
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة -

Faculté des Sciences

Juin 2018

Département de Physique

Laboratoire des semi-conducteurs

THESE

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en Sciences*

***Optimisation du processus d'élaboration de la
couche absorbante des cellules solaires à base
des matériaux à structure chalcopyrite***

Spécialité : Physique des matériaux.

Par

Fayçal CHOUIA

Directeur de thèse: Bouzid HADJOUJJA Prof. Université d'Annaba

Devant le jury :

Président: Baghdadadi CHOUIAL Prof. Université d'Annaba

Examineurs: Said LAKEL Prof. Université de Biskra

 Mohamed MOUMENE MCA ESTI d'Annaba

Membre Invité Allaoua CHIBANI Prof. Université d'Annaba



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes enfants: Saïf Eddine, Maxin, Amédjad et la petite
Amani;*

Ma femme Ouissem

Mes parents ainsi que tout membre de la grande famille

Remerciements

Le temps est venu pour l'achèvement de cette thèse et de fermer une parenthèse dans ma vie. Quelle meilleure façon de conclure l'aboutissement d'un projet qu'en remerciant l'ensemble des personnes qui y ont contribué.

Tout d'abord, je remercie Dieu de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire des semi-conducteurs (LSC), de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, dirigé par monsieur le professeur *Abdelaziz DOGHMANE*, a qui je dois toute ma gratitude de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le professeur *Bouzid HADJOUJJA* de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour sa disponibilité, pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et de fraternité. Je voudrais aussi le remercier pour m'avoir accompagné et soutenu tout le long de la préparation de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur *Baghdadi CHOUIAL* de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie chaleureusement tous les membres du jury, qui m'ont fait l'honneur et le plaisir d'accepter cette charge et d'examiner ce travail, monsieur *Said LAKEL*, professeur à l'université Mohamed Khider de Biskra et monsieur *Mohamed MOUMENE*, Maître de conférences A à l'école supérieure des technologies industrielles (ESTI) d'Annaba.

Mes sincères remerciements vont également à monsieur le professeur *Allaoua CHIBANI*, de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury en tant que membre invité. Je le remercie aussi pour son apport de valeur apporté à ce travail, par ses remarques et ses suggestions, lors des échanges de discussion qu'on a eu pas mal de fois.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire (LSC) et spécialement madame *O. Benhalima* pour son soutien absolu, continu et illimité. Je remercie aussi toute personne qui m'a apporté de l'aide matériel ou morale, de près ou de loin.

المخلص

هذه الدراسة تدخل في إطار تحسين ظروف أو معاملات (paramètres) ترسيب الطبقات الرقيقة لثنائي سيلينيوم النحاس والأنديموم (CuInSe_2)، التي تم الحصول عليها بواسطة تقنية الترسيب الكيميائي قصير المدى للحالة الغازية (Close-Spaced vapor transport CSVT). هذه الطبقات موجهة للاستخدام كطبقات ماصة في تصنيع الخلايا الشمسية. المواد المستخدمة في الترسيب (dépôt) هي عبارة عن مسحوق تم الحصول عليه بعد طحن سبيكة من CuInSe_2 . هذه الأخيرة تم الحصول عليها بطريقة مستوحاة من تقنية بريدجمان العمودية، إنطلاقاً من مساحيق أولية ذات نقاوة كبيرة. وقد أظهر حيود الأشعة السينية، فعل هول والتحليل الضوئي الطيفي أن السبائك التي تم الحصول عليها لها خصائص كهروضوئية جيدة. تم سحق سبائك CuInSe_2 بشكل جيد ليتم ترسيبها أو وضعها كطبقات رقيقة بتقنية CSVT. أجريت دراسة للطبقات الرقيقة وبصورة أدق لظروف وضعها، حيث تم دراسة تأثير درجة حرارة المصدر ومدة الترسيب. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لطبقة C3، الموضوعه بواسطة CSVT عند 550°C لمدة ساعتين، أن الطبقة الناتجة لها بنية كالكوبيريتية متعددة البلورات chalcopyrite polycrystalline. يحتوي طيف الأشعة السينية المتحصل عليه على اتجاه تفضيلي على طول المستوي (112)، وهو أمر مرغوب فيه للتحويل الكهروضوئي. أظهر لنا استخدام مطياف مشتت الطاقة (EDS) لتحليل التركيبية الكيميائية للمكونات، شبه ستوكيومترية هذه الطبقة (quasi_stoichiométriques)، مع نسبة $\text{Cu} / \text{In} = 0.96$ ، التحليل المورفولوجي الذي أجري بالمجهر الماسح الإلكتروني (SEM) أظهر أن الطبقة C3 لها مظهر جيد التبلور بمتوسط حجم للحبيبات حوالي $0.3\ \mu\text{m}$ ومتوسط سمك الطبقة، مقدرة بـ $0.35\ \mu\text{m}$. كما سمح لنا التحليل بالطيف الضوئي لطبقة C3 بتحديد قيمة الفجوة البصرية (gap optique) في درجة حرارة الغرفة (I'_{ambiante})، حيث وجد بالقرب من $0.99\ \text{eV}$ ومعامل امتصاص أكبر من $10^5\ \text{Cm}^{-1}$. وأظهرت قياسات هول أن طبقة C3 لديها ناقلية من النوع P ومقاومية منخفضة، من رتبة $0.024\ \Omega.\text{Cm}$ وحركة جيدة لحاملات الشحن، تقدر بـ $414.5\ \text{Cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$. في الأخير يمكن استخلاص أن دراسة الخصائص البنيوية، المورفولوجية، الكهربائية والبصرية للطبقات الرقيقة CuInSe_2 التي تم وضعها بتقنية CSVT قد سمحت لنا باستنتاج أن الطبقة C3، الموضوعه عند درجة حرارة 550°C لمدة ساعتين، تمتلك أفضل الخصائص البلورية والإلكترونية. وبالتالي، فإنه يمكن استخدامها كطبقة ماصة في تصنيع الخلايا الشمسية وهذا سيؤدي بنا إلى تحسين كفاءة التحويل الكهروضوئية فيها.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، التحويل الفوتوفولطي، الخلايا الشمسية، CuInSe_2 ، CSVT.

Résumé

Ce travail de thèse rentre dans le cadre de l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), obtenues par la technique de dépôt chimique par transport de phase vapeur à courte distance CSVT (Close-Spaced Vapor Transport). Ces couches sont destinées à être utilisées comme couches absorbantes dans la fabrication des cellules solaires. Le matériau source utilisé pour le dépôt est une poudre obtenue après broyage du lingot de CuInSe_2 élaboré. Ce lingot est obtenu par une méthode inspirée de la technique de Bridgman verticale, avec des précurseurs d'une grande pureté. Des analyses par diffraction de rayons X, effet Hall et spectrophotomètre ont montrés que les lingots obtenus présentent de bonnes propriétés optoélectroniques. Ces lingots de CuInSe_2 élaborés ont été broyés pour être déposés comme couches minces par la technique CSVT. Une étude des conditions de dépôt des couches minces, et plus précisément, l'influence de la température de la source et la durée de dépôt a été réalisée. L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) de la couche C3, déposée par CSVT à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 2 heures, a montré que la couche élaborée est poly-cristalline et de structure chalcopyrite. Le spectre de rayons X obtenu présente une orientation préférentielle suivant le plan (112), qui est souhaitable pour la conversion photovoltaïque. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse de la composition chimique des constituants, nous a montré la quasi-stœchiométrie de cette couche, avec un rapport $\text{Cu/In}=0.96$. L'analyse morphologique réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que la couche C3, présente un aspect bien garni en cristallites avec une taille moyenne de grains d'environ $0.3\ \mu\text{m}$ et une épaisseur moyenne de la couche, estimée à $3.5\ \mu\text{m}$. La mesure de la photoconductivité de la couche C3 nous a permis de déterminer la valeur de son gap optique à la température ambiante, elle a été trouvée proche de $0.99\ \text{eV}$ et son coefficient d'absorption supérieur à $10^5\ \text{cm}^{-1}$. Des caractérisations par effet Hall ont montré que la couche C3 présente une conductivité de type *P* avec une faible résistivité, de l'ordre de $0.024\ \Omega.\text{cm}$ et une bonne mobilité des porteurs, estimée à $414.5\ \text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$. On peut donc en conclure, que l'étude des propriétés structurale, morphologique, électrique et optique des couches minces de CuInSe_2 , déposées par la technique CSVT, nous a permis de déduire que la couche C3, déposée à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, présente les meilleures propriétés cristallographiques et optoélectroniques. Son utilisation comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, va donc conduire à l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

Mots Clé : Couches minces, conversion photovoltaïque, Cellules solaires, CuInSe_2 , CSVT.

Abstract

This thesis work is part of the optimization of the deposition parameters of copper and indium di-selenide (CuInSe_2) thin films, obtained by the CSVT (Close-Spaced Vapor Transport) method. These thin films are intended to be used as absorbers in the manufacture of solar cells. The source material used for the deposition is a powder obtained after grinding the prepared ingot of CuInSe_2 . This ingot is obtained by a method inspired by the vertical Bridgman technique, with precursors of great purity. X-ray diffraction, Hall effect and spectrophotometer analyzes have shown that the obtained ingots have good optoelectronic properties. These synthesized CuInSe_2 ingots were crushed in order to be deposited as thin films by the CSVT technique. A study of the conditions of deposition of the thin films, and more precisely, the influence of the temperature of the source and the duration of deposition was carried out. The X-ray diffraction analysis (XRD) of the C3 film, deposited by CSVT at $550\text{ }^\circ\text{C}$. for a duration of 2 *hours*, showed that the layer produced is polycrystalline and has a chalcopyrite structure. Its X-ray spectrum has a preferential orientation along the plane (112), which is desirable for photovoltaic conversion. The use of an energy dispersive spectrometer (EDS) for the analysis of the chemical composition of the constituents, showed us the quasi-stoichiometry of this film, with a Cu/In ratio = 0.96. The morphological analysis performed by scanning electron microscope (SEM) showed that the C3 film has a well-crystallized appearance with an average grain size of about $0.3\text{ }\mu\text{m}$ and an average thickness of the film, estimated at $3.5\text{ }\mu\text{m}$. Measurement of the photoconductivity of the C3 film allowed us to determine the value of its optical gap at room temperature, it was found close to 0.99 eV and its absorption coefficient greater than 10^5 cm^{-1} . Hall effect characterizations showed that the C3 layer has a P-type conductivity with a low resistivity, of the order of $0.024\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ and a good carrier mobility, estimated at $414.5\text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$. It can thus be concluded that the study of the structural, morphological, electrical and optical properties of the CuInSe_2 thin films deposited by the CSVT technique has allowed us to deduce that the C3 thin film, deposited at $550\text{ }^\circ\text{C}$. for 2 *hours*, presents the best crystallographic and optoelectronic properties. Its use as an absorbing layer in the manufacture of solar cells, will therefore lead to the improvement of photovoltaic conversion efficiency.

Keywords : Thin films, photovoltaic conversion, solar cells, CuInSe_2 , CSVT.

Liste des figures

CHAPITRE I		
N° Figure	Désignation	N° Page
I.1	<i>Schéma représentatif du fonctionnement d'une cellule solaire</i>	6
I.2	<i>Absorption de différents photons par un matériau semi-conducteur</i>	8
I.3	<i>Evolution du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon incident</i>	9
I.4	<i>Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N, avant (a) et après mise en contact (b)</i>	10
I.5	<i>Etablissement de la circulation des porteurs de charge dans la jonction</i>	11
I.6	<i>Caractéristique I-V d'une Diode sous illumination</i>	13
I.7	<i>Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque</i>	14
I.8	<i>Courbe J-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous illumination ainsi que la courbe de puissance qui résulte.</i>	15
I.9	<i>Mesure du rendement quantique d'une cellule à base de Si</i>	17
I.10	<i>Organigramme représentant les différentes filières photovoltaïques</i>	17
I.11	<i>Schéma d'une cellule photovoltaïque de la première génération</i>	18
I.12	<i>Comparaison entre les dispositifs photovoltaïques issus de la filière silicium et de la filière couches minces</i>	19
I.13	<i>Schéma des cellules photovoltaïques de seconde génération (a) à base de CdTe, (b) à base de CIGS</i>	20
I.14	<i>Répartition des différentes filières photovoltaïques dans le marché mondial</i>	21
I.15	<i>Structure d'une cellule à base de silicium amorphe</i>	22
I.16	<i>Prototype de cellule CdTe classique</i>	23
I.17	<i>Schéma représentatif d'un empilement d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$</i>	25
I.18	<i>Architecture d'une cellule photovoltaïque organique (CPO) à jonction hétérogène nanocomposite</i>	29
I.19	<i>Cellules photovoltaïques organiques, Schéma des structures classique et inverse</i>	30
I.20	<i>Schéma de la structure principale d'une cellule DSSC</i>	31
I.21	<i>Structure d'une cellule à base de polymère, (1) les différents matériaux polymères utilisés, (2) les différentes structures (a) bicouches, (b) Hétérojonction en blocs désordonnés, (c) Hétérojonction en blocs ordonnés</i>	31
I.22	<i>Structure d'une cellule à pérovskite.</i>	32
I.23	<i>Cellules photovoltaïques de troisième génération à base de multi jonction</i>	33

Liste des figures

CHAPITRE II		
N° Figure	Désignation	N° Page
II.1	<i>Structure cristalline du composé CuInSe₂</i>	40
II.2	<i>a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante, b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu₂Se et In₂Se₃.</i>	41
II.3	<i>Diagramme de phases du système cuivre-indium.</i>	43
II.4	<i>Diagramme de phases du système cuivre-sélénium</i>	44
II.5	<i>Diagramme de phases du système indium-sélénium.</i>	44
II.6	<i>Irradiance solaire perçue au niveau de la mer et rendement quantique calculé en fonction du gap de l'absorbeur</i>	46
II.7	<i>Coefficient d'absorption optique (α) en fonction de l'énergie des photons incidents</i>	47
II.8	<i>Principaux types de gradients de bande interdite dans les couches de CIGS</i>	49
II.9	<i>Structures électroniques possibles aux joints de grains. a) Présence de défauts chargés entraînant une courbure de bandes et des recombinaisons. b) Passivation des défauts par l'oxygène ou le sodium. c) Présence d'une barrière aux trous dans la bande de valence liée aux lacunes de Cu.</i>	50
II.10	<i>Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CIS</i>	51
II.11	<i>Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur : Shockley-Read-Hall (SRH), radiatives et Auger</i>	52
II.12	<i>Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons: ZQN du CIGS, ZCE et interface CdS/CIGS</i>	56
CHAPITRE III		
N° Figure	Désignation	N° page
III.1	<i>Schéma du four utilisé</i>	65
III.2	<i>Diagramme de l'étalonnage du four</i>	66
III.3	<i>Images réelles des trois précurseurs utilisés</i>	66
III.4	<i>Balance électronique utilisée pour le pesage des éléments</i>	68
III.5	<i>Dispositif de scellement et manomètre indiquant le vide utilisé</i>	69
III.6	<i>Tube en quartz chargé par le mélange des éléments de base</i>	69
III.7	<i>Cycle thermique utilisé pour la synthèse des lingots de CuInSe₂</i>	70
III.8	<i>Introduction du tube en quartz dans le four</i>	71
III.9	<i>Image du lingot de CuInSe₂ élaboré (avant son extraction du tube en quartz)</i>	72
III.10	<i>Image du lingot de CuInSe₂ élaboré (après son extraction du tube en quartz)</i>	72

Liste des figures

III.11	<i>Opération de découpe des lingots par la tronçonneuse</i>	73
III.12	<i>Pastille obtenue après découpe</i>	73
III.13	<i>Poudre obtenue après broyage</i>	74
III.14	<i>Schéma de la diffraction des rayons X</i>	75
III.15	<i>Diffractomètre muni de l'échantillon à analyser</i>	76
V.16	<i>Spectre de diffraction de rayons X du lingot de CuInSe₂</i>	77
V.17	<i>Schéma du principe de la photoluminescence</i>	79
V.18	<i>Spectrophotomètre Cary 5000</i>	80
V.19	<i>Cuvettes des solutions, en blanc le solvant transparent et en noir notre substance</i>	81
V.20	<i>Spectre de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du composé CuInSe₂.</i>	81
V.21	<i>Variation de $(ahv)^2$ en fonction de (hv) du composé CuInSe₂</i>	82
V.22	<i>Représentation schématique :(a) de l'effet Hall, (b) de la méthode de Van der Pauw</i>	83
V.23	<i>Pastille de CuInSe₂ sur porte échantillon</i>	85
V.24	<i>Banc de mesure d'effet Hall (HMS 3000)</i>	85
V.25	<i>Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall</i>	86
CHAPITRE IV		
N° Figure	Désignation	N° page
IV.1	<i>Dispositif de la technique de CSVT</i>	93
IV.2	<i>Zoom sur le réacteur du CSVT</i>	93
IV.3	<i>Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C1 , Phases secondaires : 1. CuSe₂, 2. In₆Se₇, 3. Cu₂Se.</i>	96
IV.4	<i>Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C2, Phases secondaires : 1. In₆Se₇, 2. Cu₂Se.</i>	96
IV.5	<i>Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C3</i>	97
IV.6	<i>Spectre de diffraction de rayons X du substrat en pyrex</i>	98
IV.7	<i>Imagerie MEB de l'échantillon C1</i>	100
IV.8	<i>Imagerie MEB de l'échantillon C2</i>	100
IV.9	<i>Imagerie MEB de l'échantillon C3</i>	101
IV.10	<i>Vue de la coupe transversale de l'échantillon C3</i>	103
IV.11	<i>Variation de l'intensité de la photoconductivité (P) en fonction de l'énergie photonique (hv) pour l'échantillon C3</i>	105
IV.12	<i>Variation du coefficient $(P.hv)^2$ en unités arbitraires en fonction de l'énergie des photons (hv) du CuInSe₂ élaboré (C3)</i>	106

Liste des tableaux

CHAPITRE II		
N° Tableau	Désignation	N° Page
II.1	<i>Composés ODC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de $\alpha - CIS$ pour un défaut ($2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$)</i>	42
II.2	<i>Energie de formation et nature des défauts intrinsèques</i>	59
CHAPITRE III		
N° Tableau	Désignation	N° Page
III.1	<i>Caractéristiques du four utilisé</i>	65
III.2	<i>Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In, Se</i>	67
III.3	<i>Résultats des pesés des éléments Cu, In, Se</i>	68
III.4	<i>Paramètres optimums pour l'élaboration du composé $CuInSe_2$</i>	71
III.5	<i>Paramètres cristallins de l'échantillon CIS préparé</i>	78
II.6	<i>Caractéristiques électriques du lingot de $CuInSe_2$ élaboré</i>	86
CHAPITRE IV		
N° Tablea	Désignation	N° page
IV.1	<i>Conditions de dépôt des couches minces de $CuInSe_2$</i>	95
IV.2	<i>Paramètres de maille des couches préparées</i>	98
IV.3	<i>Compositions chimiques des échantillons élaborés</i>	102
IV.4	<i>Caractéristiques électriques des échantillons C2 et C3</i>	104

Liste des Symboles

A	Facteur d'idéalité de la diode	EDS	Dispersion d'Energie
Abs	Absorbance	\vec{F}	Force électrique
A_{eff}	Constante relative aux masses effectives des porteurs	FF	Facteur de forme
ASTM	American Society for Testing Materials	G(y)	Taux de génération de paires électrons-trous
a, c	Paramètres de maille	h	Constante de Planck
Bc	Bande de conduction	I	Courant électrique
Bv	Bande de valence	I_s	Intensité à la sortie de la cuve
\vec{B}	Champ magnétique	I₀	Courant de saturation
CIGS	Di-séléniure d'Indium de Galium et de Cuivre	I_{sol}(λ)	Irradiance solaire
CIS	Di-séléniure de cuivre et d'indium	J_{cc}	Valeur absolue de la densité de courant de court-circuit
α-CIS	Phase chalcopyrite	J_m	Densité de courant maximale
β-CIS	Phase sphalérite	J_{ph}	Densité de courant photo-généré
C_p	Coefficient de recombinaison Auger	J₀	Densité de courant de saturation
CVD	Chemical Vapor Deposition	J₀₀	Un pré-facteur
CSV_T	Close-Spaced Vapor Transport	k_B	Constante de Boltzmann
c	Vitesse de la lumière	L_n	Longueur de diffusion des électrons
D	Taille de grain	L_n^{mono}	Longueur de diffusion dans un matériau mono-cristallin
D_n	Coefficient de diffusion des électrons,	L_n^{poly}	Longueur de diffusion dans un matériau poly-cristallin
DRX	Diffraction de rayons X	M_{Cu,In,Se}	Mases molaire des éléments (Cu,In,Se)
d	Epaisseur de l'absorbteur	MEB	Microscopie électronique à balayage
d_{hkl}	Distance entre deux plans cristallins (hkl)	m_{Cu,In,Se}	Masses pesées des des éléments
E	Champ électrique	N, P	Semiconducteur type N ou Type P
E_a	Energie d'activation de la diode	N_A	Densité d'états accepteurs dans la couche
E_c	Energie de bande de conduction	N_{C, N_V}	Densités d'états dans les bandes de conduction ou de valence
E_f	Energie de Fermi	N_P	Densité de pièges d'énergie E _P
E₀	Irradiance normalisée à 1000 W/m ²	NREL	National Renewable Energy Laboratory
\vec{E}_H	Champ électrique	n	Densité d'électrons
E_g	Energie du Gap	n_d	Ordre de diffraction
E_v	Energie de bande de valence	ODC	Ordered Defect Compound

Liste des symboles

P_m	Puissance maximale	ZCE	Zone de charge d'espace
PN	Jonction PN	α	Coefficient d'absorption optique
PV	Photovoltaïque	β	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense
p_0	Densité de trous à l'équilibre	θ	Angle entre la direction des rayons X incidents et la famille de plan (hkl),
$QE(\lambda)$	Rendement quantique	λ	Longueur d'onde des photons incidents
q	Charge de l'électron	ν	Fréquence du photon
R_{Auger}	Recombinaison Auger	η	Rendement de conversion PV
R_c	Résistance de la couche	$\eta_c(y)$	Rendement de collecte des porteurs à une distance (y) de l'hétérojonction.
$R(\lambda)$	Coefficient de réflexion	ρ	Résistivité électrique
$R_{(P,Sh)}$	Résistance parallèle appelé (Shunt)	σ_n	Section efficace de capture des électrons
R_{Rad}	Recombinaison radiative	χ	Affinité électronique (énergie)
R_s	Résistance série	$\tau_{SRH,n(p)}$	Temps de vie de chaque type de porteurs
R_{SRH}	Recombinaison de Shockley-Read-Hall	Φ	Travail d'extraction d'un matériau
S_g	Vitesse de recombinaison aux joints de grains	$\phi(y)$	Flux lumineux
SRH	Shockley-Read-Hall	ϕ_0	Flux lumineux arrivant à la surface
T	Température absolue	Φ_b^p	Energie d'activation des trous
$T_{1/2}(\lambda)$	Taux de transmission par les couches fenêtres 1 et 2	Ψ_N	Travail de sortie (type N)
V	Tension	$\Psi_{P(m)}$	Travail de sortie [(type P) ou de métal]
V_{co}	Tension de circuit ouvert	ϵ_r	Constante diélectrique de l'absorbeur
V_{bm}	La valeur de la courbure de bandes	Δx	Déviations à la moléculaire
V_m	La tension maximale	Δz	Déviations de valence
$V_{Se(In,Cu)}$	Lacune de Sélénium, d'Indium ou de Cuivre		
v_{th}	Vitesse thermique des électrons		
x	Rapport qui représente le taux de Gallium remplacent des atomes		
(y)	Profondeur dans l'absorbeur		

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
CHAPITRE I	
<i>Généralités sur les cellules solaires</i>	
<i>I.1. Introduction</i>	4
<i>I.2. L'énergie solaire photovoltaïque</i>	4
<i>I.3. La conversion photovoltaïque</i>	5
<i>I.3.1. Absorption de photons par le semi-conducteur</i>	6
<i>I.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule et Notion de jonction PN</i>	9
<i>I.3.3. Migration et collecte des porteurs de charge</i>	11
<i>I.4. Caractéristique électrique des cellules solaires</i>	12
<i>I.4.1. Caractéristique courant/tension</i>	12
<i>I.4.2. Réponse spectrale</i>	15
<i>I.5. Différentes filières photovoltaïques</i>	17
<i>I.5.1. Cellules de première génération</i>	18
<i>I.5.2. Cellules de seconde génération</i>	19
<i>I.5.3. Les différentes filières en couches minces</i>	22
<i>I.5.3.1. Le silicium amorphe</i>	22
<i>I.5.3.2. Le tellurure de cadmium (CdTe)</i>	23
<i>I.5.3.3. L'alliage Cuivre-Indium-Gallium-sélénium</i>	23
<i>I.5.4. Cellules de troisième génération</i>	28
<i>I.5.4.1. Les cellules photovoltaïques organiques</i>	28
<i>I.5.4.2. Cellules à colorant (dites de Gratzel)</i>	30
<i>I.5.4.3. Cellules à polymères</i>	31
<i>I.5.4.4. Cellules à pérovskites</i>	32
<i>I.5.4.5. Les cellules du futur</i>	32
<i>I.6. Conclusion</i>	34
<i>I.7 Références</i>	35
CHAPITRE II	
<i>Notions générales sur le composé CuInSe₂</i>	
<i>II.1. Introduction</i>	39
<i>II.2. Structure cristalline</i>	40

<i>II. 3. Le CuInSe₂ dans l'empilement photovoltaïque</i>	40
<i>II.3.1. Diagramme de phase pseudo-binaire Cu₂Se-In₂Se₃</i>	40
<i>II.3.2. Le système Cuivre-Indium</i>	42
<i>II.3.3 Le système Cuivre-Sélénium</i>	43
<i>II.3.4. Le système Indium-sélénium</i>	44
<i>II.4. Propriétés de CuInSe₂</i>	45
<i>II.4.1. Propriétés optiques du CIS</i>	45
<i>II.4.2. Propriétés électriques du CIS</i>	47
<i>II.4.2.1. Structure de bandes</i>	57
<i>II.4.2.2. Joints de grains</i>	49
<i>II.4.2.3. Dopage</i>	50
<i>II.4.2.4. Mécanismes de recombinaison</i>	51
<i>II.4.2.5. Zones de recombinaisons</i>	55
<i>II.5. Défauts chimiques dans le composé CuInSe₂</i>	58
<i>II.6. Conclusion</i>	59
<i>II.7. Références</i>	60
CHAPITRE III	64
<i>Etude et élaboration des lingots de CuInSe₂</i>	
<i>III.1. Introduction</i>	64
<i>III.2. Etalonnage du four d'élaboration</i>	64
<i>III.3. Préparation des précurseurs</i>	66
<i>III.3.1. Propriétés des éléments utilisés</i>	66
<i>III.3.2. Pesée des éléments</i>	67
<i>III.3.3. Préparation des éléments dans le tube de quartz</i>	69
<i>III.4. Elaboration des lingots de CuInSe₂</i>	70
<i>III.4.1. Optimisation des paramètres d'élaboration</i>	70
<i>III.4.2. Elaboration des lingots</i>	71
<i>III.4.2.1. Equeutage des lingots</i>	72
<i>III.4.2.2. Découpage des lingots</i>	73
<i>III.4.3. Broyage des pastilles de CuInSe₂</i>	74
<i>III.5. Analyse structurale</i>	74
<i>III.5.1. Diffractométrie des rayons X</i>	74
<i>III.5.2. Spectre de diffraction de rayons X</i>	76
<i>III.5.3. Paramètres cristallins du lingot de CuInSe₂</i>	77

<i>III.5.4. Taille moyenne des cristallites</i>	78
<i>III.6. Analyse optique</i>	78
<i>III.6.1. Principe et appareillage</i>	78
<i>III.6.2. Mesure de l'absorption du massif</i>	80
<i>III.6.3. Détermination du gap du massif de CuInSe₂</i>	82
<i>III.7. Analyse électrique</i>	82
<i>III.7.1. Principe de l'Effet Hall</i>	83
<i>III.7.2. Méthode des quatre pointes</i>	84
<i>III.7.3. Pastille de CuInSe₂ sur porte échantillon</i>	84
<i>III.7.4. Technique de mesure d'effet Hall</i>	85
<i>III.7.5. Résultats obtenus</i>	86
<i>III.8. Conclusion</i>	87
<i>III.9. Références</i>	88
CHAPITRE IV	90
<i>Optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante à base de CuInSe₂</i>	90
<i>IV.1. Introduction</i>	90
<i>IV.2. Technique de dépôt CSVT</i>	91
<i>IV.2.1. Intérêt de la CSVT</i>	91
<i>IV.2.2. Bref Historique</i>	91
<i>IV.2.3. Principe de la CSVT</i>	92
<i>IV.2.4. Dispositif expérimental</i>	92
<i>IV.2.5. Mode opératoire et principe de dépôt de la CSVT</i>	94
<i>IV.3. Dépôt des couches minces de CuInSe₂</i>	94
<i>IV.4. Analyse structurale et morphologique</i>	95
<i>IV.4.1. Analyse par Diffraction de Rayons X (DRX)</i>	95
<i>IV.4.2. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)</i>	98
<i>IV.4.2.1. Principe d'analyse</i>	98
<i>IV.4.2.2. Mode opératoire</i>	99
<i>IV.4.2.3. Analyse de la morphologie des couches minces de CuInSe₂</i>	99
<i>IV.4.2.4. Analyse compositionnelle</i>	101
<i>IV.4.2.5. Calcul de l'épaisseur des couches déposées</i>	103
<i>IV.5. Analyse électrique</i>	103
<i>IV.5.1. Conditions expérimentales</i>	103
<i>IV.5.2. Résultats obtenus</i>	104

<i>IV.6. Analyse optique</i>	<i>105</i>
<i>IV.6.1. Photoluminescence</i>	<i>105</i>
<i>IV. 6.2. Détermination du gap optique</i>	<i>105</i>
<i>IV. 6.3. Détermination du coefficient d'absorption</i>	<i>107</i>
<i>IV.7. Conclusion</i>	<i>107</i>
<i>IV.8. Références</i>	<i>109</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>113</i>

Introduction générale

La situation énergétique mondiale évolue à un rythme rapide, changeant les attentes à long terme pour notre avenir d’approvisionnement en énergie. La consommation et les besoins à l’énergie ne cessent d’augmenter. L’accroissement rapide de la population mondiale et l’augmentation du revenu moyen par habitant ainsi que le développement accéléré de certains pays dans le monde conduisent à une augmentation accentuée des besoins énergétiques. La lutte contre le changement climatique passe obligatoirement par la limitation de l’émission de gaz à effet de serre. Plusieurs pays dans le monde ont pris des initiatives vers cet objectif, avec les orientations envisagées, d’améliorer les rendements des énergies renouvelables, diminuer l’utilisation de charbon, réduire l’émission de méthane et réformer les subventions aux combustibles fossiles. Le secteur des énergies non fossiles profite de ces mesures qui favorisent le développement des énergies renouvelables. Parmi ces énergies, on trouve l’énergie solaire photovoltaïque qui représente une source inépuisable et durable très importante.

L’énergie solaire, c’est-à-dire l’énergie convertie à partir du rayonnement provenant du soleil, est abondante et renouvelable. On distingue deux formes d’énergie solaire: thermique et photovoltaïque (PV). L’énergie solaire photovoltaïque est utilisée pour produire de l’électricité à partir du rayonnement solaire. L’engagement industriel dans cette filière n’a cessé de croître au cours des dernières années. En vue d’assurer la transition énergétique, des moyens humains, financiers et technologiques importants sont mis en œuvre pour diminuer les coûts de cette énergie tout en améliorant son rendement. Plusieurs activités de recherche et

de développement ont permis progressivement de développer cette ressource énergétique. Ceci a été possible grâce à de nombreuses innovations, notamment sur l'optimisation de la cellule solaire, élément de base du module photovoltaïque et de diminuer la quantité de matières premières utilisées dans les constituants des panneaux photovoltaïques. De nombreux travaux de recherches sur la technologie en couches minces sont développés, dans le but d'augmenter les rendements tout en diminuant les coûts de fabrication. Contrairement au silicium à gap indirect et pour lequel l'épaisseur du substrat est de l'ordre de 150 à 200 μm , les matériaux de deuxième génération sont pour la plupart à gap direct et une faible épaisseur, de quelques micromètres (1 à 3 μm), suffit pour absorber la partie utile du spectre solaire. Aujourd'hui, les cellules solaires en couches minces à multi-jonctions ou à mono-jonction sont dominées principalement par celles qui utilisent l'arséniure de Gallium GaAs, le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) et le tellure de cadmium (CdTe). Elles présentent à l'échelle de laboratoire de bons rendements. Cependant, l'utilisation du GaAs ou du CdTe est limitée par la cherté pour le premier et la toxicité pour le deuxième. De tous ces matériaux, la technologie CIGS connaît un fort essor au niveau industriel, mais doit voir ses performances améliorées tout en réduisant ses coûts de fabrication. Différents procédés de fabrication existant sont développés pour synthétiser les différentes couches qui composent la cellule solaire. Actuellement, les techniques les plus utilisées pour le dépôt du CIGS sont les techniques de dépôt sous vide, comme la co-évaporation ou la pulvérisation cathodique, qui permettent d'atteindre les meilleurs rendements. Cependant, l'utilisation de ces techniques nécessite des investissements importants et leur remplacement par des méthodes ne nécessitant pas l'utilisation du vide est un moyen d'abaisser les coûts de production. Parmi ces méthodes, on trouve la technique de dépôt chimique par transport de phase vapeur à courte distance CSVT (Close-Spaced Vapor Transport), étudiée et utilisée dans le cadre de ce travail pour le dépôt de couches minces de CuInSe_2 .

Le travail de cette thèse rentre dans le cadre du développement des performances des cellules solaires en couches minces, à base de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ et plus particulièrement à base de CuInSe_2 (CIS). Ces cellules photovoltaïques, dites de seconde génération, seront largement présentées et étudiées dans le cadre de cette thèse. Les travaux effectués se focalisent sur l'élaboration des lingots de CuInSe_2 par la technique de Bridgman verticale. Le produit préparé puis étudié, est broyé pour être utilisé comme précurseur dans l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante des cellules solaires à base de CIS.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

- ❖ Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de fonctionnement des cellules solaires et leurs caractéristiques électriques. Nous décrivons ensuite les différents matériaux photovoltaïques et nous évoquons les différentes générations des cellules solaires.
- ❖ Le second chapitre présente des notions générales sur le composé CuInSe_2 . Une attention particulière va être portée aux défauts qu'il comporte et à ses propriétés structurale, électrique et optique, qui sont variables en fonction des conditions de préparation.
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous allons nous pencher sur l'étude et l'élaboration du massif de CuInSe_2 , afin que l'on utilise par la suite comme précurseur dans l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante. Les propriétés structurale, électrique et optique du massif obtenu seront aussi étudiées.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré à l'étude et l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante de CuInSe_2 destinée à la fabrication des cellules solaires à haut rendement et à faible coût.
- ❖ Une conclusion générale couronne ce mémoire, par la récapitulation de nos résultats, nos analyses et nos commentaires.

CHAPITRE I

Généralités sur les cellules solaires

I.1. Introduction

Les sources d'énergies renouvelables qui sont inépuisables au cours du temps (Soleil, Vent, Eau, etc.) s'inscrivent dans une perspective environnementale viable et durable, d'une part, elles enrichissent l'éventail des forces énergétiques actuelles, et d'autre part, elles apportent des solutions durables au problème de l'épuisement des combustibles fossiles. La conversion photovoltaïque (PV), est l'une des techniques les plus prometteuses pour exploiter l'énergie solaire. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Dans le cadre de ce chapitre nous allons poser les bases nécessaires à la compréhension de la conversion d'énergie. Nous étudierons tout d'abord, le fonctionnement général d'une cellule solaire et les matériaux destinés aux applications photovoltaïques, ensuite, nous évoquerons les différentes générations des cellules solaires.

I.2. L'énergie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein des matériaux semi-conducteurs comme le silicium ou recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. C'est l'effet photovoltaïque. L'énergie est

apportée par les photons, qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique. Ce courant continu de micro-puissance calculé en watt crête (Wc) peut être transformé en courant alternatif grâce à un onduleur. L'électricité produite est disponible sous forme d'électricité directe, ou stockée en batteries, ou en électricité injectée dans le réseau. Un générateur solaire photovoltaïque est composé de modules photovoltaïques, eux même composés de cellules solaires connectées entre elles. L'amélioration du rendement passe soit par la diminution des pertes optiques ou électriques, qui peuvent limiter la tension délivrée ou le courant débité par la cellule, soit par l'amélioration de la qualité des matériaux semi-conducteurs utilisés pour la fabrication des cellules solaires.

Ces dernières années, le prix des modules photovoltaïques a considérablement baissé. Cette diminution s'explique par plusieurs facteurs :

- ❖ La capacité de production du silicium multi-cristallin a augmenté ;
- ❖ La technologie de fabrication des cellules solaires s'est améliorée ;
- ❖ La compétition entre les acteurs économiques s'est accentuée.

I.3. La conversion photovoltaïque

La photopile solaire est un dispositif électrique qui produit de l'électricité, lorsqu'il est exposé au soleil. Cette énergie lumineuse des photons incidents est donc convertie en énergie électrique par ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque.

Une cellule photovoltaïque est composée de deux types de matériaux semi-conducteurs, l'un présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit d'électrons. Ces deux parties sont respectivement dites de type N et de type P.

La *figure I.1* montre le schéma représentatif de la conversion de la lumière en énergie électrique par une cellule solaire.

Le rapport entre la puissance électrique produite par la cellule et la puissance lumineuse reçue par sa surface s'appelle le rendement d'une cellule et se traduit par la relation suivante :

$$\eta = \frac{P_{Produite}}{P_{Incidente}} \dots \dots \dots \text{Eq.I.1}$$

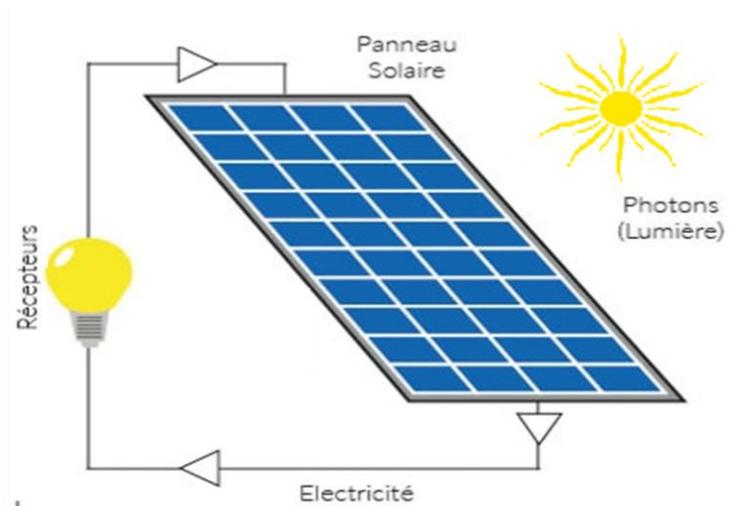


Figure I.1 : Schéma représentatif du fonctionnement d'une cellule solaire.

