



Thèse de Doctorat Unique

Présentée par

Demba DIALLO

pour obtenir le grade de

Docteur ès-Sciences

Spécialité : Energie Solaire, matériaux et Systèmes (SOLMATS)

Thème : Simulation sous Scaps des défauts accepteurs du matériau de diséléniure, de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) pour l'amélioration de la qualité des cellules solaires

soutenue le 19/08/2017 devant le jury composé de :

Président	M. Grégoire SISSOKO	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Directeur	M. Moustapha DIENG	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Rapporteur	M. Babacar MBOW	Professeur Assimilé	FST/UCAD
	M. Mamadou BARRY	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Examineur	M. Bassirou BA	Professeur Titulaire	FST/UCAD
	M. Cheikh SENE	Professeur Titulaire	FST/UCAD

Remerciements

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

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à Mr Moustapha Dieng, Professeur titulaire à la faculté des sciences et techniques de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, qui par ses enseignements et ses conseils ont été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire de Thèse.

Que M. Grégoire Sissoko, Professeur Titulaire de classe exceptionnelle des Universités, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement M. Mamadou BARRY Professeur Titulaire au département de Mathématique à l'université Cheikh Anta Diop et Mr Babacar Mbow Professeur Assimilé à l'université Cheikh Anta Diop. Pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés d'examiner en avance ce modeste mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur Bassirou BA et au Professeur Cheikh SENE, qui ont bien voulu participer au jury et examiner ce travail.

Enfin je remercie tous mes confrères du département de physique et particulièrement à ceux du laboratoire de LASES.

Dédicaces

En témoignage d'amour et de respect à tous ceux qui me sont chers,
je dédie ce modeste travail à :

Mes parents : mon défunt père **Sadiouma Diallo** et plus particulièrement à ma mère **Mame Marième Niasse**, qui m'a encouragé, aidé, guidé, conseillé et soutenu. (Que le bon Dieu me la garde et me donne la vie pour la remercier).

Mes précieux frères et sœurs ; **Aida Diallo**, **Gnouma Diallo** et **Moussa Diallo**, à qui je souhaite réussite et persévérance dans tous ce qu'ils entreprennent.

Ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et conseillé tout au long des épreuves et qui ont donné lumière à ce travail, plus particulièrement à **Alain Kassine Ehemba**.

Merci à tous.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Concepts de base des piles solaires	4
1.1 Les propriétés générales et applications des cellules photovoltaïques . . .	5
1.1.1 Les énergies renouvelables	5
1.1.2 Énergie solaire	5
a. Énergie solaire thermique	5
b. Énergie solaire photovoltaïque	6
1.1.3 La conversion photovoltaïque	6
a. Historique	6
b. Principe de fonctionnement d'une cellule photovol- taïque	6
1.1.4 Les différentes filières photovoltaïque	9
a. Cellule photovoltaïque à base de Silicium cristallin . . .	9
b. Cellule photovoltaïque à base de Cu(In,Ga)Se_2	10
1.1.5 Le rendement de conversion électrique	11
1.2 Pile solaire :principe et caractéristiques	11
1.2.1 Principe	11
1.2.2 Caractéristiques des cellules solaires	13

1.3	Méthodes de caractérisation électriques	15
1.3.1	Caractérisation courant-tension	17
1.3.2	Mesure du rendement	19
1.3.3	Mesure de capacité-tension et de spectroscopie d'admittance	20
1.4	Recombinaison (volume) Schokley-Read-Hall	24
1.5	Recombinaison radiative	25
1.6	Recombinaison Auger	26
1.7	Recombinaison en surface	26
1.8	Recherche de défauts	27
1.9	Défauts dans les semi-conducteurs	28
1.9.1	Les défauts cristallographiques	28
a.	Les joints de grains	28
b.	Les défauts intra-granulaires	29
1.9.2	Les défauts chimiques	30
1.10	Mesure des paramètre électrique d'une cellule solaire par la méthode de la spectroscopie d'impédance [26]	30
1.11	Conclusion	33
2	La cellule à base de CIGS	34
2.1	Structure de la cellule	34
2.2	Propriétés du CIGS	36
2.2.1	Structures	36
a.	Structure cristalline	36
b.	Orientation cristalline	39
2.2.2	Propriétés électroniques du CIGS	40
2.2.3	Propriétés optiques	41
2.2.4	Le type de dopage	42

2.3	Surface libre du CIGS	42
2.4	Propriétés du sulfure de cadmium CdS	42
2.4.1	Propriétés cristallographiques	43
2.4.2	Propriété électrique du sulfure de cadmium CdS	44
2.4.3	Propriétés optiques	45
2.5	Interface CdS/CIGS	45
2.6	Conclusion	45
3	Le logiciel de simulation numérique pour les PV en couche mince	
	(SCAPS)	46
3.1	Présentation du logiciel SCAPS	47
3.1.1	Bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur	47
a.	Aperçu théorique	47
b.	Phénomènes de transport	47
3.1.2	Logique de programmation	48
3.2	Le choix du logiciel SCAPS	50
3.2.1	Présentation de quelques logiciels similaires	50
a.	ASA	51
b.	AMPS	51
c.	PC1D	52
3.2.2	Comparaison avec le logiciel SCAPS	52
3.3	Conclusion	53
4	Modélisation et simulation de cellules solaires à base de CIGS sur	
	SCAPS	55
4.1	Problématique	55
4.2	Définition de la cellule solaire dans SCAPS	56
4.2.1	Edition de la structure d'une cellule solaire	57

4.2.2	Définition de la couche de CIGS	58
4.3	Paramètres physiques utilisés dans la simulation	60
4.4	Conclusion	61
5	Présentation des résultats obtenus	62
5.1	Présentation de la cellule étudiée	62
5.2	Étude numérique des paramètres	64
5.3	Résultats des simulations obtenus	67
5.3.1	Effet des défauts accepteurs du matériau CIGS sur la qualité des cellules solaires	69
5.3.2	L'influence de l'épaisseur de l'émetteur CdS sur la perfor- mance de la cellule solaire à CIGS aux défauts accepteurs . . .	80
a.	Caractéristique courant-tension (J-V)	80
b.	Caractéristiques capacitance – tension C-V et capa- cité – fréquence C-f	81
c.	Caractéristique conductance – fréquence (G-f)	84
d.	Diagramme de NYQUIST	85
e.	Diagramme de BODE : phase de l'impédance dyna- mique	87
5.3.3	Conclusion	90
	Conclusion générale	91
	Publications	101

Table des figures

1.1	processus d'absorption de la lumière dans un matériau	7
1.2	Processus de transfert d'énergie des photons aux porteurs de charges	8
1.3	Monocristallin	10
1.4	Polycristallin	10
1.5	Structure de la cellule PV à base de CIGS	12
1.6	Spectre électromagnétique solaire	14
1.7	Définition du nombre d'air-masse	15
1.8	Caractéristiques $J(V)$ à l'obscurité et sous éclairage d'une cellule photovoltaïque	18
1.9	Schéma équivalent d'une cellule réelle	18
1.10	Impédance d'une résistance pure	30
1.11	Impédance d'une capacité pure	31
1.12	Impédance d'une inductance pure	31
1.13	Impédance d'un circuit R-C en série	31
1.14	Impédance d'un circuit R-L en série	32
1.15	Impédance d'un circuit R-C en parallèle	32
1.16	Impédance d'un circuit R-L en parallèle	32
2.1	Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite d'après.	37

2.2	a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante.	
	b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu_2Se et In_2Se_3 . « Ch. » signifie chalcopyrite, « Sp.» signifie sphalérite.	38
2.3	Structure cristalline du CIGS et Structure de la chalcopyrite, perspective et projection cotée. (Cu en noir, In ou Ga gris et Se en blanc)	
	40
2.4	Structure cristalline du ZnO	43
3.1	Accès au point de fonctionnement et au premier point de calcul	49
3.2	Comparaison des résultats de la simulation par différents programmes de simulation d'un cas de test simple (une cellule n^+p CdS / CdTe avec des niveaux d'état profonds : (a) champ électrique $E(x)$ lorsque la cellule est à son point de puissance maximale; (B) courbes J-V.	53
4.1	Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal	57
4.2	Définition de la structure de la cellule solaire à étudier	58
4.3	Propriétés de la couche étudiée	59
5.1	Le schéma simplifié de la cellule étudiée	63
5.2	Diagramme de bande proposé du modèle 1D utilisé pour la simulation.	63
5.3	Les processus de base impliqués dans la recombinaison SRH par un défaut accepteur : (a) capture d'électrons; (b) émission de trous; (c) capture de trous; (d) émission d'électrons.	65
5.4	Les processus de base impliqués dans la recombinaison par un défaut multivalent avec quatre différents états de charge ($N=4$).	65
5.5	Le diagramme polaire des densités d'électrons et de trous en fonction de l'épaisseur de la base (CIGS) à la présence des différents types de défauts.	68
5.6	Effet des défauts accepteurs sur la caractéristique J_{tot} -V de la cellule.	70
5.7	Effet des défauts accepteurs sur la caractéristique de la densité de courant de recombinaison en volume J_{bulk} -V de la cellule.	71

5.8	Simulation par SCAPS de la capacitance en fonction de la caractéristique de fréquence (C-f) sous illumination AM1.5G 1 sun.spe.	72
5.9	Simulation par SCAPS de la densité de défaut par énergie en fonction du niveau d'énergie des défauts sous illumination AM1.5G 1 sun.spe.	74
5.10	Simulation par SCAPS du spectre d'impédance (diagramme de Nyquist) dans des conditions d'illumination d'AM1.5G 1 sun.spe.	75
5.11	Simulation par SCAPS du module de l'impédance en fonction du logarithme de la pulsation (ω) dans des conditions d'illumination d'AM1.5G 1 sun.spe.	76
5.12	Simulation de l'impédance de la phase en fonction de la fréquence dans des conditions d'illumination d'AM1.5G 1 sun.spe.	77
5.13	Réponse spectrale avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur .	78
5.14	L'effet des défauts accepteurs sur la bande d'énergie de la cellule solaire	79
5.15	Caractéristique courant tension J (V) de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	81
5.16	la courbe de variation de la capacitance en fonction de la tension appliquée de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	82
5.17	la courbe de variation de la capacitance en fonction de la fréquence avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	83
5.18	la courbe de variation de la conductance en fonction de la fréquence avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	84
5.19	La variation de la conductance avec la capacitance et de la fréquence pour différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	85

5.20	Le spectre d'impédance de la pile solaire de CIGS polycristalline pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	86
5.21	Module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (ω) pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	87
5.22	Représentation 3D du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (ω) pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	88
5.23	la variation du module de l'impédance avec la phase de l'impédance et de la fréquence pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm	89

Liste des tableaux

2.1	Composés ODC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α -CIS pour un défaut $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ [17].	39
2.2	Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.	43
2.3	Caractéristiques structurales de structure CdS blende	44
3.1	Quelques programmes de simulation pour les cellules à couches minces.	53
4.1	Propriétés des différentes couches	60
4.2	Les constantes de captures utilisées sur le SCAPS	60
5.1	Les paramètres de sortie de la cellule avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS	70
5.2	La densité de courant en volume de la cellule avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS	72
5.3	L'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS sur la densité caractéristique ω_0	73
5.4	L'effet des défauts accepteurs sur la résistance parallèle et de la résistance série	75
5.5	Les valeurs de la pulsation de coupure	76
5.6	Les paramètres de sortie de la cellule avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS.	81

5.7	Valeurs de la résistance parallèle pour différentes épaisseur de l'émetteur CdS de la cellule de CIGS.	86
5.8	Valeurs de la fréquence coupure pour différentes épaisseur de l'émetteur CdS de la cellule de CIGS.	88

Nomenclature

A : Le facteur de qualité

AM : Le nombre de masse d'air

CdS : Sulfure de Cadmium

C_n et C_p : Les coefficients Auger pour les électrons et les trous

$CIGS$: Diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium

C_j : La capacité de jonction (nF)

E_c : L'énergie de conduction (eV)

$E_{\text{électrique}}$: L'énergie électrique (eV)

E_g : L'énergie de gap (eV)

E_i : Le niveau de fermi dans le semi-conducteur (eV)

$E_{\text{lumineuse}}$: L'énergie lumineuse (eV)

E_t : La position énergétique des pièges (eV)

E_v : L'énergie de valence (eV)

EQE : Le rendement quantique externe (%)

FF : Le facteur de forme

h : La constante de Planck $h = 6,626.10^{-34}$ J.s

J : L'intensité électrique (mA/cm⁻²)

J_{cc} : Le courant de court circuit (mA/cm⁻²)

J_{ph} : La densité de photo-courant (mA/cm⁻²)

J_m : La densité de courant à la puissance maximale (mA/cm⁻²)

J_n	: La densité de courant des électrons (mA/cm ⁻²)
J_0	: La densité de courant de saturation (mA/cm ⁻²)
J_p	: La densité de courant des trous (mA/cm ⁻²)
IQE	: Le rendement quantique interne (%)
k	: La constante de Boltzmann (J/K)
n	: Concentration des électrons (cm ⁻³)
n_0	: Concentration des électrons à l'équilibre (cm ⁻³)
n_1	: La concentration intrinsèque effective (cm ⁻³)
$N_A(x)$: Le taux de dopage peu profond
N_A^-	: Densité d'accepteur ionisés (cm ⁻³)
N_c	: La densité des états dans la bande de conduction (cm ⁻³)
N_D^+	: Densité du donneur ionisé (cm ⁻³)
n_i	: Concentration intrinsèque (cm ⁻³)
N_P	: Le nombre de porteurs de charges
N_S	: La densité de l'interface (cm ⁻³)
N_t	: La concentration des états de piège (cm ⁻³ /eV)
N_v	: La densité des états dans la bande de valence (cm ⁻³)
p	: Concentration des trous (cm ⁻³)
p_0	: Concentration des trous à l'équilibre (cm ⁻³)
p_1	: La densité des trous (cm ⁻³)
q	: La charge élémentaire (C)
$QE(\lambda)$: Le rendement quantique (%)
$R(\lambda)$: Le coefficient de réflexion de la surface supérieure

- R^{Auger} : Le taux de recombinaison Auger (cm^{-3}/s)
- $R_{surface}^{Auger}$: Le taux de recombinaison Auger à la surface (cm^{-3}/s)
- R_P : La résistance parallèle
- RS : La réponse spectrale
- R_S : La résistance série
- R_{net}^{SRH} : Le taux de recombinaison SRH net (cm^{-3}/s)
- T : La température absolue (K)
- SCAPS* : Solar Cell Capacitance Simulator
- V : La tension électrique (V)
- V_{bi} : La tension intégrée de la cellule (V)
- V_{co} : La tension à circuit ouvert (V)
- V_m : La tension à la puissance maximale (V)
- W : La largeur de la région de charge d'espace (μm)
- ZnO* : Oxyde de zinc
- α : Coefficient d'absorption du matériau (cm^{-1})
- ϑ_0 : La permittivité électrique du vide ($\text{C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
- ϑ_s : La permittivité électrique relative ($\text{C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
- η : Le rendement électrique (%)
- λ : La longueur d'onde de la lumière absorbée par la pile solaire (μm)
- μ_n et μ_p : La mobilité des électrons et des trous ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
- ν_{th} : La vitesse thermique des porteurs
- σ : La conductivité électrique (S. m^{-1})
- σ_n : La section efficace de capture des électrons

σ_p : La section efficace de capture des trous

τ : La constante de temps (s)

τ_n et τ_p : La durée de vie pour les électrons et les trous (s)

$\phi(\lambda)$: Le flux de photon incident sur la cellule à la longueur d'onde λ

ω : La fréquence angulaire (rad/s)

ω_I : La fréquence angulaire au point d'inflexion (rad/s)

Introduction générale

Après les événements tragiques survenus tout récemment au Japon, la question n'est plus, aujourd'hui, de savoir s'il faut sortir du nucléaire et des autres énergies fossiles. Un consensus politique se dessine clairement dans cette voie, tant au niveau asiatique qu'au niveau mondial.

En plus du saut démographique mondial (7 milliards d'habitants en juin 2011, plus de 9 milliards à l'horizon 2050), accompagné du développement des pays en voie de développement va se traduire par une élévation de la consommation d'énergie mondiale au double de la demande actuelle si les politiques en matière d'économies d'énergie et d'efficacité énergétique ne sont plus volontaristes[1].

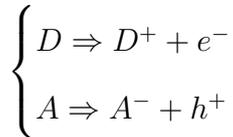
Pour répondre aux exigences, une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement d'une autre forme d'énergie dite énergie renouvelable. C'est-à-dire des énergies qui ont d'immenses avantages d'être d'origines naturelles, inépuisables et non polluantes ; puisqu'elles n'émettent pas de gaz favorisant l'effet de serre.

Parmi ces énergies renouvelables, nous pouvons citer la production d'énergie d'origine solaire qui se produit dans des matériaux semi-conducteurs. Dans ce domaine, la conversion photovoltaïque (Effet photovoltaïque) est assurée par un dispositif appelé cellule solaire. Les cellules solaires font actuellement l'objet de multiples recherches dans le but de réaliser le meilleur rapport entre le rendement énergétique et le prix de revient.

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure. La

diversification des matériaux est également liée à une spécialisation de plus en plus grande, qui repousse toujours plus loin les limites de mise en œuvre et d'utilisation finale de ces matériaux.

A ce titre, le développement des cellules photovoltaïques de dernière génération à base de $Cu(In, Ga)Se_2$ ou CIGS semble prometteur. Le CIGS est un des semi-conducteurs choisis comme couche absorbante pour la fabrication des cellules photovoltaïques à cause de ses propriétés remarquables. Notons qu'un semi-conducteur est caractérisé par son niveau de Fermi E_F et ses porteurs majoritaires (électrons ou trous) qui proviennent de l'ionisation de ses impuretés de type donneurs (D) ou accepteurs (A).



Ces structures ne sont cependant presque jamais parfaites, et les défauts qui s'y trouvent régir une grande partie des propriétés des matériaux.

Ce qui oriente notre travail sur l'étude par simulation des défauts accepteurs du matériau de CIGS sur la performance des cellules solaires à base de CIGS. A cet effet, Nous avons utilisé le logiciel de simulation SCAPS version 3.3.02 pour simuler les caractéristiques électriques et la réponse spectrale (SR) dans les conditions standards d'une cellule solaire à base de CIGS.

Ce manuscrit s'articule autour de ces différentes étapes et s'organise en cinq chapitres.

Une première partie introductive nous permettra de présenter le contexte scientifique dans lequel se situent nos recherches. Puis nous rappellerons les concepts de base des piles solaires.

Le chapitre 2 décrira plus précisément la structure de la cellule à base de CIGS. Il s'agira en particulier de diversifier les différentes structures de la cellule solaire et ses propriétés .

Nous présenterons dans le chapitre 3 :le logiciel de simulation numériques pour les cellules en couche mince (SCAPS). Il s'agira en particulier de présenter le logiciel SCAPS et d'expliquer le choix du logiciel SCAPS.

Le quatrième chapitre sera consacré à la modélisation et à la simulation des cellules solaires à base de CIGS sur SCAPS. Nous définissons la cellule solaire dans le simulateur SCAPS et paramètres physiques utilisés.

Enfin nous présenterons dans le dernier chapitre :la résolution du problème et les résultats obtenus des dispositifs photovoltaïques simulés.

Nous présenterons en annexe les articles publiés dans le cadre de cette étude ainsi que la liste des différents articles que je suis Co-auteurs.

Chapitre 1

Concepts de base des piles solaires

Sommaire

1.1	Les propriétés générales et applications des cellules photovoltaïques	5
1.2	Pile solaire : principe et caractéristiques	11
1.3	Méthodes de caractérisation électriques	15
1.4	Recombinaison (volume) Schokley-Read-Hall	24
1.5	Recombinaison radiative	25
1.6	Recombinaison Auger	26
1.7	Recombinaison en surface	26
1.8	Recherche de défauts	27
1.9	Défauts dans les semi-conducteurs	28
1.10	Mesure des paramètre électrique d'une cellule solaire par la méthode de la spectroscopie d'impédance [26] . .	30
1.11	Conclusion	33

Le soleil est à l'origine de la quasi-totalité des sources d'énergies utilisées, il fournit chaque jour à la terre de l'énergie par ses rayonnements. Une minute d'irradiation solaire sur la surface de la terre est sensiblement égale à une consommation annuelle mondiale d'énergie. La technologie photovoltaïque des piles solaires ou des capteurs solaires permettent de transformer cette énergie en électricité.

1.1 Les propriétés générales et applications des cellules photovoltaïques

1.1.1 Les énergies renouvelables

C'est des sources d'énergie comme : le soleil, le vent, le courant d'eau, la biomasse ou la chaleur naturelle. Ils donnent après transformation d'énergie mécanique, de l'électricité, de chaleur ou combustible ; elles se régénèrent assez rapidement et sont inépuisables. Elles permettent aussi de réduire la consommation de combustibles d'origine fossile, et par conséquent de réduire les impacts environnementaux et socio-économiques de nos besoins en énergie. Ces énergies renouvelables sont exploitées grâce à différentes techniques comme [2] :

- Éolien (Vent \Rightarrow énergie mécanique \Rightarrow électricité)
- Hydro- énergie (cours d'eau ou courant marin ou vague \Rightarrow énergie mécanique \Rightarrow électricité)
- Culture énergétique (biomasse \Rightarrow carburant)
- Solaire photovoltaïque (soleil \Rightarrow électricité)

1.1.2 Énergie solaire

a. Énergie solaire thermique

Le principe consiste à capter le rayonnement solaire et à le stocker dans le cas des systèmes passifs (véranda, serre, façade vitrée) ou, s'il s'agit de systèmes actifs, à redistribuer cette énergie par le biais d'un fluide caloporteur qui peut être de l'eau, un liquide antigel ou même de l'air. Cette énergie peut être utilisée pour : la production d'eau chaude, le chauffage des maisons, la réfrigération par absorption pour les bâtiments.

b. Énergie solaire photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque est particulièrement bien adaptée aux enjeux majeurs de notre société : raréfaction des gisements fossiles et nécessité de lutter contre le changement climatique. L'énergie solaire est inépuisable, disponible par tout et ne produit ni déchet, ni gaz à effet de serre. L'effet photovoltaïque transforme directement la lumière solaire en énergie électrique avec l'aide de la technologie des cellules à couche mince.

1.1.3 La conversion photovoltaïque

a. Historique

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel [3] et Einstein obtient le prix Nobel de physique 1922 pour ses travaux sur l'effet photo-électrique. Les premières applications ont été faites sur l'alimentation des satellites dans les années 50 et celles terrestres dès les années 70.

b. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière, génère de l'électricité. Son principe de fonctionnement dépend des propriétés du rayonnement et des semi-conducteurs. La conversion de l'énergie lumineuse se fait en trois étapes :

- Absorption des photons de la lumière solaire ;
- Conversion de l'énergie reçue par les photons en énergie électrique ;
- Collecter les particules dans un circuit électrique externe.

*** L'absorption de la lumière**

Pour qu'il y ait un maximum de photons absorbés, les cellules doivent avoir la capacité de couvrir un large spectre. Ces photons seront utilisés pour libérer des électrons du matériau. Ainsi, l'absorption d'un rayonnement dans un matériau s'explique en effet par l'échange d'énergie entre les atomes du matériau et les corpuscules de la matière [4].

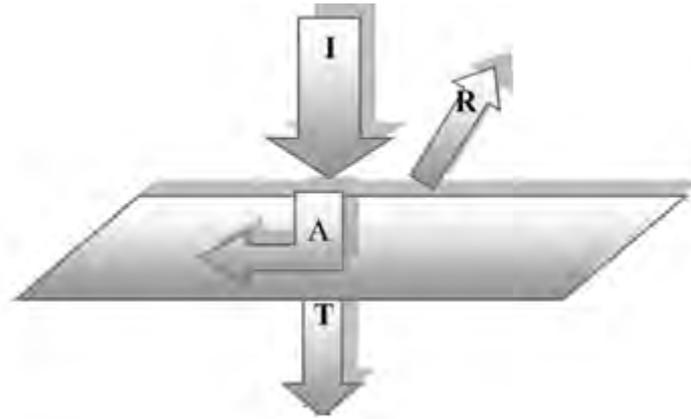


Fig. 1.1 – processus d’absorption de la lumière dans un matériau

$$I(\text{flux incident}) = R(\text{réfléchi}) + A(\text{absorbé}) + T(\text{transmis})$$

si un rayonnement lumineux d’énergie $E = h\nu$, arrive à la surface du semi-conducteur ; une partie est réfléchi et l’autre traverse le cristal selon la longueur d’onde avec ou sans atténuation. Son intensité lumineuse est donnée par l’expression suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \tag{1.1}$$

Avec α le coefficient d’absorption.

*** Transfert d’énergie des photons aux porteurs de charges**

La circulation des électrons dite de valence au niveau de ces semi-conducteurs se fait, si le soleil leur apporte un apport d’énergie extérieure pour se libérer de leurs atomes. Il s’explique mieux au niveau de la figure suivante :

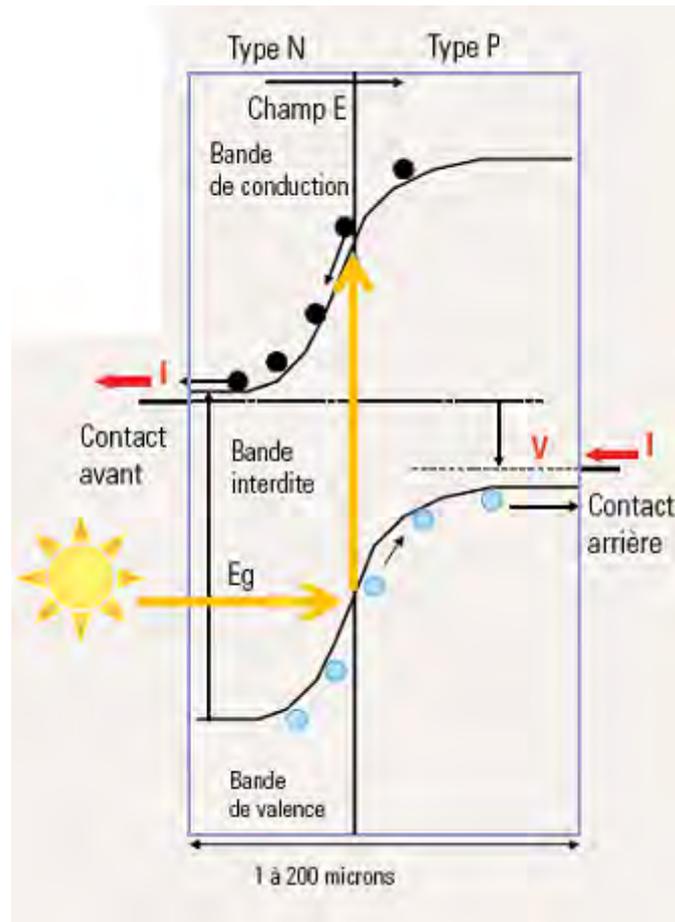


Fig. 1.2 – Processus de transfert d'énergie des photons aux porteurs de charges

Les matériaux des semi-conducteurs sont caractérisés par la largeur de leurs bandes interdites (dites Gap). Ces derniers dépendent peu de la température [5] suivant la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (1.2)$$

Avec, la largeur de la bande interdite E_g du matériau s'exprime :

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.3)$$

Où E_v est l'énergie maximale de la bande de valence et E_c l'énergie de minimale de la bande de conduction.

