

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCE  
DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Année : 2017 N° d'ordre :

THESE DE DOCTORAT UNIQUE

Spécialité: Energie Solaire, Matériaux et Systèmes

Présenté Par

M. Mouhamadou Mamour SOCE

**Evolution des caractéristiques électriques des cellules solaires  
 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  et des paramètres de maille de l'absorbeur en  
fonction de la stœchiométrie**

Soutenu publiquement le 27/12/2017 devant le jury composé de :

<b>Président</b>	Pr Grégoire SISSOKHO	Professeur Titulaire	<b>FST/UCAD</b>
<b>Rapporteurs</b>	Pr Bassirou LO	Maitres de Conférences	<b>FST/UCAD</b>
	Pr Sidy Demba TOURE	Professeur Titulaire	<b>FST/UCAD</b>
<b>Examineurs</b>	Pr Cheikh SENE	Professeur Titulaire	<b>FST/UCAD</b>
	Pr Cheikh MBOW	Maitres de Conférences	<b>FST/UCAD</b>
<b>Directeur de thèse</b>	Pr Moustapha DIENG	Professeur Titulaire	<b>FST/UCAD</b>

## DEDICACES

*Après avoir rendu grâce à DIEU, prié sur le prophète Mohamed (PSL), je dédie ce travail :*

*A mon Cher père **Feu Sadianko SOCE** qui a tant fait pour rendre sa famille épanouie.*

*Nous ne cessons de prier pour lui pour « Que la terre lui soit légère et que le Paradis soit sa demeure éternelle »*

*A ma mère adorée, **que Dieu lui accorde longue vie et santé de fer***

*A mes frères et sœurs qui m'ont énormément soutenu et qui n'ont ménagé aucun effort pour ma réussite*

*A mon oncle **Momath SOCE** qui a toujours été présent*

*A mes beaux-frères **et** A mes belles sœurs*

*A mes amis, du lycée Blaise Diagne à l'UCAD, et surtout aux camarades de laboratoire*

*A tous les membres du **LASES***

*A toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à la réussite de mes études*

## REMERCIEMENT

Au nom d'ALLAH, le CLEMENT, le MISERICORDIEUX, je rends grâce à ALLAH, LE TOUT PUISSANT qui nous a gratifié de force et de courage pour l'accomplissement de ce travail.

Paix et Salut d'ALLAH sur notre bien aimé Prophète MOUHAMED (PSL)

Cette présente étude, n'aurait pu se réaliser sans le soutien et l'appui de certaines personnes qui de près ou de loin, n'ont ménagé aucun effort pour s'impliquer personnellement à la réalisation de ce travail de recherche.

- Notre gratitude va spécialement à l'endroit de notre Directeur de recherche Monsieur **Moustapha DIENG** Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour son soutien, son assistance, sa disponibilité, et de ses multiples corrections et critiques qui ont permis à ce travail de prendre forme
- A Monsieur **Grégoire SISSOKO** Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter d'être Président de ce jury. Son énorme travail qu'il abat au sien de la FST, sa grande disponibilité pour tous les étudiants et surtout sa grande pédagogie font de lui une vraie référence.
- A Monsieur **Bassirou LO**, Professeur Titulaire et Chef du département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de L'UCAD, qui a contribué d'une grande part pour la qualité de ce présent document. Ces intéressantes suggestions ont été d'une portée précieuse. Je lui adresse, mes sincères remerciements pour tout cet effort.
- A Monsieur **Sidy Demba TOURE**, Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour son apport et qui m'a fait honneur d'accepter d'être mon rapporteur externe. Par ailleurs, je le remercie aussi pour ses cours de Mathématiques de haute qualité qu'il a eu à nous dispenser durant notre cursus universitaire.
- A Monsieur **Cheikh SENE** Professeur Titulaire à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, qui m'a fait honneur d'accepter d'être membre de ce jury, pour son engagement et la qualité de ces cours qu'il a eu à nous dispenser depuis la 1<sup>ère</sup> année.
- A Monsieur **Cheikh MBOW**, Maître de Conférences à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar qui m'a fait honneur d'accepter d'être membre de ce jury et pour ces intéressants cours qu'il nous a dispensés dans ce Master
- A tous les Professeurs qui ont eu à nous encadrés durant notre cursus universitaire

- Mention spéciale à toute ma famille pour leur soutien et leur encouragement
- A mes frères et Sœurs pour leur soutien et assistance
- A **M. Alain EHEMBA** et **M. Demba DIALLO** pour leur soutien, leur assistance et leurs conseils par rapport à la rédaction de cette mémoire
- **M. Ibrahima WADE, M. Gêrôme SAMBOU, M. Djimba NIANE et M. Ousmane DIAGNE** pour leur présence, leur disponibilité

## TABLE DES FIGURES

Figure I 1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) Schéma ; (b) Image au microscope à balayage (MEB).....	5
Figure I 2 : Structure de bande et Position de recombinaison dans la cellule solaire CIGS [7].....	9
Figure I 3 : Structure cristalline de type zinc de blende et celle du CIGS [8].....	10
Figure I 4 : Variation des paramètres de maille dans le $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ en fonction de x [11].	11
Figure I 5 : Coefficient d'absorption du $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ [9].....	12
Figure I 7 : Indice de réfraction complexe du $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ pour x=0 et x=0.2 [10].....	13
Figure I 8 : Variation de la concentration des défauts en fonction de la bande interdite et du taux de Ga dans le CIGS [17].....	19
Figure I 9 : Différents types de recombinaisons dans l'absorbeur CIGS [19].....	20
Figure II 1 : Schéma de base d'un montage de la spectroscopie de photoluminescence. ....	27
Figure II 2 : Dispositif pour les mesures de Hall.....	29
Figure II 3 : Spectres photoluminescence à basse température de CuGaSe <sub>2</sub> (a) et CuInSe <sub>2</sub> (b) en faisant varier le rapport Cu / III, dans les deux cas le spectre bleu est la plus proche de la stœchiométrie. EX: transition excitonique, DA: transition donneur-accepteur.....	31
Figure II 4 : Résultats de l'effet Hall de couches CIGS avec différents rapport de CGI de compositions respectives 0.76, 0.95, et 1.21 .....	32
Figure II 5 : Concentration du dopage dans le CuInSe <sub>2</sub> , y compris les défauts de profondeur, en fonction du rapport Cu / In. ....	33
Figure II 6 : Courbe logarithmique des spectres d'absorption de couches épitaxiales: trois couches différentes riches en Cu (bleu, vert, rouge) et une pauvre en Cu (noir) ainsi qu'une simulation (en pointillés) du comportement de $(E-E_g)^{1/2}$ d'un semi-conducteur à gap directe. ....	34
Figure II 7 : Courbe du carré du coefficient d'absorption de trois couches différentes riches en Cu (bleu, vert, rouge) et une pauvre en Cu (noir). ....	34
Figure II 8 : Énergies Urbach déterminées à partir d'un ajustement exponentiel à la queue d'absorption pour des films épitaxiaux et films polycristallins .....	35
Figure II 9 : Fractionnement des quasi-niveaux de Fermi en fonction de la composition pour une série d'échantillons épitaxiaux (a) et polycristallins (b).....	36
Figure II 10 : Caractéristiques J-V d'une cellule solaire riche en Cu et pauvre en Cu.....	39
Figure II 11 : Énergies d'activation $E_a$ du processus de recombinaison en fonction de l'énergie de bande interdite $E_g$ des absorbeurs pauvres (symboles vides) et riches en Cu (symboles pleins) $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se)_2$ avec x=0 (Cercles) et x= 0,25 (carrés)[28]. ....	39
Figure II 12 : (a) Diagramme de bande à l'interface entre la couche CdS et l'absorbeur $Cu(In, Ga)Se_2$ . (b) Alignement de bande à l'interface de la chalcopyrite pauvre en Cu [28]. ....	40
Figure II 13 : Recomposition des éléments à l'interface CdS / CIGS en raison des processus de diffusion [30].....	41
Figure II 14 : (a) Modèle de bande d'une cellule solaire $CuInSe_2$ pauvre en Cu (rouge) et une riche en Cu (bleu), prenant le dopage supérieur de l'absorbeur riche en Cu en compte. La flèche horizontale symbolise le processus de recombinaison par effet tunnel possible avec un haut dopage. (b) la fonction de recouvrement d'une cellule solaire pauvre en Cu (rouge) et une riche en Cu (bleu). ....	42
Figure II 15 : Evolution du Courant de saturation $J_0$ des différents échantillons. ....	44
Figure II 16 : Rendement des différents échantillons.....	44
Figure III 1 : Fenêtre principale du logiciel SCAPS.....	48

Figure III 2 : Voc en fonction du dopage [40].....	54
Figure III 3 : Jcc en fonction du dopage [40]. .....	54
Figure III 4 : FF en fonction du dopage [40].....	55
Figure III 5 : Rendement en fonction du dopage [40]. .....	55
Figure III 6 : FF en fonction du dopage [40].....	56
Figure III 7 : Voc en fonction du dopage [40].....	57
Figure III 8 : Jcc en fonction du dopage.....	57
Figure III 9 : Eta en fonction du dopage.....	58
Figure III 10 : Influence de l'effet tunnel sur les paramètres électriques (cas défauts neutres)[41].....	59
Figure III 11 : Influence de l'effet tunnel sur les paramètres électriques : cas des défauts chargés.....	60
Figure III 12 : Influence du traitement de surface sur les paramètres électriques (cas défauts neutres)	62
Figure III 13 : Effet du traitement de surface sur les paramètres électriques (Cas défauts chargés).....	63
Figure IV 1 : Variation du rapport [Cu]/ [In] en fonction de x et de Eg .....	66
Figure IV 2 : Variation de la masse effective de l'électron ( $m_e$ ) en fonction du rapport [Cu]/ [In] .....	67
Figure IV 3 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rapport [Cu]/ [In]. (a) a ;(b) c .....	67
Figure IV 4 : Paramètres cristallins (a et c) en fonction de Eg .....	68
Figure IV 5 : Courbe de tendance de a et c en fonction de Eg .....	69

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau I 1 : Paramètres cristallins de matériaux Chalcopyrites [9] .....	10
Tableau I 2 : Quelques Paramètres optiques pour le $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ [12]. .....	12
Tableau I 3 : Energies de formation de certains défauts dans le $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ pour $x=0$ et $x=1$ [17] .....	16
Tableau I 4 : $Cu/In$ en fonction de $x$ [9]. .....	24
Tableau II 1 : Résumé brève des différents résultats de caractérisation.....	38
Tableau II 2 : Caractéristiques électriques des différents échantillons.....	43
Tableau III 1 : Différents cas de simulation. ....	49
Tableau III 2 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire $Cu(In, Ga)Se_2$ [42].....	50
Tableau III 3 : Défauts de masse et Propriétés de l'interface [42] .....	50
Tableau III 4 : Défauts de masse et Propriétés de l'interface.....	50
Tableau III 5 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire $Cu(In, Ga)Se_2$ .....	51
Tableau III 6: Bulk Defect and Interface Properties.....	51
Tableau III 7 : Bulk Defect and Interface Properties.....	51
Tableau III 8 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire $Cu(In, Ga)Se_2$ .....	52
Tableau III 9 : Défauts de masse et Propriétés d'Interface [43] .....	52
Tableau III 10 : Défauts en volume et propriétés d'interface [43] .....	52
Tableau III 11 : Résultat de simulations des différents paramètres électriques en fonction du dopage de l'absorbeur avec des défauts neutres [42].....	53
Tableau III 12 : Evolution des paramètres électriques en fonction du dopage avec défauts chargés....	56
Tableau III 13 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu avec ou sans recombinaison par effet tunnel [43]. .....	58
Tableau III 14 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu avec ou sans recombinaison par effet tunnel [43]. .....	59
Tableau III 15 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu, pauvre en Cu et riches en Cu avec traitement de surface (défauts neutres). .....	61
Tableau III 16 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu, pauvre en Cu et riches en Cu avec traitement de surface (défauts chargés).....	62
Tableau IV 1 : Valeur des masses effectives en fonction de $x$ .....	64
Tableau IV 2 : Energie du gap en fonction de $x$ .....	65
Tableau IV 3 : Paramètres de mailles en fonction de $x$ dans le CIGS. ....	65
Tableau IV 4 : Tableau récapitulatif des résultats. ....	66
Tableau IV 5 : Masse effective de l'électron pour $x=0$ ; $x=1$ et $x=0,3$ .....	72
Tableau IV 6 : Masses effectives et Réduites pour $x=0$ , $x=0,3$ et $x=1$ .....	72
Tableau IV 7 : Energie excitonique de Rydberg de l'exciton libre en fonction de $x$ .....	73

## LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Nomination	Unité
a	Paramètre de maille	cm
$\alpha$	Coefficient d'absorption	$\text{cm}^{-1}$
$\alpha_0$	Coefficient d'absorption semi-conducteur à gap direct	$\text{cm}^{-1}$
B	Intensité du champ magnétique s'exprim	Tesla
$B$	coefficient de recombinaison radiative	
$B_1$	Energie inter bande du centre de la zone de Brouillon	eV
$\beta$	Paramètre de l'ordre de la température de debye $\theta_d$	K
c	Paramètre de maille	cm
CIGS	$\text{Cu(In, Ga)Se}_2$	
CGI	$[\text{Cu}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$	
Cn	coefficients d'Auger pour l'excitation d'un électron	$\text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$
Cp	coefficients d'Auger pour l'excitation d'un trou	$\text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$
DA	transition Donneur – Accepteur	eV
$\Delta_{cf}$	Interaction champ cristallin	
$\Delta R_3$	Variation de $R_3$ lorsque le champ B est appliqué	
EX	transition excitonique.	
eV	exprime l'énergie electron volt	
$E_g$	Energie du gap	eV
$E_i$	le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque	meV
$E_p$	énergie des pièges	eV
$E_U$	Energie Urbach	eV
$E_1$	Energie	eV
$E_2$	Energie proche de la bande interdite	eV
$\epsilon$	Constante diélectrique	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
$\epsilon_s$	Permittivité d'un semi-conducteur	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
$\eta$	rendement de conversion	%
FF	Facteur de forme	%
F	Force magnétique s'exprime en Newton	N
GGI	$[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$	
G	Taux de génération électron – trou	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$\hbar\omega$	Energie du photon	eV
IQE	Rendement quantique interne	%
EQE	Rendement quantique externe	%
$I_{sc}$	Courant de court circuit	A
$I_{AC}$	Courant appliqué entre A et C	A
$I_0$	Courant de saturation	A
$k_B$	Constante de Bolzman	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\kappa$	Coefficient extinction	
( $\lambda$ )	Longueur d'onde	$\text{cm}^{-1}$
$\mu$	Mobilité de dérive	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\mu$	Masse réduite	kg
$\mu_H$	Mobilité de Hall	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$m_e$	Masse effective de l'électron	kg
$m_h$	Masse effective du trou	kg
$m_0$	Masse de l'électron libre	kg

n	Facteur d'idéalité	
n	Concentration des électrons ou dopage type n	cm <sup>-3</sup>
n ou N	Indice de réfraction	
N'	Sites interstitiels	
n <sub>0</sub>	Densité d'électrons à l'équilibre thermodynamique	cm <sup>-3</sup>
N <sub>p</sub>	Densité de pièges d'énergie E <sub>p</sub>	cm <sup>-3</sup>
N <sub>v</sub>	Densité d'état dans la bande de valence	cm <sup>-3</sup>
N <sub>D</sub> <sup>+</sup>	Densité des donneurs ionisés	cm <sup>-3</sup>
N <sub>A</sub> <sup>-</sup>	Densité des accepteurs ionisés	cm <sup>-3</sup>
N <sub>A</sub> - N <sub>D</sub>	Densité de dopage nette	cm <sup>-3</sup>
ODC	« Ordered Defect Compound »	
p	Concentration des trous ou dopage type p	cm <sup>-3</sup>
P	Indice de la puissance par rapport au gap	1/2 ou 3/2
P	Probabilité pour qu'un site soit vacant à l'équilibre thermique	
p <sub>0</sub>	densité de trous à l'équilibre	cm <sup>-3</sup>
Φ <sub>b</sub> <sup>p</sup>	Barrière de potentiel à l'interface de recombinaison	eV
q	Charge de l'électron	eV
r	Facteur de diffusion de Hall	
R <sub>Aug</sub>	Recombinaison Auger	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
R <sub>H</sub>	Coefficient de Hall	m <sup>3</sup> C <sup>-1</sup>
R <sub>rad</sub>	Recombinaison radiative	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
R <sub>SRH</sub>	Recombinaison Shockley-Read-Hall	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
R(λ)	Réflectance	%
R <sub>⊥</sub>	Réflectance incidence normale	%
R <sub>3</sub>	Résistance	Ω
R <sub>y</sub> <sup>*</sup>	Energie Excitonique de Rydberg	meV
SRH	Shockley-Read-Hall	
σ	Conductivité	S.m <sup>-1</sup>
σ <sub>n</sub>	Section efficace de capture des électrons par le piège considéré	cm <sup>-2</sup>
S	Surface de l'échantillon	cm <sup>2</sup>
ρ	Résistivité	Ω.cm
T	Température absolue	K
τ <sub>Aug</sub>	Durée de vie des porteurs minoritaires dans la limite Auger	s
τ <sub>Rad,n</sub>	Durée de vie des électrons (recombinaison radiative)	s
τ <sub>SRH,n</sub>	Durée de vie des électrons	s
τ <sub>SRH,p</sub>	Durée de vie des trous	s
v <sub>th</sub>	la vitesse thermique des électrons	cm.s <sup>-1</sup>
V	Tension appliquée pour les mesures de capacitance	V
V <sub>BD</sub>	Tension mesurée entre B et D	V
V <sub>bi</sub>	Potentiel électronique intégré de la jonction	V
V <sub>oc</sub>	Tension de circuit ouvert	V
W	Epaisseur de la couche	cm
W	Distance de la zone de charge d'espace	cm

## SOMMAIRE

<b>TABLE DES FIGURES</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX</b> .....	<b>vi</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : PRESENTATION DES CELLULES SOLAIRES CIGS ET DE LEURS PROPRIETES</b> .....	<b>5</b>
INTRODUCTION : .....	5
I.1    Présentation des cellules solaires à base de <b>Cu(In1 – xGax)Se2</b> .....	5
I.1.1    Contact avant –Couche fenêtre.....	6
I.1.2    Couche tampon.....	6
I.1.3    Couche absorbante.....	7
I.1.4    Contact arrière .....	8
I.1.5    Structure de bande et zone de recombinaison dans les cellules solaires avec absorbeurs <b>Cu(In1 – xGax)Se2</b> .....	8
I.2    PROPRIETES STRUCTURALES, OPTOELECTRONIQUES, ET ELECTRIQUES DE LA COUCHE ABSORBANTE DE CIGS .....	9
I.2.1    PROPRIETES STRUCTURALES.....	9
I.2.2    PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES.....	11
I.2.3    PROPRIETES ELECTRIQUES.....	14
I.3    DEFAUTS, DOPAGE ET RECOMBINAISON DANS LE <b>Cu(In1 – xGax)Se2</b> .....	15
I.3.1    LES DEFAUTS PONCTUELS.....	15
I.3.2    Les impuretés de dopage .....	17
I.3.3    Influence de Ga sur la concentration des défauts .....	18
I.3.4    Mécanismes de recombinaison dans le CIGS.....	19
I.4    Stœchiométrie des absorbeurs Cu (In <sub>1-x</sub> ,Ga <sub>x</sub> )Se <sub>2</sub> .....	22
I.4.1    Densité de défauts dans les absorbeurs en fonction de la stœchiométrie. ....	24
I.4.2    Comparaison entre les cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs stœchiométriques et non-stœchiométriques .....	24
CONCLUSION .....	24
<b>CHAPITRE II : ETUDES DES PROPRIETES DES ABSORBEURS Cu(In1 – xGax)Se2 PAUVRES et RICHES EN Cu PAR DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION ET PRESENTATION DES RESULTATS DU TRAITEMENT DE SURFACE DES ABSORBEURS RICHES EN CUIVRE</b> .....	<b>26</b>

Introduction :	26
<b>II.1 PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION</b>	<b>26</b>
II.1.1 Mesures de la photoluminescence (PL)	26
II.1.2 Mesures de Hall	28
II.1.3 Capacité-Tension	29
<b>II.2 Résultats de ces caractérisations sur les deux types d'absorbeurs</b>	<b>30</b>
II.2.1 Résultats Photoluminescence (PL)	30
II.2.2 Résultats de la mesure de l'EFFET HALL	31
II.2.3 Capacitance-Tension et Spectroscopie EDX	32
II.2.4 AUTRES RESULTATS	33
II.2.5 Synthèse des Résultats de caractérisation des absorbeurs riches et pauvres en Cu	37
<b>II.3 Performance des cellules solaires avec absorbeur pauvre et celles avec absorbeur riche en Cu</b>	<b>38</b>
II.3.1 Caractéristiques J-V	38
II.3.2 Limite des performances des cellules solaires avec absorbeurs riches en Cu	39
II.3.3 Diffusion du Cadmium	40
II.3.4 Influence du dopage	41
<b>II.4 METHODE DE TRAITEMENT DE SURFACE</b>	<b>42</b>
II.4.1 Description de la méthode de traitement de surface In-Se	42
II.4.2 ANALYSE ET OBSERVATION DES RESULTATS DE CARACTERISATION	43
<b>CONCLUSION</b>	<b>45</b>
<b>CHAPITRE III : SIMULATION-RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>46</b>
Introduction :	46
<b>III.1 Justification du choix du Logiciel SCAPS et Présentation du Logiciel SCAPS</b>	<b>46</b>
III.1.1 Justification du choix du Logiciel SCAPS	46
III.1.2 Présentation du Logiciel SCAPS	47
<b>III.2 SIMULATION</b>	<b>48</b>
III.2.1 Influence du dopage et de la charge des défauts sur les performances des cellules solaires CIGS	50
III.2.2 Influence de la recombinaison par effet tunnel sur les performances de cellules solaires CIGS	51
III.2.3 Intérêt et influence du traitement de surface dans l'amélioration de la performance des cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu	52
<b>III.3 RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>53</b>

III.3.1	Influence du dopage et de la charge des défauts sur les performances des cellules solaires CIGS (Cas 1).....	53
III.3.2	Influence de la recombinaison par effet tunnel sur les performances de cellules solaires CIGS riche en Cu. ....	58
III.3.3	Intérêt et influence du traitement de surface dans l'amélioration de la performance des cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu. ....	60
	CONCLUSION .....	63
<b>CHAPITRE IV : DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE ET DE L'ENERGIE EXCITONIQUE DE RYDBERG DES ABSORBEURS CIGS EN FONCTION DE LA STœCHIOMETRIE. ....</b>		<b>64</b>
	Introduction .....	64
IV.1	Calcul de la masse effective et de son évolution en fonction de l'énergie du gap ....	64
IV.2	Calculs des paramètres de maille a et c .....	65
IV.3	Détermination des paramètres de maille en fonction du rapport [Cu]/[In]. ....	65
IV.4	Détermination de l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre en fonction du rapport $\frac{[Ga]}{[Ga]+[In]}$ .....	71
	Conclusion :.....	74
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>75</b>
<b>REFERENCES .....</b>		<b>78</b>

## INTRODUCTION GENERALE

La crise actuelle, à la fois économique, écologique et sociale, engendre de profondes mutations. En particulier, notre empreinte sur l'environnement a dépassé les capacités biologiques de notre planète depuis les années 1980: le développement actuel n'est pas soutenable. Une économie énergétique basée sur des combustibles fossiles ne peut subsister, à la fois à cause de l'épuisement des ressources fossiles, des dangers climatiques induits par un rejet excessif de gaz à effet de serre et de la nécessité de sécuriser notre accès à l'énergie [1].

En effet, les dégâts engendrés par ces gaz à effet de serre sont incalculables et couvrent tous les coins du monde. De la pollution atmosphérique, à l'acidification des océans en passant par le réchauffement climatique, les conséquences de ses gaz à effet de serre sont diverses et s'observent dans tous les secteurs. Tous cela à pousser à des réflexions d'ordre mondial, par rapport à la ligne à suivre pour stopper ou réduire le degré d'avancement de ces conséquences environnementales. Depuis lors, cette question du climat et de l'environnement occupe le débat actuel et reste le principal défi de ce siècle. Ainsi, plusieurs congrès, des sommets se tiennent partout dans le monde et l'avenir de notre planète est réellement mis sur la table. De Rio à Marrakech tout récemment avec la **COP 22**, plusieurs conclusions et directives ont été données. Parmi ces conclusions on peut citer [2]:

- un engagement politique ferme afin de lutter contre les changements climatiques qui jadis était le principal problème avec les réticences des Etats Unis et de la Chine.
- une solidarité forte avec les pays les plus vulnérables aux impacts des changements climatiques et nous tenons à souligner la nécessité d'appuyer les efforts visant à améliorer leur capacité d'adaptation, à renforcer leur résilience et à réduire leur vulnérabilité.
- une augmentation des financements, des flux et de leur accès, conjointement avec une amélioration de la capacité et de la technologie, y compris des pays développés vers les pays en développement.

Parmi les secteurs les plus pollueurs, l'énergie occupe la première place. De plus, les besoins énergétiques continuent de croître, notamment dans les pays en développement, ne serait-ce que parce que plus d'un milliard de personnes n'ont pas encore accès à l'électricité. A court et moyen terme ce secteur doit et devra s'adapter à la nouvelle donne mondiale. Les sources énergétiques renouvelables, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'éolien et le solaire, sont donc appelées à se développer largement dans les prochaines années. Comme la demande est très importante, et que chaque énergie présente un caractère intermittent et des

capacités de stockage différentes, un développement complémentaire des différentes énergies renouvelables est nécessaire. Ainsi la promotion de ces énergies renouvelables est fortement encouragée et fait même parti des directives des récentes conférences sur l'environnement. Plusieurs fonds de financements sont même mis à disposition pour ces types de projets, et aussi des fonds verts pour les projets d'adaptation et d'atténuation dans le domaine de l'agriculture durable sans motorisation et du secteur de l'eau également touché par les conséquences du réchauffement climatiques. Lors de la **COP 22**, les pays développés se sont engagés de mobiliser 100 milliards de dollars américains [2]. Avec toutes ces facilitations, on observe maintenant partout dans le monde la construction de centrales à énergie renouvelable. Dans ce secteur des énergies renouvelables, la technologie de l'énergie solaire occupe une très bonne place due en effet à l'abondance de cette source d'énergie. Le soleil en effet fournit en une heure l'énergie utilisée par l'humanité en une année [3].

Depuis 2016, on a noté l'inauguration de deux centrales solaires photovoltaïques ici au Sénégal, de 18 et de 20 MWc qui entre dans la logique de la politique du mix énergétique annoncé par l'Etat Sénégalais. Des projets de grandes envergures sont prévus partout dans le monde, avec le projet marocain d'une centrale solaire thermique dénommé **Noor** de très grande capacité dont une production actuelle de 160 MW pour capacité devant atteindre 580MW en 2020.

La technologie du solaire se doit aussi d'être présent à l'appel et aussi de pouvoir prendre la pleine mesure des attentes posées par rapport à la disponibilité et à la production d'énergie suffisante pour pouvoir pallier au fur et à mesure aux énergies d'origine combustibles fossiles.

La communauté scientifique internationale est aussi interpellée, ainsi la recherche sur des technologies solaires innovantes et performantes est en cours et des résultats ont déjà été obtenus.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent nos travaux de thèse et plus particulièrement sur certains types de cellules solaires plus performantes. En effet les cellules en couches minces occupent une place importante [4]. Les modules solaires à couches minces sont considérés comme la prochaine génération de la technologie de cellules photovoltaïques en raison de leur potentiel de réduction des coûts par rapport à la méthode classique des modules photovoltaïques à base de tranches de Si.

Les modules à couche mince basés sur des absorbeurs chalcopyrites représentent la technologie à couche mince la plus avancée avec des cellules de laboratoire pouvant atteindre une haute efficacité [3]. La filière chalcopyrite constitue la plus prometteuse avec des

rendements élevés. Dans cette filière, le composé quaternaire CIGS est l'un des plus prometteurs : il a été rapporté que le CIGS a la plus grande efficacité parmi toutes les technologies à couche mince. Récemment, l'efficacité record pour les cellules CIGS a été proche de 23 %. Le potentiel attractif de modules photovoltaïques CIGS est résumé par quelques points clés : haute efficacité, la stabilité, le faible coût, l'utilisation efficace des matières premières, le temps court de récupération d'énergie, l'adaptabilité aux différentes applications, et un grand soutien de la recherche et la communauté de développement [4].

Les cellules solaires CIGS sont obtenues dans des procédés de dépôts. Plusieurs techniques de dépôts sont utilisées et jusque-là la meilleure méthode est la coévaporation. La coévaporation a permis d'avoir la cellule avec le plus grand rendement. La coévaporation consiste comme son nom l'indique, à une évaporation simultanée des différents éléments. Ces éléments sont le Cuivre, l'Indium, le Gallium et le Sélénium. Les taux de ces éléments sont très importants, et permettent de définir la stœchiométrie du matériau final. La stœchiométrie peut être définie par rapport au cuivre. Ainsi un matériau (absorbeur CIGS) est stœchiométrique s'il est riche en Cu, et un matériau est non stœchiométrique s'il est pauvre en Cu. Suivant cette stœchiométrie de l'absorbeur, on a constaté que les rendements des cellules varient. Un plus grand rendement est noté dans les cellules avec absorbeur pauvre en Cu. Afin de mieux comprendre les raisons de cette différence, une étude a été menée et porte l'objet de ce travail de thèse. Il est structuré en quatre chapitres :

- Au niveau du chapitre **I**, une revue bibliographique sur les différentes propriétés du CIGS a été faite. Nous avons aussi défini la stœchiométrie par rapport au rapport Cuivre Indium ;
- Le chapitre **II** traitera les différentes méthodes de caractérisation des absorbeurs ainsi qu'une méthode de traitement de surface. Ces caractérisations seront d'ordre électrique, optoélectronique, et permettront de comprendre l'importance de la teneur en cuivre dans les différentes propriétés du CIGS. Ainsi, des conclusions issues de ces résultats de caractérisation seront données par rapport aux différences constatées entre les absorbeurs stœchiométriques et non stœchiométriques et aussi entre les cellules solaires avec absorbeur pauvre en Cu et absorbeur riche en Cu.
- Ensuite au niveau du chapitre **III**, des simulations seront faites pour montrer l'importance de la stœchiométrie et du traitement de surface sur les performances électriques de ces cellules CIGS. Ce chapitre permettra de bien faire la part des choses sur l'influence du dopage, de la stœchiométrie, du traitement de surface dans les performances des cellules solaires CIGS. L'aspect de la charge des défauts va aussi être

considéré dans toutes les simulations. Toutes ces simulations seront faites à l'aide du logiciel SCAPS.

- Et enfin pour terminer avec le chapitre **IV**, on va déterminer des relations liant les paramètres de maille de l'absorbeur CIGS au rapport **[Cu]/[In]**. Ces relations seront déterminées après une étude sur l'évolution des paramètres de maille en fonction de plusieurs paramètres tels que l'énergie du gap, du rapport **[Ga]/([Ga] + [In])**, et du rapport **[Cu]/[In]**. Ce chapitre se terminera avec le calcul de l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre dans le CIGS.

