucoup plus forte de la mobilité avec la température.

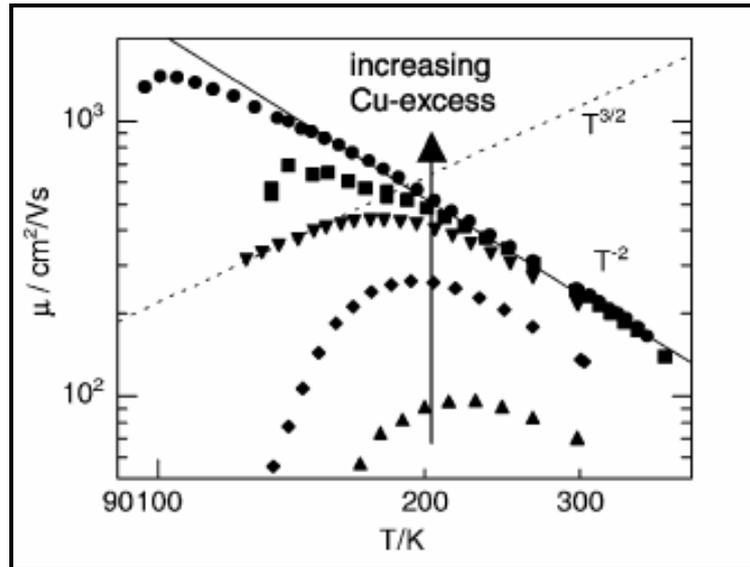


Figure III.4 : Variation de la mobilité épitaxiale des films de CuGaSe_2 en fonction de la température [37].

III.5.3. Diagramme de bande d'un $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2$

La figure III.5 montre le diagramme de bande de l'hétéro-structure de $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2$ comme proposé par plusieurs auteurs [33,34]. Connaissant l'excentration de la bande de valence $\Delta E_v = 0,9 \text{ eV}$, déterminé par la spectroscopie de photoélectron de rayon X à l'interface de $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ [33], et les gaps $E_{g(\text{CuGaSe}_2)} = 1,68 \text{ eV}$ et $E_{g(\text{CdS})} = 2,42 \text{ eV}$, nous obtenons l'excentration de la bande de conduction $\Delta E_c = -0,16 \text{ eV}$ d'après l'expression $\Delta E_c = E_{g(\text{CdS})} - E_{g(\text{CuGaSe}_2)} - \Delta E_v$. L'énergie d'activation de la recombinaison calculé par l'expression $E_a = E_{g(\text{CuGaSe}_2)} - \Delta E_c$ est $E_a = 1,52 \text{ eV}$. Cette énergie correspond à la barrière maximale pour la recombinaison d'interface [35].

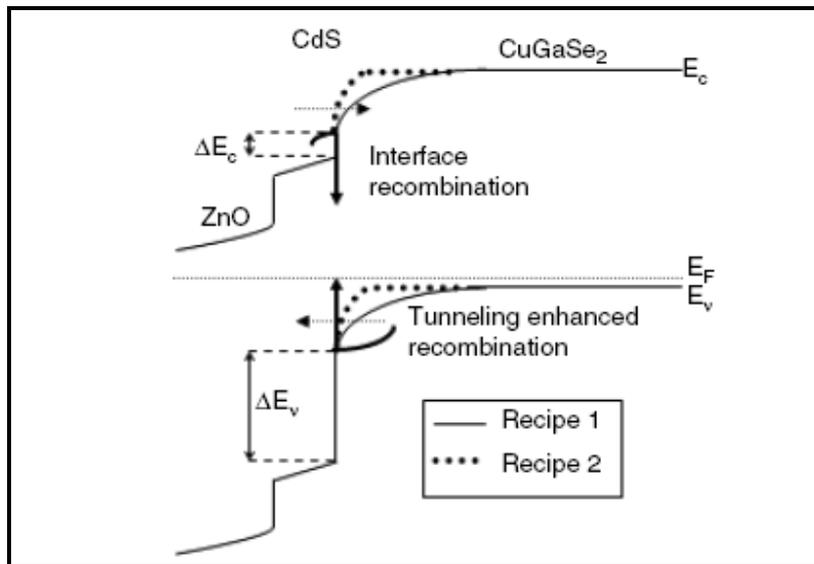


Figure III.5 : Diagramme de bande de l'hétérostructure $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2$.