*** La collecte des charges**

Ainsi, pour qu'un électron lié à son atome (bande de valence) soit arraché, il faut lui fournir une énergie minimale pour atteindre la bande de conduction :

$$E = h\nu > E_g \quad (1.4)$$

L'atome qui a perdu un électron devient un ion positif : le trou formé participe à la formation d'un courant électrique en se déplaçant.

Pour bien créer ce courant, il faut séparer les charges électriques (électron et trous) et les extraire hors du matériau dans le circuit électrique.

1.1.4 Les différentes filières photovoltaïque

Il existe actuellement deux grandes filières technologiques de fabrication des cellules photovoltaïques :

- La technologie cristalline qui comprend les cellules en silicium monocristallin et poly-cristallin.
- La technologie des couches minces, qui est une filière consistant à déposer sous vide une fine couche d'un ou plusieurs métaux et elle comprend le silicium amorphe, de tellure de cadmium ou de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium noté $Cu(In, Ga)Se_2$ ou CIGS .

a. Cellule photovoltaïque à base de Silicium cristallin

Ce type de cellule est composé de fines plaque de silicium, un élément chimique très abondant et qui s'extrait du sable. La cellule à base de silicium peut être obtenue à partir d'un seul cristal ou de plusieurs cristaux : dans ces cas, on parlera de monocristallin ou de multi-cristallin [6].

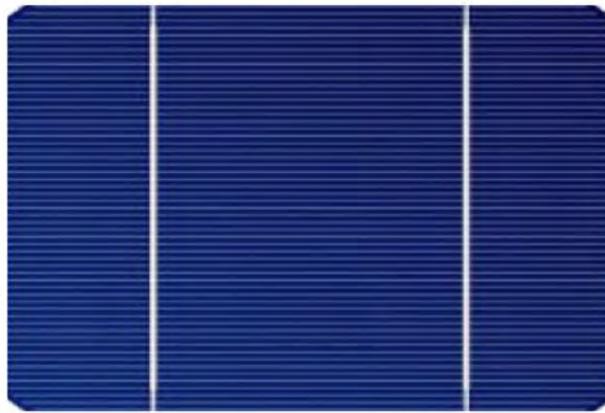


Fig. 1.3 – Monocristallin

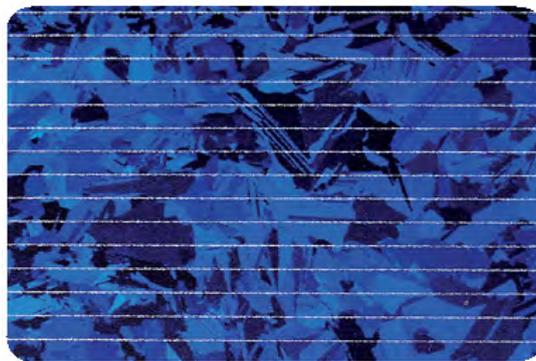


Fig. 1.4 – Polycristallin

◦ Silicium monocristallin : la première génération de photopile, avec un taux de rendement (12-16%). Une fabrication laborieuse et difficile, c'est à dire très chère.

◦ Silicium poly-cristallin : son coût de fabrication est moins élevé, avec un rendement tournant autour de (11-13%).

◦ Silicium amorphe : c'est une cellule qui a une durée de vie très faible mais qui résistent mieux à des températures élevées, et elles sont souvent utilisées au niveau des calculatrices et des montres par exemple, avec un rendement plus bas de (8-10%).

b. Cellule photovoltaïque à base de Cu(In,Ga)Se_2

Le Cu(In,Ga)Se_2 noté CIGS est l'une des filières à couches minces, et l'objectif est d'étudier les possibilités d'obtention de très hauts rendements photovoltaïques.

Son dispositif de base consiste en une structure multicouche déposée sur verre : CIGS/CdS et ZnO, avec un rendement record qui est supérieur à 19,9% obtenu.

1.1.5 Le rendement de conversion électrique

Le rendement d'une photopile (cellule solaire) est le rapport entre l'énergie électrique qu'elle fournit et l'énergie du rayonnement reçue, c'est à dire le rapport :

$$\eta = \frac{E_{\text{électrique}}}{E_{\text{lumineuse}}} \quad (1.5)$$

1.2 Pile solaire : principe et caractéristiques

1.2.1 Principe

Les piles ou cellules solaires sont des dispositifs conçus à partir des matériaux de semi-conducteurs. Les semi-conducteurs sont des corps dont la conductivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Parmi les semi-conducteurs, on peut citer le silicium dont ses quatre électrons de valence permettent de former quatre liaisons covalentes avec un atome voisin. Dans ce cas, tous les électrons sont utilisés et aucun n'est disponible pour créer un courant électrique.

Pour augmenter sa conductivité, on y introduit des impuretés. Ce procédé est appelé dopage. Dans ce cas, l'atome de silicium est remplacé par un atome pentavalent. Quatre d'entre eux assurent les liaisons avec les atomes voisins de silicium et le cinquième resté disponible va être excité vers la bande de conduction très facilement par l'agitation thermique. D'où le nombre d'électrons libres qui va fortement augmenter : dans ce cas le nombre de trous est très inférieur au nombre d'électrons libres. On obtient ainsi un cristal dopé N (négatif).

De la même façon on introduit des atomes trivalents, ses trois électrons vont assurer les liaisons covalentes avec trois atomes voisins mais laisser un trou au quatrième. Ce trou se déplace de proche en proche dans le cristal pour créer un courant.

Ici le nombre de trous est très supérieur au nombre d'électrons libres du cristal intrinsèque, on obtient donc un cristal dopé P (positif), les impuretés utilisées sont souvent du Bore.

Contrairement aux cellules CIGS qui renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 2,5 à 3 μm d'épaisseur étant dopée p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n, par exemple du sulfure de cadmium (CdS). Ce type de cellule est représentée à la Fig1.5.

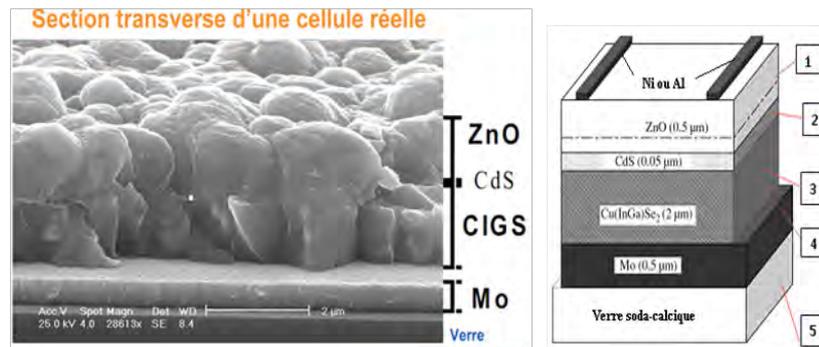


Fig. 1.5 – Structure de la cellule PV à base de CIGS

1. Oxyde transparent et conducteur : Déposer par pulvérisation (sputtering).
Couche antireflet possible (MgF_2).
2. Émetteur (type n) : Déposer par voie chimique, nécessité de remplacer le Cd (ZnS , In_2S_3). Appelé couche tampon, empêche la réaction ZnO/CIGS , protège le CIGS pendant le dépôt de ZnO .
3. Absorbant (type p) : Multiple technologie de dépôt.
4. Contact arrière : Mo déposé par sputtering, formation de $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, faible vitesse de recombinaison.
5. Substrat : Verre sodocalcique (soda-glass).

Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi à hétérojonction [7]. Ce modèle rend les cellules photovoltaïques au CIGS prometteuses. En effet, le mélange de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium est un très bon absorbant (ce qui se traduit par des rendements élevés), dépourvu de toxicité pour l'environnement et la santé. Les cellules CIGS utilisent, comme les technologies au silicium ou au tellure de cadmium, le principe de la jonction p-n. Elles

se démarquent cependant des autres pour deux raisons : elles ne possèdent ni silicium, ni élément toxique comme le cadmium (ou alors en infime quantité). Aucun souci environnemental ou sanitaire n'est donc à craindre. Le semi-conducteur employé présente par ailleurs l'un des meilleurs coefficients d'absorption toutes cellules confondues (le record étant détenu par le silicium amorphe). Le marché mondial du photovoltaïque CIGS a fortement augmenté ces dix dernières années. La production mondiale de ces cellules a été estimée à 450 MW en 2011.

1.2.2 Caractéristiques des cellules solaires

L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire qui fait partie des énergies renouvelables. Le soleil reste jusqu'à présent la plus importante source d'énergie, malgré la distance considérable qui le sépare de la terre (149.6×10^6 de kilomètres). Il s'agit d'une immense sphère lumineuse composée principalement de gaz ionisé, et du plus grand corps céleste du système solaire. Il est si grand qu'il pourrait contenir plus d'un million de planètes Terre. La puissance émise par le soleil sous forme de rayonnement est estimée à 90×10^{15} GW, alors que la couche terrestre n'arrive à recevoir que 180×10^6 GW. Arrivant à la terre, le rayonnement solaire subit de considérables modifications, dues principalement aux phénomènes d'absorption et de diffusion. De là, on introduit la notion de l'éclairement comme étant la densité de puissance reçue par une surface soumise à un flux lumineux, dans les conditions atmosphériques optimales. Cette densité de puissance atteinte 1 kW/m^2 pour un site situé au niveau de la mer. Cette énergie est disponible en abondance sur toute la surface terrestre, et malgré une atténuation importante lorsqu'elle traverse l'atmosphère, la quantité qui reste est encore assez importante quand elle arrive au sol. Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de $0,28 \mu\text{m}$ à $4 \mu\text{m}$. La Fig 1.6 représente la variation de la répartition spectrale énergétique. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement ainsi :

- 9% dans la bande des ultraviolets ($< 0,4 \mu\text{m}$),
- 47% dans la bande visible ($0,4$ à $0,8 \mu\text{m}$),
- 44% dans la bande des infrarouges ($> 0,8 \mu\text{m}$).

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1,37 kilowatt au mètre carré, a plus ou moins 3%, selon que la terre s'éloigne ou se rapproche du soleil dans sa rotation autour de celui-ci. L'atmosphère en absorbe toutefois une partie, de sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement $1200W/m^2$. La rotation et l'inclinaison de la terre font également que l'énergie disponible en un point donné varie selon la latitude, l'heure et la saison. Enfin, les nuages, le brouillard, les particules atmosphériques et divers autres phénomènes météorologiques causent des variations horaires et quotidiennes qui tantôt augmentent, tantôt diminuent le rayonnement solaire et le rendent diffus [8].

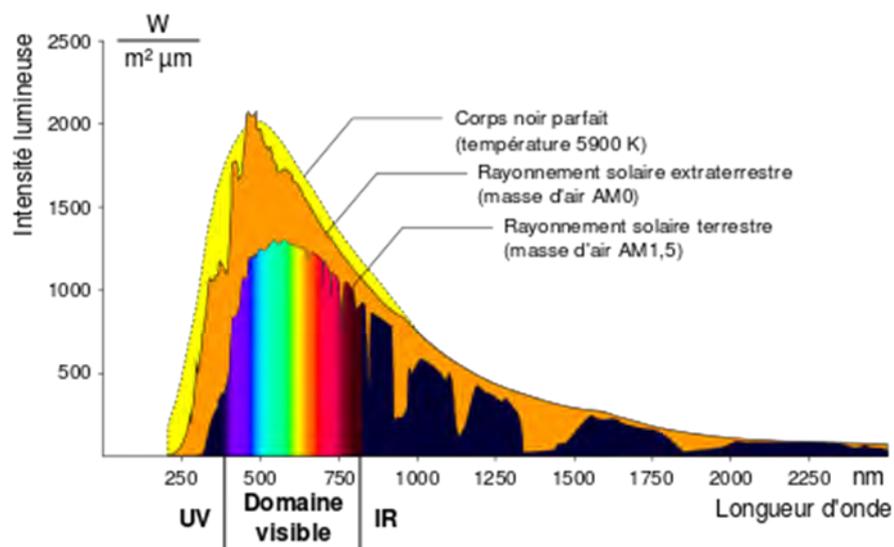


Fig. 1.6 – Spectre électromagnétique solaire

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident, on introduit un coefficient appelé nombre de masse d'air (AM) défini par :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.6)$$

Où θ est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition, AM0 correspond aux conditions hors atmosphère. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport

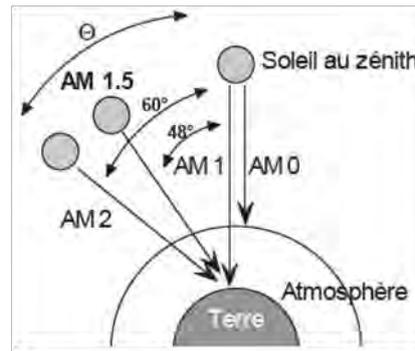


Fig. 1.7 – Définition du nombre d’air-masse

au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5, illustré sur la Fig1.7. Le nombre de masse d’air caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (83.3 mW/cm^2 pour AM1.5), et de plus sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques.

Les conditions standards de caractérisation, sont définies par les normes IEC-60904 de l’International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale AM1.5G global (somme des rayonnements directs et diffus), d’intensité 100 mW/cm^2 et pour une température de cellule de 25°C . Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffuse (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global [9].

1.3 Méthodes de caractérisation électriques

Les paramètres d’exécution de base de la pile solaire sont la densité de courant de court circuit J_{cc} , la tension de circuit ouvert V_{co} , le facteur de forme FF et le rendement η .

— Densité de courant de court circuit J_{cc}

Le flux de porteurs dans le circuit externe constitue une densité de courant électrique renversée dans des états de court circuit ($V = 0$) est connu comme densité de courant de court circuit J_{cc} . Par convention, nous prenons J_{cc} comme quantité positive, et décrivons la densité de courant réelle au court circuit en tant que $+ J_{cc}$

ou - J_{cc} , selon la référence courante adoptée.

— la tension de circuit ouvert V_{co}

La séparation des charges a installé une différence potentiel vers l'avant entre les deux contacts de la pile solaire, que dans des états de circuit ouvert ($J = 0$) est connu comme tension de circuit ouvert V_{co} .

— le facteur de forme FF

Le facteur de forme est une mesure de la rectitude de la courbe de J-V sous l'illumination et il est défini comme :

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{I_{cc} \times V_{co}} \quad (1.7)$$

Où J_m et V_m sont respectivement les valeurs de la densité de courant et de la tension à la puissance maximale. Encore, J_m est traité comme quantité positive ; le courant réel à la puissance maximale est alors $\pm J_m$ selon le courant de référence.

— le rendement η

L'efficacité de la cellule est la densité de puissance fournie au point maximum de puissance comme fraction de densité de puissance de la lumière incidente P_{inc} .

$$\eta = \frac{J_m \times V_m}{P_{inc}} = \frac{J_{cc} \times V_{co} \times FF}{P_{inc}} \quad (1.8)$$

Les quatre quantités J_{cc}, V_{co} , FF et η sont les caractéristiques d'exécution principales d'une pile solaire.

— le rendement quantique $QE(\lambda)$

Le rendement quantique est le rapport du nombre de porteurs collectés par la pile solaire sur le nombre de photons incidents. La densité de courant de court circuit peut être prévue de l'absorption de longueur d'onde du spectre solaire et du rendement quantique.

$$QE(\lambda) = q \int_{\lambda} \phi(\lambda) QE(\lambda) d\lambda \quad (1.9)$$

1.3.1 Caractérisation courant-tension

Cette caractéristique courant-tension, est la somme du courant de court circuit et du courant d'obscurité. Le courant d'obscurité peut habituellement être tout à fait bien rapproché par une légère adaptation de l'équation de Shockley [10]. La caractéristique J-V est alors décrite par :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] - J_{cc} \quad (1.10)$$

Où J_0 est la densité de courant de saturation, q la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Ainsi, la densité de courant d'obscurité d'inversion prévue à la polarisation est $-J_0$. Dans Eq.(1.10), A est le facteur de qualité de diode, ou le facteur d'idéalité de diode. Dans la théorie de Shockley, $A = 1$ ou $A = 2$. Dans les dispositifs, la valeur de n s'étend de 1 à 2. Et lorsque $J=0$, nous aurons :

$$V_{co} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{cc}}{J_0} + 1\right) \quad (1.11)$$

La figure 1.18 montre une courbe J-V mesurée de la pile solaire de GaAs sous l'obscurité et illumination aux conditions standard.

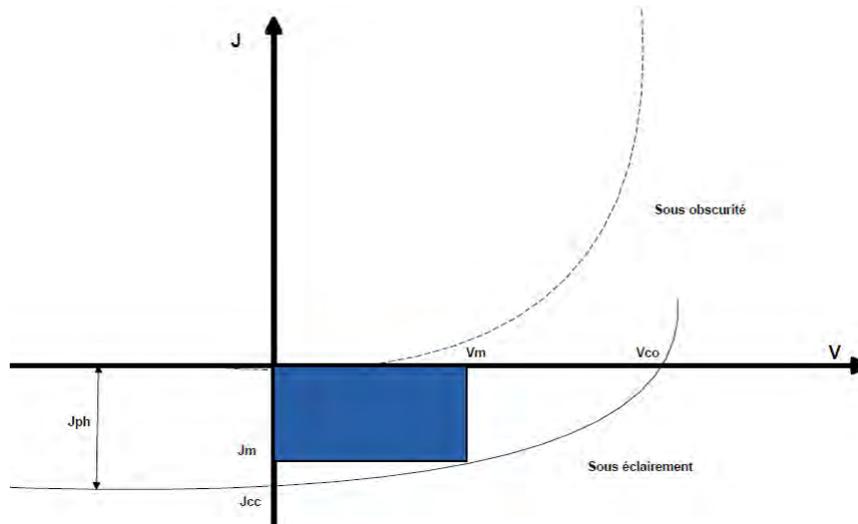


Fig. 1.8 – Caractéristiques $J(V)$ à l’obscurité et sous éclaircissement d’une cellule photovoltaïque

Son schéma équivalent est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant (Fig.1.9). Les résistances série R_s et shunt R_{sh} modélisent les pertes engendrées par la résistivité des couches et la présence de courants de fuite.

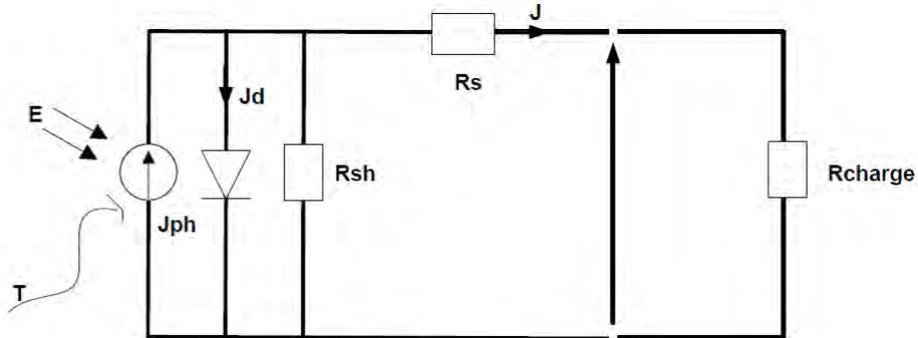


Fig. 1.9 – Schéma équivalent d’une cellule réelle

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - J.R_s A)}{AkT} \right) \right] + \frac{V - J.R_s A}{R_{sh} A} - J_{cc} \quad (1.12)$$

Le courant J peut s’écrire :

$$J = J_{ph} - J_d - J_p \quad (1.13)$$

Selon le schéma équivalent d'une cellule solaire, on a :

$$J = J_{ph} - J_p - \frac{(V + J.R_s)}{R_{sh}} = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{V + R_s.J}{A.U_T}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V + J.R_s}{R_{sh}}\right) \quad (1.14)$$

Avec A : Facteur de qualité et

$$U_T = \frac{kT}{q} \quad (1.15)$$

1.3.2 Mesure du rendement

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

$$RS(\lambda) = \frac{J_{cc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)} \quad (1.16)$$

Le rendement quantique externe EQE de la cellule est le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents pour chaque longueur d'onde, il est relié à la réponse spectrale par :

$$EQE(\lambda) = RS(\lambda) \frac{hc}{\lambda q} \quad (1.17)$$

Le rendement quantique interne IQE de la cellule est le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons pénétrant dans le matériau, il est relié au rendement quantique externe EQE par l'équation :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)} \quad (1.18)$$

Si les matériaux en contact sont d'indices de réfraction n_1 et n_2 , Le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R(\lambda) = \frac{n_2(\lambda) - n_1(\lambda)}{n_2(\lambda) + n_1(\lambda)} \quad (1.19)$$

1.3.3 Mesure de capacité-tension et de spectroscopie d'admittance

Dans une jonction asymétrique, la couche de déplétion de largeur W est située complètement dans la partie la plus faible de la jonction dopée : N_+p . La capacité est mesurée en appliquant une polarité V pour élargir ou rétrécir la couche de déplétion W et une petite tension superposée de signal C.A. pour sonder la capacité réelle à une polarisation donnée. Sans se soucier du taux de dopage peu profond $N_A(x)$ dans cette couche, la relation entre la largeur de couche de déplétion et de la capacité de jonction C_j est donnée par :

$$C_j = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{W} \quad (1.20)$$

Où ε_0 est la constante diélectrique dans le vide et ε_s la constante diélectrique relative semi-conducteur de type p. Quand le côté p est uniformément dopé, ainsi N_A constant, la capacité C_j est donnée par :

$$C_j = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{W} = \sqrt{\frac{q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_A}{2(V_{bi} - V)}} \quad (1.21)$$

Où V_{bi} est la tension intégrée de la cellule et V la tension appliquée. Au sens inverse de la polarisation de tension modérée vers l'avant, la capacité mesurée C est dominée par la capacité de jonction. A haute polarisation directe, une autre contribution à la capacité, la capacité de diffusion C_d domine la mesure C-V. L'interprétation ci-dessous est valable uniquement pour une polarisation inverse. Une courbe de $1/C^2$ par rapport à V est appelé courbe de Mott-Schottky. Dans une jonction uniformément dopée, elle prend la forme,

$$1/(C_j^2) = \frac{2(V_{bi} - V)}{q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_A} \quad (1.22)$$

L'équation (1.22) décrit une ligne droite dans la courbe de Mott-Schottky. L'intersection de cette ligne avec l'axe de tension donne la jonction de tension intégrée V_{bi} . La pente (Négatif) permet de déterminer la densité d'accepteurs de la diode (l'absorbeur de la cellule).

Dans des mesures réelles C-V, les déviations d'une ligne droite, sont fréquemment observés. Une cause évidente de cet écart est une distribution de dopage non-uniforme $N_A(x)$ dans la couche p faiblement dopée. Heureusement, Eq.(1.22) peut être généralisée pour tout profil de dopage $N_A(x)$:

$$\frac{d(1/C_j^2)}{dV} = -\frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_s N_A(W)} \quad (1.23)$$

Considérant en outre le dopage inhomogène, l'équation. (1.23) peut être écrit comme :

$$C_j = \frac{C_0}{(1 - V/V_{bi})^{1/\beta}} \quad (1.24)$$

Lorsque le dopage est uniforme $\beta = 2$ et quand il y a un gradient de dopage en position $\beta \neq 2$. Le paramètre β peut être utilisé comme une mesure de la non-uniformité la densité de dopage. Les cellules solaires à couches minces contiennent le plus souvent des défauts ou des impuretés, avec un niveau profond dans la bande interdite. En courant continu, l'occupation et par conséquent l'état d'ionisation d'un défaut profond va changer avec une tension continue de polarisation appliquée. Lorsque la fréquence du signal du courant alternatif utilisé pour mesurer la capacité est suffisamment faible, l'état profond va adapter son état d'ionisation également avec le signal alternatif, et ils contribuent donc à la capacité mesurée. Lorsque la fréquence du signal est trop élevée, le défaut profond ne sera pas adapté à son état d'ionisation, et par conséquent contribuera à la capacité mesurée. Il en résulte que la capacité de jonction indique une dépendance à la fréquence de mesure, ce qui est pris en compte dans l'équation. (1.25).

$$C(\omega) = C_j + C_t(\omega) \quad (1.25)$$

Où C_j est la diminution de capacité indépendante de la fréquence et $C_t(\omega)$ est la contribution dépend de la fréquence des niveaux de pièges profonds à la capacité. La contribution d'un seul niveau de défaut à la capacité peut être décrite par un processus de détente [11],

$$C(\omega) = C_{hf} + \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}(C_{lf} - C_{hf}) \quad (1.26)$$

La capacité C_{hf} de haute fréquence est la capacité d'appauvrissement. La capacité C_{lf} de faible fréquence est la contribution combinée du défaut profond et la capacité d'appauvrissement : la contribution du piège est donc donnée par $C_{lf} - C_{hf}$ et la dynamique du piège est décrite par la constante de temps τ . Lorsque la courbe C-f mesurée a un caractère étagée, les quantités C_{lf} , C_{hf} et τ peuvent être extraites de la mesure. Une cause évidente pour un non-étape comme le comportement C-f est la présence de deux ou plusieurs pièges, ou une distribution de la position de l'énergie des pièges dans une bande. La prise en compte des pièges situés au niveau des résultats de l'interface à l'état d'interface supplémentaire capacité C_s qui est également dépendant de la fréquence [12] :

$$C(\omega) = C + \frac{1}{1 + \omega^2\tau_s^2} \quad (1.27)$$

Où C est la contribution du volume et le second terme de l'équation (1.27) la contribution de l'interface. La densité d'états N_s de l'interface peut être obtenue par :

$$N_s = \frac{C_s}{q} \quad (1.28)$$

Il est cependant évident qu'il ne soit en ce moment pas possible d'attribuer C-f un comportement dépendant de la fréquence aux états profonds (Eq. (1.26)) ou aux états de l'interface (Eq. (1.27)). La dépendance de la tension de la courbe C-f, ainsi que les hypothèses spécifiques peuvent permettre de discriminer entre les états profonds et d'interface [12]. Lorsque des mesures de capacité, ce qui conduit à une courbe C-f, sont complétées par des mesures de conductance, ce qui conduit à une courbe G-f, la technique est appelée spectroscopie d'impédance (I_S) ou une spectroscopie d'admittance (AS). Il existe de nombreuses façons de représenter I_S ou AS mesures : C_f et courbes G_f (utilisées ici), diagrammes de Bode d'admission ($\log |Y|$ vs $\log(f)$; $\arg(Y)$ en fonction de $\log(f)$) ou de l'impédance, parcelles de Nyquist ($I_m(Z)$ vs. $R_e(Z)$), et d'interpréter ces mesures (par exemple, les représentations du réseau, y compris les éléments de réseau dédiés comme le CPE de l'élément de phase constante ou Warburg élément W).