L'effet photovoltaïque a été observé pour la première fois par Antoine Becquerel [1]: un courant électrique était généré lorsque deux électrodes immergées dans un fluide étaient exposées à la lumière. Ses travaux présentés en 1839 par son fils Edmond Becquerel ne furent expliqués que bien plus tard par les théories d'Albert Einstein pour lesquelles il obtint le prix Nobel de physique en 1921 [2]. Il faut attendre 1954 pour que l'ère moderne du photovoltaïque démarre : les chercheurs des laboratoires Bell remarquèrent par hasard, qu'en présence de lumière des diodes *PN* génèrent un courant. Quelques mois plus tard, ils présentaient des cellules solaires à base de silicium avec des rendements de conversion de l'ordre de 6% [3]. Cette technologie a par la suite été fortement développée pour les applications spatiales et dès 1962 elle équipait les satellites Telstar [4]. Le choc pétrolier des années 70 et les considérations environnementales par la suite lui ont permis de mûrir rapidement et de devenir de nos jours une solution énergétique viable.

La conversion photovoltaïque repose sur trois grandes étapes que nous allons développer dans les parties suivantes : l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur, la génération des paires électron-trou et la séparation de ces porteurs de charge au niveau de la jonction *PN* et enfin la migration et collecte de ces charges par les électrodes du dispositif.

I.3.1. Absorption de photons par le semi-conducteur

Un solide cristallin est constitué d'atomes disposés selon une structure bien ordonnée et périodique. Les électrons d'un atome isolé occupent des niveaux d'énergie discrets. Lors de la formation d'un solide, par suite des interactions avec les autres atomes, ces niveaux discrets

s'élargissent et les électrons des atomes occupent des bandes d'énergie permises, séparées par des bandes d'énergies interdites. La répartition des électrons dans les différents niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique de Fermi-Dirac. A $T = 0$ K, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie et le niveau statistique de plus haute énergie (E_{Fermi}) est appelée niveau de Fermi.

$$E_g = E_C - E_v \dots \dots \dots \text{Eq. I.2}$$

Chaque matériau est caractérisé par cette longueur de bande interdite (gap) exprimée en eV, dont la valeur détermine sa nature :

- ❖ $E_g \geq 5 \text{ eV}$ (matériau isolant),
- ❖ $E_g \approx 1 \text{ eV}$ (matériau semi-conducteur),
- ❖ $E_g < 0.1 \text{ eV}$ (matériau conducteur « métal »).

Dans un semi-conducteur, à la température de 0 K, la bande remplie (la plus basse) est appelée "Bande de valence", et la bande vide (la plus haute) est appelée "Bande de conduction". Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite, appelée gap, défini par son énergie E_g .

On s'intéresse à l'interaction "rayonnement solaire / semi-conducteur" et on va parler d'absorption optique lorsque l'énergie reçue par le semi-conducteur est supérieure ou égale à son gap.

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g \dots \dots \dots \text{Eq. I.3}$$

Avec,

- h : constante de Planck,
- ν : fréquence du photon,
- c : vitesse de la lumière,
- λ : longueur d'onde.

Dans le cas où $E_{\text{photon}} \geq E_g$, il y a génération d'une paire électron-trou avec la transition d'un électron de la bande de valence (B_v) vers la bande de conduction (B_c) et la création d'un trou dans B_v , comme illustré sur la **figure I.2**.

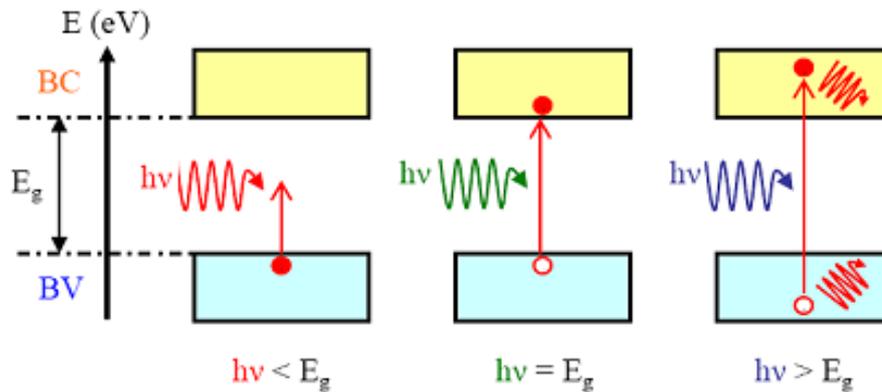


Figure I.2 : Absorption de différents photons par un matériau semi-conducteur

Le surplus d'énergie entraînera un phénomène de thermalisation qui permettra au porteur de charge excité de relaxer cette énergie excédentaire pour revenir au niveau de E_c via une émission de phonons. Macroscopiquement, cela se traduit par un échauffement du matériau. Un matériau est intéressant pour le domaine photovoltaïque s'il possède un gap tel que le maximum de rayonnement solaire puisse être absorbé. Pour quantifier ce gap, le plus simple est de déterminer expérimentalement le seuil d'absorption optique [5].

La *figure I.3* présente la variation du coefficient d'absorption optique $\alpha(\lambda)$ des principaux matériaux photovoltaïques en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ [6]. L'absorption est quasi nulle jusqu'à un certain seuil énergétique correspondant au gap du matériau, puis augmente dès que l'énergie du photon incident le dépasse. On peut constater qu'il existe deux types de semi-conducteurs:

- ❖ des semi-conducteurs à gap indirect comme le silicium amorphe (*a-Si*) ou cristallin (*c-Si*) qui ont une probabilité d'absorption faible (car elle nécessite l'intervention d'un phonon en plus du photon incident pour compenser le décalage entre le sommet de B_V et le minimum de B_C) ce qui se traduit par une évolution de $\alpha(\lambda)$ très lente lorsque λ augmente.
- ❖ des semi-conducteurs à gap direct tels que le CuInSe_2 ou le GaAs , les deux extrema des bandes sont alignés, engendrant une forte probabilité d'absorption. Ainsi, dès que l'énergie reçue dépasse leur valeur de seuil, leur coefficient d'absorption augmente très fortement.

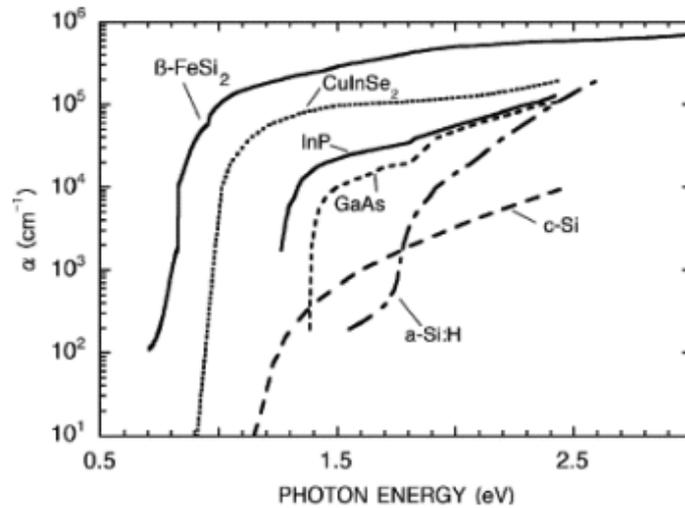


Figure I.3: Evolution du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie du photon incident [6].

Le coefficient d'absorption est relié au flux lumineux $\phi(y)$ et à la profondeur (y) par la relation suivante:

$$\phi(y) = \phi_0 e^{-\alpha(\lambda)y} \dots\dots\dots \text{Eq I.4}$$

Avec, ϕ_0 : flux lumineux arrivant à la surface du matériau.

Plus le coefficient d'absorption sera élevé, plus l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber un photon incident est réduite. Ainsi, l'épaisseur de matériau nécessaire pour absorber tout le spectre solaire sera moindre pour les semi-conducteurs à gap direct (1 à 3 μm pour le CuInSe_2) que pour les semi-conducteurs à gap indirect (150 à 200 μm pour le Si).

I.3.2. Principe de fonctionnement d'une cellule et Notion de jonction PN

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur les propriétés électriques des semi-conducteurs. Il existe donc deux types de semi-conducteurs selon la concentration des porteurs de charges.

- ❖ Les semi-conducteurs de type P, lesquels contiennent des défauts de type accepteur conduisent à la création d'un excès de trous dans la bande de valence. Dans ce cas les trous sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi est proche de la bande de valence;

- ❖ Les semi-conducteurs de type N , qui sont dopés avec des défauts de type donneur, conduisant à la création d'un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction.

La mise en contact de ces deux semi-conducteurs de dopage différent forme donc ce qu'on appelle la jonction PN . Cet assemblage provoque la migration par gradient de concentration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction. Ainsi, les électrons diffusent de la région N vers la région P et provoquent l'apparition d'ions chargés positivement du côté N . Inversement, les trous diffusent de la région P vers la région N , provoquant l'apparition d'ions chargés négativement du côté P . Ces charges fixes et de signes opposés introduisent une différence de potentiel aux bornes de la jonction. La zone ainsi créée, où règne un champ électrique non nul, s'appelle zone de charge d'espace (ZCE). D'un autre côté, les niveaux énergétiques de Fermi qui étaient inégaux avant contact s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bande (**Figure I.4**), introduisant une barrière de potentiel eV à l'interface [7].

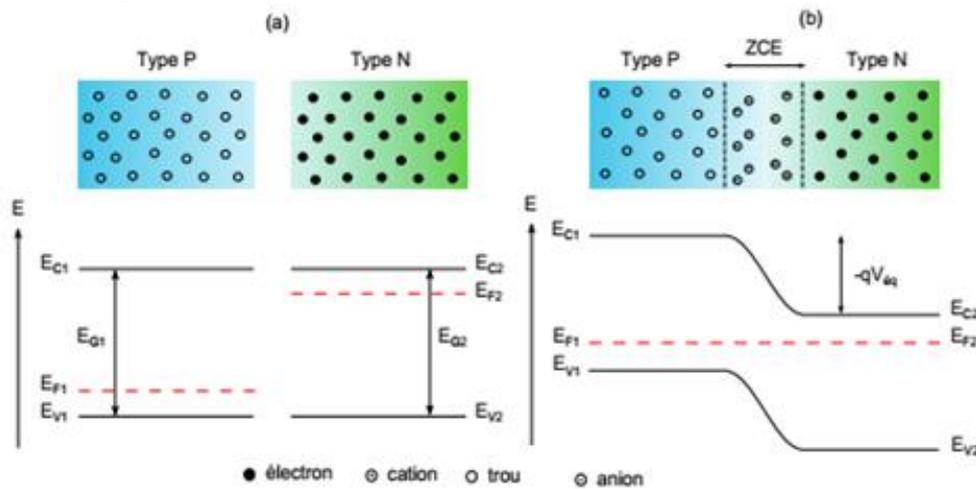


Figure I.4: Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N , avant (a) et après mise en contact (b) [7]

Lorsque la jonction PN est polarisée, il devient possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Une polarisation en direct permet de diminuer la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction transitent du semi-conducteur de type N vers le semi-conducteur de type P (**Figure I.4a**). Au contraire, une polarisation en inverse, augmente cette barrière de potentiel et inhibe le passage des électrons (**Figure I.4b**).

La *figure 1.5* représente une jonction *PN* d'une cellule solaire avec la circulation des porteurs de charge sous illumination (traits pleins) et sous obscurité (traits pointillés).

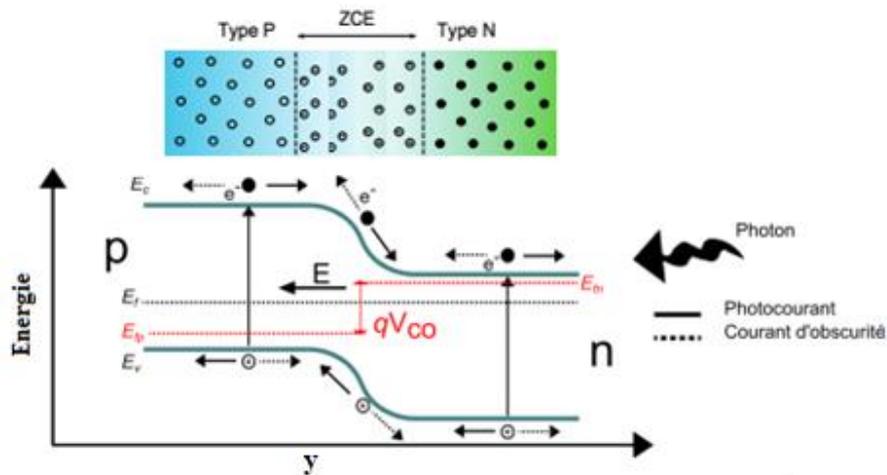


Figure 1.5: Etablissement de la circulation des porteurs de charge dans la jonction [8].

Au niveau de la ZCE, les nouveaux porteurs issus de l'absorption de photons, sont immédiatement séparés par le champ électrique E créant ainsi un courant photo-généré de signe opposé au courant de diffusion.

I.3.3. Migration et collecte des porteurs de charge

La majorité du courant collecté provient de la séparation des paires électrons-trous créées dans la ZCE, zone d'épaisseur relativement faible (100 à 300 nm). Cependant, des paires électrons-trous peuvent aussi être générées en dehors de cette zone. Elles vont alors diffuser pendant une durée τ , appelée durée de vie des porteurs de charge, avant de se recombiner. La longueur parcourue par ces paires électrons-trous est appelée longueur de diffusion L_n . Ces porteurs de charge peuvent alors participer à la création d'un courant photo-généré si leur τ et L_n sont assez grandes pour qu'ils atteignent la ZCE avant leur recombinaison. Il en résulte que l'épaisseur des absorbeurs des cellules solaires est souvent proche ou inférieure à la longueur de diffusion de leurs porteurs. Pour les meilleures cellules solaires à base de CIGS, la durée de vie des porteurs de charge a été estimée de 10 à 250 ns par des mesures de photo-courant transitoire [9] et de photoluminescence [10]. A titre de comparaison dans le cas de cellules solaires à base de silicium, τ est généralement de l'ordre de 0.1 μs [11]. Une fois les porteurs de charge séparés, il faut faciliter leur migration et leur collecte dans le dispositif photovoltaïque (PV) jusqu'aux électrodes de collecte. Pour ce faire, un contact ohmique est

recherché entre les semi-conducteurs de la jonction PN et les électrodes métalliques. Le contact ohmique entre le semi-conducteur de type P et l'électrode arrière est réalisé lorsque le travail de sortie de celui-ci ψ_P est inférieur à celui du métal ψ_m . Lorsque le contact est réalisé, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'égalisation des niveaux de Fermi. Une zone enrichie en porteurs majoritaires (trous) se crée dans le semi-conducteur près de l'interface avec le métal. Elle joue le rôle de réservoir de charges pour la conduction dans le matériau. De ce fait, le semi-conducteur se charge positivement et le métal quant à lui se charge négativement. En raison de la mobilité des charges, cette zone reste de faible épaisseur et aucune barrière de potentiel entre le semi-conducteur et le métal ne peut se former. Il en résulte le passage du courant dans les deux sens sans aucune préférence de direction. Dans le cas d'un semi-conducteur de type N , le contact avec un métal peut créer un contact ohmique lorsque son travail de sortie ψ_N est supérieur au travail de sortie du métal ψ_m . De ce fait, les électrons diffusent plutôt du métal vers le semi-conducteur afin d'aligner les niveaux de Fermi des deux matériaux. Le courant à travers ce contact obéit ainsi à la loi d'Ohm pour une large gamme de tensions appliquées.

I.4. Caractéristique électrique des cellules solaires

I.4.1. Caractéristique courant/tension

Afin d'évaluer la qualité d'une cellule solaire, la caractérisation en courant-tension (I-V) du dispositif, sous illumination ou non, est indispensable. Elle permet d'étudier la densité de courant débitée par la cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Lorsque la jonction est polarisée en direct, la barrière de potentiel diminue jusqu'à une valeur où les électrons peuvent transiter entre les bandes d'énergie. Lorsque la jonction est polarisée en inverse, la barrière de potentiel augmente et retarde le passage des électrons. La caractéristique courant-tension d'une jonction PN à l'obscurité est donc celle d'une diode. Sous obscurité, la caractéristique courant-tension d'une diode idéale est régie par l'équation de Shockley:

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{Ak_B T} \right) - 1 \right) \dots \dots \dots \text{Eq I.5}$$

Où,

I_0 : courant de saturation,

A : facteur d'idéalité,

- k_B : constante de Boltzmann,
- V : tension,
- T : température absolue,
- q : charge de l'électron.

Sous illumination, un photo-courant I_{ph} s'opposant au courant d'obscurité est généré.

La courbe I-V représentée sur la **figure I.6** est donc la superposition de la courbe I-V de la cellule solaire dans le noir avec celle du courant photo-généré [12] et peut être décrite par:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right) - I_{ph} \dots \dots \dots \text{Eq. I.6}$$

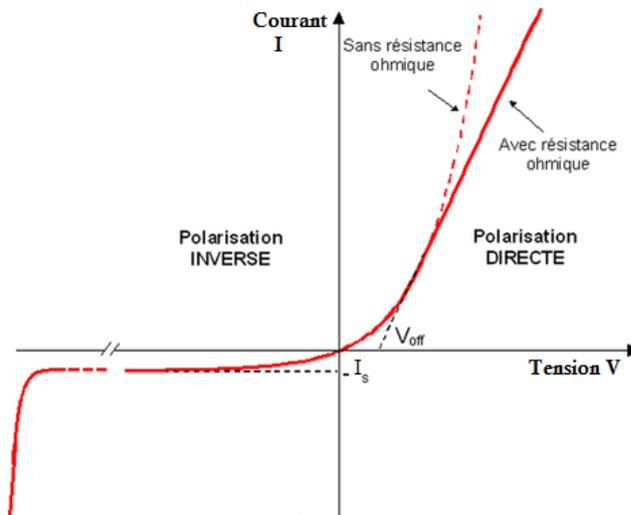


Figure I.6: Caractéristique I-V d'une Diode sous illumination.

La caractérisation électrique d'un dispositif photovoltaïque est possible grâce à la modélisation complète de la cellule en circuit électrique comme représenté sur la **figure I.7**. Une diode, représentant la jonction PN, est branchée aux bornes d'une source de courant délivrant une densité de courant J_{ph} , représentant l'énergie apportée par les photons arrivant sur la cellule. Afin de prendre en compte les chutes de tension et les courants de fuite au sein du dispositif, on rajoute respectivement une résistance série R_s et une résistance parallèle R_p , appelé aussi R_{sh} (Shunt).

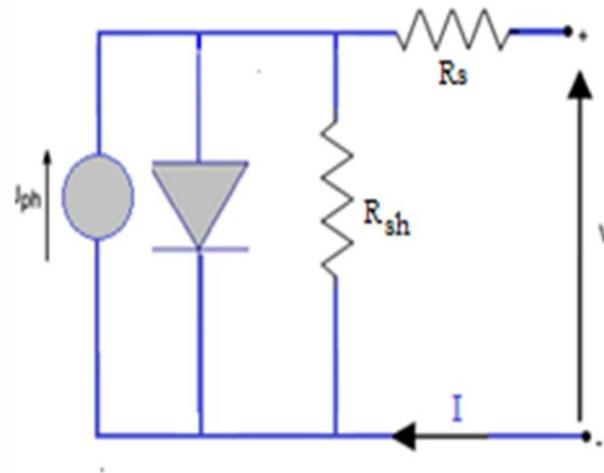


Figure I.7 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque [13].

Le courant est en général rapporté à la surface de la cellule qui est illuminée : on parle alors de densité de courant J exprimée en $mA.cm^{-2}$. On définit la caractéristique J-V d'un dispositif photovoltaïque en combinant la caractéristique d'une diode sous illumination (Eq. 1-6) avec les résistances rajoutées:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V-R_s J(V))}{Ak_B T}} - 1 \right) + \frac{V-R_s J(V)}{R_p} - J_{ph} \dots \dots \dots \text{Eq. I.7}$$

Avec,

- J_{ph} : la densité de courant photo-généré,
- A : le facteur d'idéalité de la diode qui est de l'ordre de 1.5 pour des dispositifs à base de CIGS [14]
- J_0 : est la densité de courant de saturation de la diode décrite par:

$$J_0 = J_{00} e^{\frac{E_\alpha}{Ak_B T}} \dots \dots \dots \text{Eq. I.8}$$

Dans cette dernière équation, J_{00} est un pré-facteur et E_α l'énergie d'activation de la diode. La valeur de cette dernière donne des informations intéressantes quant à la voie de recombinaison majoritaire. Une valeur proche de celle du gap de l'absorbeur indique que les recombinaisons ont majoritairement lieu au sein du volume [15]. Dans le cas de recombinaisons majoritaires au niveau de l'interface, l'énergie d'activation est environ égale à la barrière de recombinaison inter faciale. La **figure I.8** présente les caractéristiques J-V d'une cellule réelle sous obscurité et sous illumination simulée par le logiciel de simulation SCAPS [16]. La puissance débitée par le dispositif en fonction de l'énergie reçue est aussi tracée. Le maximum de puissance P_m est obtenu pour une tension V_m et une densité de courant J_m maximale.

Maximiser la puissance du dispositif revient à augmenter à la fois J_m et V_m c'est-à-dire à augmenter le facteur d'idéalité de la diode.

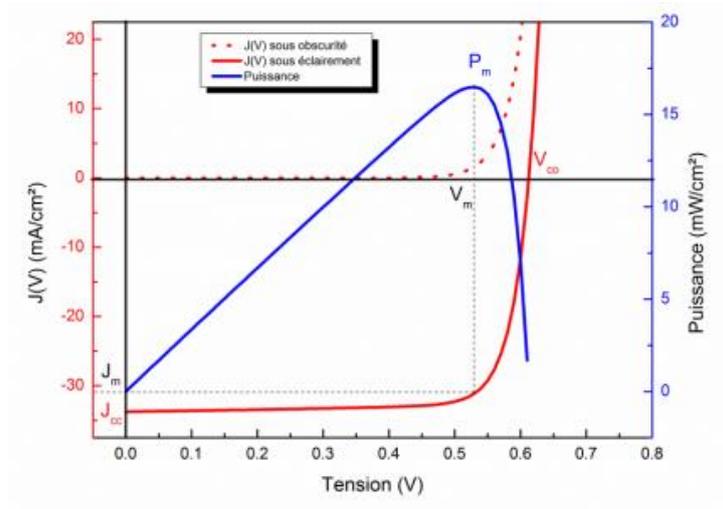


Figure I. 8 : Courbe J-V d'une cellule solaire sous obscurité et sous illumination ainsi que la courbe de puissance qui résulte.

La caractéristique J-V permet de calculer le rendement de conversion η de la cellule solaire, qui est le rapport entre la puissance électrique maximale produite P_m (en valeur absolue) et la puissance incidente reçue par la cellule P_{inc} établi dans l'équation I.1.

On a vu que J_m et V_m sont la densité de courant et la tension au point de puissance maximale. J_{cc} est la valeur absolue de la densité de courant de court-circuit et V_{co} la tension de circuit ouvert de la cellule solaire (**Figure I.8**). A partir de ces valeurs, on définit le facteur de forme de la cellule solaire.

$$FF = \frac{P_m}{V_{co}J_{cc}} = \frac{V_m J_m}{V_{co} J_{cc}} \dots \dots \dots \text{Eq. I.9}$$

Le FF représente l'écart entre la diode réelle et une diode idéale sans effets résistifs. On peut alors exprimer le rendement de conversion photovoltaïque η ainsi :

$$\eta = \frac{V_{co} J_{cc} FF}{P_{inc}} \dots \dots \dots \text{Eq. I.10}$$

I.4.2. Réponse spectrale

Une deuxième technique très souvent utilisée lors de la caractérisation électrique de dispositifs photovoltaïques est la réponse spectrale. Elle correspond à la mesure du rendement

quantique en fonction de la longueur d'onde. Le rendement quantique QE décrit la part des photons incidents contribuant au photo-courant [17]:

$$QE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q\phi_0(\lambda)} \dots \dots \dots \text{Eq. I.11}$$

Où,

$J_{ph}(\lambda)$: photo-courant à la longueur d'onde λ ,

q : charge d'un électron,

$\phi_0(\lambda)$: flux des photons incident par unité de surface.

Le flux des photons est défini par l'expression:

$$\phi_0(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{\lambda}{hc} \dots \dots \dots \text{Eq. I.12}$$

Où,

$I_0(\lambda)$: intensité lumineuse incidente,

h : constante de Planck,

c : vitesse de la lumière.

Une fraction des photons incidents est absorbée, puis elle génère des paires électrons-trous qui sont ensuite collectées par la jonction PN . Ainsi, le photo-courant obtenu est dépendant des propriétés optiques et électroniques des couches constituant le dispositif et on peut le décrire par la relation suivante pour une cellule en couches minces de type CIGS:

$$J_{ph}(\lambda) = q(1 - R(\lambda)) \cdot T_1(\lambda) \cdot T_2(\lambda) \int_0^d G(y) \eta_c(y) dy \dots \dots \dots \text{Eq. I.13}$$

Avec,

d : épaisseur de l'absorbeur,

$R(\lambda)$: coefficient de réflexion,

$T_{1/2}(\lambda)$: taux de transmission par les couches fenêtres 1 et 2,

$G(y)$: taux de génération de paires électrons-trous,

$\eta_c(y)$: rendement de collecte des porteurs à une distance (y) de l'hétérojonction.

On distingue le rendement quantique externe, qui est mesuré, du rendement quantique interne qui ne prend pas en compte les processus de pertes (réflexions, absorptions).

La mesure du rendement quantique (**Figure I.9**) permet d'établir l'origine des pertes en courant d'un dispositif photovoltaïque qu'elles soient optiques ou électroniques.

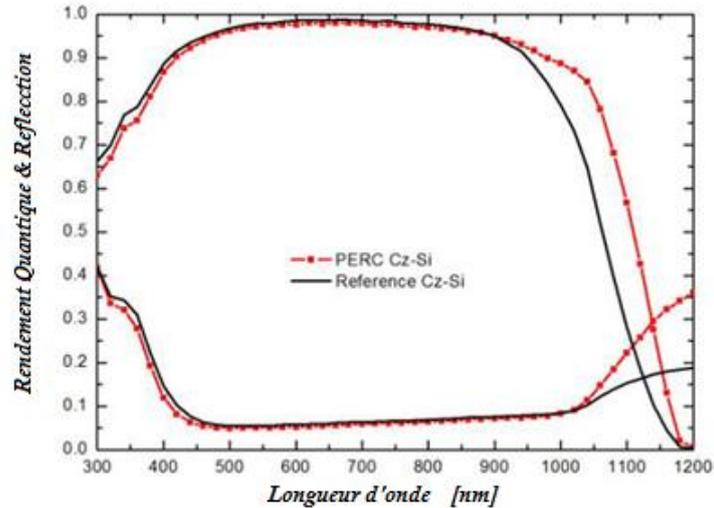


Figure I.9 : Mesure du rendement quantique d'une cellule à base de Si [18].

I.5. Différentes filières photovoltaïques

On utilise plusieurs technologies dans la conception d'une cellule photovoltaïque afin de mettre en œuvre l'effet photovoltaïque, beaucoup d'entre elles sont encore en phase d'expérimentation et de développement. Les cellules photovoltaïques sont généralement classées en trois catégories: première, seconde et troisième génération. On peut les résumer dans l'organigramme représenté par la *figure I.10*.

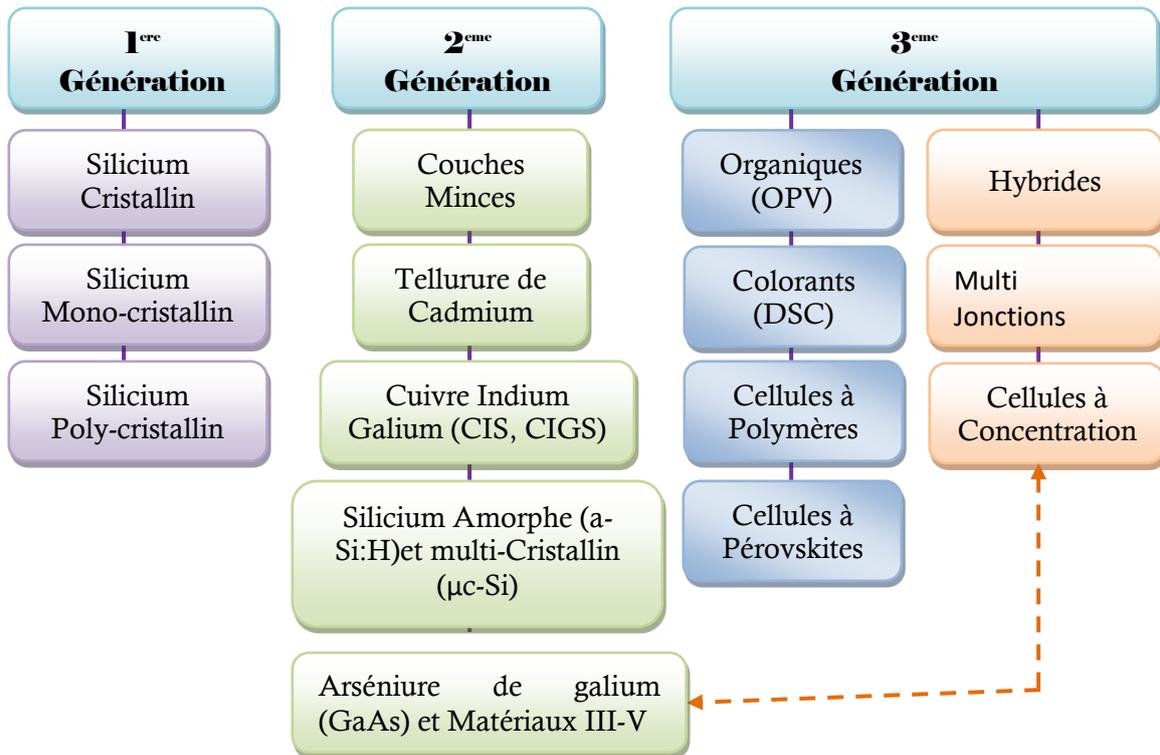


Figure I.10 : Organigramme représentant les différentes filières photovoltaïques.

I.5.1. Cellules de première génération

Ces cellules, généralement en silicium, ne comprennent qu'une seule jonction PN . La technique de fabrication de ces cellules est basée sur la production de substrat à partir d'un silicium très pur, et qui reste très consommatrice d'énergie et coûteuse.

Historiquement, les premières cellules photovoltaïques ont été réalisées sur un substrat de silicium en utilisant les procédés stables et robustes mis au point par la micro-électronique [19]. La plupart des cellules photovoltaïques commercialisées actuellement sont fabriquées à l'aide de substrats de silicium cristallin de type P d'une épaisseur d'environ $200\ \mu\text{m}$. Le semi-conducteur de type P constitue la couche active de la cellule solaire (**Figure I.11**).

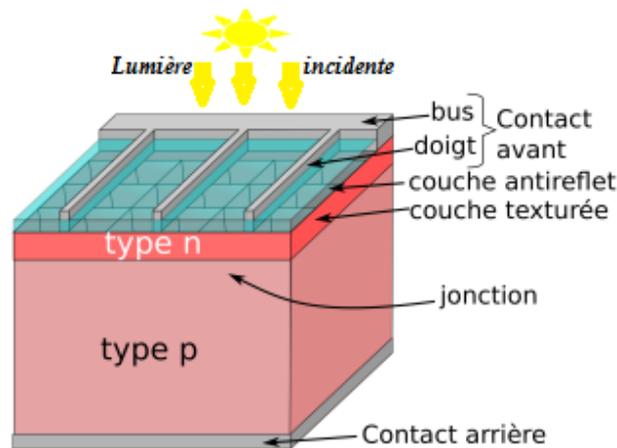


Figure I.11 : Schéma d'une cellule photovoltaïque de la première génération.

Le rendement de conversion record de cette technologie est de 26.6 % pour le silicium à hétéro-structure et 25.3% pour le silicium monocristallin [20] tandis que le rendement des modules commercialisés affiche les chiffres de l'ordre de 16 à 23 % [20]. Cette technologie, bien qu'étant financièrement très compétitive, présente toutefois quelques inconvénients techniques. Les substrats de silicium sont obtenus par le sciage de gros lingots de silicium grâce à des scies à fils, la moitié de la matière est ainsi perdue. De plus, le silicium ayant une bande interdite indirecte, son absorption n'est efficace que pour des couches épaisses.

A l'heure actuelle, la technologie du silicium à mono-jonction est sur le point d'atteindre son maximum en termes de réduction des coûts de production et afin d'assurer les besoins énergétiques toujours plus grands, de nouvelles technologies se doivent de prendre la relève et d'assurer la transition vers un monde sans pétrole. C'est le cas de la filière couches minces, la **figure I.12** montre la différence entre la filière silicium et celle en couche mince.

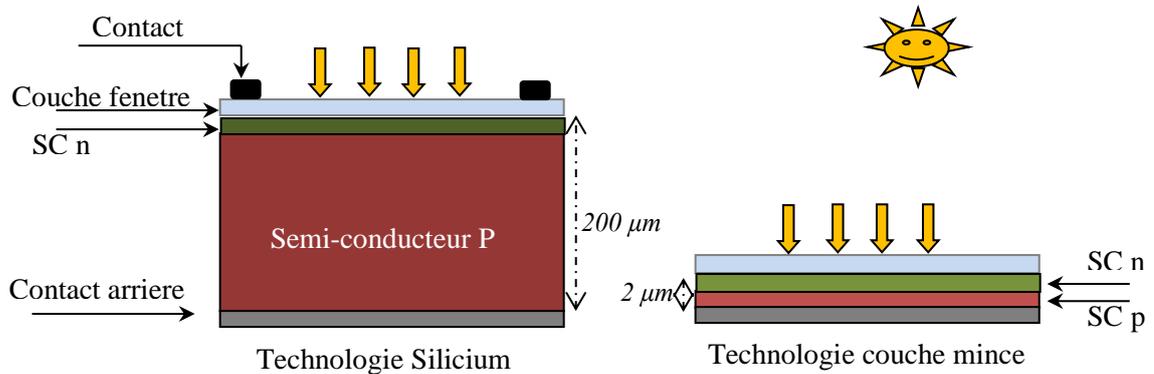


Figure 1.12 : Comparaison entre les dispositifs photovoltaïques issus de la filière silicium et de la filière couches minces.

I.5.2. Cellules de seconde génération

La technologie en couches minces, que l'on appelle souvent les cellules de seconde génération, se présente comme une solution viable. Cette technologie possède plusieurs avantages industriels:

- ❖ La réduction de la quantité de matière première utile à la fabrication des cellules solaires. Ceci est lié à l'utilisation de matériaux à fort coefficient d'absorption, permettant la réalisation d'absorbeur en couche mince d'épaisseur inférieure ou égale à $2 \mu\text{m}$ ($200 \mu\text{m}$ pour le silicium cristallin massif) tout en conservant une absorption du rayonnement solaire équivalent. On évite aussi les pertes par étapes de sciage, procédé indispensable pour les technologies à base de silicium.
- ❖ La possibilité de réaliser des modules photovoltaïques directement sur de grandes surfaces (jusqu'à 1 m^2) de substrat à faible coût comme le verre à vitre, l'acier ou les polymères.
- ❖ L'utilisation de techniques d'élaboration qui requièrent des pressions de vide beaucoup moins poussées que pour la technologie silicium. De nombreux matériaux semi-conducteurs en couches minces ont été étudiés et testés mais seulement quatre technologies se sont révélées assez robustes et viables pour une production industrielle à grande échelle :
 - Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) ;
 - Les hétérojonctions à base de CdS/Cu₂S ;
 - Les hétérojonctions à base de CdS/CdTe ;
 - Les hétérojonctions à base de CdS/CIGS.

L'hétérojonction CdS/Cu₂S a été arrêtée dans les années 80 suite à des problèmes de stabilité. Depuis quelques années la technologie CdS/CdTe rencontre quant à elle, de nombreuses réticences de par la toxicité du Cadmium et du Tellure. Malgré tout, cette technologie possède un des plus grands potentiels pour une production à bas coûts de cellules solaires à haut rendement. Des records de rendements sur cellule et sur module de l'ordre de 22.1% et 18.6% [20] respectivement ont été réalisés. La dernière technologie à base de matériau de type chalcopyrite (CIGS), affiche des rendements de conversion comparables à la technologie silicium.

La **figure I.13** montre deux genres de cellules en couches minces : (a) à base de CIGS et (b) à base de CdTe. Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières et nouvelles à la surface de l'élément.

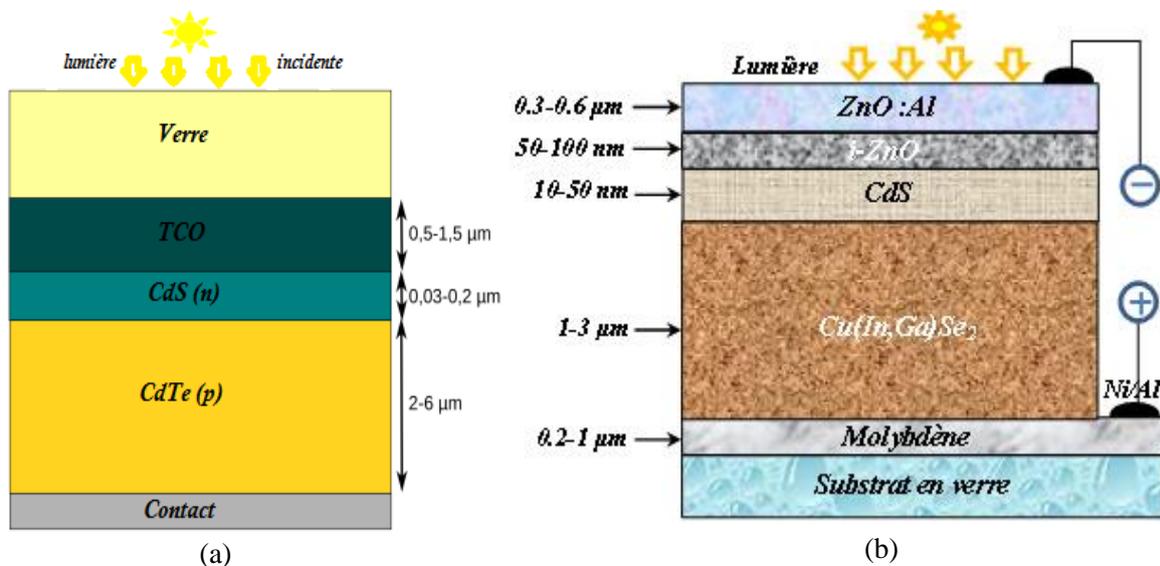


Figure I.13: Schéma des cellules photovoltaïques de seconde génération

(a) à base de CdTe, (b) à base de CIGS.