III.6. Propriétés optiques

La figure III.6 montre le diagramme de bande des transitions optiques observées sur des couches de CuGaSe_2 , et mesurée à 10 °K. Dans ce diagramme, E_g (10) représente la transition bande à bande qui correspond au gap d'énergie, et l'émission (D^0, A^0) est due à la transition entre le donneur neutre et l'accepteur neutre situés dans la bande interdite.

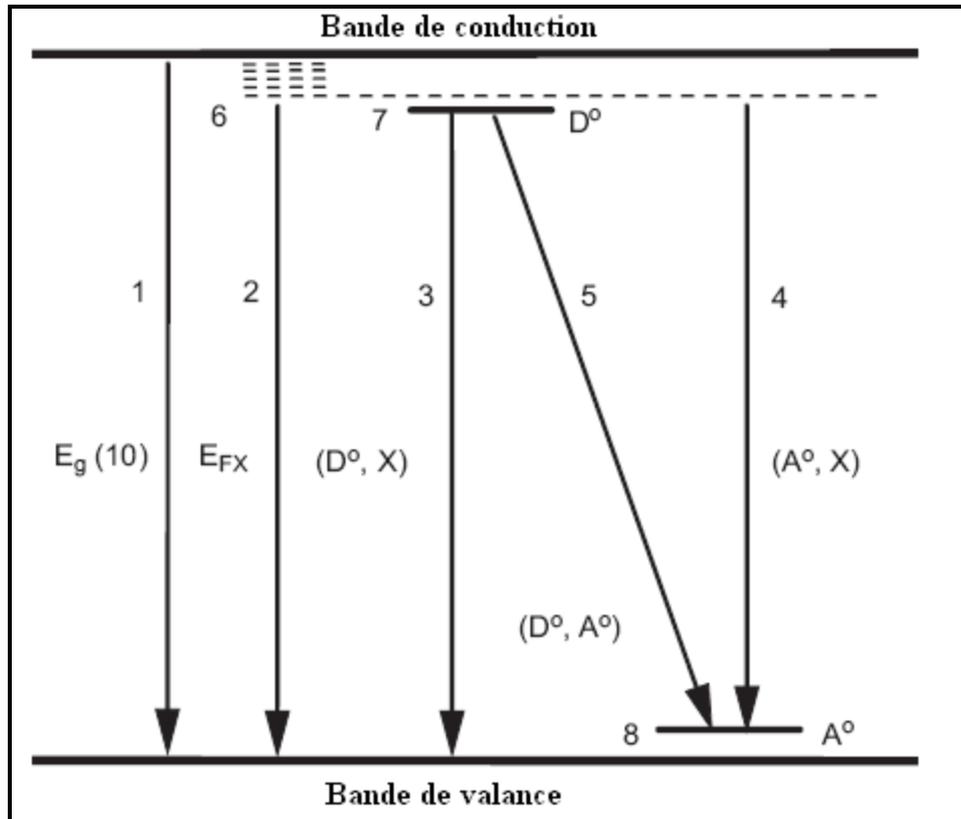


Figure III.6 : Diagramme de bande des transitions optiques sur des couches de CuGaSe_2 [36].

Les différentes transitions représentées sur la figure III.6 sont :

- (1) Energie du gap du composé CuGaSe_2 mesuré à 10 °k : 1,7995 eV ;
- (2) Energie d'excitation libre : 1,6718 eV ;
- (3) Energie d'excitation du donneur neutre : 1,6593 eV ;
- (4) Energie d'excitation de l'accepteur neutre : 1,6411 eV ;
- (5) Energie de transition entre le donneur neutre et l'accepteur neutre : 1,6231 eV ;
- (6) Energie nécessaire à l'excitation : 0,1277 eV ;
- (7) Niveaux des donateurs neutres : 0,1402 eV ;
- (8) Niveaux des accepteurs neutres : 0,0307 eV.