1.4 Recombinaison (volume) Shockley-Read-Hall

Actuellement, la théorie de Shockley Read Hall est universellement reconnue pour la description des processus de recombinaison de porteurs excédentaires via les niveaux énergétiques dans la bande interdite du semiconducteur. Conformément à la théorie de Shockley Read Hall, le taux de recombinaison, c'est à dire le nombre de porteurs recombinés dans 1 cm^3 pendant 1 seconde, est donné par l'expression [13] :

$$U = \frac{\sigma_n \sigma_p \nu_{th} (np - n_i^2 N_t)}{\sigma_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right] + \sigma_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right]} \quad (1.29)$$

Où σ_n et σ_p sont les sections efficace de capture respectivement pour les électrons et les trous (probabilités de capture d'électron ou de trou par les niveaux énergétiques intra-bandes); E_t et N_t sont respectivement la position énergétique et la concentration des état de piège; n_i est la concentration intrinsèque; E_i est le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque et ν_{th} est la vitesse thermique des porteurs, égale à :

$$\nu_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \quad (1.30)$$

Où m^* est la masse effective, k – constante de Boltzmann et T – la température. A l'équilibre thermodynamique, le taux de recombinaison est égal à zéro ($np = n_i^2$). Dans DESSIS l'expression (Eq. 1.29) s'implémente sous la forme suivante :

$$R_{net}^{SRH} = \frac{np - n_{i,eff}^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (1.31)$$

Où n_1 et p_1 sont donnés par la statistique de Fermi pour le niveau d'énergie du piège considéré :

$$\begin{cases} n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \\ p_1 = n_i \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \end{cases} \quad (1.32)$$

τ_p et τ_n sont respectivement la durée de vie pour les trous et les électrons.

1.5 Recombinaison radiative

Le processus de recombinaison radiative ou inter-bandes est défini comme l'inverse du processus d'absorption. L'excès d'énergie de l'électron recombiné est cédé sous forme d'un rayonnement optique. De ce fait, ce mécanisme n'influe pas considérablement sur la durée de vie des porteurs minoritaires. Le taux de recombinaison est proportionnel à la fois au nombre d'électrons et au nombre de trous :

1.6 Recombinaison Auger

La particularité de la recombinaison Auger est la transmission de l'énergie de recombinaison d'une paire électron - trou à un autre électron. Le taux de recombinaison Auger est donné par les expressions suivantes [14] :

$$R^{Auger} = (C_n n + C_p p)(np - n_i^2) \quad (1.33)$$

Où C_p et C_n sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous :

$$\begin{cases} C_n = \left(A_{A,n} + B_{A,n} \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_{A,n} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \left(1 - H_{A,n} \exp \left(-\frac{n}{N_{0,n}} \right) \right) \\ C_p = \left(A_{A,p} + B_{A,p} \left(\frac{T}{T_0} \right) + C_{A,p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \left(1 - H_{A,p} \exp \left(-\frac{n}{N_{0,p}} \right) \right) \end{cases} \quad (1.34)$$

Les coefficients $A_{A,n}$, $B_{A,n}$, $C_{A,n}$, $A_{A,p}$, $B_{A,p}$, $C_{A,p}$, $H_{A,n}$, $H_{A,p}$, $N_{0,n}$ et $N_{0,p}$ décrivent empiriquement la dépendance des coefficients Auger en fonction de la température et du niveau de dopage [15, 16]. La recombinaison Auger commence à être importante dans les semi-conducteurs fortement dopés ou pour les fortes injections. Ainsi, la recombinaison Auger est la plus importante source de pertes par recombinaison pour les cellules solaires sous concentration si la puissance de la lumière dépasse 200 W/cm²[17].

1.7 Recombinaison en surface

Dans DESSIS, le taux de recombinaison Shockley-Read-Hall en surface est donné par l'expression suivante :

$$R_{Surface}^{Auger} = \frac{np - n_i^2}{\frac{n + n_1}{S_p} + \frac{p + p_1}{S_n}} \quad (1.35)$$

Où S_p et S_n sont respectivement la vitesse de recombinaison en surface pour les électrons et les trous.

1.8 Recherche de défauts

La constante de temps τ (dans Eq. (1.26)) est déduite de la fréquence angulaire ω_I du point d'inflexion de la courbe $C(\omega)$: $\tau=1/\omega_I$. Dans un matériau de type-p, des pièges de trou peuvent être chargés et déchargés aux fréquences $\omega < \omega_I$. Dans la limite de petites concentrations de piège $N_t \ll N_a$ cette fréquence d'inflexion ω_I est donné par,

$$\omega_I = 2\nu_{th}\sigma_p N_V \exp\left(-\frac{E_T - E_V}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (1.36)$$

Où E_T est l'énergie de piège, le kT l'énergie thermique, σ_p la section efficace de capture de trous par les pièges, ν_{th} la vitesse thermique des trous, N_V la densité efficace des états dans la bande de valence, et E_A l'énergie d'activation apparente de ω_I et τ . Naturellement cette interprétation peut seulement être appliquée quand les mesures de C-f montrent une étape claire entre la basse fréquence et la haute fréquence. Dans ce cas-ci, une courbe d'Arrhenius de (l'Eq. (1.36)) peut être utilisée pour déterminer l'énergie d'activation du piège. Un affaiblissement progressif des courbes C-f sur une gamme prolongée de fréquence peut être provoqué par une distribution des défauts dans le semi-conducteur. Le calcul analytique du spectre de capacité pour un semi-conducteur avec plus d'un niveau de piège ou une distribution des pièges exige une théorie plus complexe, Walter et autres [18-19] ont développé un modèle analytique qui permet de déterminer la distribution énergétique de défauts $N_T(E)$ des mesurées de capacité $C(\omega, T)$ en utilisant des spectres différenciés de capacité :

$$N_t(\omega) = - \left(\frac{V_{bi}}{qW} \frac{dC}{d\omega} \frac{\omega}{kT} \right) \quad (1.37)$$

Ce qui peut être également écrit,

$$N_t(\omega) = - \left(\frac{V_{bi}}{qkT} \frac{C}{\varepsilon_0 \varepsilon_s} \frac{dC}{d(\log f)} \right) \quad (1.38)$$

V_{bi} est la tension intégrée et W est la largeur de la région de charge d'espace de la jonction. La dérivée locale $dC/d(\log(f))$ est proportionnelle à la densité d'états de défauts N_T ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$), et l'énergie de position E de l'état de défaut est proportionnel au $\log(f)$. Il est important de noter que ce modèle donne une visualisation utile de distribution énergétique des états de piège pour le cas d'une petite densité de piège $N_t(E) < N_A$. L'analyse et l'interprétation des courbes C-f et C-V expliquées ci-dessus sont considérablement facilitée par l'outil SCAPS ou d'autres types d'outils numériques.

1.9 Défauts dans les semi-conducteurs

Les défauts les plus importants sont les dislocations, ce sont les imperfections dans la structure locale du cristal qui sont causées par des déformations plastiques lors d'un traitement thermique ou qui sont dues à la présence de certaines impuretés. Les défauts intrinsèques et les dopants induisent l'existence de niveaux localisés dans la bande interdite. Les transitions électroniques qui impliquent un de ces niveaux et une des deux bandes donnent naissance à la photoconductivité. Les ions présents dans le cristal, possèdent également des bandes internes très caractéristiques de leur valence et du site qu'ils occupent [20].

1.9.1 Les défauts cristallographiques

a. Les joints de grains

Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées et les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Ces défauts introduisent des niveaux localisés dans la bande in-

terdite qui ont pour effet de piéger les porteurs de charges minoritaires. En effet, les liaisons pendantes attirent les porteurs majoritaires. Il s'ensuit une zone de charge d'espace qui agit comme un puits de potentiel à l'égard des porteurs minoritaires. Ils constituent donc des centres de recombinaison. Cela entraîne une atténuation de la densité des porteurs minoritaires, conduisant à une dégradation des propriétés électriques du semi-conducteur polycristallin dans sa globalité. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs [21].

b. Les défauts intra-granulaires

Parmi les défauts intra-granulaires, nous distinguons les dislocations, les sous joints, et les joints de macle.

– Les dislocations sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion. De plus, elles induisent des liaisons pendantes, zones de ségrégation des impuretés. Cela entraîne un affaiblissement des propriétés électriques du polycristallin [22]. Une forte densité de dislocations entraîne l'apparition de sous joints [23].

– Les sous joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inférieur à 15° . Ces joints sont actifs électriquement à cause de la présence de dislocations [23].

– Les joints de macle correspondent à l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60° . Notons qu'un recuit par irradiation laser permet de réduire les défauts intra-granulaires sans modifier la taille des grains formes [23]. Les propriétés électriques du polycristallin sont fonction des défauts inter granulaires mais

aussi de ceux contenus dans les grains [24].

1.9.2 Les défauts chimiques

Par défauts chimiques, nous entendons les impuretés incorporées dans le semi-conducteur polycristallin (CIGS) soit dans la chambre du dépôt, soit lors du processus de cristallisation, ou alors intentionnellement pour la passivation des défauts ou pour le dopage de la couche [25].

1.10 Mesure des paramètres électriques d'une cellule solaire par la méthode de la spectroscopie d'impédance [26]

C'est une méthode de détermination des paramètres d'une cellule solaire en utilisant le diagramme de Nyquist. On peut représenter des spectres de l'impédance selon les modèles électriques de base :

⇒ Le spectre d'impédance d'une résistance pure (R)

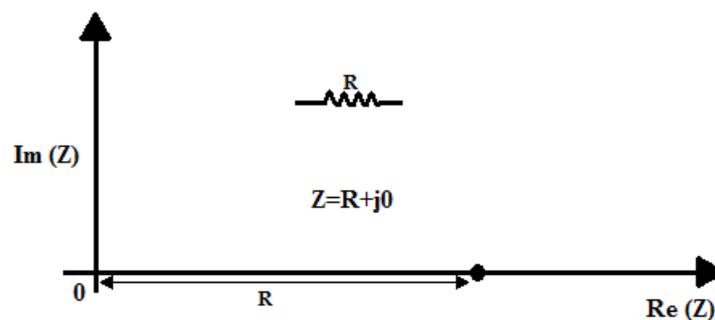


Fig. 1.10 – Impédance d'une résistance pure

⇒ Le spectre d'impédance d'une capacité pure (C)

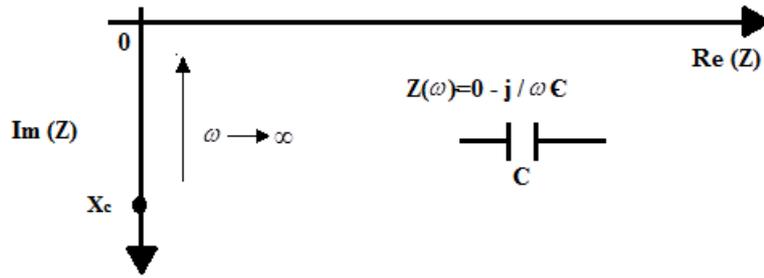


Fig. 1.11 – Impédance d'une capacité pure

⇒ Le spectre d'impédance spectroscopique d'inductance pure (L)

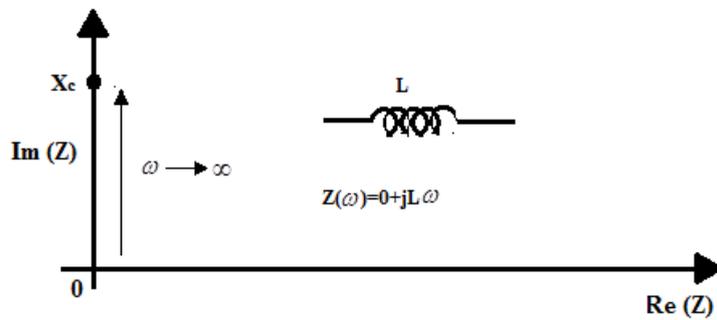


Fig. 1.12 – Impédance d'une inductance pure

⇒ Le spectre d'impédance spectroscopique d'un circuit R-C en série

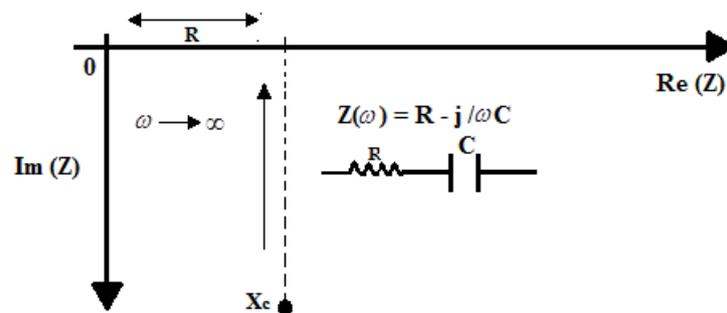


Fig. 1.13 – Impédance d'un circuit R-C en série

⇒ Le spectre d'impédance spectroscopique d'un circuit R-L en série

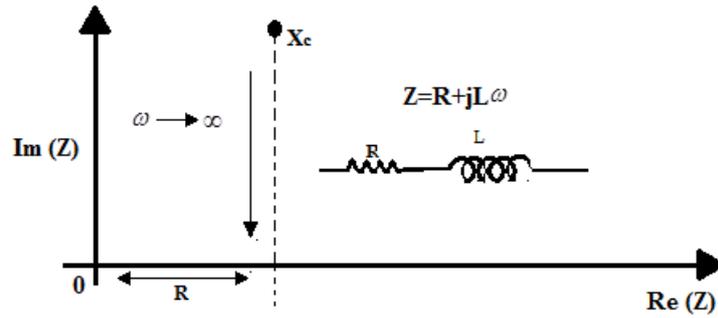


Fig. 1.14 – Impédance d'un circuit R-L en série

⇒ Le spectre d'impédance spectroscopique d'un circuit R-C en parallèle

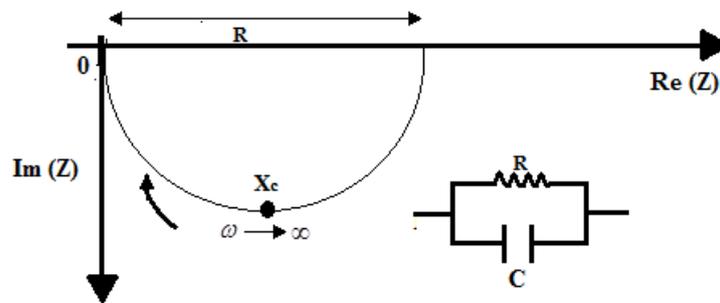


Fig. 1.15 – Impédance d'un circuit R-C en parallèle

⇒ Le spectre d'impédance spectroscopique d'un circuit R-L en parallèle

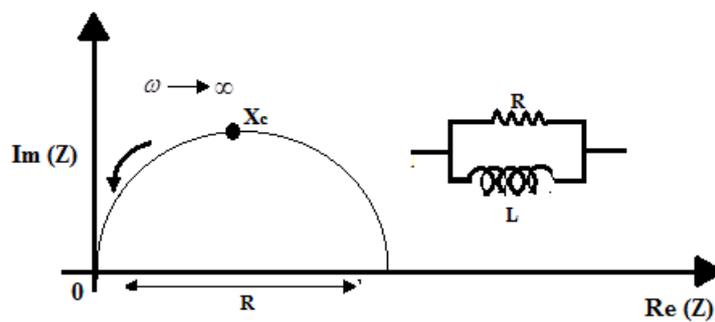


Fig. 1.16 – Impédance d'un circuit R-L en parallèle

1.11 Conclusion

Après plusieurs expériences, les études ont montré que les films à base de $Cu(In, Ga)Se_2$ ont une stabilité à long terme et des efficacités de conversion plus élevées que toutes les autres cellules solaires, en dépassant 20%. A la suite, nous essayerons de donner un aperçu général sur les différentes caractéristiques et propriétés physiques de ce matériau, pour mieux comprendre son comportement.

Chapitre 2

La cellule à base de CIGS

Sommaire

2.1	Structure de la cellule	34
2.2	Propriétés du CIGS	36
2.3	Surface libre du CIGS	42
2.4	Propriétés du sulfure de cadmium CdS	42
2.5	Interface CdS/CIGS	45
2.6	Conclusion	45

Le CIGS est l'acronyme de Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium qui sont les éléments utilisés pour constituer le matériau semi-conducteur. Diverses tentatives ont été faites dans les dernières années pour intensifier la production de ces couches. Des tentatives, dont l'objectif était de synthétiser, de caractériser la couche pour l'application dans l'énergie solaire et de traiter des points tels que le choix des nanoparticules de CIGS pour les cellules solaires et la manière qu'ils aident au matériau d'absorber les rayonnements .

2.1 Structure de la cellule

La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. Elle a pour rôle principal de collecter les charges générées dans la cellule. D'un point de vue électrique, elle constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque.

Cette couche est composée de molybdène (Mo) et son épaisseur est d'environ 300 nm à 1000 nm. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique. La couche située directement au dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1 μm à 3 μm . Les méthodes de dépôt du CIGS sont variées, les plus connues étant la Co-évaporation et le recuit de précurseurs métalliques en présence de vapeurs de sélénium.

L'hétérojonction p-n avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Aussi, c'est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, $\text{In}_2(\text{S,Se})_3$, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD). La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (Windows Layer). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (Transparent Conducting Oxide, TCO). La couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon [27]. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (Indium Tin Oxide, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. Le contact avant est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO. Les grilles sont déposées en général par évaporation en utilisant un masque de dépôt.

2.2 Propriétés du CIGS

Le rendement d'une cellule solaire à base de CIGS est fortement dépendant des propriétés du matériau absorbeur. Comme dans le cas d'autres semi-conducteurs, la structure cristalline du CIGS ainsi que sa composition peuvent fortement influencer sur ses propriétés optiques et électroniques. La bonne compréhension de la structure de ce matériau est donc nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIGS.

2.2.1 Structures

a. Structure cristalline

Le CIGS possède une structure cristalline chalcopyrite. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures zinc blende dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille c/a est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se [28].

Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de CuInSe_2 et de CuGaSe_2 . La figure 2.2 présente les différences de structure cristalline entre 3 matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS. La structure chalcopyrite correspond à la phase du système Cu-In-Se. La figure 2.3 montre le diagramme de phases ternaire [28] de ce système à température ambiante ainsi que le diagramme pseudo-binaire $\text{CuSe-In}_2\text{Se}_3$ [29]. 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 [30].

Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu (ratio $[\text{Cu}]/[\text{In}]$) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe. A température ambiante,

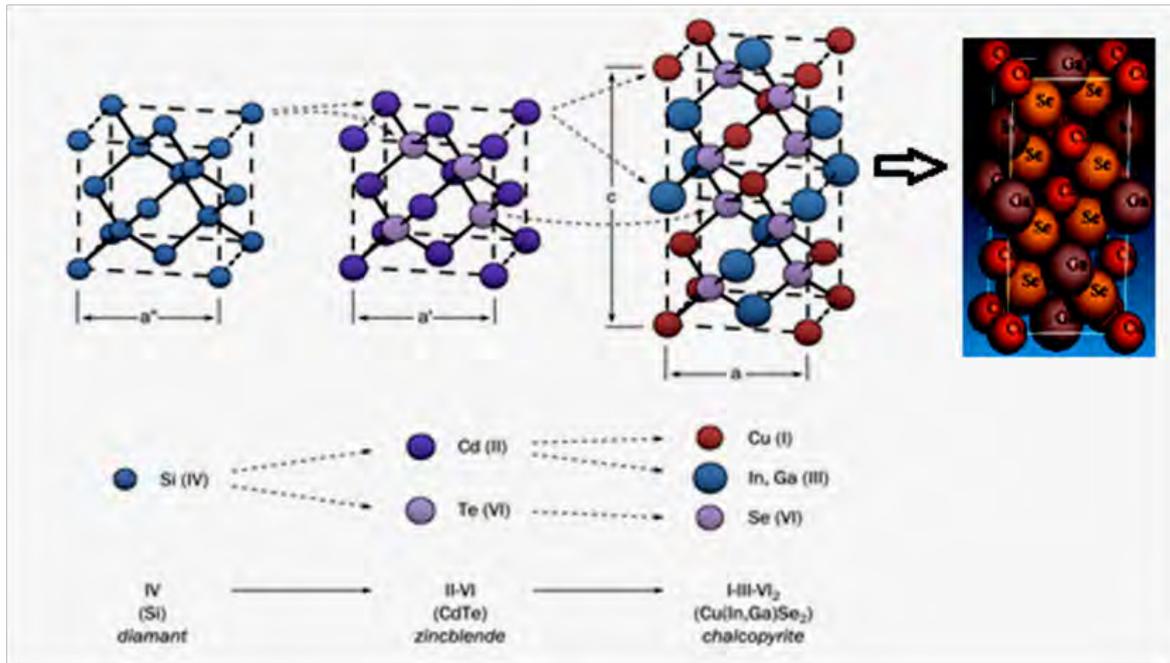


Fig. 2.1 – Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. Structure chalcopyrite d'après.

la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. 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 chalcopyrite 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 [31]. 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_{2x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuit[32].

La phase possède une structure en feuillets [33]. Le domaine de phases β est dû à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopyrite 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

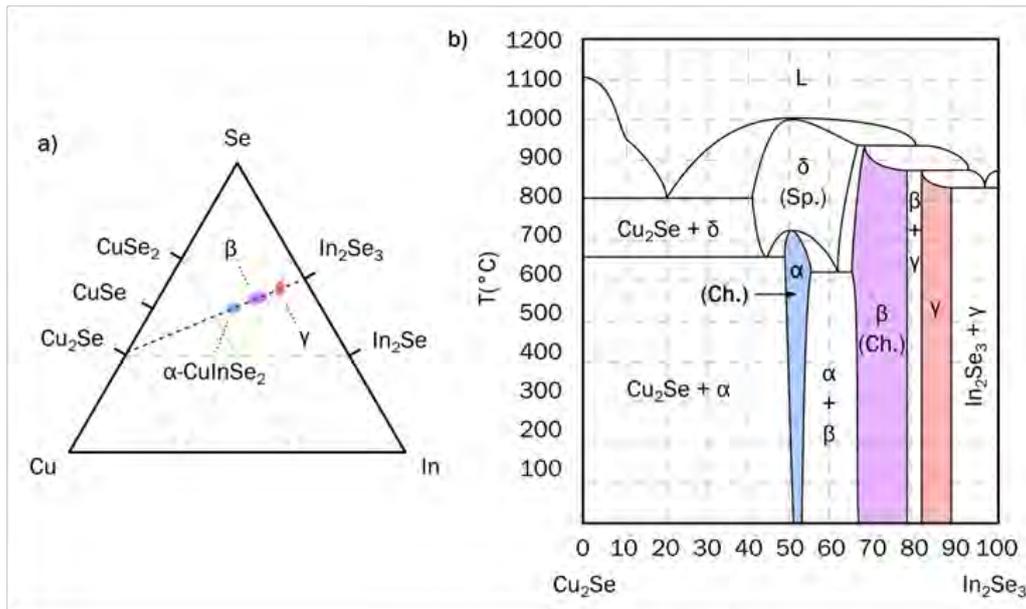


Fig. 2.2 – a) Diagramme ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante. b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires Cu_2Se et In_2Se_3 . « Ch. » signifie chalcopyrite, « Sp. » signifie sphalérite.

de α -CIS. La table 2.1 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 $\text{In}_2 + \text{Cu}$ par les V_{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 p du CIGS [34]. Pour ces raisons, le CIGS est considéré comme étant un matériau ayant une grande capacité à rester stable sur de larges gammes de composition, essentiellement dans le domaine pauvre en Cu (taux de cuivre inférieur à 25%).

n	Composé
4	CuIn_5Se_8
5	CuIn_3Se_5
6	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{12}$
7	$\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$
8	$\text{Cu}_4\text{In}_9\text{Se}_{16}$
9	$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$
10	$\text{Cu}_7\text{In}_{11}\text{Se}_{20}$
11	$\text{Cu}_4\text{In}_6\text{Se}_{11}$

Tableau 2.1 – Composés ODC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α -CIS pour un défaut $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+})$ [17].

b. Orientation cristalline

Le CIGS utilisé dans les dispositifs photovoltaïques est une couche mince polycristalline. Dans la majorité des cas, les plans cristallins parallèles à la surface sont des plans (112) et (220/204) (et dans une moindre mesure, les plans (116/312)). On utilise la notation (220/204) car les plans (220) et (204) ne sont pas discernables en diffraction de rayons X pour les compositions de CIGS utilisées actuellement (soit $x = ([\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = 0.3)$). En effet, dans le CIS pur la distance inter planaire des plans (220) est inférieure à celle des plans (204). Dans le cas du CGS pur, c'est l'inverse. La variation de composition du CIGS entraîne une variation des distances interplanaires entre ces deux extrêmes. Ainsi, pour des compositions proches de $x = 0.3$, $d_{220} \approx d_{204}$. La notation des plans (116/312) s'explique de la même manière. L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré [30], mais aussi des propriétés du substrat [31]. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques.

Il n'existe actuellement pas d'explication claire de cet effet. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux atomes de CdS de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité

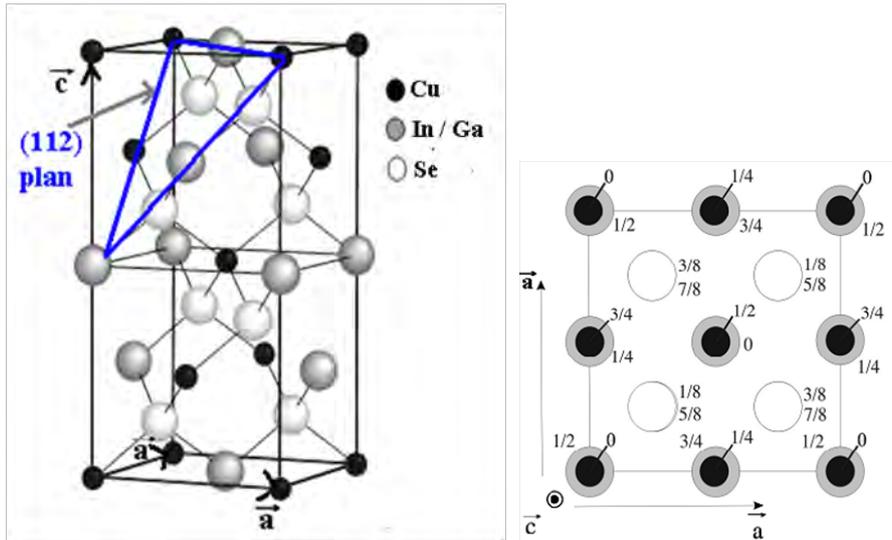


Fig. 2.3 – Structure cristalline du CIGS et Structure de la chalcopyrite, perspective et projection cotée. (Cu en noir, In ou Ga gris et Se en blanc)

de la diode [31]. Cependant, cette hypothèse est aussi contestée [6]. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [33- 34]. La chalcopyrite a la structure d'un système quadratique à face centré selon l'atome de cuivre. La périodicité de l'état cristallin se traduit par la mise en évidence dans la structure atomique d'un cristal du réseau cristallin. L'origine du réseau étant choisie arbitrairement de préférence au centre d'un atome de la structure. Comme le montre (la Fig2.3), l'origine est prise au centre des atomes de cuivre. Ils correspondent aux points pour lesquels le paysage orienté vu depuis ces points est identique au paysage orienté vu depuis l'origine.