# CHAPITRE I : PRESENTATION DES CELLULES SOLAIRES CIGS ET DE LEURS PROPRIETES

## INTRODUCTION :

Les cellules solaires à base d'absorbeur CIGS sont très prometteuses et font l'objet de beaucoup de recherche actuellement. Ce gain d'intérêt est normalement dû à des espoirs sur de potentiels pistes d'amélioration de son rendement. Afin de mieux comprendre ces défis, nous allons procéder à la présentation générale de ces types de cellules et de leurs propriétés.

### I.1 Présentation des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

Les cellules solaires à base d'absorbeur  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  sont des cellules à hétérojonction et sont actuellement les cellules au top de la filière chalcopyrite. Ils couvrent selon la variation de  $x$ , le  $\text{CuInSe}_2$  et le  $\text{CuGaSe}_2$  ( $x$  variant de 1 à 0),  $x$  représentant le rapport  $\frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]}$ . La cellule est souvent représentée par la formulation suivante montrant les

différentes composantes et couches de la cellule :  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_i/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2/\text{Mo}$ .

La structure schématique de cette configuration de substrat est représentée sur la figure I.1.

Ces différentes couches constituent respectivement le contact avant, la couche fenêtre, la couche tampon, l'absorbeur et le contact arrière. Le tout est déposé sur un substrat qui est souvent du verre sodo-calcique. Dans la suite, nous allons donner le rôle et les méthodes de dépôts possibles pour chaque couche.

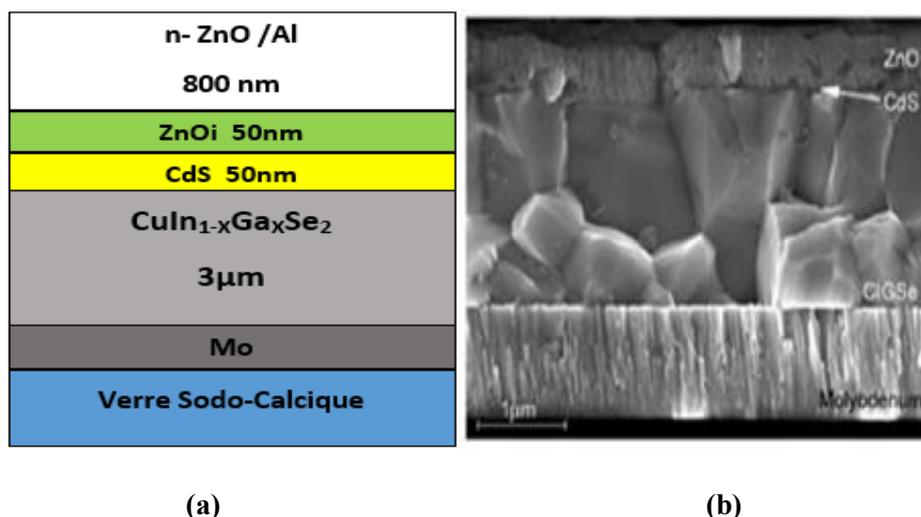


Figure I 1 : Structure en coupe d'une cellule CIGS : (a) Schéma ; (b) Image au microscope à balayage (MEB).

### I.1.1 Contact avant et Couche fenêtre

Le rôle majeur du contact avant dans une cellule solaire à base de  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  est de laisser passer le rayonnement jusqu'à la couche absorbante et d'en extraire les électrons photogénérés. Le conducteur d'oxyde transparent ZnO respecte bien ces exigences. La bande d'énergie de ce semi-conducteur est d'environ 3.3eV, ce qui correspond à un bord d'absorption d'environ 375nm. Deux couches adjacentes de ZnO sont utilisées dans l'hétéro-structure typique: une couche de ZnO dopé Al (n-ZnO), et une mince couche de ZnO<sub>i</sub>, cette dernière étant nominale non dopée, mais intrinsèquement conductrice n. Le premier est un semi-conducteur dégénéré et, par conséquent, hautement conductrice. Il est généralement déposé à l'aide de la pulvérisation en courant continu et la couche ZnO<sub>i</sub> par pulvérisation cathodique à la radiofréquence (rf). Pour en apprendre davantage sur le rôle de la couche ZnO<sub>i</sub> dans l'hétéro-structure, une étude a montré qu'une dégradation de la performance de la couche absorbante a été notée sans la couche ZnO<sub>i</sub>. Ainsi, la couche ZnO<sub>i</sub> (conjointement avec la couche tampon) fournit une faible résistance série locale afin de minimiser l'effet des grains électroniquement inférieurs. La couche ZnO<sub>i</sub> protège l'absorbeur et augmente le rendement de collecte des porteurs minoritaires.

### I.1.2 Couche tampon

Avant que l'hétérojonction  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  devienne la configuration commune, le composé semi-conducteur binaire CdS avait servi de couche fenêtre. Cependant, comme la largeur de bande est seulement de 2.5eV, son remplacement était une étape inévitable pour améliorer les performances des cellules solaires. De nos jours, la couche mince de CdS intermédiaire garantit le bon contact de la couche fenêtre et de la couche absorbante, et se retrouve dans toutes les cellules solaires à base de  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  de haut rendement. Le dépôt du CdS par CBD est très bénéfique, en effet il permet d'éliminer les liaisons passivantes de l'oxygène issues à la surface du  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , en conservant le type d'inversion. Un autre rôle de la couche tampon est de protéger la couche absorbante des dommages par pulvérisation cathodique pendant le dépôt du contact avant [5].

Toutefois, il existe plusieurs inconvénients associés à cette couche comme : les pertes d'absorption, un décalage de bande de conduction avec les chalcopyrites de plus grand gap et la toxicité du Cd. De plus, certains pensent qu'il est souhaitable de trouver un substitut au procédé CBD parce que ce dernier est difficilement intégrable dans un procédé en ligne. À cause des problèmes d'environnement suscités par la présence même en très faible quantité du cadmium Cd dans la couche fenêtre, une recherche sur les matériaux tampons alternatifs est importante et la communauté des chercheurs est en quête de matériaux inoffensifs, tels que

les oxydes transparents semi-conducteurs suivants :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn(S}_2\text{O)}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In(OH)}_3$ ,  $\text{In(OH,S)}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnInSe}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn(O,OH,S)}$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Le bon alignement des bandes à l'interface est une condition préalable importante dans le choix des couches alternatives. Les couches tampons comme  $\text{ZnSe}$  ou  $\text{ZnS}$  montrent des résultats très prometteurs en termes de performance. L'utilisation du  $\text{ZnS}$ , en plus d'éviter le cadmium toxique, a l'avantage d'une bande interdite plus large (3,2 eV contre 2,5 eV) : ce qui permet des densités de courants plus fortes. Jusqu'en 2001, aucune d'entre elles ne permettait d'obtenir les performances que donne une bonne couche de  $\text{CdS}$ . Le groupe français du LECA/ENSCP (D. Lincot et J.F. Guillemoles) a récemment pu démontrer que le remplacement de  $\text{CdS}$  par le sulfure d'indium ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) déposé par ALCVD (*Atomic layer chemical vapour deposition* : une technique de CVD séquentielle) permet non seulement de pallier ces problèmes mais également d'obtenir des cellules solaires de haut rendement (16,4 %), ce qui est une valeur record au niveau mondial pour les cellules solaires sans cadmium, préparées par voie sèche. Le deuxième record concerne une cellule de même type et qui n'utilise pas aussi de cadmium dans la couche fenêtre. Le rendement mesuré pour les mêmes conditions est alors de 18,6 % [6].

### I.1.3 Couche absorbante

Cette couche de  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  est la plus importante de la cellule. La chalcopyrite  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  est un semi-conducteur du type I-III-VI<sub>2</sub>. Il peut être déposé sous la forme d'un film mince polycristallin ou cultivé comme un cristal unique, suivant la structure réseau double zinc blende. C'est un semi-conducteur à gap direct et a un coefficient d'absorption élevé. Les films minces utilisés dans les cellules solaires à base de  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  modernes sont polycristallins. L'énergie de bande du composé semi-conducteur quaternaire  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  est comprise sur une large gamme: de 1.04eV pour le  $\text{CuInSe}_2$  pur à 1.7eV pour  $\text{CuGaSe}_2$ . Les semi-conducteurs  $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ne sont pas dopés extrinsèquement, mais ont des concentrations suffisantes de dopage intrinsèques, qui sont due en particulier par les niveaux accepteurs peu profonds de lacunes de cuivre. Les méthodes de dépôt des absorbeurs chalcopyrites sont assez nombreuses, on peut citer :

- la coévaporation qui est la méthode la plus utilisée, avec deux ou trois étapes ;
- la sélénisation de films d'In et de Cu ;
- la pulvérisation cathodique de cibles prédisposées ;
- l'irradiation laser d'un empilement de films des trois éléments ;
- l'électrochimie ;
- la technique de pulvérisation par spray ;

- la sérigraphie

#### **I.1.4 Contact arrière**

Le contact arrière 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. Le Mo du contact arrière permet d'avoir une incorporation contrôlée de Na issu du verre sodo-calcique. La méthode de dépôt la plus utilisée pour le contact arrière est la pulvérisation cathodique.

#### **I.1.5 Structure de bande et zone de recombinaison dans les cellules solaires avec absorbeurs $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ .**

Ces types de cellules solaires sont des cellules à hétérojonction. L'ensemble constitué par **i-ZnO / ZnO / CdS /  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  / Mo / Verre Sodo-calcique** symbolise la cellule solaire dans sa globalité. Ainsi nous avons plusieurs jonctions, et plusieurs phénomènes s'y passent. L'interface la plus importante est celle entre le CdS et le l'absorbeur symbolisé par **CdS /  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$** . En effet plusieurs facteurs liés à cette interface déterminent la performance de la cellule. La partie de génération de puissance de la cellule solaire CIGS est une hétérojonction pn avec la région CIGS dopée p et des couches semi-conductrices tampon / fenêtre dopées n. Le diagramme de bande d'énergie de base de cette hétérojonction p-n est représenté sur la **Fig I.2**. Dans l'obscurité, les électrons diffusent des couches fenêtre / tampon dopé n à la couche d'absorbeur de CIGS dopé p, en raison d'une différence dans les concentrations d'électrons et de trous de ces couches. En conséquence, une partie des couches fenêtre / tampon devient chargée positivement alors qu'une partie de l'absorbeur CIGS est chargée négativement. Ces parties à polarités différentes établissent une zone de charge d'espace (ZCE) et un potentiel intégré électrique  $V_{bi}$  dans l'hétérojonction.

Lorsque le dispositif est éclairé par des photons ayant des énergies  $h\nu$  supérieures à l'énergie de bande interdite  $E_g$  de l'absorbeur, des électrons sont excités sur la bande de conduction (CE) du CIGS, laissant des trous (ou charges positives) dans la bande de valence (EV) (**Processus 1**). Les électrons générés diffusent à la limite SCR (**processus 2**) et ils dérivent ensuite vers la partie tampon / fenêtre dans le gradient du potentiel incorporé (**processus 3**), contribuant au courant électrique externe. Un autre processus, qui joue un rôle important dans la cellule photovoltaïque, est la recombinaison électron-trou.

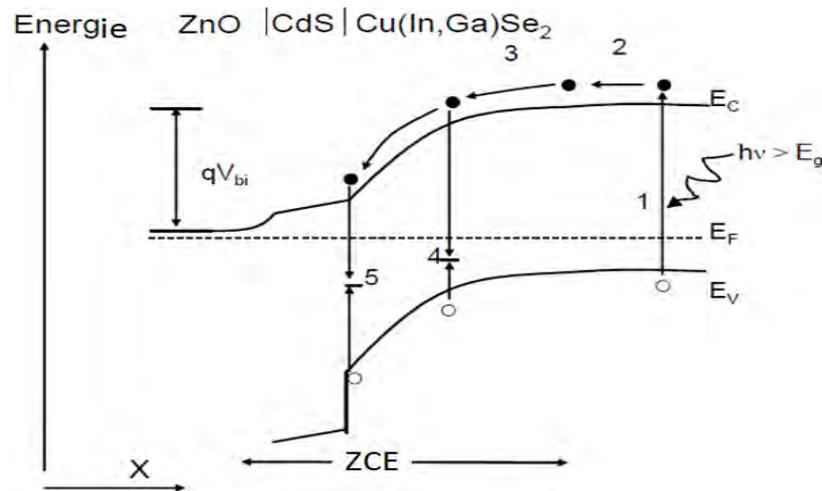


Figure I 2 : Structure de bande et Position de recombinaison dans la cellule solaire CIGS [7]

Il peut se produire dans la majeure partie de la couche CIGS (**processus 4**) ou à l'interface de l'hétérojonction pn (**processus 5**) à travers les centres de recombinaison, souvent causés par des défauts. Ainsi, l'un des principaux objectifs de la recherche photovoltaïque et de l'optimisation des appareils est de minimiser ces défauts.

## I.2 PROPRIETES STRUCTURALES, OPTOELECTRONIQUES, ET ELECTRIQUES DE LA COUCHE ABSORBANTE DE 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.

### I.2.1 PROPRIETES STRUCTURALES

Les composés  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  (CIGS) adoptent différentes structures qui se caractérisent par une distribution d'atomes, avec quatre atomes de valence par site atomique. Ces structures sont dérivées de celle de ZnS (zinc de blende) type diamant, qui présente deux sous réseaux interpénétrés (anions et cations) cubiques à faces centrées, décalés d'un vecteur  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Dans le cas du CIGS, le sous-réseau cationique se partage entre cations de valences inférieures et supérieures. La structure est de type sphalérite s'il y a distribution aléatoire des sites cationiques. Sinon, suivant la répartition des cations (I) (ici le Cu) et (III) (ici l'In ou le Ga), les composés adoptent une structure soit chalcopyrite soit « Cu-Au » [8].

Ainsi avec la différence de taille des deux cations : la structure n'est plus cubique, mais quadratique ou tétragonale. La figure I.3 présente les structures cristallines du type zinc blende et du type chalcopyrite.

L'évolution des paramètres de mailles suit la loi de Vegard, c'est-à-dire que les paramètres évoluent linéairement entre les valeurs des deux ternaires associés. L'évolution des paramètres de maille du quaternaire  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  est représentée sur la figure I.4.



Figure I 3 : Structure cristalline de type zinc de blende et celle du CIGS [8].

Pour déterminer les paramètres cristallins  $a$  et  $c$  du matériau de composition de départ  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ , nous avons utilisé les valeurs des paramètres de réseau des composés  $CuInSe_2$  ( $x = 0$ ) et  $CuGaSe_2$  ( $x = 1$ ),  $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$  ( $x = 0.3$ ),  $Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se_2$  ( $x = 0.5$ ) et  $Cu(In_{0.4}Ga_{0.6})Se_2$  ( $x = 0.6$ ) calculées à partir des deux relations liant  $a$  et  $c$  en fonction de  $x$  et que nous présentons dans le (Tableau I.1). Les variations des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de  $x$  sont régies par les équations suivantes :

$$a = -0.1715 x + 5.7837 \quad \text{Eq.1.1}$$

$$c = -0.58113 x + 11.6115 \quad \text{Eq.1.2}$$

Tableau I 1 : Paramètres cristallins de matériaux Chalcopyrites [9]

$x$	$Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$	$a$ (nm)	$c$ (nm)
0	$CuInSe_2$	5.7837	11.6115
0.3	$Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$	5.73	11.44
0.5	$Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se_2$	5.69	11.32
0.6	$Cu(In_{0.4}Ga_{0.6})Se_2$	5.68	11.26
1	$CuGaSe_2$	5.61	11.02

L'ajout de Ga sur le CIS agit aussi sur les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) en affectant la taille moyenne des grains qui va donc diminuer au profit des joints de grains [10].

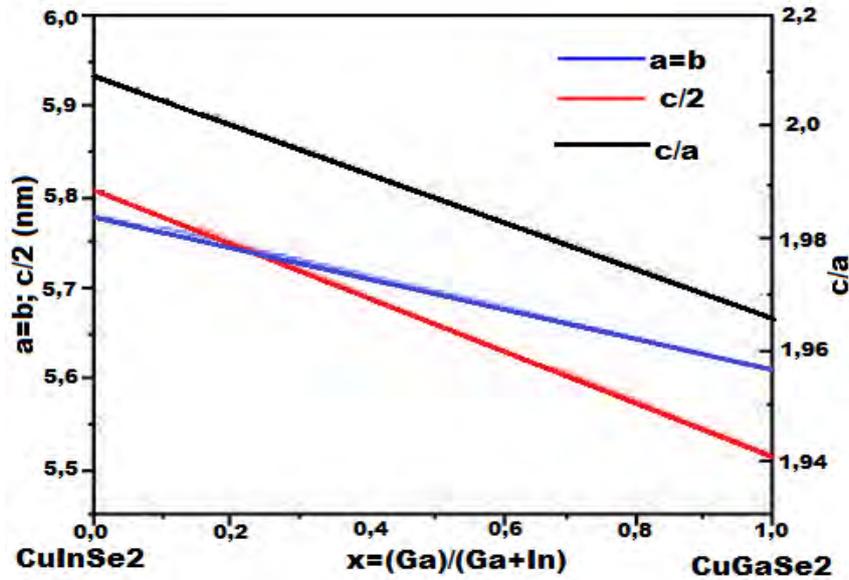


Figure I 4 : Variation des paramètres de maille dans le  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  en fonction de x [11].

## I.2.2 PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES

### • Coefficient d'absorption et Energie de Gap

Les matériaux semi-conducteurs destinés à la conversion photovoltaïque sont caractérisés par leur coefficient d'absorption qui varie avec l'intensité lumineuse. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est lié à l'énergie  $h\nu$  du photon transmis et le gap  $E_g$  dans un semi-conducteur par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^P \quad \text{Eq.I.3}$$

Avec A une constante qui dépend de la densité des états associée aux photons absorbés.

$h\nu$  : Energie du photon incident,  $E_g$  : Energie du gap

P : Egale à  $1/2$  ou  $3/2$  selon que le semi-conducteur est à gap direct ou indirect.

Le  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  étant un semi-conducteur à gap direct donc P sera égal à  $1/2$ .

Pour un semi-conducteur à gap direct, le coefficient d'absorption peut aussi être calculé à partir de cette relation empirique suivante [12]:

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{\frac{h\nu - E_g}{kT}} + \alpha_1 \exp\left(\frac{(h\nu - E_1)}{B_1}\right) \quad \text{Eq.I.4}$$

Le tableau suivant nous permet de pouvoir calculer le coefficient d'absorption. Les différents paramètres y sont mentionnés suivant la valeur de x.

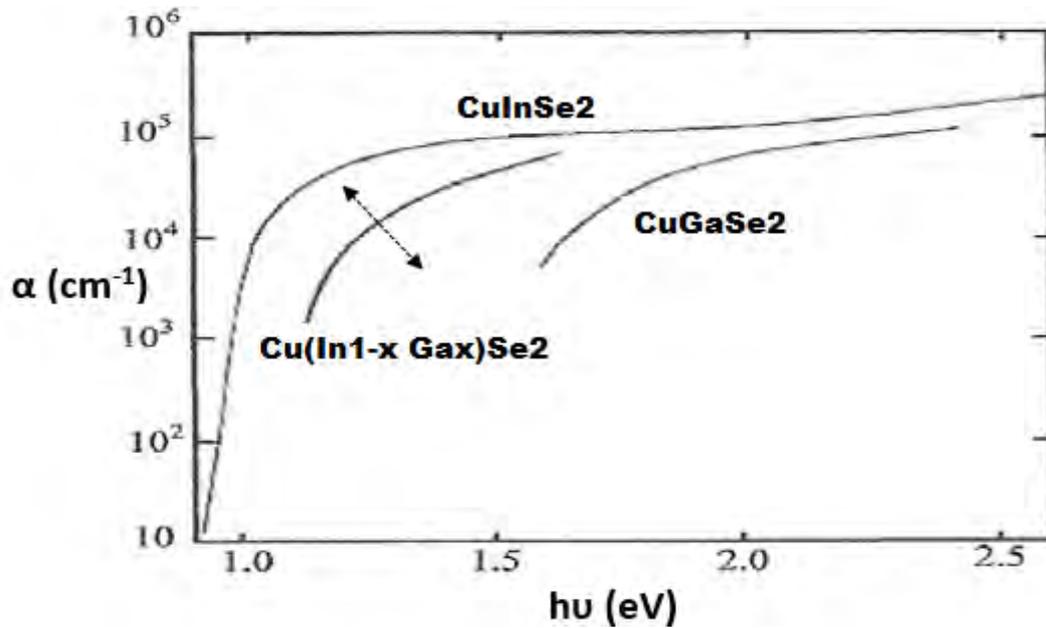
**Tableau I 2 : Quelques Paramètres optiques pour le  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  [12].**

x	$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$	$\alpha_0 (10^4 cm^{-1})$	$\alpha_1 (10^3 cm^{-1})$	$E_1 (eV)$	$B_1 (eV)$
0	$CuInSe_2$	0.98	6.01	1.574	0.363
0.23	$CuIn_{0.77}Ga_{0.23}Se_2$	0.86	6.42	1.545	0.404
0.51	$CuIn_{0.49}Ga_{0.51}Se_2$	0.8	5.94	1.575	0.410
0.78	$CuIn_{0.22}Ga_{0.78}Se_2$	0.79	4.98	1.645	0.396
1	$CuGaSe_2$	0.84	3.59	1.765	0.357

Le coefficient d'absorption peut aussi être lié à l'énergie Urbach. En effet, il dépend de manière exponentielle à cette énergie. L'énergie Urbach est une mesure du degré de désordre dans un semi-conducteur [13].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_2 \exp\left(\frac{h\nu - E_2}{E_U}\right) \quad \text{Eq.I.5}$$

Où  $E_2$  est une énergie proche de la bande interdite et  $E_U$  est l'énergie d'Urbach.



**Figure I 5 : Coefficient d'absorption du  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  [9].**

Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir une bande de gap optimale pour absorber la plus large gamme de longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé. La largeur de la bande interdite du  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  varie en fonction de x entre les valeurs des énergies de gap du  $CuInSe_2$  et du  $CuGaSe_2$ , suivant la loi empirique suivante :

$$E_g(x) = (1.620 - 0.840(1 - x) + 0.175(1 - x)^2) \text{ (eV)} \quad \text{Eq.I.6}$$

Le gap optique de  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  étant direct, la variation de l'énergie du gap en fonction de la température est décrite par la relation suivante [14]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T) \quad \text{Eq.I.7}$$

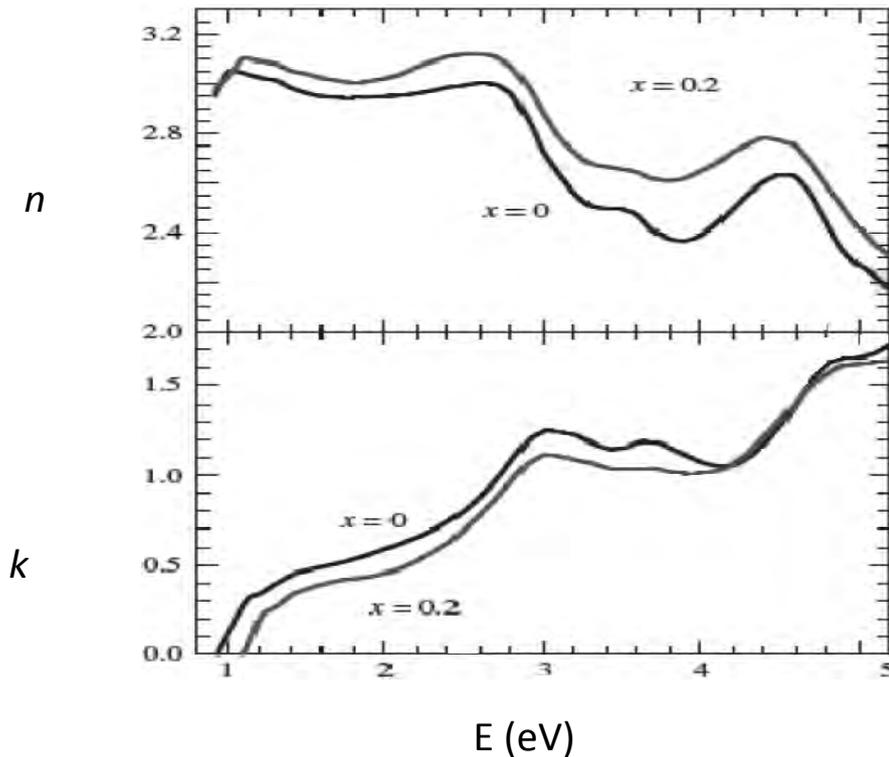
$E_g$  est l'énergie de gap,  $E(0)$  sa valeur à 0 K,  $\beta$  est un paramètre de l'ordre de la température de Debye  $\theta_d$ .

- **Indice de réfraction complexe**

Des études ont été effectuées sur le  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  pour différentes compositions de  $x = \text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$  variant entre 0 à 1. Les courbes de la figure I.7 décrivent l'indice de réfraction complexe ( $n + ik$ ), pour  $x = 0$  et  $x = 0.2$  [11]. La partie réelle  $n$  de l'indice de réfraction complexe détermine la vitesse de phase de la lumière dans le milieu, et la partie imaginaire, le coefficient d'extinction  $k$ , détermine l'amortissement de l'amplitude du champ.

On peut utiliser l'indice de réfraction pour calculer d'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption  $\alpha$  avec cette relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Eq.I.8}$$



**Figure I 6 : Indice de réfraction complexe du  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  pour  $x=0$  et  $x=0.2$  [10]**

Les propriétés optiques peuvent être exprimées alternativement par la fonction diélectrique, qui est égale au carré de l'indice de réfraction complexe exprimée ici en fonction de l'énergie du photon  $E = hc / \lambda = 1,240 \text{ eVnm} / \lambda$ .

$$\varepsilon(E) = N^2(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E) \quad \text{Eq.I.9}$$

La fonction diélectrique est plus directement couplée à la structure électronique du matériau que l'indice de réfraction, tandis que cette dernière est plus commode pour la description de la lumière de propagation. Une relation utile pour la discussion est la réflectance d'incidence normale à une interface entre deux matériaux à indice de réfraction  $N_2$  et  $N_1$ :

$$R_{\perp} = \frac{|N_2 - N_1|^2}{|N_2 + N_1|^2} = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} \quad \text{Eq. I. 10}$$

Cette relation montre qu'une réflectance élevée est obtenue s'il existe une grande différence entre l'indice de réfraction des deux matériaux [15].

### I.2.3 PROPRIETES ELECTRIQUES

Les propriétés électriques (mobilité, conductivité etc) des matériaux semi-conducteurs utilisés dans les photopiles, sont importantes pour l'obtention de meilleures performances. Elles résultent principalement des déplacements des porteurs de charges dans le matériau. Les absorbeurs type  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  sont des semi-conducteurs avec lesquels on peut réaliser des homo-jonctions et des hétérojonctions.

Pour les couches de  $\text{CuInSe}_2$  préparées avec un excès de Cu, on a toujours le type p mais, les films minces riches en In peuvent être du type p ou n. Par un recuit sous une haute pression de Se, le matériau de type n peut être converti en type p, inversement, un recuit dans une basse pression de Se, sa conductivité peut être changée en type n.

Pour le CIGS avec x strictement compris entre 0 et 1, on a un dopage de type p si on a des vacances de Cu, et on a un type n si le Se est en excès.

La conductivité électrique et la mobilité sont fortement influencées par les défauts présents dans le cristal. Il est par conséquent possible de varier d'important paramètres électriques par une simple variation des rapports  $\text{Cu/III}$  ou /et par le changement de pression du sélénium utilisée pendant le recuit ou les processus de croissance. Des échantillons ayant une conductivité p sont obtenus avec un déficit de Cu et un recuit sous haute pression de vapeur de Sélénium, tandis que des échantillons riches en Cu avec un déficit de Se tendent à présenter une conductivité de type n. Ainsi, le site de Se vacant  $V_{\text{Se}}$  est considéré comme donneur dans le matériau de conduction de type n, et le site vacant  $V_{\text{Cu}}$  comme accepteur dans les échantillons de  $\text{CuInSe}_2$  pauvre en Cu et de conduction p. Les cellules à base de CIGS sont stables dans le temps grâce à leur qualité de résistance aux rayonnements, due essentiellement

à la mobilité du cuivre et à la grande densité de défauts, qui se réarrangent et permettent d'assurer une stabilité électrique.

### **I.3 DEFANTS, DOPAGE ET RECOMBINAISON DANS LE $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$**

Le cristal est défini comme un empilement périodique d'atomes, il a une composition idéale. Mais, la présence de défauts dans la structure mène à une déviation de la composition. La caractérisation de ces défauts est donc très utile pour la définition du type de matériau et l'identification de telles imperfections est difficile à cause de l'existence d'un grand nombre d'entre elles dans les composés ternaires. Les défauts ne peuvent être que type donneur, accepteur ou amphotère mais avec des origines et localisations différentes. Plusieurs résultats ont montré que [14]:

- L'énergie de formation des défauts dépend fortement des conditions de croissance et des potentiels chimiques des espèces atomiques.
- La formation des sites vacants de cuivre  $V_{Cu}$  ont une énergie de formation extrêmement basse.
- $V_{Cu}$  forment des niveaux accepteurs peu profonds ce qui explique le type p de la conduction du  $CuInSe_2$  [16]

Ainsi on peut noter plusieurs types de ces défauts (origines et localisations) : les défauts ponctuels, les impuretés de dopage, et les défauts cristallins.

#### **I.3.1 LES DEFANTS PONCTUELS.**

- **Lacunes ou vacances (défauts de Schotteky) :**

Le défaut le plus simple, c'est un site vacant crée lors du déplacement d'un atome ou d'un ion laissant un vide. La probabilité pour qu'un site soit vacant à l'équilibre thermique est donné par la relation :

$$P = e^{\left(\frac{-E_v}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. I. 11})$$

Où k est la constante de Boltzmann, T la température,  $E_v$  est l'énergie nécessaire pour qu'un atome puisse se déplacer de son site. Pour N atomes, la concentration des lacunes n à l'équilibre est donnée par :

$$\frac{n}{N - n} \approx e^{\left(\frac{-E_v}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. I. 12})$$

Dans les composés quaternaires tel que le  $u(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ , ces défauts est représentés par :  $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $V_{Ga}$  et  $V_{Se}$ .

- **Les défauts interstitiels (défauts de Frenkel) :**

On dit qu'il y'a défaut interstitiel lorsque un atome de réseau ou de nature chimique différente occupe un site non occupé dans le réseau, cela peut parfois être introduit volontairement et ça peut changer les propriétés mécaniques ou électriques du matériau. Si le nombre  $n$  de défauts Frenkel est très inférieur au nombre  $N$  d'atomes du réseau et au nombre de  $N'$  sites interstitiels leur concentration est donnée par :

$$n \cong \sqrt{NN'} \left( \exp \left( -\frac{E_1}{2kT} \right) \right) \quad \text{Eq.I.13}$$

Avec  $E_1$  l'énergie nécessaire pour faire passer un atome d'un site normal à une position interstitielle.

▪ **Les défauts de substitution (antisites)**

C'est lorsque deux atomes changent leurs position dans le réseau cristallin .Dans le composé quaternaire  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  ces défauts sont représenté par :  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Se}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{In}_{\text{Se}}$ ,  $\text{In}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Se}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Se}_{\text{In}}$ ,  $\text{Se}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Se}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{In}}$ .