III.7. Photoluminescence du composé CuGaSe_2

Une vue d'ensemble des spectres de photoluminescence du composé CuGaSe_2 est donnée par la figure III.7.

L'analyse de la variation de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'intensité d'excitation montre qu'au delà d'une excitation de 1,71 eV, l'intensité de photoluminescence devient constante.

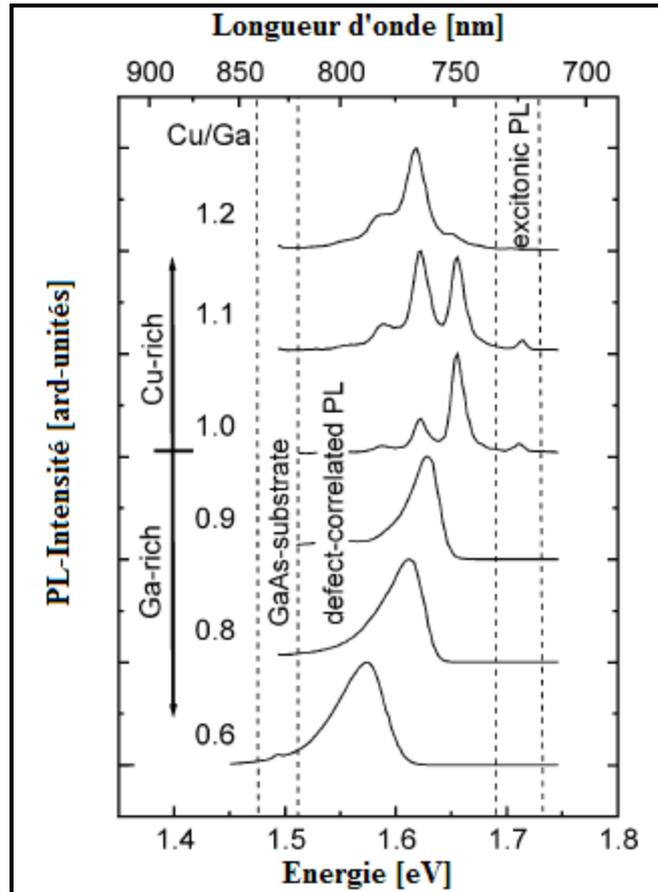


Figure III.7 : Spectres de photoluminescence du composé CuGaSe_2 [37].

Les propriétés de photoluminescences observées en fonction du rapport $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ peuvent être récapitulées comme suit:

1. **$[\text{Cu}]/[\text{Ga}] > 1$:** Dans le cas des films de CuGaSe_2 présentant un excès en Cuivre, on observe la luminescence excitée [38]. Deux transitions optiques impliquant des défauts dominent les spectres montrant des largeurs de ligne d'environ 20 meV. Leurs énergies maximales de 1,62 et 1,66 eV semblent être indépendantes de l'excès de cuivre.

2. **[Cu]/[Ga] <1**: Les spectres de photoluminescence de CuGaSe_2 pauvre en cuivre montre une large émission ayant une forme asymétrique de ligne caractérisée par une pente d'énergie élevée qui est plus raide que la pente à énergie réduite.

Avec l'augmentation du contenu de Ga ces bandes d'émission s'élargissent et leur maximum se décale vers les faibles énergies.

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés de structure, électrique et optique du composé ternaire à structure chalcopyrite CuGaSe_2 de la famille Cu- III-VI₂. Ce composé peut se présenter sous deux formes sphalérite ou chalcopyrite. Les caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs en général et du CuGaSe_2 en particulier ont été passées en revue, il a été remarqué que ces caractéristiques sont fortement influencées par les impuretés ou les défauts. Cependant, contrairement aux impuretés qui peuvent être ajoutés pour pouvoir augmenter la conductivité électrique ou le contrôle de la durée de vie, les défauts quant à eux sont à éviter, car ils agissent comme facteurs de perte. En effet, une concentration élevée de défauts diminue la possibilité de transport des porteurs, et réduit ainsi le rendement de conversion.