2.2.2 Propriétés électroniques du CIGS

— structure de bandes

Le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 sont des matériaux semi-conducteurs possédant respectivement des gaps directs de 1.035 eV et 1.68 eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence de minimum de la bande conduction (E_c) [35]. Comme nous l'avons vu précédemment, le CIGS est une solution solide de ces deux matériaux. Le ratio $x = [\text{Ga}] / ([\text{In}] + [\text{Ga}])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ varie en fonction de x entre les valeurs du pur CIS et du pur

CGS, suivant la loi empirique suivante [36].

$$E_g = 1.035 + 0.65X - 0.264X(1 - X) \quad (2.1)$$

L'addition du gallium augmente non seulement le gap mais a également d'autres effets bénéfiques. L'addition de Ga améliore l'adhérence du film au substrat de Mo. La concentration en porteurs dans l'absorbeur est également rapportée à l'augmentation avec l'addition du gallium. Comme mentionné précédemment, quand In est remplacé dans CuInSe_2 par Ga, le gap tend à augmenter. Évidemment, c'est un effet de la taille plus petite de l'atome de Ga (en comparaison avec In), et les diverses énergies de formation impliquées.

D'ailleurs, les défauts chimiques, les affinités d'électron et de trou, les morphologies de film et les constantes de maille sont également affectées par l'addition de Ga.

2.2.3 Propriétés optiques

Dans de nombreuses études, il a été démontré que le coefficient d'absorption α en fonction du gap optique E_g est décrit par [37] :

$$\alpha = \frac{D(E - E_g)^{\frac{1}{2}}}{E} \quad (2.2)$$

Avec D, une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie de l'irradiation. Des études ont été effectuées sur le $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ pour différentes compositions de $x=\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ entre 0 à 1. On peut utiliser l'indice de réfraction pour calculer d'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption α .

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.3)$$

2.2.4 Le type de dopage

Le CIGS utilisé dans les cellules solaires est de type p. Ce dopage est dû à la présence de défauts cristallins générant des états accepteurs (dopage intrinsèque). Les niveaux d'énergie théoriques correspondant aux principaux défauts cristallins présents dans le CIGS varient en fonction du taux de Ga. Les états accepteurs sont principalement dus aux lacunes de cuivre et d'indium, ainsi qu'aux substitutions d'indium par le cuivre. Cependant le dopage p du CIGS est essentiellement lié aux lacunes de cuivre. C'est donc l'abondance de ce dernier défaut dans le CIGS qui est à l'origine de son dopage p.

2.3 Surface libre du CIGS

Il est bien connu que les propriétés de surface des matériaux polaires tels que les matériaux de CIGS sont fortement dépendants de l'orientation des plans. Ces matériaux révèlent souvent avoir une texture (112) [38-39]. Il est également constaté que la morphologie du substrat polycristallin Mo, la teneur en Na dans le verre et les températures des compositions du film à chaque étape peuvent tous affecter de manière significative la morphologie, et parfois changer la texture des films de CIGS. Par exemple, une cellule a eu un record avec une texture (220) / (204) [40] grâce à un contrôle minutieux de dépôt la température à chaque étape de croissance.

2.4 Propriétés du sulfure de cadmium CdS

Nous présentons dans cette section les propriétés générales des semi-conducteurs II-VI, et le sulfure de cadmium (structure cristallographique, structure électronique

des bandes,...). Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques.

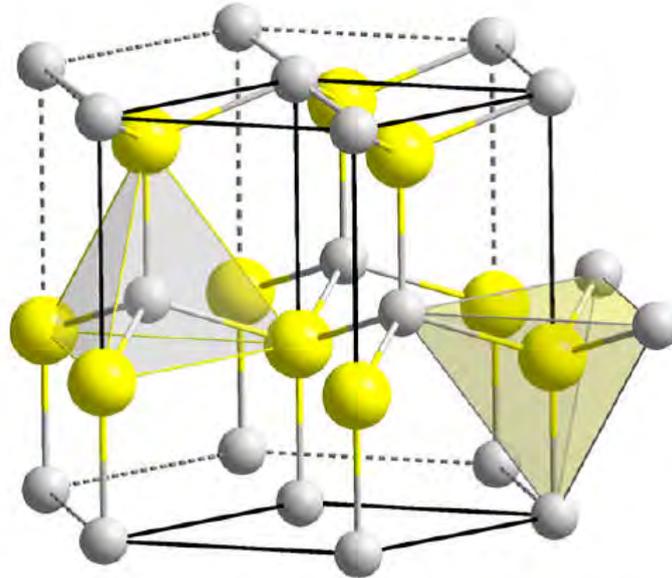


Fig. 2.4 – Structure cristalline du ZnO

colonne I A-B	colonne II A-B	colonne III B	colonne IV B	colonne V B	colonne VI B	colonne VII B
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau 2.2 – Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.

2.4.1 Propriétés cristallographiques

Le sulfure de cadmium peut prendre deux structures cristallographiques hexagonal (Wurtzite) plus stable on le trouve dans le minéral Greenockite et cubique (zinc blende) trouvé dans le minéral Hawleyite ou même une structure mixte Hexagonal / Cubique, et ceci selon les conditions de dépôt.

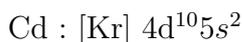
Motif formulaire	Maille et mode de réseau (Stœchiométrie de la maille)	Positions atomiques
CdS	<p>Cubique</p> <p>$a = 5,811 \text{ \AA}$</p> <p>$Z = 4$</p> <p>$\rho = 4,89 \text{ g.cm}^{-3}$</p> <p>Translation du réseau</p>	<p>$\text{Cd}^{2+} (0, 0, 0)$</p> <p>$\text{S}^{2-} \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right)$</p> <p>$+(0, 0, 0)$</p> <p>$+\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$</p> <p>$+\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$</p> <p>$+\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$</p>

Tableau 2.3 – Caractéristiques structurales de structure CdS blende

Ce sulfure de cadmium, se produit comme un revêtement jaune vif sur la sphérite ou sidérite dans les vacuoles, déposé par les eaux météoriques.

2.4.2 Propriété électrique du sulfure de cadmium CdS

On rappelle que les structures électroniques du soufre et du cadmium sont :



Les états 3p de Sulfure forment la bande de valence, les états 5s de Cadmium constituent la zone de conduction. Le CdS est un semi-conducteur de type n, son large gap direct le rend le plus utilisé pour les applications électroniques et opto-électroniques. La bande interdite est de l'ordre de 2,4 eV, lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction peut changer de 2 eV à 3,8 eV selon les conditions de dépôt, nous verrons l'énergie de gap change avec la taille des cristallites [41].

2.4.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques généralement rapportées sont : la transmission optique, avec quelques études également sur la photoluminescence. Tous les films CdS ont une transparence optique très élevée (en général entre 60 et 90%), dans les régions visibles du spectre solaire (520-850) nm, idéal pour les applications photovoltaïques [42].

2.5 Interface CdS/CIGS

L'interface CIGS / CdS (absorbeur / tampon) n'est pas encore bien comprise aussi. C'est la partie essentielle du dispositif dont les propriétés déterminent à la fois le schéma de bord de la bande à l'hétérojonction, la vitesse de recombinaison, et ainsi affectent la collection des électrons provenant de l'absorbeur. La modélisation de l'appareil et la caractérisation [43] suggère qu'un type d'inversion (type p vers type n) à l'interface solide est nécessaire pour parvenir à une bonne performance de l'appareil [44]. Cependant, les résultats expérimentaux actuels suggèrent qu'il est probablement trop résistif pour provoquer la grande bande de flexion dans le CIGS. Cahen et Soufi [45] ont proposé un modèle de chimie de défaut dans lequel les postes vacants de (Se) sont responsables des états donneur de la surface. Cependant, on savait peu sur la structure du (défaut) réel de la surface de CIGS et il n'y avait eu aucune preuve directe du poste vacant de Se.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux CdS et CIGS qui constituent la partie essentielle pour une cellule photovoltaïque à base de ces matériaux. Nous avons, aussi, donné un aperçu général sur les différentes caractéristiques et propriétés physiques de ces matériaux, à savoir les propriétés structurales, optiques et électriques. Ceci, pour mieux comprendre leur comportement et les maîtriser afin de les introduire dans les cellules photovoltaïques et améliorer leur rendement électrique.

Chapitre 3

Le logiciel de simulation numérique pour les PV en couche mince (SCAPS)

Sommaire

3.1	Présentation du logiciel SCAPS	47
3.2	Le choix du logiciel SCAPS	50
3.3	Conclusion	53

Les matériaux utilisés dans les applications photovoltaïques peuvent être produits dans une large variété de formes cristallines, bien que les matériaux cristallins ont montré de très hauts rendements de conversion, mais leur coût de production reste encore relativement élevé. Plusieurs matériaux polycristallins ont gagné récemment de plus en plus d'attention à cause de leurs performances, stabilité et leur faible coût de production. Parmi ces matériaux le $Cu(In, Ga)Se_2$ est considéré comme l'un des choix les plus appropriés vues les bonnes propriétés optiques qu'il présente. La meilleure façon de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement de ces dispositifs tels que les courants de transport, la génération électron-trou et les phénomènes de recombinaison est la construction de modèles numériques pour la simulation. Ceci permet d'élucider les processus qui limitent les performances de la cellule et de donner une conception optimale des structures à la base de ces dispositifs. Dans ce chapitre nous introduisons le concept de simulation numérique des semi-conducteurs.

3.1 Présentation du logiciel SCAPS

3.1.1 Bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur

a. Aperçu théorique

Ce logiciel est conçu comme un simulateur de dispositif à couche mince polycristallin et il est principalement utilisé pour la modélisation des cellules solaires à base de CdTe et CIGS / CIS. il a une fonctionnalité principale de tous les progiciels de semi-conducteurs en général, et SCAPS en particulier, consiste à résoudre le système d'équations aux dérivées partielles formées par l'équation de Poisson (3.1) et des équations de continuité pour les électrons (3.2) et des trous (3.3) :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) = -q \left(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right) \quad (3.1)$$

$$-\frac{\partial J_n(x, t)}{\partial x} - U_n(x, t) + G(x, t) = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$-\frac{\partial J_p(x, t)}{\partial x} - U_p(x, t) + G(x, t) = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (3.3)$$

Où ε est la constante diélectrique, Φ le potentiel électrostatique, n et p les densités des porteurs libres, N_D^+ et N_A^- sont les densités des accepteurs et donneurs ionisés. J_n et J_p les densités de courants des électrons et des trous, U est le taux de recombinaison électron-trou et G le taux de génération électron-trou.

b. Phénomènes de transport

Les dérivés par rapport au temps disparaissent dans le régime stationnaire et elles sont remplacées par une multiplication par $j\omega$ dans une petite analyse du signal. Les densités de courant de particules, J_n et J_p , sont données par les équations constitutives (2.14) [46].

$$J_n = -\frac{\mu_n n}{q} \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \quad (3.4)$$

$$J_p = +\frac{\mu_p p}{q} \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \quad (3.5)$$

Où μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous respectivement.

Au niveau des interfaces et des contacts, des conditions aux limites supplémentaires sont prises en compte. Dans SCAPS, ces équations sont discrétisées et résolues à l'aide d'une méthode Gummel itération avec Newton Raphson sous-étapes d'itération [47,48]. En conséquence, les valeurs du potentiel électrostatique Φ et des niveaux quasi-Fermi E_{Fn} et E_{Fp} à chaque point de discrétisation sont obtenues. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour calculer les grandeurs dérivées telles que les densités des porteurs, les densités de courant, les probabilités d'occupation ...

La présence de défauts dans la structure, influence ces équations d'une manière directe à travers les taux de recombinaison net U et ρ_{def} la densité de charge piégés dans des états de défauts. Jusqu'à la version 2.8 de SCAPS [49], ces quantités ont été régies par SRH-statistique. Pour la dernière version, des fonctionnalités supplémentaires ont été fournies pour les défauts multivalents et le comportement métastable des défauts.

3.1.2 Logique de programmation

Lorsqu'on clique sur le bouton 'Calculer', les mesures sélectionnées seront calculées. Le système est résolu numériquement, en utilisant un schéma d'itération de Gummel avec les sous-étapes de Newton-Raphson [50,51]. En règle générale, le meilleur moyen d'améliorer la convergence est d'abord d'augmenter le nombre d'étapes d'itération. Pour arriver à une solution, une première hypothèse doit être faite. Il faut néanmoins la prendre avec soin, car lorsque cette hypothèse initiale diffère trop de la solution du système, la procédure d'itération ne converge pas (après un nombre raisonnable d'étapes d'itération). La logique suivie est illustrée à la figure 3.1.

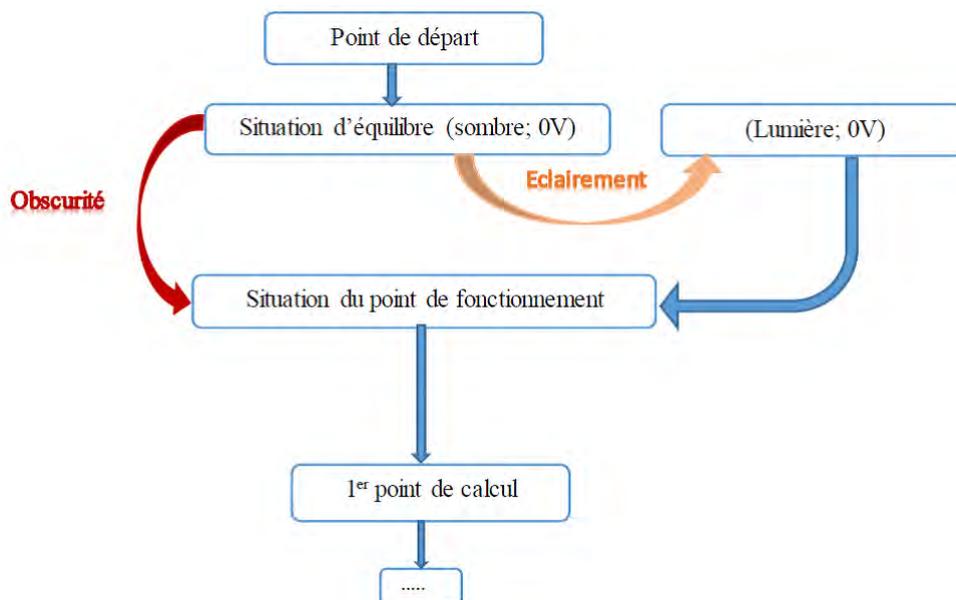


Fig. 3.1 – Accès au point de fonctionnement et au premier point de calcul ...

Chaque calcul commence par un point de départ. Il s'agit d'une logique très simple : les niveaux quasi-Fermi niveaux sont supposés nuls dans toute la structure et aucune chute potentielle n'est présente sur la structure. Ceci est utilisé comme une estimation initiale pour arriver à la situation d'équilibre (pas d'illumination, pas de tension inappliquée). Lorsque les conditions du point de travail sont sous l'obscurité, cette condition d'équilibre est utilisée comme estimation initiale. Cependant, lorsqu'on est en sous éclairement, une solution de court-circuit est calculée dans une étape intermédiaire pour servir de première approximation. Lorsque la différence entre deux situations est trop importante, la procédure d'itération diverge. Par conséquent, SCAPS introduit implicitement des situations intermédiaires entre le point d'équilibre / de fonctionnement ; Équilibre / court-circuit et situation de court-circuit / point de fonctionnement, en augmentant graduellement la tension de polarisation appliquée ou la force d'illumination. Le nombre d'étapes intermédiaires à suivre peut être contrôlé sur le panneau d'action.

Lorsque la divergence se produit, l'augmentation de ce nombre peut parfois conduire à la convergence, cependant, cela ralentit le calcul. Lorsque la situation du point de travail est connue, SCAPS calcule immédiatement le premier point de calcul des mesures à simuler (sans aucune sous-étape). Pour les simulations C-f et QE, ce premier point est identique aux conditions du point de fonctionnement. Pour

les simulations I-V et C-V, une gamme de tension sera donnée, indépendamment de la tension du point de fonctionnement. SCAPS doublera alors cette gamme de tension qui est la plus proche de la tension de point de point de travail. Il est donc fortement conseillé de choisir la tension du point fonctionnement identique au point de démarrage.

3.2 Le choix du logiciel SCAPS

Avec SCAPS, sept couches peuvent être ajoutées au dispositif. Les propriétés physiques et électroniques de chaque couche peuvent être affichées et modifiées. Des modèles simples sont utilisés pour la dépendance en température de la densité effective des états et la vitesse, d'autres paramètres tels que la bande interdite et les mobilités sont indépendantes de la température. Pour chaque couche jusqu'à trois niveaux de profondeur peut être définie et entre trois couches jusqu'à trois états d'interface peuvent être placés. Ces niveaux de profondeur peuvent être distribués énergiquement dans la zone interdite (niveau unique, uniforme, gauss ou la queue exponentielle). Les niveaux en vrac profonds peuvent également varier dans l'espace intérieur de la couche (uniforme, niveau, linéaire ou exponentielle). SCAPS compte parmi les programmes de simulation étudiés le plus grand nombre de dispositif électriques. Les mesures qui peuvent être simulés : $J(V)$, $C(V)$, $C(f)$ et la réponse spectrale. Ces solutions intermédiaires peuvent ensuite être enregistrées dans un fichier. Cette fonctionnalité fait de SCAPS un programme très interactif.

3.2.1 Présentation de quelques logiciels similaires

En principe, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base des semi-conducteurs peut être employé pour modéliser les piles solaires à couches minces. Les équations de base sont l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Parmi ces programmes de simulation, on peut citer :ASA, AMPS et PC1D.

a. ASA

ASA (Amorphous Semiconductor Analysis) a été écrit par M. Zeman, M. Kroon, J. van den Heuvel et d'autres à l'Université de Technologie de Delft. Il est spécialement conçu pour les dispositifs de silicium amorphe [52]. ASA est le seul programme présenté ici qui n'utilise une interface graphique pour la définition du problème. Dans les autres programmes, tous les paramètres cellulaires sont affichés dans les fenêtres et peuvent être modifiés en cliquant dans le champ approprié. Dans ASA le problème est défini en écrivant des commandes dans un fichier d'entrée ASCII. Chaque commande commence par un mot-clé et est suivi de la valeur du paramètre. Cette approche permet ASA loin intuitive [53]. Il est difficile de commencer un nouveau problème à partir de zéro et, même lors du démarrage à partir du fichier de problème de défaut, le manuel est souvent nécessaire. D'autre part, l'ASA est un programme très flexible. Le nombre de couches ainsi que le nombre de nœuds de discrétisation est grande par rapport aux autres programmes. La plupart des paramètres peuvent avoir une distribution spatiale à l'intérieur de chaque couche .

b. AMPS

AMPS (Analyse des Microelectronic et structures photoniques) a été écrit par S. Fonash et ses collègues de Penn-sylvania State University [54]. Il a été conçu pour être un outil très général et polyvalent de simulation par ordinateur pour l'analyse de la physique du dispositif et pour la conception du dispositif. Avec AMPS il est possible de travailler sur plusieurs problèmes simultanément, et chaque dispositif est affiché dans une fenêtre séparée. Définition d'un nouveau problème est une tâche facile, grâce à une interface utilisateur claire et intuitive. En cas de doute, l'utilisateur peut compter sur la fonction d'aide bien écrit. Un seul dispositif peut avoir jusqu'à 30 couches, chaque couche ayant son propre ensemble de paramètres. Tous les paramètres (bande de gap, densité effective des Etats, Mobilités) sont indépendantes de la température. Pour chaque couche un total de 50 niveaux donneur et accepteur profond peut être affecté, ce qui entraîne la possibilité de créer une densité presque arbitraire de la distribution des états. Toutes les propriétés d'une couche sont spatialement uniforme. Une question sur AMPS, est que les longueurs d'onde,

des coefficients d'absorption correspondants et les intensités du spectre doivent être saisies manuellement. La capacité de charger ces paramètres à partir d'un fichier externe améliorerait grandement la convivialité du programme. Un autre inconvénient de AMPS, est le nombre limité de nœuds de discrétisation [53].

c. PC1D

Ce programme de Basore et ses collègues a été écrit au Sandia National Labs et il a été développé à l'UNSW, en Australie [55]. Comme il est considéré comme une norme pour les cellules Si cristallines, il est largement répandu dans la recherche de PV, et donc également utilisé pour les cellules à couche mince, bien qu'il ne soit pas particulièrement conçu pour les cellules. PC1D dispose d'une interface utilisateur très propre et la définition d'un nouveau problème est simple. Pour chaque couche et de contact dans le dispositif, il y a une liste de paramètres affichée à l'écran et, en cliquant sur un paramètre, sa valeur peut être modifiée. En variante, les paramètres peuvent être modifiés grâce à un système de menu ou en cliquant simplement sur la couche ou le contact approprié dans un schéma de principe du dispositif, également affiché à l'écran. PC1D a été développé à l'origine pour les cellules de silicium (poly) cristallines avec un nombre de couches plutôt limité, seulement cinq couches sont autorisées par dispositif. Pour les dispositifs à base de CdS/CdTe, ceci est probablement suffisant à condition que le dopage des couches ne soient pas classés ; mais pour les dispositifs à base de CIGS, ce nombre est presque certainement trop faible [53].

3.2.2 Comparaison avec le logiciel SCAPS

Tous les programmes mentionnés ci-dessus commencent à partir des mêmes équations, mais conduisent-ils aux mêmes résultats ?

Pour tester cela, un même problème est simulé dans tous les programmes. Comparaison des résultats de la simulation par différents programmes de simulation d'un cas de test simple d'une cellule de (CdS / CdTe). une tâche facile, car chaque programme utilise différents ensembles de paramètres et en particulier la façon dont les impuretés et les dopages profonds sont définis d'une manière sensiblement différente.

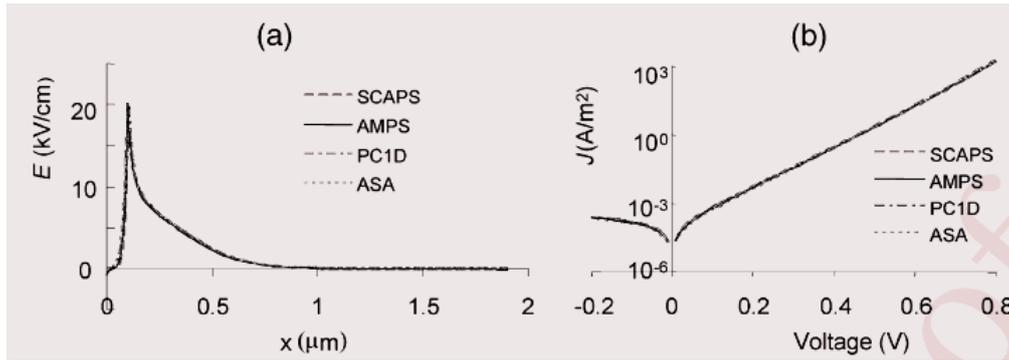


Fig. 3.2 – Comparaison des résultats de la simulation par différents programmes de simulation d'un cas de test simple (une cellule n^+p CdS / CdTe avec des niveaux d'état profonds : (a) champ électrique E (x) lorsque la cellule est à son point de puissance maximale ; (B) courbes J-V.

Sur la figure 3.1, deux résultats de simulation différents sont présentés. Les quatre courbes presque coïncident, de sorte qu'il est clair que cet accord d'exemple simple entre les programmes est très bonne.

	AMPS	SCAPS	ASA	PC1D
Nombre de couches maximales	30	7	Illimité	5
États de volume profonds	50	3	4	pas de charges
États d'interfaces profonds	non	oui	non	non
Charges dans les états profonds	oui	oui	oui	non
Simulation de mesures non courantes	non	C-V C-f	C-V	temporaire

Tableau 3.1 – Quelques programmes de simulation pour les cellules à couches minces.

Dans ce tableau 3.1, nous avons résumé certaines caractéristiques des programmes de simulation décrits précédemment. Ce tableau, nous montre que les programmes sont tous très utiles. Mais nous remarquons que le SCAPS fonctionne mieux pour la modélisation des cellules solaire à couches mince.

3.3 Conclusion

De ces discussions, il est clair que de nombreux mécanismes physiques compliqués régissent le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques à couches minces ;

Aussi, une compréhension quantitative de ces cellules est définitivement au-delà de l'intuition et des modèles analytiques simples. La modélisation numérique a été développée et appliquée à plusieurs fins : illustration pédagogique de mécanismes physiques spécifiques, outil d'interprétation de mesures avancées sur structures cellulaires compliquées, conception et optimisation de structures cellulaires avancées, etc. Il est clair que la simulation numérique peut conduire à une meilleure compréhension. Les exemples présentés montrent que la modélisation numérique est en voie d'atteindre cet objectif ambitieux.

Modélisation et simulation de cellules solaires à base de CIGS sur SCAPS

Sommaire

4.1	Problématique	55
4.2	Définition de la cellule solaire dans SCAPS	56
4.3	Paramètres physiques utilisés dans la simulation	60
4.4	Conclusion	61

L'étude de la plus part des dispositifs à semi-conducteurs est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et de l'équation de continuité. Ces dispositifs calculent à chaque instant et en tout point de l'espace en une suite d'éléments finis, la concentration (des électrons et des trous) et la valeur du potentiel électrostatique.