**Tableau I 3 : Energies de formation de certains défauts dans le  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  pour  $x=0$  et  $x=1$  [11]**

	Défauts	Energie de formation (eV) $\text{CuInSe}_2$	Energie de formation (eV) $\text{CuGaSe}_2$	Type de défauts
<b>Lacunes ou Vacances</b>	$V_{\text{Cu}}$	0.91	0.82	Accepteur
	$V_{\text{In}}$	2.91	--	Accepteur
	$V_{\text{Ga}}$	--	2.93	
	$V_{\text{Se}}$	2.64	3.27	Donneur-Accepteur
<b>Interstitiels</b>	$\text{Cu}_i$	1.66	2.48	Donneur
<b>Antisites</b>	$\text{Cu}_{\text{In}}$	1.29	--	Accepteur
	$\text{In}_{\text{Cu}}$	1.86	--	Donneur
	$\text{Cu}_{\text{Ga}}$	--	1.32	Accepteur
	$\text{Ga}_{\text{Cu}}$	--	2.82	

• **Les défauts métastables et les défauts complexes :**

Le modèle le plus complet et le plus probable expliquant les effets métastables dans CIGS est basé sur la présence des défauts  $V_{\text{Se}}$  et  $\text{III}_{\text{Cu}}$  ( $\text{In}_{\text{Cu}}$  ou  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$ ) et de leurs complexes. Ces défauts présentent des transitions qui induisent des relaxations du réseau. En conséquence, ces transitions sont activées thermiquement, ce qui conduit à des effets métastables.

Les défauts complexes peuvent aussi être très utiles, en effet le complexe  $2V_{\text{Cu}} + \text{III}_{\text{Cu}}$  joue un rôle bénéfique en passivant les défauts profonds très piégeant pour les porteurs minoritaires. Ces types de défauts sont formés par l'effet d'auto-compensation dans le CIGS.

### I.3.2 Les impuretés de dopage

Le dopage du CIGS est dû à des défauts intrinsèques : la lacune de cuivre est en général l'accepteur dominant pour le matériau de type p, alors que la lacune de sélénium est considérée comme le donneur dominant du matériau de type n. Une assez forte tolérance du matériau aux écarts de stœchiométrie, ainsi que la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques, en font un matériau performant. Par exemple, le défaut «  $2V_{Cu} + In_{Cu}$  », c'est-à-dire deux lacunes de cuivre et une substitution d'un atome de cuivre par un atome d'indium, de basses énergies de formation, ne présente pas de transition dans la bande interdite et permet un excès d'indium, sans altérer les performances de la cellule. En particulier, c'est un assemblage périodique de ces lacunes qui crée le composé dit ODC (« Ordered Defect Compound »), de composition proche de  $CuIn_3Se_5$ .

- **Les impuretés de dopage usuelles :**

On appelle impuretés de dopage usuelles, les impuretés qui introduisent dans la bande interdite du semi-conducteur :

- Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction (1meV ou 10meV)
- Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1meV ou 10meV)

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" ou "shallow levels"

- **Les niveaux profonds :**

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergies situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels).

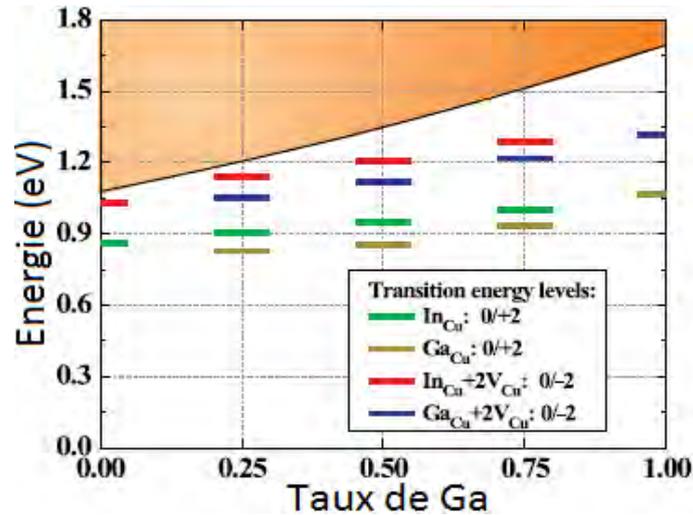
Ces impuretés peuvent jouer le rôle d'accepteurs (capteur d'électron) ou de donneurs (fournisseur d'électrons). Toutefois en raison de l'éloignement de leur niveau de la bande de conduction (donneur) ou de la bande de valence (accepteur) elles ne constituent pas des dopants commodes puisqu'elles ne s'ionisent qu'à température élevée. Elles ont néanmoins une action sur la conductivité du matériau par effet de compensation. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités. Les défauts de niveaux d'énergies profonds jouent des rôles totalement différents. Ils contribuent de façon négligeable à la concentration des porteurs de courant. Par contre, leur

fonction dans la plupart des cas est de réagir comme des catalyseurs pour la recombinaison des électrons et des trous. Ceci est accompli en leur fournissant un niveau quelque part au centre de la bande interdite. En effet, les imperfections du réseau contenues dans les semi-conducteurs telles les impuretés substitutionnelles et interstitielles ou les lacunes, introduisent des états électroniques permis correspondant à des niveaux ou à des bandes d'énergie localisés dans la bande interdite du semi-conducteur. La présence de ces impuretés à la surface contribue à la présence d'états de surface pouvant être des centres de recombinaison très efficaces. La probabilité d'un tel processus est plus élevée que celle de passage direct de l'électron d'une bande à l'autre. Les défauts de substitution, tels que  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{Cu}}$  peuvent être présents, et agir comme centres de recombinaison.

### I.3.3 Influence de Ga sur la concentration des défauts

Outre le fait d'augmenter l'énergie de la bande interdite de 1,0 à 1,7 eV avec son insertion dans le  $\text{CuInSe}_2$ , le taux de Ga joue aussi un rôle très important sur les performances et la présence des défauts. Il a été démontré que les monocristaux de type  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  avec  $0 < x < 1$  présentent une augmentation dramatique des accepteurs (**figure I.8**) à partir de  $x = 0.5$ , cela engendre une perte de performances des dispositifs. Ceci montre que le gallium affecte le rapport des donneurs par rapport aux accepteurs en fonction de sa proportion dans le *CIGS*.

Il est intéressant de noter que le niveau énergie de transition (0/+2) de  $\text{III}_{\text{Cu}}$  varie de façon monotone de 0,86 eV (CIS) à 1,07 eV (CGS) au-dessus du minimum de la bande de valence, comme le  $E_g$  de CIGS augmente de 1,08 à 1,69 eV (voir figure I.8). Ainsi, le niveau de  $\text{III}_{\text{Cu}}$  devient plus profond quand l'énergie du gap  $E_g$  du CIGS devient plus large, ce qui indique que  $\text{III}_{\text{Cu}}$  devient plus nocif dans un écart plus large CIGS. Les défauts  $\text{III}_{\text{Cu}}$  à haute densité piègent les électrons et fixe le  $V_{oc}$  dans une certaine valeur.



**Figure I 7 : Variation de la concentration des défauts en fonction de la bande interdite et du taux de Ga dans le CIGS [17].**

Jusqu'à présent, ce sont les matériaux  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  avec un rapport **Ga/(In+Ga)** de 25 à 35% (bande interdite de 1,1 à 1,2 eV) qui ont obtenu les meilleurs rendements. On observe une diminution de la densité de défauts pour une quantité optimale de Ga (**Ga/(In+Ga)=0,3**) pour un composé  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  homogène en épaisseur .

La raison de cette diminution du rendement de conversion est l'effet du taux de Ga sur les paramètres de maille(voir tableau I.1 et figure I.4) qui affecte directement la taille moyenne des grains qui va donc diminuer au profit des joints de grains, d'où une augmentation de la recombinaison. La présence d'un nombre plus faible de défauts implique moins de pertes par recombinaison dans le volume de l'absorbeur [18].

### I.3.4 Mécanismes de recombinaison dans le CIGS

Nous avons vu que dans une cellule solaire, des paires électron-trou sont créées par absorption de la lumière. Les recombinaisons de ces paires électron-trou font partie des phénomènes fondamentalement limitants pour la performance des dispositifs photovoltaïques. Le processus de recombinaison consiste en ce qu'un électron de la bande de conduction passe à un niveau de surface et ensuite dans la bande de valence en se recombinant avec un trou. La probabilité d'un tel processus est plus élevée que celle de passage direct de l'électron d'une bande à l'autre. Pour qu'une recombinaison d'un électron avec un trou puisse avoir lieu une quantité d'énergie égale à l'énergie de gap doit être dissipé en petites fractions.

Un mécanisme de recombinaison donné est caractérisé par un taux de recombinaison  $R$ , représentant le nombre de recombinaisons par unité de temps et par unité de volume de matériau semi-conducteur. Il existe trois principaux mécanismes : l'effet Auger, la recombinaison radiative et la recombinaison assistée par un piège dans la bande de interdite.

Cette dernière est aussi appelée recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH). La figure I.9 illustre ces différents mécanismes au sein d'un semi-conducteur. Les recombinaisons SRH se produisent lorsque des niveaux présents dans la bande interdite capturent des porteurs. Ces derniers se retrouvent rapprochés de la bande opposée (bande de valence pour un électron capturé, bande de conduction pour un trou capturé), ce qui facilite leur recombinaison.

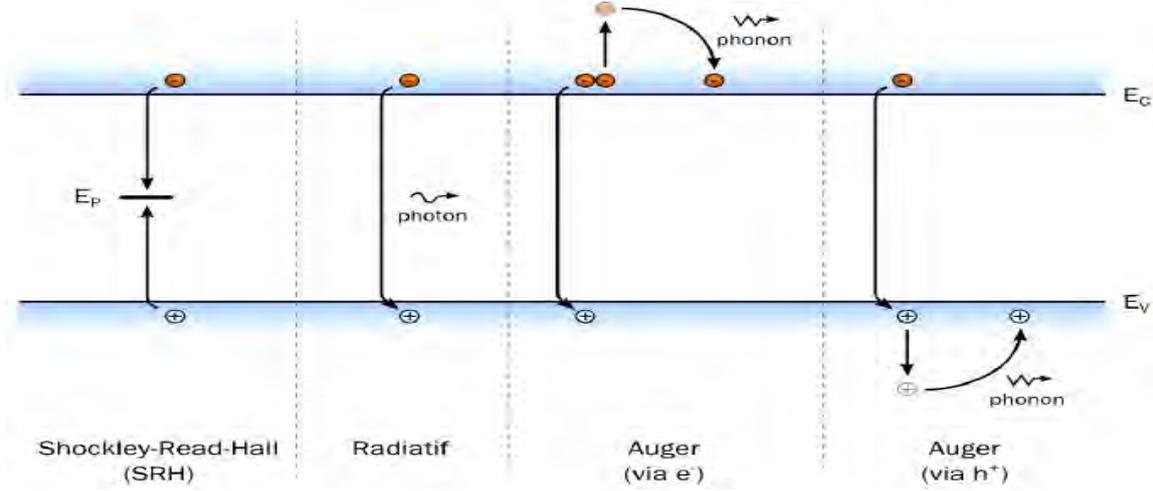


Figure I 8 : Différents types de recombinaisons dans l'absorbeur CIGS [19].

Les niveaux susceptibles de participer aux recombinaisons SRH peuvent provenir de défauts structuraux (voir la section précédente) ou de la présence d'impuretés (défauts profonds) dans le CIGS. Le taux de recombinaison par ce mécanisme pour un piège d'énergie \$E\_p\$ vaut [19]:

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SRH,n} \left( p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_p}{kT}\right) \right) + \tau_{SRH,p} \left( n + n_i \exp\left(\frac{E_p - E_i}{kT}\right) \right)} \quad (\text{Eq.I.14})$$

avec \$\tau\_{SRH,n}\$ et \$\tau\_{SRH,p}\$ les temps de vie de chaque type de porteurs et \$E\_i\$ le niveau de Fermi dans le semi-conducteur intrinsèque. Cependant, il est possible de simplifier cette expression. En effet par définition dans un semi-conducteur dopé, les porteurs majoritaires sont en large excès par rapport aux porteurs minoritaires. Puisqu'il est nécessaire de disposer d'un porteur de chaque type pour qu'une recombinaison ait lieu, c'est donc la densité de porteurs minoritaires qui détermine principalement le taux de recombinaison. Ainsi, dans des conditions normales de fonctionnement d'une cellule (basse injection), pour un semi-conducteur de type p comme le CIGS et en considérant que les niveaux de piège sont proches du milieu de la bande interdite \$E\_p = \frac{E\_g}{2}\$, le taux de recombinaisons SRH peut s'écrire [12] :

$$R_{SRH} = \frac{n - n_0}{\tau_{SRH,n}} \quad (\text{Eq.I.15})$$

avec  $n_0$  la densité d'électrons à l'équilibre. Le temps de vie des électrons peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\tau_{SRH,n} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_p} \quad (\text{Eq.I.16})$$

avec  $\sigma_n$  la section efficace de capture des électrons par le piège considéré,  $v_{th}$  la vitesse thermique des électrons et  $N_p$  la densité de pièges d'énergie  $EP$ . Ainsi, le temps de vie des porteurs sera réduit si la densité de pièges augmente. Il est donc évident qu'un matériau présentant plus de défauts structuraux ou d'impuretés présentera un taux de recombinaisons SRH augmenté. Ce mécanisme est dominant dans les cellules basées sur des matériaux quaternaires et polycristallins comme le CIGS. Les expressions précédentes étant valables pour un piège avec une énergie donnée, le taux total de recombinaisons SRH vaut :

$$R_{SRH} = \sum_i R_{SRH,i} \quad (\text{Eq.I.17})$$

chaque  $i$  étant un piège avec un niveau d'énergie  $E_{p,i}$  dans la bande interdite.

Le processus inverse d'absorption optique est la recombinaison radiative. Ici, nous entendons la recombinaison directe des électrons et des trous. C'est ce processus qui ne peut être évité et qui définit la limite de Shockley-Queisser d'une jonction pn idéale. La vitesse de recombinaison nette dans les conditions de non-équilibre est donnée par :

$$R_{rad} = B(np_0 - n_i^2) \quad (\text{Eq.I.18})$$

avec  $B$  le coefficient de recombinaison radiative et  $p_0$  la densité de trous à l'équilibre,  $p_0 = N_{A,a}$  et  $n_i^2 = n_0 \times N_{A,a}$ .

$$\text{On aura } R_{rad} = B(nN_{A,a} - n_0 \times N_{A,a}) = BN_{A,a}(n - n_0) \quad (\text{Eq.I.19})$$

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

$$\tau_{Rad,n} = \frac{1}{BN_{A,a}} \quad (\text{Eq.I.20})$$

$$\text{Au final l'équation (I.19) sera } R_{rad} = (n - n_0) / \tau_{Rad,n} \quad (\text{Eq.I.21})$$

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

qui est actif dans le CIGS. La vitesse de recombinaison nette pour la recombinaison Auger est donnée par :

$$R_{Aug} = C_P(p^2n - p_0^2n_0) + C_n(n^2p - n_0^2p_0) \quad (\text{Eq.I.22})$$

Où  $C_p$  et  $C_n$  sont les coefficients d'Auger pour les deux excitations de particules possibles:  $C_p$  pour l'excitation d'un trou et  $C_n$  pour l'excitation d'un électron (l'énergie d'excitation provient de la recombinaison de la paire électron-trous).

Pour un absorbeur de type p comme le cas du CIGS avec  $p \approx p_0 \approx N_A$  qui est exposé à une faible injection de support ou à une excitation moyenne, la probabilité d'excitation Auger d'un électron est très faible en raison du faible nombre d'électrons étant des porteurs minoritaires. Ensuite, la durée de vie limitée par Auger est déterminée par l'excitation du trou et elle

$$R_{Aug} = C_P N_A (n - n_0) \quad (\text{Eq.I.23})$$

La durée de vie des transporteurs minoritaires dans la limite d'Auger est alors donnée :

$$\tau_{Aug} = (C_P N_A)^{-1} \quad (\text{Eq.I.24})$$

De l'équation (I.24), nous voyons que la recombinaison Auger est le processus limitant dans le cas de concentrations élevées de dopage. Cela peut être le cas pour les cellules solaires à haut rendement. La recombinaison Auger bande à bande ne peut pas être évitée mais peut être réduite si la densité de dopage est maintenue en dessous d'une valeur limite. Cela nécessite un compromis car d'autre part, des densités de dopage élevées sont souhaitées car elles augmentent la tension en circuit ouvert. Les données expérimentales pour les coefficients Auger des matériaux chalcopyrites n'existent pas en notre connaissance. Pour estimer l'importance relative de la recombinaison Auger pour les absorbeurs chalcopyrites dans les cellules solaires à couches minces, nous suivons l'argument de Bube qui donne la limite inférieure du coefficient d'Auger de  $C = 10^{-28} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ . En utilisant l'équation (I.24), nous pouvons calculer les durées de vie limitées Auger pour les densités de dopage  $N_A = 10^{15}, 10^{16}, 10^{17}, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Le résultat est  $\tau_{Aug} = 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6}, 10^{-8} \text{ s}$ , respectivement. On voit que la recombinaison d'Auger est limitée et devient critique pour des densités de dopage de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Comme il a déjà été dit, la situation pourrait être différente si le coefficient d'Auger devait être plus grand [12].

#### I.4 Stœchiométrie des absorbeurs Cu ( $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$ )Se<sub>2</sub>

La stœchiométrie de l'absorbeur peut être défini par rapport à la teneur en cuivre. Ainsi, on peut retrouver par rapport à la notion de stœchiométrie deux types d'absorbeurs : celui stœchiométrique riche en Cu et l'autre non-stœchiométrique pauvre en Cu.

Pour les absorbeurs  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ , le rapport  $[\text{Cu}]/[\text{III}]$  définit la stœchiométrie. Pour  $x=0$ , correspondant à l'absorbeur  $\text{CuInSe}_2$ , le stœchiométrique (riche en Cu) est cultivé sous excès de Cu soit  $[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1$  dans la composition globale et on a  $[\text{Cu}] = [\text{In}] = 25\%$ , lorsque l'excès de Cu va dans une phase secondaire sélénure de Cu. Par contre, l'absorbeur  $\text{CuInSe}_2$  cultivé dans des conditions pauvres en Cu est pratiquement non stœchiométrique [20].

Pour les valeurs de  $x$  compris entre  $x=0,1$  et  $0,9$ , la stœchiométrie est défini par rapport au rapport  $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$  (CGI). Nous allons déterminer dans quelle plage et intervalle, nous allons avoir un absorbeur CIGS riche en Cu ou pauvre en Cu. Nous nous proposons de déterminer ces plages avec le rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  et non avec le rapport CGI. Pour cela nous

allons utiliser les deux relations suivantes :  $x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]}$  (Eq.I.25)  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]} = 1$  (Eq.I.26)

Nous allons déterminer une relation liant  $x$  au rapport  $[\text{Cu}] / [\text{In}]$  en utilisant (Eq.I.25) et (Eq.I.26). Avec l'équation I.25 on a:  $x([\text{Ga}] + [\text{In}]) = [\text{Ga}] \leftrightarrow x[\text{In}] = [\text{Ga}] - x[\text{Ga}]$

$$x[\text{In}] = [\text{Ga}](1 - x)$$

$$\frac{[\text{In}]}{[\text{Ga}]} = \frac{1-x}{x} \leftrightarrow \frac{[\text{Ga}]}{[\text{In}]} = \frac{x}{1-x} \quad (\text{Eq.I.27})$$

Si on remplace Eq.I.27 dans Eq.I.26, nous obtenons:

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]\left(1 + \frac{[\text{Ga}]}{[\text{In}]}\right)} = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]\left(1 + \frac{x}{1-x}\right)} = 1$$

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} = \frac{1-x+x}{1-x} \leftrightarrow \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} = \frac{1}{1-x} \quad (\text{Eq.I.28})$$

Pour les cellules du type  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , on dit que l'absorbeur est pauvre en Cu (non stœchiométrique) si les conditions suivantes sont respectées d'après notre modèle:

Pour le  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  avec  $0.1 < x \leq 0.9$ : si  $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} > 1$ , l'absorbeur est non stœchiométrique. Pour la validation de notre modèle nous avons utilisé des résultats d'expérience avec des rapports bien déterminées d'une cellule avec absorbeur pauvre en Cu ou :

$$\frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]} = x = 0.3 \text{ et } \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]} = 0.95 < 1$$

En utilisant (Eq.II.34), le rapport  $\frac{[Cu]}{[In]} = \frac{1}{1-x} = 1.42 > 1$  ce qui confirme notre affirmation précédente. Cette affirmation n'est vérifiée que si  $x$  est compris dans  $[0.1,0.9]$  ( $0.1 < x \leq 0.9$ ). Nous allons dans la suite déterminer le rapport  $\frac{[Cu]}{[In]}$  pour les valeurs de l'intervalle de  $x$  [9].

Tableau I 4 :  $\frac{[Cu]}{[In]}$  en fonction de  $x$  [9].

X	$\frac{1}{1-x}$	$\frac{[Cu]}{[In]}$	$Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$
0.1	1.11	1.11	$CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se_2$
0.3	1.42	1.42	$CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$
0.5	2	2	$CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se_2$
0.7	3.33	3.33	$CuIn_{0.3}Ga_{0.7}Se_2$
0.9	10	10	$CuIn_{0.1}Ga_{0.9}Se_2$

#### I.4.1 Densité de défauts dans les absorbeurs en fonction de la stœchiométrie.

Les absorbeurs pauvre en Cu contiennent un grand nombre de défauts, probablement des vacances en Cu et des antisites  $In_{Cu}$  ou  $Ga_{Cu}$ , pour permettre la carence en cuivre. Les densités d'inoccupation de Cu au-dessus de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ont été trouvées dans le  $CuInSe_2$  pauvre en Cu. Alors que le matériau chalcopyrite riche en Cu est stœchiométrique et l'excès de Cu forme une phase secondaire Cu séléniure. Ainsi, la chalcopyrite cultivée avec excès de Cu contient une concentration de défauts beaucoup plus faible [20].

#### I.4.2 Comparaison entre les cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs stœchiométriques et non-stœchiométriques

Du point de vue technologique les cellules à base d'absorbeurs non stœchiométriques sont les plus utilisés. Ces types de cellules ont de grandes rendement et une grande efficacité comparée à celles avec absorbeurs stœchiométriques. Les raisons sont multiples et diverses. Nous allons au niveau du chapitre II faire une étude approfondie sur les raisons d'une telle différence en utilisant les résultats obtenus à partir de différentes méthodes de caractérisation.

### CONCLUSION

Dans ce chapitre une présentation approfondie des cellules solaires à base d'absorbeurs CIGS a été faite. Les différentes propriétés à savoir, optiques, électroniques et structurales ont été présentées. La stœchiométrie a aussi été défini par rapport au rapport  $[Cu]/[In]$ . Ainsi par

rapport à ce rapport, on peut avoir la cellule non stœchiométrique et celle stœchiométrique. Une différence a été notée entre ces deux types de cellules que ce soit sur le taux de défauts jusqu'au rendement.

De ce fait, l'amélioration de la performance de ces cellules solaires dépendra de la façon dont les questions liées aux problèmes optiques, électroniques, aux phénomènes physique très complexes, et aussi aux questions de durabilité liées à la matière première seront répondus.

Dans la suite, nous allons faire une étude afin d'amener des réponses par rapport aux problèmes liés à l'amélioration de la performance des cellules solaires à base d'absorbeurs CIGS pauvre en Cu et celles riches en Cu. Nous allons au niveau du chapitre II faire une étude approfondie sur les raisons de la différence entre ces deux types de cellules en utilisant les résultats obtenus à partir de plusieurs méthodes de caractérisation.

## **CHAPITRE II : ETUDES DES PROPRIETES DES ABSORBEURS $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ PAUVRES et RICHES EN Cu PAR DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION ET PRESENTATION DES RESULTATS DU TRAITEMENT DE SURFACE DES ABSORBEURS RICHES EN CUIVRE**

### **Introduction :**

La caractérisation des absorbeurs chalcopyrites est très importante. Elle permet de connaître les différents paramètres, telles que électrique, morphologique, structurale, et électronique.

Ainsi pour pouvoir déterminer la qualité d'un absorbeur ces caractérisations sont nécessaires.

La qualité d'un absorbeur se mesure aussi par rapport aux mécanismes de transport des porteurs de charge des hétéro-structures et les contacts Schottky. Pour comprendre ces phénomènes, la spectroscopie de défaut s'impose.

Nous allons dans ce chapitre faire une étude approfondie sur les défauts, et les propriétés de transport à partir des mesures expérimentales utilisant les techniques de caractérisation telles que : la photoluminescence (PL), les mesures de Hall, la Capacitance-Tension.

Nous allons aussi exposer d'autres résultats issus de l'exploitation de la mesure de l'énergie Urbach, de la détermination de l'énergie de gap, de l'étude du fractionnement des quasi-niveaux de Fermi. Nous allons faire une présentation des différentes méthodes de caractérisation utilisés dans ces différentes études et ensuite donné les résultats issus de cette caractérisation. Après présentation de ces méthodes de caractérisation, nous allons présenter une méthode de traitement de surface et ensuite montrer l'importance de ce traitement de surface dans l'amélioration de la performance des absorbeurs riches en Cu.

### **I.1 PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION**

#### **II.1.1 Mesures de la photoluminescence (PL)**

- **Principe de la photoluminescence :**

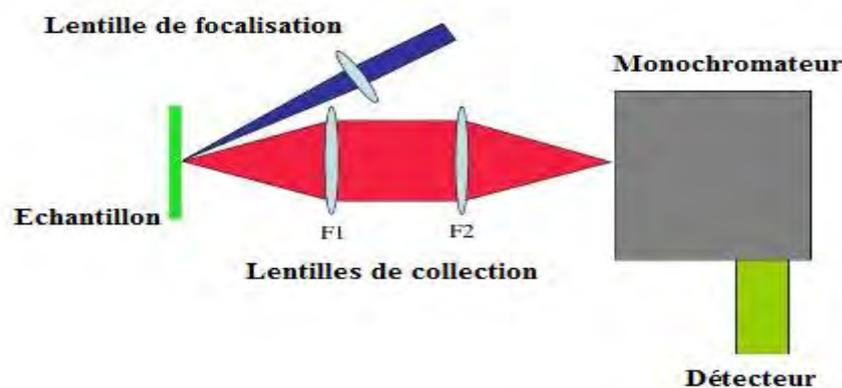
Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures) , l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode d'étude de la structure électronique d'un matériau versatile, non destructive et ne nécessitant pas de contacts électriques. Typiquement, un faisceau laser est absorbé par un échantillon. L'excès d'énergie apporté au matériau peut être dissipé par émission de lumière, ou luminescence. Comme l'excitation du matériau est produite par un faisceau lumineux, cette luminescence est appelée "photoluminescence". La photoluminescence (PL) consiste donc en une émission spontanée de lumière par un matériau sous excitation optique. Cette lumière peut-être collectée, analysée spectralement, spatialement et aussi temporellement.

En fait, la spectroscopie de photoluminescence donne seulement des informations sur les niveaux d'énergie les plus bas du système étudié. Dans les semi-conducteurs, la transition radiative la plus fréquente se produit entre états de la bande de conduction et états de la bande de valence séparés par une différence d'énergie appelée énergie de bande interdite ("gap"). Au cours d'une expérience de PL, l'excitation est produite par un laser à une énergie bien plus grande que l'énergie de bande interdite. Les porteurs photocréés, électrons et trous, relaxent vers leurs bords de bande respectifs et se recombinaient en émettant de la lumière à l'énergie du "gap" du semi-conducteur. Cependant, les transitions radiatives dans un semi-conducteur peuvent aussi mettre en jeu des défauts localisés ou des niveaux d'impuretés. Dans ce cas l'analyse d'un spectre de photoluminescence permet l'identification de défauts ou d'impuretés spécifiques et l'intensité du signal de PL permet de déterminer leur concentration [21].

- **Configuration de base :**

Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la **figure II.1**. Le faisceau laser d'excitation est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de distance focale  $f$  typiquement de l'ordre de 20-30 cm.



**Figure II 1 : Schéma de base d'un montage de la spectroscopie de photoluminescence.**

La lumière émise peut être collectée, soit par une seule lentille (géométrie 2f/2f), soit par deux lentilles  $F_1$  et  $F_2$ . Cette dernière configuration permet d'utiliser une lentille  $F_1$  de courte distance focale ce qui améliore l'efficacité de collection. De plus,  $F_1$  est choisie de façon à avoir la même ouverture optique que le spectromètre, ce qui évite des pertes supplémentaires [21].

### II.1.2 Mesures de Hall

- **Principe de la mesure**

Sous l'influence d'un champ magnétique, les porteurs de charge en mouvement subissent une force  $\mathbf{F} = q\mathbf{v}'\mathbf{B}$ , ce qui entraîne l'apparition d'une tension supplémentaire entre deux points d'un circuit. Cette réponse à un champ magnétique appliqué est appelée effet Hall. Il est possible de mesurer l'effet Hall sur des couches contactées pour des mesures van der Paw. Lorsqu'un champ magnétique d'intensité  $B$  est appliqué perpendiculairement à la couche, le coefficient de Hall  $R_H$  est donné par :

$$R_H = \frac{W}{B} \Delta R_3$$

(Eq.II.1)

Comme pour les mesures de résistivités,  $W$  est l'épaisseur de la couche mince et  $R_3$  est défini par  $R_3 = V_{BD}/I_{AC}$ , avec le courant  $I_{AC}$  appliqué entre A et C,  $V_{BD}$  la tension mesuré entre B et D.  $\Delta R_3$  est la variation de  $R_3$  lorsque le champ magnétique est appliqué. La mobilité de Hall est définie par :

$$\mu_H = \left| \frac{R_H}{\rho} \right| \quad (\text{Eq.II.2})$$

$\rho$  représente la résistivité. On vérifie aisément que la mobilité de hall est indépendante de l'épaisseur de la couche mince.

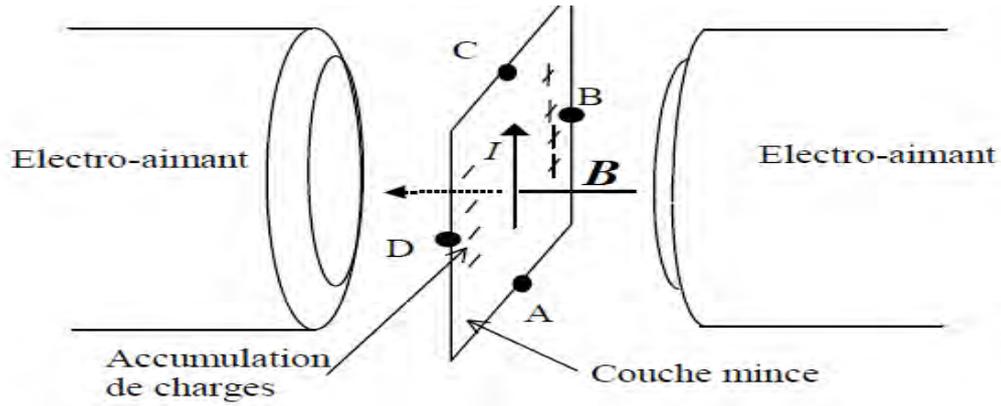


Figure II 2 : Dispositif pour les mesures de Hall

Dans le cas d'un monocristal où le courant est transporté par un type de porteur majoritaire, le signe de  $R_H$  indique le signe de la charge de ces porteurs (électrons ou trous), et la mesure de  $r$  et de  $R_H$  permet de calculer leur mobilité de dérive  $\mu$  et leur concentration  $p$ .

$$p = \frac{r}{qR_H} ; \quad \mu = \frac{1}{r} \mu_H = \frac{1}{r} \left| \frac{R_H}{\rho} \right| S \quad (\text{Eq.II.3})$$

$r$  est le facteur de diffusion de Hall, qui trouve son origine dans le fait que les porteurs n'ont pas tous la même vitesse. Il est compris entre 1 et 2. Au contraire des monocristaux, l'interprétation des mesures de Hall dans le cas de matériaux polycristallins est plus délicate, car la mobilité latérale est limitée par des barrières de joints de grains [22].