Il est évident que l'effet de bidimensionnelle est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche c'est-à-dire que cet effet sera important chaque fois que l'épaisseur sera de plus en plus faible. En revanche, cet effet de bidimensionnelle perd tout son importance si l'épaisseur de la couche dépassera un seuil déterminé et le matériau retrouvera ses propriétés normales, c'est-à-dire, celles du matériau massif [21].

Les cellules photovoltaïques à base de couches minces sont considérées comme des cellules de deuxième génération vu qu'elles font suite aux cellules en silicium cristallin classiques. L'utilisation de cette technologie de couche mince a un grand intérêt pour le photovoltaïque, car elle nécessite beaucoup moins de matériaux pour la fabrication d'une cellule contrairement

aux cellules classiques, ce qui la rend intéressante et prometteuse, car on n'a besoin que de quelques microns d'épaisseur de matériaux photosensible pour pouvoir absorber l'essentiel du rayonnement solaire. De plus, les méthodes de fabrications sont beaucoup moins coûteuses. Aujourd'hui, on utilise trois des technologies les plus développées dans la réalisation des couches minces qui sont: le silicium amorphe, le tellure de cadmium (CdTe) et le di-séléniure de Cuivre Indium (CIS). Cependant, la technologie CdTe est la plus utilisée dans le marché du photovoltaïque en couches minces avec un taux de plus de 4.5% (**Figure I.14**), par contre, on trouve que le silicium amorphe occupe seulement 1% du marché tandis que le di-séléniure de Cuivre Indium ne dépasse pas les 3.5% du marché.

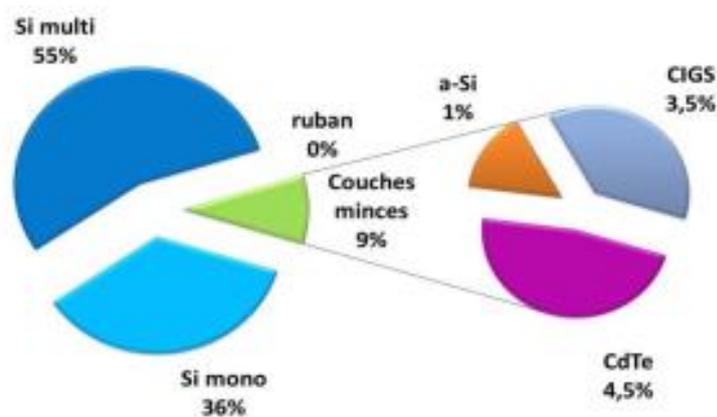


Figure I.14 : Répartition des différentes filières photovoltaïques dans le marché mondial [22].

Parmi les nombreux avantages que les couches minces offrent à la technologie du photovoltaïque, on peut citer:

- ❖ Elles ont des forts coefficients d'absorption vue leur gap qui est proche de l'idéal grâce à leur bande interdite directe.
- ❖ Elles sont stables chimiquement et thermiquement.
- ❖ Elles sont très économiques puisqu'on n'aura besoin que de quelques micromètres d'épaisseur pour une absorption totale de la lumière incidente. Par conséquent, elles permettent aussi l'utilisation des matériaux rares ou coûteux.
- ❖ De nombreuses techniques de fabrication avec une variété de méthode de dépôt et qui nécessite un minimum de temps, ce qui réduit relativement le coût de fabrication.
- ❖ Leurs flexibilités à être déposé sur plusieurs supports verre, substrat léger, ce qui les rendent intéressantes pour de nombreuses applications.

I.5.3. Les différentes filières en couches minces

I.5.3.1. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe (a-Si) a été le premier matériau couche mince sur le marché, sauf qu'au début, il n'était pas appliqué dans le domaine du photovoltaïque, mais plutôt réservé à des petites consommations pour des produits telles que les montres ou les calculatrices. Par ailleurs, les cellules à base de silicium amorphe (*Figure I.15*) sont généralement constituées d'une fine couche de silicium de quelques micromètres, déposée sur un support synthétique en verre, ces couches de quelques micromètres sont non seulement assez suffisantes pour absorber le rayonnement essentiel pour la conversion, mais en plus, elles ont l'avantage de mieux réagir à la lumière, ce qui leurs permettent d'avoir de meilleures performances. L'inconvénient majeur pour cette technologie est que le rendement de conversion est limité par la structure amorphe à cause du taux de recombinaison élevée, mais cette contrainte a été en partie levée suite à la découverte de la possibilité du dopage de ce matériau.

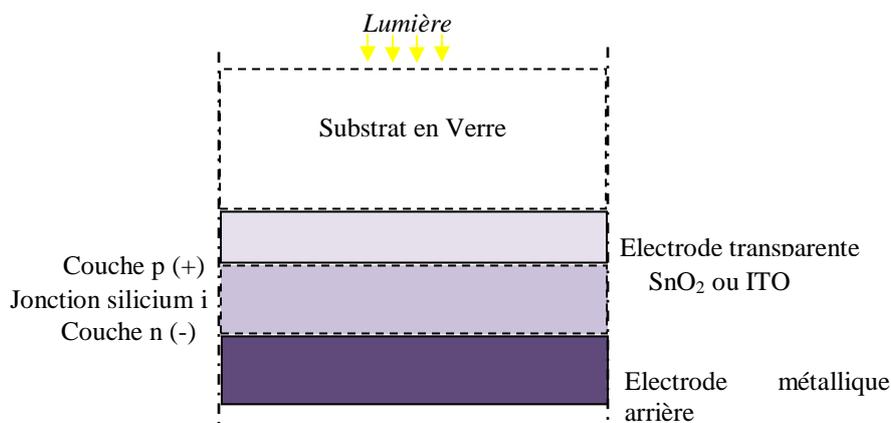


Figure I.15: Structure d'une cellule à base de silicium amorphe [23].

Actuellement, leurs rendements sont de l'ordre de 5 à 10% avec une production de courant relativement bonne, cependant, le rendement obtenu par cette technologie est toujours considéré comme insatisfaisant et peu stable, c'est pourquoi les recherches menées aujourd'hui se focalisent sur la stabilité des cellules et l'amélioration de leurs performances. Par ailleurs, pour avoir une meilleure stabilité, il faut pouvoir réduire la quantité d'hydrogène qui a un grand impact dans la détermination des propriétés optoélectroniques de ces matériaux. Mais cela est faisable seulement à une faible vitesse de dépôt.

1.5.3.2. Le tellurure de cadmium (CdTe)

Cette technologie se démarquant par sa forte absorption, ce matériau, et grâce à son grand coefficient d'absorption, est capable d'absorber plus que 80% des photons incidents sur une couche de quelques micromètres seulement, il est aussi doté d'un gap de 1.45 eV qu'on peut considérer comme idéal, en plus il est stable chimiquement. La technologie Tellurure de Cadmium est considérée comme assez développées pour l'industrie, mais son développement est plutôt limité à cause de deux inconvénients rencontrés, dont le premier est la grande résistance électrique des films CdTe de type *P*, ce qui affecte directement le rendement dû aux pertes résistives résultantes, le deuxième inconvénient est la toxicité de cadmium vu qu'il est un métal polluant. Néanmoins, cette technologie occupe la majorité du 1% restant et devrait connaître une grande croissance commerciale à l'avenir en particulier pour les batteries au cadmium, utilisant l'hétérojonction tellurure de cadmium(CdS). La **figure 1.16**, montre un prototype de cellule CdTe, qui est illustré afin de connaître les différentes couches constituant une cellule CdTe classique.

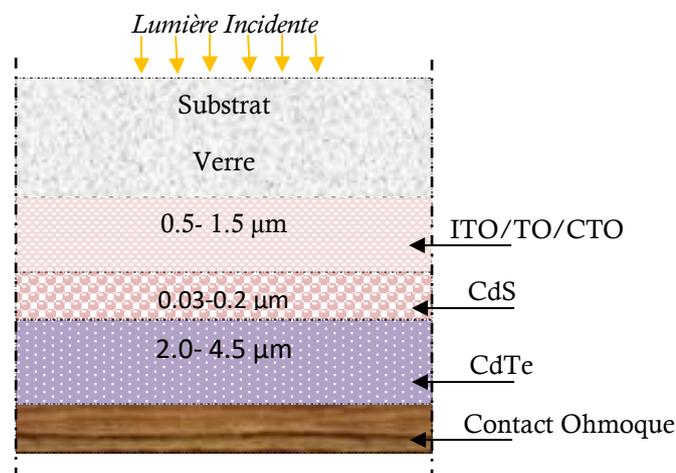


Figure I. 16 : Prototype de cellule CdTe classique [23].

1.5.3.3. L'alliage Cuivre-Indium-Gallium-sélénium

Cette technologie de Cu(In,Ga)Se et aussi notée CIGS n'est que récemment apparu sur le marché commercial, doté de plusieurs avantages et qualités dont les excellentes propriétés d'absorption, mais ce qui rend cette technologie de couche mince encore plus intéressante c'est plutôt sa particularité d'être stable sous rayonnement. Néanmoins, on trouve quand même un petit problème vu que l'indium est un matériau rare dans la nature, ce qui peut rendre le coût de ce dernier extrêmement cher, ou bien poser des problèmes d'approvisionnement.

N'empêche, la technologie des couches minces à base de Diséléniure de Cuivre Indium CuInSe_2 (CIS) et Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) est considéré comme une des plus efficaces et des plus prometteuses pour la production des modules en couches minces [24]. Un des plus grands intérêts que ce genre de cellule peut offrir est la possibilité de pouvoir adapter le gap énergétique du matériau et cela en ajustant le rapport atomique In/Ga afin d'obtenir une absorption optimale du spectre solaire. En outre, l'élargissement de la bande interdite donné par l'utilisation de l'alliage CuInSe_2 et CuGaSe_2 peut ainsi faire varier le gap de 1.01 à 1.68 eV respectivement [25].

Actuellement, la technologie CIGS présente le meilleur rendement jamais obtenu auparavant par une cellule photovoltaïque à base de couches minces, c'est-à-dire, un rendement qui peut dépasser les 20%, les meilleurs rendements obtenus en laboratoires qui furent publiés atteignent 22.6% avec une stabilité record de plus de 10 ans [20]. Les modules solaires de Cu(In,Ga)Se_2 sont apparus pour la première fois sur le marché en 1998. Cependant, cette réussite a été obtenue après de nombreuses recherches, tout a commencé avec Hahn en 1953 par la découverte du CuInSe_2 , mais c'est seulement en 1974 que ce matériau a été utilisé comme un matériau photovoltaïque, alors qu'il a fallu attendre jusqu'à 1984 pour avoir un rendement de plus de 10% obtenu par Boeing Corps, qui a été amélioré par la suite par Arco Solaire pour atteindre un rendement de 14.1 % en 1987 [26].

Les cellules solaires de Di-séléniure de Cuivre Indium Galium (CIGS) sont généralement constituées d'un empilement de couches minces, cette structure nous allons la voir détaillée dans le chapitre II. Ces cellules sont plus efficaces que les cellules CdTe, mais beaucoup plus complexes à fabriquer, ils représentent environ 3.5% du marché mondial. Cependant le rendement obtenu par cette technologie reste toujours insatisfaisant et peu stable, c'est pourquoi les recherches menées aujourd'hui se focalisent sur la stabilité des cellules et l'amélioration de leurs performances. Les nombreuses recherches effectuées avaient pour but d'avoir une meilleure stabilité en réduisant la quantité d'hydrogène qui a un grand impact dans la détermination des propriétés optoélectroniques de ces matériaux [27].

Il existe plusieurs méthodes de dépôt pour le CIS, dont on va citer: la co-évaporation des trois éléments; la pulvérisation cathodique de cibles prés déposées; la séléniation de films; l'irradiation laser d'un empilement de films; la sérigraphie; la technique de pulvérisation par spray et l'électrochimie. Dans notre travail, nous allons nous intéresser à une autre méthode qui nous paraît plus prometteuse c'est la méthode CSVT (Colse-Spaced Vapor Transport).

Une cellule solaire à base de CIS est constituée principalement de trois composants disposés en couches minces et deux contacts métalliques comme le montre la *figure I.17* :

- ❖ Un substrat ;
- ❖ deux contacts avant et arrière sur les deux faces du système ;
- ❖ une couche absorbante avec une conduction de type P ;
- ❖ une couche tampon avec une conduction de type N ;
- ❖ une couche fenêtre.

Notons que, dans des cas particuliers, une couche anti-réfléchissante en MgF_2 est ajoutée.

Dans ce qui suit, on va aborder en détail les différents constituants d'un empilement d'une cellule solaire.

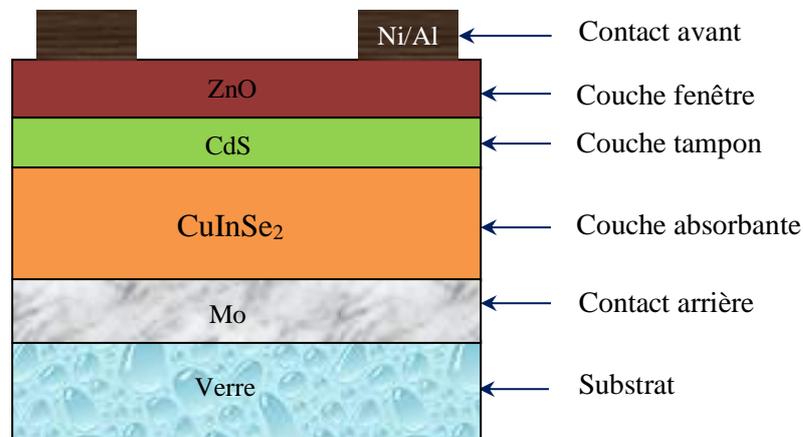


Figure I.17 : Schéma représentatif d'un empilement d'une cellule solaire à base de $CuInSe_2$.

a) Substrat de verre

Les substrats sont des supports permettant la tenue mécanique des différentes couches d'une cellule solaire. Ils peuvent être rigides ou souples: verre, métaux, polymères... etc. Le substrat le plus largement utilisé est le verre soda calcique (en anglais : Soda Lime Glass SLG), choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur, son faible coût et son état de surface qui est parfaitement lisse. Un verre SLG agit également comme un réservoir de

sodium (Na), qui lors des procédés de recuit, peut diffuser du verre vers la couche absorbante CuInSe_2 via le contact arrière de molybdène et peut impacter fortement sur la croissance de la couche absorbante [28,29]. L'importance de la présence du sodium dans la couche absorbante CuInSe_2 a été découverte en 1993 par Hedstrom et al. [30] ; ils ont avancé que le sodium améliore non seulement la cristallisation du film, mais également sa conductivité et consiste à la diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur. En revanche, l'utilisation du verre SLG exclue toute température de procédé supérieure à 580 °C sous peine de déformation et de risques de casse.

b) Contact arrière

C'est une couche qui constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Les matériaux utilisés pour les contacts arrière doivent comme les substrats répondre à différents critères chimiques, mécaniques et économiques. De manière générale, le contact arrière est effectué via le dépôt d'une couche de molybdène (Mo) sur le substrat par pulvérisation cathodique en courant continu [31]. Bien que d'autres métaux ont été étudiés [31], le molybdène reste le matériau le plus utilisé parce qu'il présente un certain nombre d'avantages :

- ❖ Il remplit le rôle primordial d'un contact métallique qui consiste à collecter les porteurs pour les transmettre à la charge externe ;
- ❖ C'est un bon conducteur électrique ;
- ❖ Compte tenu de sa température de fusion très élevée (2623 °C), le Mo peut résister aux différents traitements thermiques qui s'imposent dans la fabrication des cellules ;
- ❖ Son coefficient d'expansion thermique adapté et sa faible résistance de contact avec l'absorbeur.

En effet, à l'interface Mo/CIGSe, il se forme une couche MoSe_2 lors du dépôt de l'absorbeur [32]. Cette couche permet d'assurer un contact ohmique entre le molybdène et le CIGSe et d'éviter la zone de déplétion créée par l'interface semi-conducteur/métal.

c) Couche absorbante

C'est la couche la plus importante dans l'empilement d'une cellule solaire, et comme son nom l'indique, c'est la couche au niveau de laquelle les photons seront absorbés pour être convertis en paires électron-trou. Le matériau constituant cette couche doit posséder un grand

coefficient d'absorption dans le domaine du visible, et il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe. Dans notre étude, le CuInSe_2 est le semi-conducteur de type P utilisé comme absorbeur. Seuls les photons ayant une énergie supérieure à l'énergie du gap de ce matériau (environ 1.01 eV) seront absorbés. En raison de son gap direct, une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ sera suffisante pour absorber le maximum de photons provenant du spectre solaire.

Ce matériau possède un certain nombre de propriétés particulières qui seront développées dans la section suivante et qui permettent son application en couches minces.

d) Couche tampon

Divers semi-conducteurs ont été utilisés comme couches tampons dans les cellules solaires à base de CIS, et qui sont des composés de type N, tel que : ZnS, CdS ou bien CuInSe_2 pour la fabrication des homo-jonctions. Parmi celles-ci, le sulfure de cadmium (CdS) présente une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur ($E_{g(\text{CdS})} = 2.4 \text{ eV}$) ; il a été le premier composé utilisé et reste de nos jours le plus fréquent.

Cette couche insérée généralement entre l'absorbeur et la couche fenêtre est habituellement obtenue par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition), qui est un procédé très bon marché et adapté à de grands substrats [33].

Le CdS est en général l'unique couche tampon employée jusqu'à présent. Elle joue un rôle très important dans la conception d'une photopile pour plusieurs raisons :

- ❖ Permet d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIS et la couche fenêtre ;
- ❖ Impacte les propriétés électriques de la jonction et la protège des réactions chimiques parasites et des dommages mécaniques ;
- ❖ Permet de protéger la jonction électriquement et mécaniquement contre les dégâts pouvant être occasionnés par le dépôt de la couche fenêtre.

e) Couche fenêtre

La couche fenêtre doit satisfaire deux conditions importantes afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif photovoltaïque: une transparence correcte pour que suffisamment de photons atteignent la couche absorbante, et une haute conductivité pour transporter le courant photo-généré vers le circuit extérieur sans trop de pertes résistives. Elle est constituée d'oxyde transparent conducteur (OTC) sur lequel une fine grille métallique Ni/Al est déposée pour assurer une collecte efficace de courant. L'OTC couramment utilisé

est l'oxyde de zinc (ZnO), mais on rencontre aussi dans certains cas l'oxyde d'indium dopé étain (ITO).

L'OTC est déposé en deux épaisseurs par pulvérisation cathodique [34]. Une première couche de ZnO intrinsèque de faible épaisseur et de haute résistivité permettant de réduire les courants de court-circuit entre les deux électrodes de la cellule. Une seconde couche constitue le contact transparent et conducteur d'oxyde de zinc fortement transparente et fortement dopée à l'aluminium (ZnO:Al), son rôle est de constituer l'électrode avant tout en assurant la transmission optimale des photons du spectre solaire.

f) Contact avant

Enfin, une grille métallique est finalement déposée afin d'améliorer l'extraction des porteurs de charge photo-générés.

I.5.4. Cellules de troisième génération

Les cellules solaires de la troisième génération, c'est toute une série de nouvelles technologies aux noms plus ou moins exotiques (systèmes à concentration, cellules à colorants ou à polymères, pérovskites, puits quantiques, ...). Aujourd'hui, au stade de la recherche viendront s'ajouter à la diversité des options en apportant chacune leurs points forts, que ce soit une baisse spectaculaire des coûts, un rendement très élevé ou une facilité de mise en œuvre.

I.5.4.1. Les cellules photovoltaïques organiques

La filière des cellules solaires organiques, mettant en jeu des procédés chimiques, a démarré avec la mise au point de cellules dites «à colorant» au début des années 1990 dont le concept est calqué sur celui de la photosynthèse.

Généralement, une cellule solaire organique utilise des composés semi-conducteurs organiques. De fines couches organiques déposées à partir d'une solution liquide sont prises entre deux électrodes. Dans la couche photo-active (ou absorbeur), le donneur et l'accepteur d'électrons sont généralement en mélange plutôt qu'empilés et peuvent être de différentes natures chimiques (*Figure I.18*), ce qui explique la grande variété de ces cellules. Le rendement record abordé est de 13.4% annoncé par la société [35].

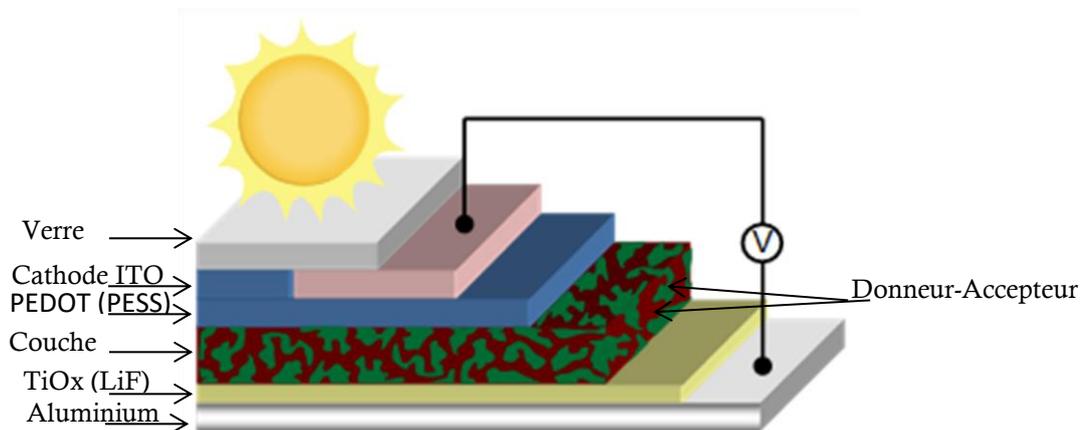


Figure I.18 : Architecture d'une cellule photovoltaïque organique (CPO) à jonction hétérogène nano-composite [36].

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un film moléculaire ou polymère, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'une bande HOMO qui est l'homologue de la bande de valence pour les SC inorganiques, d'une bande LUMO l'homologue de la bande de conduction des SC inorganiques, et d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique plastique. Par organique, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone. On dit organique par opposition aux semi-conducteurs inorganiques comme le silicium ou l'arséniure de gallium par exemple. Dans cette filière, deux structures sont à distinguer (**Figure I.19**): en premier lieu, la structure dite classique, dont l'empilement suit cet: substrat/anode/HTL/CA/ETL/cathode, la seconde est dite structure inverse, composée comme suit: substrat/cathode/ETL/CA/HTL/anode [37].

Les cellules organiques offrent plusieurs avantages comme : légèreté, flexibilité, facilité de fabrication et l'auto-assemblage et jetable, mais cette technologie présente cependant une limitation due au temps de vie cela est dû à la sensibilité des matériaux organiques vis à vis de l'humidité et de l'oxygène, et parfois à la durée de vie des matériaux eux même. A. M. Green a publié en avril 2017 les derniers chiffres de la filière organique ou il affiche 11.2% pour une cellule et 9.7% pour un mini-module de 26.16 cm^2 de surface [27].

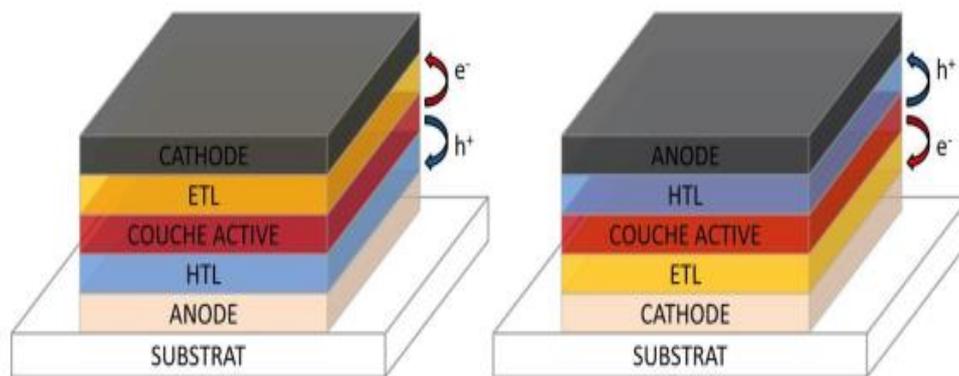


Figure I.19: Cellules photovoltaïques organiques, Schéma des structures classique et inverse [37].

Les performances des cellules solaires organiques dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, les états d'interfaces, etc. Le choix des matériaux photo-actifs et des électrodes métalliques est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des polymères conjugués ayant un coefficient d'absorption élevé.

Actuellement, les meilleures des performances d'une cellule solaire organique sont à mettre au profit de la société Heliatek avec un rendement de 13.2 % [38]. Cette filière de cellules photovoltaïques peut se diviser en trois sous filières :

1.5.4.2. Cellules à colorant (dites de Gratzel)

La première cellule fonctionnant sur le principe de la photosynthèse date de 1972 [39] Mais c'est en 1991 que O'Reagan et Grätzel fut proposé pour la première fois la cellule à colorant [40], connue après sous le nom de Gratzel. Ce sont des cellules hybrides organiques-inorganiques, qui utilisent de petites molécules comme absorbeur. Elles sont constituées d'un sandwich d'oxyde de titane, de pigment photosensible (colorant) et d'un électrolyte à base d'iode, liquide ou gélifié. Elles peuvent être imprimées sur des substrats variés et notamment sur les matières plastiques. Ces cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSC) présentent des avantages par rapport aux autres types de cellules solaires [41], tels que le faible coût de production et d'investissement en comparaison avec des cellules conventionnelles, la légèreté, le temps de retour énergétique, la souplesse concernant le choix du colorant et donc de la couleur des modules, la performances améliorées en conditions réelles de fonctionnement

ainsi que ces cellules bifaciales sont capables de capter la lumière sous tous les angles. La *figure I.20* présente la structure principale d'une cellule solaire sensibilisée à colorant [42].

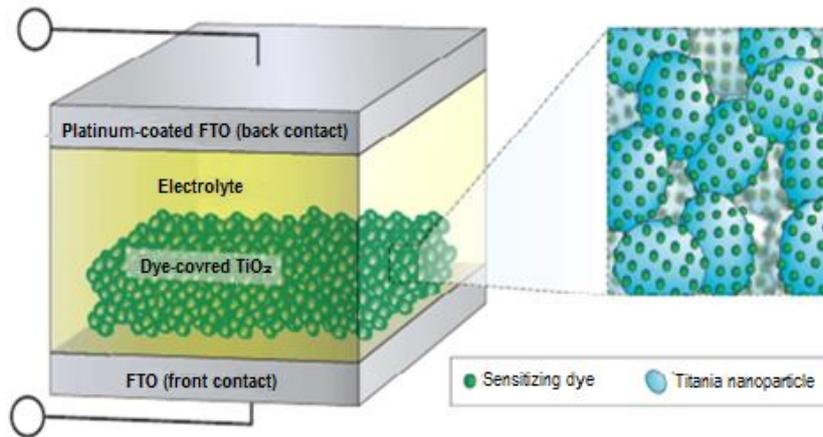


Figure I.20 : Schéma de la structure principale d'une cellule DSSC [42].

I.5.4.3. Cellules à polymères

L'émergence des cellules à polymères autres que ceux utilisés dans les cellules à colorant date des années 2000. Le principe de fonctionnement des cellules à polymères organiques, dites cellules « plastiques » (*Figure I.21*) est le même que celui des cellules à colorant. Le matériau absorbeur (ou donneur d'électrons) peut être soit de petites molécules organiques soit des molécules à longue chaîne combinées avec des fullerènes comme accepteur.

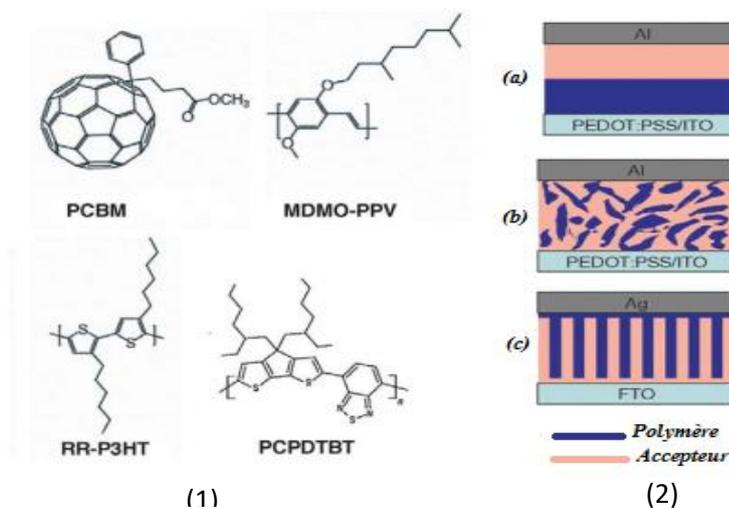


Figure I.20: Structure d'une cellule à base de polymère, (1) les différents matériaux polymères utilisés, (2) les différentes structures (a) bicouche, (b) Hétérojonction en blocs désordonnés, (c) Hétérojonction en blocs ordonnés. [43]

I.5.4.4. Cellules à pérovskites

Une autre technologie émergente, les cellules solaires à pérovskites, en constante évolution, bénéficie de toutes les attentions du monde scientifique. L'augmentation spectaculaire des rendements observée depuis 2010 (arriver en 2016 à un rendement de 22.1% mais pour une surface de moins de 0.1 cm^2 [44], et 12.2% pour un mini-module flexible sur un rayon de 10 mm [45]) explique cet intérêt. Sur le plan minéralogique, la pérovskite est une structure cristalline calquée sur celle du titanate de calcium CaTiO_3 (*Figure I.22*). Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un cation (le calcium) et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du crystal.

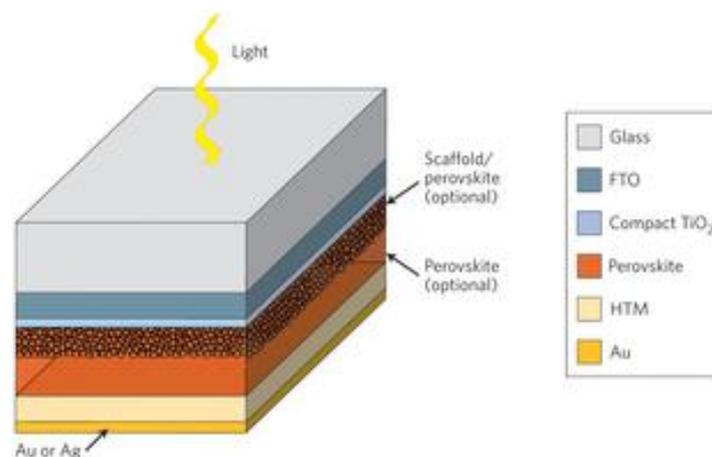


Figure I.22 : Structure d'une cellule à pérovskite [46].

I.5.4.5. Les cellules du futur

Cette catégorie émergente de cellules solaires peut être découpée en plusieurs axes de recherches visant à :

- ❖ Développer des cellules photovoltaïques à fort rendement ;
- ❖ Diminuer leur cout de fabrication en réduisant l'épaisseur des couches actives.

Afin de réaliser ces objectifs, des concepts physiques avancés sont utilisés mais ne donnent pas actuellement des résultats probants. On peut, par exemple, citer les cellules photovoltaïques qui sont couplées à un convertisseur de photons. Deux photons de basse énergie peuvent ainsi être convertis en un photon de plus haute énergie ou bien un photon de haute énergie en deux photons de basse énergie. D'autres cellules photovoltaïques possèdent

des niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite. Les électrons peuvent ainsi passer soit de la bande de valence à la bande de conduction comme pour une cellule photovoltaïque classique ou soit par l'absorption de deux photons de plus faible énergie que la bande interdite : le premier fait transiter l'électron de la bande de valence à la bande d'énergie intermédiaire et le second de cette dernière vers la bande de conduction.

Le principe physique pour réaliser des cellules solaires à haut rendement est la mise en série de plusieurs cellules photovoltaïques absorbant chacune une partie différente du spectre solaire (*Figure I.23a*). Alors, ce sont des cellules photovoltaïques tandems à multi-jonctions. Ces photopiles solaires sont généralement réalisées en matériaux semi-conducteurs composés III-V. Par exemple on peut utiliser un empilement de cellules photovoltaïques en InGaAs, GaAs et InGaP (*Figure I.23b*).

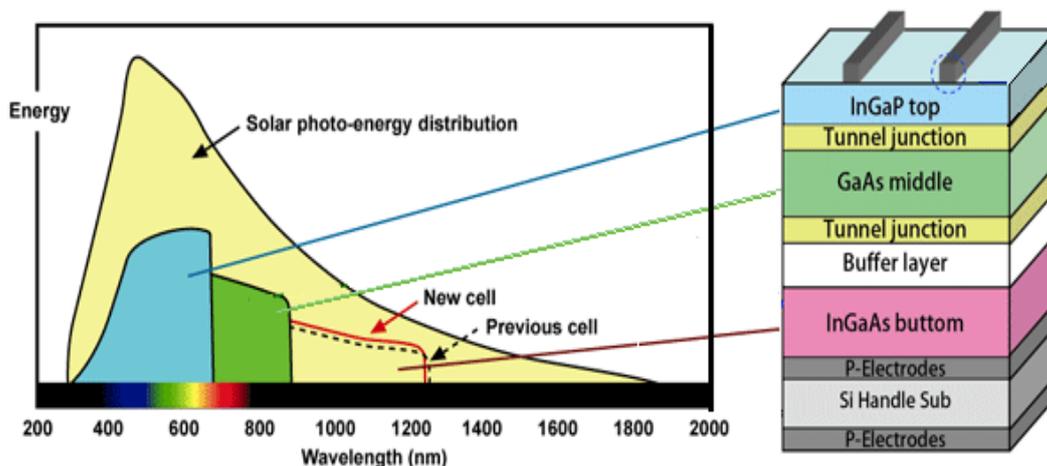


Figure I.23 : Cellules photovoltaïques de troisième génération à base de multi jonction [47].

Ces trois cellules photovoltaïques sont reliées électriquement par des jonctions tunnels. En concentrant le rayonnement solaire avec des lentilles disposées au-dessus de la cellule photovoltaïque, il est possible d'augmenter le rendement de conversion : en concentrant plusieurs fois le spectre solaire sur la cellule photovoltaïque, un rendement record de 44.4 % a été atteint avec une cellule à triple-jonction-concentrative [48]. Le rendement record est actuellement détenu par l'entreprise « Soitec » réalisé sur une cellule de quatre jonction-concentrative avec une valeur de 46 % [48].

I.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de façon générale les caractéristiques principales des cellules solaires et leurs différentes propriétés électriques et optiques. L'influence des différents paramètres sur les caractéristiques $I(V)$, $P(V)$ des cellules solaires ont été abordés. Dans ce chapitre, nous avons aussi évoqué les différentes générations de cellules solaires et spécifiquement on a développé la technologie photovoltaïque en couche mince dite de deuxième génération. D'abord, on a parlé de l'intérêt de cette technologie pour les applications photovoltaïques. Après, on a cité les trois principales filières constituant cette technologie qui sont à base de Silicium, de Tellure de cadmium, et d'alliage de Cuivre-Indium/Gallium-sélénium, où on a présenté les différents composants d'une cellule solaire à base de CIS. Enfin, on a parlé des filières émergentes de la troisième génération, comme les organiques, les polymères, les pérovskites, avant de terminer par les technologies à haut rendement, celles des cellules à concentration.

I.7 Références

- [1] A. Becquerel, “Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes Rendus des Séances Hebd.*, 9, 561–567 (1839).
- [2] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” *Ann. Phys.*, 322, 132–148 (1905).
- [3] T. Kirchartz, K. Seino, J.-M. Wagner, U. Rau, and F. Bechstedt, “Efficiency limits of Si/SiO₂ quantum well solar cells from first-principles calculations,” *J. A. Phys.*, 105, 104511 (2009).
- [4] K. D. Smith, H. K. Gummel, J. D. Bode, D. B. Cutriss, R. J. Nielsen, and W. Rosenzweig, “The Solar Cells and Their Mounting,” *Bell Syst. Tech. J.*, 42, 1765–1816 (1963).
- [5] T. Tibermacine and A. Merazga, “Caractérisation optique et électronique des semiconducteurs amorphes par la technique de photocourant constant en regime continu (DC-CPM),” *Courr. Du Savoir*, 10, 65–72 (2010).
- [6] A. Čampa, J. Krč, J. Malmström, M. Edoff, F. Smole, and M. Topič, “The potential of textured front ZnO and flat TCO/metal back contact to improve optical absorption in thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Thin Solid Films*, 515, 5968–5972 (2007).
- [7] J. I. P. Parra «Optimisation d’un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l’obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂, Thèse de Doc., Univ. P. et M. Curie-Paris VI, (2015)
- [8] L. Oliva. « Modélisation, Caractérisation et Optimisation des Procédés de Traitements Thermiques pour la formation d’Absorbeurs CIGS », Thèse doc. E. N. S. des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [9] M. Nishitani, T. Negami, N. Kohara, and T. Wada, “Analysis of transient photocurrents in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells,” *J. Appl. Phys.*, 82, 3572 (1997).
- [10] W. K. Metzger, I. L. Repins, and M. A. Contreras, “Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, 93, 022110, (2008).
- [11] R. Brendel, “A novel process for ultrathin monocrystalline silicon solar cells on glass,” in *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 07, 1354–1358 (1997).
- [12] F. Lindholm, “Application of the superposition principle to solar-cell analysis,” *Electron Devices, IEEE*, 3, 165–171 (1979).
- [13] V. Foncrose «Nanocristaux, films et cellules photovoltaïques de Cu₂ZnSn(S,Se)₄ par impression d’encre», thèse de Doc. U. Toulouse 3 (2015).
- [14] J. R. Sites, J. E. Granata, and J. F. Hiltner, “Losses due to polycrystallinity in thin-film solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 55, 43–50 (1998).