4.1 Problématique

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental envers les propriétés des matériaux. Ils sont décrits ici sans préjuger, pour le moment, des avantages et inconvénients liés à leur existence. Les défauts sont généralement classés selon le nombre de dimensions de l'espace qui sont concernées. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal. Nous pouvons noter

les défauts V_{Se} et III_{Cu} (In_{Cu} ou Ga_{Cu}) qui peuvent entraîner des effets métastables du matériau CIGS. L'enthalpie de formation du V_{Se} est plus haute que celle du V_{Cu} , par conséquent, V_{Se} est moins abondamment présente. Puisque l'énergie de liaison entre les deux lacunes est négative, on peut assumer tous les V_{Se} pour être limité dans le complexe ($V_{Se} - V_{Cu}$). Le complexe ($V_{Se}-V_{Cu}$) existe dans deux différentes configurations : configuration d'accepteur (- type α) et configuration de donneur (- type β). La configuration d'accepteur correspond à $(V_{Se}-V_{Cu})^-$, tandis que la configuration de donneur correspond à $(V_{Se}-V_{Cu})^+$. Dans la configuration d'accepteur autres électrons peuvent être piégés, menant à $(V_{Se}-V_{Cu})^{2-}$ et à $(V_{Se}-V_{Cu})^{3-}$.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux défauts polyvalents, à savoir les défauts avec plus de deux charges d'états possibles dans les systèmes de matériaux utilisés dans la production d'une cellule solaire [56, 57]. En particulier, pour les matériaux chalcopyrite CIGS, des études théoriques qui sont en bon accord avec les résultats de mesure ont permis d'identifier la plupart des défauts existants comme défauts multivalents, par exemple triple défaut accepteur, double défaut accepteur et simple défaut accepteur [58,59]. Les statistiques régissant ce genre de défauts diffèrent des statistiques Shockley-Read-Hall (SRH) habituelles, pour les défauts avec seulement deux états de charge possibles [56]. L'objet de nos travaux est d'utiliser l'outil numérique SCAPS pour la simulation des défauts d'usage général et des états accepteurs dans le matériau CIGS. Le diagramme de Nyquist-Bode est utilisé pour étudier certains paramètres électriques. A partir de ces paramètres, nous avons proposé un modèle électrique équivalent.

4.2 Définition de la cellule solaire dans SCAPS

Au niveau du SCAPS, la méthode recommandée pour introduire une cellule solaire est d'utiliser l'interface graphique du programme. De cette façon on peut introduire interactivement tous les paramètres qui seront contrôlés par SCAPS de manière à ne pas obtenir des valeurs impossibles ou incohérentes.

4.2.1 Edition de la structure d'une cellule solaire

Quand on clique sur le bouton 'SET PROBLEM' sur le panneau d'action, le panneau 'SOLAR CELL DEFINITION' s'affichera comme le montre la figure 4.1.

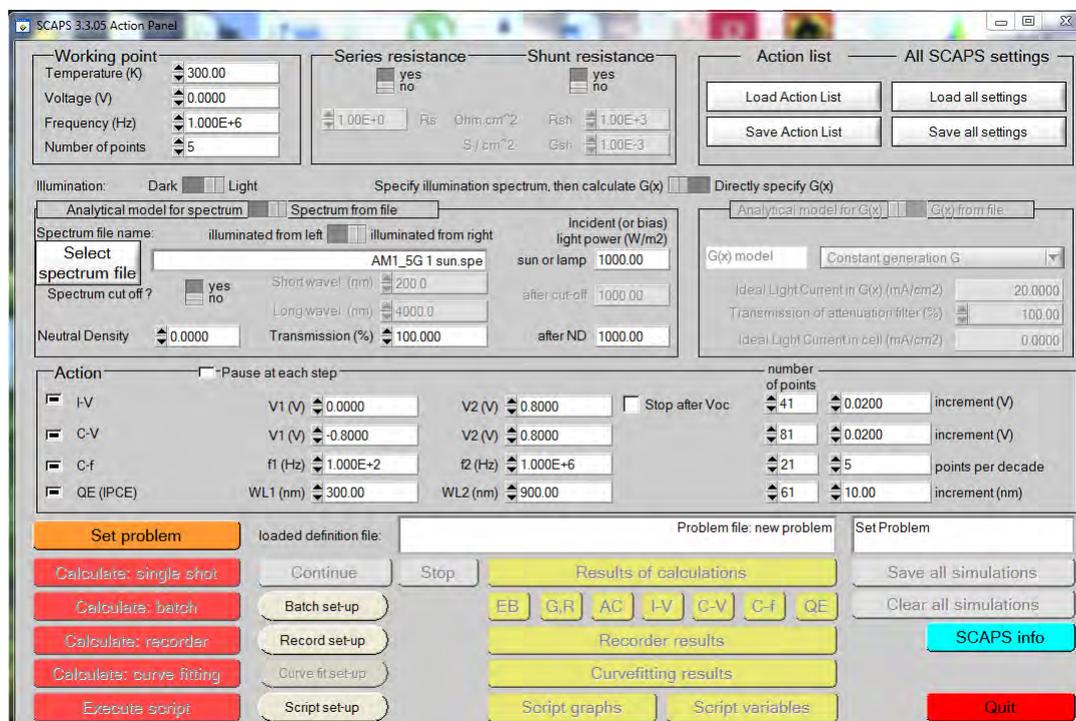


Fig. 4.1 – Panneau de démarrage de SCAPS, le panneau d'action ou principal

Ce dernier permettra de créer ou de modifier les structures des cellules solaires et de les enregistrer, ou bien de les charger à partir d'autres fichiers. Ces fichiers de définition sont des fichiers standards ASCII (American Standard Code for Information Inter change) d'extension .def qui peuvent s'ouvrir avec Notepad.exe ou Wordbad.exe. Il est déconseillé de les modifier au risque de les rendre inutilisables par la suite. Les propriétés des couches, contacts et de l'interface peuvent être modifiées en cliquant sur le bouton approprié comme le montre la figure 4.2. De la même manière, des couches peuvent être rajoutées en cliquant 'ADD LAYER'.

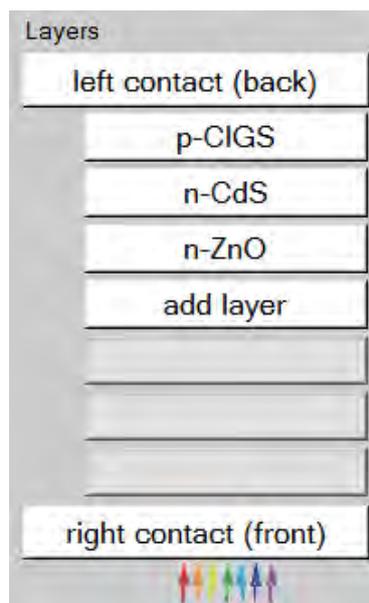


Fig. 4.2 – Définition de la structure de la cellule solaire à étudier

4.2.2 Définition de la couche de CIGS

En cliquant sur le bouton « add layer », une fenêtre s’ouvre qui contient les différents paramètres du matériau à introduire. Ces paramètres peuvent avoir des distributions uniformes ou non uniformes, selon la physique du matériau. Comme le montre la figure 4.3, nous vous présentons la couche absorbante (CIGS) de la cellule solaire à étudier. La couche a été conçue de la manière suivante :

- La première case, on introduit le nom de la couche (qui correspond au type du dopage).
- Dans la deuxième case, l’épaisseur de la couche est introduite.
- Le troisième block, concerne la pureté du matériau et son profile.
- Dans le quatrième block, on introduit : le gap d’énergie, l’affinité électronique, la permittivité diélectrique, les densités effectives des bandes de conduction et de valence, les vitesses thermiques des électrons et des trous libres, les mobilités des électrons et des trous.
- Finalement, une case, qui permet d’ajouter les masses effectives des électrons et des trous si on tient compte du transport des porteurs par effet tunnel.

LAYER 1		p-CIGS
thickness (µm)		3.000
		uniform pure A (y=0)
The layer is pure A: y = 0, uniform		0.000
Semiconductor Property P of the pure material		pure A (y = 0)
bandgap (eV)		1.100
electron affinity (eV)		4.500
dielectric permittivity (relative)		13.600
CB effective density of states (1/cm ³)		2.200E+18
VB effective density of states (1/cm ³)		1.800E+19
electron thermal velocity (cm/s)		1.000E+7
hole thermal velocity (cm/s)		1.000E+7
electron mobility (cm ² /Vs)		1.000E+2
hole mobility (cm ² /Vs)		2.500E+1
<input type="checkbox"/> Allow Tunneling	effective mass of electrons	1.000E+0
	effective mass of holes	1.000E+0
	no ND grading (uniform)	
	shallow uniform donor density ND (1/cm ³)	1.000E+1
	no NA grading (uniform)	
	shallow uniform acceptor density NA (1/cm ³)	2.000E+16

Edit Defect 1	Edit Defect 2	Edit Defect 3	Add a Defect 4			
Remove	Remove	Remove				

Fig. 4.3 – Propriétés de la couche étudiée

Si le matériau est composé d'éléments avec des concentrations non uniforme, on peut introduire des variations graduelles des précédents paramètres.

Dans le cinquième block, on introduit le dopage, type et densité. Le dopage aussi peut être introduit comme étant uniforme, comme il peut avoir des variations graduelles (linéaire, paraboliques,...). Dans le sixième block, on définit l'absorption de la couche. L'absorption peut être définie par le modèle analytique fourni par SCAPS, comme elle peut être introduite sous forme de données. SCAPS fournit un nombre de données de l'absorption pour plusieurs types de semi-conducteurs. Nous avons choisi celle qui est appropriée avec le matériau CIGS.

Le type des recombinaisons en volume présent est indiqué dans le côté droit du panneau des propriétés de la couche. Tous les types de recombinaisons sont présents; directs ou à travers les pièges. Si on introduit les défauts (pièges); ils peuvent être uniformes ou non uniformes, discrets, avec des distributions gaussiennes, donneurs, accepteurs, neutres, monovalents, bivalents ou polyvalents . On peut même définir

des transitions de porteurs entre les différents niveaux d'énergie des pièges.

4.3 Paramètres physiques utilisés dans la simulation

Le simulateur Scaps a eu plusieurs version, maintenant la version 3.3.02 est disponible et toutes les exigences citées dans le Tableau 4.1 sont déjà incluses dans celui-ci. SCAPS a maintenant plus de 1170 utilisateurs à travers le monde, parmi lesquels des établissements de recherche et des laboratoires de renommée [60].

	ZnO	CdS	CIGS
Épaisseur (μm)	0.05	0.05	3
Mobilité d'électron ($cm^2/V.s$)	10^2	10^2	10^2
Mobilité du trou ($cm^2/V.s$)	$2,5.10^1$	$2,5.10^1$	$2,5.10^1$
Densité de porteur (cm^{-3})	10^{18}	10^{17}	2.10^{16}
gap (eV)	3,3	2,4	1,1
$N_c(cm^{-3})$	$2,2.10^{18}$	$2,2.10^{18}$	$2,2.10^{18}$
$N_v(cm^{-3})$	$1,8.10^{19}$	$1,8.10^{19}$	$1,8.10^{19}$
Affinité électronique (eV)	4,45	4,2	4,5

Tableau 4.1 – Propriétés des différentes couches

Au niveau de la couche absorbeur (CIGS), nous présentons différents types de défauts accepteurs avec des états possibles de charge $(-1, 0)$, avec une distribution d'énergie gaussienne : $E_t = 0,60$ eV et une énergie caractéristique $0,10$ V au-dessus du niveau de bande de valence et avec une densité de défaut de $1,77.10^{13}cm^{-3}$ et les constantes de capture sont présentées dans le tableau 4.2 :

Défaut (niveau)	Niveau (0/-1)
$c_n(cm^3/s)$	5.10^{-12}
$c_p(cm^3/s)$	10^{-15}

Tableau 4.2 – Les constantes de captures utilisées sur le SCAPS

4.4 Conclusion

La structure chalcopyrite du CIGS bien qu'il ait démontré l'efficacité record de conversion, a de nombreux problèmes techniques et surtout du point de vue structural. Ce qui nous amène à étudier certains éléments intervenant durant son élaboration, comme les défauts accepteurs. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter un modèle permettant d'étudier ces types de défauts et de faire une simulation pour voir leurs conséquences sur l'efficacité de la cellule.

Présentation des résultats obtenus

Sommaire

5.1	Présentation de la cellule étudiée	62
5.2	Étude numérique des paramètres	64
5.3	Résultats des simulations obtenus	67

Dans ce chapitre nous aborderons le processus de simulation des défauts accepteurs du matériau CIGS utilisé comme absorbeur de la pile solaire à simuler. Au cours de ce travail, trois procédés technologiques différents ont été exécutés :

- le premier procédé utilise un seul type de défaut accepteur. Il a été appliqué sur un matériau CIGS de type p ;
- le deuxième procédé utilise deux types de défauts accepteurs ;
- le troisième procédé utilise trois types de défauts accepteurs.

Les conséquences de ces procédés seront discutés en utilisant les diverses techniques de caractérisations des cellules .

5.1 Présentation de la cellule étudiée

La cellule solaire étudiée est une jonction p-n à base de CIGS. Les paramètres d'entrée de cette cellule sont les épaisseurs, le dopage des deux régions p et n, le gap d'énergie des différentes régions, les densités effectives des électrons et des

trous, la température ambiante, les mobilités, les vitesses thermiques des électrons et des trous, ainsi que les conditions aux limites et le spectre du soleil. Puisque les cellules solaires à base de CIGS sont destinées aux applications terrestres, le spectre du soleil utilisé est l'AM1.5G 1 sun.spe. Tous ces paramètres sont introduits dans l'interface de SCAPS pour simuler les caractéristiques électriques de la cellule. Le schéma simplifié de la cellule étudiée est présenté dans la figure 5.1.

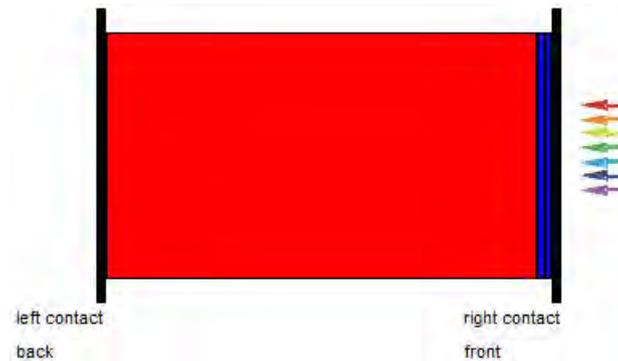


Fig. 5.1 – Le schéma simplifié de la cellule étudiée

Son diagramme de bande proposé par le simulateur Scaps est présenté sur la figure 5.2 :

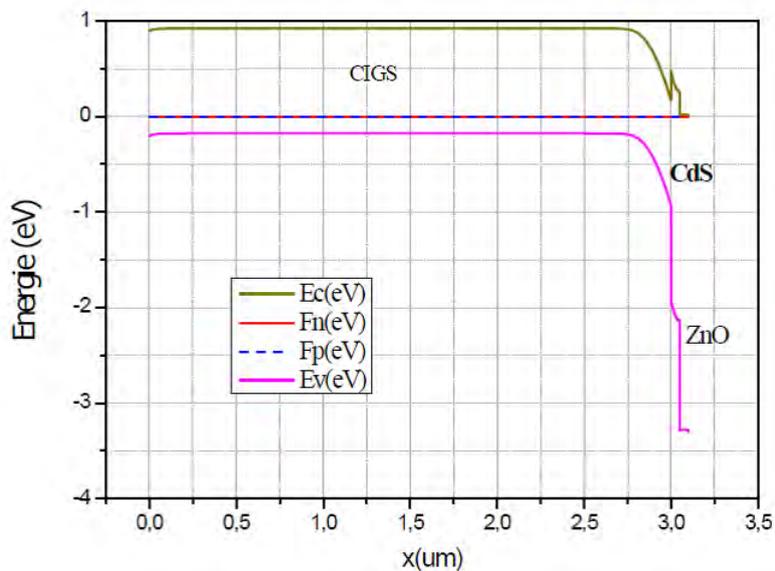


Fig. 5.2 – Diagramme de bande proposé du modèle 1D utilisé pour la simulation.

Le diagramme en bande d'énergie représente le gap optique des matériaux consti-

tutifs de la cellule en fonction de la profondeur. Nous choisissons pour origine de la profondeur la surface de la base en face arrière. L'éclairement est effectué en face avant. De 0 à 3 μm on a la base en CIGS qui a un gap de 1,1 eV. Les bandes conduction et valence sont séparées par cette valeur d'énergie. De 3 μm à 3,05 μm on se situe dans la couche tampon en CdS qui a un gap optique 2,4 eV. L'importance du gap du CdS comparé à celui du CIGS se traduit sur le diagramme par un écart plus important entre ses bandes de valence et de conduction. La dénivellation notée est due à la formation de l'hétérojonction du fait de la juxtaposition des niveaux de Fermi du CdS et du CIGS. De 3,05 μm à 3,1 μm , on note une seconde interface qui est l'interface CdS/ZnO. La couche fenêtre s'étend sur une épaisseur de 0,05 μm avec un gap de 3,3 eV qui explique l'écart encore plus important entre bande de valence et bande de conduction.

Pour mieux aborder les différents procédés énumérés au niveau de l'introduction, nous allons faire une certaine étude numérique de certains paramètres.

5.2 Étude numérique des paramètres

La recombinaison par des défauts est souvent décrite par les statistiques Shockley-Read-Hall (SRH) [60,61]. La vitesse de recombinaison nette U est considérée comme le résultat des processus de capture et d'émission de trous et d'électrons, comme le montre la figure 5.4.

Partiellement suivant la notation de Sah et Shockley [63], les différents états de charge sont désignés par un indice s représentant le nombre d'électrons sur le défaut. L'état de charge le plus positif correspond alors à $s=0$ et le plus négatif à $s=N-1$. Les différentes transitions (niveaux de défauts) sont désignées par un indice qui est la valeur moyenne des états de charge impliqués.

Par exemple, la densité d'un défaut dans l'état s est notée N_s et le taux de recombinaison associé aux transitions entre les états s et $s+1$ est noté $U^{s+1/2}$.

La recombinaison en régime permanent est alors donnée par l'équation (5.1) :

$$U^{s+1/2} = (N_s + N_{s+1}) \left(\frac{np c_n^{s+1/2} c_p^{s+1/2} - e_n^{s+1/2} e_p^{s+1/2}}{n c_n^{s+1/2} + p c_p^{s+1/2} + e_n^{s+1/2} + e_p^{s+1/2}} \right) \quad (5.1)$$

Les différents états de charge sont indiqués en bas et les transitions en haut de la figure 5.5. L'état le plus positivement chargé correspond à $s=0$ dans cet exemple.

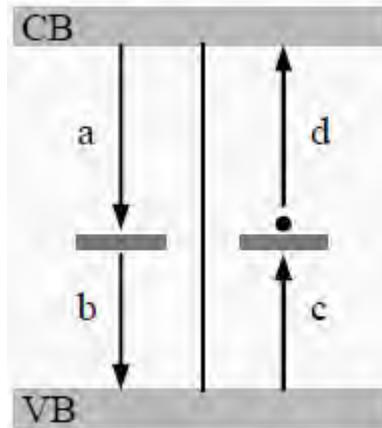


Fig. 5.3 – Les processus de base impliqués dans la recombinaison SRH par un défaut accepteur : (a) capture d'électrons ; (b) émission de trous ; (c) capture de trous ; (d) émission d'électrons.

A partir de la figure 5.4, si le défaut est à l'état inoccupé (côté gauche), les processus (a) ou (b) peuvent se produire conduisant à un état occupé (côté droit) et inversement.

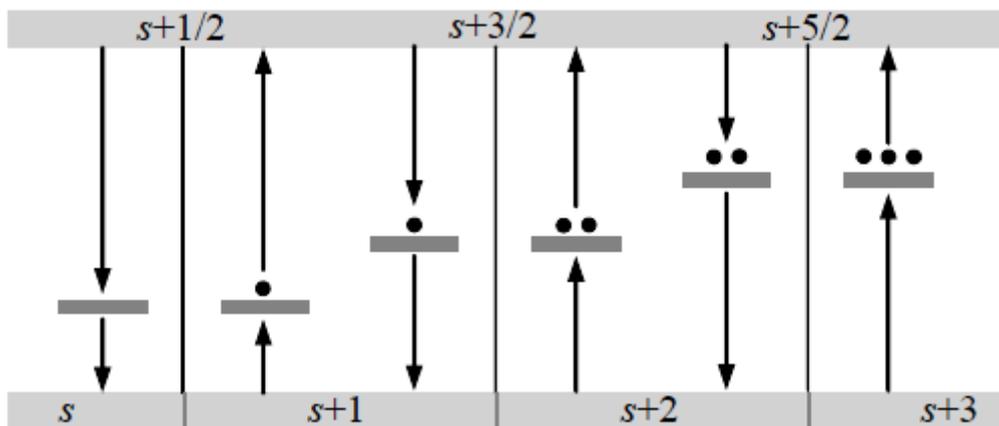


Fig. 5.4 – Les processus de base impliqués dans la recombinaison par un défaut multivalent avec quatre différents états de charge ($N=4$).

Pour la figure 5.5, les flèches représentent les processus de capture et d'émission. Les taux nets de capture d'électrons et de trous sont notés comme $U_n^{s+1/2}$ et $U_p^{s+1/2}$ Eq (5.2).

$$\begin{cases} U_n^{s+1/2} = nc_n^{s+1/2}N_s - e_n^{s+1/2}N_{s+1} \\ U_p^{s+1/2} = pc_p^{s+1/2}N_{s+1} - e_p^{s+1/2}N_s \end{cases} \quad (5.2)$$

Avec c_n et c_p les constantes de capture d'électron et de trou.

Pour pouvoir calculer les coefficients d'émission (e_n, e_p), une théorie d'équilibre détaillé doit être appliquée. Au cas où deux états de charge sont possible, la probabilité d'occupation sous l'équilibre thermique est donnée par la distribution de Fermi-Dirac. Pour les défauts polyvalents, en prenant compte les dégénérescence [64,65], conduisent aux expressions suivantes :

$$\begin{cases} e_n^{s+1/2} = N_C c_n^{s+1/2} \frac{g_s}{g_{s+1}} \exp\left(-\frac{E_C - E_t^{s+1/2}}{kT}\right) \\ e_p^{s+1/2} = N_V c_p^{s+1/2} \frac{g_{s+1}}{g_s} \exp\left(-\frac{E_t^{s+1/2} - E_V}{kT}\right) \end{cases} \quad (5.3)$$

Où E_t représente le niveau d'énergie du niveau de défauts et g_s représente la dégénérescence de l'état de charge s . Dans le cas d'un défaut polyvalent, on a habituellement : $g_0 = g_2 = \frac{g_1}{2} = 1$, ce qui correspond à une combinaison s à partir d'un ensemble à deux éléments, $g_s = c_s^2$. Ce facteur de dégénérescence peut être omis si le niveau d'énergie du niveau de défaut E_t est remplacé par E_t^* , qui est cependant dépendant de la température d'après l'équation 5.4 :

$$E_t^{*s+1/2} = E_t^{s+1/2} + kT \ln\left(\frac{g_s}{g_{s+1/2}}\right) \quad (5.4)$$

o Procédures numériques et algorithmes

Pour calculer les probabilités d'occupation des différents niveaux de défauts, la continuité doit être l'équation (5.5).

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} = U_n^{s-1/2} - U_n^{s+1/2} - U_p^{s-1/2} + U_p^{s+1/2} \quad (5.5)$$

Cette expression ne se maintient pas pour les états chargés les plus négatifs et les plus positifs, par exemple, pour $s = 0$ et $s = 1$, il doit être remplacé respectivement par l'équation (5.6) et l'équation (5.7).

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -U_n^{1/2} + U_p^{+1/2} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = U_n^{1/2} - U_n^{3/2} - U_p^{1/2} + U_p^{3/2} \quad (5.7)$$

Ceci conduit à un système de $N-1$ équations différentielles linéaires indépendantes pour N fonctions inconnues N_s . Ce système peut être complété en exigeant que la somme de toutes les densités d'état de charge soit égale à la densité de défaut totale.

$$\sum_{s=0}^{N-1} N_s = N_t \quad (5.8)$$

5.3 Résultats des simulations obtenus

Premièrement, nous avons représentés le diagramme polaire des densités d'électrons et de trous en fonction de l'épaisseur de la base de CIGS pour les différents échantillons. La représentation est donnée par la figure 5.5.

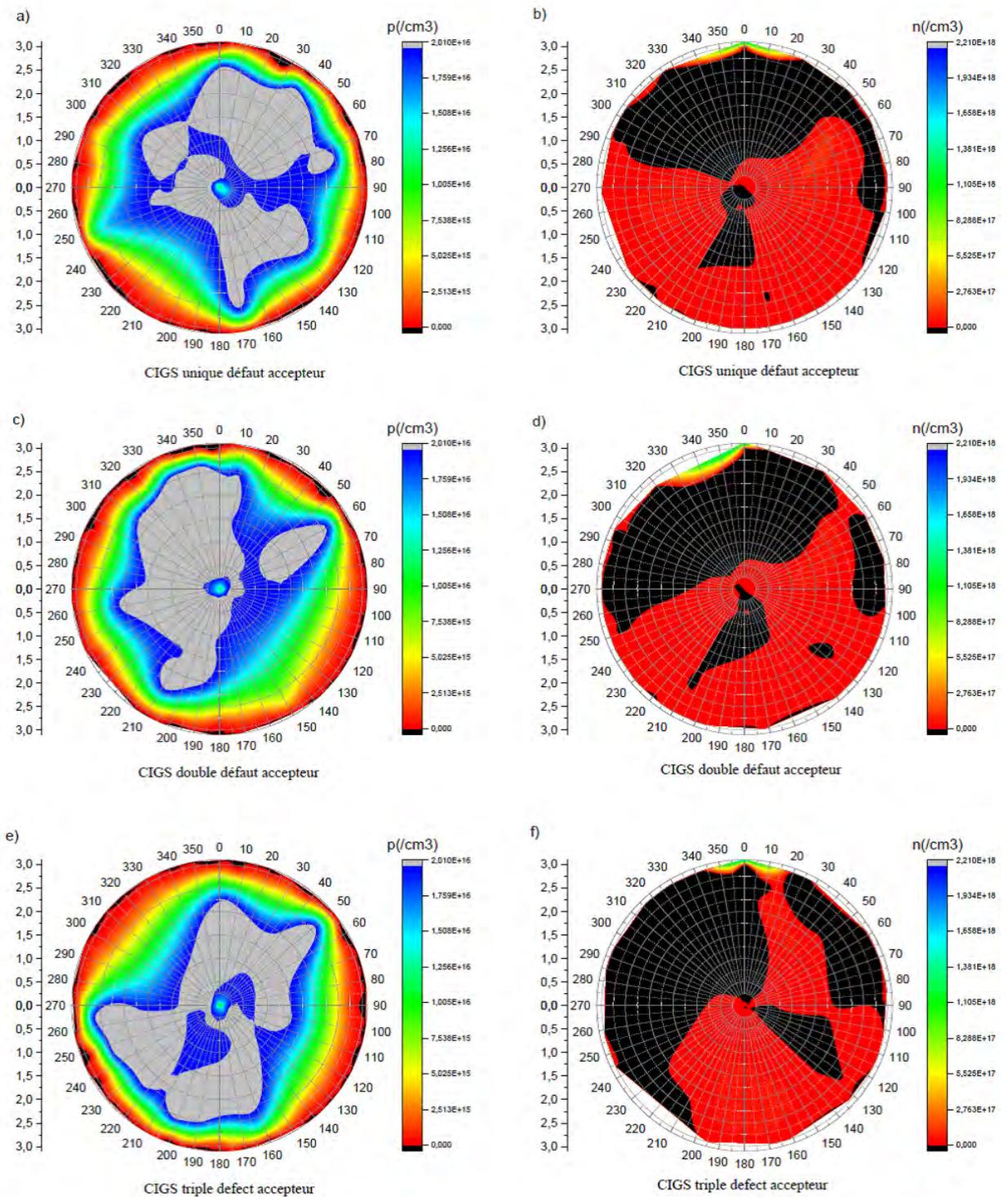


Fig. 5.5 – Le diagramme polaire des densités d’électrons et de trous en fonction de l’épaisseur de la base (CIGS) à la présence des différents types de défauts.