### II.1.3 Capacité-Tension.

Une mesure Capacité-Tension (C-V) est utile pour déterminer la densité de dopage et son profil de profondeur d'une jonction p-n ou Schottky. La capacité C en fonction de la tension appliquée V peut être écrite en une expression simple si l'énergie thermique  $kT$  est beaucoup plus petite que la courbure de bande ( $V_{bi}-V$ ) et l'approximation d'épuisement est supposée.

$$C = A \sqrt{\frac{e\epsilon_s}{2} \frac{|N_A - N_D|}{(V_{bi}-V) - \frac{kT}{e}}} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Où A est la zone active de la jonction,  $\epsilon$  la constante diélectrique du semi-conducteur,  $e$  la charge de l'électron, et  $V_{bi}$  le potentiel électronique intégré de la jonction. Une courbe de  $1/C^2$  par rapport au biais appliqué V, la courbe dite de Mott-Schottky, présente une pente proportionnelle à la densité nette de dopage  $|N_A - N_D|$  et une interception en abscisse de  $V_{bi} - kT/e$ , si le profil de dopage est uniforme et qu'aucun piège profond n'est présent. La

dérivée de tension locale de la relation de Mott-Schottky est proportionnelle à la densité de dopage nette locale  $|N_A - N_D|(W)$  au bord de la zone de charge d'espace,  $W$ .

$$|N_A - N_D|(W) = -\frac{2}{\epsilon_S e A^2} \left( \frac{d(1/C^2)}{dV} \right)^{-1} \quad (\text{Eq.II.5})$$

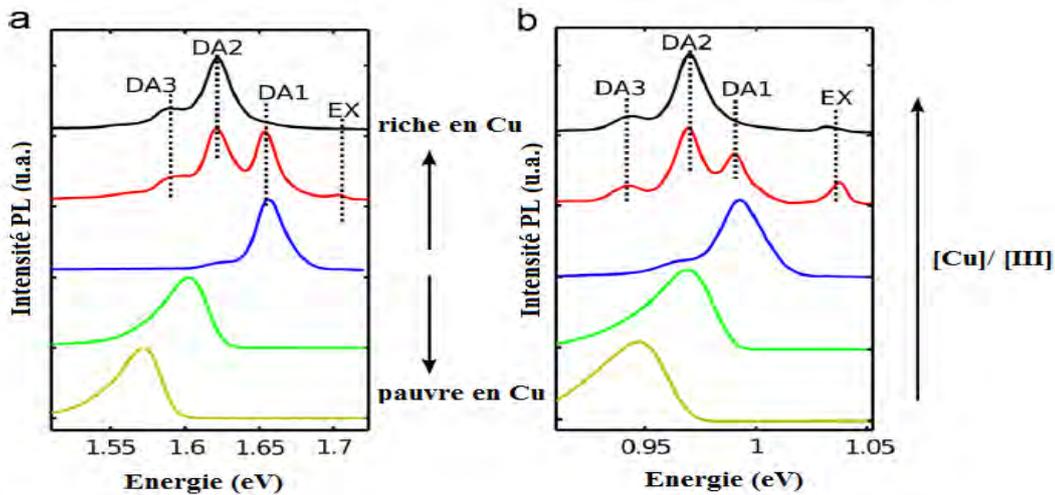
Si l'échantillon contient des états de défauts à des concentrations élevées, par exemple plus d'un dixième de la densité nette de dopage, ils doivent être pris en compte dans l'évaluation des mesures C-V. Une alternative pour minimiser l'influence des pièges profonds suivie est d'effectuer les mesures de capacitance-tension à basse température, où les états de défaut profond ne peuvent pas répondre à la tension alternative rapide du condensateur [23].

## II.2 Résultats de ces caractérisations sur les deux types d'absorbeurs

Une étude bibliographique sur les résultats de ces différentes caractérisations sur les absorbeurs pauvre et riche en Cu a été faite. Plusieurs résultats ont été obtenus. Cette partie va nous permettre de montrer la différence nette entre ces deux types d'absorbeurs et de pouvoir par la suite mettre en œuvre des stratégies d'amélioration de leurs performances.

### II.2.1 Résultats Photoluminescence (PL)

Le fait que la chalcopyrite élaborée avec excès de Cu contient une concentration de défauts beaucoup plus faible que celle pauvre en Cu a été confirmée par les mesures de la photoluminescence à basse température (PL). La **figure II.3** montre les spectres PL prise à environ 10 K pour CuInSe<sub>2</sub> et CuGaSe<sub>2</sub> avec des rapports [Cu]/ [III] variables [20]. Dans les deux cas, les films riches en Cu montrent des émissions excitoniques (étiqueté EX) et jusqu'à trois transitions donneur-accepteur (étiquetées DA), qui peuvent être utilisés pour la spectroscopie de défaut.



**Figure II 3 : Spectres photoluminescence à basse température de CuGaSe<sub>2</sub> (a) et CuInSe<sub>2</sub> (b) en faisant varier le rapport Cu / III, dans les deux cas le spectre bleu est le plus proche de la stœchiométrie. EX: transition excitonique, DA: transition donneur-accepteur [20]**

L'émission excitonique est une indication de la qualité du cristal. La similitude des spectres est dû au fait que les mêmes défauts superficiels de dopage sont présents dans le CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> et ses alliages. En matériau pauvre en Cu, cependant, pas d'émission excitonique est observée et les transitions liées à des défauts deviennent plus large, plus décalée vers le rouge et plus asymétrique avec l'augmentation du déficit de Cu. Ceci est causé par des potentiels fluctuants en raison d'un haut degré de compensation. Bien que dans les deux cas, les potentiels fluctuants sont stables à température ambiante en raison de la sélection par les porteurs libres [24]. Ainsi, une forte concentration de défauts chargés (donneurs et accepteurs) est présente dans les chalcopyrites pauvres en Cu, ce qui détériorerait les propriétés de transport, en particulier la mobilité.

### II.2.2 Résultats de la mesure de l'EFFET HALL

La mobilité à la température ambiante du CuGaSe<sub>2</sub> a été mesurée dans des films épitaxiaux de compositions différentes. La mobilité a été trouvée en baisse considérable dès que le matériau devient pauvre en Cu. Les mesures de température dépendant de la mobilité pour différents films épitaxiaux CuGaSe<sub>2</sub> riches en Cu, on trouve une diminution générale de la mobilité avec la diminution de l'excès de Cu. La concentration des porteurs à la température ambiante est supérieure à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour un matériau riche en Cu et décroît considérablement avec la diminution du Cu contenu en-dessus de la stœchiométrie. Cela est due à un faible réseau de dopage, c'est-à-dire la différence de densité entre l'accepteur et le donneur, en raison de l'augmentation de la compensation [20]. La **figure II.4** nous donne un exemple de

l'évolution de la concentration des porteurs et de la résistivité en fonction de la teneur en Cu dans trois absorbeurs de CIGS [25].

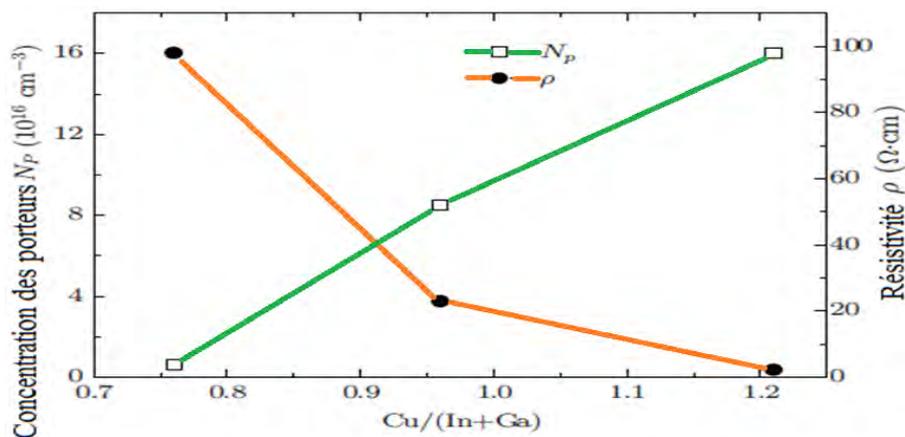


Figure II 4 : Résultats de l'effet Hall de couches CIGS avec différents rapport de CGI de compositions respectives 0.76, 0.95, et 1.21

### II.2.3 Capacitance-Tension et Spectroscopie EDX

La première étude sur l'influence du rapport Cu / In a été réalisée sur des films minces et on a constaté une forte diminution de la concentration de dopage lors de la réduction du rapport Cu / In. Cependant, les films riches en Cu dans cette étude n'ont pas été gravés pour éliminer la phase sélénure de cuivre très conductrice, de même, les propriétés de transport des films riches en cuivre sont dominées par cette phase secondaire. Une étude sur des monocristaux trouve un réseau de dopage de degré inférieur, haut degré de compensation et une mobilité inférieure des trous dans le matériau pauvre en Cu par rapport au  $\text{CuInSe}_2$  stœchiométrique. Une étude récente constate une diminution de la concentration de dopage avec la diminution de la teneur en Cu des films  $\text{CuInSe}_2$  pauvres en Cu. Le type d'évaluation Mott-Schottky de données capacité-tension (C-V) de films polycristallins  $\text{CuInSe}_2$ , comme indiqué dans la **Figure II.5** indique un dopage plus élevé en matériau riche en Cu, en accord avec les mesures de Hall discuté ci-dessus [20].

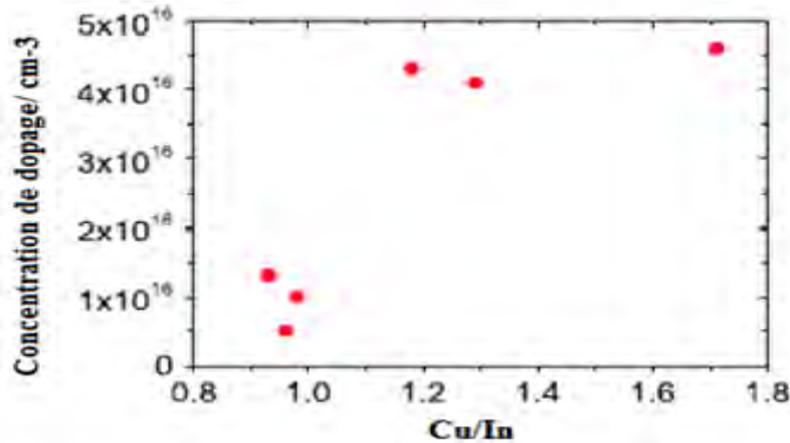


Figure II 5 : Concentration du dopage dans le  $\text{CuInSe}_2$ , y compris les défauts de profondeur, en fonction du rapport  $\text{Cu} / \text{In}$ .

## II.2.4 AUTRES RESULTATS

### ❖ Energie Urbach- Bande interdite:

Dans une étude approfondie sur des couches épitaxiales et polycristallins de  $\text{CuInSe}_2$  avec variation du rapport  $[\text{Cu}] / [\text{In}]$ , il a été constaté que la bande interdite de  $\text{CuInSe}_2$  pauvres en Cu est plus petite (environ 50 meV) que la largeur de la bande interdite de  $\text{CuInSe}_2$  cultivé sous excès de Cu. Une tendance similaire a été trouvée dans le  $\text{CuGaSe}_2$  polycristallin. Il a fait valoir qu'en raison de la densité de défauts plus large en matériel pauvre en Cu, les queues Urbach sont plus grandes et donc simulent une bande interdite plus petite. Dans un semi-conducteur de cristal une absorption idéale est provoquée uniquement par l'absorption bande à bande, qui fait suite à une connexion  $(E-E_g)^{1/2}$  dans un semi-conducteur à dépendance directe. Cependant, comme démontré dans les **figures II.6 et II.7**, une distinction claire est possible entre la bande interdite et l'effet de la queue Urbach. Cependant, le désordre et les défauts causent dans la bande interdite du cristal idéal des états qui peuvent être décrits par des états de queues exponentielles s'étendant depuis les bords de la bande. La **figure II.6** montre une courbe logarithmique du coefficient d'absorption de quatre films épitaxiaux différents de  $\text{CuInSe}_2$ : trois riches en Cu et un pauvre en Cu [20]. Le comportement linéaire du logarithme du coefficient d'absorption indique la présence de queues Urbach, l'énergie Urbach étant liée au coefficient d'absorption par cette relation [26] :

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \exp(\hbar\omega/E_U) \quad \text{Eq.II.7}$$

Où  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon ;  $E_U$ : énergie Urbach ;  $\alpha(\hbar\omega)$  est le coefficient d'absorption. Par suite  $E_U$  peut être donné par la relation suivante :

$$E_U \sim \frac{\hbar\omega}{\ln(\alpha)} \quad \text{Eq.II.8}$$

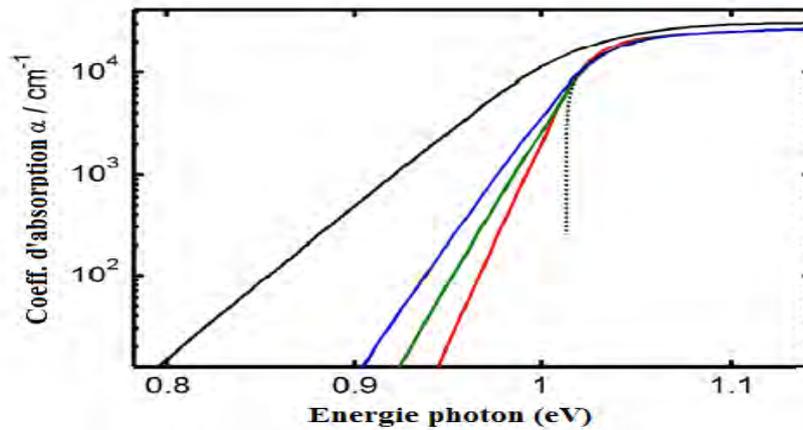


Figure II 6 : Courbe logarithmique des spectres d'absorption de couches épitaxiales: trois couches différentes riches en Cu (bleu, vert, rouge) et une pauvre en Cu (noir) ainsi qu'une simulation (en pointillés) du comportement de  $(E-E_g)^{1/2}$  d'un semi-conducteur à gap direct.

On peut voir que l'énergie Urbach de  $\text{CuInSe}_2$  pauvre en Cu est supérieure à celle riche en Cu, indiquant la densité de défauts plus élevée pour le matériau pauvre en Cu.

Il est indiqué dans la Figure II.6, une simulation de la bande pure de la bande d'absorption d'un semi-conducteur à dépendance directe  $(E- E_g)^{1/2}$ . Cela devient encore plus évident dans la figure II.7, où on montre un tracé du carré du coefficient d'absorption qui permet la détermination de la largeur de bande interdite à partir d'une extrapolation linéaire de la partie rectiligne. La bande interdite de la couche pauvre en Cu est plus petite que la largeur de la bande interdite des couches riches en Cu, bien que son absorption dans les états queue Urbach est plus élevée. Ainsi, il est expérimentalement possible de distinguer clairement entre l'absorption bande à bande et l'absorption dans les états queues.

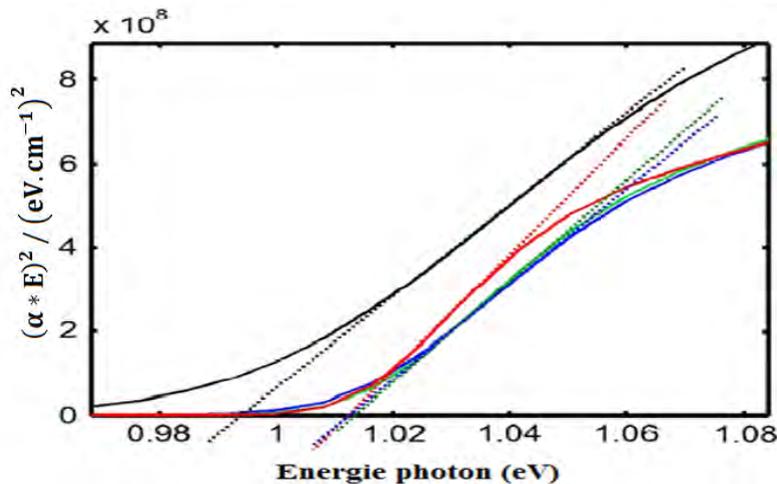
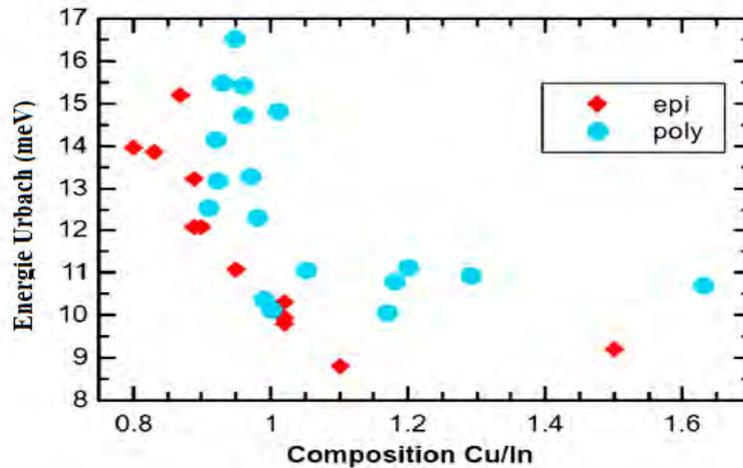


Figure II 7 : Courbe du carré du coefficient d'absorption de trois couches différentes riches en Cu (bleu, vert, rouge) et une pauvre en Cu (noir).

Ainsi, il est également possible de déterminer la largeur de bande et les énergies Urbach séparément. Alors que les énergies de bande interdite de  $\text{CuInSe}_2$  pauvre en Cu sont légèrement inférieures qu'à celles des matériaux riches en Cu, les énergies Urbach sont considérablement plus élevées en matière pauvre en Cu, comme le montre la **figure II.8**.



**Figure II 8 : Énergies Urbach déterminées à partir d'un ajustement exponentiel à la queue d'absorption pour des films épitaxiaux et films polycristallins**

Le  $\text{CuInSe}_2$  épitaxial riche en Cu a une énergie Urbach autour de 10 meV, bien en deçà de l'énergie thermique à température ambiante. Pour les films épitaxiaux pauvres en Cu: l'énergie Urbach augmente jusqu'à 30 meV. Le matériau polycristallin contient plus de défauts que de simples films cristallins épitaxiaux, ce qui devient évident dans les énergies Urbach plus élevées. On note aussi, les énergies Urbach de films riches en cuivre avec 30 meV sont nettement inférieures à ceux de  $\text{CuInSe}_2$  pauvres en Cu, ce qui montre des énergies Urbach jusqu'à 80 meV. On note encore qu'avec les spectres d'absorption, la densité de défauts plus élevés du matériau pauvre en Cu devient évidente.

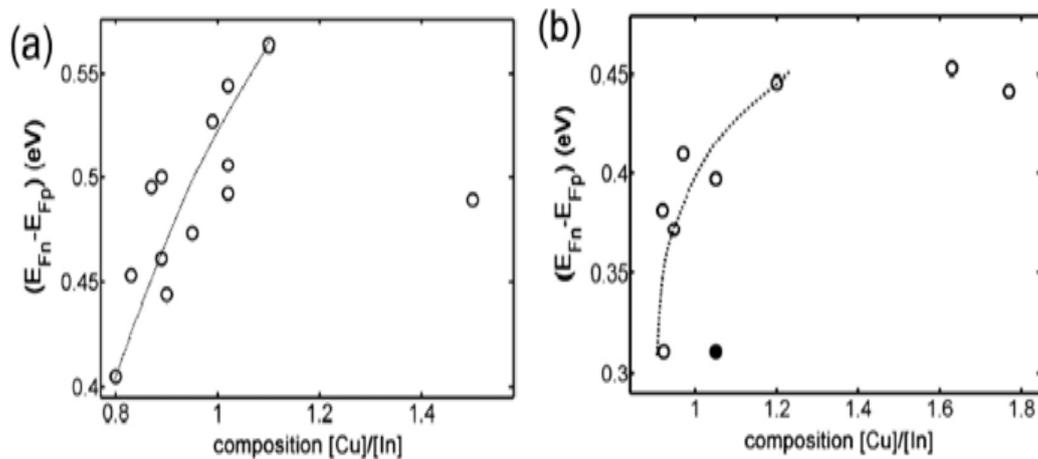
S'il y'a une forte densité de défauts dans le matériau pauvre en Cu, il est très probable qu'il ait plus de recombinaisons dans le volume du matériau, ceci va être étudié en comparant le fractionnement des quasi-niveaux de fermi entre les matériaux riches et pauvres en Cu [20].

#### ❖ Fractionnement des quasi-niveaux de fermi entre les différents matériaux.

L'enthalpie de formation de la vacance en cuivre dépend de la position du niveau de Fermi et peut devenir négative, conduisant à la formation spontanée de  $V_{\text{Cu}}$ . L'électromigration et la diffusion à long terme des atomes de Cu ont également été démontrées.

Le fractionnement des quasi-niveaux de Fermi est obtenu à partir de la pente des spectres de photoluminescence PL d'énergie élevée à la température ambiante. Une condition essentielle pour de telles études est une excitation reproductible calibrée, sinon la comparaison entre les

différents matériaux n'est pas possible. Dans le cadre d'un même matériau sous une même excitation, celui avec un taux de recombinaison inférieur présentera une plus grande séparation des quasi-niveaux de Fermi puisque la densité de porteurs de charge photogénérés sera plus élevée. Toutes ces études sont effectuées dans l'état d'équilibre. Dans les deux films polycristallins et épitaxiaux de  $\text{CuInSe}_2$  avec des surfaces nues, il a été constaté que le fractionnement des quasi-niveaux de Fermi sous une excitation d'un lux est d'environ plus élevé de 150 meV dans le matériau riche en Cu que dans le  $\text{CuInSe}_2$  pauvre en Cu. Ces études ont été réalisées sur des absorbeurs âgés. Dans les **Fig.II.9 (a) et II.9 (b)**, on montre les résultats pour les deux séries d'échantillons, en fonction du rapport  $[\text{Cu}] / [\text{In}]$  [27].



**Figure II 9 : Fractionnement des quasi-niveaux de Fermi en fonction de la composition pour une série d'échantillons épitaxiaux (a) et polycristallines (b)**

Les résultats des échantillons épitaxiaux montrent une tendance claire dans l'intervalle  $[\text{Cu}]/[\text{In}] < 1.1$ , ce qui augmente de façon significative à des teneurs plus élevées en cuivre de environ 400 meV à 570 meV dans un comportement à peu près linéaire. Le seul échantillon augmentant avec une très haute teneur en cuivre ( $[\text{Cu}] / [\text{In}] \approx 1.5$ ) s'écarte clairement de ce comportement montrant une moindre valeur. Les résultats obtenus pour la série d'échantillons polycristallins sur la **figure II.9 (b)** montre un comportement similaire : une tendance de plus en plus claire dans l'intervalle  $[\text{Cu}] / [\text{In}] < 1.2$  à partir de  $\approx 300$  meV à  $\approx 450$  meV et une stabilisation des échantillons cultivés avec un approvisionnement en cuivre plus élevé. L'échantillon polycristallin indiqué par un cercle plein est exclu de cette observation, car il montre clairement une rupture avec la tendance des échantillons voisins de  $\approx 100$  meV. Cette différence est ainsi observée dans les résultats de cellules solaires. C'est-à-dire que les deux types d'échantillons montrent une tendance claire : une augmentation de la séparation des quasi-niveaux de Fermi lors du passage d'absorbeurs pauvres en Cu à des absorbeurs riches en Cu [27]. Dans des absorbeurs frais la différence est plus petite, mais toujours significative :

CuInSe<sub>2</sub> pauvre en Cu montre un fractionnement des quasi-niveaux de Fermi, qui est d'environ 50 meV inférieure à celle riche en Cu [20]. D'après toutes ces études sur les absorbeurs chalcopyrites, on constate que celles riches en Cu ont des propriétés de transport et de recombinaison plus bonnes. Donc les cellules solaires à base d'absorbeurs chalcopyrites riches en Cu devraient avoir une efficacité supérieure à celle pauvre en Cu. On va par la suite comparer les cellules solaires riches en Cu et pauvres en Cu et voir s'il demeure toujours la tendance vue dans les absorbeurs.

### **II.2.5 Synthèse des Résultats de caractérisation des absorbeurs riches et pauvres en Cu**

Le tableau II.1 résume de manière brève les résultats de caractérisation des absorbeurs stœchiométriques et non stœchiométriques.

Ainsi une plus grande mobilité et une durée de vie plus grande des porteurs minoritaires sont observée chez les matériaux stœchiométriques donnant lieu à une longueur de diffusion plus élevée. Ceci devrait augmenter la longueur de recouvrement, qui peut être considérée comme la somme de la largeur de la région de charge d'espace et la longueur de diffusion. Ainsi, un courant plus élevé est prévu pour les cellules solaires riches en Cu.

Toutefois, il est bien connu que leur efficacité est faible, généralement inférieure à 10%, malgré leurs bonnes propriétés de transport et de recombinaison. Ainsi les absorbeurs pauvres en Cu se traduisent par de meilleures cellules solaires comme nous l'indique les caractéristiques J-V.

**Tableau II 1 : Résumé brève des différents résultats de caractérisation**

<b>Méthodes de caractérisation et détermination de certains paramètres</b>	<b>Sur absorbeur pauvre en Cu ou non stœchiométrique</b>	<b>Sur absorbeur riche en Cu Ou stœchiométrique</b>
<b>Spectroscopie P.L</b>	Transitions Donneurs-Accepteurs de pics larges	Transition Excitonique et Absence ou faible pic de transition D-A
<b>Mesures de Hall</b>	Résistivité élevée et concentration de porteurs basse	Résistivité basse et Concentration de Porteurs élevée
<b>Concentration de dopage</b>	Dopage moyen	Dopage élevé
<b>Spectres d'absorption</b>	Queue Urbach éloigné du comportement idéal	Courbe logarithmique proche du comportement idéal
<b>Bande Interdite</b>	Bande Interdite plus faible	Bande Interdite supérieure
<b>Energie Urbach</b>	Elevée	faible à moyenne
<b>Fractionnement des quasi-niveaux de Fermi</b>	Fractionnement faible	Fractionnement importante

### **II.3 Performance des cellules solaires avec absorbeur pauvre et celles avec absorbeur riche en Cu.**

#### **II.3.1 Caractéristiques J-V**

Les caractéristiques J-V présentés dans la **figure II-10** indiquent clairement que le courant de court-circuit des cellules solaires riches en Cu est plus bas que le courant de court-circuit des cellules solaires pauvres en Cu. Les rendements sont de 13.5 % pour les cellules solaires pauvres en Cu et de 9.5 % pour les cellules riches en Cu.

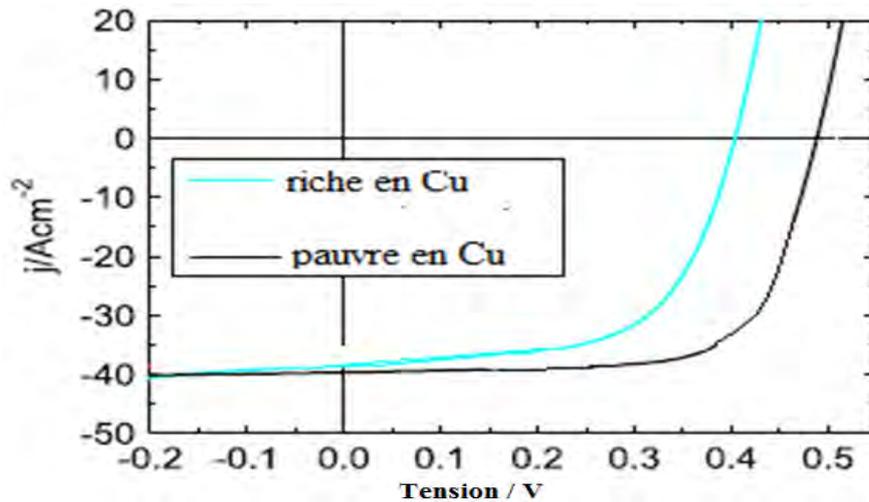


Figure II 10 : Caractéristiques J-V d'une cellule solaire riche en Cu et pauvre en Cu

### II.3.2 Limite des performances des cellules solaires avec absorbeurs riches en Cu

Une étude approfondie d'un grand nombre de  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  riches en Cu et pauvre en Cu a été menée par Rau et al.[28]. Ils ont constaté que pour les cellules solaires pauvres en Cu, l'énergie d'activation de la recombinaison suit l'énergie de la bande interdite de la couche absorbante [figure II.11]. Par contre, ils ont vu que toutes les cellules  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  riches en Cu ont montré une différence entre l'énergie d'activation de la recombinaison qui est plus petite que la largeur de bande interdite.

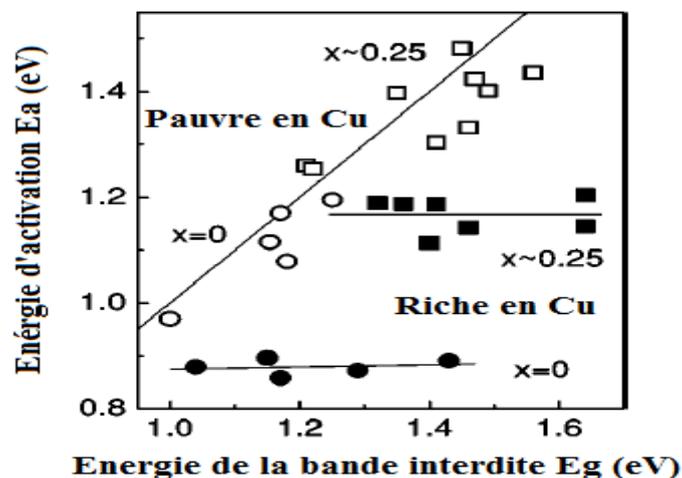
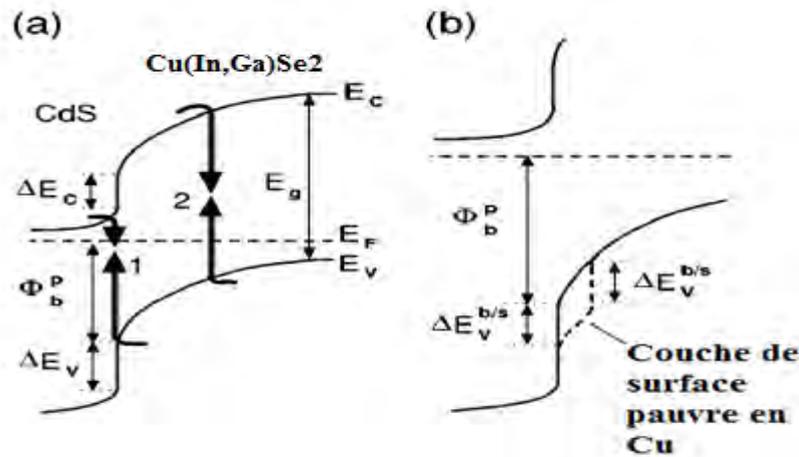


Figure II 11 : Énergies d'activation  $E_a$  du processus de recombinaison en fonction de l'énergie de bande interdite  $E_g$  des absorbeurs pauvres (symboles vides) et riches en Cu (symboles pleins)  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se})_2$  avec  $x=0$  (Cercles) et  $x=0,25$  (carrés)[28].