- [15] U. Rau, A. Jasenek, H. . Schock, F. Engelhardt, and T. Meyer, "Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells," *Th. Sol. Films*, 361–362, 298–302 (2000).
- [16] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, 361, 527–532 (2000).
- [17] A. Luque, "Handbook of photovoltaic science and engineering," (2010).
- [18] E. Urrejola, R. Petres, J. Glatz-Reichenbach, K. Peter, H. Plagwitz, G. Schubert, "High efficiency industrial PERC solar cells with all PECVD-based rear surface passivation", Pro 26th EU PVSEC, Hamburg (D), (2011).
- [19] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, *Journal of Applied Physics* 25, 676–77 (1954).
- [20] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D. H. Levi and Anita W. Y. Ho-Baillie, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 49)*, *Prog. in Photovolt: Res. and Appl.* 25, 3–13 (2017).
- [21] B. Rezgui, «Etude des propriétés optiques, électriques et structurales de nanoparticules de silicium insérées dans une matrice diélectrique et étude de leur intégration pour des cellules photovoltaïques à haut rendement» thèse de doctorat L'Institut des Sciences Appliquées de Lyon, (2010).
- [22] Fraunhofer ISE, Photovoltaics report. Disponible sur: <http://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-englisch/pdf-files-englisch/photovoltaics-report-slides.pdf/view>, rapport publié en (2014).
- [23] A. Ricaud. *Modules photovoltaïques Filières technologiques. Cythelia* (2009).
- [24] J.-F. G. Daniel Lincot. *Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂*. *Reflète de la Physique*, <https://doi.org/10.1051/refdp/2007060>, 5, 16, 19(2007)
- [25] R. Noufi and K. Zweibel, "High-Efficiency CdTe and CIGS Thin-Film Solar Cells: Highlights and Challenges," in *Photovoltaic Energy Conversion*, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, 317-320 (2006).
- [26] L. C. Tom Markvart, *Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation Great Britain*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856174572500056> (2005).
- [27] J.-F. G. Daniel Lincot. *Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe₂*. *Reflète de la Physique*, 5, 16-19 (2007).
- [28] D. Rudmann, D. B. Maud, A. F. Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogga and A. N. Tiwarid, "Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures", *Thin Solid Films*, 480–481, 55-60 (2005).

- [29] Y. F. Yan, C. S. Jiang, R. Noufi, S. H. Wei, H. R. Moutinho and M. M. Al-Jassim, “*Electrically Benign Behavior of Grain Boundaries in Polycrystalline CuInSe₂ Films*”; Phys. Rev. Lett. 99, 235504 (2007).
- [30] J. Hedstrom, Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists, New York, 364 (1993).
- [31] K. Orgassa, H. W. Schock, and J. H. Werner, “*Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*”, Thin Solid Films, 431–432, 387–391 (2003).
- [32] D. Abouras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F. Kurdesau, A. Tiwari, and M. Dobeli, “*Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se based solar cells*,” Thin Solid Films, 480–481, 433–438 (2005).
- [33] J. Kessler, K. O. Velthaus and M. Ruckh, “*Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics*”, Proceeding of 6th IPSEC. 1005-1009. New Delhi, India (1992).
- [34] J. Kessler, O. Lundberg, J. Wennerberg and L. Stolt, “*Optimization of rf-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In, Ga)Se₂ based devices*”, Proceeding of 16th EPVSEC, Glasgow, (2000).
- [35] National Renewable Energy Laboratory, Solar cell efficiency chart, [http://www.nrel.gov/ncpv/\(2017\), 30/10/\(2017\)](http://www.nrel.gov/ncpv/(2017), 30/10/(2017)).
- [36] N. Blouin, *Conception, Synthèse et Caractérisation de Poly(2,7-Carbazole)s et Poly(Indolo[3,2-B]Carbazole)s pour des applications en électronique organique*, thèse de Doc. U. Laval, (2008).
- [37] C. Bottois « *Nanoparticules pour la réalisation de couches de transport de trous appliquées au photovoltaïque organique* », Thèse de doc. U. Grenoble Alpes (2015).
- [38] G. Schuchardt, « *Performance et durée de vie des architectures photovoltaïques organiques tandems* », Thèse de doc. U. de Grenoble Alpes (2017).
- [39] H. Tributsch, “*Electrochemical techniques for the study of photosensitization*”, Photochemistry and Photobiology, 16, 261 (1972).
- [40] B. O’Regan and M. Grätzel, “*A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*,” Nature, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740 (1991).
- [41] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, “*Dye-sensitized solar cells.*,” Chem. Rev., 110, 6595–663 (2010).
- [42] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, “*The renaissance of dye-sensitized solar cells.*,” Nat. Photonics, 6, 162–169 (2012).
- [43] A. C. Mayer, Shawn R. Scully, Brian E. Hardin, Mich W. Rowell, and Michael D. Mc Gehee, “*Polymer-based solar cells*”, Vol.10 ,N°11, (2007).

- [44] Z. Yang, S. Zhang, L. Li, W. Chen “Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules” *J Materiomics* ,3, 231-244, (2017).
- [45] B. Kim, D. H. Kim, Y. Lee, H. Shin, G. S. Han, J. S. Hong, K. Mahmood, T. Ahn, Y. Joo, K. S. Hong, N. Park, S. Lee and H. S. Jung, “*Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source*” *Energy Environ. Sci.*, 8, 916-921, (2015)
- [46] M. A. Green, “*The emergence of perovskite solar cells*” *Nature Photonics* 8, 506–514, (2014).
- [47] “*Sharp Develops Solar Cell with World's Highest*Conversion Efficiency of 37.7%*”, <http://www.sharp-world.com/corporate/news/121205.html>
- [48] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. H-Ebinger, A. W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 51), *Prog Photovolt Res Appl.* 26, 3–12, (2018).

CHAPITRE II

Notions générales sur le composé CuInSe_2

II.1. Introduction

Le di-séléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) est un semi-conducteur cristallisant dans une double structure zinc blende appelée chalcopyrite, et dont le groupe d'espace est $I\bar{4}2d$. C'est un semi-conducteur de type I-III-VI₂ à fort coefficient d'absorption qui possède un gap direct d'environ 1 eV à température ambiante [1].

Le CIS est un composé pseudo-lacunaire, qui tolère de forts écarts à la stœchiométrie. Ainsi, à température ambiante, pour des proportions de cuivre comprises entre 24 et 24.8% d'atomes, il présente en volume une conductivité de type P, supposée due à ses lacunes de cuivre V_{Cu}^- . A température ambiante, pour une composition en cuivre inférieur à 24% d'atomes, le CuInSe_2 (noté α -CIS) coexiste avec le CuIn_3Se_5 (noté β -CIS). Ce dernier possède une structure cristalline semblable à celle du α -CIS, avec de nombreux défauts impliquants entre autres des atomes d'indium excédentaires. Le β -CIS présente une conductivité de type N, généralement attribuée aux anti-sites $\text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$ [2].

Dans ce chapitre, on va présenter des notions générales sur le composé CuInSe_2 . On va s'intéresser plus particulièrement aux défauts qu'il comporte et à ses propriétés structurale, électrique et optique, qui sont variables en fonction des conditions de préparation.

II.2. Structure cristalline

Le Composé CuInSe_2 appartient à la famille I-III-VI₂, il se cristallise sous la forme d'une structure tétraédrique, de type chalcopyrite (**Figure II.1**), correspondant à la superposition de deux structures zinc-blende, avec une maille unitaire à face centrée de paramètres: $a = 5.785 \text{ \AA}$ et $c = 11.612 \text{ \AA}$ [3].

La structure chalcopyrite de la forme tétragonale est caractérisée par l'alternance des atomes de Cu et d'In. Chaque atome de Se est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et d'In, tandis que, chaque atome de Cu ou d'In est entouré par quatre atomes de Se [3].

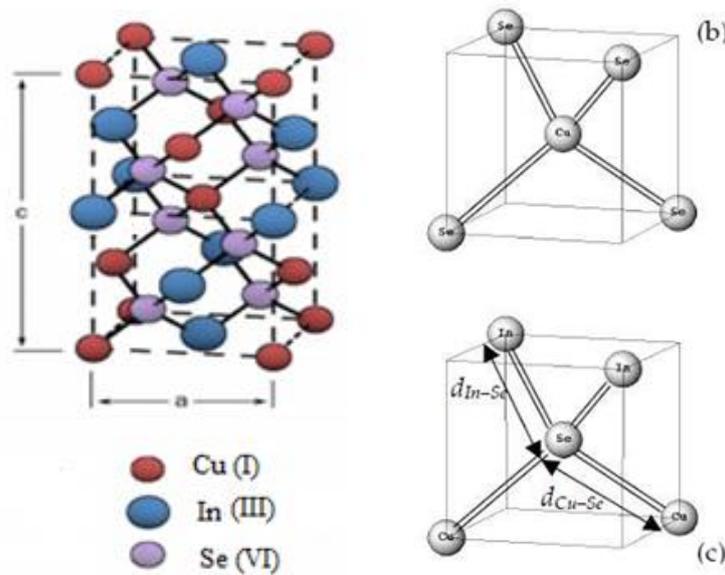


Figure II.1 : Structure cristalline du composé CuInSe_2 .

La longueur de la liaison Cu-Se est de 2.43 \AA et celle de In-Se est de 2.57 \AA , ce qui donne une distorsion tétragonale de l'unité de 0.3% [3]. Les composés I-III-VI₂ ont une relation directe avec la famille binaire II-VI.

II. 3. Le CuInSe_2 dans l'empilement photovoltaïque

II.3.1. Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$

Les diagrammes de phase du système ternaire (Cu-In-Se) ont été étudiés par de nombreux auteurs. La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La **figure II.2.a** montre le diagramme de phase du système ternaire à température ambiante [4], ainsi que le diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ (**figure II.2.b**) [5]. La majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS (incluant la structure chalcopyrite α -CIS) sont

situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés [6]. Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu (rapport $[\text{Cu}]/[\text{In}]$) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe.

A température ambiante, la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24 et 24.5% d'atomes. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600 °C. Au-delà de 700 °C, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopirite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par Cu ou In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du CuInSe_2 (25% de Cu), un mélange de α -CIS et de Cu_2Se est obtenu [7]. Il en est de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuits [8]

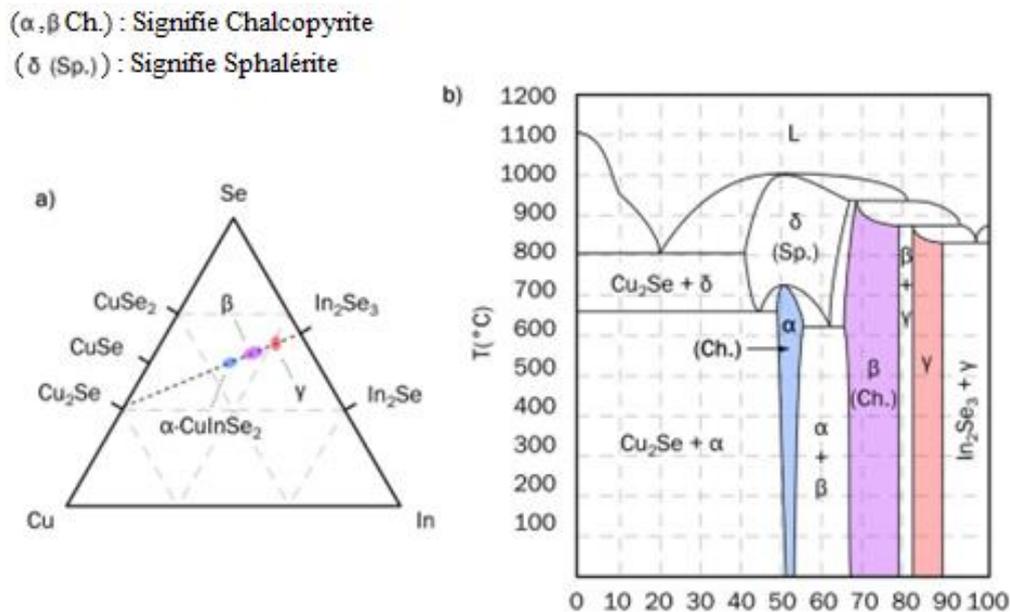


Figure II.2 a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante [4].

b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu_2Se et In_2Se_3 [5].

La phase γ possède une structure en feuillets [9]. Le domaine de phases β est dû à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopirite α -CIS. C'est pourquoi ces phases sont communément appelées « phases ODC » (*Ordered Defect Compound*). Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type

$(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})$, car leur formation est énergétiquement favorable. Les phases ODC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})$ toutes les n mailles élémentaires de α -CIS. Le **tableau II.1** présente les phases ODC observées et prédites en fonction de n . La plupart des phases ODC possèdent une structure cristalline chalcopyrite similaire au CIS. Les calculs montrent que la compensation des $\text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$ par les $2V_{\text{Cu}}^-$ rend le matériau électroniquement peu susceptible à la présence des $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})$. Nous verrons par la suite que ces défauts, et plus particulièrement les V_{Cu} , participent au dopage type P du CIGS [10].

Nombre de mailles (n)	4	5	6	7	8	9	10
Composé	CuIn_5Se_8	CuIn_3Se_5	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$	$\text{Cu}_4\text{In}_9\text{Se}_{16}$	$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$	$\text{Cu}_7\text{In}_{11}\text{Se}_{20}$

Tableau II.1 : Composés ODC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α -CIS pour un défaut $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})$ [10].

Dans la plupart des cas, les phases secondaires qui sont riches en Cu et en In se manifestent comme des défauts électriquement actifs apparaissant dans le gap de couche et affectent les performances du composant électronique à base de ce semi-conducteur.

II.3.2. Le système Cuivre-Indium

Le système cuivre-indium est présenté sur la **figure II.3** [11]. A température ambiante, le diagramme met en évidence cinq composés stables: les composés élémentaires Cu et In, en plus, des phases $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, η et δ correspondant respectivement aux compositions $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ et Cu_7In_3 . Ceux-ci se modifient à plus haute température : la phase η se transforme en phase η' vers 306 °C tandis que la phase δ se décompose en phase γ à partir de 620 °C. A cette température apparaît aussi une nouvelle phase β pour des compositions atomiques en indium comprise entre 18 et 23%. Il convient enfin de préciser qu'il existe une phase métastable CuIn_2 , qui se forme naturellement dans des couches à base de cuivre et d'indium [12].

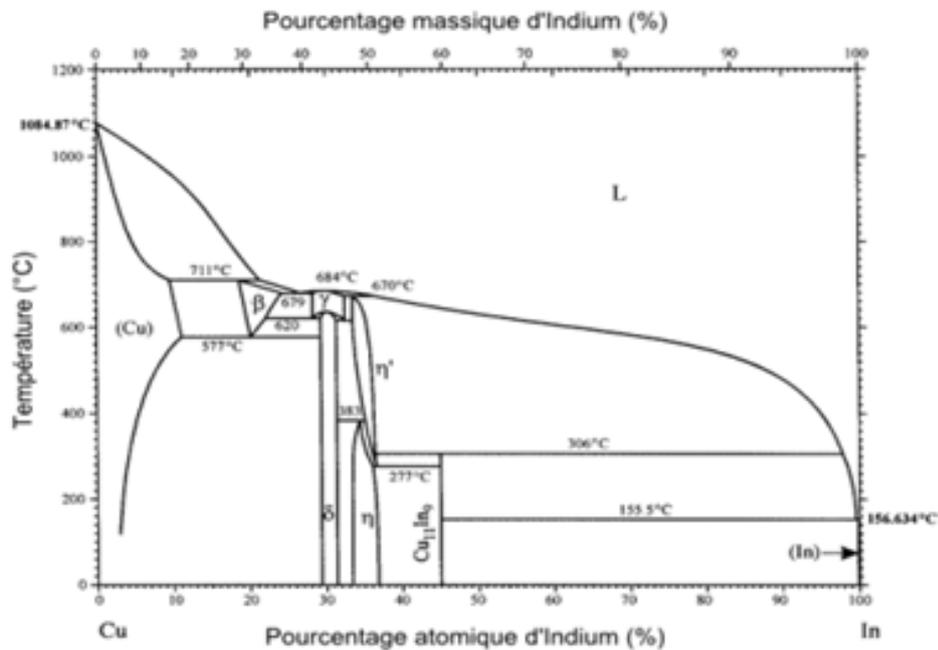
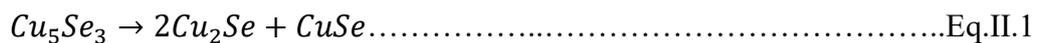


Figure II.3: Diagramme de phases du système cuivre-indium.

II.3.3 Le système Cuivre-Sélénium

Le diagramme de phase du système binaire cuivre-sélénium est représenté sur la *figure II.4* [13]. Les composés binaires à base de cuivre et de sélénium stables à température ambiante, comprennent le composé $\alpha-Cu_{2-x}Se$ orthorhombique stable jusqu'à 120-130 °C, le composé $\beta-Cu_{2-x}Se$ cubique faces centrées stable jusqu'à 1000 °C, le composé Cu_3Se_2 stable jusqu'à 112 °C et des composés riches en sélénium tels que $\alpha-CuSe$ et $CuSe_2$. Le composé Cu_5Se_3 (qui a souvent été mal indexé sous la forme Cu_3Se_2 par le passé) se décompose thermiquement à 120 °C via la réaction :



Cette température étant largement en dessous de la température de fusion du sélénium (221 °C) à partir de laquelle la majorité des binaires sélénides apparaissent lors de la formation d'absorbeur CIGS. Les composés $CuSe_2$ et $CuSe$ fondent péritectiquement à 342 et 377 °C respectivement. Le seul composé binaire stable jusqu'à une température de 1130 °C dans sa composition stœchiométrique est Cu_2Se .

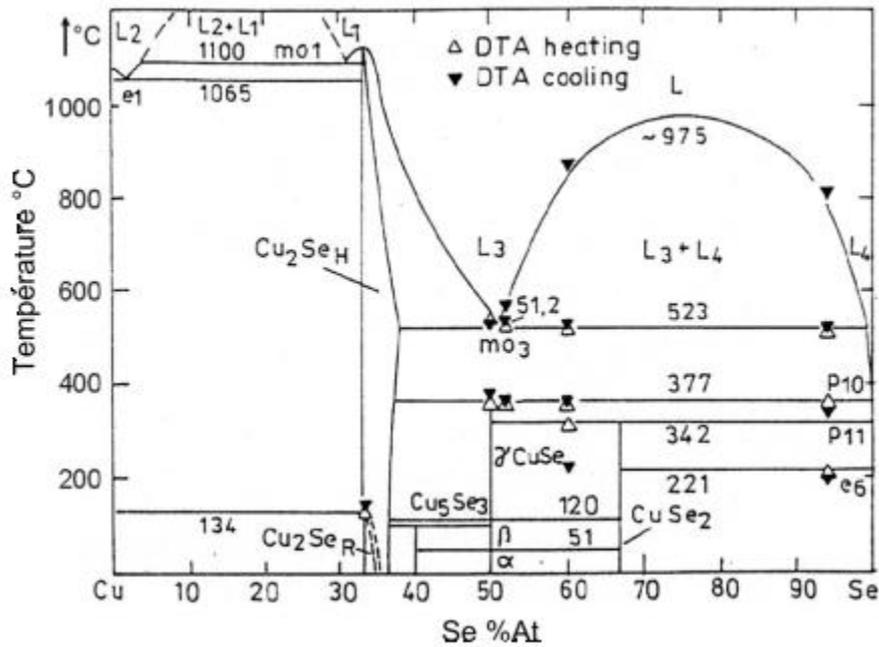


Figure II.4: Diagramme de phases du système cuivre-sélénium

II.3.4. Le système Indium-sélénium

La *figure II.5* représente le diagramme de phases du système binaire indium-sélénium d'après [13]. Il existe six composés binaires à base d'indium et de sélénium stables à température ambiante: In_4Se_3 (ou anciennement In_2Se), InSe , In_6Se_7 , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, In_5Se_7 et In_2Se_3 . Les cinq premiers composés fondent péritectiquement, seul In_2Se_3 fond de façon congruente. Ils sont tous stables jusqu'à des températures assez élevées (500 °C environ). Au-delà de cette température, des changements de forme (polymorphismes) ont eu lieu pour les phases InSe et In_2Se_3 , mais n'ont pas été observés pour les phases $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ et In_5Se_7 .

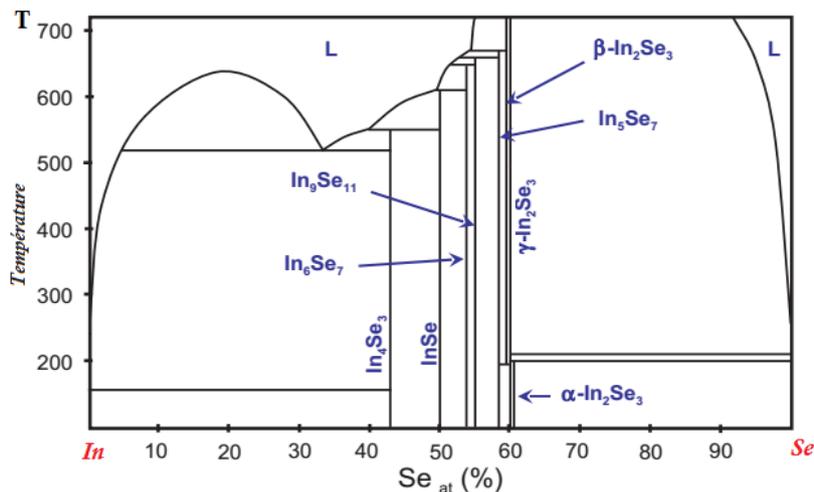


Figure II.5: Diagramme de phases du système indium-sélénium [14].

II.4. Propriétés de CuInSe_2

Pendant ces trois dernières décennies, les propriétés de CIS ont été étudiées par des méthodes électrique, optique, chimique, structurale et magnétique. Dans certaines de ces techniques de mesure, des contacts ohmiques sont exigés [3]. Pour le type N , diverses méthodes ont été utilisées, parmi elles: l'évaporation de l'étain ou d'In, l'électrodéposition de Cu à partir du CuSO_4 . Pour le cristal de type P , l'alliage avec l'or (AuCl_3), l'électrodéposition de Ni et le soudage d'une plaquette mince d'or en utilisant une décharge électrique brusque ont été employés. L'utilisation d'un mélange de Ga et d'In a permis aussi d'avoir des contacts ohmiques sur le CIS des deux types N et P .

II.4.1. Propriétés optiques du CIS

Une cellule photovoltaïque a pour but d'absorber la plus grande partie du spectre solaire et d'en restituer l'énergie sous forme électrique avec le moins de perte possible. Pour ce faire, l'absorbeur doit posséder un gap suffisamment faible pour récolter le maximum de photons. Il doit aussi avoir un gap suffisamment élevé afin que la cellule photovoltaïque présente une tension de circuit ouvert satisfaisante. Il existe donc un gap optimum E_g pour lequel le rendement quantique η d'une cellule solaire est maximum:

$$Q(E_g) = \frac{J_{sc}(E_g)V_{oc}(E_g)FF}{E_0} \dots\dots\dots \text{Eq.II.2}$$

Avec,

$$FF = \frac{J_m(E_g)V_m(E_g)}{J_{cc}V_{oc}} \dots\dots\dots \text{Eq.II.3}$$

Où,

J_{cc} : densité de courant de court-circuit de la cellule,

V_{oc} : tension de circuit ouvert,

FF : facteur de forme,

E_0 : irradiance normalisée à 1000 W/m^2 .

En supposant que chaque photon émis par le soleil et d'énergie supérieure au gap fournit une paire électron-trou, la densité de courant de court-circuit J_{cc} se calcule par:

$$J_{cc} = \int_0^{\lambda_g} I_{sol}(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \dots\dots\dots \text{Eq.II.4}$$

Où,

$I_{sol}(\lambda)$: représente l'irradiance solaire,

λ : longueur d'onde associée au gap de l'absorbeur,

h : constante de Planck,

c : vitesse de la lumière dans le vide.

En tenant compte des pertes par recombinaison de charges dans une homo-jonction P/N à l'équilibre thermodynamique, Kiess *et al* [15] ont exprimé la tension de circuit ouvert de la cellule directement en fonction du gap du matériau.

$$V_{OC} = \frac{E_g}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left[\left(\frac{h^3 c^3}{2\pi k_B T} \right) \left(\frac{J_{CC}}{q E_g^2} \right) \right] \dots \text{Eq.II.5}$$

Les équations II.4 et II.5 correspondent à des caractéristiques de photodiodes idéales et doivent être interprétées avec prudence. En effet, l'utilisation d'hétéro-structures photovoltaïques, la présence de défauts dans les matériaux [16], les différentes pertes électro-optiques ou même les données du spectre solaire (AM0, AM1.0, AM1.5, etc...) peuvent influencer sensiblement le rendement maximum calculé à l'aide de l'équation II.2. La **figure II.6** présente l'irradiance solaire perçue au niveau de la mer ainsi que le rendement théorique maximum calculé avec l'équation II.2 [17]. On peut y voir que pour optimiser le rendement d'une cellule solaire, la couche active de cette dernière doit posséder un gap compris entre 1.01 et 1.68 eV environ. Par ailleurs, plusieurs études tendent à démontrer que les rendements optimums seraient obtenus pour des gaps compris 1.4 et 1.5 eV.

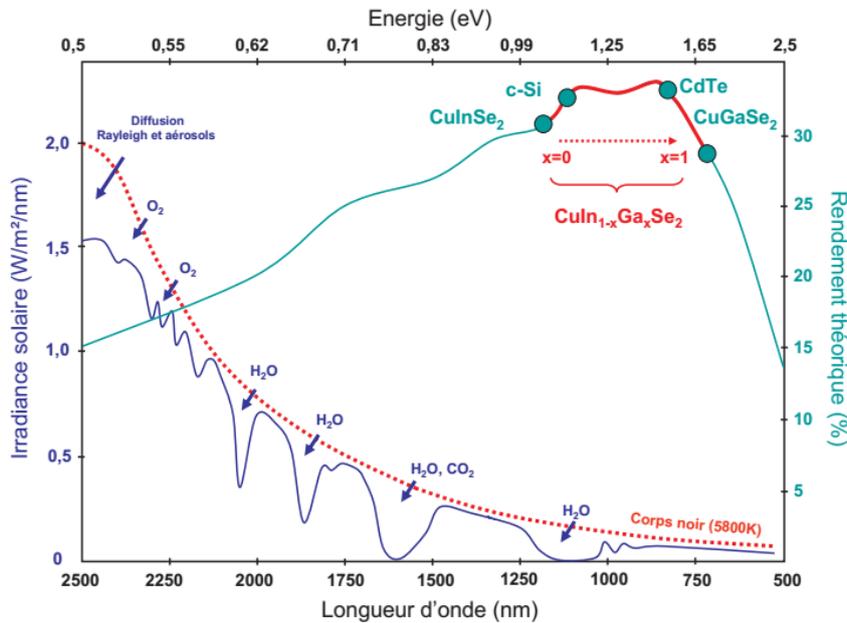


Figure II.6: Irradiance solaire perçue au niveau de la mer et rendement quantique calculé en fonction du gap de l'absorbeur [18].

Le CIS possède un gap direct et un coefficient d'absorption parmi les plus élevés par rapport aux autres absorbeurs ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) (**Figure II.7**). Ce matériau est donc un très bon absorbeur

qui ne nécessite qu'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour capter la quasi-totalité des photons d'énergies supérieures au gap [1].

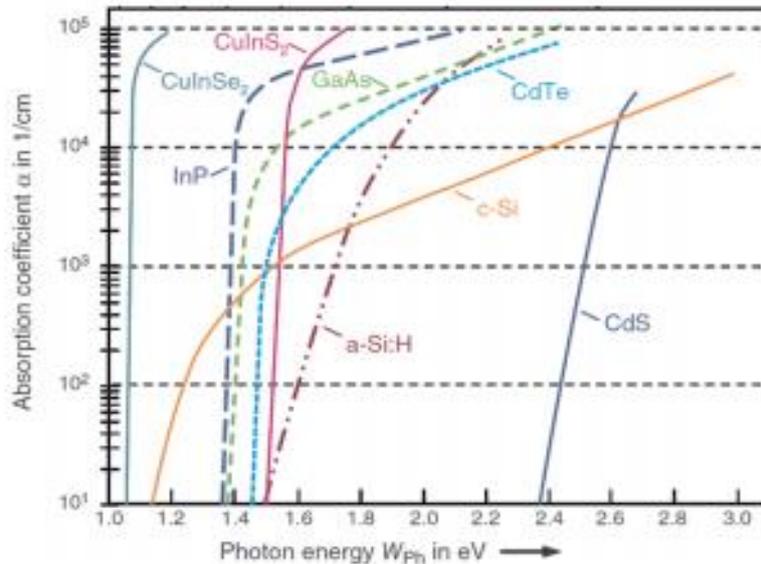


Figure II.7: Coefficient d'absorption optique (α) en fonction de l'énergie des photons incidents [19].

II.4.2. Propriétés électriques du CIS

Les composés ternaires I-III-VI₂ de formule ABC_2 , ont une structure cristalline constituée d'un sous réseau anionique (Se^{2-}) et d'un sous réseau cationique (Cu^+ , In^{3+}). La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, elle présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie [20].

Le CuInSe_2 peut avoir une conductivité électrique de type N ou de type P , dominée par les écarts à la composition stœchiométrique, qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type P , un déficit en sélénium conduira au type N .

II.4.2.1. Structure de bandes

Le diagramme de bandes d'un empilement de semi-conducteurs et de métaux est réalisé en tenant compte des différentes propriétés énergétiques des composés. Le travail d'extraction ϕ d'un matériau est l'énergie qu'il faut fournir pour lui arracher un électron, tandis que l'affinité électronique χ d'un semi-conducteur correspond à l'énergie séparant le

niveau de sa bande de conduction au niveau du vide. Alors que χ est une propriété intrinsèque du semi-conducteur, ϕ est directement relié au niveau de Fermi E_f par l'expression II.6.

$$\phi = \chi + (E_c - E_f) = \chi + E_g - (E_f - E_v) \dots \dots \dots \text{Eq.II.6}$$

La position du niveau de Fermi se détermine à partir du dopage N ou P du matériau.

Le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 sont des matériaux semi-conducteurs possédant respectivement des gaps directs de 1.01 et 1.68 eV respectivement. Cette différence est majoritairement liée à une différence de minimum de la bande de conduction (E_c) [21]. Comme le CIGS est une solution solide de ces deux matériaux. Le rapport $x = \frac{[\text{Ga}]}{([\text{In}] + [\text{Ga}])}$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre la valeur du CIS et celle du CGS, suivant la loi empirique suivante [22]:

$$E_g = 1.035 + 0.65 \cdot x - 0.264 \cdot x(1 - x) \dots \dots \dots \text{Eq.II.7}$$

Le CIGS est donc un matériau dont E_g peut être ajusté entre 1.01 et 1.68 eV en fonction du taux de gallium. La valeur optimale de E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, pour permettre d'absorption d'un spectre le plus large possible. Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire (J_{cc}). Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre le courant et la tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV [23], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau. Ce gradient de gap (*Band gap grading*) fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés usuels de dépôt de CIGS tels que la co-évaporation en 3 étapes [24]. La **figure II.8** présente les trois types de gradients de gap principalement rencontrés dans les cellules CIGS. Dans le cas où aucun gradient n'est présent (a), le transport des électrons n'est pas particulièrement influencé par la structure de bandes. Dans le cas dit d'un gradient simple (b), le gap au contact arrière (E_{g2}) est plus grand que le gap au contact avant (E_{g1}). La différence de potentiel induite facilite ainsi le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [21]. De plus, du fait de la présence d'un plus

grand gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont réduites [25]. Le troisième profil de gap est appelé double gradient (c). Il est en effet composé d'une première zone allant du contact arrière (E_{g2}) jusqu'à une position appelé communément « notch » d'un gap plus faible (E_{g3}). Ce premier gradient présente les mêmes avantages que le profil simple (différence de potentiel et plus large gap au contact arrière). Dans la seconde partie, le gradient est inversé et remonte jusqu'à un gap E_{g1} . Ce dernier permet d'augmenter le gap effectif à l'hétérojonction et de limiter les recombinaisons à l'interface avec la couche de type N [26]. Ainsi, dans la configuration en double gradient, la valeur du gap minimum (E_{g3}) sera déterminante pour l'absorption des photons et donc le courant en court-circuit (J_{cc}). De même, les valeurs des gaps maximums (E_{g1} et E_{g2}) influenceront sur la tension en circuit ouvert (V_{oc}) [25]. Cependant, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, le notch (position au gap minimum) peut aussi agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons [27]. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS.

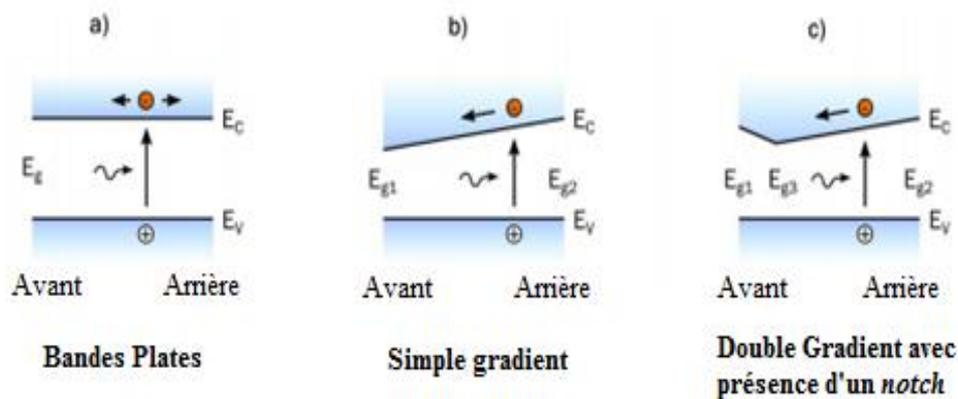


Figure II.8 : Principaux types de gradients de bande interdite dans les couches de CIGS [26].

II.4.2.2. Joints de grains

Le composé CIGS utilisé dans les cellules solaires est poly-cristallin et possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGS présente divers défauts structuraux chargés positivement, principalement des lacunes de sélénium V_{Se} [28]. Ces défauts chargés entraînent localement une courbure de bandes (zone de déplétion) et peuvent devenir une source de recombinaisons. La *figure II.9a* illustre la structure électronique aux joints de grains dans un tel cas. L'un des intérêts du CIGS est que sa structure électronique aux joints de grains n'est

pas particulièrement néfaste pour les performances de la cellule [4]. La première explication vient du fait que les défauts chargés sont passivés par l'apport d'oxygène (exposition à l'air ou recuit) ou de sodium (naturellement présent dans le substrat en verre sodo-calcique) dans la couche de CIGS [28]. Cela a pour effet d'inhiber les effets de charge aux joints de grains. Cet effet de passivation est présenté dans la *figure II.9b*. Selon un second modèle, le caractère bénin des joints de grains peut être expliqué par la faible teneur en Cu de la surface des grains du CIGS. Cette dernière a été observée de manière précise dans des études récentes de Pyuck-Pa Choi et al. [29]. Cela entraîne un abaissement du maximum de la bande de valence par absence d'états électroniques liés aux orbitales d du Cu [30]. Il en résulte une barrière aux trous qui permet de limiter les recombinaisons [31]. La *figure II.9c* montre la configuration décrite selon ce modèle. Ainsi, il a été démontré que des cellules dont le matériau absorbeur présente de petits grains (donc davantage de joints de grains) pouvaient atteindre des rendements équivalents à des cellules basées sur du CIGS à gros grains [32].

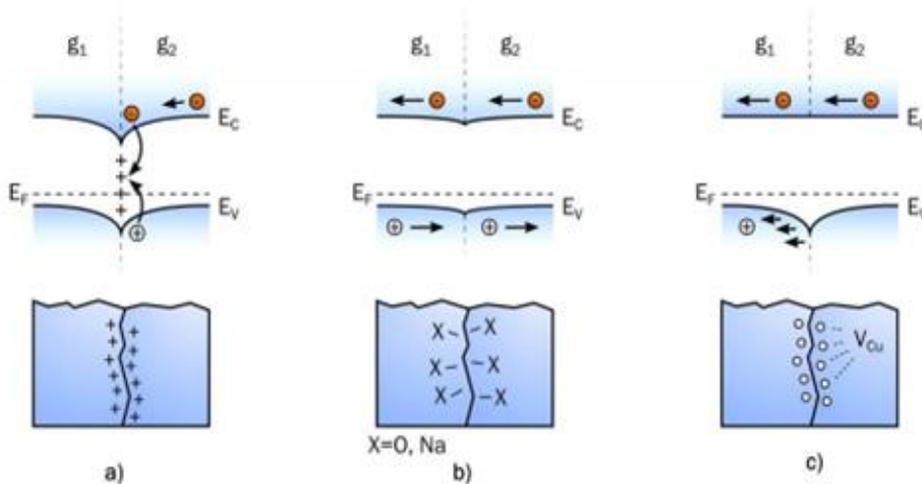


Figure II.9: Structures électroniques possibles aux joints de grains.

- a) Présence de défauts chargés entraînant une courbure de bandes et des recombinaisons.
 b) Passivation des défauts par l'oxygène ou le sodium.
 c) Présence d'une barrière aux trous dans la bande de valence liée aux lacunes de Cu.

II.4.2.3. Dopage

Le CIGS utilisé dans les cellules standard est de type P . Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs, donc il s'agit d'un dopage intrinsèque. La *figure II.10* montre les niveaux d'énergie théoriques correspondant aux principaux défauts cristallins qui se trouvent dans le CIS (les valeurs entre parenthèses indiquent les variations d'état

de charge correspondant à chaque niveau. ΔE_f est la valeur théorique de l'énergie de formation de chaque défaut dans le cristal). Ces valeurs varient, dans le cas du CIGS, avec de faibles proportions en fonction du taux de Ga [33]. Les niveaux accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre (V_{Cu}) et d'indium (V_{In}), ainsi qu'aux substitutions d'indium par le cuivre (Cu_{In}). Cependant, le dopage P du CIGS est essentiellement lié aux V_{Cu} pour deux raisons. Premièrement, ils génèrent un niveau accepteur très proche (0.03 eV) du maximum de la bande de valence. Deuxièmement, leur énergie de formation est la plus favorable ($\Delta E_f = 0.6$ eV) [34]. Quant aux défauts générant des niveaux donneurs (In_{Cu} et Cu_i), ils possèdent une énergie de formation beaucoup plus élevée que les V_{Cu} . C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CIGS qui est à l'origine de son dopage P .