Le diagramme polaire représente essentiellement une courbe tracée sur une forme

circulaire permettant d'afficher des tendances dans les valeurs de donnée au moyen d'angles. Les graphiques polaires sont utiles principalement dans les applications mathématiques et physiques. Ces diagrammes permettent d'afficher des variables, qui varient selon la direction.

Pour le premier échantillon qui représente une cellule solaire à base de CIGS dopée d'un unique défaut accepteur. En comparant les graphes (a et b), nous remarquons que les porteurs majoritaires du matériau de CIGS sont les trous et en plus il semble d'être créés tous en profondeur.

La même remarque a été faite sur les deux autres échantillons représentés par les graphes (c et d) pour un double accepteur et (e et f) pour un triple accepteur. Mais nous discernons aussi au niveau de ces deux derniers échantillons une diminution des porteur minoritaire.

5.3.1 Effet des défauts accepteurs du matériau CIGS sur la qualité des cellules solaires

Dans cette partie, nous présentons des résultats de simulation de la même structure. C'est à dire, nous avons fait une étude comparative d'une cellule à base de CIGS où l'unique défaut accepteur dans la couche de CIGS a été remplacé par un double défauts accepteurs et à la suite nous avons remplacé ce dernier par un triple défauts accepteurs, en tenant compte de la dégénérescence indiquée dans les équations précédentes. Toutes les simulations sont effectuées à 300 K.

L'effet des défauts accepteurs sur la caractéristique de la densité de courant total en fonction de la tension ($J_{tot} - V$) est représenté au niveau de la figure 5.6.

Nous remarquons que les caractéristiques J-V obtenues pour différents défauts accepteurs sont toutes conventionnelles à celle d'une diode réelle. Pour mieux cerner les paramètres électriques macroscopiques nous présentons dans le tableau 5.1 les variations de la densité de courant de court circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de conversion.

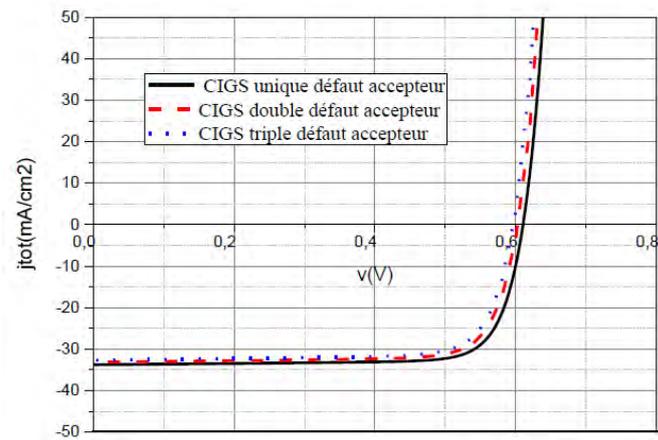


Fig. 5.6 – Effet des défauts accepteurs sur la caractéristique J_{tot} -V de la cellule.

Les paramètres de sortie de la cellule sont résumés dans le tableau 5.1.

CIGS	$J_{cc}(mA/cm^2)$	$V_{co}(V)$	FF(%)	$\eta(\%)$
Unique défaut accepteur	33,77	0,612	79,81	16,50
Double défaut accepteur	33,14	0,603	78,98	15,79
Triple défaut accepteur	32,65	0,597	78,40	15,28

Tableau 5.1 – Les paramètres de sortie de la cellule avec l’effet des défauts accepteurs de l’absorbeur CIGS

D’après les résultats, on remarque qu’une considérable diminution se produit dans tous les paramètres de sortie de la cellule avec l’augmentation des défauts accepteurs.

- La densité de courant de court circuit J_{cc} diminue de 0,63 mA et de 0,49 mA lorsqu’on passe d’un simple défaut à un double défaut accepteur et d’un double défaut à un triple défaut accepteur respectivement. Ceci est dû au fait que les porteurs stockés à la jonction sont moins importants avec la présence accrue de défauts accepteurs.

- La tension de circuit ouvert V_{co} diminue de 0,09 V et de 0,06 V lorsqu’on passe d’un simple défaut à un double défaut accepteur et d’un double défaut à un triple défaut accepteur respectivement. Cette diminution est due au fait que les porteurs

qui traversent la jonction sont moins importants avec l'augmentation des défauts accepteurs.

- Le facteur de forme FF baisse aussi de 1,41% lorsqu'on passe d'un simple défaut à un triple défaut accepteur. Ce comportement du facteur de qualité est prévisible vu la baisse notée au niveau de la J_{cc} et de la V_{co} .

- Le rendement de la cellule diminue aussi à l'image des paramètres précédents avec l'augmentation des défauts accepteurs. Sa valeur initiale de 16,5 % atteste la qualité de la cellule étudiée. Ce rendement diminue de 0,71 % et de 0,51 % lorsqu'on passe d'un simple défaut à un double défaut accepteur et d'un double défaut à un triple défaut accepteur respectivement. Cette baisse de rendement s'explique par la baisse de la mobilité des porteurs avec la présence de défauts accepteurs.

L'effet des défauts accepteurs sur la caractéristique de la densité de courant de recombinaison en volume ($J_{bulk} - V$) est représenté au niveau de la figure 5.7.

Nous constatons que pour de faibles tensions allant de 0 à 0,5 V la densité de courant de recombinaison en volume est faiblement affectée par le niveau de défaut accepteur.

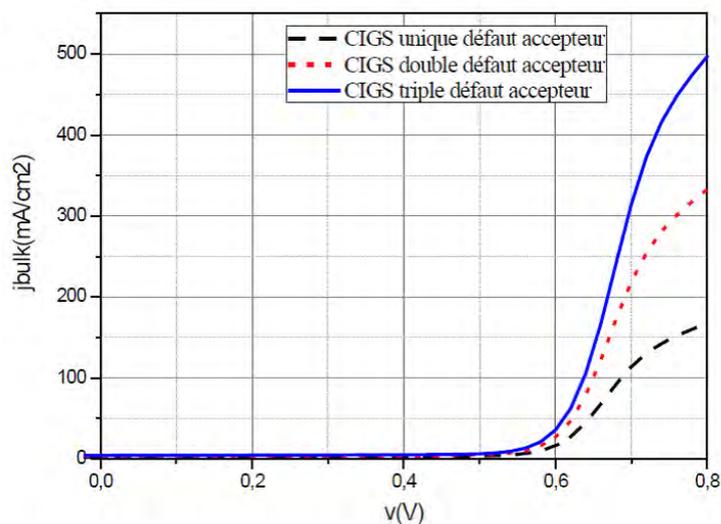


Fig. 5.7 – Effet des défauts accepteurs sur la caractéristique de la densité de courant de recombinaison en volume $J_{bulk}-V$ de la cellule.

Cependant dès qu'on approche une tension délivrée de 0,6 V, on constate que le courant de recombinaison devient important et il augmente avec la présence de

défauts accepteurs. Ce qui explique la différence des valeurs reportées au tableau 5.2.

Les paramètres de sortie de la cellule sont résumés dans le tableau 5.2.

CIGS	$J_{bulk}(mA/cm^2)$
Unique défaut accepteur	163
Double défaut accepteur	326
Triple défaut accepteur	497

Tableau 5.2 – La densité de courant en volume de la cellule avec l’effet des défauts accepteurs de l’absorbeur CIGS

D’après les résultats du tableau 5.2, on remarque qu’une considérable augmentation se produit sur la densité de courant de volume de sortie de la cellule avec l’augmentation des défauts accepteurs. Ici l’effet des défauts sont souvent masqués par des processus de recombinaison plus efficaces faisant intervenir les niveaux profonds (Recombinaison en volume de type SRH). L’électron a tendance à revenir à son état initial dans la bande de valence, en passant par ces niveaux (s’ils existent).

Les résultats de la simulation de la capacitance en fonction de la fréquence (C-f) obtenus sous les conditions d’illumination AM1.5G 1 sun.spe sont illustrées sur la figure (5.8).

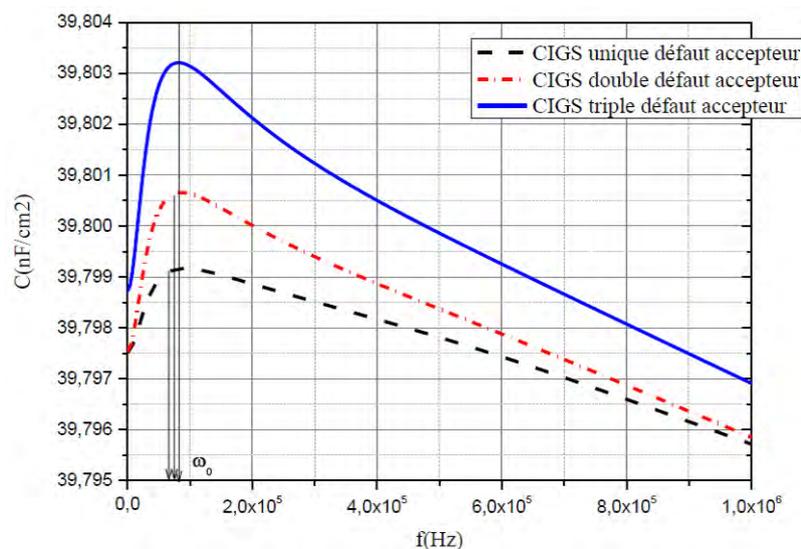


Fig. 5.8 – Simulation par SCAPS de la capacitance en fonction de la caractéristique de fréquence (C-f) sous illumination AM1.5G 1 sun.spe.

nous remarquons une augmentation de la pulsation caractéristique ω_0 avec la forte présence des défauts d'après le tableau suivant :

CIGS	$\omega_0(rad/s)$
Unique défaut accepteur	$40,39.10^4$
Double défaut accepteur	$44,92.10^4$
Triple défaut accepteur	$52,73.10^4$

Tableau 5.3 – L'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS sur la densité caractéristique ω_0

Cette augmentation diminue la durée de vie minimum des trous d'après l'équation suivante :

$$\tau_{p0} = \frac{2}{\omega_0} \quad (5.9)$$

Et il est assez courant dans les cellules polycristallines en film mince que la capacitance décroît lentement suivant la fréquence. Les variations de la capacité avec la fréquence sont normalement liés aux états profonds de défaut. La fréquence à laquelle la transition se produit dépend du nombre de défauts. Comme on peut le voir sur la figure 5.8, l'étude de la caractéristique C-f des cellules est constituée de régions dont le débit de la capacité diminue. Cela pourrait s'expliquer en supposant une bande de niveaux de défauts profonds, avec différents taux de capture et d'émission, déterminée par la profondeur du niveau (distance énergétique du niveau de la bande).

L'ampleur de la décroissance des courbes C-f (au moins 4 décades) correspond à une bande de niveaux assez large.

Les profils de la densité des défauts des trois procédés sont représentés sur la figure 5.9. Ce dernier permet de vérifier que les niveaux de pièges de toutes les cellules sont situés dans la même gamme d'énergie. En effet tous les pics des densités d'état des niveaux de pièges se situent dans la même gamme d'énergie située entre 0,28 eV et 0,45 eV.[73]

On peut décerner un maximum pour les différents échantillons. Cette crête a été trouvée pour beaucoup d'échantillon de CIGS, bien qu'à changer de position

énergétique. ET la densité de défaut à 0,28 eV a été baptisée défaut de type N₂. Elle a été identifiée comme piège de porteur majoritaire.

Dans la gamme d'énergie [0,28 - 0,35 eV], nous notons que le piège à 0,28 eV a la densité la plus élevée.

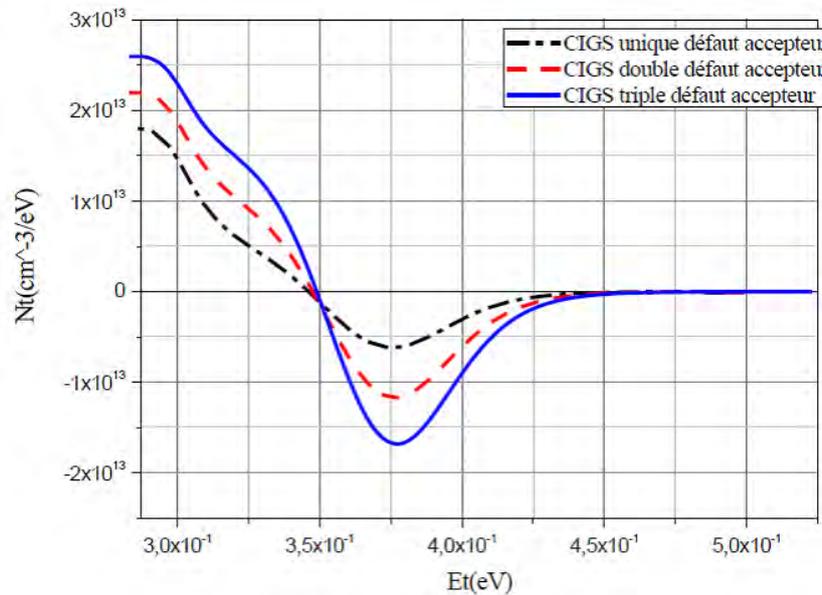


Fig. 5.9 – Simulation par SCAPS de la densité de défaut par énergie en fonction du niveau d'énergie des défauts sous illumination AM1.5G 1 sun.spe.

La diminution de la densité de défauts vers le bord de la bande pourrait également être due à la position du niveau de Fermi dans la masse de la couche d'absorbeur (CIGS), limitant la plage dans laquelle des défauts dans la partie inférieure de l'intervalle de bande peuvent être détectés.

Les spectres d'impédance sont représentés (figure 5.10) dans le plan complexe (c'est-à-dire Z_{im} en fonction Z_{re} , également connu sous le nom de Nyquist). Les paramètres du dispositif extraits de la courbe d'ajustement du montage théorique, sont listés au niveau du Tableau 5.3.

Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir des différents types de défauts conduisent aux observations suivantes : les rayons des courbes de Nyquist diminuent avec les différents types de défauts utilisés au niveau de l'absorbeur de la cellule étudiée, c'est à dire une diminution de la résistance Shunt (R_{SH}) suivie de celle de la capacité de la jonction np.

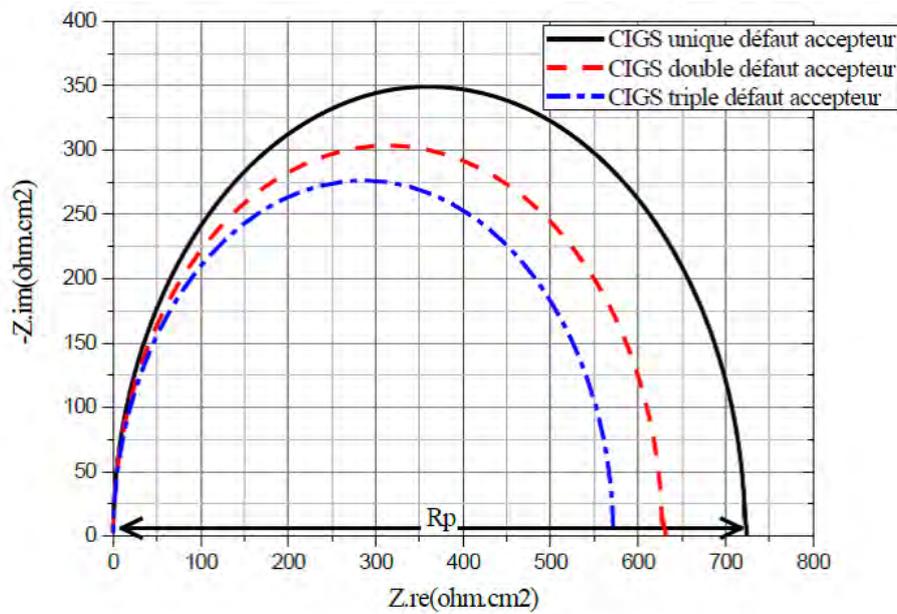


Fig. 5.10 – Simulation par SCAPS du spectre d’impédance (diagramme de Nyquist) dans des conditions d’illumination d’AM1.5G 1 sun.spe.

CIGS	Rp (ohm/cm ²)	Rs (ohm/cm ²)
Unique défaut accepteur	723,89	10 ⁻¹⁸
Double défaut accepteur	629,75	10 ⁻¹⁸
Triple défaut accepteur	571,38	10 ⁻¹⁸

Tableau 5.4 – L’effet des défauts accepteurs sur la résistance parallèle et de la résistance série

Il faut noter ici que les deux premières observations découlent de la description de la constante de temps unique (courbe de Nyquist sous la tension de seuil de la cellule solaire). Nous pouvons dire qu’aussi le passage de la haute impédance à la basse impédance est du à la commutation du mécanisme d’accumulation des charges dans la zone de charge d’espace et au mécanisme de diffusion dans la région quasi neutre (QNR).

Le diagramme de Bode de la phase de l’impédance de la cellule solaire est représenté à la figure (5.11).

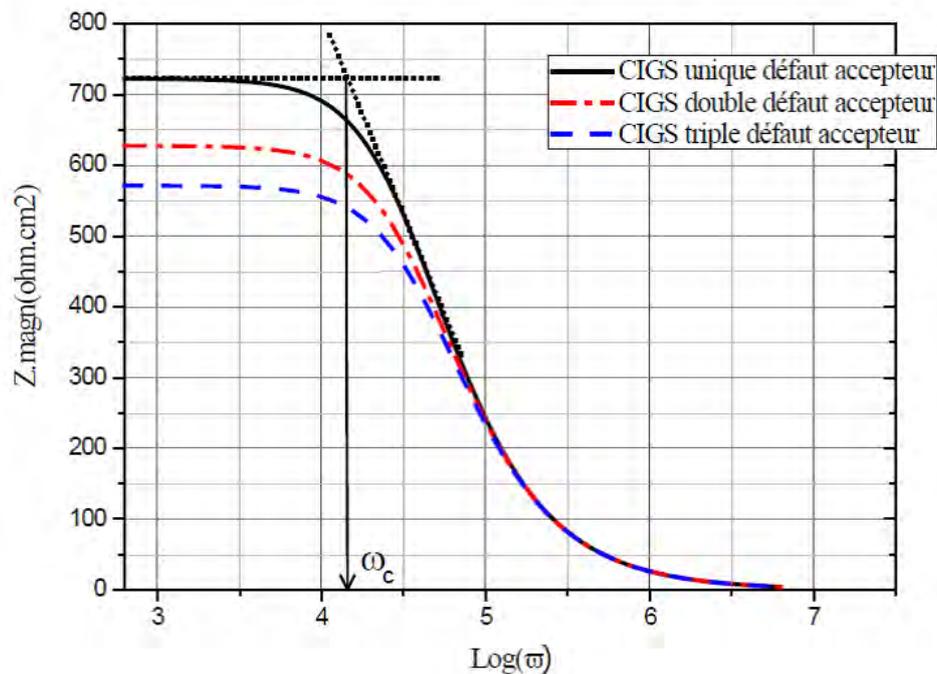


Fig. 5.11 – Simulation par SCAPS du module de l’impédance en fonction du logarithme de la pulsation (ω) dans des conditions d’illumination d’AM1.5G 1 sun.spe.

Les valeurs des fréquences angulaires sont énumérées dans le tableau 5.4 :

CIGS	Pulsation de coupure $\omega_c(\text{rad/s})$
Unique défaut accepteur	$1,3995 \cdot 10^4$
Double défaut accepteur	$1,7378 \cdot 10^4$
Triple défaut accepteur	$1,9588 \cdot 10^4$

Tableau 5.5 – Les valeurs de la pulsation de coupure

Pour les fréquences angulaires dans la gamme $0 < \omega < \omega_c$, le module de l’impédance dynamique de la pile solaire est indépendant de la fréquence. Et les valeurs de l’impulsion comme $\omega > \omega_c$ que le module d’impédance diminue avec la pulsation. Ainsi l’intersection des prolongements de chacune des deux parties linéaires de la courbe fournit la fréquence angulaire de coupure ω_c [62]. La plus basse fréquence de coupure a été obtenue pour un matériau de CIGS dopé de défaut simple. Ce point est déterminé par le fait qu’un défaut peut seulement contribuer à la capacité si la fréquence angulaire est suffisamment basse.

Nous avons aussi analysé la courbe de la phase en fonction de la fréquence. Elle est représentée au niveau de la figure 5.12,

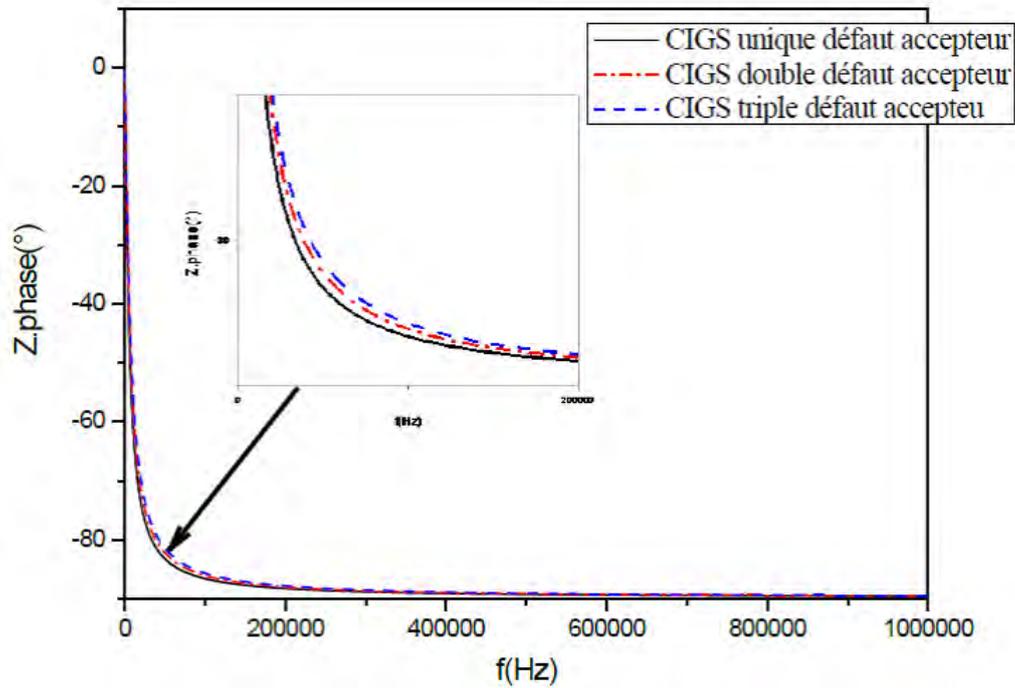
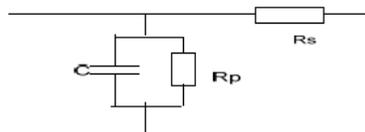


Fig. 5.12 – Simulation de l'impédance de la phase en fonction de la fréquence dans des conditions d'illumination d'AM1.5G 1 sun.spe.

L'allure des courbes de la figure 5.12 montre que la phase de l'impédance est négative et ceci confirme la présence d'un condensateur dans le modèle électrique équivalent de la pile solaire. Et suite une variation de cette capacité qui est due à forte présence des défauts. Ainsi les résultats ci-dessus nous donnent le modèle de circuit équivalent suivant :



Le résultat de l'effet des défauts accepteurs sur la réponse spectrale est donné au niveau de la figure 5.13.

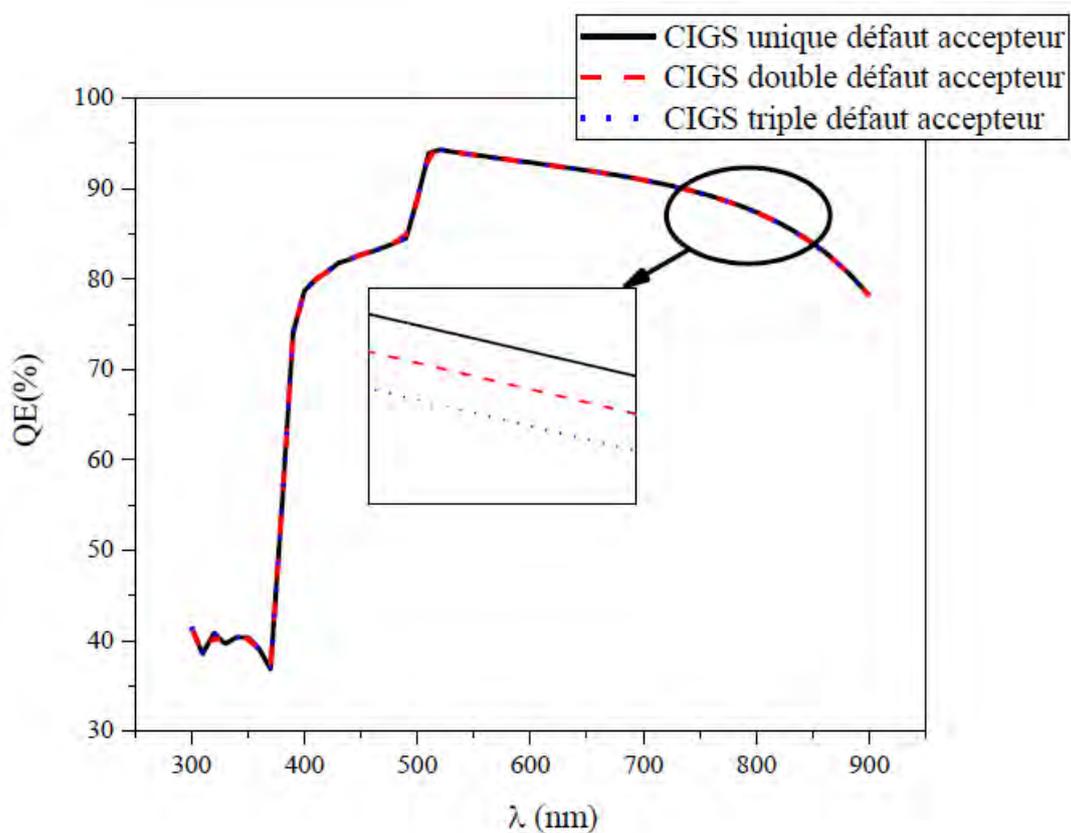


Fig. 5.13 – Réponse spectrale avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur

Pour la réponse spectrale, une diminution est remarquée avec l'augmentation des défauts, puisque l'augmentation des défauts favorise l'augmentation des nombres de pièges dans l'absorbeur. Cette diminution n'est pas cependant très visible à l'échelle de représentation de la figure 5.13. Pour des longueurs d'onde incidentes allant de 300 nm à 380 nm on note une réponse faible. Nous notons ainsi une diminution de la sensibilité de la cellule à cause de la présence des pièges.