Ceci s'explique par une différence dans l'hétéro-interface de ces cellules solaires. Dans les cellules solaires riches en Cu, le chemin de recombinaison principal est situé à l'hétéro-interface entre l'absorbeur et le tampon de CdS et/ou le tampon et la fenêtre, tandis que les cellules solaires à base d'absorbeurs pauvres en Cu sont dominées par une recombinaison

dans la masse de l'absorbeur, soit dans la région de charge d'espace ou dans la région quasi neutre **Figure II.12.**

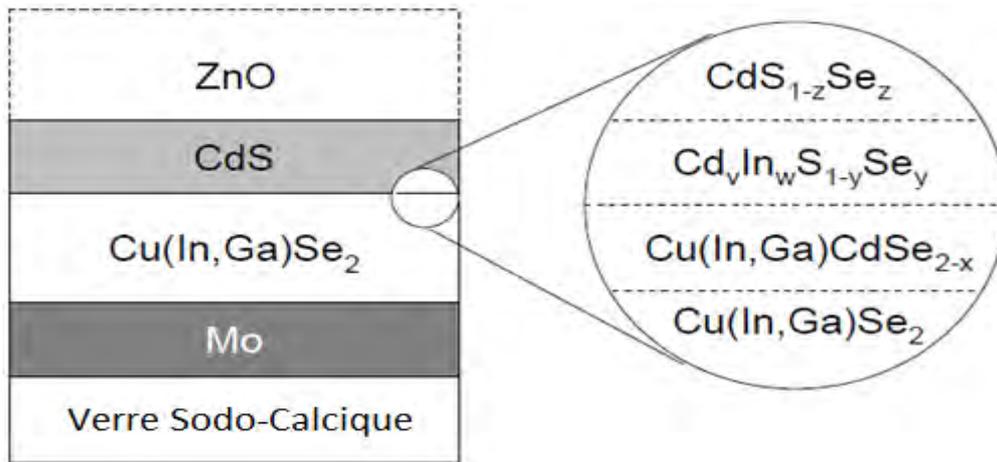


**Figure II 12 : (a) Diagramme de bande à l'interface entre la couche CdS et l'absorbeur Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>. (b) Alignement de bande à l'interface de la chalcopyrite pauvre en Cu [28].**

Habituellement, cette différence est retracée à la présence du composé de défauts ordonnés (**ODC**) à la surface des absorbeurs pauvres en Cu .L'ODC a une bande interdite plus large que la chalcopyrite en lui-même ; particulièrement la bande de valence est plus faible que dans la majeure partie de la chalcopyrite ce qui maintiendra les trous d'atteindre l'hétéro-interface et empêche ainsi la recombinaison.

### II.3.3 Diffusion du Cadmium

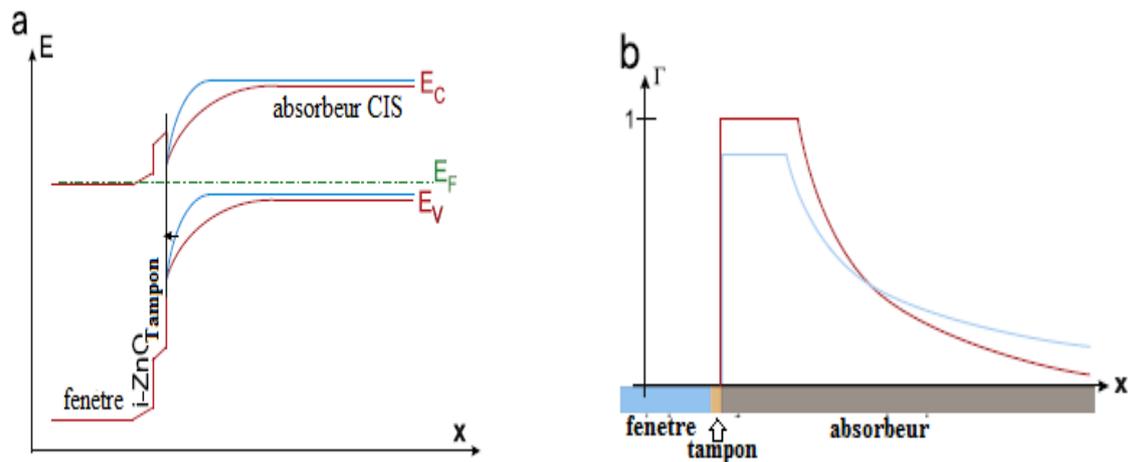
La différence du rendement entre les cellules solaires CIGS avec absorbeur pauvre et riche en Cu peut être expliquée par la diffusion du Cadmium issu du CdS. En effet, lors du dépôt du CdS par bain chimique, technique la plus utilisée, on note une diffusion du Cd dans l'absorbeur CIGS pauvre en Cu. Par des mesures de spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), Wada [29] a observé une diffusion de Cd jusqu'à environ 50-100 nm de profondeur dans la couche absorbante de CIGS. Cette diffusion est peut être due à la présence à la surface de l'absorbeur pauvre en Cu, des vacances de Cu  $V_{Cu}$  importante .Ce qui est très probable puisque les rayons ioniques des ions  $Cd^{2+}$  (0.97 Å) et  $Cu^{+}$  (0.96 Å) sont très proches, les atomes Cd diffusés vont remplacer les lacunes de Cu [30]. Ceci va impliquer une interface CIGS pauvre en Cu et CdS compacte et bien passivée. Une étude expérimentale sur les profondeurs de diffusion de Cd dans des absorbeurs pauvres en Cu et riches en Cu, permettrais de répondre de manière claire et de pouvoir établir un lien net entre cette recombinaison à l'interface et la profondeur de diffusion du Cd dans l'absorbeur CIGS (riche ou pauvre Cu).



**Figure II 13 : Recomposition des éléments à l'interface CdS / CIGS en raison des processus de diffusion [30]**

### II.3.4 Influence du dopage.

Pour comprendre encore mieux pourquoi le courant dans les cellules solaires riches en Cu est plus faible il faut prendre en compte le degré élevé de dopage dans les absorbeurs riches en Cu (voir **Fig. II-5**). Le niveau de dopage plus élevé conduit à une largeur de charge d'espace plus courte et donc de bandes plus raides. Les bandes raides rendent la recombinaison assistée par effet tunnel beaucoup plus probable. Une simulation SCAPS permettant un transport à effet tunnel présente un facteur de perte à peu près constante de 0,9 sur l'ensemble du spectre de rendement quantique de l'absorbeur, lorsque l'on augmente le niveau de dopage de  $1.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . On peut réduire la durée de vie des porteurs (électrons et trous) d'un facteur  $> 10$  si le champ électrique est supérieur à  $2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ . Cependant, la mise en place d'un tel champ électrique peut se faire si la densité de dopage dans l'absorbeur est supérieure à une valeur d'environ  $N_A = 2 * 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [12]. Ainsi, la recombinaison assistée par effet tunnel dans la région de charge d'espace dans les cellules solaires riches en Cu est si forte que la fonction de recouvrement à l'intérieur de la zone de charge d'espace devient plus petite que 1. Ainsi, le courant de court-circuit des cellules solaires riches en Cu plus faible est dû à la recombinaison assistée par effet tunnel qui est dû en raison du niveau de dopage élevé des absorbeurs riches en Cu. Le modèle de la bande de flexion schématique comparant les cellules solaires pauvres en Cu et riche en Cu est représenté sur la **figure II-13(a)**, et le schéma de la fonction de recouvrement résultante à la **figure II-13(b)**. Le dopage plus élevé dans le cas riche en Cu (lignes bleues) conduit à des bandes raides permettant une recombinaison assistée par effet tunnel au niveau de l'interface (flèche noire) [20].



**Figure II 14 : (a) Modèle de bande d'une cellule solaire  $\text{CuInSe}_2$  pauvre en Cu (rouge) et une riche en Cu (bleu), prenant le dopage supérieur de l'absorbeur riche en Cu en compte. La flèche horizontale symbolise le processus de recombinaison par effet tunnel possible avec un haut dopage. (b) la fonction de recouvrement d'une cellule solaire pauvre en Cu (rouge) et une riche en Cu (bleu).**

Ce qui réduit la probabilité de recouvrement, de telle sorte que, la fonction de recouvrement ou de collecte devient plus petite dans le cas riche en Cu (ligne bleue) que dans le cas pauvre en Cu (ligne rouge). Ainsi, ce qui empêche les cellules solaires riches en Cu d'avoir en fait de meilleurs courants que leurs homologues pauvres en Cu est le niveau de dopage. Ce niveau de dopage étant dû à la présence du cuivre. Ainsi une méthode d'appauvrissement en cuivre de l'absorbeur riche en Cu a été développée par Yasuhiro AIDA et al. [31]. Cette méthode sera développée dans la partie suivante.

## II.4 METHODE DE TRAITEMENT DE SURFACE

Dans cette partie, on va présenter une méthode de traitement de surface appliqué à l'absorbeur riche en Cu et terminé avec les résultats de la caractérisation électrique de cet absorbeur. Le rendement de la cellule solaire a été évalué par courant-tension (IV) et par l'efficacité quantique (mesures QE).

### II.4.1 Description de la méthode de traitement de surface In-Se

Le traitement In-Se consiste à mettre l'absorbeur sous une atmosphère In-Se par coévaporation de l'indium et du sélénium. Il a pour but de rendre la surface des absorbeurs riches en Cu pauvre en Cu. La pression de l'indium et du sélénium doivent être bien ajustée; la pression partielle de l'indium de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr, alors que la pression partielle du sélénium est de l'ordre  $6,10^{-6}$  Torr. Après le dépôt In-Se, un recuit est nécessaire. En effet les échantillons doivent être recuits à une température plus élevée sous un flux de sélénium. Les

températures de dépôt et de recuit peuvent être modifiées. Le traitement In-Se va conduire vers un appauvrissement en Cu.

## II.1 ANALYSE ET OBSERVATION DES RESULTATS DE CARACTERISATION

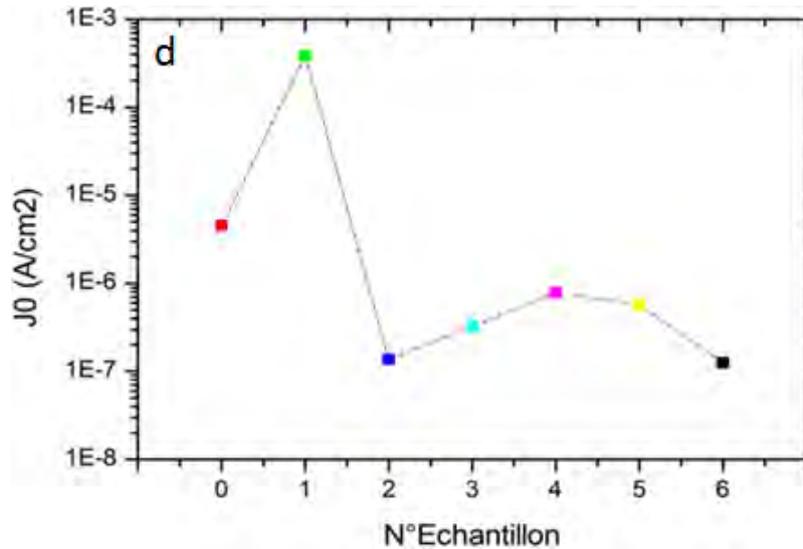
### II.4.2.1 Caractéristiques électriques des différents échantillons

Le rendement de la cellule est évalué par courant-tension (IV) et l'efficacité quantique (mesures QE). Les principales caractéristiques de ces cellules sont résumées dans le tableau II.1.

**Tableau II 2 : Caractéristiques électriques des différents échantillons**

N° Echant	Description des échantillons	$\eta$ (%)	$J_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
0	Riche en Cu sans traitement	9.5	4.53E-06
1	In-Se à 200°C	4.8	3.81E-04
2	In-Se à 200°C + recuit à 275°C	13.1	1.38E-07
3	In-Se à 200°C + recuit à 300°C	10.6	3.22E-07
4	In-Se à 200°C + recuit à 400°C	10.5	7.82E-07
5	In-Se à 200°C + recuit à 500°C	11.9	5.72E-07
6	Pauvre en Cu	13.5	1.25E-07

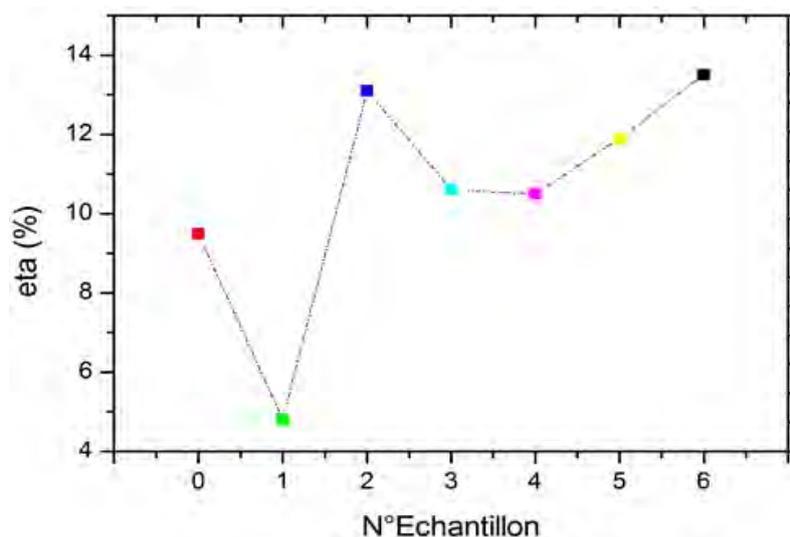
A partir des données de ce tableau deux graphes ont été tracés. Les évolutions du courant de saturation, et du rendement des différents échantillons sont respectivement représentées par les figures II.15, II.16. L'échantillon 6 représenté en noir dans les différentes figures est la cellule solaire avec absorbeur pauvre en Cu et cet échantillon sera pris comme référence. L'échantillon 0 est la cellule solaire avec absorbeur riche en Cu sans traitement In-Se. L'échantillon 1 représente la cellule solaire avec absorbeur riche en Cu avec traitement In-Se à 200°C. Les échantillons de 2 à 5 sont des cellules solaires avec absorbeurs riches en Cu traités à 200°C mais avec des températures de recuit variant de 275°C à 500°C respectivement.



**Figure II 15 : Evolution du Courant de saturation  $J_0$  des différents échantillons.**

La **figure II.15**, représente l'évolution des courants de saturation. Par définition le courant de saturation est un courant inverse. Donc plus une cellule solaire a un courant de saturation important plus ses performances sont réduites. On note que le recuit et le traitement réduisent ce courant de saturation. En effet, les courants de saturation  $j_0$  des cellules solaires avec absorbeurs riches en Cu traités sont considérablement réduits, ce qui indique, en fait que la recombinaison à l'interface est réduite. Cette valeur du courant de saturation tend à celle de la pauvre en Cu.

Par rapport au rendement final de la cellule, le traitement de surface a un effet bénéfique. Nous notons une évolution nette du rendement de la cellule avec absorbeur riche en Cu après traitement de surface plus recuit.



**Figure II 16 : Rendement des différents échantillons**

Néanmoins, l'échantillon 2 (figure II.16 [bleu]), qui présente un absorbeur riche en Cu gravé avec un traitement In-Se suivi d'un recuit à 275°C a tendance à atteindre l'efficacité de l'échantillon à base d'absorbeur pauvre en Cu (échantillon 6).

## CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de faire l'étude des défauts sur les absorbeurs riches et pauvres en Cu. Ces études nous ont permis de constater que les absorbeurs riches en Cu ont des propriétés de transport et de recombinaison qui les rendent meilleurs que ceux pauvres en Cu. Cependant, les problèmes d'interface de ces cellules à base d'absorbeurs riches en Cu, à savoir les recombinaisons par effet tunnel causent un réel problème. Quant à une collecte importante de courant, cette recombinaison à l'interface CdS /absorbeur constitue le couac majeur de ces cellules. Pour résoudre ces observations, un traitement de surface a été réalisé. Ce traitement de surface In-Se sur les couches absorbantes riches en Cu améliore l'efficacité des cellules solaires en réduisant la recombinaison à l'interface par la formation d'une surface pauvre en Cu.

## CHAPITRE III : SIMULATION-RESULTATS ET DISCUSSION

### Introduction :

Nous allons montrer l'importance de ce traitement de surface présenté au chapitre II sur les absorbeurs riches en Cu. Pour cela nous allons comparer les résultats après simulation sans traitement de surface et ceux après traitement de surface dans deux cas : avec défauts chargés et avec défauts neutres. Nous allons aussi montrer dans quelle mesure ce traitement de surface peut être rendu plus efficace avec la charge des défauts. Plusieurs comparaisons prenant en compte la stœchiométrie, le dopage, l'effet tunnel et la recombinaison, des paramètres électriques entre les cellules solaires avec absorbeurs riches et pauvres en Cu seront faites. Les simulations seront réalisées à l'aide du **logiciel de simulation SCAPS**.

### III.1 Justification du choix du Logiciel SCAPS et Présentation du Logiciel SCAPS

#### III.1.1 Justification du choix du Logiciel SCAPS

Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS) est un logiciel qui a été développé au département électronique et information des systèmes (ELIS) de l'université de Gent en Belgique par Marc BURGELMAN et al. SCAPS-1D est un simulateur unidimensionnel pour simuler les caractéristiques électriques (DC et AC) des cellules solaires en couche minces à hétérojonction. Ce programme est conçu spécialement pour la simulation des dispositifs photoniques tels que les cellules au CdTe et CIGS [32;33-38]. En effet, le programme SCAPS permet de résoudre des équations complexes pour des structures composées de couches semi-conductrices. Le choix de ces couches est généralement fait à partir d'un profil de dopage arbitraire et d'une distribution énergétique arbitraire des niveaux profonds des donneurs ou des accepteurs sous différents type d'éclairement. Avec SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre défini de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires plus les contacts avant et arrière), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs [39].

Le calcul est basé sur l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique (Eq III.1), et les équations de continuité pour les électrons et les trous (Eq III.2 et Eq III.3) [40].

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_0 \epsilon \frac{\delta \phi}{\delta x} \right) = -q \left( p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho_{def}}{q} \right) \quad (\text{Eq III. 1})$$

$$-\frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (\text{Eq III. 2})$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{Eq III. 3})$$

Cependant, plusieurs options additionnelles doivent être réunies dans le programme surtout pour simuler des cellules solaires à base de couches minces. Le calcul devrait également être capable de prendre en compte la présence de plusieurs couches dans la cellule; le phénomène de recombinaison à l'interface des couches, introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergie ( $E_c$  et  $E_v$ ). Il devrait aussi, traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération-recombinaisons dans les états profonds au sein du volume des couches. Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesures électro-optiques effectuées généralement sur ce type de cellules, non seulement la caractéristique  $I(V)$ , mais aussi la réponse spectrale QE et les mesures de capacité  $C(V)$  et  $C(f)$ . Enfin, il devrait fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules à base de couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programme de simulation SCAPS.

SCAPS présente aussi l'avantage d'avoir une grande vitesse d'exécution.

### **III.1.2 Présentation du Logiciel SCAPS**

La fenêtre principale du logiciel SCAPS est présentée sur la **Figure III.1** ci-dessous.

Cette fenêtre est appelée "action panel" ce qui permet de poser le problème, d'introduire les paramètres de structure, d'exécuter le programme tout en ayant accès aux résultats par des panneaux : <<Current-density voltage IV, capacitance-voltage CV, capacitance-frequency Cf et Quantum-Efficiency QE>>.



**Figure III 1 : Fenêtre principale du logiciel SCAPS**

### III.2 SIMULATION

Notre modèle est basé sur le Numos Baseline CIGS sur SCAPS mais avec quelques modifications et une adaptation à notre étude. Nous allons modéliser plusieurs cas de figures afin de montrer l'influence de différents paramètres. En effet plusieurs paramètres influent sur la performance des cellules solaires CIGS. Le dopage, la charge des défauts, la recombinaison assistée par effet tunnel sont des facteurs déterminants de la performance finale de la cellule. Ainsi suivant la stœchiométrie de l'absorbeur, l'impact de ces paramètres peuvent varier. Les cellules solaires CIGS pauvre en Cu sont caractérisées par un dopage faible, et les riches en Cu par un fort dopage et une recombinaison assistée par effet tunnel. Afin de montrer aussi, l'importance de la charge des défauts, les simulations se feront avec défauts neutres et défauts chargés. L'importance du traitement de surface sur les performances

des cellules solaires CIGS pauvre en Cu sera aussi montrée. En résumé les différents cas de simulations sont mentionnés sur le tableau III.1:

**Tableau III 1 : Différents cas de simulation.**

<b>Cas de simulation</b>	<b>Charges des défauts</b>	<b>Cellule Solaire pauvre en Cu</b>	<b>Cellule Solaire riche en Cu</b>
<b>1<sup>ER</sup> CAS</b> <b>Influence du dopage et de la charge des défauts sur les performances des cellules solaires CIGS.</b>	Neutres	Dopage faible	Dopage élevé sans recombinaison par effet tunnel
	Chargés		
<b>2<sup>EME</sup> CAS</b> <b>Influence de la recombinaison par effet tunnel sur les performances de cellules solaires CIGS riche en Cu. Comparaison avec les résultats obtenus pour des cellules avec absorbeurs riches en Cu sans recombinaison (1<sup>ER</sup> Cas)</b>	Neutres	-----	Dopage élevé avec recombinaison par effet tunnel
	Chargés		
<b>3<sup>EME</sup> CAS</b> <b>Intérêt et influence du traitement de surface dans l'amélioration de la performance des cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu. Le traitement de surface diminue le dopage et la recombinaison assisté par effet tunnel. Comparaison avec les cellules solaires riches en Cu sans traitement de surface (Cas 2) et avec celle pauvre en Cu.</b>	Neutres	-----	Dopage modéré sans recombinaison par effet tunnel
	Chargés		

### III.2.1 Influence du dopage et de la charge des défauts sur les performances des cellules solaires CIGS

Dans cette partie, la modélisation va concerner des cellules solaires avec absorbeurs pauvres et riches en Cu. Tous les paramètres des différentes couches sont mentionnés dans le tableau III.2. Les paramètres de défauts de ces couches et les propriétés de l'interface CIGS/ CdS sont eux mentionnés dans le tableau III.3.

#### III.2.1.1 AVEC DEFANTS PROFONDS NEUTRES

Le tableau III.2 représente nos paramètres de simulation. Le tableau III.3 nous donne les propriétés de l'interface p-Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/n-CdS et des différentes couches.

**Tableau III 2 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> [40]**

Paramètres	p-Cu (In, Ga) Se <sub>2</sub> Absorbeur	n-CdS Couche tampon	i-ZnO Couche- Fenêtre	n-ZnO Fenêtre
d [nm]	3000	50	50	200
$\epsilon_r$	13,6	10	9	9
$\chi$ [eV]	4,5	4,2	4,45	4,45
$E_g$ [eV]	1,1	2,4	3,3	3,4
$v_n$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$v_p$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_N$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	100	100	100	100
$\mu_P$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	25	25	25	25
$ N_A - N_D $ [cm <sup>-3</sup> ]	$10^{14}; 10^{15}; 10^{16}; 10^{17}$ or $10^{18}$	$10^{17}$	$10^{18}$	$10^{18}$

**Tableau III 3 : Défauts de masse et Propriétés de l'interface [40]**

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0,6	uniforme	mi-gap	mi-gap
Type de Charge	neutre	neutre	neutre	neutre
Densité de défauts Totale N (/cm <sup>3</sup> ou cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$

#### III.2.1.2 AVEC DEFANTS PROFONDS CHARGES.

Afin de montrer l'influence de la charge des défauts, nous allons faire la simulation en modifiant les types de charges. Le tableau III.2 sera inchangé par contre pour le tableau III.3 les types charges seront modifiés.

**Tableau III 4 : Défauts de masse et Propriétés de l'interface**

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0,6	uniforme	Mi-gap	mi-gap
Type de Charge	Donneur	neutre	Accepteur	Accepteur
Densité de défauts Totale N (/cm <sup>3</sup> or cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$

### III.2.2 Influence de la recombinaison par effet tunnel sur les performances de cellules solaires CIGS

Pour ce cas, la recombinaison par effet tunnel sera activée pour les cellules solaires avec absorbeurs riches en Cu. Une comparaison avec les cellules solaires avec absorbeurs pauvres en Cu sera faite afin de montrer l'influence de cette recombinaison.

#### III.2.2.1 AVEC DEFANTS PROFONDS NEUTRES.

Le tableau III.5 représente nos paramètres de simulation. Le tableau III.6 nous donne les propriétés de l'interface p-Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/n-CdS et des différentes couches.

Tableau III 5 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>

Paramètres	p-Cu (In, Ga) Se <sub>2</sub> Absorbeur	n-CdS Couche tampon	i-ZnO Couche- Fenêtre	n-ZnO Fenêtre
d [nm]	3000	50	50	200
$\epsilon_r$	13.6	10	9	9
$\chi$ [eV]	4.5	4.2	4.45	4.45
$E_g$ [eV]	1.1	2.4	3.3	3.4
$v_n$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$v_p$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_N$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	100	100	100	100
$\mu_P$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	25	25	25	25
$ N_A - N_D $ [cm <sup>-3</sup> ]	$10^{17}$	$10^{17}$	$10^{18}$	$10^{18}$

Tableau III 6: Défauts de masse et Propriétés d'Interface

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0.6	Uniforme	mi-gap	mi-gap
Type de Charge	neutre	neutre	neutre	neutre
Densité totale de défauts N (/cm <sup>3</sup> or cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
<b>Recombinaison par effet tunnel à l'interface CIGS/CdS</b>				

#### III.2.2.2 AVEC DEFANTS PROFONDS CHARGES.

Afin de montrer l'influence de la charge des défauts dans ce cas 2, nous allons faire la simulation en modifiant les types de charges .Le tableau III.5 sera inchangé par contre pour le tableau III.6 les types charges seront modifiés.

Tableau III 7 : Défauts de masse et Propriétés d'Interface

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0,6	uniforme	Mi-gap	mi-gap
Type de Charge	Donneur	neutre	Accepteur	Accepteur
Densité Totale de défauts N (/cm <sup>3</sup> or cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
<b>Recombinaison par effet tunnel à l'interface CIGS/CdS</b>				

### III.2.3 Intérêt et influence du traitement de surface dans l'amélioration de la performance des cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu.

Afin de montrer, l'influence du traitement de surface sur les performances des cellules solaires à base d'absorbeurs riches en Cu, une comparaison entre caractéristiques électriques avant et après traitement de surface sera faite. Les résultats sans traitement sont modélisés par le cas 2. L'effet du traitement de surface sera matérialisé par la diminution du dopage et de la recombinaison assistée par effet tunnel dans les simulations.

#### III.2.3.1 Avec défauts neutres

Le tableau III.8 représente nos paramètres de simulation. Le tableau III.9 nous donne les propriétés de l'interface p-Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/n-CdS et des différentes couches.

**Tableau III 8 : Paramètres de simulation de notre cellule solaire Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>**

Paramètres	Absorbeur CIGS	n-CdS Couche tampon	i-ZnO Couche-Fenêtre	n-ZnO Fenêtre
d [nm]	3000	50	50	200
$\epsilon_r$	13,6	10	9	9
$\chi$ [eV]	4,5	4,2	4,45	4,45
$E_g$ [eV]	1,1	2,4	3,3	3,4
$v_n$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$v_p$ [cm/s]	$10^7$	$10^7$	$10^7$	$10^7$
$\mu_N$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	100	100	100	100
$\mu_P$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	25	25	25	25
$[N_A-N_D]$ [cm <sup>-3</sup> ]	$1,5 \cdot 10^{16}$	$10^{17}$	$10^{18}$	$10^{18}$

**Tableau III 9 : Défauts de masse et Propriétés d'Interface [41]**

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0,6	Uniforme	mi-gap	mi-gap
Type de Charge	neutre	neutre	neutre	neutre
Densité Totale de défauts N (/cm <sup>3</sup> or cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
<b>Recombinaison par effet tunnel à l'interface CIGS/CdS diminué</b>				

#### III.2.3.2 Avec défauts chargés

Afin de montrer l'influence de la charge des défauts dans ce cas 3, nous allons faire la simulation en modifiant les types de charges. Le tableau III.8 sera inchangé par contre pour le tableau III.9 les types charges seront modifiés.

**Tableau III 10 : Défauts en volume et propriétés d'interface [41]**

	p-Cu (In,Ga)Se <sub>2</sub> Absorbeur	Interface	n-CdS Tampon	i/n-ZnO Fenêtre
Niveau d'Energie $\Delta E$ [eV]	0,6	uniforme	mi-gap	mi-gap
Type de Charge	Donneur	neutre	Accepteur	Accepteur
Densité Totale de défaut N (/cm <sup>3</sup> or cm <sup>2</sup> )	$1,772 \cdot 10^{13}$	$10^{10}$	$1,772 \cdot 10^{17}$	$1,772 \cdot 10^{16}$
Capture Cross-Section electrons [cm <sup>2</sup> ]	$5 \cdot 10^{-13}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
Capture Cross-Section holes [cm <sup>2</sup> ]	$10^{-15}$	$10^{-19}$	$10^{-13}$	$10^{-12}$
<b>Recombinaison par effet tunnel à l'interface CIGS/CdS diminué</b>				

### III.3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.3.1 Influence du dopage et de la charge des défauts sur les performances des cellules solaires CIGS (Cas 1).

##### III.3.1.1 Avec défauts neutres.

A partir des tableaux III.2 et III.3, nous avons obtenu les résultats inscrits sur le tableau III.11. Les différents paramètres électriques à savoir : la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  (V), le courant de court-circuit  $J_{cc}$  (mA/cm<sup>2</sup>), le facteur de forme FF (%), le rendement  $\eta$  (%) ont été déterminés.

**Tableau III 11** : Résultat de simulations des différents paramètres électriques en fonction du dopage de l'absorbeur avec des défauts neutres [40].

Dopage (cm <sup>-3</sup> )	Voc (Volt)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
10 <sup>14</sup>	0,52	36,80	78,38	14,94
10 <sup>15</sup>	0,55	35,48	77,62	15,08
10 <sup>16</sup>	0,60	33,70	79,46	15,96
10 <sup>17</sup>	0,65	32,34	71,00	14,97
10 <sup>18</sup>	0,75	10,61	18,68	1,49

Les figures III.2, III.3, III.4 et III.5 représentent respectivement les évolutions de la tension de circuit ouvert, du courant de court-circuit, du facteur de forme, du rendement en fonction du dopage. Dans la figure III.2, on note une évolution croissante du Voc en fonction du dopage de l'absorbeur. Les absorbeurs riches en Cu sont plus dopés que les absorbeurs pauvres en Cu. On note que le Voc augmente avec le dopage dans l'absorbeur nu de même que dans les cellules.