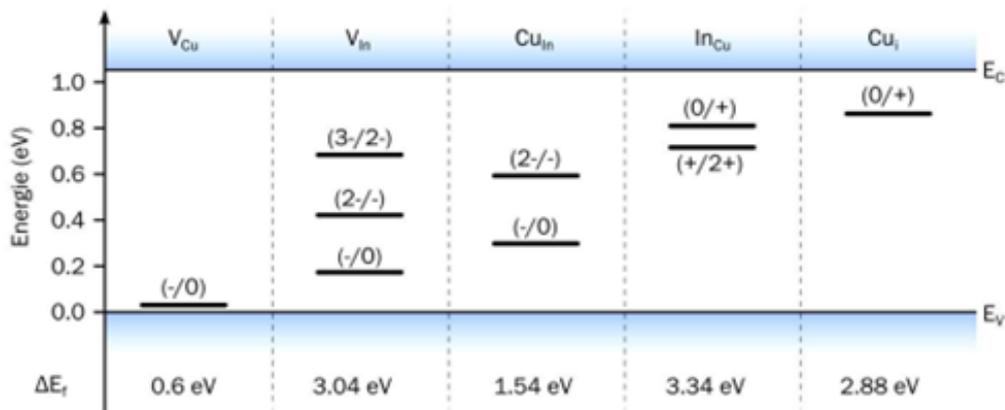


Figure II.10 : Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CIS [34].

II.4.2.4. Mécanismes de recombinaison

Dans une cellule solaire, les paires électron-trou sont créées par absorption de la lumière. Les recombinaisons de ces paires électron-trou font partie des phénomènes fondamentaux qui limitent la performance des dispositifs photovoltaïques. Un mécanisme de recombinaison donné est caractérisé par un taux de recombinaison R , représentant le nombre de recombinaisons par unité de temps et par unité de volume de matériau semi-conducteur. Il existe trois principaux mécanismes: l'effet Auger, la recombinaison radiative et la recombinaison assistée par un piège dans la bande interdite. Cette dernière est aussi appelée recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH). La **figure II.11** illustre ces différents mécanismes au sein d'un semi-conducteur. Les recombinaisons SRH se produisent lorsque des niveaux présents dans la bande interdite capturent des porteurs. Ces derniers se retrouvent rapprochés

de la bande opposée (bande de valence pour un électron capturé, bande de conduction pour un trou capturé), ce qui facilite leur recombinaison. Les niveaux susceptibles de participer aux recombinaisons SRH peuvent provenir des défauts structuraux ou de la présence d'impuretés dans le CIGS. Le taux de recombinaison par ce mécanisme pour un piège d'énergie E_P vaut [33]:

$$R_{SRH} = \frac{PN - N_i^2}{\tau_{SRH,n} \left(P + N_i \exp\left(\frac{E_i - E_P}{k_B T}\right) \right) + \tau_{SRH,p} \left(N + N_i \exp\left(\frac{E_P - E_n}{k_B T}\right) \right)} \dots \dots \dots \text{Eq.II.8}$$

Avec, $\tau_{SRH,n}$ et $\tau_{SRH,p}$ les temps de vie de chaque type de porteurs et E_i le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque. Cependant, il est possible de simplifier cette expression. En effet, par définition, dans un semi-conducteur dopé, les porteurs majoritaires sont en large excès par rapport aux porteurs minoritaires. Puisqu'il est nécessaire de disposer d'un porteur de chaque type pour qu'une recombinaison ait lieu, c'est donc la densité de porteurs minoritaires qui détermine principalement le taux de recombinaison. Ainsi, dans des conditions normales de fonctionnement d'une cellule (basse injection), pour un semi-conducteur de type P comme le CIGS et en considérant que les niveaux de piège sont proches du milieu de la bande interdite ($E_P \approx E_g/2$), le taux de recombinaisons SRH peut s'écrire [33]:

$$R_{SRH,n} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{SRH,n}} \dots \dots \dots \text{Eq.II.9}$$

Avec,

n_0 : densité d'électrons à l'équilibre.

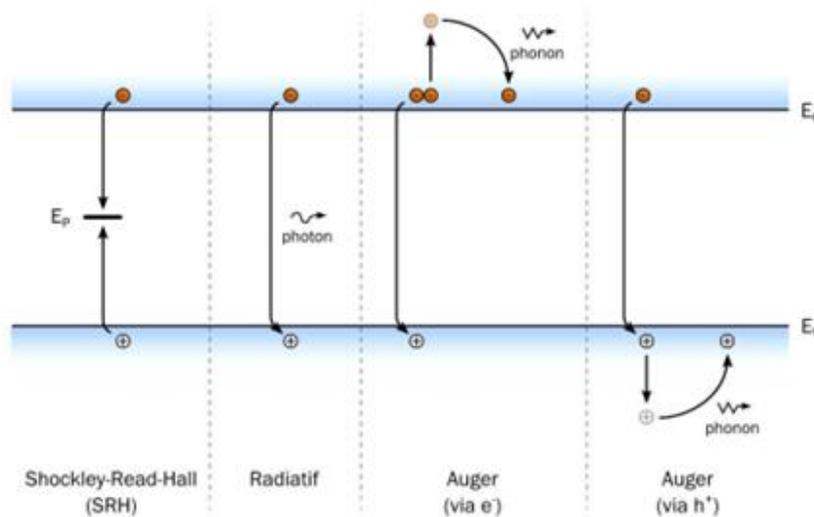


Figure II.11 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur : Shockley-Read-Hall (SRH), radiatives et Auger [33].

Le temps de vie des électrons peut s'exprimer de la façon suivante:

$$\tau_{SRH,n} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_P} \dots \dots \dots \text{Eq.II.10}$$

Avec,

σ_n : section efficace de capture des électrons par le piège considéré,

v_{th} : vitesse thermique des électrons,

N_P : densité de pièges d'énergie E_P .

Ainsi, le temps de vie des porteurs sera réduit si la densité de pièges augmente. Il est donc évident qu'un matériau présentant plus de défauts structurels ou d'impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH augmenté. Ce mécanisme est dominant dans les cellules basées sur des matériaux quaternaires et poly-cristallins comme le CIGS. Les expressions précédentes étant valables pour un piège avec une énergie donnée, le taux total de recombinaisons SRH vaut :

$$R_{SRH} = \sum_i R_{SRH,i} \dots \dots \dots \text{Eq.II.11}$$

chaque i étant un piège avec un niveau d'énergie $E_{P,i}$ dans la bande interdite. Les recombinaisons radiatives se font par transition directe d'un électron entre les bandes de conduction et de valence. L'énergie de la transition est libérée sous forme d'un photon. Dans le CIGS de type P , en tenant compte des mêmes simplifications que pour les recombinaisons SRH, le taux de recombinaisons radiatives s'écrit:

$$R_{Rad} \approx \frac{n-n_0}{\tau_{Rad,n}} \dots \dots \dots \text{Eq.II.12}$$

Le temps de vie des électrons $\tau_{Rad,n}$ vis-à-vis des recombinaisons radiatives vaut :

$$\tau_{Rad,n} = \frac{1}{p_0 R_{Rad}} \dots \dots \dots \text{Eq.II.13}$$

Avec,

p_0 : densité de trous à l'équilibre.

On remarque donc que pour les recombinaisons radiatives, le temps de vie des porteurs diminuera quand le dopage P du CIGS augmente. Le photon émis lors d'une recombinaison de ce type possède une énergie proche du gap du matériau. Il est donc possible que celui-ci soit réabsorbé et reforme ainsi une paire électron-trou. Cette récupération n'est pas possible dans le cas d'une recombinaison SRH.

Les recombinaisons Auger sont elles aussi des transferts directs bande à bande d'un porteur. Dans ce cas, il peut s'agir d'un électron ou d'un trou. Cependant, au lieu d'être émise sous forme d'un photon, l'énergie est transférée à un autre porteur du même type. Ce dernier se thermalisera ensuite par émission de phonons. Pour le CIGS, dans le cas simplifié (comme pour les mécanismes précédents), le taux de recombinaisons Auger s'écrit:

$$R_{Auger} \approx \frac{n-n_0}{\tau_{Auger}} \dots \dots \dots \text{Eq.II.14}$$

Le temps de vie des électrons $\tau_{Auger,n}$ vis-à-vis des recombinaisons Auger vaut:

$$\tau_{Auger,n} \approx \frac{1}{p_0^2 C_p} \dots \dots \dots \text{Eq.II.15}$$

où C_p est le coefficient de recombinaison Auger. On voit ici que le temps de vie des porteurs diminue suivant le carré de la densité de trous et donc du dopage. Cela montre que les bénéfices d'un dopage plus élevé sont limités par les recombinaisons Auger. Le taux de recombinaisons dans le CIGS résultera de la participation des 3 mécanismes vus précédemment :

$$R_{tot} = R_{SRH} + R_{Rad} + R_{Auger} \dots \dots \dots \text{Eq.II.16}$$

En tenant compte des simplifications énoncées précédemment pour le cas du CIGS, on peut exprimer R_{tot} comme étant de manière générale:

$$R_{tot} \approx \frac{n-n_0}{\tau_n} \dots \dots \dots \text{Eq.II.17}$$

Avec,

τ_n : temps de vie des électrons résultant :

$$\tau_n = \left[\left(\sum_i \frac{1}{\tau_{SRH,n,i}} \right) + \frac{1}{\tau_{Rad,n}} + \frac{1}{\tau_{Auger,n}} \right]^{-1} \dots \dots \dots \text{Eq.II.18}$$

chaque i étant un piège avec un niveau d'énergie associé. Ces expressions des mécanismes de recombinaison sont à la base des équations de tension délivrée par une cellule solaire idéale (V_{oc} théorique) que nous allons voir ensuite. Dans le cas du CIGS, les temps de vie τ_n des porteurs minoritaires mesurés par photoluminescence résolue en temps sont de l'ordre de la dizaine de nanosecondes [35]. Néanmoins, avec des matériaux absorbeurs de haute qualité, des temps de vie atteignant 250 ns ont pu être mesurés [36].

II.4.2.5. Zones de recombinaisons

La caractéristique électrique courant-tension d'une cellule solaire idéale (exempte de courts circuits et de résistance série) suit la loi de Shockley:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - J_{ph} \dots \dots \dots \text{Eq.II.19}$$

Avec,

- J_0 : courant de saturation,
- q : charge élémentaire,
- V : tension appliquée,
- A : facteur d'idéalité de la diode,
- K_B : constante de Boltzmann,
- T : température,
- J_{ph} : courant photo-généré.

Le courant de saturation vaut:

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-\phi_b}{Ak_B T}\right) \dots \dots \dots \text{Eq.II.20}$$

L'énergie d'activation ϕ_b et le pré-facteur exponentiel J_{00} sont propres au mécanisme de recombinaison dominant. Il en est de même pour le facteur d'idéalité de la diode n . Dans les conditions normales de fonctionnement d'une cellule solaire ($J_{ph} \gg J_0$), le terme (-1) dans l'équation $(\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1)$ est négligeable. Ainsi, à partir des équations II.19 et II.20, il est possible d'exprimer le V_{oc} . Ce dernier correspond aux conditions pour lesquelles $J=0$ (circuit ouvert). On obtient donc:

$$V_{OC} = \frac{\phi_b}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{ph}}\right) \dots \dots \dots \text{Eq.II.21}$$

L'énergie d'activation ϕ_b peut être considérée comme égale au gap E_g du CIGS [4]. On retrouve donc dans cette équation, l'influence du gap sur le V_{oc} . De plus, le V_{oc} dépend aussi des recombinaisons et de leur mécanisme. Ces dernières peuvent se produire à différentes positions dans l'épaisseur de la cellule. La **figure II.12** illustre les trois principales zones dans lesquelles ces recombinaisons se produisent, la zone quasi-neutre ZQN (A) du CIGS, la zone de charge d'espace ZCE (B) et l'interface CIGS/CdS (C) [28]. La figure montre la structure de bandes d'un empilement ZnO/CdS/CIGS et ces principales zones de recombinaison. Selon la zone où se situent la majorité des recombinaisons, l'expression du V_{oc} sera donc différente

car J_{00} , n et ϕ_b dépendront de paramètres différents. Il a été montré que la majorité des recombinaisons se produisent dans le CIGS, c'est à dire dans les zones (A) et (B) [37]. Ainsi, si les recombinaisons sont majoritairement dans la zone quasi-neutre (voie A), l'expression du V_{oc} devient [28]:

$$V_{OC,A} = \frac{E_g}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{J_{ph}} \cdot \frac{q D_n N_C N_V}{L_n N_A} \right) \dots \dots \dots \text{Eq.II.22}$$

Avec,

- D_n : coefficient de diffusion des électrons,
- L_n : longueur de diffusion des électrons,
- N_A : densité d'états accepteurs dans la couche de CIGS,
- A : facteur d'idéalité, il vaut 1 dans notre cas,

N_C et N_V : densités d'états dans les bandes de conduction et de valence.

Le dopage N_A et la longueur de diffusion des électrons dans le CIGS sont déterminants pour la tension délivrée par la cellule.

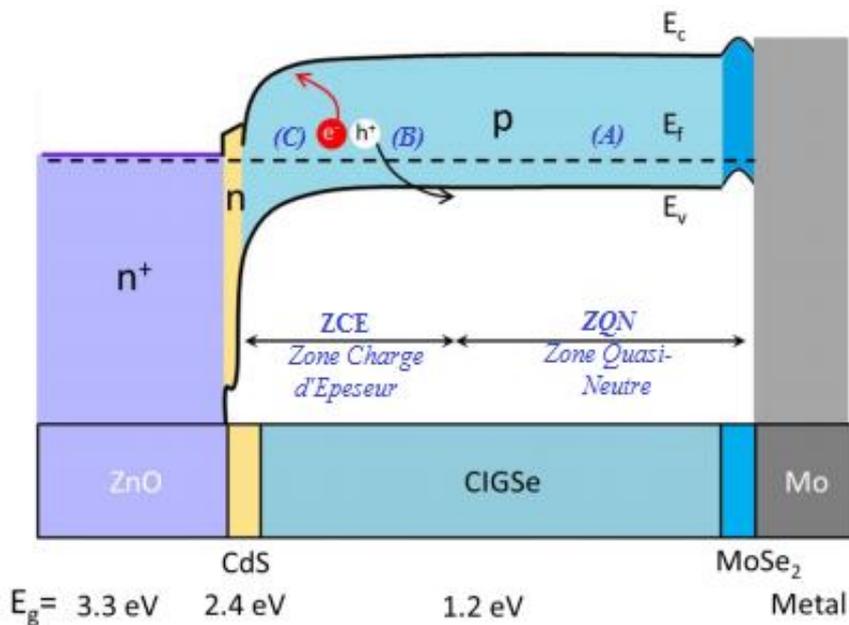


Figure II.12 : Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois principales zones de recombinaisons : ZQN du CIGS, ZCE et interface CdS/CIGS [19].

D'après l'expression II.20, une augmentation du dopage d'un ordre de grandeur mènerait théoriquement à une augmentation du V_{oc} égale à $V_{oc} = k_B T \ln(10)/q \approx 60 \text{ mV}$. Cependant, cet effet bénéfique sera limité par l'augmentation des recombinaisons Auger à fort dopage [35].

Dans un matériau poly-cristallin (cas du CIGS), la longueur de diffusion peut être remplacée par L_n^{poly} :

$$L_n^{poly} = \left[\frac{1}{(L_n^{mono})^2} + \frac{2S_g}{DnD} \right]^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots \text{Eq.II.23}$$

Où,

S_g : vitesse de recombinaison aux joints de grains,

D : taille de grain,

L_n^{mono} : longueur de diffusion des électrons dans un monocristal de CIGS,

Comme expliqué précédemment, cette influence des joints de grains peut être minimisée dans le CIGS grâce à la passivation des défauts par l’oxygène et le sodium, ou encore à la barrière présente dans la bande de valence. Dans le cas de recombinaisons dominantes dans la zone de charge d’espace, l’expression du V_{oc} devient:

$$V_{OC,B} = \frac{E_g}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{J_{ph}} \cdot \frac{k_B T D n \pi \sqrt{N_C N_V}}{E_m L_n^2} \right) \dots\dots\dots \text{Eq.II.24}$$

Dans ce cas, A vaut 2.

E_m représente le champ électrique au point de recombinaison maximum, elle s’écrit :

$$E_m = \sqrt{2qN_A V_{bm} / \epsilon_r} \dots\dots\dots \text{Eq.II.25}$$

Avec, V_{bm} la valeur de la courbure de bandes et ϵ_r la constante diélectrique de l’absorbeur. Ainsi, le V_{oc} dépend du dopage, comme dans le cas des recombinaisons dans la zone quasi-neutre. Cependant à trop fort dopage, le V_{oc} sera limité, car les recombinaisons seront assistées par effet tunnel [28]. Enfin, si les recombinaisons dominantes se situent à l’interface CdS/CIGS, l’expression du V_{oc} devient:

$$V_{OC,C} = \frac{\phi_b^p}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{J_{ph}} \cdot q S_p N_V \right) \dots\dots\dots \text{Eq.II.26}$$

Avec, ϕ_b^p l’énergie d’activation des trous à tension nulle (**Figure II.10**) et S_p la vitesse de recombinaison des trous à l’interface CdS/CIGS. Cette dernière dépendra notamment de la densité de défauts à l’interface.

II.5. Défauts chimiques dans le composé CuInSe_2

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance, électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

Le calcul des concentrations des défauts dus aux désordres atomique et électronique à l'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de Groenik et Janse [37] pour des mélanges stœchiométriques concernant deux cations et un anion est décrit par les deux paramètres : la déviation à la moléculaire Δx et la déviation de valence Δz , qui sont donnés par les relations suivantes :

$$\Delta x = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \dots \dots \dots \text{Eq.II.27}$$

$$\Delta z = \frac{2[\text{Se}]}{[\text{In}] + 3[\text{In}]} - 1 \dots \dots \dots \text{Eq.II.28}$$

Où : $[\text{Cu}]$, $[\text{In}]$ et $[\text{Se}]$ sont les concentrations totales de Cu, In et Se dans l'échantillon, respectivement. A partir de ces deux équations, on peut conclure que [38]:

- ❖ Les matériaux riches en Cu comportent en même temps des lacunes de Se, ils sont dominés par les défauts accepteurs Cu_{In} menant à une conductivité de type *P* avec une faible résistivité.

- ❖ Le matériau riche en cation In se distingue au contraire, par une forte résistivité, ils sont dominés par les défauts donneurs In_{Cu} et des lacunes de Cu. La formation simultanée de ces défauts de charges différentes provoque une compensation et le matériau sera de type *N* ou *P*.

- ❖ Les couches riches avec l'anion de Se renfermant des lacunes accepteurs de Cu et d'In sont de type *P*. Les défauts les plus probables correspondent aux énergies de formation les plus faibles (*Tableau II.2*) [38].

L'identification de la nature d'activité électrique d'un défaut est basée soit sur le modèle ionique ou sur le modèle covalent. Plusieurs travaux publiés dans la littérature [38] sur ces deux modèles s'accordent dans leur interprétation pour le cas des défauts de lacune et que:

- ❖ Un métal interstitiel est un donneur,
- ❖ Un non-métal interstitiel est un accepteur,
- ❖ Une lacune d'un métal est un accepteur.

La seule différence entre les deux modèles réside dans les lacunes d'un non-métal, qui est un niveau accepteur dans le modèle covalent, et un niveau donneur dans le modèle ionique.

Défaut intrinsèque	Type de défaut	Energie de formation (eV)
Cu_{In}	Accepteur	1.5
Cu_{Se}		7.5
V_{Cu}		2.6
V_{In}		2.8
Se_{In}		5.5
Se_{i}		22.4
V_{Se}	Donneur/accepteur	2.4
Cu_{i}	Donneur	4.4
In_{Se}		5
In_{Cu}		1.4
Se_{Cu}		7.5
In_{i}		9.1

Tableau II.2 : Energie de formation et nature des défauts intrinsèques.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les propriétés fondamentales du composé CuInSe_2 , à savoir sa structure cristalline, son diagramme de phase et ses propriétés électrique et optique. Nous avons ensuite présenté l'effet des défauts ponctuels sur les propriétés électriques du composé CuInSe_2 . Les différents modèles sur la formation des défauts intrinsèques dans ce composé ont aussi été étudiés. En effet, la bonne compréhension des propriétés de ce matériau est nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIS. Car, c'est principalement la compréhension et l'amélioration des propriétés du matériau absorbeur qui sont au cœur des progrès réalisés dans le domaine du photovoltaïque. Grâce à ses caractéristiques optoélectroniques, le matériau CIS est en voie de devenir un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques.

II.7. Références

- [1] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (2nd edition). John Wiley and Sons, (2011).
- [2] R. Scheer, H.W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-Vch, (2011).
- [3] J.E. Jaffe, A. Zunger, “Defect-induced nonpolar-to-polar transition at the surface of CuInSe_2 ” J. Phys. Chem. Sol. 64, 1547, (2003).
- [4] W. N. Shafarman, S. Siebentritt, and L. Stolt. “ Cu(InGa)Se_2 Solar Cells”, In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. (2011).
- [5] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko. “ CuInSe_2 phase formation during $\text{Cu}_2\text{Se/In}_2\text{Se}_3$ interdiffusion reaction”, Journal of Applied Physics, 87(8):3683, (2000).
- [6] Klaus J. Bachmann, Hans Goslowky, and Sebastian Fiechter. *The phase relations in the system Cu,In,Se*. Journal of Crystal Growth, 89(2-3):160–164, (1988).
- [7] D. Rudmann. “Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se_2 thin films and solar cells”, these de doctorat, (ETH) Zurich Swiss, (2004).
- [8] T. P. Hsieh, C. C. Chuang, C. S. Wu, J. C. Chang, J. W. Guo, and W. C. Chen. “Effects of residual copper selenide on CuInGaSe_2 solar cells”. Solid-State Electronics, 56:175–178, (2011).
- [9] U. C. Boehnke and G. Kühn. “Phase relations in the ternary system Cu-In-Se”. Journal of Materials Science, 22(5):1635–1641, (1987).
- [10] S. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, and H. K. Yoshida. “Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor”. Physical Review B, 57(16):9642–9656, (1998).
- [11] H. Okamoto, “Cu-In (Copper-Indium),” J. Phase Equilibria Diffus., vol. 26,6, pp. 645–645, (2005).
- [12] W. Keppner, T. Klas, W. Korner, R. Wesche, and G. Schatz, “Compound Formation at Cu-In Thin-Film Interfaces Detected by Perturbed Gamma-Gamma-Angular Correlations”, Phys. Rev. Lett., 54(21), 2371–2374, (1985).

- [13] H. Okamoto, “*In-Se (Indium-Selenium)*”, J. Phase Equilib. Diff., 25 :2, (2004)
- [14] T. Godecke, T. Haalboom, and F. Ernst, “*Phase equilibria of Cu-In-SeI. Stable states and nonequilibrium states of the $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ subsystem*”, Zeitschrift Fur Met., 91(8), 622–634, (2000).
- [15] H. Kiess, W. Rehwald. “*On the ultimate efficiency of solar cells*” Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 38, 45–55, 1995
- [16] H J Pauwels and G Vanhoutte. “*The influence of interface state and energy barriers on the efficiency of heterojunction solar cells*”, J. Phys. D : Appl. Phys., 649 :11, (1978).
- [17] F.Meillaud, A. Shah, C.Droz, E.Vallat-Sauvain, C.Miazza, “*Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells*”, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 90 :2952–2959, (2006).
- [18] ROBIN Yoann, «*Croissance et Physique de Structures Photovoltaïques CuInSe_2* », thèse de doctorat U. Montpellier II, (2014).
- [19] M. Raghuwanshi “*Influence of Grain Boundary Chemistry on the properties of CIGS photovoltaic cells*”, Thèse de doctorat, U. Rouen, (2016)
- [20] S.B. Zhang, S. Wei, A. Zunger, “*Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs*”, Phys. Rev. Lett. 78, 4059, (1997).
- [21] M. Turcu, I. M. Kotschau, and U. Rau. “*Composition dependence of defect energies and band alignments in the Cu(In,Ga)(Se,S)_2 alloy system*”, Journal of Applied Physics, 91(3):1391, (2002).
- [22] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. “*Optical characterization of Cu(In,Ga)Se_2 alloy thin films by spectroscopic ellipsometry*”, Journal of Applied Physics, 94(2):879, (2003).
- [23] S. Jung, S. Ahn, J. H. Yun, J. Gwak, D. Kim, and K. Yoon. “*Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique*”, Current Applied Physics, 10(4):990–996, (2010).
- [24] S. Seyrling, A. Chirila, D. Güttler, P. Blösch, F. Pianezzi, R. Verma, S. Bücheler, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, and P. Rossbach. “ *Cu(In,Ga)Se_2 growth process modifications: Influences on microstructure, Na distribution, and device properties*”. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95:1477–1481, (2011).

- [25] M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä. “Thin Film Deposition Methods for CuInSe_2 Solar Cells”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(1):1–31, (2005).
- [26] T. Nakada, “CIGS-based thin film solar cells and modules: Unique material properties”, *Electronic Materials Letters*, 8(2) :179–185, (2012).
- [27] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R Uhl, F. Carolin, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, V. Rajneesh, S. Nishiwaki, Y. E Romanyuk, G. Bilger, and A. N Tiwari. “Highly efficient Cu(In,Ga)Se_2 solar cells grown on flexible polymer films”, *Nature materials*, 10(11):857–61, (2011).
- [28] U. Rau and H.W. Schock. “Electronic properties of Cu(In,Ga)Se_2 heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(2) :131–147, (1999).
- [29] Pyuck-Pa Choi, Oana Cojocaru-Miredin, Roland Wuerz, and Dierk Raabe. “Comparative atom probe study of Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells deposited on soda-lime glass and mild steel substrates”, *Journal of Applied Physics*, 110(12):124513, (2011).
- [30] Clas Persson and Alex Zunger. “Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe_2 : The Existence of a Hole Barrier”, *Physical Review Letters*, 91(26):266401, (2003).
- [31] Markus Gloeckler, James R. Sites, and Wyatt K. Metzger. “Grain-boundary recombination in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells”, *Journal of Applied Physics*, 98(11):113704, (2005).
- [32] Philip Jackson, Roland Würz, Uwe Rau, Julian Mattheis, Matthias Kurth, Thomas Schlötzer, Gerhard Bilger, and Jürgen H. Werner. “High quality baseline for high efficiency, Cu(In,Ga)Se_2 solar cells”, *Prog. in Phot.: Research and Applications*, 15:507–519, (2007).
- [33] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, and Alex Zunger. “Effects of Ga addition to CuInSe_2 on its electronic, structural, and defect properties”, *Applied Ph. Lett.*, 72(24):3199, (1998).
- [34] S. Zhang, Su-Huai Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida. “Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor”. *Physical Review B*, 57(16):9642–9656, April (1998).
- [35] Wyatt K. Metzger, Ingrid L. Repins, and Miguel A. Contreras. “Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se_2 solar cells”. *Applied Physics Letters*, 93(2):022110, (2008).
- [36] H. Neumann, “Optical properties and electronic band structure of CuInSe_2 ”, *Sol.Cel.* 163, 17, (1986).

- [37] J.A.Groenik, P.H. Janse, "A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds", Z. Phy. Chem. 110, 17, (1978).
- [38] H. Neumann," Influence of Intrinsic Defects on the Electrical Properties of $A^I B^{III} C_2^{VI}$ Compounds", Cryst. Res. Technol. 18, 483, (1983).

CHAPITRE III

Etude et élaboration des lingots de CuInSe_2

III.1. Introduction

Dès sa première apparition dans les travaux de H. Hahn et al en 1953 [1], le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) a enrichi le domaine du photovoltaïque et ses technologies. Vu son gap direct [2], sa bande interdite de l'ordre de 1.01 à 1.05 eV [3-5] et son coefficient d'absorption de $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [2,5] qui est bien plus élevé que celui des absorbeurs de la première génération (le Silicium par exemple), ce composé présente un matériau prometteur dans la fabrication des photopiles solaires. Dans les cinq dernières années, le rendement des cellules solaires à base du quaternaire CuInGaSe_2 (CIGS) ne cessent d'augmenter. Les derniers chiffres annoncés avoisinent 22.6% [6-9].

Dans le présent chapitre, nous allons se pencher sur l'étude et l'élaboration du massif de CuInSe_2 (CIS), afin que l'on utilise par la suite comme précurseur dans le dépôt de la couche absorbante des cellules solaires à base du composé CIS.

III.2. Etalonnage du four d'élaboration

Dans le but d'obtenir les meilleures conditions d'élaboration des lingots de CuInSe_2 ayant de bonne morphologie, on a effectué quelques expériences sur un four ayant les caractéristiques utilisées dans le *tableau III.1*.

Température maximale	Vitesse d'échauffement	Vitesse de refroidissement	Segments thermiques	Durée de chaque niveau
1600 °C	de 1 à 100 °C/min	de 1 à 100 °C/min	8	999 min

Tableau III.1 : Caractéristiques du four utilisé.

En se servant d'un thermocouple, on a déterminé la zone où la température est à la fois maximale et stable (*Figure III.1*).

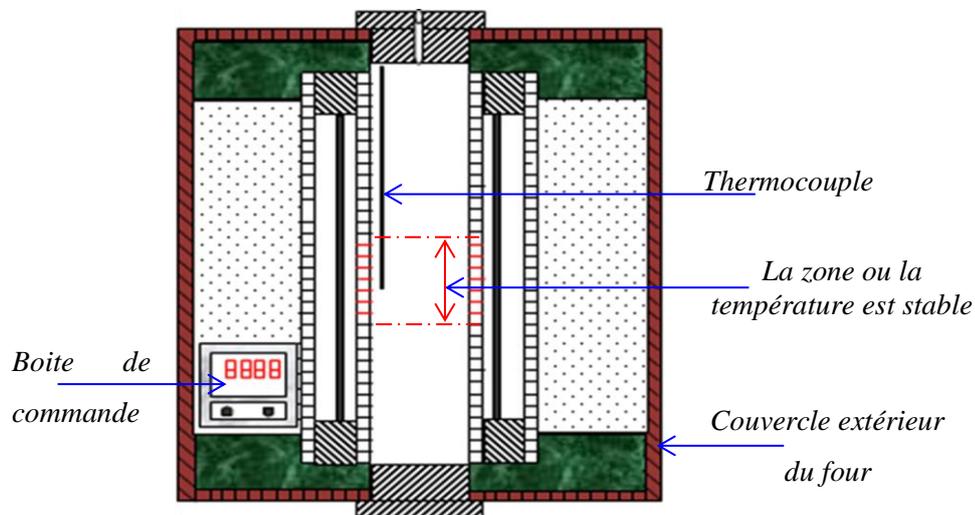


Figure III.1 : Schéma du four utilisé.

Après plusieurs essais à des températures constantes, on a remarqué qu'elle ne se répartit pas d'une façon homogène, puisque la température maximale se situe au milieu du tube et diminue lorsqu'on approche des deux extrémités de ce dernier. Pour déterminer ce domaine, on a suivi les étapes suivantes :

- ❖ Mesure de la longueur du tube du four, qui est de 48 cm ;
- ❖ Fixation de la température du four à la valeur demandée ;
- ❖ Vérification de la température à chaque centimètre le long du tube à partir d'une extrémité, en utilisant un thermocouple.

La *figure III.2* montre le diagramme de l'étalonnage du four utilisé pour l'élaboration.

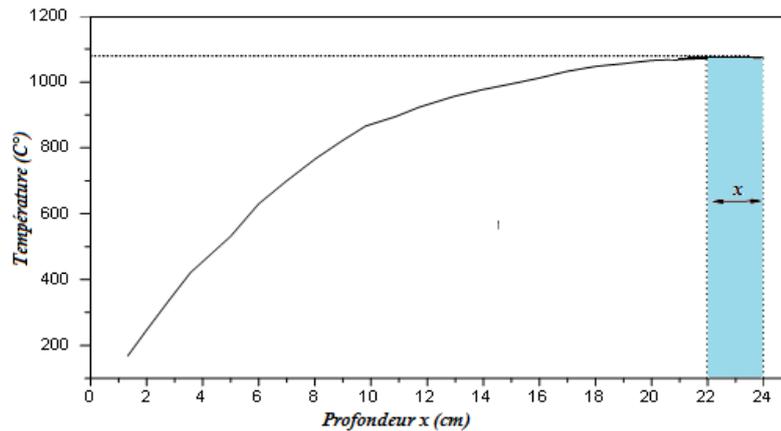


Figure III.2 : Diagramme de l'étalonnage du four.

Au cours de l'étalonnage du four, on a trouvé que le domaine de stabilité de la température se situe réellement à 3 cm du milieu du tube, et par conséquent de symétrie du four, on double la distance de la stabilité de température, soit 6 cm. Ce diagramme est comparable à celui trouvé auparavant par d'autres collègues de notre laboratoire, qui ont utilisé ce four pour la préparation des composés $\text{CuGa}(\text{Se},\text{S})_2$ [10, 11].

III.3. Préparation des précurseurs

III.3.1. Propriétés des éléments utilisés

Le composé CuInSe_2 qu'on va élaborer sous forme de lingot est constitué de deux atomes métalliques : le cuivre et l'indium et deux atomes d'un chalogène le sélénium. Ces trois éléments sont illustrés par la *figure III.3*.



Cuivre

Indium

Sélénium

Figure III.3 : Images réelles des trois précurseurs utilisés.

Pour que les propriétés du composé obtenu ne soient pas altérées par des phases parasites [12] et pour qu'il soit d'une bonne qualité cristalline, les éléments utilisés pour la préparation des échantillons, doivent être d'une pureté conséquente : 5 N pour le cuivre et 6 N pour l'indium et le sélénium. Les propriétés physico-chimiques des éléments utilisés sont rapportées par le *tableau III.2*.

Grandeurs	Cuivre (Cu)	Indium (In)	Sélénium (Se)
Numéro atom.	29	46	34
Masse atom. (g/mole)	63.54	114.82	78.96
Densité à 300 K (g/cm^3).	08.96	07.31	04.79
Conductivité électrique ($\text{cm} \cdot \Omega^{-1}$)	$6 \cdot 10^8$	$0.12 \cdot 10^6$	$6.8 \cdot 10^8$
Temp. de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1083	156.76	217
Temp. d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2567	2072	684.8
Pureté (%)	99.999	99.9999	99.9999

Tableau III.2 : Quelques propriétés physico-chimiques des éléments Cu, In, Se.

III.3.2. Pesée des éléments

La pesée des éléments de Cu, In et Se de départ a été faite avec une balance électronique d'une précision de 10^{-4} g (*Figure III.4*). Dans cette première partie de notre travail, on a pris les proportions stœchiométriques suivantes : 25% pour le Cu, 25% pour l'In et 50% pour le Se. Ces précurseurs ont été pesés par rapport à leur masse molaire selon les équations III.1 et III.2 pour le cuivre et le sélénium respectivement. Expérimentalement, le matériau pris comme référence est l'indium, puisqu'il est le plus difficile à manier, il servira donc de référence pour les deux autres éléments.

$$m_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{In}} M_{\text{Cu}}}{M_{\text{In}}} \dots \dots \dots \text{Eq. III.1}$$

$$m_{\text{Se}} = \frac{m_{\text{In}} M_{\text{Se}}}{M_{\text{In}}} \dots \dots \dots \text{Eq. III.2}$$

Où,

$M_{\text{Cu}}, M_{\text{In}}, M_{\text{Se}}$: masses molaire ;

$m_{\text{Cu}}, m_{\text{In}}, m_{\text{Se}}$: masses pesées.



Figure III.4: Balance électronique, utilisée pour le pesage des éléments

Les masses calculées et pesées sont rapportées par le *tableau III.3*.

<i>Le composé</i>	<i>Les proportions des éléments (%)</i>			<i>Le poids des éléments (g)</i>			<i>Le poids du composé (g)</i>
	Cu	In	Se	m_{Cu}	m_{In}	m_{Se}	
CuInSe_2	25	25	50	Masses calculées			3.382
				0.635	1.155	1.580	
				Masses pesées			3.394
				0.639	1.155	1.588	

Tableau III.3 : Résultats des pesées des éléments Cu, In, Se.

III.3.3. Préparation des éléments dans le tube de quartz

Le tube en quartz destiné à recevoir le mélange des trois éléments est préalablement nettoyé. Dans une première étape avec un mélange de 20 ml d'acide fluorhydrique (HF) et 120 gouttes d'eau désionisée (H_2O). Ensuite, on répète le nettoyage deux fois par l'HF sec et deux fois par l' H_2O . Après avoir été rincé deux fois par acétone, le tube est séché dans un four à 120 °C pendant 2 heures. Une fois le tube en quartz préparé, on le charge par le mélange des trois éléments et on le scelle sous un vide de 10^{-6} torr, comme montré sur la **figure III.5**. Après scellement, le tube est mis dans un four durant lequel il est soumis à un cycle thermique d'élaboration.

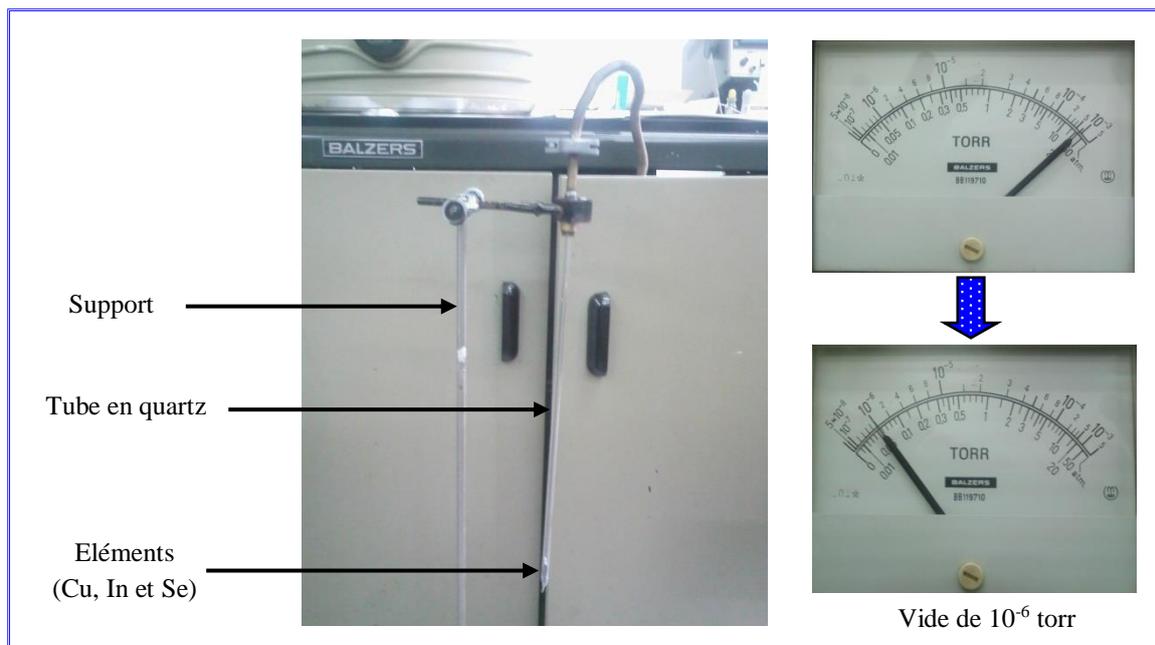


Figure III.5 : Dispositif de scellement et manomètre indiquant le vide utilisé.