Nous nous sommes intéressés aussi de l'effet de ces défauts accepteurs sur la bande d'énergie de la cellule solaire. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 5.14. Nous remarquons que ces défauts séparent les niveaux de Fermi des électrons et des trous. Ils tirent le niveau de Fermi des électrons vers la bande de conduction.

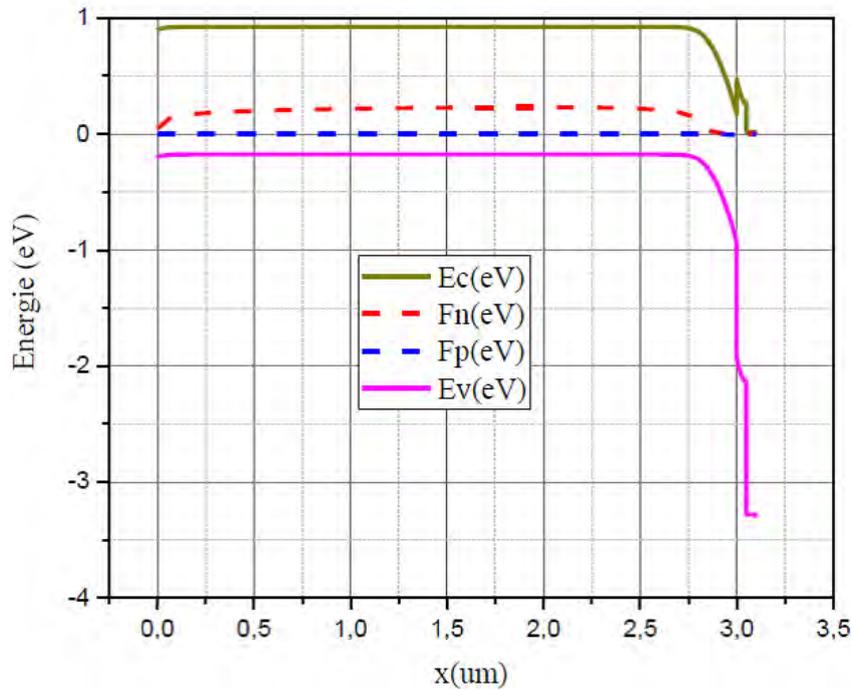


Fig. 5.14 – L'effet des défauts accepteurs sur la bande d'énergie de la cellule solaire

Comparer à la bande d'énergie de la cellule de référence représentée à la figure (5.2). Notons que la position du niveau de Fermi est en fonction de la nature des impuretés, car des réactions oxydo-réduction sur le semi-conducteur entraîneront le changement du niveau de Fermi qui se traduira par une variation de la résistance électrique du semi-conducteur.

Conclusion

Les résultats obtenus ci-dessus prouvent que le programme de simulation numérique SCAPS est un outil valable pour modéliser et simuler les défauts du semi-conducteur CIGS, utilisé souvent comme absorbeur au niveau des piles solaires en couches minces. Nous avons pu aussi remarquer que la forte présence des défauts dans l'absorbeur (CIGS) dégrade la performance de la pile solaire.

5.3.2 L'influence de l'épaisseur de l'émetteur CdS sur la performance de la cellule solaire à CIGS aux défauts accepteurs

Dans cette partie, nous avons simulé sur SCAPS 3.302 l'influence de l'épaisseur de la couche CdS sur la qualité d'une cellule solaire à base CIGS avec de simples défauts accepteurs. Différentes méthodes de détermination des paramètres électriques ont été utilisées sur la cellule solaire. Pour améliorer l'efficacité de cette cellule solaire, ces paramètres doivent être optimisés. Par ailleurs, une représentation schématique de la cellule solaire, dans son circuit équivalent [66] peut être utilisée pour déterminer des paramètres électriques, comme la résistance série, la résistance parallèle et la capacité de la photopile. Dans ce travail, la méthode de spectroscopie d'impédance est utilisée pour la caractérisation des cellules solaires. Cette méthode nous permet d'utiliser les diagrammes de BODE et de NYQUIST. [67]

a. Caractéristique courant-tension (J-V)

La Figure 5.15 présente la caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de l'émetteur : CdS à $0,05 \mu m$, CdS à $0,04 \mu m$ et CdS à $0,03 \mu m$. Et les paramètres de sortie de la figure 5.15 sont donnés au tableau 5.6.

Avec la diminution de l'épaisseur de l'émetteur, nous remarquons une petite augmentation dans J_{cc} et FF ; cependant une très légère augmentation dans V_{co} est aussi remarquée. Le rendement de conversion de la cellule augmente de 16.50 % à 16.87 %.

Ceci s'explique par le fait que les photons incidents de longueurs d'ondes courtes du visible sont plus sensibles au changement de l'épaisseur de l'émetteur. Puisque l'émetteur est de type n, l'augmentation de l'épaisseur de cette région influe la densité des porteurs minoritaires photo-générés qui sont les trous.

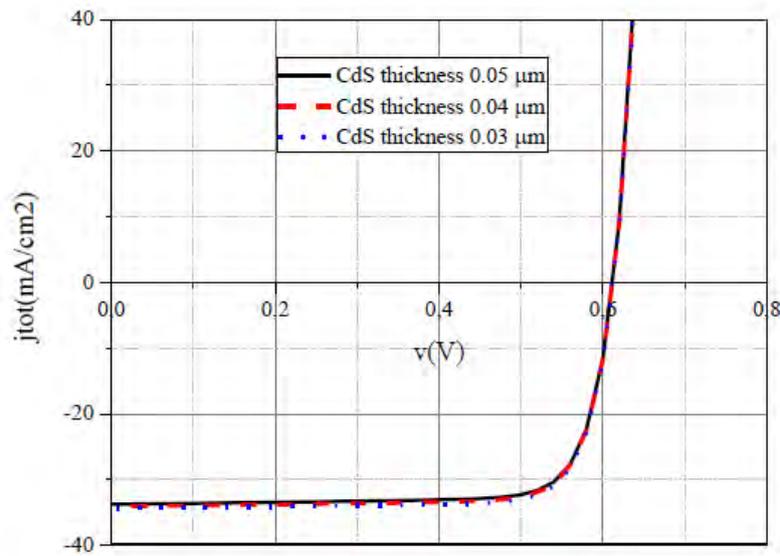


Fig. 5.15 – Caractéristique courant tension J (V) de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à $0,05 \mu m$, CdS à $0,04 \mu m$ et CdS à $0,03 \mu m$.

Plus la région est épaisse, plus la recombinaison des porteurs minoritaires est avantagée, puisqu'ils doivent parcourir plus de distance pour atteindre la jonction et soient expulsées par le champ de la zone de déplétion pour atteindre la région p où ils deviennent majoritaires.

Épaisseur CdS (μm)	V_{co} (V)	$J_{cc}(mA/cm^2)$	FF(%)	η (%)
0,05	0,6122	33,77	79,81	16,50
0,04	0,6126	34,10	79,94	16,70
0,03	0,6129	34,36	80,10	16,87

Tableau 5.6 – Les paramètres de sortie de la cellule avec l'effet des défauts accepteurs de l'absorbeur CIGS.

b. Caractéristiques capacitance – tension C-V et capacitance – fréquence C-f

La figure 5.16 présente la caractéristique capacitance – tension. Nous constatons une augmentation de la capacitance avec l'augmentation de la tension appliquée. La valeur de la capacitance varie de $41,76 \text{ nF/cm}^2$ à $285,05 \text{ nF/cm}^2$ avec une épaisseur

de $0,05 \mu m$ de l'émetteur, de $41,44 \text{ nF/cm}^2$ à $249,13 \text{ nF/cm}^2$ avec une épaisseur de $0,04 \mu m$ de l'émetteur et de $43,07 \text{ nF/cm}^2$ à $227,04 \text{ nF/cm}^2$ avec une épaisseur de $0,03 \mu m$ de l'émetteur.

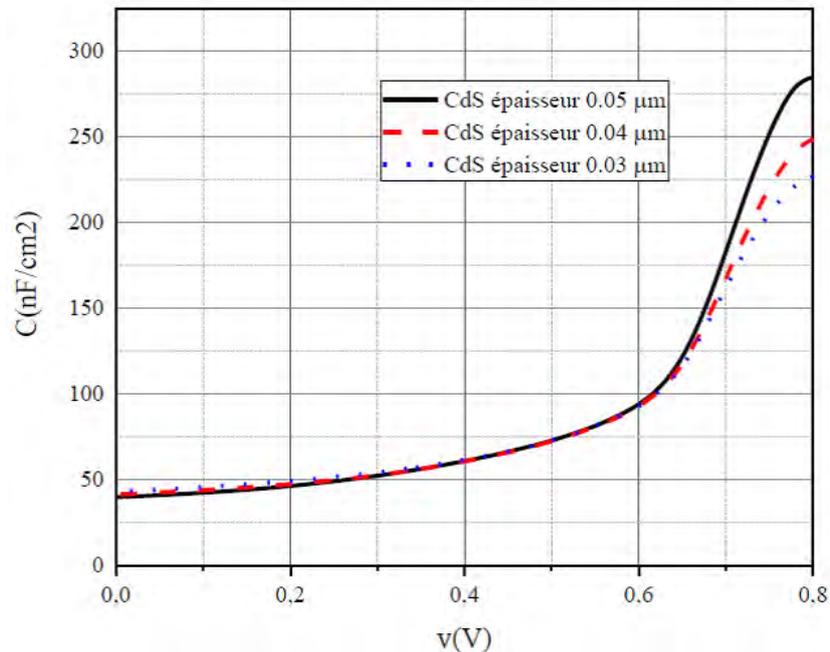


Fig. 5.16 – la courbe de variation de la capacitance en fonction de la tension appliquée de la cellule solaire avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à $0,05 \mu m$, CdS à $0,04 \mu m$ et CdS à $0,03 \mu m$.

La capacitance augmente de façon exponentielle en raison de l'occupation de la densité électronique des états par les porteurs de charge minoritaire en excès. La variation observée de la capacité de diffusion avec la tension appliquée indique la répartition de l'état électronique dans l'intervalle de bande et le déplacement du niveau de Fermi. Cependant, un petit changement sur les porteurs de charge majoritaire provoque un déplacement vers le bas du niveau de Fermi des trous[68].

Pour la capacitance en fonction de la fréquence représentée à la figure 5.17, nous avons une augmentation de la capacitance avec la diminution de l'épaisseur du CdS. Elle est de $43,1 \text{ nF/cm}^2$ pour une cellule solaire d'émetteur $0,03 \mu m$, de $41,4 \text{ nF/cm}^2$ pour une cellule solaire d'émetteur $0,04 \mu m$ et de $39,8 \text{ nF/cm}^2$ pour une cellule solaire d'émetteur $0,05 \mu m$. Nous remarquons aussi la capacitance des différents échantillons ont une pulsation caractéristique $\omega_0 = 2\pi f_0 = 54,50.10^4 \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$. Et

que la contribution d'un simple niveau de défaut à la capacité peut être décrite par un processus de relaxation [69].

$$C(\omega) = C_{hf} + \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} (C_{lf} - C_{lh}) \quad (5.10)$$

Avec C_{hf} la capacité à haute et C_{lf} la capacité à basse fréquence.

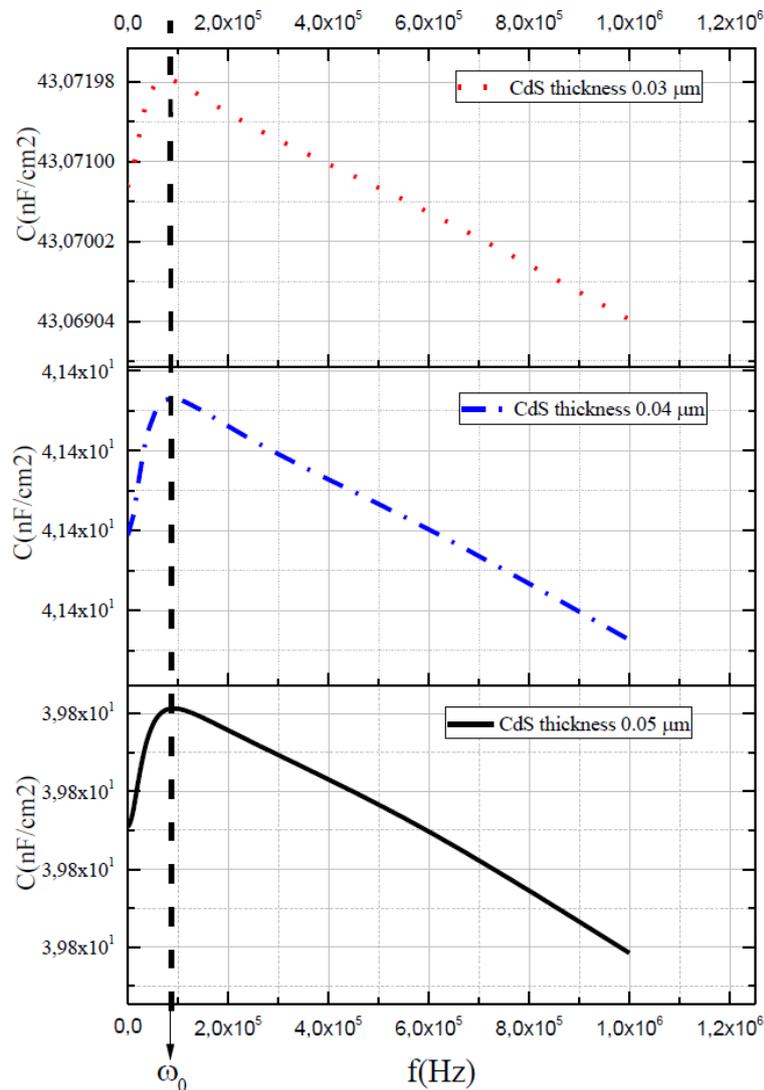


Fig. 5.17 – la courbe de variation de la capacitance en fonction de la fréquence avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm .

c. Caractéristique conductance – fréquence (G-f)

La figure 5.18 présente la variation de la conductance en fonction de la tension appliquée. Nous remarquons que la conductance de la cellule d'émetteur $0,05 \mu m$ reste supérieure à celle de la cellule d'émetteur $0,03 \mu m$.

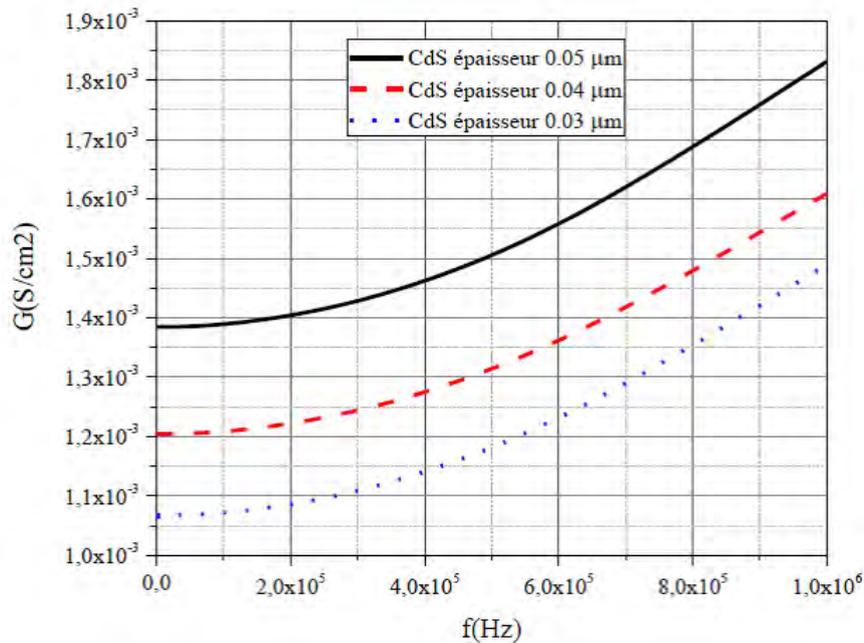


Fig. 5.18 – la courbe de variation de la conductance en fonction de la fréquence avec différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à $0,05 \mu m$, CdS à $0,04 \mu m$ et CdS à $0,03 \mu m$.

Nous pouvons noter que l'épaisseur de l'émetteur n'influe pas trop sur la conductivité de la cellule.

Avec la représentation 3D fait au niveau de la figure 5.19, nous remarquons bien une diminution de la conductance avec la diminution de l'épaisseur du Cds mais elle reste constante à la basse fréquence et augmente à la haute fréquence.

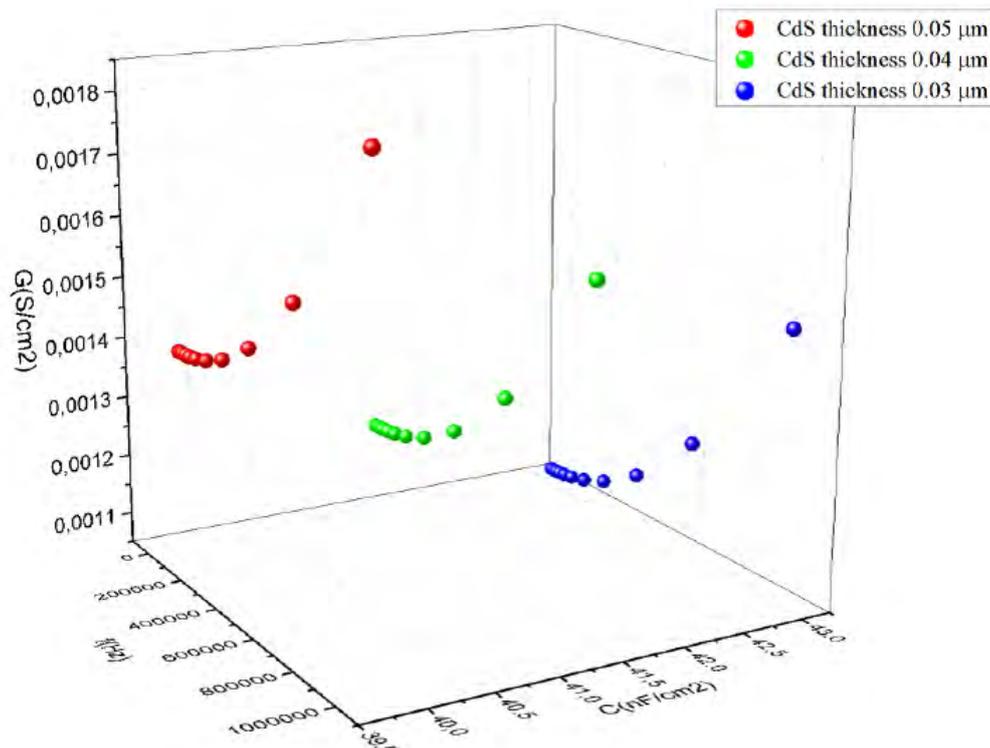


Fig. 5.19 – La variation de la conductance avec la capacitance et de la fréquence pour différentes épaisseurs de la couche du CdS : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm .

Nous remarquons aussi une augmentation de la capacitance avec la diminution de l'épaisseur du Cds.

d. Diagramme de NYQUIST

Le diagramme de NYQUIST consiste à représenter la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance (Z) de la cellule solaire.

Des mesures ont été effectuées sur la pile solaire de CIGS poly-cristalline sous illumination en aval des conditions et les spectres d'impédance sont tracés (figure 5.20) dans le plan complexe (Z_{im} , Z_{re}), également connu sous le nom de Nyquist [70-71].

Pour déterminer les résistances R_S et R_P , nous avons tracé une représentation de Nyquist qui est un demi-cercle de centre : $\begin{pmatrix} R_p + R_s \\ 0 \end{pmatrix}$

Et de rayon :

$$\left(\frac{R_p}{2}\right) \tag{5.11}$$

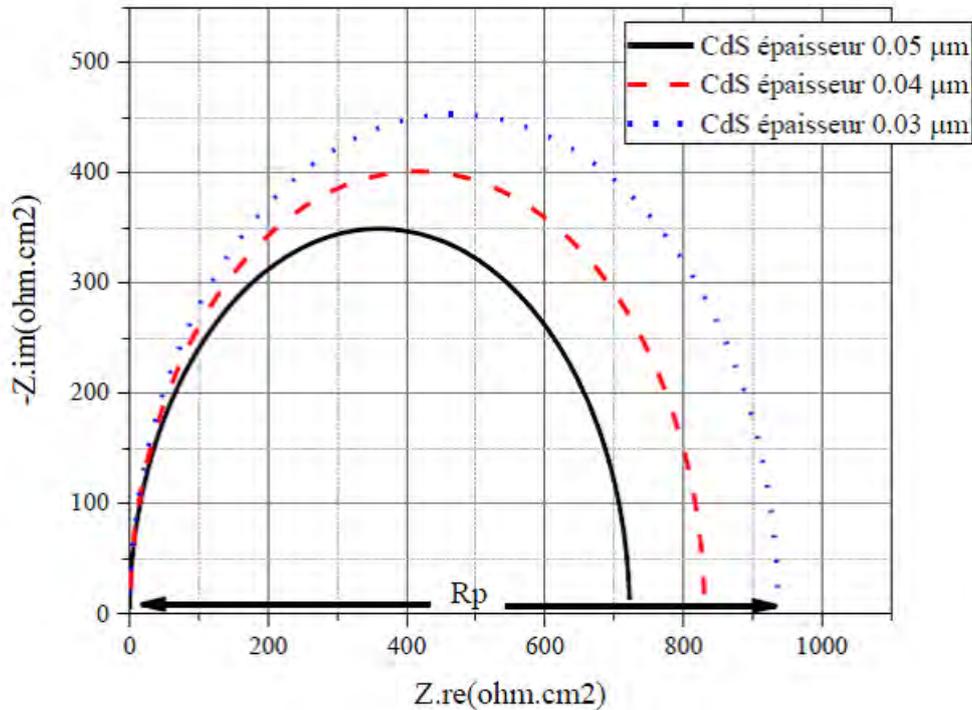


Fig. 5.20 – Le spectre d’impédance de la pile solaire de CIGS polycristalline pour différentes épaisseurs de la couche de l’émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm .

Épaisseur CdS (μm)	R_p (ohm/cm ²)
0,05	727,47
0,04	832,90
0,03	939,24

Tableau 5.7 – Valeurs de la résistance parallèle pour différentes épaisseur de l’émetteur CdS de la cellule de CIGS.

D’après le tableau 5.7, l’épaisseur du CdS a une forte influence sur les paramètres électriques comme la résistance série. Elle passe de 725,47 ohm/cm² pour une épaisseur du CdS de 0,05 μm à 939,24 ohm/cm² pour une épaisseur du CdS de 0,03 μm .

Il faut bien noter que plus la résistance parallèle n'est grande, plus la qualité de la cellule étudiée n'est meilleure.

e. Diagramme de BODE : phase de l'impédance dynamique

Le diagramme de BODE de la phase de l'impédance dynamique donne l'évolution de la phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence excitatrice. Le diagramme de Bode permet de renseigner sur le comportement fréquentiel d'un système. Le diagramme de BODE de la phase de l'impédance de la photopile est donné à la figure 5.21 et sa représentation 3D est donnée à la figure 5.21.

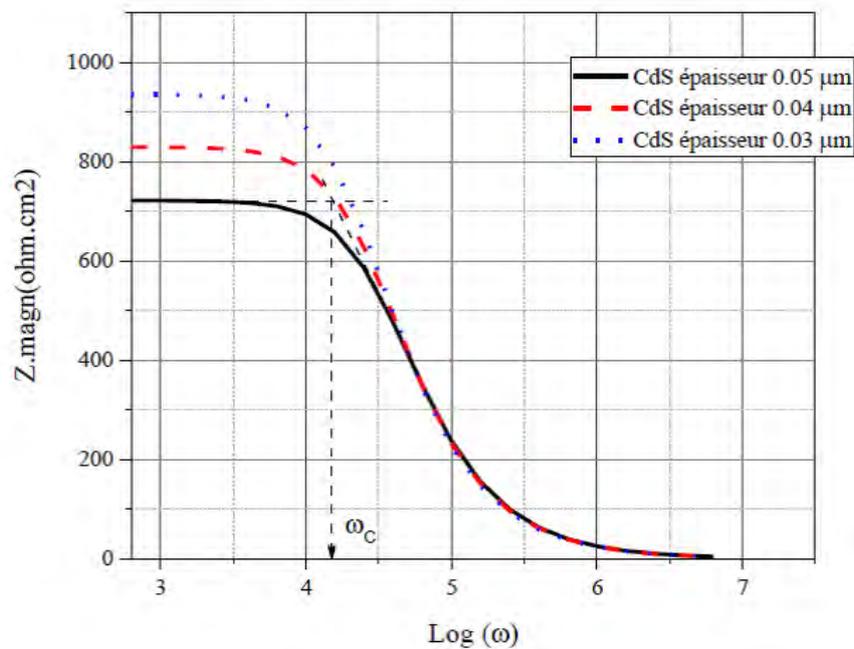


Fig. 5.21 – Module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (ω) pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm .

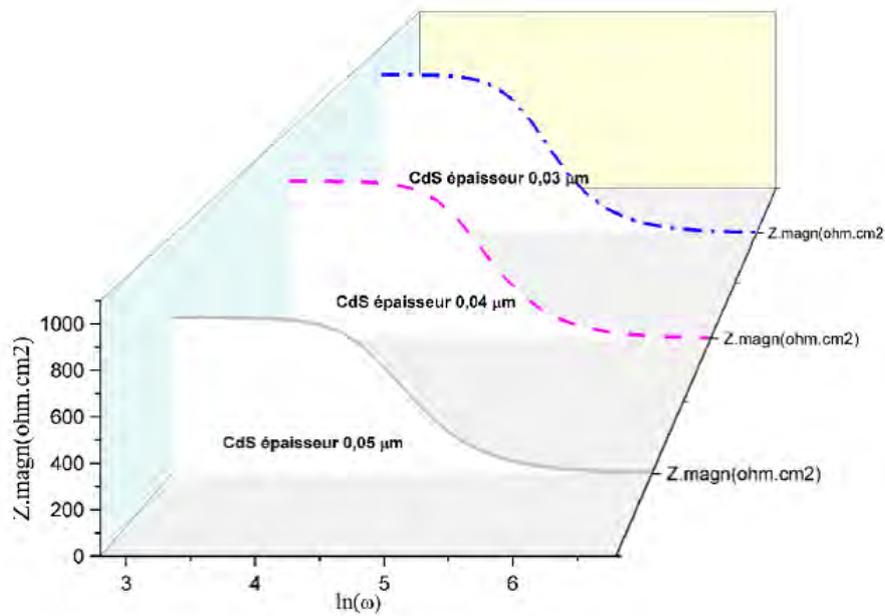


Fig. 5.22 – Représentation 3D du module de l’impédance en fonction du logarithme de la fréquence (ω) pour différentes épaisseurs de la couche de l’émetteur : CdS à $0,05 \mu m$, CdS à $0,04 \mu m$ et CdS à $0,03 \mu m$.