En effet un fort dopage implique une valeur du Voc plus importante, ceci nous indique sur l'intérêt du dopage de l'absorbeur sur la performance électrique des cellules solaires CIGS.

Un dopage élevé de l'absorbeur nuit à la performance de la cellule en conduisant une recombinaison assisté par effet tunnel au niveau de l'interface absorbeur /couche tampon (CdS). Ce résultat confirme la différence constatée entre les écarts des niveaux de fermi des absorbeurs pauvres en Cu et riches en Cu.

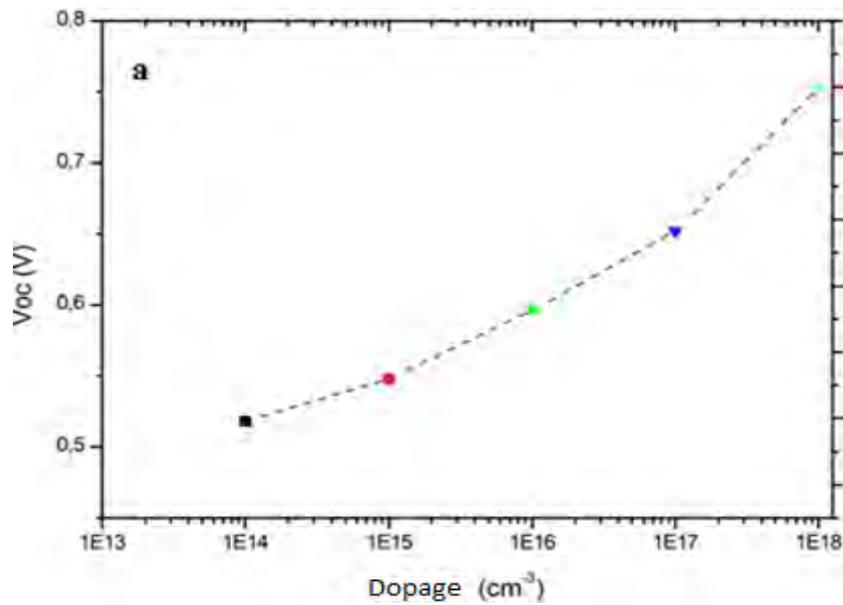


Figure III 2 : Voc en fonction du dopage [40]

Concernant le courant de circuit ouvert, on note une évolution décroissante en fonction du dopage (**figure III.3**). Plus de dopage est élevé plus le courant de court-circuit est faible. De  $10^{14}$  à  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ , le courant de court-circuit  $J_{cc}$  diminue de manière assez lente avec une pente modérée, mais au-delà de  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  une chute brusque du  $J_{cc}$  est constatée. Cette chute brusque est due aux rétrécissements des courbures des bandes flexion due à l'effet du dopage élevé.

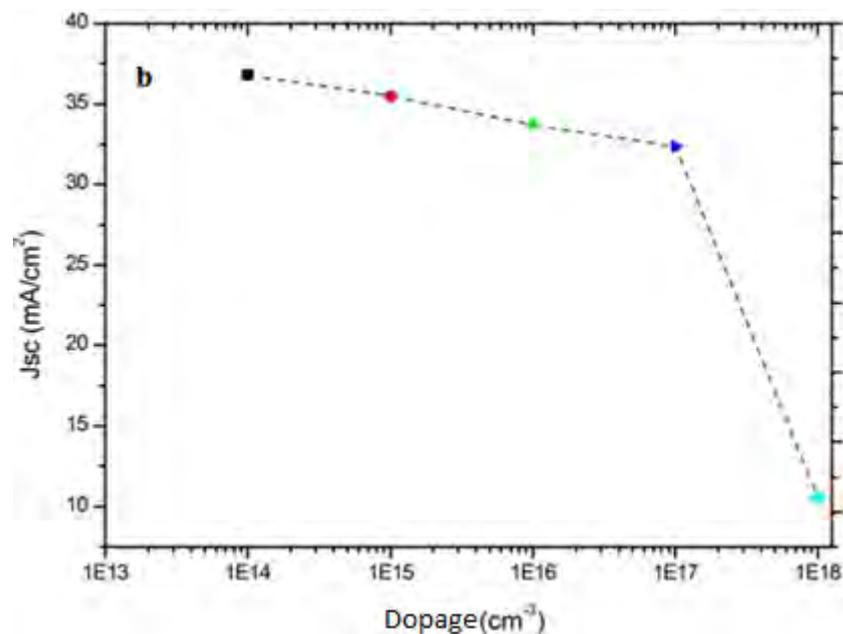


Figure III 3 : Jcc en fonction du dopage [40].

On note la même évolution du Facteur de forme que celle du  $J_{cc}$ . Le FF est encore très faible pour un dopage élevé (**figure III.4**).

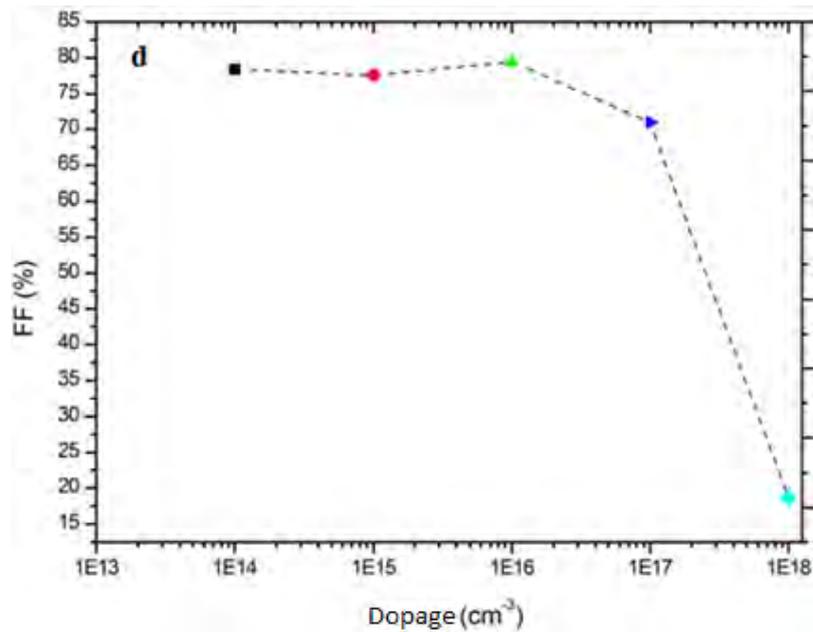


Figure III 4 : FF en fonction du dopage [40]

Le sens d'évolution des paramètres électriques sur les figures III.2, III.3 et III.4 peut nous indiquer sur le rendement des cellules solaires riche en Cu. On devra s'attendre à un rendement faible. Ceci a été confirmé par l'évolution du rendement montré par la figure III.5. On note que les dopages faibles correspondant aux cellules solaires avec absorbeurs pauvres donnent de meilleurs rendements. Cependant un dopage élevé (riche en Cu) mène à un rendement très faible.

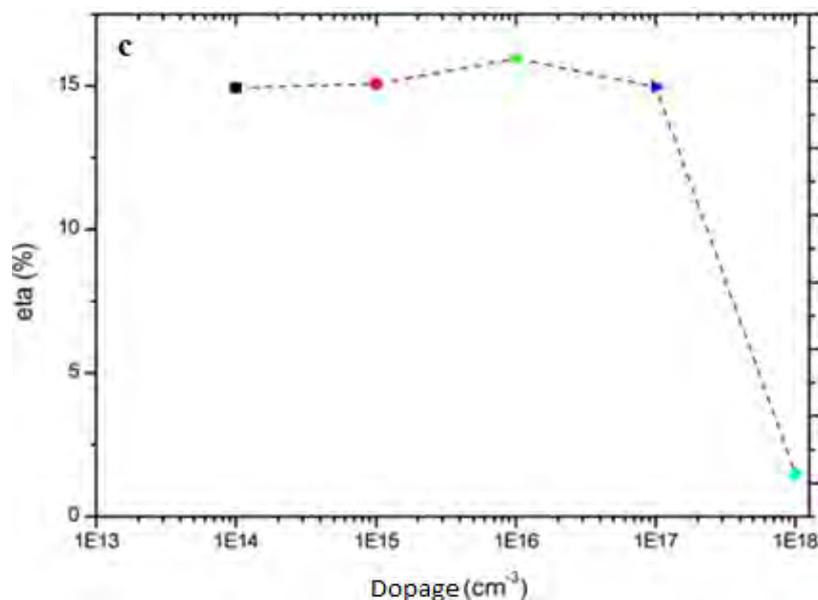


Figure III 5 : Rendement en fonction du dopage [40].

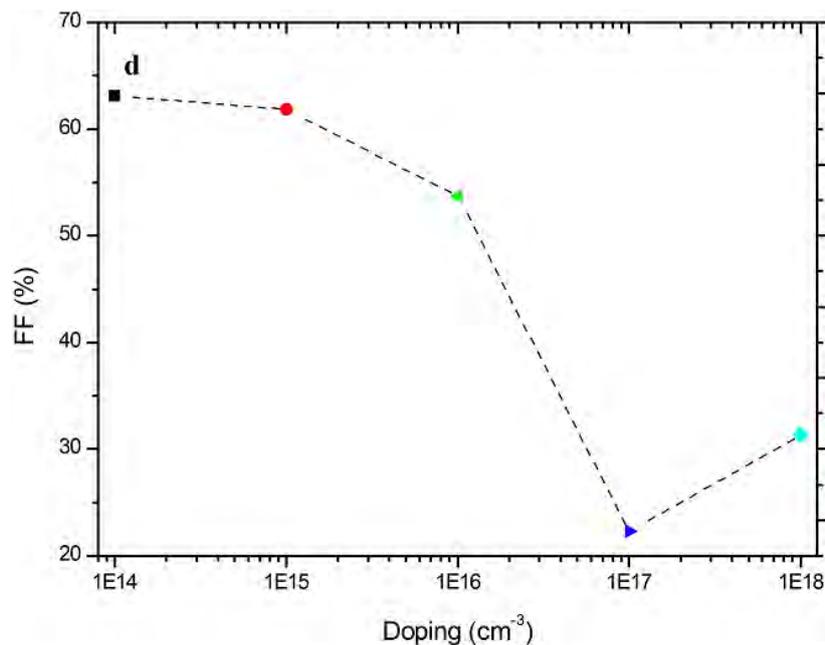
### III.3.1.2 Avec Défauts chargés :

Dans cette partie, nous avons fait les simulations en considérant les défauts comme chargés. Le tableau III.5 a été utilisé. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.13.

**Tableau III 12 : Evolution des paramètres électriques en fonction du dopage avec défauts chargés**

Dopage (cm <sup>-3</sup> )	Voc (Volt)	Jsc (mA/ cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
10 <sup>14</sup>	0,52	37,00	63,11	12,21
10 <sup>15</sup>	0,55	35,60	61,86	12,20
10 <sup>16</sup>	0,61	33,72	53,69	11,05
10 <sup>17</sup>	0,70	31,38	22,30	4,93
10 <sup>18</sup>	0,79	5,23	31,36	1,29

Avec le changement des types de défauts, on constate une baisse générale des paramètres électriques, mais qui évoluent dans le même sens que si les défauts étaient neutres à l'exception du facteur de forme.



**Figure III 6 : FF en fonction du dopage [40].**

Pour celui-ci, on observe une baisse importante à 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>. La diminution générale des paramètres électriques est due à la recombinaison. En effet, selon le type de la charge le niveau de recombinaison change. Ainsi avec les défauts neutres profonds la recombinaison dans le volume de l'absorbeur n'est pas trop importante au contraire des défauts chargés la recombinaison est importante. En effet, le changement de la charge des défauts augmente les centres de pièges profonds. On observe même des fluctuations et des transitions donneurs-accepteurs. Les mesures de photoluminescence qui mettent en exergues ces types de transitions ont été données en aperçu dans le chapitre II. L'existence de niveaux de pièges

profonds dans la bande interdite augmentera le taux de recombinaison du CIGS. Elle a pour effet de fixer le niveau de Fermi et de réduire également le Voc. On constate cela avec cette baisse de la tension de circuit ouvert avec défauts chargés par rapport aux défauts neutres (figure III.7).

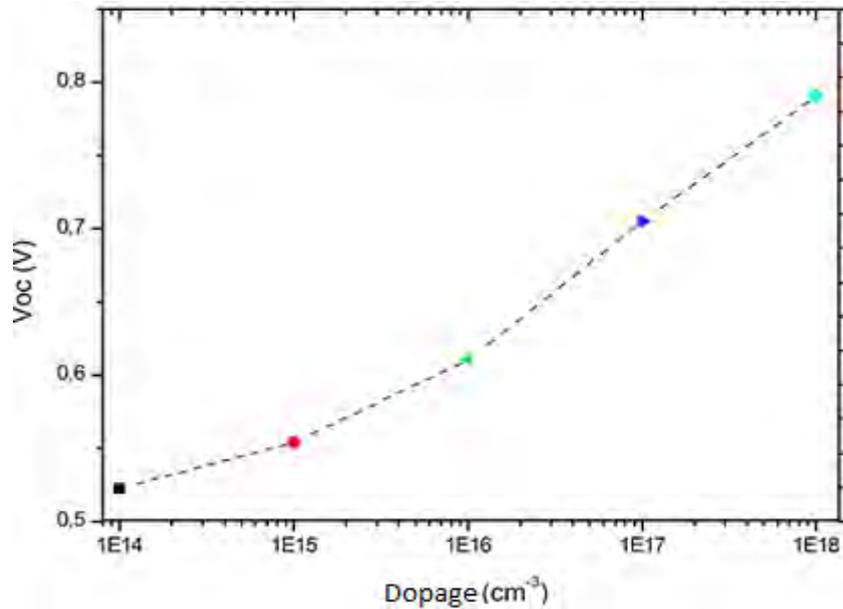


Figure III 7 : Voc en fonction du dopage [40].

La Voc augmente avec le dopage, elle est plus importante dans les cellules avec absorbeurs riches en Cu. Contrairement à l'évolution du Voc, le Jsc diminue avec le dopage.

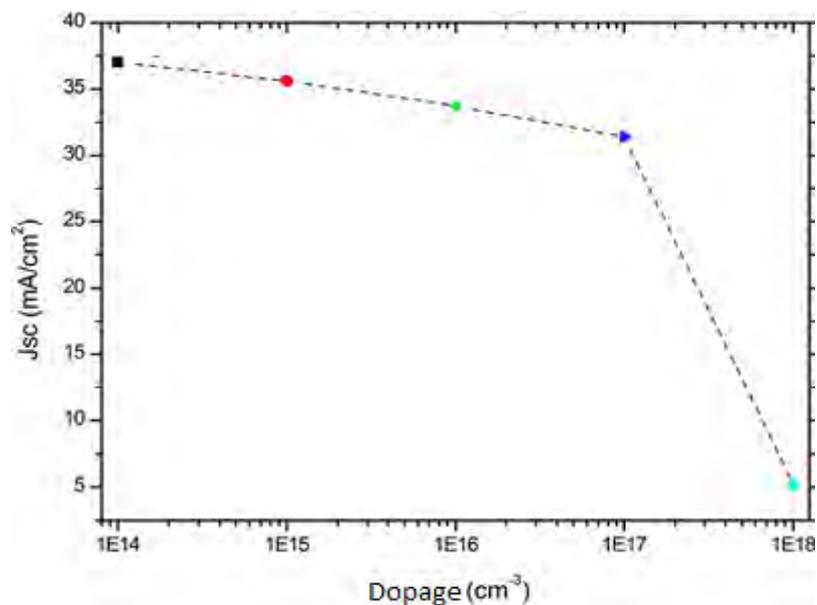


Figure III 8 : Jcc en fonction du dopage.

La figure III.8 nous donne l'illustration. On note une chute brusque pour un dopage supérieur à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Avec les défauts chargés, le meilleur rendement est obtenu pour un dopage de

$10^{14}$  à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Le meilleur rendement jusqu'à aujourd'hui est obtenu avec la cellule solaire avec un absorbeur pauvre en Cu, ce qui confirme notre résultat.

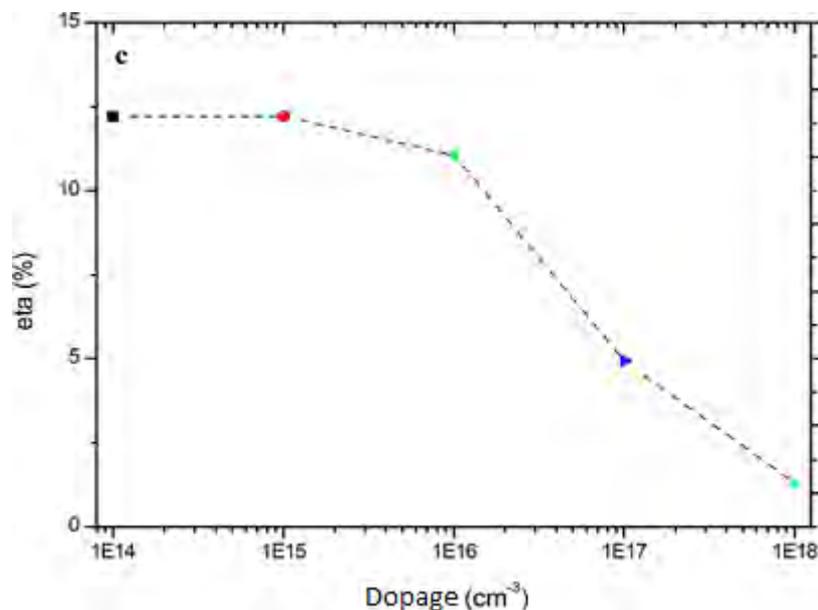


Figure III 9 : Eta en fonction du dopage.

### III.3.2 Influence de la recombinaison par effet tunnel sur les performances de cellules solaires CIGS riche en Cu.

Afin de montrer l'impact de la recombinaison assistée par effet tunnel au niveau de l'interface CIGS/CdS dans les cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu, une modélisation et une comparaison des performances électriques de ces types de cellules avec ou sans cette recombinaison a été faite. Les comparaisons se feront avec défauts neutres et avec défauts chargés.

#### III.3.2.1 Avec défauts neutres

Le tableau III.13 résume les résultats de simulation des deux situations suivantes : cellule solaire riche en Cu avec effet tunnel et cellule solaire riche en Cu sans effet tunnel.

Tableau III 13 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu avec ou sans recombinaison par effet tunnel [41].

Effet tunnel Interface CIGS/CdS	Voc (V)	Jcc (mA.cm <sup>2</sup> )	FF(%)	Rendement(%)
Oui	0.67	32.45	53.23	11.66
Non	0.65	32.34	70.98	14.97

L'analyse de ces résultats nous permet de voir l'influence de la recombinaison par effet tunnel au niveau de l'interface CIGS/CdS. En effet nous constatons une diminution du rendement global avec cette recombinaison. Cette observation est justifiée puisque cette recombinaison

au niveau de l'interface constitue une piège importante pour les porteurs minoritaires photocréés. Ces derniers générés au niveau de la base ont du mal à traverser la jonction couche absorbante/ couche tampon et provoque un déficit de porteurs collectés en face avant. Ceci a pour conséquence une diminution du rendement. Cependant nous constatons que les Voc et les Jcc sont assez comparables et proches avec juste une petite différence. Ceci n'est pas négligeable puisque ces petites variations jouent fortement sur le facteur de forme et le rendement. En effet le facteur de forme de la situation sans effet tunnel reste supérieur à celui avec effet tunnel.

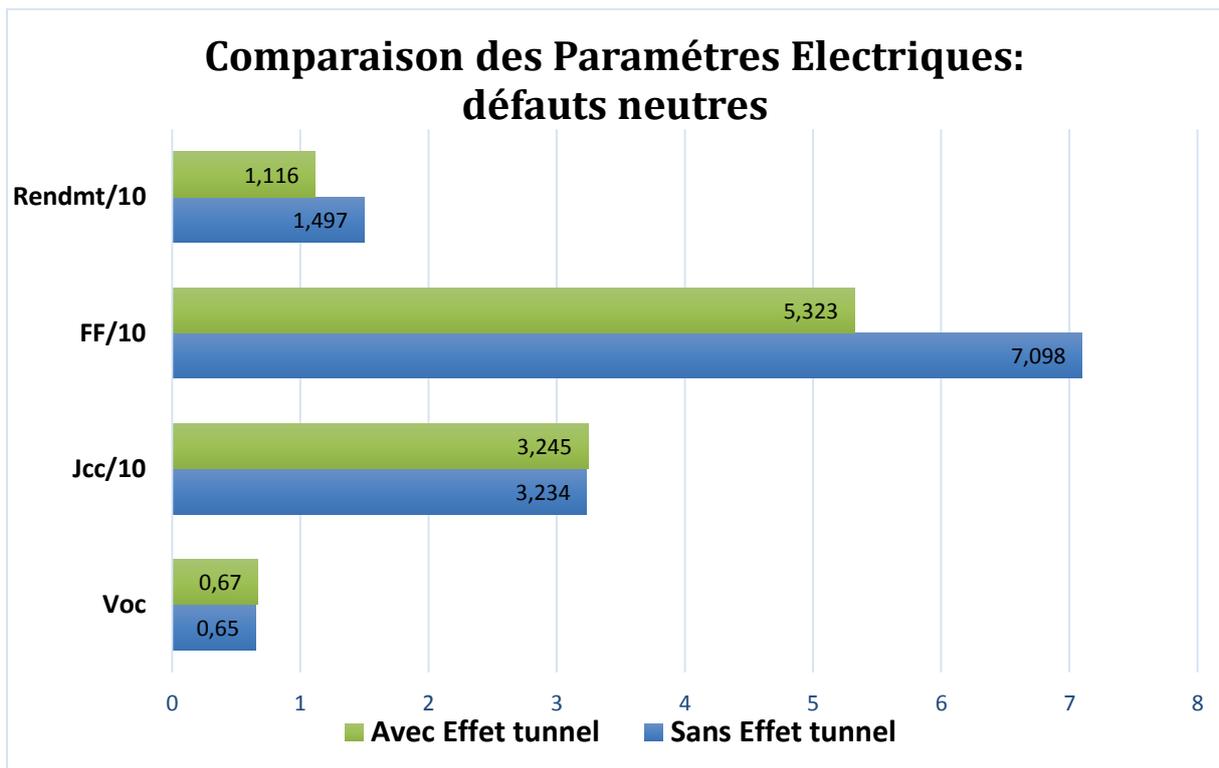


Figure III 10 : Influence de l'effet tunnel sur les paramètres électriques (cas défauts neutres)[41]

### III.3.2.2 Avec défauts chargés

Le tableau IV.14 résume les résultats de simulation des deux situations suivantes : cellule solaire riche en Cu **avec effet tunnel** et cellule solaire riche en Cu **sans effet tunnel**.

Tableau III 14 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu avec ou sans recombinaison par effet tunnel [41].

Effet tunnel Interface CIGS/CdS	Voc (V)	Jcc (mA.cm <sup>2</sup> )	FF(%)	Rendement(%)
Oui	0.82	6.52	27.96	1.50
Non	0.70	31.38	22.30	4.93

Comme avec les défauts neutres, le sens d'évolution du rendement est le même qu'avec les défauts chargés. Nous constatons que l'effet tunnel a pour effet de toujours diminuer le rendement de la cellule quel que soit le type de charges des défauts. Nous notons qu'en présence d'effet tunnel pour des défauts chargés le courant de court-circuit reste relativement bas. En effet les défauts chargés provoquent des différentiels de potentiels localisés qui accroissent les conséquences de l'effet tunnel. Les capacités des sites de recombinaison au niveau des joints de grains et de l'interface sont renforcées. Ce qui explique la chute du courant de court-circuit à  $6.52 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cependant la faiblesse générale du rendement avec les défauts chargés peut être expliquée par les recombinaisons et l'instabilité créée par les différentes charges opposées avec de probables fluctuations [42]. Cette faiblesse a été accentuée par l'effet tunnel dans la première situation. Aussi la tension de circuit ouvert varie quasiment dans les mêmes proportions mais reste relativement basse avec les défauts chargés.

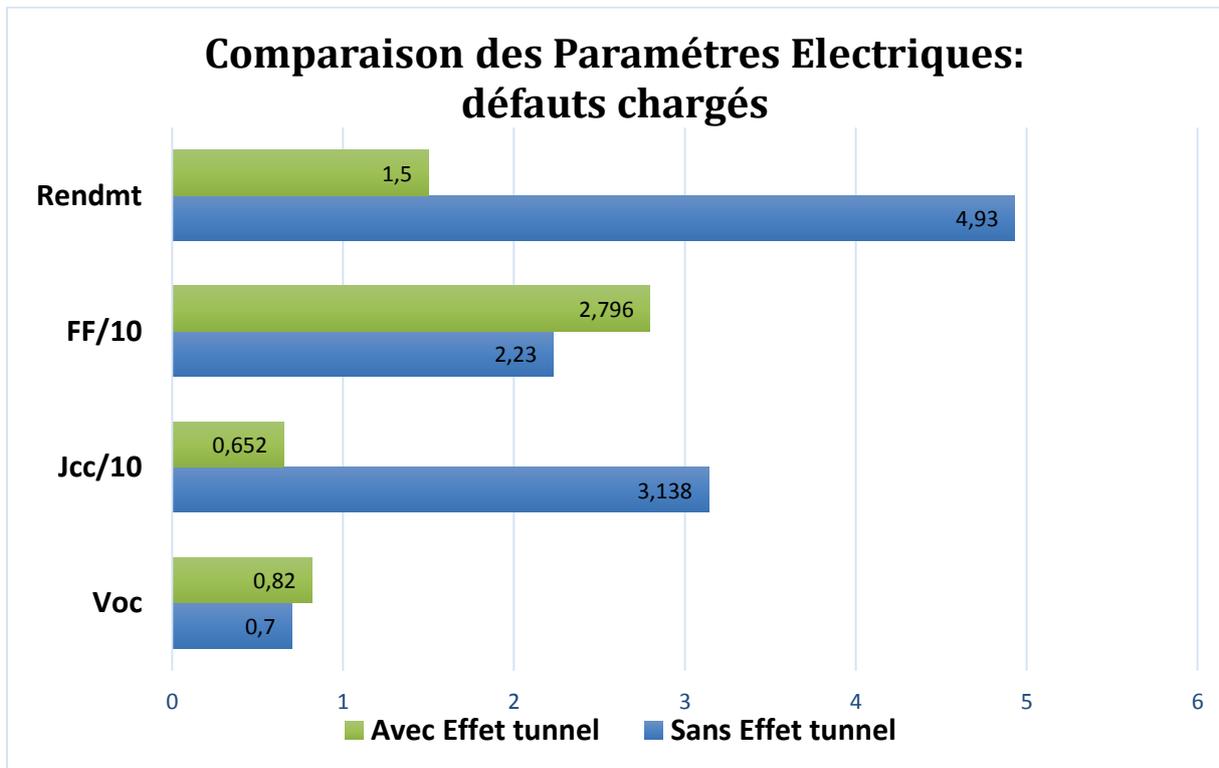


Figure III 11 : Influence de l'effet tunnel sur les paramètres électriques : cas des défauts chargés

### III.3.3 Intérêt et influence du traitement de surface dans l'amélioration de la performance des cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu.

Afin de montrer l'intérêt et l'influence du traitement de surface dans les cellules solaires CIGS à base d'absorbeurs riches en Cu, nous allons faire une double comparaison. La première comparaison concernera la cellule solaire avec absorbeurs riches en Cu ayant subi un traitement de surface avec celle n'ayant pas subi ce traitement. Cette comparaison est nécessaire afin de montrer l'intérêt du traitement de surface. Une deuxième comparaison va

concerner, la cellule solaire riche en Cu traitée et la cellule solaire pauvre en Cu, afin de montrer l'influence du traitement dans l'amélioration des performances électriques de ces types de cellules riches en Cu. Les comparaisons se feront avec défauts neutres et avec chargés.

### III.3.3.1 Avec défauts neutres

Le tableau III.15 résume les résultats de simulation du traitement de surface sur les cellules solaires riches en Cu, les résultats de la cellule solaire sans traitement de surface issus du cas 2 et les résultats de la cellule solaire pauvre en Cu. Ces deux dernières situations suivantes sont représenté ici afin de faciliter la comparaison avec cellule solaire riche en Cu ayant subi un traitement de surface.

**Tableau III 15 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu, pauvre en Cu et riches en Cu avec traitement de surface (défauts neutres).**

N° Cas et Description de la cellule	Effet tunnel Interface CIGS/CdS	Dopage $\text{cm}^{-3}$	Voc (V)	Jcc ( $\text{mA.cm}^2$ )	FF(%)	$\eta$ (%)
N° 3 Avec Traitement de surface	Non	1.3E+16	0.66	32.66	63.26	13.65
N° 2 Pas traitement de surface	Oui	1.0E+17	0.67	32.45	53.23	11.66
N°1 Pauvre en Cu	Non	1.0E+15	0.59	33.70	79.45	15.96

D'après l'analyse des données de ce tableau, l'intérêt du traitement de surface est d'améliorer le rendement de la cellule riche en Cu. On note une amélioration nette de ce rendement avec le traitement de surface. Cette amélioration nous indique que la recombinaison au niveau de l'interface CIGS/CdS a été fortement réduite. Pour les tensions de circuit ouvert dans ces deux cas, les valeurs sont presque égales et constate la même chose pour les courants de court-circuits. Une différence a été notée concernant le facteur de forme (FF). Une différence de 10% a été notée entre les deux.

Concernant la comparaison entre la cellule solaire riche en Cu traitée et la cellule pauvre en Cu, une amélioration dans la différence de rendement a été observée. En effet, le rendement de la cellule traitée s'est fortement rapproché de celui de la pauvre en Cu. Donc l'influence de ce traitement de surface sur la performance des cellules solaires CIGS riche en Cu est très palpable. La tension de circuit ouvert de la cellule traitée est même supérieure à celle de la

cellule pauvre en Cu, d'où une possible amélioration du rendement final. Par contre le courant de court-circuit et le facteur de forme sont supérieurs dans la cellule pauvre en Cu [43].