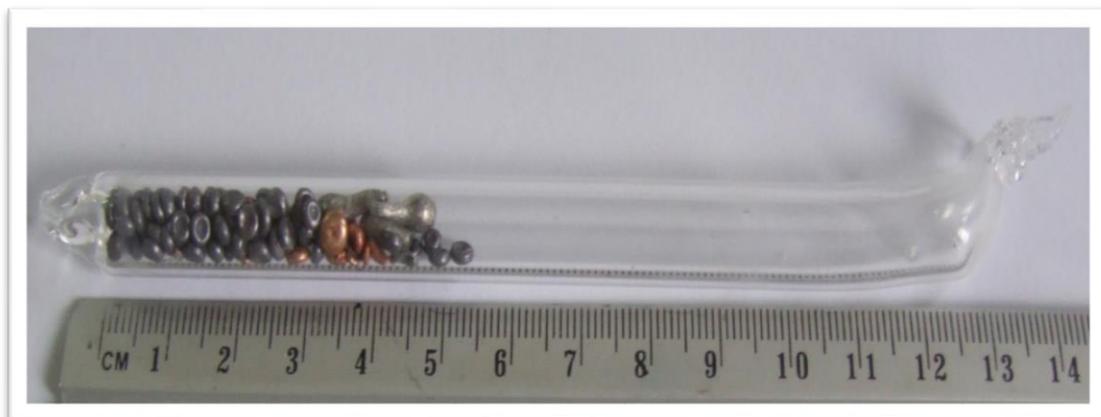


Figure III.6 : Tube en quartz chargé par le mélange des éléments de base.

IV.4. Elaboration des lingots de CuInSe_2

III.4.1. Optimisation des paramètres d'élaboration

Nous avons étudié théoriquement la phase de cristallisation qui a montré que la plupart des méthodes de préparation des composés à structure chalcopyrite rencontrent des problèmes de gradient de température, qui est responsable de la fragilité du matériau obtenu. Cependant, il est possible d'améliorer la qualité de l'échantillon en utilisant un gradient de température linéaire durant l'opération de refroidissement. Pour cela, plusieurs expériences ont été réalisées dans le but d'obtenir le cycle thermique type. Toutes les méthodes d'élaborations donnent lieu à un diagramme théorique comprenant les étapes d'échauffement, de fusion, de cristallisation et de refroidissement. Le cycle thermique rapporté par la *figure III.7*, montre les différentes étapes suivies lors de la synthèse de nos échantillons.

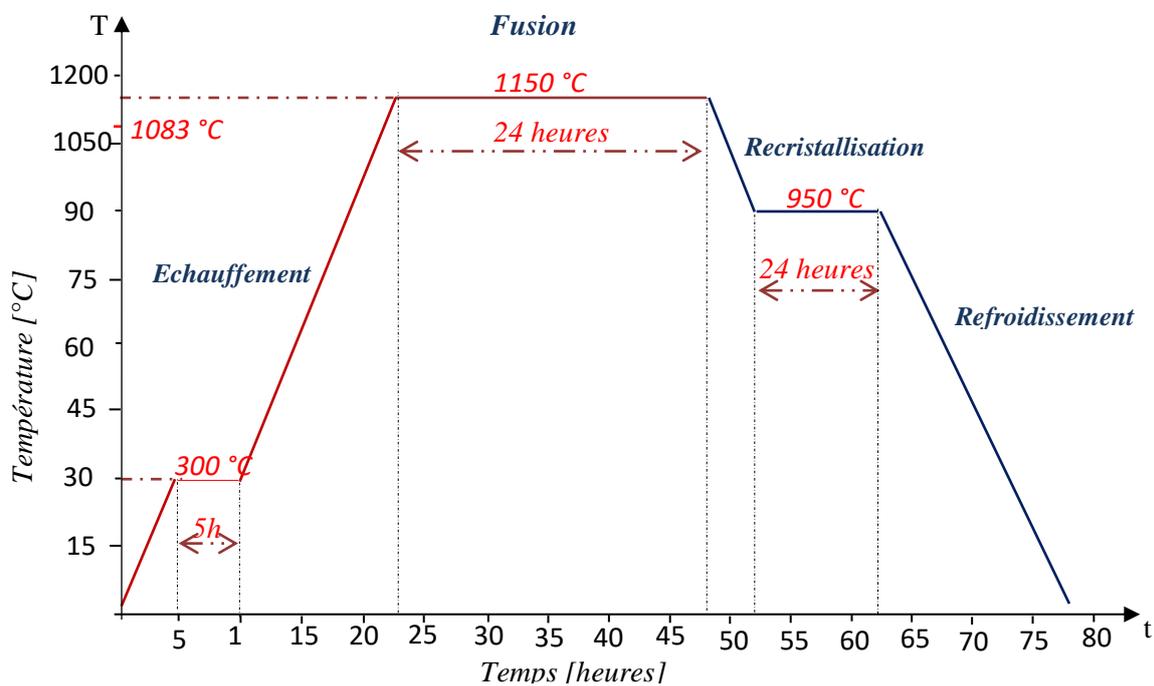


Figure III.7 : Cycle thermique utilisé pour la synthèse des lingots de CuInSe_2 .

Le *tableau III.4* rapporte les différentes étapes du cycle thermique d'élaboration. Des cycles similaires ont été utilisés par d'autres collègues du laboratoire pour élaborer des composés CIS et CIGS [13,14].

<i>Etapas</i>	<i>Paramètres</i>
<i>Echauffement</i>	1 Echauffement de la température ambiante jusqu'à 300 °C à 1 °C/min.
	2 Palier à 300 °C pendant 5 heures.
<i>Fusion</i>	3 Poursuite de l'échauffement jusqu'à 1150 °C à 1 °C/min.
	4 Palier à 1150 °C pendant 25 heures.
<i>Cristallisation</i>	5 Refroidissement de 1150 jusqu'à 950 °C à 1 °C/min.
	6 Palier à 950 °C pendant 24 heures.
<i>Refroidissement</i>	7 Poursuite du refroidissement de 950 °C jusqu'à l'ambiante à 1 °C/min.

Tableau III.4 : Paramètres optimums pour l'élaboration du composé CuInSe_2 .

III.4.2. Elaboration des lingots

Après optimisation du cycle thermique, ce dernier a été instauré pour l'élaboration du CIS. Le tube en quartz est introduit à l'intérieur du four, à l'aide d'un fil résistant à la température, jusqu'à la zone où la température est stable (**Figure III.8**).

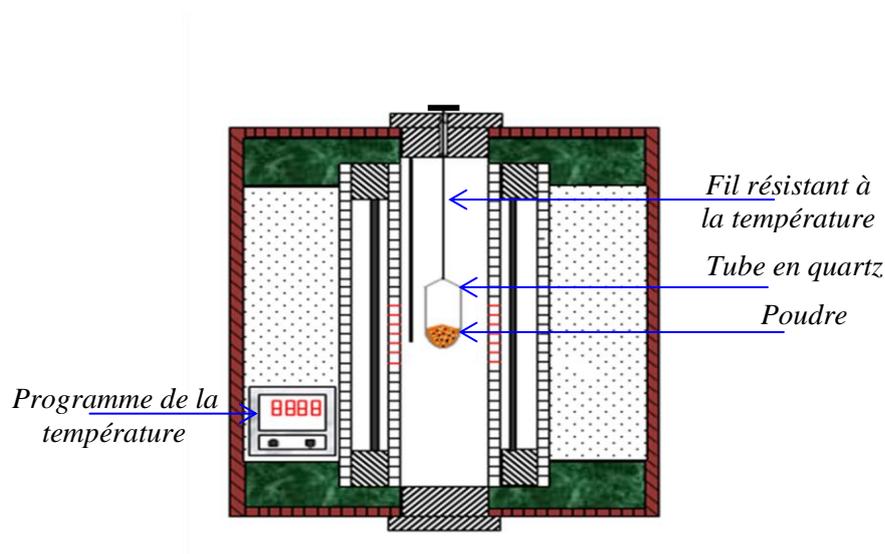


Figure III.8 : introduction du tube en quartz dans le four

A la fin du cycle thermique qui dure 120 heures, on sort le tube en quartz du four et on récupère le produit formé (*Figure III.9*).

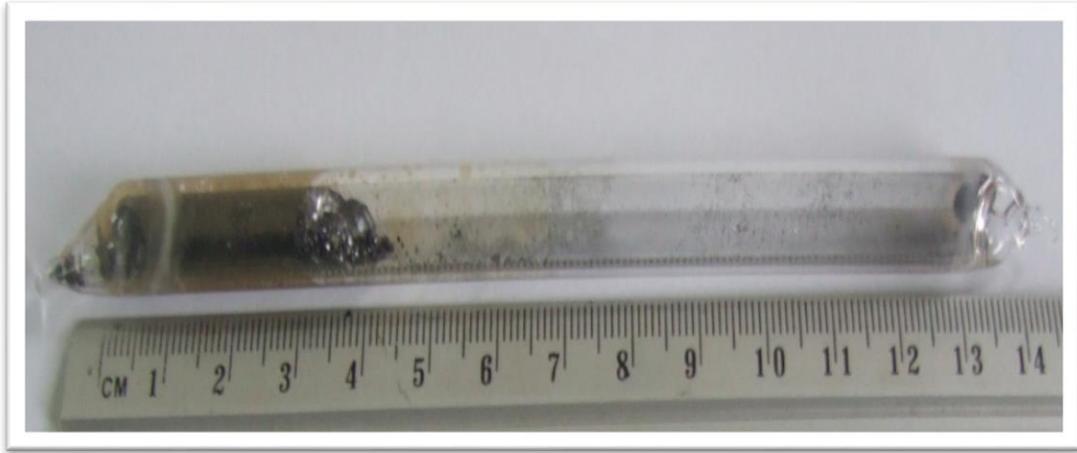


Figure III.9 : Image du lingot de CuInSe_2 élaboré (avant son extraction du tube en quartz).

Le produit obtenu est un lingot brillant, compact et homogène (*Figure III.10*).

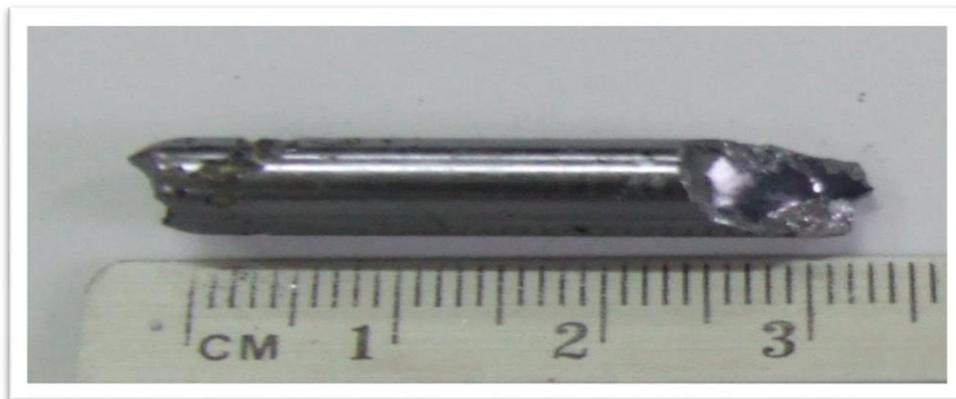


Figure III.10 : Image du lingot de CuInSe_2 élaboré (après son extraction du tube en quartz).

III.4.2.1. Equetage des lingots

Cette opération consiste à éliminer les extrémités des lingots, de part et d'autre, du fait que ces parties sont mal cristallisées, et peut être affectés par divers impuretés.

III.4.2.2. Découpage des lingots

Le découpage des lingots de CuInSe_2 se fait par une tronçonneuse (*Figure III.11*) pour l'obtention des échantillons sous forme de pastilles (*Figure III.12*).



Figure III.11 : Opération de découpe des lingots par la tronçonneuse.



Figure III.12 : Pastille obtenue après découpe.

III.4.3. Broyage des pastilles de CuInSe_2

Pour faire l'analyse morphologique et structurale des échantillons élaborés, on doit faire un broyage des pastilles de CIS, ce dernier se fait par un mortier demi-sphérique de 18 cm de diamètre (*Figure III.13*). Pour éviter toute contamination, le mortier utilisé est fabriqué avec une matière spécifique. Les pastilles ainsi broyées sont tamisées pour uniformiser la taille des granulés.



Figure III.13 : Poudre obtenue après broyage.

III.5. Analyse structurale

III.5.1. Diffractométrie des rayons X

L'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons est une étape nécessaire dans l'étude des échantillons synthétisés. La diffractométrie par rayons X (DRX) est une des techniques principales pour l'étude structurale non destructive des matériaux cristallins. Le principe de cette technique repose sur le bombardement d'un échantillon sous forme de poudre ou de lamelle fine par un faisceau monochromatique de rayons X sous un certain angle θ par rapport à la surface de l'échantillon. Les rayons X incidents se réfléchissent sur les plans atomiques successifs séparés par une distance d de l'échantillon (*Figure III.14*).

L'observation d'une intensité diffractée dans une direction exige une interférence constructive entre rayons successifs. Il est donc nécessaire que le déphasage entre deux rayons successifs soit un multiple de 2π . Par conséquent, la différence de trajet entre deux rayons successifs doit être un multiple de leur longueur d'onde.

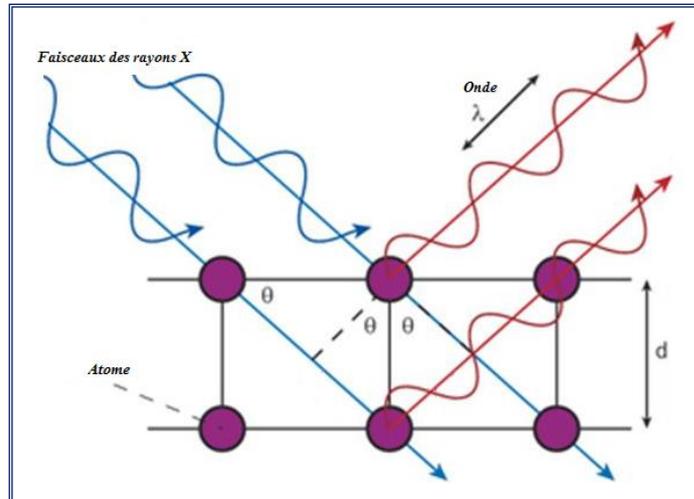


Figure III.14: Schéma de la diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont définies par la loi de Bragg:

$$n_d \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots \text{Eq.III.3}$$

Où,

d_{hkl} : distance entre deux plans cristallins (hkl),

θ : angle entre la direction des rayons X incidents et la famille de plan (hkl),

n_d : représente l'ordre de diffraction,

λ : longueur d'onde des rayons X incidents.

La mesure de l'intensité des ondes diffractées en fonction de l'angle de diffraction permet de remonter à la structure cristalline d'un échantillon. Les spectres de ces mesures permettent d'obtenir des informations sur les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon, les orientations préférentielles, les distances interatomiques et la taille des cristallites.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Pour étudier les propriétés structurales de nos échantillons, on a utilisé la DRX. On a placé la poudre de CuInSe_2 broyé sur le porte échantillon du banc de mesure du diffractomètre comme indiqué sur la *figure III.15*.

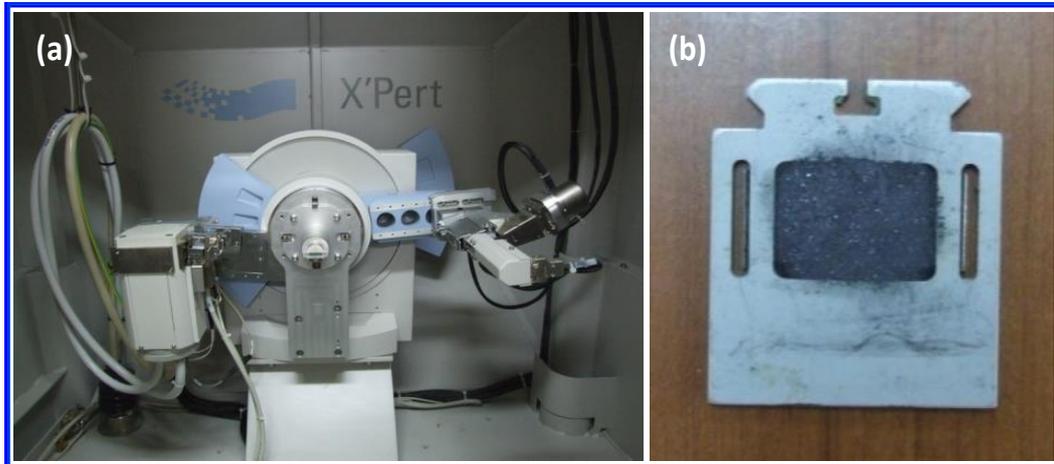


Figure III.15 : Diffractomètre muni de l'échantillon à analyser.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareillage à goniomètre horizontal, fonctionnant avec le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda=1,54051 \text{ \AA}$), sous une tension de 40 keV et un courant de 20 mA .

III.5.2. Spectre de diffraction de rayons X

La caractérisation par diffraction de rayons X est une étape importante et nécessaire pour l'identification de la structure chalcopyrite et éventuellement pour la comparaison avec des échantillons préparés par d'autres méthodes.

Après avoir obtenu les spectres de la base des données du diffractomètre, à l'aide des fiches ASTM (American Society for Testing Materials), nous avons indexé les pics apparents, déduit les phases secondaires en présences et identifier la structure chalcopyrite de nos échantillons. Les analyses des échantillons ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- ❖ $5^{\circ} \leq \theta \leq 45^{\circ}$.
- ❖ Résolution= 0.02° .
- ❖ Période d'acquisition= 500 ms .

La **figure III.16** montre le spectre de diffraction de rayons X du lingot de CuInSe_2 . On constate que les plans d'orientation (112) et (204) présentent une forte intensité avec une orientation préférentielle selon la direction (112). Des résultats similaires ont été rapportés par Kanan et al. [15], qui ont aussi indiqué que les plans d'orientation (112) sont souhaitables pour la conversion photovoltaïque.

En plus des plans d'orientation (112), (103), (204), (116), (323) et (316) du composé ternaire CuInSe_2 , la plupart des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite (101), (211), (301) et (305) sont montrés par le spectre de l'échantillon CIS obtenu. Ces différents plans d'orientation montrent aussi que le lingot préparé est poly-cristallin.

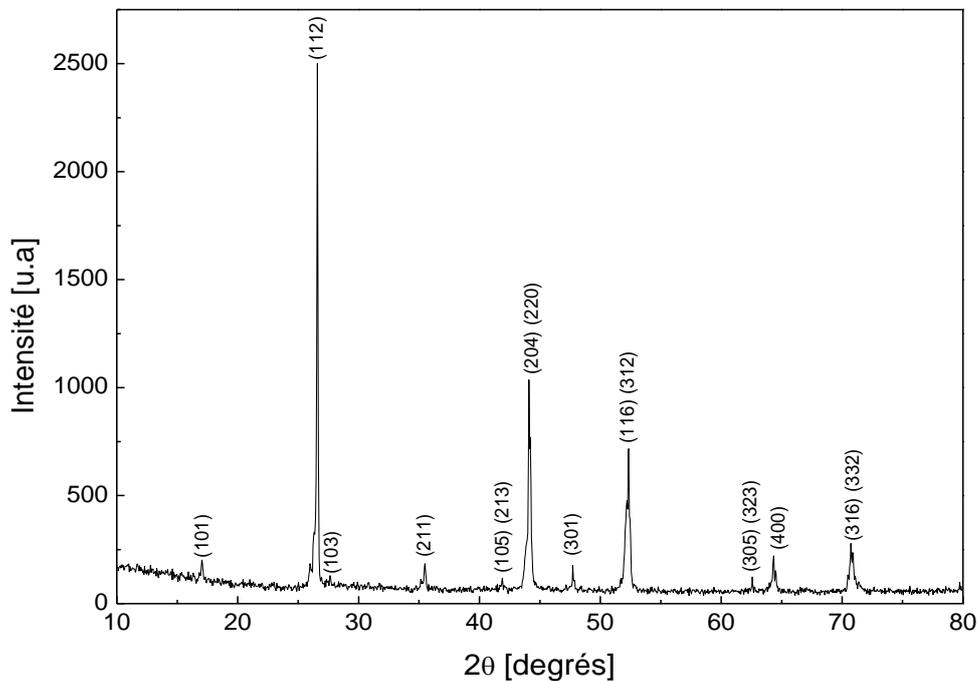


Figure III.16 : Spectre de diffraction de rayons X du lingot de CuInSe_2 .

III.5.3. Paramètres cristallins du lingot de CuInSe_2

Le spectre de diffraction de rayons X nous a permis de calculer les paramètres cristallins du lingot de CuInSe_2 préparé, en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots \dots \dots \text{Eq.III.4}$$

La distance inter-réticulaire (d_{hkl}) est déduite de la formule de Bragg pour $n=1$, soit :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots \dots \dots \text{Eq.III.5}$$

Les valeurs trouvées (*Tableau III.5*) sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [16,17].

Echantillon	Paramètres de maille		Rapport c/a
	a (Å)	c (Å)	
CIS	5.82	11.62	1.99

Tableau III.5 : Paramètres cristallins de l'échantillon CIS préparé.

La présence des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite et le rapport des paramètres de maille $c/a \approx 2$ montrent que le lingot de CuInSe_2 obtenu a une structure chalcopyrite.

III.5.4. Taille moyenne des cristallites

La taille moyenne des cristallites peut être déterminée en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{Eq.III.6}$$

Où,

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense,

θ : position du pic le plus intense.

La taille moyenne des cristallites a été trouvée de l'ordre de 630 Å. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres auteurs [17,18].

III.6. Analyse optique

III.6.1. Principe et appareillage

La *figure III.17* montre une représentation schématique du spectrophotomètre. La technique de la luminescence est définie comme étant un processus d'émission de photon suite à une excitation. Si l'excitation est induite par une source de laser (monochromatique), on parle de photoluminescence. L'excitation peut également être induite par d'autres moyens :

- ❖ par un faisceau d'électrons: cathodoluminescence ;
- ❖ par une injection directe de paires électron-trou : l'électroluminescence ;
- ❖ par une action mécanique : triboluminescence ;
- ❖ par une réaction chimique : chimioluminescence.

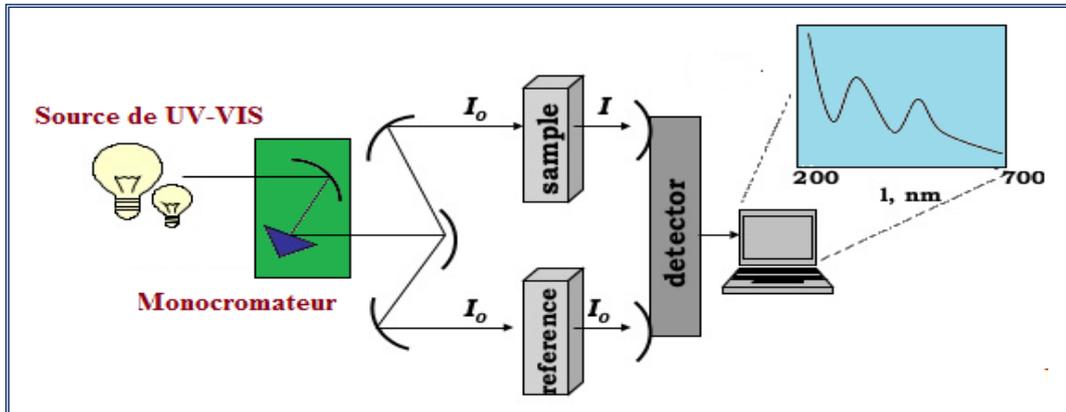


Figure III.17 : Schéma du principe de la photoluminescence.

L'appareil de mesure utilisé dans le cadre de ce travail pour l'analyse optique de nos échantillons est un spectrophotomètre Cary 5000 (Figure III.18). C'est un appareil mesurant la quantité de lumière absorbée ou bien transmise par une solution. Les mesures d'absorption ont été effectuées à température ambiante avec une vitesse de balayage de 200 nm/min dans l'intervalle de longueurs d'onde 280-1200 nm.

Ici nous mesurons la valeur de l'absorption, appelée plus précisément absorbance, notée (Abs), qui est définie par :

$$Abs = \text{Log}_{10}(I_0/I_s) \dots \dots \dots \text{Eq.III.7}$$

Avec,

- ❖ I₀ : intensité lumineuse du faisceau à l'entrée de la cuve ;
- ❖ I_s : son intensité à la sortie de la cuve ;
- ❖ Abs : absorbance.



Figure III.18 : Spectrophotomètre Cary 5000.

III.6.2. Mesure de l'absorption du massif

La mesure de l'absorbance (Abs) d'une substance colorée en solution aqueuse pour une longueur d'onde λ peut être effectuée en suivant les étapes suivantes :

- ❖ Emplacement dans le spectrophotomètre de la première cuvette (**Figure III.19**) contenant la solution de référence (solvant transparent) ;
- ❖ On choisit la longueur d'onde de référence λ_0 ; celle-ci est souvent choisie maximale ;
- ❖ Emplacement de la deuxième cuvette (contenant la même solution que la première) dans le spectrophotomètre ; cette étape sert à régler le zéro du spectrophotomètre ;
- ❖ Enfin et après avoir régler le zéro, on remplace la deuxième cuvette par une troisième contenant la substance à analyser.

Le spectre de l'absorbance (Abs) est déduit à partir du micro-ordinateur pilotant le spectrophotomètre (**Figure III.20**).

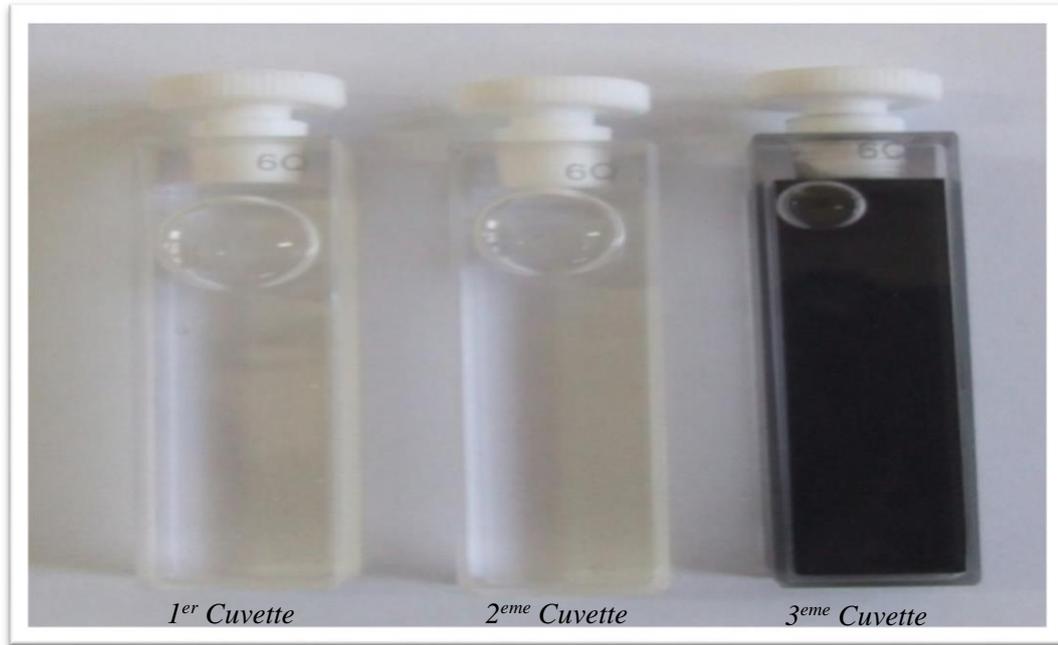


Figure III.19: Cuvettes des solutions, en blanc le solvant transparent et en noir notre substance.

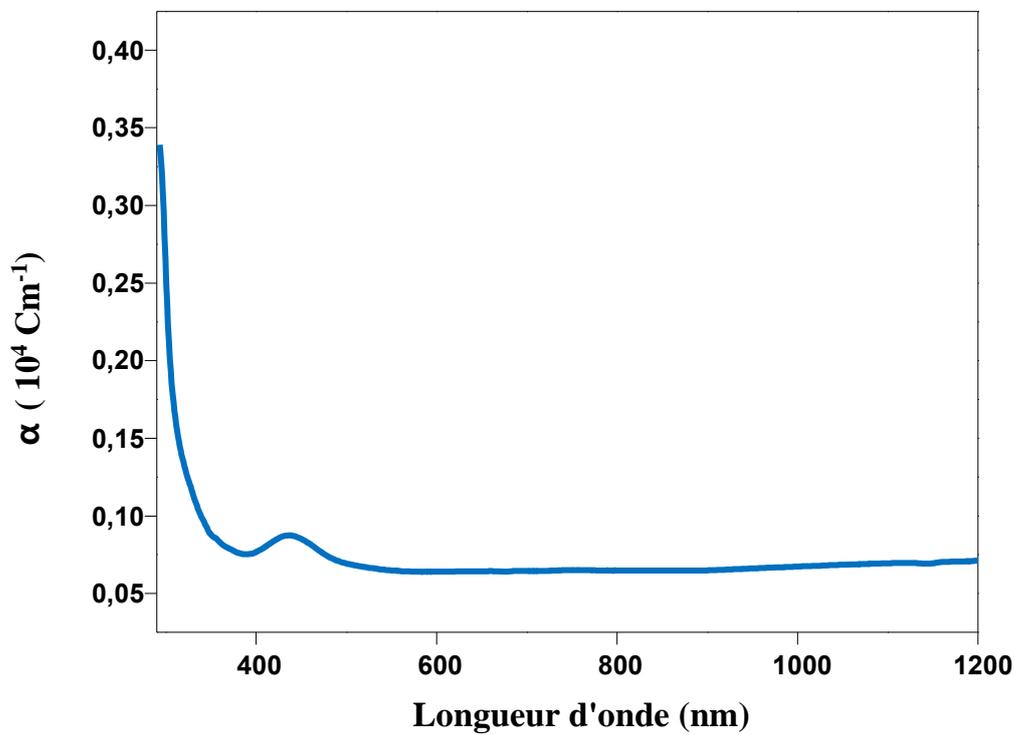


Figure III.20 : Spectre de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du composé CuInSe_2 .

III.6.3. Détermination du gap du massif de CuInSe_2

La *figure III.21* montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) du massif de CuInSe_2 .

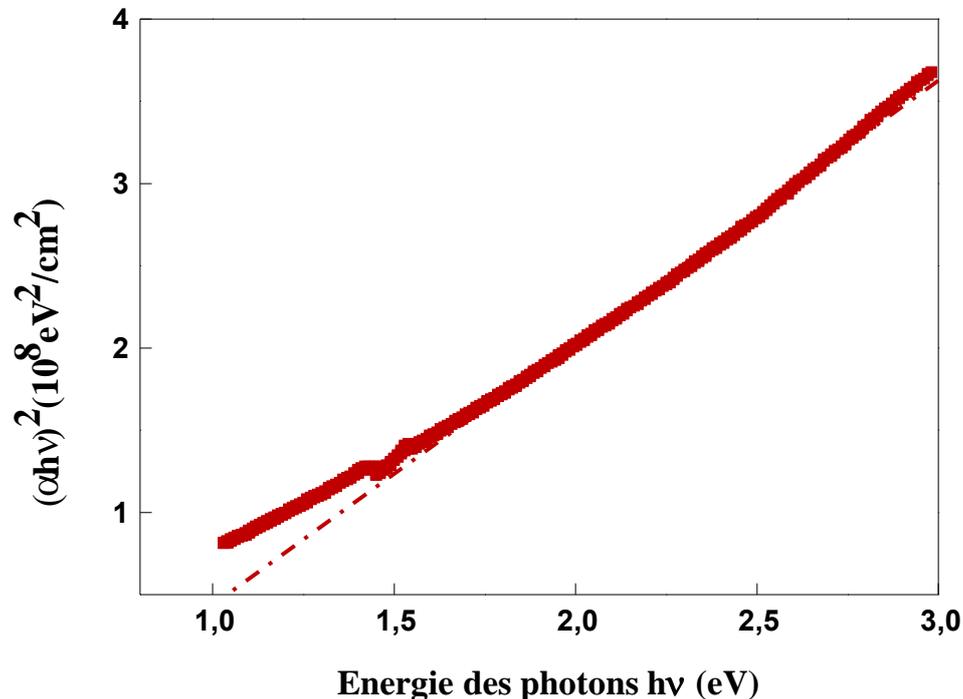


Figure III.21: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ du composé CuInSe_2 .

A partir de la courbe donnant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) du massif de CuInSe_2 , on déduit la valeur de l'énergie du gap en prenant la tangente à la courbe. L'intersection de cette tangente avec l'axe des énergies des photons nous donne la valeur du gap, soit $E_g = 1,05 \text{ eV}$. Des valeurs similaires ont été obtenues par d'autres auteurs [18,20].

III.7. Analyse électrique

L'analyse électrique des massifs de CuInSe_2 obtenus, va nous permettre de déterminer la constante de Hall, la résistivité, la concentration des porteurs et leur mobilité. Ces grandeurs ont été déterminées à l'aide des mesures d'effet Hall et de résistivité. Le signe de la constante de Hall va nous permettre de connaître le type de conductivité. Si la constante de

Hall est de signe positif, la conductivité est de type *P* ; par contre, si le signe est négatif, la conductivité est de type *N*.

III.7.1. Principe de l'Effet Hall

Le principe de l'effet Hall est représenté par la *figure III.22*. Sur cette figure, nous considérons un semi-conducteur de type (*P*), à travers duquel circule un courant (*I*). Si un champ magnétique \vec{B} est appliqué perpendiculairement à la direction du courant, les porteurs qui se déplacent avec une vitesse \vec{v} subissent l'action d'une force, dite de Lorentz $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$. Cette force va dévier les porteurs vers une face de l'échantillon. Sur cette face va s'accumuler un excès de charges positives ; donc, sur la face opposée, un excès de charges négatives va se créer. Un champ électrique \vec{E}_H , perpendiculaire au champ \vec{B} est ainsi créé. Il donne naissance à son tour à une force électrique $\vec{F}_H = q\vec{E}_H$, de sens opposé à la force de Lorentz.

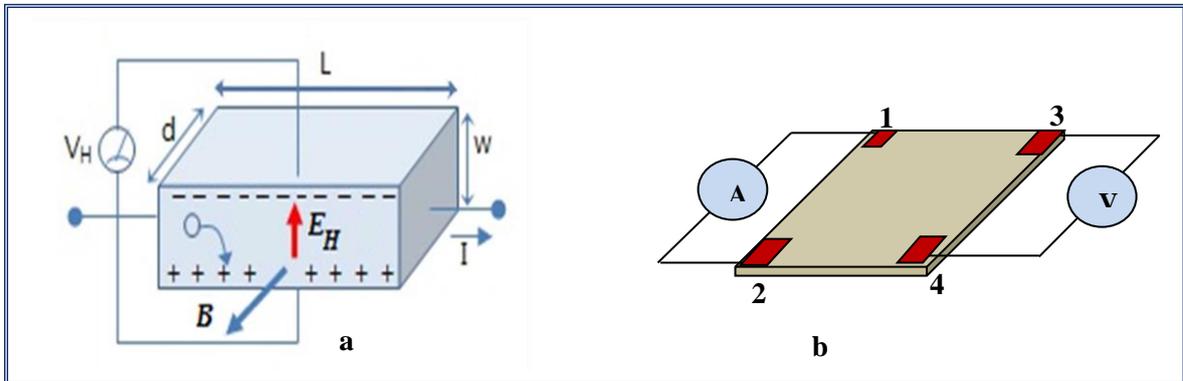


Figure III.22 : Représentation schématique :(a) de l'effet Hall, (b) de la méthode de Van der Pauw.

Lorsque l'équilibre est atteint, il apparaît une différence de potentiel, dite tension de Hall (*V_H*), mesurable entre les deux faces de l'échantillon. La tension de Hall (*V_H*) dans le cas d'un semi-conducteur de type (*p*), est donnée par:

$$V_H = \frac{I \cdot B}{p q d} \dots \dots \dots \text{Eq.III.8}$$

- Où, I : le courant
- B : champ magnétique.
- p : densité des trous,
- d : épaisseur de l'échantillon
- q : charge du porteur.

III.7.2. Méthode des quatre pointes

D'une manière générale et quel que soit la forme des échantillons à analyser, la méthode de Van der Pauw peut être appliquée à condition que l'épaisseur de l'échantillon (d) soit plate, homogène et compact. De plus, les quatre contacts ohmiques en surface doivent être disposés de façon symétrique. Le principe est d'appliquer un courant électrique entre deux contacts qui se succèdent (1 et 2 par exemple) et mesurer la tension entre les deux autres contacts (3 et 4). On peut calculer les quatre résistances suivant les relations :

$$R_1 = \frac{V_{34}}{I_{12}} ; \quad R_2 = \frac{V_{14}}{I_{23}} ; \quad R_3 = \frac{V_{12}}{I_{34}} ; \quad R_4 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \dots\dots\dots \text{Eqs.III.9}$$

Il est nécessaire que les contacts soient disposés de façon symétrique. Selon les travaux de Van der Pauw, on peut estimer la valeur de la résistivité électrique de notre échantillon par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R_C \dots\dots\dots \text{Eq.III.10}$$

où R_C est la résistance de la couche, qui est calculée par la formule suivante :

$$R_C = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}{4} \dots\dots\dots \text{Eq.III.11}$$

III.7.3. Pastille de CuInSe_2 sur porte échantillon

L'épaisseur de la pastille découpée du lingot de CuInSe_2 a été mesurée avec un pied à coulisse. Sa valeur a été trouvée égale à 1.95 mm.