Références

- [1] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, D. Thiess, H. W. Schock, *Thin Solid Films*, vol.415, p.361, (2000).
- [2] J. Krustok, J. H. Schon, H. Collan, J. Madasson, E. Bucher, *J. Appl. Phys*, vol.86, p.364, (1999).
- [3] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Physical Review B*, vol.29, p.1882, (1984).
- [4] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, G. Storger, *Z. Anorg. Chem.*, vol.271, p.153, (1953).
- [5] H. W. Spiess, V. Haerberln, G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider, *Phys. Status Solidi B*, vol.62, p.183, (1974).
- [6] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys*, vol.61, p.1140, (1974).
- [7] G. Massé, K. Djessas, F. Guastavino, *J. Phys. Chem. Solids*, vol.52, p.999, (1991).
- [8] C. Paorici, N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, *J. Lumin.*, vol.15, p.101, (1977).
- [9] M. P. Vecchi, J. Ramos, W. Giriat, *J. Appl. Crys.*, vol.21, p.1609, (1978).
- [10] G. Massé, N. Lahlou, N. Yamamoto, *J. Appl. Phys*, vol.5, p.4981, (1980).
- [11] G. Massé, K. Djessas, L. Yarzhou, *J. Appl. Phys*, vol.74, p.1376, (1993).
- [12] A. Yamada, P. Fons, S. Niki, H. Shibata, A. Obara, Y. Makita, H. Oyanagi, *J. Appl. Phys.*, vol.81, p.2794, (1997).
- [13] S. Shirakata, S. Chichibu, H. Miyake, K. Suigiyama, *J. Appl. Phys.* vol.87, p.7294. (2000).
- [14] k. Yoshino, M. Sugiyama, D. Maruoka, S. Chichibu, H. Komaki, K. Umeda, T. Ikari, *Physica B*, vol.(302–303), p.357, (2001).
- [15] B. Schumann, A. Tempel, G. Kuhn, H. Neumann, N. V. Nam, T. Hansel, *Kristall. Technik*, vol.13, p.1285, (1978).
- [16] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, H. Neumann, vol.32, p.201, (1979).
- [17] J. Stankiewicz, W. Giriat, J. Ramos, M. P. Vecchi, *Sol. Energy Mater*, vol.1, p.369, (1979).
- [18] J. H. Sch'on, F. P. Baumgartner, F. Arushanov, H. Riazi-Nejad, C. Kloc, E. Bucher, *J. Appl. Phys*, vol.79, p.6961, (1996).
- [19] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, M. C. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys*, vol.89, p.4391, (2001).
- [20] S. Schuler, S. Siebentritt, N. Nishiwaki, J. Rega, S. Beckmann, S. Brehme,