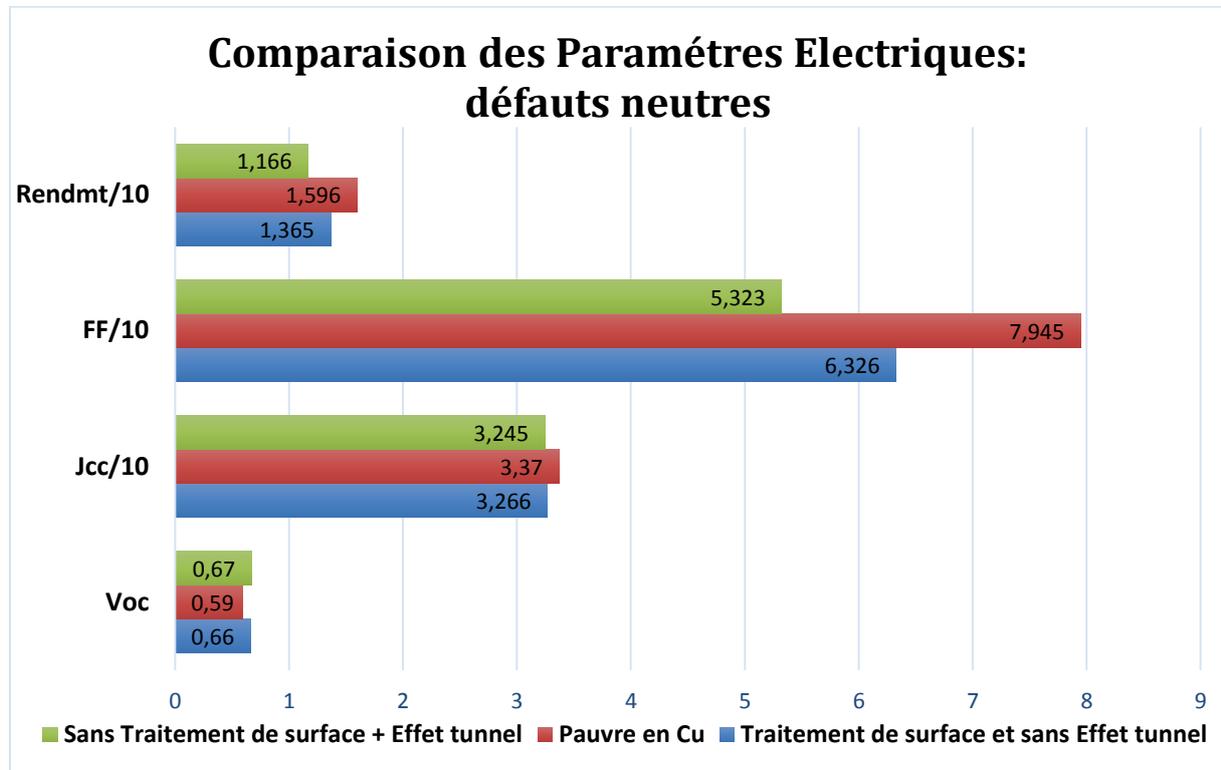


Figure III 12 : Influence du traitement de surface sur les paramètres électriques (cas défauts neutres)

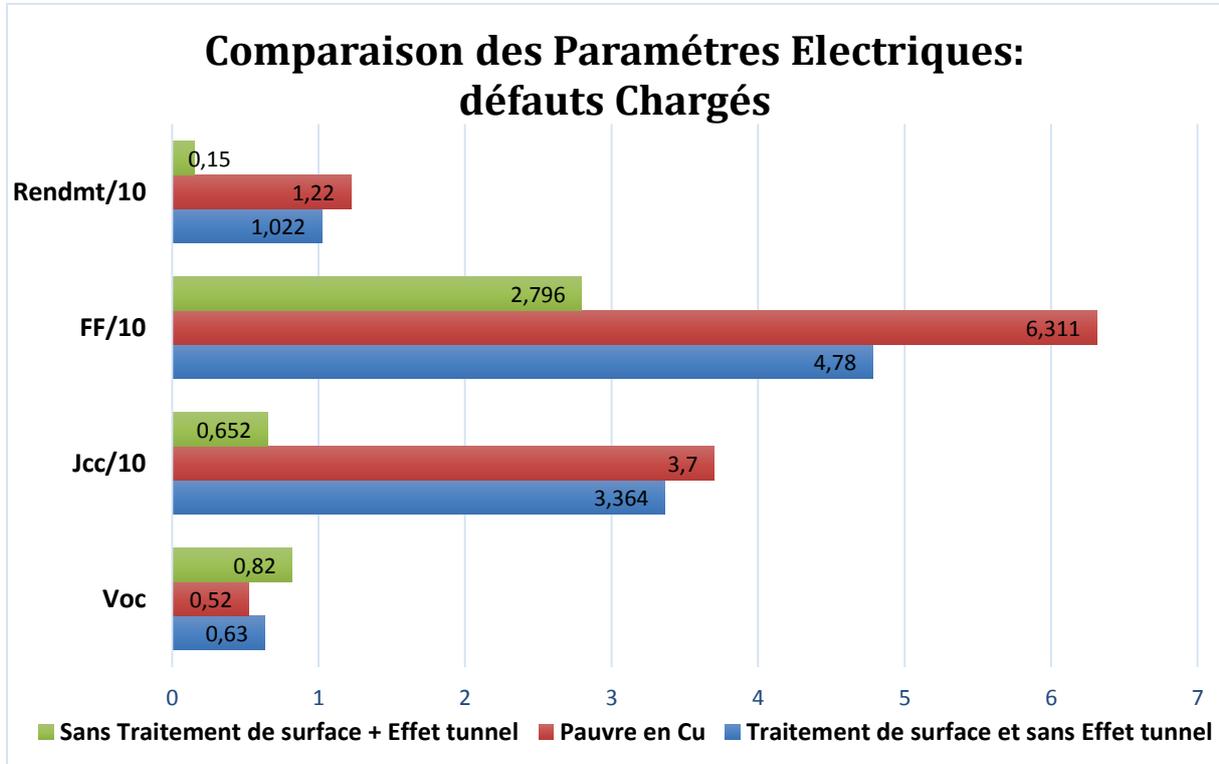
### III.1 Avec défauts chargés

Le tableau III.16 résume les résultats de simulation du traitement de surface sur les cellules solaires riches en Cu, les résultats de la cellule solaire sans traitement de surface issus du cas 2 et les résultats de la cellule solaire pauvre en Cu. La seule différence avec le cas précédent est le type de défauts qui sont chargés.

Tableau III 16 : Tableau comparatif des performances électriques des cellules solaires riches en Cu, pauvre en Cu et riches en Cu avec traitement de surface (défauts chargés).

N° Cas Description de la cellule	Effet tunnel Interface CIGS/CdS	Dopage $\text{cm}^{-3}$	Voc (V)	Jcc ( $\text{mA.cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
N° 3 Avec Traitement de surface	Non	1.0E+15	0.63	33.64	47.80	10.22
N°2 Pas traitement de surface	Oui	1.0E+17	0.82	6.52	27.96	1.50
N°1 Pauvre en Cu	Non	1.0E+14	0.52	37.00	63.11	12.20

Le sens d'évolution du rendement est le même avec les défauts chargés qu'avec des défauts neutre. Le traitement de surface combiné au changement du type de charge dans les cellules riche en Cu, n'a aucun effet sur l'ordre des rendements. Par contre, on note que lorsque les défauts sont chargés, l'impact du traitement de surface sur le rendement est très important.



**Figure III 13 : Effet du traitement de surface sur les paramètres électriques (Cas défauts chargés)**

La différence de rendement entre la cellule riche en Cu traitée et la cellule non traitée est presque de **10%**. Donc l'intérêt du traitement de surface se voit de façon plus significative dans le cas avec des défauts chargés.

## CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre nous a permis de tirer plusieurs conclusions. La tension de circuit ouvert de la cellule solaire CIGS augmente avec le dopage quel que soit le type de charge.

La recombinaison assisté par effet tunnel au niveau de l'interface absorbeur CIGS riche en Cu/ Couche tampon est plus importante si les défauts de l'absorbeur sont chargés. Ceci est aussi observé dans l'influence du traitement de surface, un fort impact de ce traitement sur les performances électriques s'est observé avec les défauts chargés.

Avec défauts neutres comme avec défauts chargés, la recombinaison par effet tunnel diminue le rendement et le traitement de surface a un effet positif dans l'amélioration des performances électriques des cellules solaires CIGS riches en Cu.

## CHAPITRE IV : DETERMINATION DES PARAMETRES DE MAILLE ET DE L'ENERGIE EXCITONIQUE DE RYDBERG DES ABSORBEURS CIGS EN FONCTION DE LA STOECHIMETRIE.

### Introduction

En fonction de la stœchiométrie plusieurs paramètres physiques peuvent être étudiés. Dans ce chapitre, nous allons déterminer les paramètres de maille a et c en fonction de la stœchiométrie et du rapport  $[Cu]/[In]$ . Ces relations seront données suivants deux approches : une polynomiale et une autre linéaire. Pour terminer le calcul de l'énergie excitonique de Rydberg sera fait en fonction du rapport  $\frac{[Ga]}{[Ga]+[In]}$ .

### IV.1 Calcul de la masse effective et de son évolution en fonction de l'énergie du gap

Compte tenu du travail de Clas Pearson [44], la relation liant la masse effective du  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  à la masse de l'électron libre et à x est donné par :

$$m_e(Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2) = m_e(CuInSe_2) + (0,05x)m_0 \quad (\text{IV.1}) \quad \text{avec} \quad m_e(CuInSe_2) = 0,09m_0 \quad (\text{IV.2})$$

$$m_e(Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2) = 0,09m_0 + (0,05x)m_0 = [0,09 + 0,05x]m_0 \quad (\text{IV.3})$$

$m_0$ : masse de l'électron libre;  $m_e$ : masse effective de l'électron.

En utilisant la relation (IV.3) et en variant x, de 0.1 à 0.9 à pas de 0.2, les valeurs obtenues sont mentionnées dans le tableau IV.1:

**Tableau IV 1 : Valeur des masses effectives en fonction de x**

x	$Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$	$m_e$
0.1	$Cu In_{0.9}Ga_{0.1} Se_2$	$0.095 \times m_0$
0.3	$Cu In_{0.7}Ga_{0.3} Se_2$	$0.105 \times m_0$
0.5	$Cu In_{0.5}Ga_{0.5} Se_2$	$0.115 \times m_0$
0.7	$Cu In_{0.3}Ga_{0.7} Se_2$	$0.125 \times m_0$
0.9	$Cu In_{0.1}Ga_{0.9} Se_2$	$0.135 \times m_0$

En se référant aux travaux de Tinocco and al. [45], l'énergie du gap est donnée par cette relation:

$$E_g(y) = (1.620 - 0.840 y + 0.175 y^2) \text{ (eV)} \quad (\text{IV.4})$$

où  $y = 1 - x$ . En faisant varier x pour les valeurs de 0.1 à 0.9 avec un pas de 0.2, on obtient le tableau suivant :

**Tableau IV 2 : Energie du gap en fonction de x**

<b>x</b>	<b>CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub></b>	<b>me</b>	<b>Eg (eV)</b>
0.1	Cu In <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> Se <sub>2</sub>	0.095 × m <sub>0</sub>	1.005
0.3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0.105 × m <sub>0</sub>	1.118
0.5	Cu In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub>	0.115 × m <sub>0</sub>	1.243
0.7	Cu In <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> Se <sub>2</sub>	0.125 × m <sub>0</sub>	1.383
0.9	Cu In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> Se <sub>2</sub>	0.135 × m <sub>0</sub>	1.537

#### IV.2 Calculs des paramètres de maille a et c

L'évolution des paramètres de maille dans les semi-conducteurs type CIGS est fonction de différentes propriétés. Ces paramètres de maille sont directement liés aux propriétés structurales mais aussi aux propriétés électriques, électroniques etc. Deux relations liant les paramètres de maille a et c au rapport de stœchiométrie x ont été montrés à partir des fiches ASTM. Nous allons nous baser sur ces relations pour montrer l'évolution des paramètres de mailles en fonction des masses effectives de l'électron et de l'énergie du gap. Ces deux relations sont :

$$a = -0.1715x + 5.7837 \quad (\text{IV.5})$$

$$c = -0.58113x + 11.6115 \quad (\text{IV.6})$$

Avec  $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$  ; x étant lié au rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  d'après l'équation

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} = \frac{1}{1-x} \quad (\text{IV.7}) \text{ établie au chapitre I. Dans le tableau IV.3 est mentionné les valeurs des}$$

paramètres de maille en fonction du rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ .

**Tableau IV 3 : Paramètres de mailles en fonction de x dans le CIGS.**

<b>x</b>	<b>Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub></b>	<b>[Cu]/[In]</b>	<b>a(nm)</b>	<b>c(nm)</b>
0.1	Cu(In <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> )Se <sub>2</sub>	1.11	5.76	11.55
0.3	Cu(In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> )Se <sub>2</sub>	1.42	5.73	11.44
0.5	Cu(In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> )Se <sub>2</sub>	2	5.69	11.32
0.7	Cu(In <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> )Se <sub>2</sub>	3.33	5.66	11.20
0.9	Cu(In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> )Se <sub>2</sub>	10	5.63	11.09

#### IV.3 Détermination des paramètres de maille en fonction du rapport [Cu]/[In].

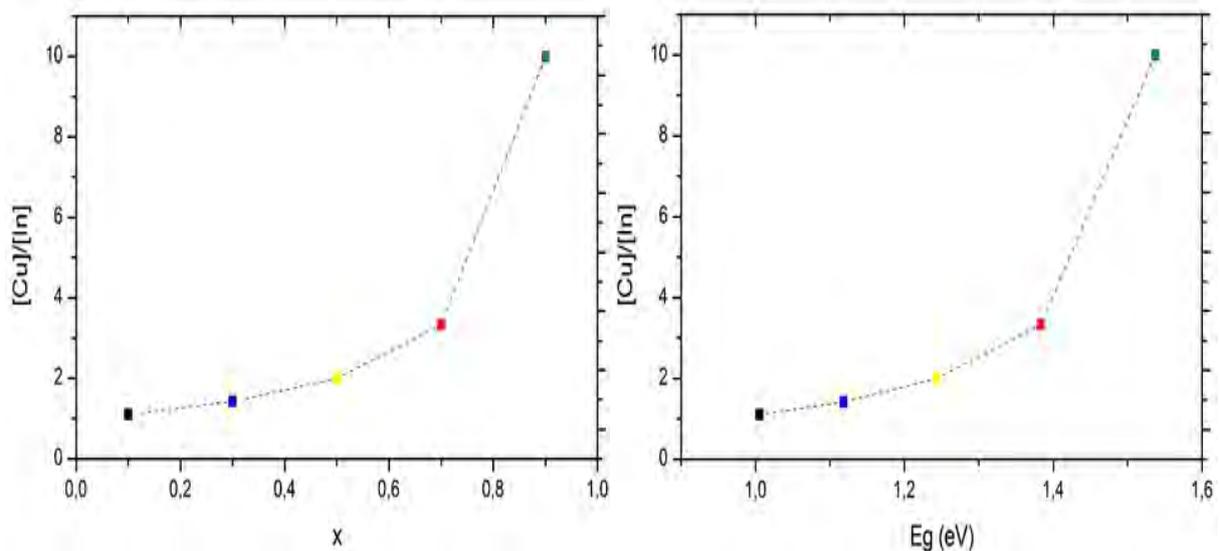
Les résultats de tous les calculs sont mentionnés dans le **tableau IV.4**. Nous y avons aussi mentionné les valeurs de la masse effective (me), la variation de Eg et du rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  en fonction de x, et des paramètres de maille en fonction aussi du rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ .

**Tableau IV 4 : Tableau récapitulatif des résultats.**

<b>x</b>	<b>CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub></b>	<b>me</b>	<b>[Cu]/[In]</b>	<b>a(nm)</b>	<b>c (nm)</b>	<b>Eg (eV)</b>
0.1	Cu In <sub>0.9</sub> Ga <sub>0.1</sub> Se <sub>2</sub>	0.095 × m <sub>0</sub>	1.11	5.76	11.55	1.005
0.3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0.105 × m <sub>0</sub>	1.42	5.73	11.44	1.118
0.5	Cu In <sub>0.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> Se <sub>2</sub>	0.115 × m <sub>0</sub>	2	5.69	11.32	1.243
0.7	Cu In <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> Se <sub>2</sub>	0.125 × m <sub>0</sub>	3.33	5.66	11.20	1.383
0.9	Cu In <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> Se <sub>2</sub>	0.135 × m <sub>0</sub>	10	5.63	11.09	1.537

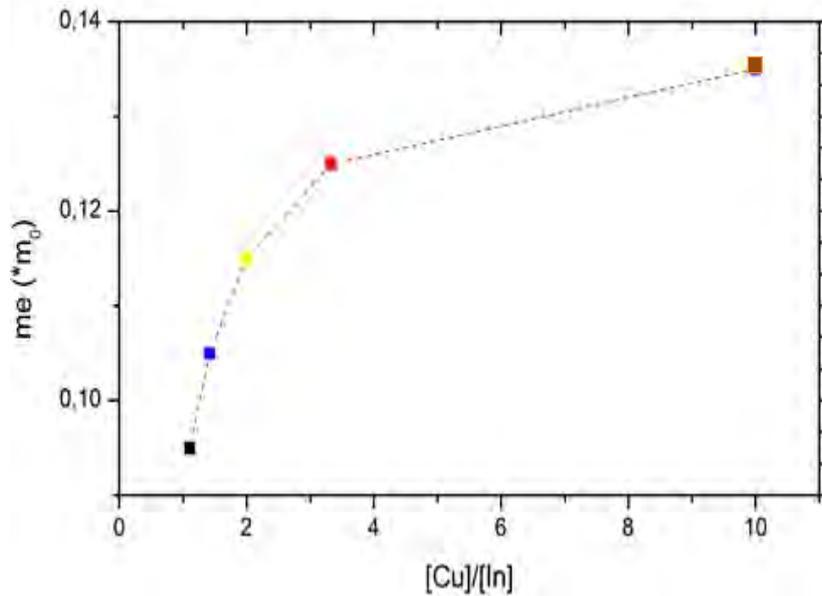
Pour les cellules solaires CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> non stœchiométrique, c'est-à-dire pauvre en Cu, le rapport [Cu]/[In] est supérieur à 1 pour les valeurs de x compris entre 0.1 et 0.9. Et ce rapport évolue de manière croissante si x augmente comme nous le montre la figure 1.

Ce rapport indique si l'absorbeur de la cellule est riche ou pauvre en Cu. Du point de vue expérimental, ce rapport est très important car il faudra l'optimiser pour avoir une cellule de grande performance. Dans cette intervalle de x, nous avons que des absorbeurs pauvres en Cu, car le rapport [Cu]/ [In] > 1. Du CuInSe<sub>2</sub> au CuGaSe<sub>2</sub>, l'augmentation du gap est notable du fait de l'insertion de Ga. En effet plus on augmente le taux de Ga sur le CuInSe<sub>2</sub>, plus le Ga se substitue à l'Indium et plus l'énergie du gap augmente. Ainsi de x compris entre 0.1 et 0.9, nous avons une augmentation du rapport [Cu]/ [In] en fonction de Eg (**figure IV.1**).



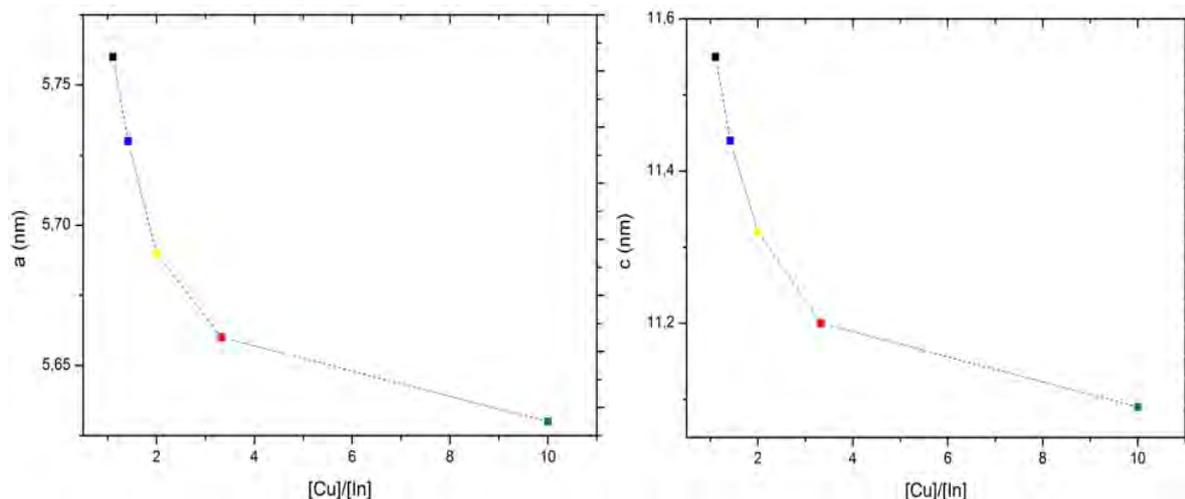
**Figure IV 1 : Variation du rapport [Cu]/ [In] en fonction de x et de Eg**

Concernant la masse effective de l'électron, son évolution avec le rapport [Cu]/ [In] est croissante. En effet on note une augmentation rapide de **me** en fonction du rapport [Cu]/ [In] (**figure IV.2**).



**Figure IV 2 : Variation de la masse effective de l'électron ( $m_e$ ) en fonction du rapport [Cu]/ [In]**

La masse effective optimale de l'électron pour une cellule de grande qualité est comprise entre  $m_e = 0.10m_0 - 0.11m_0$ . Il faut aussi noter que si le rapport [Cu]/[In] est beaucoup trop grand par rapport l'unité (suite numérique de raison 1), l'absorbeur dans ce cas sera loin de la zone optimale. En effet jusqu'à aujourd'hui, la meilleure cellule a été obtenu pour un absorbeur avec un rapport [Cu]/ [In]  $\approx 1.30-1.42$ . L'évolution des paramètres cristallins dépend aussi de ce rapport. Une étude de la dépendance a été faite. En effet les paramètres cristallins, dépendent fortement de la composition du matériau, et suivant la valeur du rapport [Cu]/ [In]. Les figures IV.3-a et IV.3-b nous donne une illustration de cette évolution.



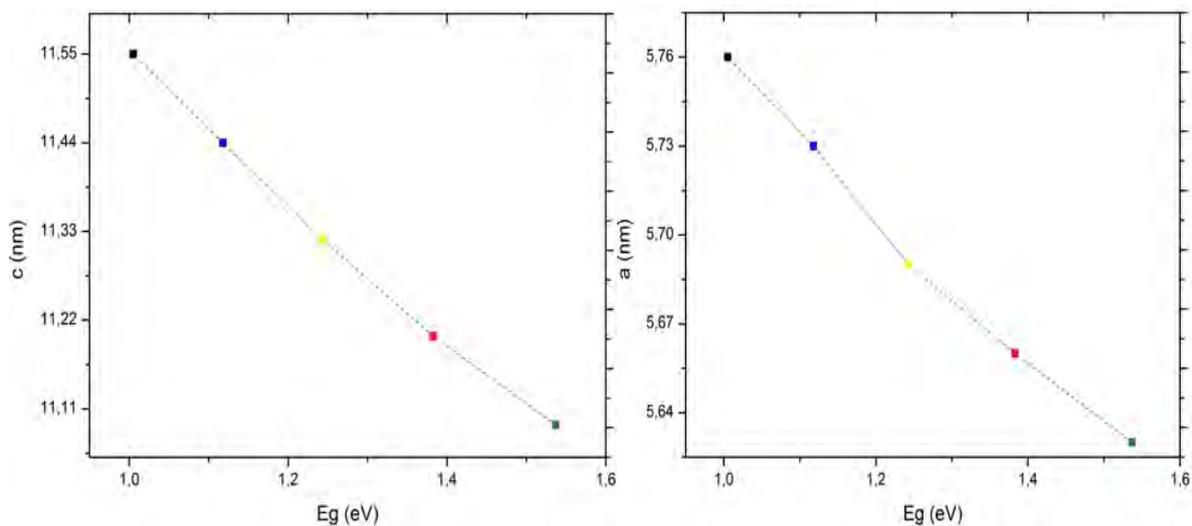
**Figure IV 3 : Evolution des paramètres de maille en fonction du rapport [Cu]/ [In]. (a) a ;(b) c**

On note une évolution similaire des paramètres cristallins (a et c). En effet, suivant que le rapport [Cu]/ [In] augmente, a comme b diminue de manière nette. Cette augmentation de ce

rapport étant liée à  $x$ , c'est-à-dire au rapport  $[Ga]/([Ga] + [In])$ , alors cette diminution des paramètres de maille à un rapport direct avec la composition des matériaux type  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ . Plus le taux de Ga augmente plus nous avons une diminution des valeurs des paramètres cristallins ( $a$  et  $c$ )

L'ajout de Ga sur le  $CuInSe_2$  agit aussi sur les paramètres cristallins ( $a$ ,  $c$ ) en affectant la taille moyenne des grains qui va donc diminuer au profit des joints de grains, d'où une recombinaison importante et une diminution de la performance électrique. En effet le gallium affecte le rapport des donneurs par rapport aux accepteurs en fonction de sa proportion dans le CIGS [18].

Cette remarque peut aussi être liée à l'énergie du gap, en effet l'augmentation du gap est proportionnel au taux de Ga dans le  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$ . Ainsi l'évolution du gap en fonction des paramètres cristallins sera identique à celle des paramètres cristallins en fonction du rapport  $[Cu]/[In]$ (figure IV.4-a et figure IV.4-b).



**Figure IV 4 : Paramètres cristallins (a et c) en fonction de  $E_g$ .**

Nous notons une régression linéaire des paramètres cristallins en fonction de l'énergie du gap. Ici des relations mathématiques peuvent être tirées de ces deux graphes. Une relation liant  $a$  et  $E_g$ , et une autre reliant  $c$  à  $E_g$ . Nous pouvons à l'aide d'Excel faire deux courbes de tendance : une linéaire et une autre polynomiale. Nous allons dans ces deux cas donner les équations qui régissent ces courbes.

#### ❖ Tendence linéaire

En supposant que ces graphes sont des droites et régis par une équation du type  $y = ax + b$ . Nous aurons les deux équations suivantes :

$$a = a_{a,Eg}E_g + b_{a,Eg} \quad (IV.8)$$

$$c = a_{c,Eg}E_g + b_{c,Eg} \quad (\text{IV.9})$$

Avec  $y_{a,Eg}$  l'équation de la droite régissant  $a$  en fonction  $E_g$  et  $y_{c,Eg}$  l'équation de la droite régissant  $c$  en fonction  $E_g$ . La détermination des équations de ces droites a été faite par Excel avec une option linéaire pour la tendance.

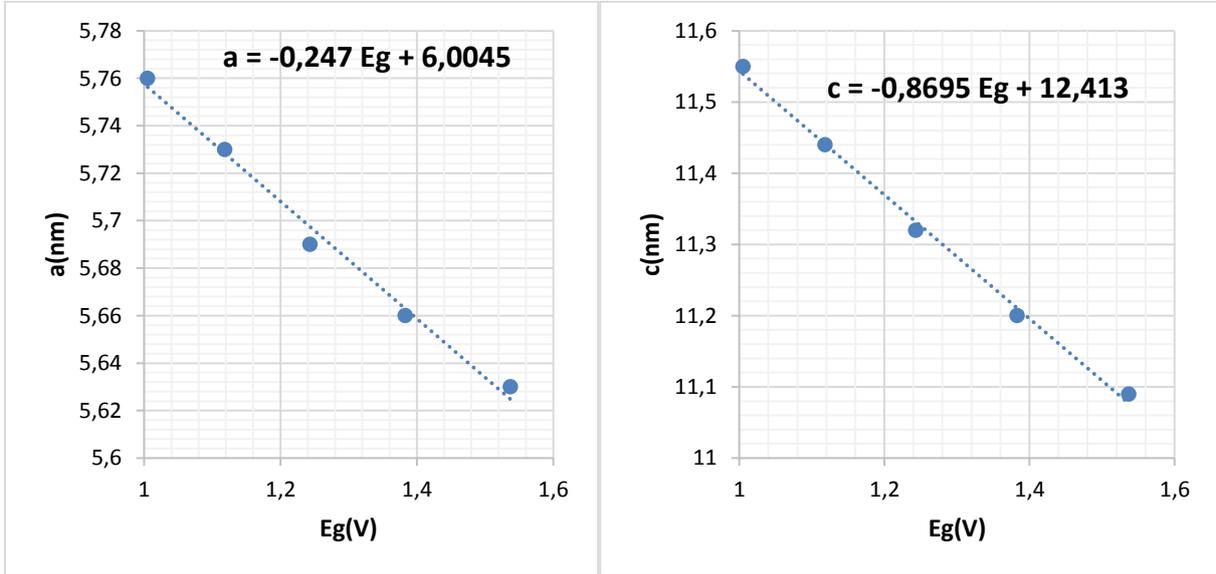


Figure IV 5 : Courbe de tendance de  $a$  et  $c$  en fonction de  $E_g$ .

Les équations régissant  $a$  et  $b$  en fonction de  $E_g$  sont donnée par IV.10 et IV.11 :

$$a = -0.247 E_g + 6.0045 \quad (\text{IV.10})$$

$$c = -0.8695 E_g + 12.413 \quad (\text{IV.11})$$

Des relations reliant directement les paramètres cristallins aux rapports  $[Ga]/([Ga] + [In])$   $[Cu]/[In]$  peuvent être donner en utilisant les équations (IV.7),(IV.10) et (IV.11). On aura les deux relations suivantes en intégrant la relation de  $E_g$  donné par (IV.4) :

$$a = -0.247 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right] + 6.0045 \quad (\text{IV.12})$$

$$c = -0.8695 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right] + 12.413 \quad (\text{IV.13})$$

En utilisant la relation (IV.7), on a l'expression  $(1-x) = ([Cu]/[In])^{-1}$ , ensuite en l'intégrant dans (IV.12) et (IV.13), on aura :

$$a = -0.247 \left[ 1.620 - 0.840 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-1} + 0.175 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-2} \right] + 6.0045 \quad (\text{IV.14})$$

$$c = -0.8695 \left[ 1.620 - 0.840 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-1} + 0.175 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-2} \right] + 12.413 \quad (\text{IV.15})$$

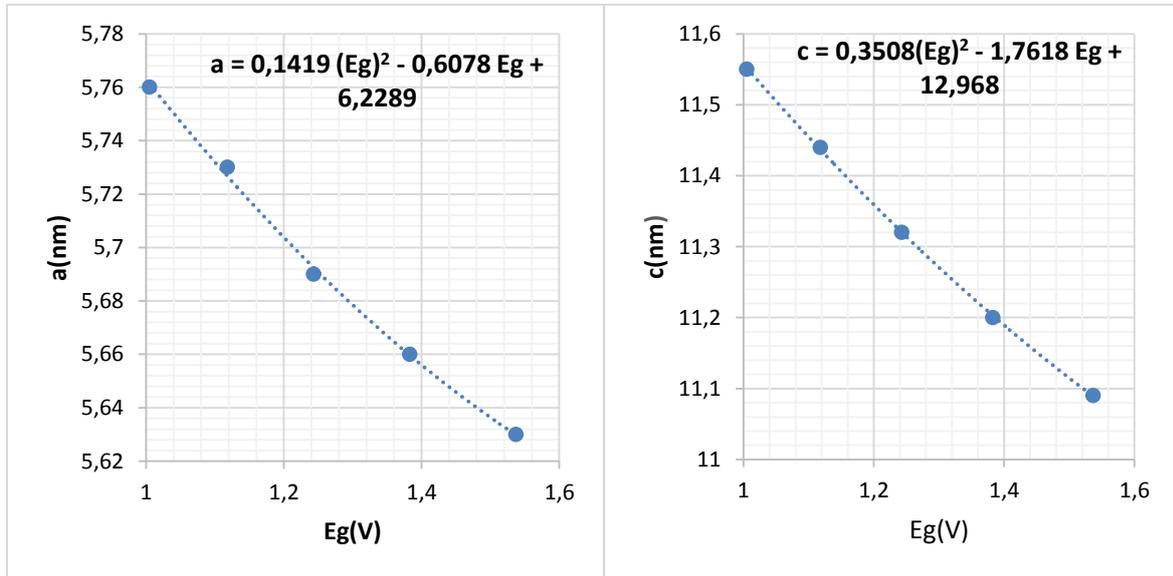
En rassemblant les constantes et les monômes de même degré, les expressions finales seront :

$$a = 5.60 + 0.2 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-1} - 0.043 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-2} \quad (\text{IV.16})$$

$$c = 11 + 0.73 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-1} - 0.152 \left( \frac{[Cu]}{[In]} \right)^{-2} \quad (\text{IV.17})$$

#### ❖ Tendence polynomiale

Les deux courbes sont données par les figures IV.6-a et IV.6-b. Deux relations polynomiales sont déterminées entre a, c et Eg.