La pastille de CuInSe_2 est placée sur un porte échantillon du banc de mesure d'effet Hall. Elle est maintenue au moyen de quatre pointes, permettant l'alimentation en courant et la mesure des tensions de Hall et de résistivité (**Figure III.23**).

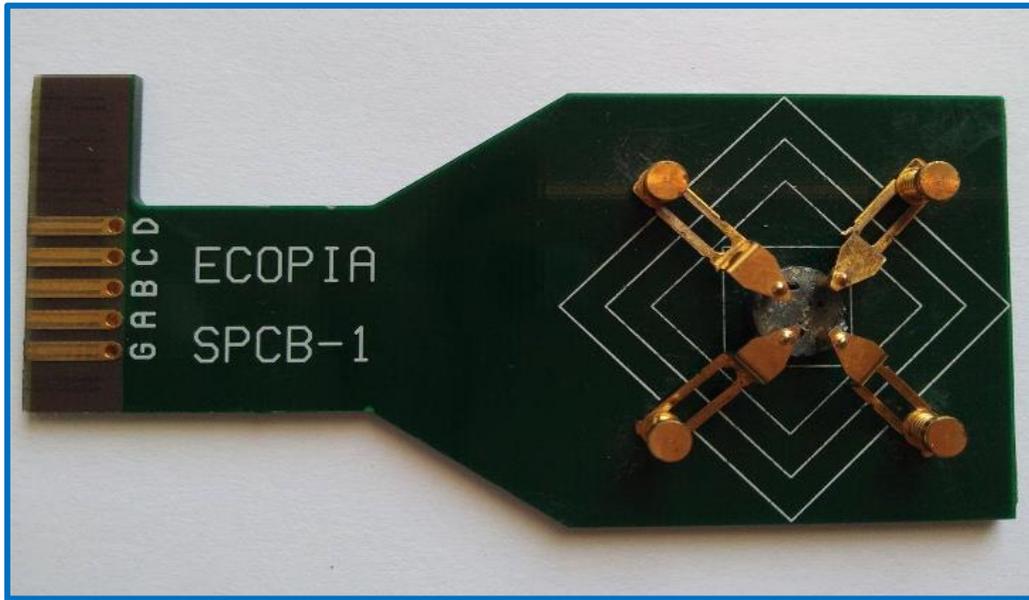


Figure III.23 : Pastille de CuInSe_2 sur porte échantillon.

III.7.4. Technique de mesure d'effet Hall

L'appareil d'effet Hall utilisé pour mesurer les caractéristiques électriques de nos échantillons, est un HMS 3000 (Figure III.24). Ce dispositif est muni d'un logiciel pour le calcul automatique des paramètres électriques (Figure III. 25) sans passer par la méthode manuelle des quatre point de Van der Pauw.



Figure III.24 : Banc de mesure d'effet Hall (HMS 3000).

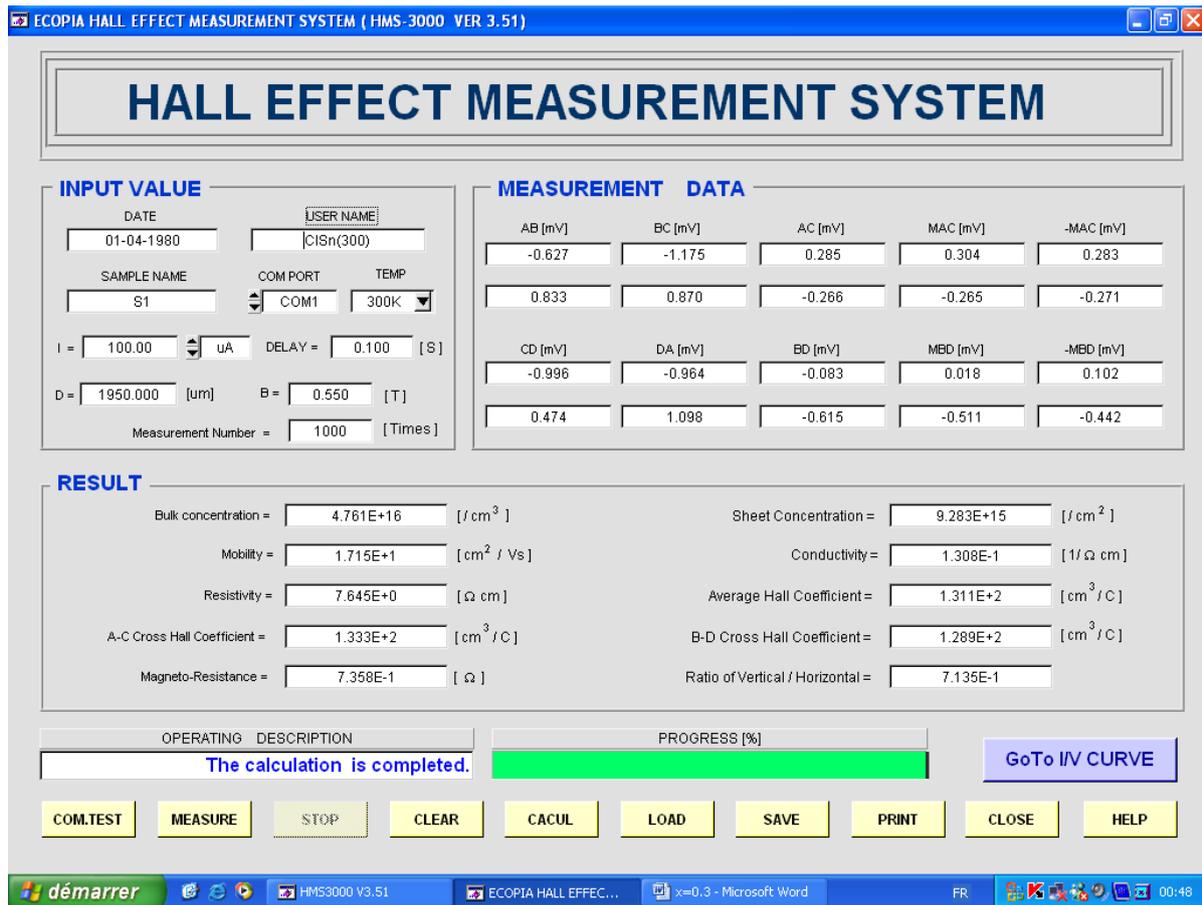


Figure III.25 : Logiciel d'exploitation du système d'effet Hall.

III.7.5. Résultats obtenus

Le *tableau III.6* regroupe les caractéristiques électriques du lingot de $CuInSe_2$ élaboré, mesurées à température ambiante. La constante de Hall a été trouvée positive, cela montre que notre échantillon présente une conductivité de type *P*. D'autre part, on a constaté qu'il se distingue par une faible résistivité et une bonne mobilité des porteurs.

Echantillon	Constante de Hall (cm^3/C)	Type de Conductivité	Résistivité ($\Omega.cm$)	Mobilité ($cm^2v^{-1}s^{-1}$)	Concentration de porteurs (cm^{-3})
$CuInSe_2$	131	<i>P</i>	7.64	17.15	$4.76 \cdot 10^{16}$

Tableau III.6 : Caractéristiques électriques du lingot de $CuInSe_2$ élaboré.

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, le composé ternaire CuInSe_2 a été élaboré et ses propriétés structurale, électrique et optique ont été analysées. Le produit obtenu est un lingot brillant, compact et homogène. Des analyses par diffraction de rayons X ont montrés que le composé de CuInSe_2 obtenu cristallise sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112) et des paramètres de maille $a=5.82 \text{ \AA}$ et $c=11.62 \text{ \AA}$. L'analyse par spectrophotomètre nous a permis de constater la bonne absorption du composé CuInSe_2 . La largeur de la bande interdite déduite à température ambiante a été trouvée proche de 1.05 eV . Des caractérisations électriques par mesure d'effet Hall et de résistivité ont permis de déduire que l'échantillon élaboré présente une conductivité de type P et une faible résistivité. Le massif de CuInSe_2 obtenu, est ensuite broyé et tamisé, pour être déposé comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires.

III.9. Références

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Meyer, G. Storger, "Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. T U ber einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur" *Z. Anorg, Allg. Chem.* 271, 153 (1953).
- [2] S. Ahn, T. H. Son, A. Cho, J. Gwak, J. H. Yun, K. Shin, S. K. Ahn, S. H. Park and K-H. Yoon, *CuInSe₂ Thin-Film Solar Cells with 7.72% Efficiency Prepared via Direct Coating of a Metal Salts/Alcohol-Based Precursor Solution*, *ChemSusChem* 5, 1773–1777 (2012).
- [3] M. G. Panthani, C. J. Stolle, D. K. Reid, D. J. Rhee, T. B. Harvey, V. A. Akhavan, Y. Yu, and B. A. Korgel, *CuInSe₂ Quantum Dot Solar Cells with High Open-Circuit Voltage*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2030–2034 (2013).
- [4] J. Du, Z. Du, J. S. Hu, Z. Pan, O Shen, J. Sun, D. Long, H. Dong, L. Sun, X. Zhong and L. J. Wan, "Zn–Cu–In–Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6%", *J. Am. Chem. Soc.*, 138(12), 4201–4209, (2016).
- [5] N. Khoshsirat, N. A. M Yunus, M. N. Hamidona, S. Shafiea, N. Aminb, "Analysis of absorber layer properties effect on CIGS solar cell performance using SCAPS", *Optik*, 126 681–686, (2015)
- [6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22.6%". *Phys Status Solidi RRL—Rapid Res Lett.*, 10, 583-586 (2016).
- [7] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells beyond 20%" *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 19, 894-897, (2011).
- [8] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, "Properties of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with new record efficiencies up to 21.7%" *Phys. Status Solidi RRL*, 9, 28–31 (2015).
- [9] Press release: "ZSW Sets European Record of 22 Percent for CIGS Cells", Stuttgart, 31 (2016).
- [10] O. Benhalima, "Etude des composés CuInSe_2 pour les déposer en couches absorbantes pour la conversion photovoltaïque", *Mémoire de Mag., U. d'Annaba*, (2007).

- [11] N. Djeddid, « *Optimisation des paramètres d'élaboration des composés $\text{CuGa}(\text{Se,S})_2$ pour la conversion photovoltaïque* » Mémoire de Mag., U. d'Annaba, (2006).
- [12] J.P. Kalejs, “*Silicon Ribbons for Solar Cells*”, Solid State Phenomen, 95-96, 159-174 (2004).
- [13] S. Gagui, B. Hadjoudja, B. Chouial, B. Zaidi, Y. Kouhlane, N. Benslim, A. Chibani, “*Gallium concentration effects on the properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ingots*”, Journal of optoelectronics and advanced materials, 17, 670 – 674 (2015).
- [14] Y. Kouhlane, B Chouial, S Gagui, B Hadjoudja and A Chibani, “*Growth and study of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ chalcopyrite compounds for solar cell applications*”, Indian J Phys, 88, 471-475, (2014).
- [15] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, “*Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe_2 thin films*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 81, 379 (2004).
- [16] K. S. Knight, “*The crystal structures of CuInSe_2 and CuInTe_2* ”, Mater. Res. Bull. 27, 161-167, (1992).
- [17] J-M. Raulot and C. Domain “*Fe-doped CuInSe_2 : An ab initio study of magnetic defects in a photovoltaic material*”, Physical Review B 71, 035203 (2005).
- [18] S. Zhang, L. Wu, R. Yue, Z. Yan, H. Zhan, Y. Xiang “*Effects of Sb-doping on the grain growth of $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ thin films fabricated by means of single-target sputtering*” Thin Solid Films 527, 137–140 (2013).
- [19] M. Venkatachalam M.D. Kannan, S. Jayakumar, R. Balasundaraprabhu, N. Muthukumarasamy “*Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films*” Thin Solid Films 516, 6848–6852 (2008).
- [20] P. Szaniawski, P. Salome, V. Fjallstrom, T. Torndahl, U. Zimmermann, and M. Edoff “*Influence of Varying Cu Content on Growth and Performance of Ga-Graded $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells*” IEEE Journal of photovoltaic, 5, 6 (2015).

CHAPITRE IV

Optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante à base de CuInSe_2

IV.1. Introduction

La technologie photovoltaïque (PV) est l'une des plus importants facteurs pour exploiter l'énergie solaire. Les différents matériaux de base pour fabriquer les cellules solaires sont le silicium avec ces différentes formes, le CdTe, le CdSe, le $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ et le $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$, ainsi que les matériaux émergents tels que les organiques et les polymères. Le silicium élémentaire (Si) qui a été utilisé pendant plusieurs années dans les applications spatiales, semble être le matériau le plus pratique pour l'utilisation terrestre. Le rendement de conversion solaire le plus élevé est obtenu par des cellules utilisant de l'Arséniure de gallium (GaAs). Cependant, les cellules à haut rendement à base de Si ou de GaAs sont sous forme de monocristal, ce qui les rend relativement coûteux à préparer. De ce fait et pour des raisons économiques, les recherches actuelles se focalisent sur l'utilisation d'une quantité minimale de matériaux semi-conducteurs avec des techniques de préparation à faible coût. Cela signifie que les cellules doivent être de forme mince, avec des matériaux à structures poly-cristallines ou amorphes. Il y a un grand intérêt pour le Si amorphe; mais avec l'inconvénient qu'il présente une faible stabilité. Néanmoins, au cours de la dernière décennie, des matériaux relativement nouveaux ont émergés avec des caractéristiques qui apparaissent très

prometteuses et attirantes. Ce sont les composés ternaires à structure chalcopyrite, tels que le CuInSe_2 et ses alliages quaternaires $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

Depuis le début de la technologie des couches minces de CIGS, plusieurs techniques de dépôt, sous vide ou sous forme de solutions chimiques, sont utilisées pour le dépôt de la couche absorbante des cellules solaires ; parmi les méthodes les plus utilisées, on trouve la co-évaporation [1,2], l'électrodéposition [3-5], la sélénisation [6,7], la pulvérisation cathodique [8], le MOCVD [9], la pulvérisation réactive [10], le sol-gel [11], la technique de dépôt chimique en phase vapeur à courte distance (CSVT) [12], ainsi que d'autres méthodes en solutions chimiques [13]. Chacune de ces techniques a des avantages et des inconvénients. Les critères essentiels pour sélectionner l'une de ces techniques sont: la maîtrise de la croissance, le taux de dépôt élevé et enfin la reproductibilité et le faible coût. Parmi les techniques qui répondent à ces exigences, on trouve la CSVT (Close-Spaced Vapor Transport). Dans le cadre de ce travail, nous allons étudier et optimiser les paramètres de dépôt de la couche absorbante à base de CuInSe_2 .

IV.2. Technique de dépôt CSVT

IV.2.1. Intérêt de la CSVT

Le dépôt de couches minces de CuInSe_2 peut se faire par plusieurs techniques. La plupart de ces techniques utilisent généralement des équipements coûteux, souvent un vide poussé ou une étape de sulfurisation/sélénisation et dans certains cas des produits toxiques comme l'hydrazine. En effet l'ensemble de ces contraintes ne permettant pas la réduction le prix du photo-watt solaire. C'est dans ce sens qu'on est obligé, non seulement d'utiliser des matériaux abondants, mais aussi maître en place des techniques de dépôt simples et peu cher, qui développent une technologie photovoltaïque économique et viable. C'est pour ces raisons que nous étions motivés pour choisir la technique CSVT pour l'élaboration des couches minces absorbantes CIS ou CIGS. Contrairement aux autres méthodes, la CSVT offre de nombreux avantages, tels que l'utilisation d'équipements peu chers, la simplicité de sa mise en œuvre et de dépôt à des températures modérées, sans vide secondaire ni étape de sulfurisation et avec peu de perte de matière.

IV.2.2. Bref Historique

La CSVT a été mise au point pour la première fois par John E. May du NREL-USA (National Renewable Energy Laboratory) en 1965 pour le dépôt du silicium [14]. Depuis ce

temps, la CSVT n'a cessé d'être utilisée comme procédé de dépôt. En 1985 Chu et al. [15] ont rapporté pour la première fois le dépôt par CSVT de couches minces CuInS_2 . Outre le silicium et les composés Cu-III-VI_2 , d'autres matériaux comme le CdTe [16], le ZnO [17], le GaAs [18] et même la pérovskite hybride [19] ont été également déposés avec succès par CSVT.

IV.2.3. Principe de la CSVT

La CSVT est une technique d'élaboration de couches minces qui dérive de la technique CVD (Chemical Vapor Deposition). Les deux techniques utilisent le même principe qui consiste à faire croître une couche relativement mince sur un substrat à partir de composés en phase gazeuse avec l'obtention d'un équilibre chimique réversible. Dans notre étude, le composé est une poudre de CuInSe_2 obtenue à partir d'un lingot du même matériau (chapitre III). La différence entre la CVD et la CSVT réside au niveau de la distance qui sépare le substrat de la source. Dans le cas de la CSVT, cette distance est de l'ordre de 1 à 2 *millimètre*, tandis qu'elle est de plusieurs centimètres pour la CVD. Cette faible distance offre à la CSVT plusieurs avantages, comme le gain de matière (taux de dépôt élevé et faible perte de matière) et une grande homogénéité des couches. C'est pour ces raisons que la CSVT est une technique très indiquée pour le dépôt de la couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires à grandes surfaces. Il faut cependant noter que l'adaptation de la méthode CSVT à la production d'un matériau donné se fait tout d'abord par le choix d'un agent de transport chimique. Il existe plusieurs agents de transport comme le HI ou le mélange $\text{H}_2\text{-HI-I}_2$ gazeux qui peuvent être utilisés dans la CSVT, mais le coût de ces gaz reste élevé. Pour les composés Cu-III-VI_2 , l'iode est connu pour être le meilleur agent de transport. L'iode solide a été ainsi choisi comme agent de transport chimique dans le cadre de notre travail.

IV.2.4. Dispositif expérimental

Dans le cadre des travaux de cette thèse, c'est la CSVT à réacteur horizontal ouvert qui a été choisie pour le dépôt des couches minces de CIS. Le schéma de principe du dispositif expérimental de notre technique est présenté par la *figure IV.1*. La *figure IV.2* montre un Zoom sur la zone de dépôt par CSVT. Le dispositif expérimental est constitué des éléments suivants :

- ❖ Un tube en quartz, de 40 *cm* de longueur et 3.5 *cm* de diamètre intérieur. dont la longueur peut varier de 20 à 30 *cm*.

- ❖ Un creuset en graphite contenant la source de précurseur en poudre de CuInSe_2 . Cette dernière est obtenue à partir d'un lingot de CuInSe_2 broyé (voir chapitre III).
- ❖ Un substrat en pyrex de 1 mm d'épaisseur, découpé exactement au diamètre intérieur de la zone de réaction.
- ❖ Un socle en quartz sous forme de baguette de 1 à 2 mm d'épaisseur, permet de fixer la distance entre la source et le substrat et d'instaurer un gradient de température ΔT variant de 20 à 60 °C [20,21], adéquat pour un transport optimal.
- ❖ Un système de chauffage constitué d'une barre de Kanthal en forme de "U", contrôlée par une source de tension, permet de chauffer la source et le substrat.
- ❖ Une spire chauffante permet le chauffage de l'iode.

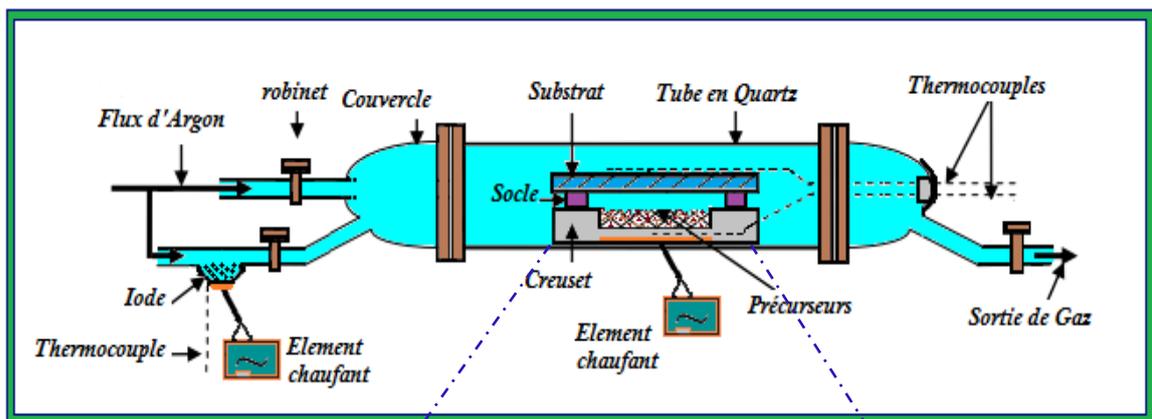


Figure IV.1 : Dispositif de dépôt de la technique CSVT.

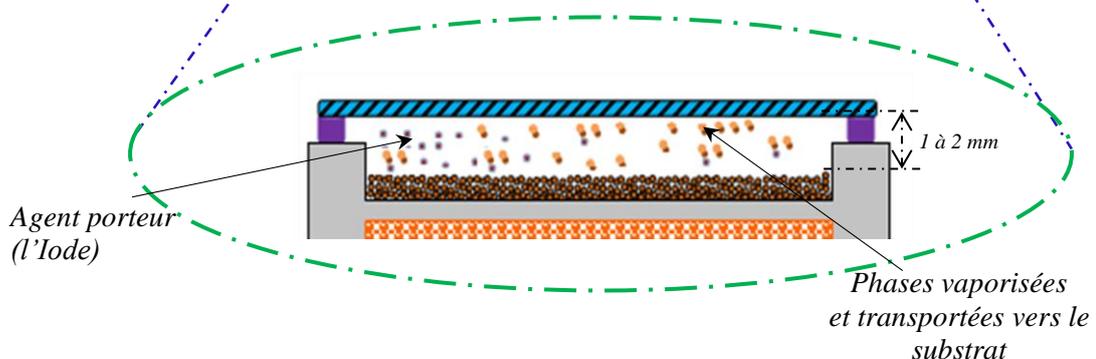
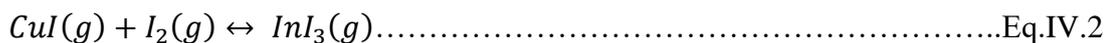
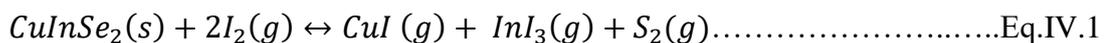


Figure IV.2 : Zoom sur la zone de dépôt par CSVT

- ❖ Deux thermocouples, permettant de suivre instantanément la température du substrat et de la source.
- ❖ Une quantité d'iode solide (agent de transport), de pureté 6N, est introduite dans le côté avant du tube en quartz (dans le sens du flux d'argon).
- ❖ Le tube en quartz qui contient la source est relié à une pompe qui fournit de l'argon pour balayer et pour nettoyer l'enceinte à travers deux robinets.

IV.2.5. Mode opératoire et principe de dépôt de la CSVT

Pour obtenir une meilleure adhérence des couches minces, on doit au préalable procéder à un bon nettoyage du substrat. Ce dernier est nettoyé en utilisant de l'acide chlorhydrique et de l'éthanol (avec l'eau dé-ionisée pour rincer). Le substrat d'épaisseur 1 mm est bien nettoyé et la poudre de précurseur qui sert de source est placée dans le creuset de réaction en graphite. Le substrat et la source sont séparés par des socles de 1 à 2 mm d'épaisseur. Le creuset de réaction est ensuite introduit au centre du tube en quartz (au-dessus de la barre chauffante) en même temps que des grains d'iode solide de pureté 6N sont placés dans la partie avant du tube comme il est montré sur la *figure IV.1*. Un premier balayage à froid avec de l'argon est effectué. Le flux d'argon permet l'évacuation de toutes les impuretés résiduelles se trouvant à l'intérieur du réacteur. Après cette étape de pompage, on porte la température de la source à 450 ou 550 °C avant l'ouverture du robinet de l'iode pour permettre à l'opération de dépôt de commencer. Le gradient de température entre la source et le substrat est d'environ 60 °C [20,21]. Les températures restent ensuite à peu près constantes pendant la durée de dépôt (1 heure ou 2 heures). La durée de dépôt est mesurée à partir du moment où le robinet de l'iode est ouvert. C'est à cet instant que la vapeur d'iode va réagir avec la poudre de CuInSe_2 , selon les réactions chimiques suivantes [22,23].



IV.3. Dépôt des couches minces de CuInSe_2

Après la synthèse et la caractérisation du matériau massif de CuInSe_2 réalisées dans le cadre du chapitre III, on procède à la déposition du composé CIS sous forme de couches minces. Pour cela, le lingot est broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes. Les conditions de broyage ont été optimisées pour obtenir des poudres dont la taille des grains est de l'ordre

de quelques dizaines de micromètres. Ces poudres seront utilisées comme sources à évaporer dans le réacteur horizontal (*Figure IV.1*) afin d'obtenir des couches minces absorbantes de CuInSe_2 . Ces couches minces sont élaborées à différentes températures de la source et à différents temps de dépôt (notant que la température du substrat est d'environ $60\text{ }^\circ\text{C}$ plus faible que celle de la source). Les paramètres de dépôt sont regroupés dans le *tableau IV.1*.

Echantillon	C1	C2	C3
Température de la source	450 °C	550 °C	550 °C
Durée du dépôt	1 heure	1 heure	2 heures

Tableau IV.1 : Conditions de dépôt des couches minces de CuInSe_2 .

Pour déterminer les conditions optimales de dépôt, les couches minces de CuInSe_2 déposées par la technique CSVT ont été soumises à diverses caractérisations : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la Spectroscopie par Dispersion d'Energie (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-visible et des mesures d'effet Hall.

IV.4. Analyse structurale et morphologique

IV.4.1. Analyse par Diffraction de Rayons X (DRX)

Nous avons effectué des analyses par diffraction de rayons X pour nous assurer de la qualité cristalline de nos couches, de la présence de la phase CIS chalcopyrite et d'éventuelles phases secondaires. Les résultats de la caractérisation par diffraction de rayons X des couches minces de CuInSe_2 déposés par la technique CSVT sont représentés sur les *figures IV.3, IV.4 et IV.5*. L'analyse structurale montre que les films C1 et C2 sont poly-cristallins, avec la présence de certaines phases binaires Cu_2Se , CuSe_2 et In_6Se_7 à côté de la phase principale CuInSe_2 . Le pic de la phase binaire CuSe_2 présente une forte intensité dans le spectre de l'échantillon C1 et disparaît du spectre de C2. La couche légèrement riche en cuivre (C1) montre la présence des phases binaires Cu_2Se et CuSe_2 qui sont plus intense que la phase In_6Se_7 . Guillén et al. [24] ont montré que pour un rapport $\text{Cu/In} > 1$, la phase secondaire Cu_2Se

peut coexister avec la phase ternaire CuInSe_2 . Pour la couche légèrement riche en indium (C2), c'est la phase binaire In_6Se_7 qui est prédominante.

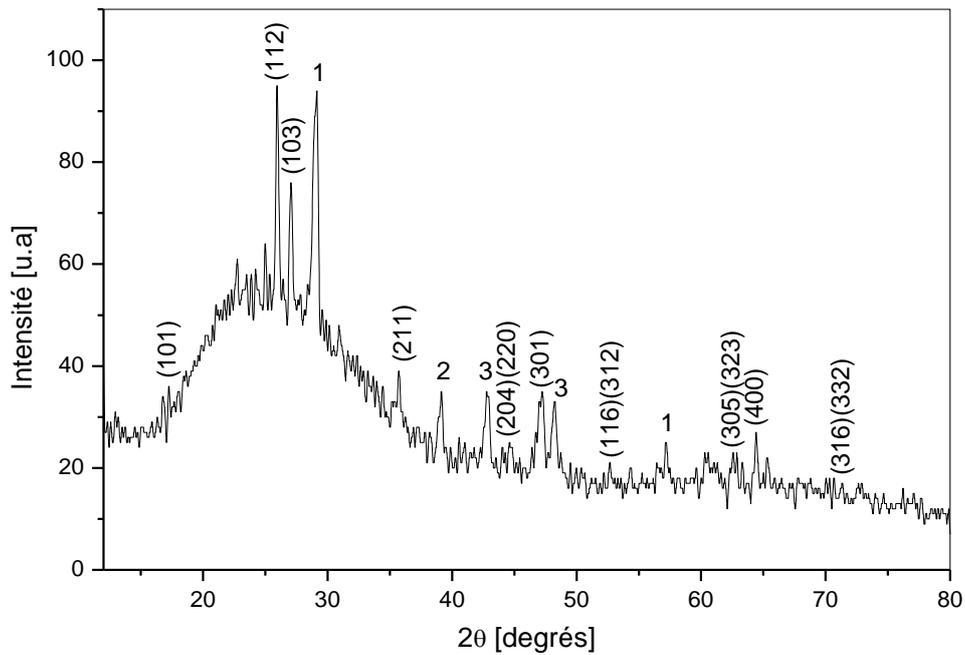


Figure IV.3 : Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C1.
Phases secondaires : 1. CuSe_2 , 2. In_6Se_7 , 3. Cu_2Se .

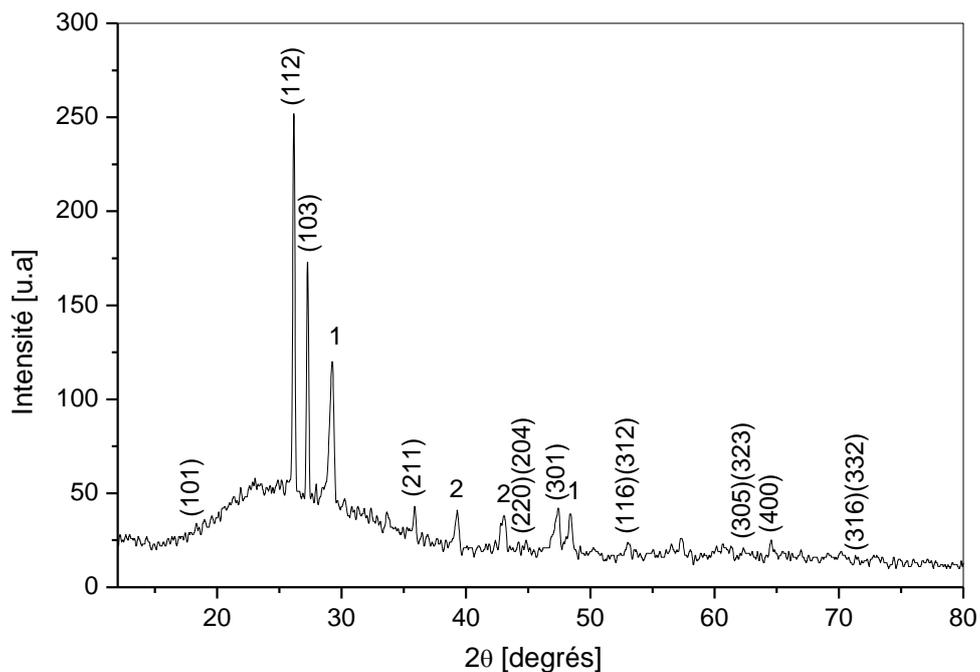


Figure IV.4 : Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C2.
Phases secondaires : 1. In_6Se_7 , 2. Cu_2Se .

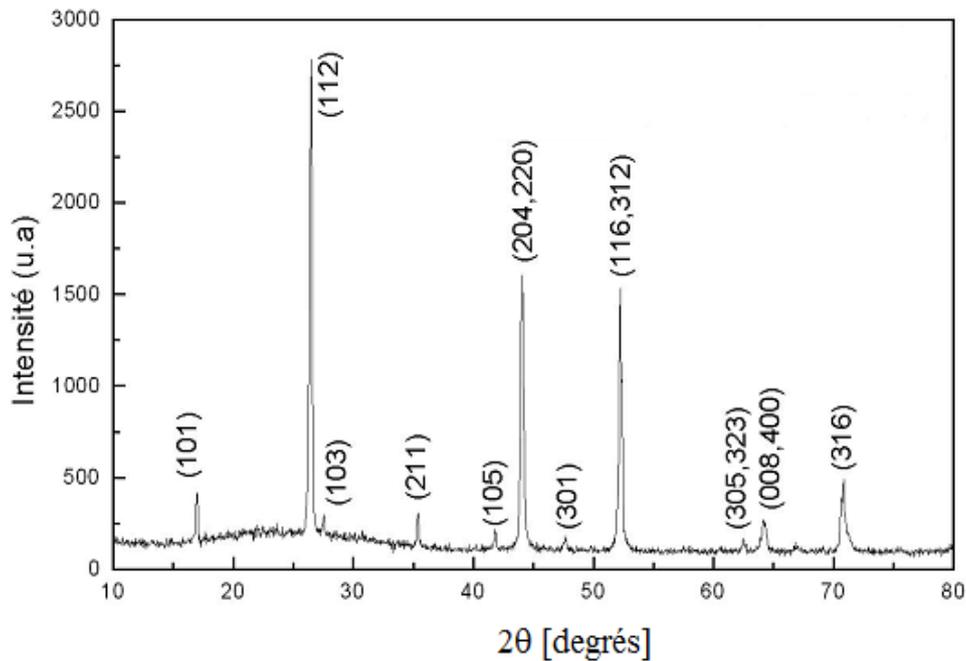


Figure IV.5 : Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon C3.

Sur le spectre de la couche C3 déposé à 550°C pendant 2 heures (Figure IV.5), on remarque la disparition des pics des phases binaires. Ce spectre ne montre que les pics du composé CuInSe_2 avec des plans d'orientations (112), (204, 220) et (116, 312) d'une forte intensité. Les spectres de diffraction de rayons X montrent que le plan d'orientation (112) a une très faible intensité pour le film C1 déposé à 450°C . D'autre part, les couches C2 et C3 qui ont été déposés à 550°C montrent une orientation préférentielle selon la direction (112). Kanan et al. [12] ont indiqué que les plans d'orientation (112) sont souhaitables pour la conversion photovoltaïque.

Un large pic apparaît entre 20 et 30 degrés sur les spectres des échantillons C1 à C2, ce pic provient du substrat en pyrex (Figure IV.6), sur lequel ont été déposées les différentes couches CIS. Ce pic est de moins en moins apparent lorsque la couche devient de plus en plus épaisse pour finalement disparaître dans le cas de l'échantillon C3, qui se distingue par la couche la plus épaisse et la plus homogène.

À partir des spectres des rayons X, nous avons calculé les paramètres du réseau a et c . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2. Les valeurs de ces paramètres sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [25]. La présence des pics caractéristiques de la structure chalcopyrite ((101), (211), (301), (305)) et le rapport des paramètres du réseau ($c/a \approx 2$), confirment que les couches déposées ont une structure chalcopyrite.

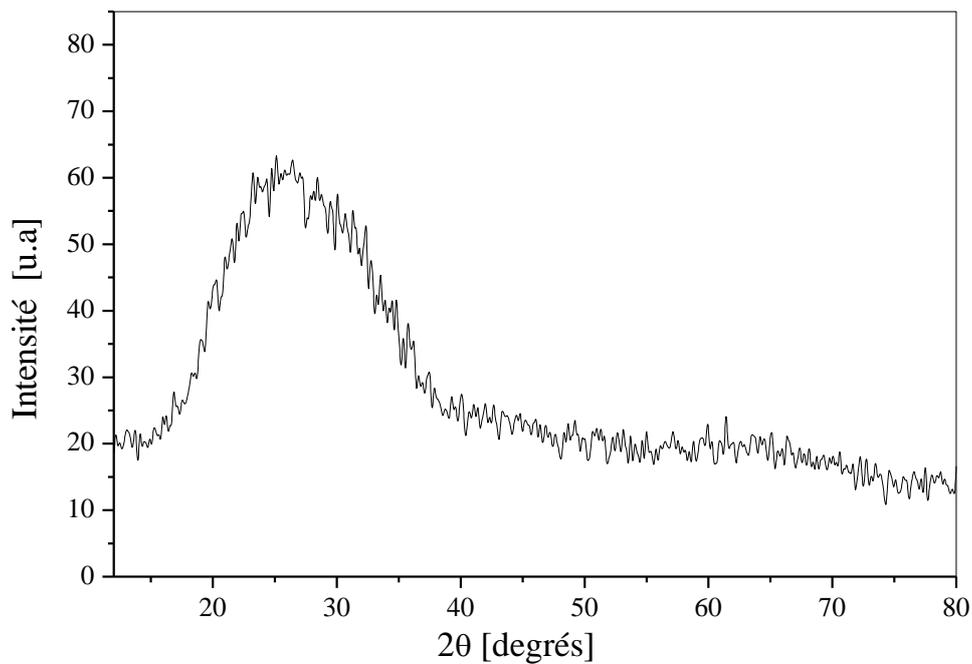


Figure IV.6 : Spectre de diffraction de rayons X du substrat en pyrex.

Echantillon	Paramètres de maille		Rapport c/a
	a (Å)	c (Å)	
C1	5.7922	11.7581	2.03
C2	5.7723	11.7363	2.03
C3	5.7530	11.5693	2.01

Tableau IV.2 : Paramètres de maille des couches préparées.

IV.4.2. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

IV.4.2.1. Principe d'analyse

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la cartographie de la surface des échantillons. Elle est aussi utilisée pour avoir des informations

sur la présence des éléments chimiques et leur teneur dans les échantillons préparés. Parfois, elle permet de décrire de nombreux aspects du solide à travers l'analyse des signaux émis au cours de l'interaction électron-matière. Dans tous les appareils de MEB, un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon à analyser. Ce faisceau est produit à l'aide d'un dispositif appelé "canon à électrons". Il existe deux principaux types de canons: les canons à émission thermoélectronique et les canons à effet de champ. Dans le cas des travaux de cette thèse, le dernier type a été utilisé pour l'analyse de la morphologie et la composition chimique de nos échantillons. Deux modes d'analyse sont disponibles sur le microscope électronique à balayage : l'analyse des électrons secondaires et l'analyse des rayons X. Les électrons secondaires sont sensibles au contraste topographique, ils permettent d'obtenir des images. Tandis que les rayons X sont utilisés pour identifier la composition chimique et l'abondance des éléments dans un échantillon.

IV.4.2.2. Mode opératoire

Un microscope électronique à balayage est constitué essentiellement d'une chambre sous vide, dans laquelle on place l'échantillon à étudier, un canon à électrons sous émission thermo-ionique (généralement c'est un filament chauffé qui libère des électrons), et peut être aussi par effet de champ, une colonne sous vide secondaire reliée à un ensemble lentilles électromagnétiques à fin de focaliser le faisceau d'électrons sur un échantillon, des détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon de CIS.