- M. C. Lux-Steiner, Phys. Rev. B, vol.69, p.45210, (2004).
- [21] S. Siebentritt, S. Schuler, J. Phys. Chem. Solids, vol.64, p.1621, (2003).
- [22] S. Siebentritt, I. Beckers, T. Riemann, J. Christen, A. Hoffmann, M. Dworzak, Appl. Phys. Lett, vol.86, (2005)
- [23] C. Rincon, S. M. Wasim, 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, MRS, Pittsburgh, p.443, (1987).
- [24] G. Massé, J. Appl. Phys. vol.68, p.2206. (1990).
- [25] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher, M. C. Lux-Steiner, J. Appl. Phys. A, vol.62, p.81 (1996).
- [26] J. H. Schon, E. Bucher, 16th Euro. Photov. Solar Energy Conf. Glasgow, P.674, (2000).
- [27] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, M. J. H. Neuman, Solid State Communications, vol.32, p.201, (1979).
- [28] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, J. Appl. Crys., vol.10, p.130, (1977).
- [29] M. Leon, R. Diaz, F. Rueda, M. Berghol, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol.26, p.295, (1992).
- [30] A. Bauknecht, S. Siebentritt, A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, S. Rushworrrth, M. C. Lux-Steiner, Thin Solid Films, vol.(361-362), p.426, (2000).
- [31] S. M. Wasim, Sol. Cells, vol.16, p.289, (1986).
- [32] D. J. Schroeder, J. L. Hernandez, G. D. Berry, A. A. Rockett, J. Appl. Phys, vol.83, p.1519, (1998).
- [33] S. Siebentritt, A. Gerhard, S. Brehme, M. Lux-Steiner, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, p.668, (2001).
- [34] V. Nadenau, D. Harisko, H. W Schock, Proc. 14th Conf. on European Photovoltaic Solar Energy, Barcelona, (1997)
- [35] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, H. W. Schock, Inst. Phys. Conf. Ser., vol.152, p.955 (1998).
- [36] M. Rusu, S. Doka, C. A. Kaufmann, N. Grigorieva, S. Niedrig, L. Steiner, Thin Solid Films, vol.480/481, p.341, (2005).
- [37] S. H. You, K. J. Hong, T. S. Jeong, C. J. Youn, Journal of Crystal Growth, vol.310, p.2717, (2008).
- [38] A. Bauknecht, S. Siebentritt, S. Albert, J. Lux-Steiner, J. Appl. Phys, vol.89, p.4391, (2001).
- [39] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, Y. Tomm, M. C. Lux-Steiner, Jpn. J. Appl. Phys, vol.39, p.322, (2000)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but principal de ce travail est l'optimisation des paramètres d'élaboration du composé massif de CuGaSe_2 de la famille chalcopyrite. Une fois le lingot de CuGaSe_2 obtenu, il est broyé puis déposé comme couche mince absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

La famille de ce composé a montré beaucoup de concurrence dans la fabrication de cellules solaires en couches minces, pour leurs excellentes caractéristiques optoélectroniques. Ces caractéristiques sont principalement liées à la qualité du cristal, résultant des conditions de préparation, qui joue un rôle majeur dans la réduction des défauts cristallins qui affectent le rendement des cellules solaires.

Nous avons commencé notre étude par la recherche de conditions optimales d'élaboration du composé CuGaSe_2 . Ces conditions sont la température, le temps et la vitesse des étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement. La technique d'élaboration utilisée est basée sur le principe de la méthode de Bridgman. A cette fin, nous avons observé qu'une montée trop rapide de la température d'échauffement, conduit au bris du tube de quartz, à cause de la pression due à l'instabilité du sélénium et à l'influence des réactions de formation des binaires; ceci nous a conduit à réduire la vitesse d'échauffement jusqu'à $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, et à instaurer un palier à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h. Concernant l'étape de fusion, nous avons constaté que la température de $1084\text{ }^{\circ}\text{C}$ n'était pas suffisante, car les échantillons obtenus présentent une solidification partielle. De plus, la durée de fusion était insuffisante pour permettre l'homogénéisation complète de la solidification. Après plusieurs essais, on a trouvé que la valeur de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ est une température qui permet la fusion totale des trois éléments, et que la

durée nécessaire pour permettre à la température de se propager à l'intérieur du mélange est de 20 heures. Pour la cristallisation, nous avons remarqué qu'il était nécessaire de réaliser une cristallisation lente ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$), et de permettre la formation de la phase chalcopyrite par un palier à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 heures. Cependant, les échantillons obtenus dans ces conditions présentent une mauvaise morphologie et sont fragiles. Un refroidissement lent ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à la température ambiante permet l'amélioration de la morphologie et la solidification de l'échantillon par la réduction des contraintes internes qui sont responsable de la présence des fissures qui fragilisent les échantillons élaborés.

Les lingots obtenus après optimisation des paramètres d'élaboration présentent une bonne morphologie. Leur caractérisation par diffraction de rayon X nous a montré que les composés de CuGaSe_2 obtenus cristallisent sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5,61\text{ \AA}$ et $c=10,97\text{ \AA}$. La mesure de la photoconductivité des composés élaborés nous a permis de déterminer la valeur de leur gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de $1,68\text{ eV}$. Les massifs de CuGaSe_2 obtenus, sont ensuite broyés et tamisés, pour être déposés comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.