Pour les fréquences angulaires comprises dans l’intervalle $0 < \omega < \omega_c$, le module de l’impédance dynamique de la cellule solaire est indépendant de la fréquence. Et pour les valeurs de la pulsation telle que $\omega > \omega_c$ le module de l’impédance décroît avec la pulsation. Ainsi l’intersection des prolongements de chacune des deux parties linéaires de la courbe (figure 5.20) permet d’obtenir la pulsation angulaire de coupure ω_c [72].

Épaisseur CdS (μm)	Pulsation de coupure $\omega_c(rad/s)$
0,05	$1,29.10^4$
0,04	$1,12.10^4$
0,03	$0,96.10^4$

Tableau 5.8 – Valeurs de la fréquence coupure pour différentes épaisseur de l’émetteur CdS de la cellule de CIGS.

D’après le tableau 5, la fréquence de coupure la plus basse a été obtenue à une épaisseur $0.03 \mu m$. Ce point est déterminé par le fait qu’un défaut peut seulement contribuer à la capacité si la fréquence angulaire est suffisamment basse.

Le comportement du module de l'impédance avec la phase de l'impédance et de la fréquence est étudié au niveau de la figure 5.23. Ce comportement est semblable comme celui des filtres électroniques.

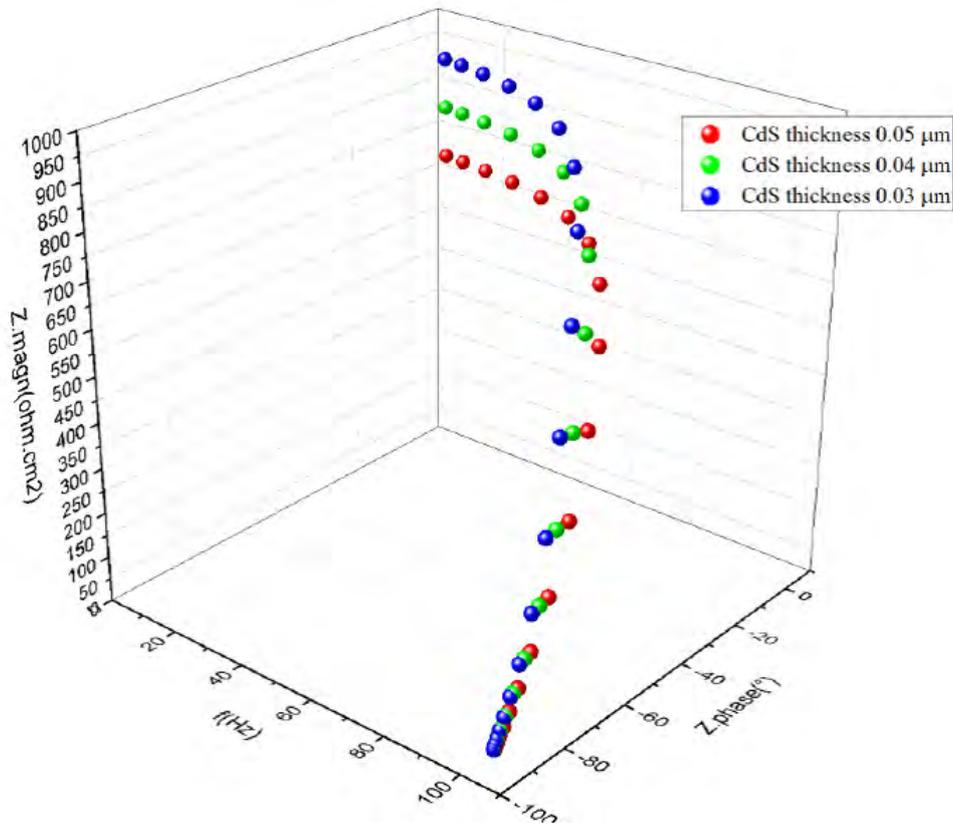


Fig. 5.23 – la variation du module de l'impédance avec la phase de l'impédance et de la fréquence pour différentes épaisseurs de la couche de l'émetteur : CdS à 0,05 μm , CdS à 0,04 μm et CdS à 0,03 μm .

Lorsque nous varions l'épaisseur de la couche de CdS, la cellule solaire se comporte comme un filtre de fréquence. Il faut noter qu'il y a principalement deux types de filtres : passe-bas et passe-haut. Le filtre passe-bas laisse passer les tensions en basses fréquences et bloque les tension en hautes fréquences .il permet de se débarrasser des phénomènes parasites. Il présente une impédance élevée aux basses fréquences et la tension de sortie est maximale. Contrairement au filtre passe-haut, il atténue les basses fréquences et laisse passer les hautes fréquences.

5.3.3 Conclusion

La diminution de l'épaisseur de l'émetteur de la cellule entraîne une amélioration dans le rendement, bien qu'il y ait la présence des défauts au niveau de la couche active du CIGS. Nous avons aussi remarqué la régulation de certains paramètres comme la résistance parallèle du circuit électrique équivalent. Des optimisations de l'épaisseur de la couche active et de la qualité des interfaces sont d'ores et déjà prévues à la suite de ce travail.

Conclusion générale

La production mondiale d'énergie photovoltaïque augmente de façon importante depuis plusieurs années mais son développement reste limité par son coût qui reste trop élevé par rapport aux énergies fossiles et nucléaires. Afin de réduire le coût de fabrication, une solution consiste à utiliser des cellules solaires à couches minces.

Il est donc particulièrement difficile d'y apporter sa pierre à l'édifice lorsque l'on possède moins de moyens que les plus grands centres de recherche. Néanmoins, nous avons su fixer des objectifs de travail à notre portée et complémentaires aux travaux présentant des records de rendement de conversion énergétique.

Dans ce cas, la simulation numérique des cellules solaires est essentielle, nous croyons que les principes sur lesquels le logiciel de simulation utilisé dans notre travail SCAPS restent valables, dont ces principes sont basés sur des lois physiques universelles : l'équation de Poisson, lois de conservation et les lois de continuité. Ce qui n'est pas universel, et même spécifiques à chaque cellule, sont des relations correctes pour la charge, la recombinaison, le courant... (C'est ce qu'on appelle les équations constitutives) et de trouver les valeurs des paramètres fiables pour la description de la cellule.

Ce travail présente une étude théorique de modélisation et de simulation des défauts accepteurs sur les matériaux CIGS. Nous avons fait une étude comparative de trois cellules dont chacune d'elle est constituée à sa base par des différents défauts accepteurs :CIGS unique défaut accepteur, CIGS double défaut accepteur et CIGS triple défaut accepteur. Ces types de défauts sont souvent appelés des défauts accepteurs.

Dans le premier chapitre, nous avons fait une étude bibliographique sur les paramètres électriques des cellules photovoltaïques et les différentes filières photovoltaïques. Nous avons présenté les différentes étapes de la conversion photovoltaïque, plus particulièrement le transport de charges, de recombinaison et le principe de conduction dans les matériaux.

Au deuxième chapitre, nous avons présenté les dispositifs et les différentes propriétés de la cellule à base de CIGS que nous avons utilisées pour faire notre étude.

Au troisième chapitre, nous avons parlé du choix du simulateur SCAPS, en faisant une étude comparative par rapport aux autres simulateurs numériques. Mais nous avons remarqué que le logiciel SCAPS était plus valide pour notre simulation.

Au quatrième et cinquième chapitres, nous avons donné le modèle numérique sur les défauts polyvalents; ainsi que l'ensemble des différents paramètres physiques introduit dans le simulateur SCAPS. En introduisant cette configuration dans un simulateur de cellule solaire « SCAPS », un ensemble de paramètres a été construit qui simule les caractéristiques de la cellule. Les principaux résultats de notre travail nous mènent aux conclusions suivantes :

⇒ la cellule à base de CIGS présente un rendement optimum quant il y a moins de défaut accepteurs dans sa partie active. Nous remarquons qu'il passe de 15,28% à 16,30%.

⇒ Nous remarquons que la densité de courant de recombinaison en volume augmente avec l'évolution de la densité de défauts accepteurs.

⇒ Nous remarquons aussi que la forte présence de ces défauts augmente la pulsation caractéristique du système.

⇒ Ces défauts influencent aussi le circuit électrique équivalent de la cellule. A partir du diagramme de Nyquist, nous remarquons une diminution de la résistance parallèle avec la forte présence des défauts.

⇒ Ces défauts accepteurs de la partie de la cellule influencent aussi la réponse spectrale et la bande d'énergie de la cellule.

⇒ Nous avons ensuite étudié la sensibilité des paramètres photovoltaïques de la cellule solaire aux grandeurs (épaisseur, défauts accepteurs) des couches CdS de

type n et CIGS de type p.

⇒ L'épaisseur de la couche en CdS est variée de $0.05 \mu\text{m}$ à $0.03 \mu\text{m}$, nous avons remarqué qu'avec la diminution de l'épaisseur : le courant de court-circuit, la tension en circuit ouvert et le rendement augmentent. Nous pouvons noter qu'une amélioration des performances de la cellule solaire en CIGS dopé de défauts accepteurs a été apportée par une diminution de la couche de CdS.

Donc comme perspectives, nous suggérons de varier des paramètres et voir leur influence sur ces défauts dans le but d'améliorer la performances de la cellule solaire, comme par exemple :

1. Le dopage dans la couche active (CIGS) et comparer les résultats avec celles du mélange non dopé pour étudier l'influence du dopage sur la génération et la recombinaison des porteurs de charges.

2. nous souhaiterons aussi modéliser et simuler les défauts polyvalents donneur-accepteur du matériau de CIGS. Pour étudier leurs effets sur la qualité de la cellule.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Daniel Comblin, Spécialiste des problèmes énergétiques, APERe, Grappe, Nature et Progrès Belgique, avril 2011.
- [3] Infos fiches- énergie, Énergies Renouvelables (ER), institut bruxellois pour la gestion de l'environnement. FÉVRIER (2009).
- [4] E. Becquerel, C. R. Hebebd. Seances Acd. Sci. 9, 561, (1839).
- [6] M.Lammer, U.Klemm, M.Powalla, Co-évaporation à basse température de dépôt Cu(In,Ga)Se 2 , Thin Solid Films 387 (2001) p33.
- [7] Chaire de Chimie des Processus Biologiques Marc Fontecave, Professeur Chimie et défis énergétiques du 21^{ème} siècle : du soleil aux nouvelles énergies. Séminaire du 19 mai 2009, Collège de France.
- [8] L. Benchiekh, Etude et modélisation des cellules solaire à base de Si et GaAs et l'impact des irradiations spatiales sur leurs performances, mémoire de magistère, Agence Spatiale Algérienne-Centre National des Techniques Spatiales (CNTS), Oran Algérie (2007).
- [9] ZekaiSen, "Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques"; Springer-Verlag London Limited, 2008.
- [10] S. R. Wenham, M. A. Green and M. E. Watt Applied Photovoltaic, Bridge Printery : Sidney, 1994.
- [12] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed, Wiley Sons, New York, 1981.
- [13] S. M. Sze, Semiconductor Devices. New York : John Wiley, 1981, 867 p.
- [14] L. Huldt, N. G. Nilsson, K. G. Svantesson. The temperature dependence of band-to-band Auger recombination in silicon. Appl. Phys. Letters, 1979, Vol. 35, N° 10, 1979, pp. 776.
- [15] W. Lochmann and A. Haug. Phonon-assisted Auger recombination in Si with direct calculation of the overlap integrals. Solid State Communications, 1980, Vol.

35, pp. 553-556.

- [16] R. Häcker and A. Hangleiter. Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon. *Journal of Applied Physics*, 1994, Vol. 75, pp. 7570-7572.
- [17] A. Al-Juffal and J. E. Parrot. Optimal design of back contact solar cells. 9th EC PVSEC, Freiburg (Germany), 1989, pp. 447-450.
- [18] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, H.-W. Schock, “Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, vol. 87, No.1, pp.594-602, 2000.
- [19] H. Tavakolian, J.R. Sites, “Capacitance determination of interfacial states in CuInSe₂ solar cells”, in *Proceedings 18th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, Las Vegas, pp.1065-1068, 1985.
- [20] D.L. Losee, “Admittance spectroscopy of impurity levels in Schottky barriers”, *Journal of Applied Physics*, vol. 46, No.8, pp.2204-2214.
- [21] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, H.W. Schock, “Determination of defect distribution from admittance measurements and application to Cu(In,Ga)Se₂ based heterojunctions, *Journal of Applied Physics*”, vol.80, No.8, pp.4411-4420, 1996.
- [22] V.Randel, “Mechanisms of grainboundary engineering” *Acta mat.*54 (2006) 1777-1783.
- [23] P.L.Maurice, *collq.Phys.colloque suppl.*51 (C1)-581.
- [24] C.Seager, D.Sharp, J.Panitz, J.Hanoka, “Hydrogen passivation of polycrystalline silicon photovoltaic cells” *Journal de physiques* 43(C1)(1982)C1-103-116.
- [25] R.A.Ditizio, G. Liu, S.J.Fonash, B.C.Hsieh, and D.W.Greve, “Short time electron cyclotron resonance hydrogenation of polycrystalline silicon thin-film transistor structures” *Appl.Phys.Lett.*56(1990°) 1140-1142.
- [26] Measurement of solar cell AC parameters using impedance spectroscopy, a thesis submitted of the degree of master of science (Engg) in faculty of engineering by R. Anil Kumar, departement of instrumentation Indian institue of scienc Indian, january 2000.
- [27] U. Rau, P. O. Grabitz, and J. H. Werner, “Resistive limitations to spatially

-
- inhomogeneous electronic losses in solar cells”, *Applied Physics Letters*, 85(24) :6010, 2004.
- [28] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt, “Cu(InGa)Se₂ Solar Cells”, In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, page 546. 2011.
- [29] J. S. Park, Z. Dong, Sungtae Kim, and J. H. Perepezko “CuInSe₂ phase formation during Cu₂Se/In₂Se₃ interdiffusion reaction”, *Journal of Applied Physics*, 87(8) :3683, 2000.
- [30] 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, June 1988..
- [31] Dominik Rudmann, “Effects of sodium on growth and properties of Cu(In, Ga)Se₂”, thin films and solar cells, PhD Thesis. 2004.
- [32] Tung-Po Hsieh, Chia-Chih Chuang, Chung-Shin Wu, Jen-Chuan Chang, Jhe-Wei Guo, and Wei-Chien Chen, “Effects of residual copper selenide on CuInGaSe₂ solar cells”, *Solid-State Electronics*, 56(1) :175–178, February 2011.
- [33] U. C. Boehnke and G. Kühn, “Phase relations in the ternary system Cu-In-Se”, *Journal of Materials Science*, 22(5) :1635–1641, May 1987.
- [34] S. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, and H. Katayama-Yoshida, “Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor”, *Physical Review B*, 57(16) :9642–9656, April 1998.
- [35] Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Paul Fons, and Shigeru Niki, “Texture and morphology variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with various Se source conditions”, *Library*, 2011.
- [36] Dong Hyeop Shin, Young Min Shin, Ji Hye Kim, Byung Tae Ahn, and Kyung Hoon Yoon, “Control of the Preferred Orientation of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film by the Surface Modification of Mo Film”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159(1) :B1, 2012.
- [37] Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Second Edition, John Wiley Sons, Ltd, 2011.
- [38] V. Alberts and M. L. Chenene, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 32, 3093 (1999).

-
- [39] A. Ashida, Y. Hachiuma, N. Yamamoto, T. Ito, and Y. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 32, 84 (1993).
- [40] M. A. Contreras, B. Egaas, D. King, A. Swartzlander, and T. Dullweber, *Thin Solid Films* 361, 167 (2000).
- [41] A. AKKARI, “synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces de sulfure d’étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques”, Montpellier : Université de Montpellier II, (2011).
- [42] G. Hodes, *chemical solution deposition of semiconductor films*, NEW YORK : Marcel DEKKER, (2002).
- [43] A. Rockett, in *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, edited by T. Anderson (New Orleans, 2002), in press.
- [44] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J. F. Guillemoles, L. Kronik, and D. Cahen, *J. Appl. Phys.* 86, 497 (1999).
- [45] D. Cahen and R. Noufi, *App. Phys. Lett.* 54, 558 (1989).
- [46] Stollwerck G, Sites JR. *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, October 1995 ; 2020–2022.
- [47] Fahrenbruch A. Comparison of experimental data with AMPS modeling of the effects of CdS layer thickness on the CdS/ CdTe solar cell. *Conference Record*, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, May 2002 ; 583–586.
- [48] Niemegeers A, Burgelman M. Effects of the Au/CdTe back contact on I–V and C–V characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *Journal of Applied Physics* 1997 ; 81 : 2881–2886.
- [49] Burgelman M, Nollet P, Degraeve S, Beier J. Modeling the cross-over of the I–V characteristics of thin film CdTe solar cells. *Conference Record*, 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, September 2000 ; 551–554.
- [50] A. Niemegeers, S. Gillis, M. Burgelman, A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells : SCAPS-1D, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Wien, 1998, pp. 672-675.
- [51] S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer Verlag, Wien-New York, 1984.

-
- [52] Schropp R, Zeman M. Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells. Kluwer : Boston, 1998.
- [53] Clugston D, Basore P. PC1D Version 5 : 32-bit Solar Cell Modeling on Personal Computers. Conference Record, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim CA, September 1997 ; 207–210. Also, see <http://www.pv.unsw.edu.au/pc1d/>
- [54] Analysis of Microelectronic and Photonic Structures (AMPS) software was developed at Pennsylvania State University under the direction of S.J. Fonash with funding from the Electric Power Research Institute. Also, see <http://www.psu.edu/dept/AMPS>
- [55] Basore P. Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D. IEEE Transactions on Electron Devices 1990 ; 37(2) : 337.
- [56] C.-T. Sah, W. Shockley, Phys. Rev. 109 (4) (1958) 1103.
- [57] R.E.I. Schropp, M. Zeman, "Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar cells", Kluwer academic publishers, Norwell, 1998.
- [58] S. Siebentritt, U. Rau, "Wide-Gap Chalcopyrites", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [59] M. Burgelman, J. Verschraegen, B. Minnaert, J. Marlein, in M. Burgelman, M. Topič (Eds.), "Proceedings of NUMOS", Gent, B., 2007, p.357.
- [60] S. Khelifi, "Effect of Impurities and Defects on the performance and Degradation of solar cells". Thèse de Doctorat à l'Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen (2010).
- [61] K. Decock, J. Lauwaert, M. Burgelman, "Modelling thin film solar cells with graded band gap", Proceedings of the 45th International conference on Microelectronics devices and technologies, Postojna, 2009, pp. 245-249.
- [62] M. Ndiaye , Z. Nouhou bako, I. Zerbo, A. Dieng, F. I. Barro, G. Sissoko, determination of electrical parameters of a solar cell under illumination with monochromatic frequency modulation, from diagrams of Bode and Nyquist, J. Sci.Vol. 8, N° 3 (2008) 59 –68.
- [63] Stollwerck G, Sites JR. Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar

Energy Conference, Nice, October 1995 ; 2020–2022.

[64] D.C. Look, Phys. Rev. B 24 (10) (1981) 5852.

[65] W. Shockley, J.T. Last, Phys. Rev. 107 (2) (1957) 392.

[66] R. Anil Kumar, M.S. Suresh and J. Nagaraju IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.48, No.9 September 2001.

[67] Lathi, Bhagwandas Pannalal : signals, systems AND controls, Intext Educational Publisher, New York (1973-1974).

[68] Demba Diallo, Moustapha Dieng, Dr. Alain Kassine Ehemba, “ Modelling Defects Acceptors And Determination Of Electric Model From The Nyquist Plot And Bode In Thin Film CIGS”, International journal of scientific technology research , Issue 12, December 2015.

[69] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, H.-W. Schock, “Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy”, Journal of Applied Physics, vol. 87, No.1, pp.594-602, 2000.

[70] S. Kumar, P. K. Singh, G. S. Chilana, S. R. Dhariwal, Generation and recombination life time measurement in silicon wafers using impedance spectroscopy, Semicond. Sci.Technol.24 (2009)095001–095008.

[71] K. Pandey, P. Yadav, I. Mukhopadhyay, Elucidating different mass flow direction induced polyaniline–ionic liquid interface properties : insight gained from DC voltammetry and impedance spectroscopy, J. Phys. Chem.B.118 (2014)3235–3242.

[72] m. ndiaye , z. nouhou bako, i. zerbo, a. dieng, f. i. barro, g. sissoko
determination des parametres electriques d’une photopile sous eclairement monochromatique en modulation de frequence, a partir des diagrammes de bode et de nyquist.

[73] A. K. Ehemba, ”Les techniques de détermination de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et étude des paramètres électriques d’une cellule a base de disélénure de cuivre et d’indium électrodeposé sur substrat flexible de kapton”.
Thèse de Doctorat à l’Université Cheikh Anta Diop de DAKAR (2015).

WEBOGRAPHIE

[2] <http://www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-cellules-photovoltaiques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/11>.

[5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Raies_de_Fraunhofer.

[11] <http://www.espci.fr/rechareche/labos/upr5/fr/themes-optique/themel.htm>.

Publications

1. ***Modelling defects and acceptors in thin film CIGS***
D. Diallo, M. Dieng, A. K. Ehemba, M. SOCE, G. SAMBOU.
IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering Technology, Vol. 2 Issue 10, October 2015, ISSN 2348–7968.
2. ***Modelling Defects Acceptors And Determination Of Electric Model From The Nyquist Plot And Bode In Thin Film CIGS***
D. Diallo, M. Dieng, A. K. Ehemba
IJSTR-INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENTIFIC TECHNOLOGY RESEARCH VOLUME 4, ISSUE 12, DECEMBER 2015, ISSN 2277-8616.
3. ***The influence of the thickness of the CdS emitter layer on the performance of a CIGS solar cell with acceptor defects***
Demba Diallo, Alain Kassine Ehemba, Amsatou Ndiaye, Mouhamadou Mamour Socé, Moustapha Dieng
International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)
ISSN : 2394-3661, Volume-4, Issue-1, January 2017
4. ***STUDY OF THE VARIATIONS OF THE MACROSCOPIC ELECTRIC PARAMETERS OF A SOLAR CELL ACCORDING TO THE USE TEMPERATURE***
A. K. EHEMBA D. Diallo, M. Mamour SOCE, O. DIAGNE, M. DIENG
IJESRT-INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES RESEARCH TECHNOLOGY, [Alain*, 5(4) : April, 2016], ISSN : 2277-9655.

Résumé

Résumé : La performance du matériau chalcopyrite $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) utilisé comme couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces est significativement affectée par la présence de défauts natifs. Des défauts polyvalents, par exemple : les doubles accepteurs ou l'accepteur ponctuel, ont une importance non significative dans la production de cellules solaires en général et en matériaux de chalcopyrite en particulier. Nous avons utilisé le logiciel de simulation de cellules solaires à couche mince SCAPS pour pouvoir simuler des défauts polyvalents jusqu'à cinq états de charge différents. Les algorithmes nous ont permis de simuler un nombre arbitraire d'états de charge possibles. La méthode de résolution présentée évite les erreurs numériques causées par la soustraction de deux nombres presque égaux. Cette nouvelle méthode de modélisation est ensuite utilisée pour étudier les conséquences des défauts polyvalents accepteurs sur la chalcopyrite CIGS. La capacitance augmente avec l'évolution du nombre de défauts, les courbes C-f ont trouvé une dépendance aux défauts.

Mots clés : Défauts et accepteurs en semi-conducteurs CIGS, modélisation numérique, diagramme de Nyquist, SCAPS, cellules solaires.

Abstract : The performance of the chalcopyrite material $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) used as an absorber layer in thin-film photovoltaic devices is significantly affected by the presence of native defects. Multivalent defects, e.g. double acceptors or simple acceptor, are important immaterial used in solar cell production in general and in chalcopyrite materials in particular. We used the thin film solar cell simulation software SCAPS to enable the simulation of multivalent defects with up to five different charge states. Algorithms enabled us to simulate an arbitrary number of possible states of load. The presented solution method avoids numerical inaccuracies caused by the subtraction of two almost equal numbers. This new modelling facility is afterwards used to investigate the consequences of the multivalent character of defects for the simulation of chalcopyrite based CIGS. The capacitance increase with the evolution of the number of defects, C- f curves have found to have defect dependence.

Index Terms : Defects and acceptors in semiconductor CIGS, numerical modeling, Nyquist plot, SCAPS, Solar cells.



Thèse de Doctorat Unique

Présentée par

Demba DIALLO

pour obtenir le grade de

Philosophiæ Doctor (Ph.D) ès-Sciences

Spécialité : Energie Solaire, matériaux et Systèmes (SOLMATS)

Thème : Simulation Sous Scaps des défauts accepteurs du matériau de Diséléniure, de Cuivre, d'Indium et de Gallium (CIGS) pour l'amélioration de la qualité des cellules solaires

Président	M. Grégoire SISSOKO	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Directeur	M. Moustapha DIENG	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Rapporteur	M. Babacar MBOW	Professeur Assimilé	FST/UCAD
	M. Mamadou BARRY	Professeur Titulaire	FST/UCAD
Examineur	M. Bassirou BA	Professeur Titulaire	FST/UCAD
	M. Cheikh SENE	Professeur Titulaire	FST/UCAD

Résumé : La performance du matériau chalcopyrite $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) utilisé comme couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïques à couches minces est significativement affectée par la présence de défauts natifs. Des défauts polyvalents, par exemple : les doubles accepteurs ou l'accepteur ponctuel, ont une importance non significative dans la production de cellules solaires en général et en matériaux de chalcopyrite en particulier. Nous avons utilisé le logiciel de simulation de cellules solaires à couche mince SCAPS pour pouvoir simuler des défauts polyvalents jusqu'à cinq états de charge différents. Les algorithmes nous ont permis de simuler un nombre arbitraire d'états de charge possibles. La méthode de résolution présentée évite les erreurs numériques causées par la soustraction de deux nombres presque égaux. Cette nouvelle méthode de modélisation est ensuite utilisée pour étudier les conséquences des défauts polyvalents accepteurs sur la chalcopyrite CIGS. La capacitance augmente avec l'évolution du nombre de défauts, les courbes C-f ont trouvé une dépendance aux défauts.

Mots clés : Défauts et accepteurs en semi-conducteurs CIGS, modélisation numérique, diagramme de Nyquist, SCAPS, cellules solaires.