Après avoir établi un vide dans la chambre de l'échantillon et dans la colonne, une tension d'accélération comprise entre 10 et 15 kV est utilisée. La distance de travail définie comme étant la distance entre la sortie de la lentille objective et la surface de l'échantillon est comprise entre 5 et 10 mm . Les échantillons sont ensuite placés et l'analyse commence.

IV.4.2.3. Analyse de la morphologie des couches minces de CuInSe_2

Les images en surface des échantillons C1 à C3, obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) sont montrées par les *figures IV.7* à *IV.9*. L'analyse par MEB de l'échantillon C1 déposé à 450 °C durant 1 *heure* montre un début de cristallisation avec des amas de grains qui ont tendance à croître pour former la couche (*Figure IV.7*). Néanmoins, pour ces conditions de dépôt (température et durée), la couche obtenue reste très faiblement garni en cristallites. Contrairement à C1, les échantillons C2 et C3 présentent un aspect mieux garni, avec des cristallites de taille homogène. De plus, la couche C3 présente un aspect plus compact et moins rugueux avec une taille moyenne de grains d'environ 0.5 μm .

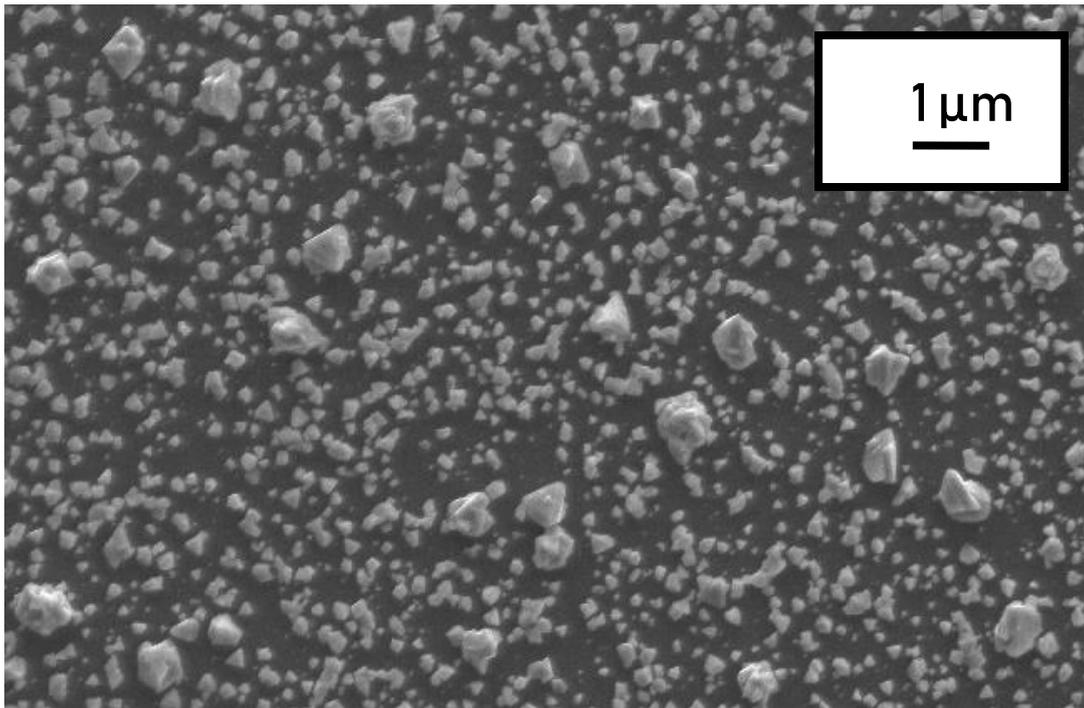


Figure IV.7 : Imagerie MEB de l'échantillon C1.

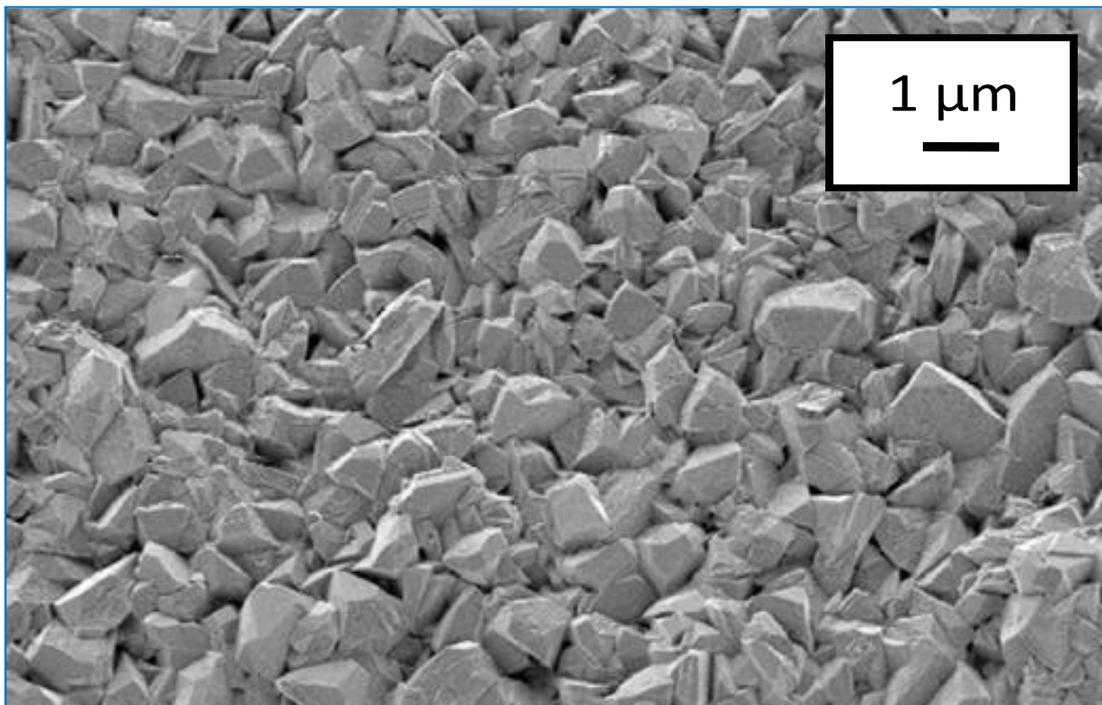


Figure IV.8 : Imagerie MEB de l'échantillon C2.

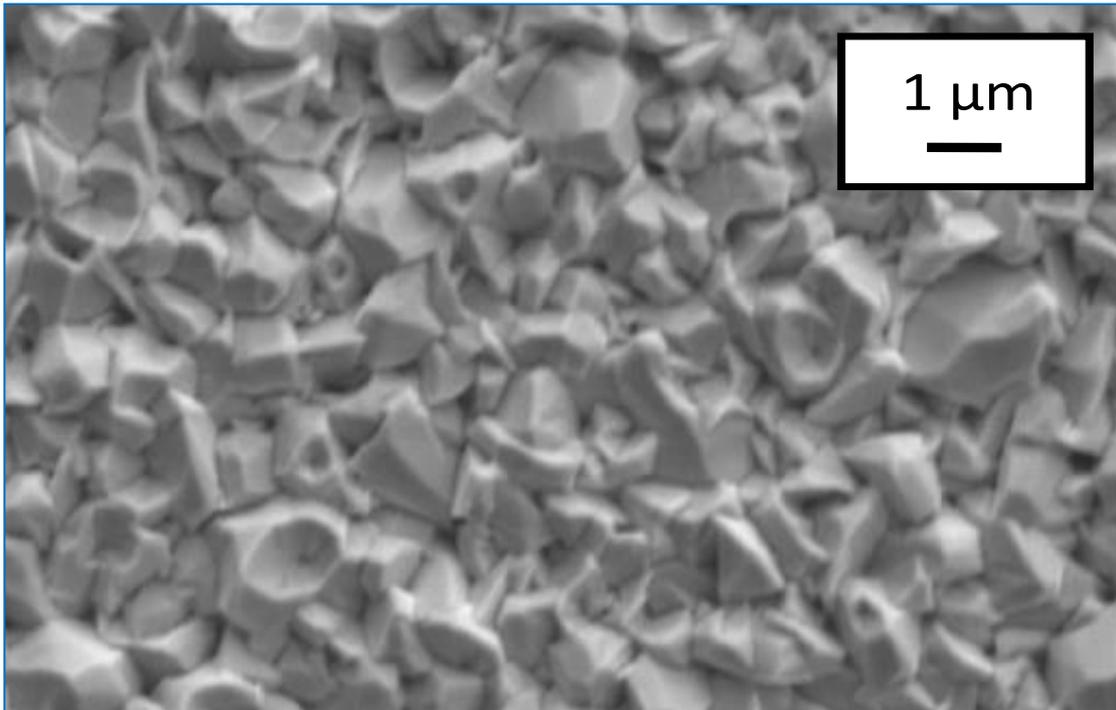


Figure IV.9 : Imagerie MEB de l'échantillon C3.

IV.4.2.4. Analyse compositionnelle

Avec le MEB on peut également faire de l'analyse élémentaire. La composition de nos échantillons est déterminée par Spectrométrie de Dispersion d'Energie (EDS), qui se base sur la détection des rayons X réémis par l'échantillon lors de l'interaction entre ce dernier et le faisceau d'électrons primaires. L'interaction engendre des excitations électroniques des niveaux de cœur des atomes de l'échantillon. L'énergie de ces rayons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses élémentaires. Ces analyses peuvent être qualitatives (identifications des éléments présents dans le matériau) ou quantitatives (pourcentage atomique et/ou massique de chaque élément).

Les compositions chimiques des éléments présents dans nos couches minces de CuInSe_2 , déposées à différentes températures et durées de dépôt, ont été déterminées par Spectrométrie de Dispersion d'Energie (EDS), et les résultats obtenus sont rapportés par le *tableau IV.3*.

La composition chimique des constituants est obtenue après analyse de cinq positions différentes de chaque couche analysée. On constate une variation significative de la composition chimique avec la température de la source.

Echantillon	Composition (at. %)				Rapport Cu/In	Rapport Se/(Cu+In)
	Cu	In	Se	I		
C1	23.32	21.26	49.58	5.84	1.10	1.10
C2	25.33	25.73	48.29	0.65	0.98	0.95
C3	24.61	25.68	49.48	0.23	0.96	0.98

Tableau IV.3 : Compositions chimiques des échantillons élaborés.

Le rapport Cu/In compris entre 0.96 et 1.10 montre que les échantillons obtenus présentent une quasi-stœchiométrie. L'échantillon C1 est légèrement riche en cuivre alors que C2 et C3 sont plutôt légèrement riches en indium. Des résultats similaires ont été rapportés par Zouaoui et al. [29] sur des couches minces de CuInSe_2 , déposés par la méthode CSVT à réacteur fermé sous vide.

La quantité d'iode dans les couches déposées diminue avec l'augmentation de la température et la durée de dépôt. Elle passe de 5 % pour $T_{\text{Source}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ à moins de 0.5 % pour $T_{\text{Source}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. Meeder et al. [30] ont montré que la surface des couches du ternaire CGS, déposées par le procédé CVD à deux étapes et à tube ouvert, peut être contaminée par l'iode, utilisé comme agent de transport dans le procédé de croissance des couches. Cette présence d'iode dans les couches déposées est plus prononcée dans les couches à composition stœchiométrique ou riches en cuivre [31]. Ceci est en accord avec les résultats obtenus, qui ont montré que les couches légèrement riches en cuivre sont beaucoup plus contaminées par l'iode que celles légèrement riches en indium. D'autre part, il a été montré par Sander et al. [32] que des traitements thermiques à température élevée permettent de résorber l'iode de la surface des couches.

L'étude morphologique réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage a montré que les couches légèrement riches en indium (C2 et C3) présentent une morphologie plus homogène que la couche légèrement riche en cuivre (C1), avec des cristallites mieux jointives (*Figures IV.8 et IV.9*). Ce phénomène a été observé par Klenk et al. [33].

IV.4.2.5. Calcul de l'épaisseur des couches déposées

Pour mesurer les épaisseurs des couches déposées (C2 et C3), on a procédé à une analyse par microscope électronique à balayage des coupes transversales de nos échantillons (*Figure IV.10*). Les épaisseurs des couches C2 et C3 ont été estimées respectivement à 2.5 et 3.5 μm .

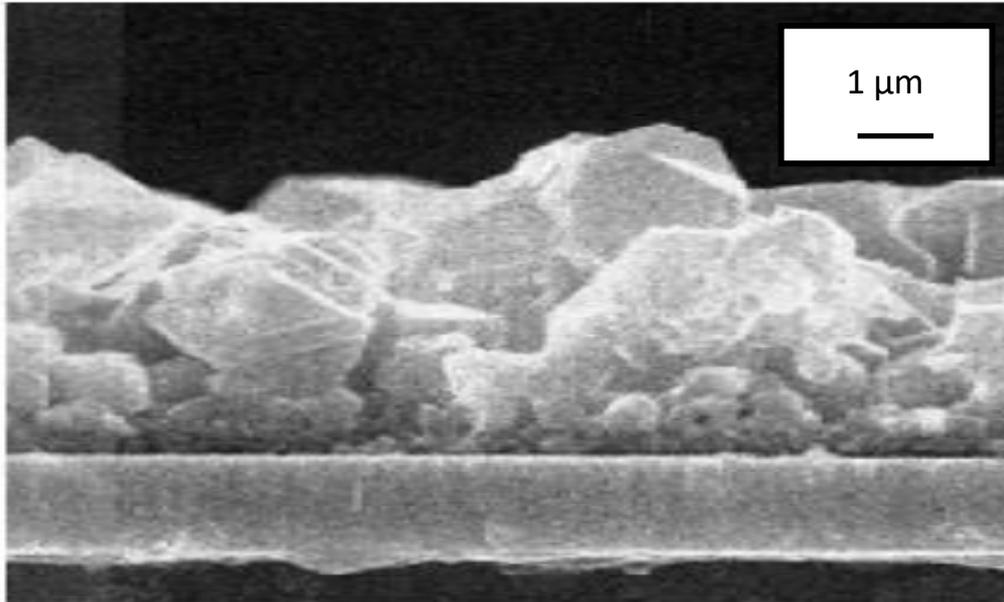


Figure IV.10 : Vue de la coupe transversale de l'échantillon C3.

IV.5. Analyse électrique

L'analyse électrique va nous permettre de déterminer les grandeurs caractérisant les propriétés électriques des couches minces de CuInSe_2 obtenus. Ces grandeurs sont la résistivité, la concentration des porteurs et leur mobilité, en plus de la constante de Hall qui nous permet de connaître le type de conductivité de nos couches.

IV.5.1. Conditions expérimentales

Les propriétés électriques des échantillons de CuInSe_2 élaborés, ont été déterminées à la température ambiante par des mesures d'effet Hall, en utilisant un HMS 3000. Cette caractérisation par effet Hall nécessite le passage par les étapes suivantes :

- ❖ Mesure de l'épaisseur de la couche déposée.

- ❖ Placement de la couche de CIS sur le porte échantillon du banc de mesure de l'appareil.
- ❖ Ouverture du logiciel d'exploitation.
- ❖ Mise à jour des paramètres d'entrée, tel que : la valeur du champ magnétique appliqué, la température de l'environnement, le courant injecté, l'épaisseur de l'échantillon, et enfin, le pas et le nombre de mesure.
- ❖ Mise en marche du logiciel d'exploitation pour l'obtention des valeurs des caractéristiques électriques tel que : la constante de Hall, la résistivité, la concentration des porteurs et leur mobilité.

IV.5.2. Résultats obtenus

Les valeurs obtenues, de la constante de Hall, la résistivité, la mobilité de Hall et la concentration des porteurs sont mentionnées dans le *tableau IV.4*. Les constantes de Hall ont été trouvées positives, ce qui montre que les couches de CuInSe_2 déposées présentent une conductivité de type *P*. De plus, les résultats obtenus montrent que C3 se distingue par de très bonnes caractéristiques électriques (faible résistivité et grande mobilité) comparativement à C2.

Echantillon	Constante de Hall (cm^3/C)	Type de Conductivité	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Concentration de porteurs (cm^{-3})
C2	17.8	<i>P</i>	0.76	23.22	$3.50 \cdot 10^{17}$
C3	9.92	<i>P</i>	0.024	414.5	$6.29 \cdot 10^{17}$

Tableau IV.4 : Caractéristiques électriques des échantillons C2 et C3.

IV.6. Analyse optique

Les propriétés optiques sont un facteur important pour l'absorption des rayons solaires par la couche absorbante, qui est un élément nécessaire pour la réalisation des cellules solaires.

IV.6.1. Photoluminescence

Le principe de la technique de la luminescence a été expliqué au chapitre III.

La *figure IV.11* montre la variation de l'intensité de la photoconductivité (P) en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour l'échantillon C3.

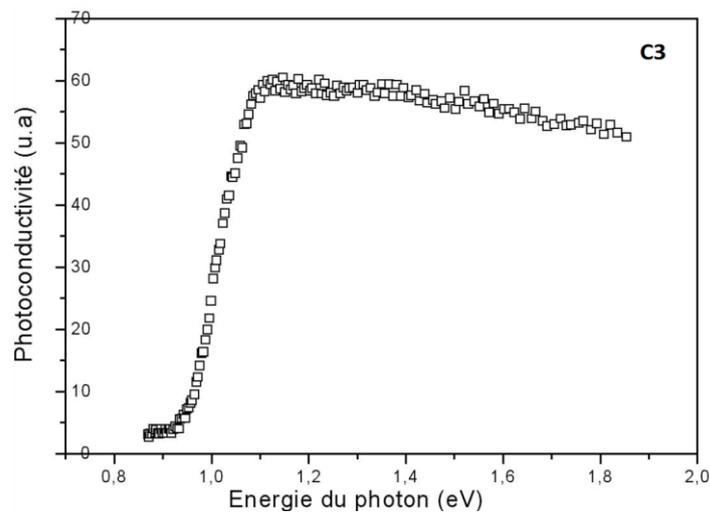


Figure IV.11 : Variation de l'intensité de la photoconductivité (P) en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) pour l'échantillon C3.

Sur le spectre de la photoconductivité obtenu, on constate une tendance à la saturation à haute énergie. Ceci montre que notre échantillon est caractérisé par une faible vitesse de recombinaison à la surface.

IV. 6.2. Détermination du gap optique

Le CuInSe_2 étant un semi-conducteur à gap direct, les gaps optiques peuvent être évalués en utilisant l'équation suivante [34]:

$$\alpha \cdot (h\nu) = A_{eff}(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots \text{Eq.IV.6}$$

Où,

α : coefficient d'absorption,

h : constante de Planck,

ν : fréquence des photons,

$h\nu$: énergie du photon,

A_{eff} : constante relative aux masses effectives des électrons et des trous présents dans les bandes d'énergie du matériau.

Puisque le CIS, élaboré dans le cadre de ce travail, est un matériau à gap direct, il est possible de déterminer la valeur de son gap optique (E_g), en traçant la courbe du coefficient $(P \cdot h\nu)^2$ en unités arbitraires en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) (**Figure IV.12**).

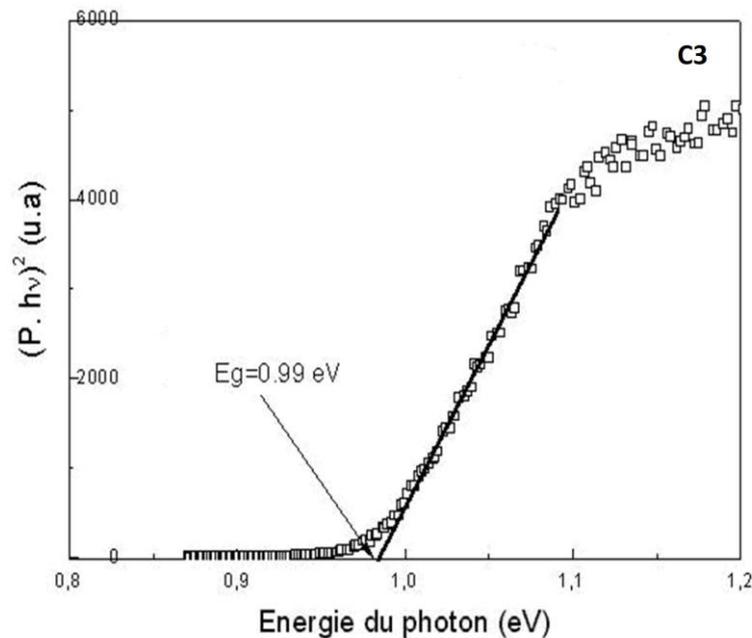


Figure IV.12 : Variation du coefficient $(P \cdot h\nu)^2$ en unités arbitraires en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) du CuInSe_2 élaboré (C3)

La valeur de l'énergie du gap de l'échantillon C3 est déterminée 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 $(P \cdot h\nu)^2 = 0$, donc $E_g = h\nu$. Dans ce cas, on retrouve la valeur du gap, qui est de l'ordre de $0,99 \text{ eV}$. Cette valeur est identique à celles rapportées par d'autres auteurs [35,36].

L'énergie du gap optique (E_g) peut résulter de l'existence de défauts physiques dans les couches. La photoluminescence, comme nous l'avons vu auparavant est une technique de

caractérisation qui peut fournir des informations très importantes relatives à l'existence de défauts dans un semi-conducteur.

IV. 6.3. Détermination du coefficient d'absorption

A partir de l'équation IV.6, on tire la relation donnant le coefficient d'absorption, soit :

$$\alpha = \frac{A_{\text{eff}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.7}$$

Où :

- ❖ E_g : Energie du gap ;
- ❖ A_{eff} : constante ($A_{\text{eff}} = 10^5\text{-}10^6$) [37] ;
- ❖ ν : fréquence du rayonnement ;
- ❖ h : constante de Planck.

La valeur du coefficient d'absorption (α) déterminée par l'équation IV.7 a été trouvée supérieure à 10^5 cm^{-1}

IV.7. Conclusion

Des couches minces de CuInSe_2 ont été déposées en utilisant la technique CSVT, qui se distingue par sa simplicité et son faible coût. Des paramètres optimaux (température et durée) de dépôt des couches minces de CuInSe_2 ont été déterminés. Nous avons montré que la température de la source des précurseurs et la durée de dépôt sont des paramètres très importants pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de CIS élaborées par CSVT. On a constaté que l'augmentation de la température de la source et la durée de dépôt améliore les propriétés morphologiques, structurales et optoélectroniques des couches minces de CuInSe_2 . L'analyse morphologique réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'échantillon C1 déposé à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 1 heure montre un début de cristallisation avec des amas de grains qui ont tendance à croître pour former la couche. Néanmoins, pour ces conditions de dépôt (température et durée), la couche obtenue reste très faiblement garni en cristallites. De plus, l'analyse par DRX a montré une forte présence de plusieurs phases secondaires à cotée d'une faible présence de la phase principale.

L'orientation préférentielle suivant le plan (112) a été obtenue pour les couches C2 et C3, déposées à des températures de la source de 550 °C. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse de la composition chimique des constituants des couches déposées, nous a montré la quasi-stœchiométrie de ces couches avec un rapport Cu/In variant de 0.96 à 0.98. Les études structurales des couches minces déposées, nous en permis de constater que ces couches sont poly-cristallines et de structure chalcopyrite. Des caractérisations par effet Hall ont montré que les couches de CuInSe_2 déposées présentent une conductivité de type *P*. De plus, la couche C3 déposée durant 2 heures se distingue par une faible résistivité ($0.024 \Omega.cm$) et une bonne mobilité des porteurs ($414.5 \text{ cm}^2v^{-1}s^{-1}$). La mesure de la photoconductivité de la couche C3 nous a permis de déterminer la valeur de son gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de 0.99 eV. Aussi, le coefficient d'absorption a été trouvé supérieur à 10^5 cm^{-1} .

Finalement, l'étude des propriétés structurale, morphologique, électrique et optique des couches minces de CuInSe_2 , déposées par la technique CSVT, nous a permis de déduire que la couche déposée à 550 °C pendant 2 heures présente les meilleures propriétés cristallographiques et optoélectroniques. Son utilisation comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, va conduire à l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

IV.8. Références

- [1] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, *Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22.6%* Phys. Status Solidi RRL, 10, 583–586 (2016).
- [2] H-H Sheu, Y-T Hsu, S-Y Jian, S-C Liang, *The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique*, Vacuum, 131, 278-284, (2016).
- [3] H. J. Meadows, S. Misra, B. J. Simonds, M. Kurihara, T. Schuler, V. R-Adonis, A. Bhatia, M. A. Scarpull and P. J. Dale, “*Laser annealing of electrodeposited CuInSe_2 semiconductor precursors: experiment and modeling*”, J. Mater. Chem. C, 5, 1336-1345, (2017).
- [4] H. K. Yong, W. D. Hyun, K. Hyoungsub, and K. C. Hyung, “*Composition Control of CuInSe_2 Thin Films Using Cu/In Stacked Structure in Coulometric Controlled Electrodeposition Process*”, J. Nanosci. Nanotechnol, 15, 10 (2015).
- [5] R. Guan, L. Cao, Q. Sun, and Y. Cao, “*Effects of Preparation Conditions on the CuInS_2 Films Prepared by One-Step Electrodeposition Method*”, Journal of Nanomaterials Volume 2015, 8 p. (2015).
- [6] J-F. Fang, D-C. Perng, J-W Chen, “*Mechanism of forming (2 2 0/2 0 4)-oriented CuInSe_2 film on Al:ZnO substrate using a two-step selenization process*”, Journal of Crystal Growth 321, 106–112, (2011).
- [7] N. Yeranyan, S. Petrosyan, A. Musayelyan, L. Arutiunyan, K. Avdjyan, “*Investigation of the Impact of the Selenization Temperature on Parameters of CIS Thin Films*”, Armenian Journal of Physics, 10, 1-8 (2017).
- [8] J. C. Park, M. Al-Jassim, and T.-W. Kim, “*Optimization of vertical and lateral distances between target and substrate in deposition process of CuGaSe_2 thin films using one-step sputtering*”, Mater. Express, 7, 35-42 (2017).
- [9] J. R. Kumar, S. Ananthakumar, and S. M. Babu, *Influence of Capping Ligand and Synthesis Method on Structure and Morphology of Aqueous Phase Synthesized CuInSe_2 Nanoparticles*, Journal of Electronic Materials, 47, 296-305, (2017).

- [10] H. Yoon, J. H. Woo, B. Joshi, Y. M. Ra, S. S. Yoon, H. Y. Kim, S. Ahn, J. H. Yun, J. Gwak, K-H. Yoon, and S. C. James, *CuInSe₂ (CIS) Thin Film Solar Cells by Electrostatic Spray Deposition*, *Journal of Electrochemical Society*, 159 (4) H444-H449 (2012).
- [11] Y. Oh, K. Woo, D Lee, H. Lee, K. Kim, I. Kim, Z Zhong, S Jeong, and J. Moon, *Role of Anions in Aqueous Sol–Gel Process Enabling Flexible Cu(In,Ga)S₂ Thin-Film Solar Cells*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (20), pp 17740–1774 (2014).
- [12] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, “*Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe₂ thin films*”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 81, 379 (2004).
- [13] S. M. McLeod, C. J. Hages, N. J. Carter and R. Agrawal, “*Synthesis and characterization of 15% efficient CIGSSe solar cells from nanoparticle inks*”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23,1550-1556, (2015).
- [14] J. E. May, “*Kinetics of Epitaxial Silicon Deposition by a low Pressure Iodide Process*”, *Journal of the electrochemical society*, vol. 112, 710, (1965).
- [15] T. L. Chu, S. S . Chu, C. P. Chien, and D. H. Lo, “*Cooper Indium disulfide films by close-spacing chemical transport*”, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology*, Vol. 132, N°8, (1985).
- [16] C.H. Vásquez, M.L. Aguilera, M.G. Trujillo, J.M.F. Márquez, D.J. Olarte, S.G. Hernández, and A.C. Orea, “*Enhancement of CdS/CdTe solar cells by the interbuilding of a nanostructured Te-rich layer*”, *Mater. Res. Express* 4 086403 (2017).
- [17] J. M. Arroyo, J.F. Rommeluère, M. Barbé, F. Jomard, A.T. Carli, O. Gorochoy, Y. Marfaing and P. Galtier, “*Growth and Electrical Properties of ZnO Grown by Closed Space Vapor Transport on Sapphire Substrates*”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 864 (2005).
- [18] J. Boucher, and S. Boettcher, “*Arsenic antisite and oxygen incorporation trends in GaAs grown by water-mediated close-spaced vapor transport*”, *Journal of applied physics* 121, 093102 (2017).
- [19] G. Li, J. Y. L. Ho, M. Wong, and H-S. Kwok, “*Low cost, high throughput and centimeter-scale fabrication of efficient hybrid perovskite solar cells by closed space vapor transport*”, *Phys. Status Solidi RRL* 10, No. 2, 153–157 / DOI (2016).

- [20] G. Massé, K. Guenoun, K. Djessas, F. Guastavino, “*p-and n-type CuInSe_2 thin films grown by close-spaced vapour transport*”, Thin Solid Films 293, 45-51 (1997).
- [21] K. Guenoun, K. Djessas, and G. Massé, “*Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe_2 depositions*”, Journal of Applied Physics 84, 589; (1998).
- [22] K. Djessas and G. Massé, “*Characterization of $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}$, thin films and heterojunctions grown by close-spaced vapour transport*”, Thin Solid Films, 232, 194-200 (1993)
- [23] G. Masse and K, Djessas, “*Close-spaced vapour transport of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , and $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$* ”, Thin Solid Films. 226, 258 (1993).
- [24] C. Guillén, M.A. Martinez, J. Herrero, “ *CuInSe_2 thin films obtained by a novel electrodeposition and sputtering combined method*”, Vacuum, 58, 594-601 (2000).
- [25] W.W. Lam, I. Shih, “*Crystal growth of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ by horizontal bridgman method*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 50, 111-117 (1998).
- [26] R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock, D. Cahen “*Physical Vapor Deposition of CuInX_2 ($X= \text{S}, \text{Se}$) Thin Films: A Model for the Growth Mechanism*”, Solid State Phenomena, 37-38, 509-514 (1994).
- [27] A.A.I. Al-Bassam, “*Electrodeposition of CuInSe_2 thin films and their characteristics*”, Physica B, 266, 192-197 (1999).
- [28] H.W. Schock, U. Rau, “*The role of structural properties and defects for the performance of Cu -chalcopyrite-based thin-film solar cells*”, Physica, B 308–310, 1081-1085 (2001).
- [29] A. Zouaoui, M. Lachab, M.L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinarès, N. Kesri, “*Structural, compositional and photoluminescence characteristics of CuInSe_2 thin films prepared by close-spaced vapor transport*”, Thin Solid Films 339, 10-18 (1999).
- [30] A. Meeder, L. Weinhardt, R. Stresing, D. Fuertes Marron, R. Wurz, S.M. Babu, T. Schedel-Niedrig, M.C. Lux-Steiner, C. Heske, E. Umbach, “*Surface and bulk properties of CuGaSe_2 thin films*”, J. Phys. Chem. Solids 64, 1553-1557 (2003).

- [31] A. Meeder, D. Fuertes Marron, V. Tezlevan, E. Arushanov, A. Rumberg, T. Schedel-Niedrig, M.C. Lux-Steiner, “Radiative recombination in CVT-grown CuGaSe_2 single crystals and thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 431–432, 214-218 (2003).
- [32] M. Sander, W. Jaegermann, H.J. Lewerenz, “Site-Specific Surface Interaction of Adsorbed H_2O and Halogens on CuInSe , Surfaces”, *J. Phys. Chem.* 96, 782 (1992).
- [33] R. Klenk, T. Walter, H.W. Schock, D. Cahen, *Polycrystalline semiconducteurs III*”, *Solid State Phenomena* 37-38, 506 (1994).
- [34] A. Bouraiou, M. S. Aida, O. Meglali and N. Attaf, “Potential effect on the properties of CuInSe_2 thin films deposited using two-electrode system”, *Curr. Appl. Phys.*, 11, 1173–1178 (2011).
- [35] T. Maeda, W. Gong, and T. Wada, “Crystallographic and optical properties and band structures of CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , and CuIn_5Se_8 phases in Cu-poor $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ pseudo-binary system”, *Japanese Journal of Applied Physics* 55, 04ES15 (2016).
- [36] M. Buffiere, T. Lepetit, S. Khelifi, and A-A. El Mel, “Interface Engineering in CuInSe_2 Solar Cells Using Ammonium Sulfide Vapors”, *Sol. RRL*, 1(6), 1700067 (2017).
- [37] H. Sakata, and H. Ogawa, “Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe_2 films” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63, 259-265 (2000).

Conclusion Générale

La présentation des différents types de matériaux utilisés dans l'industrie photovoltaïque, nous a permis de constater l'avantage offert par l'utilisation du composé Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) en général et le CuInSe_2 (CIS) en particulier dans la fabrication des cellules solaires. Parmi ces avantages, on peut citer le coefficient d'absorption élevé, le gap direct et la largeur de la bande interdite appropriée, en plus du faible coût de production des cellules solaires fabriquées à base de ce matériau. Par ailleurs, l'étude des propriétés structurale, électrique et optique du composé CIS a montré qu'il existe une présence d'un grand nombre de défauts intrinsèques qui sont électriquement actifs. Il est à noter que malgré l'intérêt porté à ces composés pour l'utilisation photovoltaïque, leurs applications restent limitées, et ceci à cause de la structure complexe de leurs défauts intrinsèques, dont l'identification reste incomplète à cause du manque de données expérimentales. Ainsi, des efforts considérables doivent être fournis, afin de comprendre davantage les propriétés du CIS et d'optimiser son utilisation pour la fabrication des composants photovoltaïques. Le passage en revue des différentes méthodes utilisées pour l'élaboration des lingots et le dépôt en couches minces des composés à structure chalcopyrite a montré que la technique de Bridgman paraît la mieux adaptée pour la fabrication des lingots de CuInSe_2 . Pour les dépôts en couches minces, il a été constaté que la technique de dépôt chimique par transport de phase vapeur à courte distance (CSVT) se présente comme une technique simple et moins coûteuse. Grâce à la technique de Bridgman verticale, nous nous sommes parvenu dans un premier temps à synthétiser un lingot de CIS, de haute qualité cristalline, constitué uniquement de la phase chalcopyrite CuInSe_2 , qui est très indiquée pour la conversion photovoltaïque. De

nombreux paramètres sont cependant à prendre en compte lors de ce processus de synthèse. Un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} torr doit être assuré dans le tube en quartz, qui contient le mélange des trois éléments (cuivre, indium et sélénium), afin d'éliminer toute impureté envisagée, avant d'isoler le mélange d'éléments chimiques du milieu extérieur par scellement. Il faut choisir l'épaisseur du tube en quartz de telle sorte qu'il puisse supporter des pressions élevées lorsque la température augmente. Un cycle thermique d'élaboration est bien optimisé pour éviter l'explosion du tube en quartz, ainsi que pour obtenir des lingots de bonne qualité cristalline. Après élaboration, un lingot brillant, compact et homogène a été obtenu. Des analyses par diffraction de rayons X ont montré que le composé de CuInSe_2 obtenu cristallise sous forme chalcopyrite avec une direction préférentielle (112). L'analyse par spectrophotomètre nous a permis de constater la bonne absorption du composé CuInSe_2 . La largeur de la bande interdite déduite à température ambiante a été trouvée proche de 1.05 eV. Des caractérisations électriques par mesure d'effet Hall et de résistivité ont permis de déduire que l'échantillon élaboré présente une conductivité de type P , une faible résistivité et une bonne mobilité. Le massif de CuInSe_2 obtenu, est ensuite broyé et tamisé, pour être utilisé comme précurseur dans l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche absorbante des cellules solaires à base de CIS.

Dans un deuxième temps, des couches minces de CuInSe_2 ont été déposées en utilisant la technique CSVT, qui se distingue par sa simplicité et son faible coût. Des paramètres optimums (température et durée) de dépôt des couches minces de CuInSe_2 ont été déterminés. Nous avons montré que la température de la source des précurseurs et la durée de dépôt sont des paramètres très importants pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques des couches minces de CIS élaborées par CSVT. On a constaté que l'augmentation de la température de la source et la durée de dépôt améliore les propriétés morphologiques, structurales et optoélectroniques des couches minces de CuInSe_2 . L'analyse morphologique réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'échantillon déposé à 450 °C durant 1 heure montre un début de cristallisation avec des amas de grains qui ont tendance à croître pour former la couche. Néanmoins, pour ces conditions de dépôt (température et durée), la couche obtenue reste très faiblement garnie en cristallites. De plus, l'analyse par DRX a montré une forte présence de plusieurs phases secondaires (CuSe_2 , In_6Se_7 et Cu_2Se) à côté d'une faible présence de la phase principale, pour les couches C1 et C2. Ces phases vont altérer les propriétés physico-chimiques des couches minces déposées et vont entraîner la limitation des performances de la couche absorbante et par conséquent, le rendement de conversion des cellules solaires à base de CIS. Pour des valeurs de température

plus élevées (550 °C) et de durées de dépôt plus longues (2 heures), les phases secondaires disparaissent. L'orientation préférentielle suivant le plan (112) a été obtenue pour les couches C2 et C3, déposées à des températures de la source de 550 °C. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse de la composition chimique des constituants des couches déposées, nous a montré la quasi-stœchiométrie de ces couches avec un rapport Cu/In variant de 0.96 à 0.98. De plus, l'analyse morphologique de l'échantillon C3, a montré que la couche déposée, présente un aspect homogène et bien garni en cristallites, avec une taille moyenne de grains d'environ $0.3 \mu m$ et une épaisseur moyenne de la couche estimée à $3.5 \mu m$. Les études structurales des couches minces déposées, nous en permis de constater que ces couches sont poly-cristallines et de structure chalcopyrite. Des caractérisations par effet Hall ont montré que les couches de $CuInSe_2$ déposées présentent une conductivité de type *P*. De plus, la couche C3 déposée durant 2 heures se distingue par une faible résistivité ($0.024 \Omega.cm$) et une bonne mobilité des porteurs ($414.5 cm^2v^{-1}s^{-1}$). La mesure de la photoconductivité de la couche C3 nous a permis de déterminer la valeur de son gap à la température ambiante. Elle a été trouvée proche de $0.99 eV$. Aussi, le coefficient d'absorption a été trouvé supérieur à $10^5 cm^{-1}$.

Finalement, l'étude des propriétés structurale, morphologique, électrique et optique des couches minces de $CuInSe_2$, déposées par la technique CSVT, nous a permis de déduire que la couche déposée à 550 °C pendant 2 heures présente les meilleures propriétés cristallographiques et optoélectroniques. Son utilisation comme couche absorbante dans la fabrication des cellules solaires, va conduire à l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque.