**Figure IV 6 : Variation des paramètres de maille a and c en fonction de Eg.**

Ces deux équations sont :

$$a = 0.1419 (E_g)^2 - 0.6078 E_g + 6.2289 \quad (\text{IV.18})$$

$$c = 0.3508 (E_g)^2 - 1.7618 E_g + 12.968 \quad (\text{IV.19})$$

Remplaçons Eg par son expression donnée par l'équation :

$$a = 0.1419 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right]^2 - 0.6078 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right] + 6.2289 \quad (\text{IV.20})$$

$$c = 0.3508 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right]^2 - 1.7618 \left[ 1.620 - 0.840(1-x) + 0.175(1-x)^2 \right] + 12.968$$

#### (IV.21)

En utilisant l'équation  $(1-x) = \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1}$  et en l'intégrant dans les équations on aura :

$$a = 0.1419 \left[ 1.620 - 0.840 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 0.175 \left(\left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1}\right)^2 \right]^2 - 0.6078 \left[ 1.620 - 0.840 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 0.175 \left(\left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1}\right)^2 \right] + 6.2289$$

#### (IV.22)

$$c = 0.3508 \left[ 1.620 - 0.840 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 0.175 \left(\left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1}\right)^2 \right]^2 - 1.7618 \left[ 1.620 - 0.840 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 0.175 \left(\left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1}\right)^2 \right] + 12.968$$

#### (IV.23)

Et finalement après développement on a :

$$a = 0.004 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-4} - 0.04 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-3} + 0.08 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-2} + 0.13 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 5.62 \quad (IV.24)$$

$$c = 0.01 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-4} - 0.10 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-3} + 0.14 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-2} + 0.53 \left(\frac{[Cu]}{[In]}\right)^{-1} + 11.02 \quad (IV.25)$$

#### IV.4 Détermination de l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre en fonction du rapport $\frac{[Ga]}{[Ga]+[In]}$ .

Afin de pouvoir déterminer l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre plusieurs paramètres doivent être déterminés. En effet d'après l'expression de cette énergie donnée par l'équation suivante [46]:

$$R_y^* = 13,6eV \times \frac{\mu}{m_0} \times \frac{1}{\epsilon^2}$$

La connaissance de la masse réduite  $\mu$  est nécessaire. Pour les valeurs du constante diélectrique on se basera aux données prises dans la bibliographie. La masse  $m_0$  représente la masse de l'électron libre. La détermination de cette énergie se fera pour les valeurs de  $x$  suivantes :  $x=0$  ;  $x=1$  et  $x= 0,3$ . La valeur de  $x =0$  correspond au  $CuInSe_2$ ,  $x=0,3$  au meilleur rapport pour une cellule de plus grande rendement et  $x= 1$  au  $CuGaSe_2$ .

- **Calcul de la masse réduite  $\mu$**

L'exciton étant la liaison entre l'électron et le trou donc l'expression est donné :

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \text{ Avec } m_e : \text{ masse effective de l'électron et } m_h : \text{ la masse effective du trou.}$$

En utilisant l'équation IV.3, on a pu déterminer les différentes valeurs de la masse effective de l'électron. Elles sont consignées dans le tableau IV.3.

$$m_e(\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2) = 0,09m_0 + (0,05x)m_0 = [0,09 + 0,05x]m_0$$

**Tableau IV 5 : Masse effective de l'électron pour x=0; x=1 et x=0,3**

x	CuIn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	me
0	CuInSe <sub>2</sub>	0.09 × m <sub>0</sub>
0.3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0.105 × m <sub>0</sub>
1	CuGaSe <sub>2</sub>	0.14 × m <sub>0</sub>

Il nous reste à calculer les valeurs de la masse effective des trous. Connaissant celles pour x=0 [45] et x=1 [46], il ne nous reste qu'à calculer celle pour x=0,3. Pour cela nous allons utiliser la relation liant la densité d'états dans la bande de valence N<sub>v</sub> et la masse effective du trou m<sub>h</sub><sup>\*</sup>. Elle est donnée comme suivant :

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$m_h^* = \frac{\left( N_v / 2 \right)^{2/3} \times h^2}{2\pi k_B T}$$

N<sub>v</sub> (CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>) est égale à 9.10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>[8].

k<sub>B</sub> : constante de Boltzmann (1,38.10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>)

T : Température en Kelvin (K<sup>-1</sup>) : la température est prise pour 300K

h : Constante de Planck (J.s).

Après calcul, le tableau final IV.7 nous donne les valeurs des masses effectives des trous et des masses réduites exprimées en fonction de la masse de l'électron libre m<sub>0</sub>

**Tableau IV 6 : Masses effectives et Réduites pour x=0, x=0,3 et x=1**

x	CuIn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	m <sub>h</sub>	μ
0	CuInSe <sub>2</sub>	0,71 × m <sub>0</sub>	0,080 × m <sub>0</sub>
0.3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0,5 × m <sub>0</sub>	0,087 × m <sub>0</sub>
1	CuGaSe <sub>2</sub>	0,64 × m <sub>0</sub>	0,114 × m <sub>0</sub>

• **Calcul de l'énergie Excitonique de Rydberg de l'exciton libre**

L'exciton est caractérisé par son niveau d'énergie électronique  $R_y^*$ , situé dans la bande interdite. On note deux types d'exciton : celui décrit par Frenkel et celui décrit par Wannier. Pour Frenkel l'exciton est comme une paire électron-trou fortement liée mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre. Les excitons dits de Wannier ou libre sont au contraire délocalisés sur plusieurs molécules ou atomes. Nous allons calculer l'énergie excitonique de l'exciton libre et voir son évolution par rapport à x. Pour pouvoir calculer cette énergie, la connaissance de la constante diélectrique des différents matériaux est nécessaire. Les valeurs de ces constantes pour x = 1 et x = 0 sont extraites du logiciel SCAPS et pour celle ou x = 0,3 dans la référence [12].

Après calcul, nous avons obtenus ces valeurs mentionnées dans le tableau suivant :

**Tableau IV 7 : Energie excitonique de Rydberg de l'exciton libre en fonction de x**

x	CuIn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	m <sub>h</sub>	μ	ε	R <sub>y</sub> <sup>*</sup> (meV)
0	CuInSe <sub>2</sub>	0,71 × m <sub>0</sub>	0,080×m <sub>0</sub>	11,3	8,52
0.3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0,5 × m <sub>0</sub>	0,087×m <sub>0</sub>	13,6	6,4
1	CuGaSe <sub>2</sub>	0,64× m <sub>0</sub>	0,114×m <sub>0</sub>	11	12,8

L'interprétation et la validité de ces valeurs de l'énergie excitonique de Rydberg ne peuvent être faites que si les énergies de gap sont connues. En utilisant l'équation IV.4 :

$$E_g(y) = (1,620 - 0,840y + 0,175y^2)eV \text{ avec } y = 1 - x$$

On obtient les différentes énergies de gap mentionnées sur le tableau IV.8. Nous y avons aussi ajouté le rapport entre l'énergie du gap et l'énergie excitonique de Rydberg.

**Tableau IV 8 : Energie de Gap et son rapport avec l'énergie excitonique de Rydberg en fonction de x**

x	CuIn <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> Se <sub>2</sub>	μ	ε	R <sub>y</sub> <sup>*</sup> (meV)	Eg (eV)	(E <sub>g</sub> /R <sub>y</sub> <sup>*</sup> )10 <sup>3</sup>
0	CuInSe <sub>2</sub>	0,080×m <sub>0</sub>	11,3	8,52	0.955	0,112
0,3	Cu In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> Se <sub>2</sub>	0,087×m <sub>0</sub>	13,6	6,4	1.118	0,174
1	CuGaSe <sub>2</sub>	0,114×m <sub>0</sub>	11	12,8	1.620	0,126

Les valeurs de l'énergie excitonique de Rydberg de l'électron libre sont assez correctes puisque contenu dans la bande de gap. En analysant les rapports de l'énergie du gap en fonction de l'énergie excitonique de Rydberg, on note que celle ou x =0,3 reste supérieur à celles pour x=0 et x=1. Ceci peut être expliqué par le fait que les distorsions et les défauts sont supérieurs dans le Cu(In<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)Se<sub>2</sub>. En effet, avec l'ajout de Ga, les défauts intrinsèques et désordres structuraux augmentent.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'évolution de la masse effective et des paramètres de mailles en fonction de la stœchiométrie. **Nous avons montré que la masse effective des électrons dans le CIGS ( $0.1 < x \leq 0.9$ ) augmente avec le rapport [Cu]/[In] et que l'énergie du gap et  $x$  augmente aussi avec ce rapport.** Par rapport aux paramètres cristallins, nous avons noté une diminution avec l'augmentation de ce rapport ou de l'énergie du gap. Finalement des relations vérifiant la loi de Vegard ont été démontrées et relient le rapport [Cu]/[In] aux paramètres cristallins. Nous pouvons aussi affirmer qu'il y'a une relation polynomiale entre les paramètres de maille de la structure cristalline et la concentration de ces éléments dans les proportions de non stœchiométrie. Les valeurs de l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre ont aussi été calculées et on a pu voir que l'énergie excitonique est plus grande pour  $x=1$  et  $x=0$ .

# CONCLUSION GENERALE

En définitif après avoir montré notre procédé pour l'étude de ce sujet, les résultats ont été énumérés après chaque étape de l'étude. Cette étude nous a permis de pouvoir déterminer et élucider beaucoup de questions liées à la différence observée entre les cellules solaires riches en Cu et celles pauvres en Cu. Ces différences sont dues à plusieurs niveaux. On peut énumérer la stœchiométrie, l'effet tunnel, le taux de dopage, la charge des défauts. Tous ces éléments sont très liés et jouent un rôle majeur, sur les performances de la cellule. En effet, dans une cellule solaire CIGS, la stœchiométrie induit le taux de défauts et de dopage qui à leur tour jouent un grand rôle sur la recombinaison. Ainsi pour la cellule solaire CIGS riche en Cu est caractérisé par : une non stœchiométrie, un dopage élevé de l'absorbeur, densité de défauts basse et peu de recombinaison dans la base mais on note une forte recombinaison au niveau de l'interface CdS/CIGS par contre pour une cellule solaire CIGS pauvre en Cu, on note : une stœchiométrie, un dopage modéré de l'absorbeur, une densité de défauts élevée et une recombinaison élevée dans la base, et pas d'effet tunnel au niveau de l'interface CdS/CIGS.

Dans cet étude, nous avons défini la stœchiométrie des cellules solaires CIGS avec  $x$  compris entre 0 et 0,9 par rapport au rapport  $[Cu]/[In]$ . Nos résultats suite à nos simulations nous montrent de façon très nette et claire la relation qui existe entre les différents paramètres cités précédemment et nous explique en quoi ces phénomènes régissent le bon fonctionnement des cellules solaires à base d'absorbeurs CIGS. A partir de ces paramètres plusieurs cas de simulations et des comparaisons ont été faites :

- Avec effet tunnel et sans effet tunnel : défauts étant chargés ou neutres
- Avec traitement de surface et sans traitement de surface : défauts chargés et neutres

Les résultats de différents cas ont été comparés et les résultats majeurs tirés sont :

- La recombinaison assisté par effet tunnel au niveau de l'interface absorbeur CIGS riche en Cu/ Couche tampon est plus importante si les défauts de l'absorbeur sont chargés.
- Avec défauts neutres comme avec défauts chargés, la recombinaison par effet tunnel diminue le rendement

En dopage élevé de l'absorbeur ( $10^{16}$ - $10^{17}$ - $10^{18}$  selon la charge des défauts), c'est-à-dire riche en Cu, le rendement de la cellule est de **1,49 %** moins important que la cellule avec absorbeur pauvre en Cu ou le rendement est de l'ordre de **15,96 %**. A ce niveau on a pu voir que le dopage élevé de l'absorbeur est très nuisible au rendement de la cellule solaire CIGS quel que soit le type de la charge des défauts. L'impact de la charge des défauts se trouve sur

la considération à savoir si l'absorbeur est riche ou pauvre en Cu. En effet avec les défauts neutres : le dopage de la cellule pauvre en Cu se situe entre  $10^{14}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , contrairement aux défauts chargés ou le dopage se situe entre  $10^{14}$  à  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . L'intérêt de la charge des défauts est ainsi de réduire le dopage élevé des absorbeurs riches en Cu. Par rapport à l'évolution des paramètres électriques avec le dopage de l'absorbeur on a pu voir :

- La tension de circuit ouvert de la cellule solaire CIGS augmente avec le dopage quel que soit le type de charge ;
- $J_{sc}$  diminue avec le dopage quel que soit le type de charge ;
- Le rendement quantique est plus important en dopage faible qu'en dopage élevé, ou en autre terme le rendement quantique de la cellule avec absorbeur pauvre en Cu est supérieur à celui de la cellule avec absorbeur riche en Cu.

L'impact de la recombinaison assistée par effet tunnel sur les performances de la cellule solaire CIGS riche en Cu est très net. On a pu voir que sans cette recombinaison le rendement de la cellule a augmenté passant de **11,66 à 14,97 %**. Ceci montre l'intérêt du traitement de surface qui a pour effet de réduire cette recombinaison. Cependant quel que soit le type de la charge l'effet de cette recombinaison est le même, c'est-à-dire nuisible à la performance de la cellule.

Au final, on a essayé de montrer l'intérêt réel du traitement de surface sur l'amélioration des performances électriques de la cellule. En comparant la cellule pauvre en Cu et la cellule riche en Cu sans traitement de surface on note une différence nette de **plus de 4%** sur le rendement. L'effet du traitement de surface a été de réduire et de faire passer le rendement de la cellule à **13,65 %** avec un gain de **2%** par rapport à celle sans traitement de surface.

L'évolution des paramètres de maille par rapport à la stœchiométrie a été montrée. Nous avons à partir de deux relations reliant les paramètres de maille à  $x$ , démontré qu'une relation nette existe entre ces paramètres et la stœchiométrie. Ainsi des relations ont été déterminées suivant la tendance linéaire et polynomiale. Ces relations vérifient la loi de Vegard stipulant qu'il y'a une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et les concentrations de ces éléments. Nous pouvons aussi en affirmer qu'il y'a une relation polynomiale entre les paramètres de maille et le rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  dans les proportions non stœchiométriques.

L'énergie excitonique de l'exciton libre dans trois compositions différentes  $x=0$ ,  $x=0,3$  et  $x=1$  ont été calculée, et les trois valeurs trouvées se trouvent comprises dans les énergies de gap respectives de chaque composition. Ainsi plusieurs pistes d'études expérimentales peuvent être tirées de cette étude et peuvent faire l'objet de prolongement ou de perspectives. Parmi

ces pistes nous pouvons citer : Etude du niveau de diffusion du Cd dans un absorbeur riche en Cu. En effet cette piste pourra aider à voir si la diffusion du Cd est à l'origine ou accentue la recombinaison au niveau de l'interface riche en Cu / Couche tampon CdS. Nous pouvons étendre nos études avec la comparaison du rendement quantique, de la conductance, les diagrammes de Bode et de Nyquist entre les cellules avec absorbeurs pauvres en Cu et riche en Cu.

## REFERENCES

- [1]. Lydie Ribeaucourt : *Electrodéposition et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> pour les cellules solaires*, Thèse de Doctorat.Pastel-00649779, Université Pierre et Marie CURIE version 1-8 Décembre 2011, p. 10,17-18-19
- [2]. **La Proclamation de Marrakech pour l'Action en faveur de notre climat et le Développement Durable**, COP 22, 2017 pages 1-2.
- [3]. José Miguel Navarro, *Cellules Photovoltaïques Organiques Transparentes Dans Le Visible*, DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier Discipline ou spécialité : Matériaux, Technologies et Composants de l'Electronique* Le 23 octobre 2008, p. 3-5-6-7
- [4]. Emmanuel AMY DE LA BRETEQUE, *Etude du comportement thermique de modules photovoltaïques en vue de la prédiction de leur production électrique sur site*, Université de Provence, Thèse de doctorat Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur, p.18-19.
- [5]. Alain RICAUD, *Modules Photovoltaïques Filières technologiques*, Gérant de CYTHELIA Consultants (Savoie-Technolac) Professeur associé à l'Université de Savoie Ancien directeur de France-Photon (Angoulême), Solarex Corp (Frederick, Md), et Solems SA (Palaiseau), D 3 940 – 9
- [6]. Carsten Deibel, *Defect Spectroscopy on Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Based Heterojunction Solar Cells: Role of the Damp-Heat Treatment*, Thèse en Physique, Université de Oldenburg, 2002,p.18-19
- [7]. Nguyen Hong Quang, *The Role of the Heterointerfaces in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell with Chemical Bath Deposited Buffer Layers*, Université de Stuttgart,2004, p.12
- [8]. **Charles ROGER**, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, Octobre 2013, p.14
- [9]. Mouhamadou M. SOCE, Alain K. EHEMBA, Amsata NDIAYE, Gérôme SAMBOU, Moustapha DIENG, *Determination of Effective Masses of Electron an Evolution of the Lattice Parameters in no Stoichiometric Cu(In<sub>1-x</sub>,Gax)Se<sub>2</sub> Chalcopyrite Thin Film Solar Cell*, 2017, p.4.

- [10]. Mr Hamida Farouk, *Croissance et Etude du matériau  $CuIn_{0.25}Ga_{0.75}Se_2$  obtenu par Mécanosynthèse*, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-ANNABA-Algérie, 2010, p.20.
- [11]. Amar Hichem, *Propriétés électriques de cellule solaire à base de diSéléniure de Cuivre Indium Galium  $CuIn(1-x)GaxSe_2$  (CIGS)*, Master Électronique, Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie, 2014
- [12]. Roland Scheer, *Hans-Werner Schock- Chalcogenide Photovoltaics*, Physics, Technologies, and Thin Film Devices, Livre, WILEY-VCH, Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2011, p.123-185-243.
- [13]. Mouhamadou M SOCE, *Pourquoi utilise-t-on les cellules à base d'absorbeurs CIGS non stœchiométriques*, Mémoire, UCAD, Département de Physique, LASES, 2014, p.23
- [14]. Idir DEHMOUS, Etude des couches minces de  $CuInSe_2$  pour une application photovoltaïque, **Mémoire de Master**, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, 2012, p.36
- [15]. Jonas MAMLSTROM, *On Generation and Recombinaison in  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin film solar cells*, University UPPSALA, Digital Comprehensive summaries of Uppsala Dissertations from the faculty of science and technique, 2005, p.8
- [16] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, “*Defect physics of the  $CuInSe_2$  chalcopyrite semiconductor*”, *Phys. Rev. B*, vol. 57, 1998, p. 9642–9656,
- [17]. Bing Huang, Shiyu Chen, Hui-Xiong Deng, Lin-Wang Wang, Miguel A. Contreras, Rommel Noufi, and Su-Huai Wei, *Origin of Reduced Efficiency in  $Cu(In,Ga)Se_2$  Solar Solar Cells With High Ga Concentration: Alloy Solubility Versus Intrinsic Defects*, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, VOL. 4, NO. 1, JANUARY 2014, p.3-4
- [18]. Carsten DEIBEL, *Defect Spectroscopy on  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Based Heterojunction Solar Cells: Role of the Damp-Heat Treatment*, Département de Physique, Université de Oldenburg Allemagne, Thèse de Doctorat, 17 Décembre 2002, p.3
- [19]. Charles Roger, *Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques*, Thèse de doctorat Unique, Laboratoire des Composants pour la

Récupération d'Énergie (LCRE) dans l'École Doctorale d'Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Énergétique Environnement Procédés Production (I-MEP<sup>2</sup>), p.21-22-23

[20]. Susanne SIEBENTRITT\*, Levent GÜTAY, David REGESCH, Yasuhiro AIDA, Valérie DEPREDURAND, *Why do we make Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells non-stoichiometric?* 2013, p.18-19-20-21.

[21]. <http://www.lpa.ens.fr/spip/spip.php?article226>. Date de consultation : le 21/07/2016

[22]. Christophe BALLIF, *Propriétés électriques et optiques de couches minces de WS<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub> en vue d'applications photovoltaïques*, Thèse 1998, p. 33-34-35.

[23]. P.BLOOD et J.W.Orton, *the electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states*. Academic Press, New York 1992.

[24]. Manuel J. Romero, Kannan Ramanathan, Miguel A. Contreras, Mowafak M. Al-Jassim, *Cathodo-luminescence of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films used in high-efficiency solar cells*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4770, 2003, p.3-4

[25]. ZHANG Li\*\*, HE Qing, JIANG Wei-Long, LI Chang-Jian, SUN Yun ; *Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Thin Films on Flexible Polyimide Sheet: Structural and Electrical Properties versus Composition* ; The Tianjin Key Laboratory for Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, 2009, p.026801-3.

[26]. S.KUGLER: Lectures of amorphous semiconductors, *Optical Properties*. 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 19-24 Aout 2007, p.8.

[27]. Levent GUTAY, David REGESCH, Jes K. LARSEN, Yasuhiro AIDA, Valérie DEPREDURAND, and Susanne SIEBENTRITT, *Influence of copper excess on the absorber quality of CuInSe<sub>2</sub>*, Laboratory for Photovoltaics, University of Luxembourg, L-4422 Belvaux, Luxembourg, 2011, p.151912-2.

- [28]. M. TURCU, O. PAKMA, and U. RAU, *Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu (In, Ga) (Se, S) <sub>2</sub> heterojunction solar cells*, Institute of Physical Electronics (IPE), University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 47,70569 Stuttgart, Germany, 08 Avril 2002, p. 2598-2600.
- [29]. T. Wada, S. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Sato, T. Negami, M. Nishitani, *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. on Photovolt. Energy Conv* (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998), p 403
- [30]. Nguyen Hong Quang, *The Role of the Heterointerfaces in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell with Chemical Bath Deposited Buffer Layers*, Thèse de Doctorat, Institut Physique et Chimie de l'Université de Stuttgart, 2004, p.20
- [31]. Yasuhiro AIDA, Valérie DEPREURAND, Jes K LARSEN, Hitoshi ARAI, Daisuke TANAKA, Masato KURIHARA et Susanne SIEBENTRITT, *Cu-rich CuInSe<sub>2</sub> solar cells with a Cu-poor surface*, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS Prog. Photovolt: Res. Appl. (2014)
- [32]. M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve, *Thin Solid Films*, 361-362 *Modelling polycrystalline semiconductor solar cells*, 2000, p.527-532.
- [33]. K. Decock, P. Zabierowski, M. Burgelman, *Journal of Applied Physics*, 111. *Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells*, 2012, p.043703
- [34]. K. Decock, S. Khelifi, M. Burgelman, *Thin Solid Films*, 519. *Modelling multivalent defects in thin film solar cells*, 2011, p.7481-7484.
- [35]. M. Burgelman, J. Marlein, *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia, WIP, Monchen. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS, September 2008, p.2151-2155
- [36]. J. Verschraegen, M. Burgelman, *Thin Solid Films*, 515. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS, 2007, p.6276-6279.

- [37]. S. Degraeve, M. Burgelman, P. Nollet, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan,. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3, May 2003, p.487-490
- [38]. A. Niemegeers, M. Burgelman, *Proceedings of 25nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington D.C. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells, April 1996, p.901-904
- [39]. Yan XU, *Fabrication et caractérisation des films CuInGaSe<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique Etude des défauts par la spectroscopie des pièges profonds par la charge*, THÈSE DE DOCTORAT, Université de NANTES, 2014, p.142.
- [40]. SOCE Mouhamadou M, DIENG M., EHEMBA A.K., DIALLO D., WADE I., *Influence of the doping of the absorber and the charged defects on the electrical performance of CIGS solar cells*, International Journal of Scientific and Research Publications, ISSN 2250-3153, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, 2015
- [41]. Mouhamadou M. SOCE, Alain k. Ehemba\*, Ousmane Diagne, Djimba Niane, Moustapha Dieng, *Influence of the Recombination Assisted by Tunneling Effect and Influence of the Surface Treatment on the Electric Performances of Cu-Rich Solar Cells Based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*, **American Journal of Energy Research**, 2017, Vol. 5, No. x, xx Available online at <http://pubs.sciepub.com/ajer/5/x/x> ©Science and Education Publishing DOI:10.12691/ajer-5-x-x
- [42]. B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [43]. Clas Persson.2008.Anisotropic hole-mass tensor of CuIn<sub>1-x</sub>Gax(S,Se)<sub>2</sub>: **Presence of free carriers narrows the energy gap**.Appl. Phys. Lett. 93, 072106; DOI: 10.1063/1.2969467
- [44].T. Tmoco, C. Rincon, M. Quintero and G. S Perez.1991. **Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuInyGa 1-y Se2alloys**.Phys. stat. sol. (a) 124, 427
- [45] F. Luckert,M. V. Yakushev,C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, R.W Martin.2010.**Diamagnetic shift of the A free exciton in CuGaSe2 single crystals**. APPLIED PHYSICS LETTERS **97**, 162101.DOI:10.1063/1.3502603
- [46] F. Luckert, M. V. Yakushev, C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, R.W Martin.2010.**Excited states of the free excitons in CuInSe2 single crystals**. APPLIED PHYSICS LETTERS **97**, 152110.DOI:10.1063/1.3502603

## ARTICLES PUBLIEES

1. **SOCE Mouhamadou M, DIENG M., EHEMBA A.K., DIALLO D., WADE I.,** *Influence of the doping of the absorber and the charged defects on the electrical performance of CIGS solar cells*, **International Journal of Scientific and Research Publications**, ISSN 2250-3153, University Cheikh Anta Diop, Dakar, 2015
2. **SOCE MOUHAMADOU MAMOUR, EHEMBA ALAIN KASSINE, DIALLO DEMBA, WADE IBRAHIMA, DIENG MOUSTAPHA,** *Determination of the Excitonic Rydberg energy, the exciton Bohr radius for free exciton according to the ratio  $[Ga]/(Ga + In)$  and bandgap energy in the chalcopyrite solar cell*, **International Journal of Advanced Research (IJAR)**,2016
3. **MOUHAMADOU M. SOCE, ALAIN K. EHEMBA, AMSATA NDIAYE, GÉRÔME SAMBOU, MOUSTAPHA DIENG,** *Determination of Effective Masses of Electron an Evolution of the Lattice Parameters in no Stoichiometric  $Cu(In_{1-x},Ga_x)Se_2$  Chalcopyrite Thin Film Solar Cell*, 2017, **International Journal of Engineering Research ISSN:2319-6890 (online),2347-5013(print) Volume No.6, Issue No.5, pp :275-280**
4. **MOUHAMADOU M. SOCE, ALAIN K. EHEMBA, OUSMANE DIAGNE, DJIMBA NIANE, MOUSTAPHA DIENG,** *Influence of the Recombination Assisted by Tunneling Effect and Influence of the Surface Treatment on the Electric Performances of Cu-Rich Solar Cells Based on  $Cu(In,Ga)Se_2$* , **American Journal of Energy Research**, 2017, Vol. 5, No. x, xx Available online at <http://pubs.sciepub.com/ajer/5/x/x> ©Science and Education Publishing DOI:10.12691/ajer-5-x-x

## Résumé

Ce travail porte sur les cellules solaires à base d'absorbeurs  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ . Ce sont des cellules solaires avec des rendements très prometteurs. Jusque-là plusieurs questions liées à ces types de cellules ne sont pas encore résolues d'où un avenir encore plus prometteur.

Pour ces types de cellules suivant la stœchiométrie de l'absorbeur, les caractéristiques électriques changent. En effet les cellules solaires avec absorbeur non stœchiométrique ont un rendement meilleur que celles avec absorbeur stœchiométrique. Nous avons définis la stœchiométrie de ces absorbeurs en fonction du rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  pour des valeurs de  $x$  compris entre 0,1 et 0,9. Ainsi le fait que les cellules solaires avec absorbeur stœchiométrique n'atteignent pas le rendement de celui avec absorbeur non stœchiométrique est dû à une forte recombinaison au niveau de l'interface CdS/CIGS. Cette forte recombinaison est amplifiée par l'effet tunnel entraîné par le dopage fort de l'absorbeur stœchiométrique. Pour régler ce problème d'interface, la diminution du teneur en Cu est nécessaire et permettra de réduire le dopage. Nous avons simulé plusieurs cas de figures, et nous avons noté que la réduction du dopage par le traitement de surface est très efficace car elle permet en même temps d'estomper ou de diminuer l'effet de la recombinaison par effet tunnel au niveau de l'interface CdS/CIGS. Nous avons aussi déterminé par le calcul, l'évolution des paramètres de mailles en fonction de  $x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]}$  et avons déterminé deux relations liant les paramètres de mailles  $a$  et  $c$  en fonction du rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ . Ces relations sont obtenues dans deux approches différentes : linéaire et polynomiale. Et pour terminer, l'énergie excitonique de Rydberg de l'exciton libre a été calculé pour  $x=0; 1$  et  $0,3$ .

**Mots clés :** Stœchiométrie, défaut, recombinaison, dopage, effet tunnel, paramètres de maille, énergie excitonique de Rydberg, exciton libre.

## Abstract

This research work main on the solar cell based  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  absorber. It is the solar cells with the promising efficiency and many questions linked at these solar cells aren't answer where

For these types of cells according to the stoichiometry of the absorber, the electrical characteristics change. Indeed, the solar cells with non-stoichiometric absorber have a better efficiency than those with stoichiometric absorber. We have defined the stoichiometry of these absorbers as a function of the  $[\text{Cu}] / [\text{In}]$  rapport for values of  $x$  between 0.1 and 0.9. Thus the fact that the solar cells with stoichiometric absorber do not reach the efficiency of the one with the non-stoichiometric absorber is due to a strong recombination at the CdS / CIGS interface. This strong recombination is amplified by the tunneling effect caused by the strong doping of the stoichiometric absorber. To overcome this interface problem, the reduction of the Cu content is necessary and will reduce doping. We have simulated several cases and we have noted that the doping reduction by the surface treatment is very effective because it at the same time makes it possible to blur or to diminish the effect of the recombination by tunnel effect at the level of CdS / CIGS interface.

We also determined by the calculation, the evolution of the lattice parameters according to  $x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]}$  and determined two relations linking the lattice parameters  $a$  and  $c$  as a function of the rapport  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ . These relationships are obtained in two different approaches: linear and polynomial. Finally, the Rydberg exciton energy of the free exciton was calculated for  $x = 0; 1$  and  $0.3$ .

**Key words:** Stoichiometry, defect, recombination, doping, tunneling effect, lattice parameter, Excitonique Rydberg Energy, free exciton.