
GÉNÉRALITÉS SUR LES COUCHES MINCES

Introduction :

Les techniques permettant de réaliser des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, polymères, supraconducteurs, etc. Leurs applications s'étendent sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie biomédicale, etc.

En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyses des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux [1]. Dans ce chapitre nous énumérerons d'abord les cellules solaires en couche mince, ensuite les cellules solaires à base de CIGS et enfin faire une présentation détaillée de la cellule CIGS étudiée.

I.1-Définition d'une couche mince :

Une couche mince est une fine couche d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat" dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un petit nombre de couches atomiques possède des propriétés très différentes. Par exemple la réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de même pour la conductivité électrique. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige, généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [1].

I.2- Les cellules solaires en couche mince :

I.2.1- Principe de Fonctionnement des cellules solaires à base de couches Minces

La cellule solaire est un composant semi-conducteur qui convertit l'éclairement incident en puissance électrique. Le phénomène mis en jeu, l'effet photoélectrique, consiste à l'apparition d'une différence de potentiel produite par la génération de porteurs de charge par excitation lumineuse au voisinage d'une jonction.

La cellule solaire est composée de deux semi-conducteurs dont l'un est dopé N (électron majoritaire) et l'autre est de type P (trou majoritaire) séparés par une jonction PN dont le fonctionnement est basé sur l'absorption du flux lumineux solaire

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière [1].

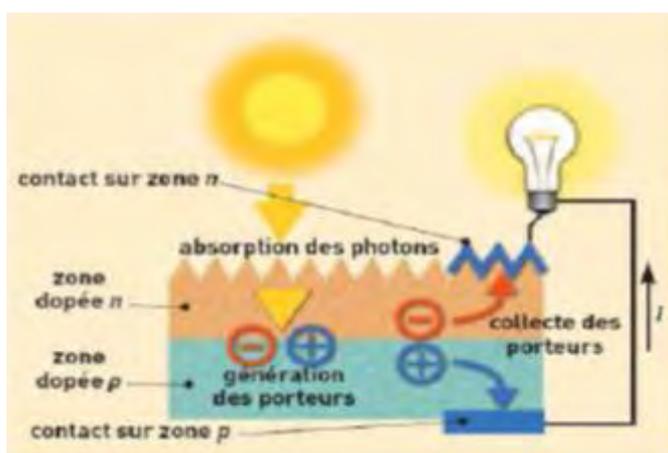


Figure I- 1: principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [1].

Le principe de l'effet photovoltaïque est le suivant :

1. les photons (grains de lumière) heurtent la surface du matériau photovoltaïque.
2. Ils transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière, qui se mettent alors en mouvement dans une direction particulière,
3. Le courant électrique continu qui se crée est alors recueilli par des fils métalliques très fins connecter les uns aux autres et acheminé à la cellule suivante [1].

I.2.1.1 Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction. Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelé « Gap »), qui est l'écart d'énergie entre sa bande de

valence (notée E_V) et sa bande de conduction (notée E_C), de l'ordre de quelques eV. On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite.

$$E_g = E_C - E_V \quad (\text{Eq.I.1})$$

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau pur et ne possède aucun défaut cristallin. La transition des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction est rendue possible uniquement par activation thermique. Le niveau de Fermi est situé à égale distance de la bande de valence et de la bande de conduction, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction, que de trous dans la bande de valence. Ces matériaux peuvent être dopés en semi-conducteur de type P ou de type N.

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau (lacunes, atomes de valence inférieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

Le dopage de type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau (lacune, atomes de valence supérieure aux autres atomes constituant le réseau cristallin...), qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

I.2.1.2- La jonction P-N

La mise en contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semi-conducteur de type N crée une jonction P-N. Cette mise en contact va entraîner une migration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction afin d'équilibrer les niveaux de Fermi. Cette migration va conduire à un appauvrissement en porteur de la zone située à proximité de l'interface des deux semi-conducteurs, laissant ainsi des charges fixes sur des ions, chargés négativement dans la partie P et positivement dans la partie N. Dans cette zone de déplétion, appelée zone de charge d'espace (ZCE), le semi-conducteur de type P devient chargé négativement, et le semi-conducteur de type N devient chargé positivement. Une différence de potentiel (V_{eq}) s'établit alors à l'interface des deux semi-conducteurs, créant ainsi un champ électrique orienté de P vers N. En dehors de la ZCE, les semi-conducteurs restent neutres. Un schéma représentant les diagrammes énergétiques des deux semi-conducteurs avant et après leur mise en contact est représenté sur la Figure I-2. Lorsque les

deux semi-conducteurs sont issus d'un même matériau, on parle d'homojonction (comme les cellules solaires à base de silicium). Lorsqu'ils sont issus de matériaux différents, On parle d'hétérojonction (comme les cellules à base de CIGS)

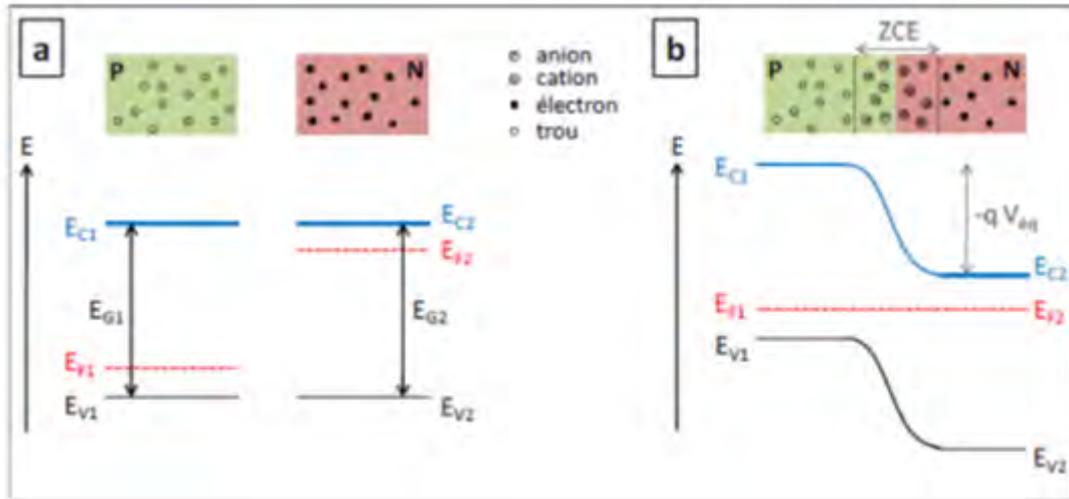


Figure I- 2: Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N avant (a), et après (b) mise en contact, présentant la position des bandes de valence (BV), des bandes de conduction (BC), des niveaux de Fermi (EF) et des largeurs de bande interdite (Eg) [2].

À l'équilibre, les niveaux de Fermi sont alignés. Lorsqu'on polarise la diode, il devient possible de contrôler l'énergie entre ces deux niveaux de Fermi. Une polarisation directe permet d'abaisser la barrière de potentiel entre les deux semi-conducteurs, permettant ainsi un passage des électrons du semi-conducteur de type N vers le semi-conducteur de type P (au-delà d'une tension seuil). Au contraire, une polarisation en inverse augmente cette barrière de potentiel et bloque le passage des électrons. Ces deux situations sont représentées sur la Figure I-3. Dans ces conditions, la caractéristique courant-tension $J(V)$ correspondante est celle d'une diode. L'équation qui régit son fonctionnement est la suivante :

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (\text{Eq.I - 2})$$

Où J_0 est la densité de courant de saturation, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, T est la température (en kelvin), et q est la charge de l'électron

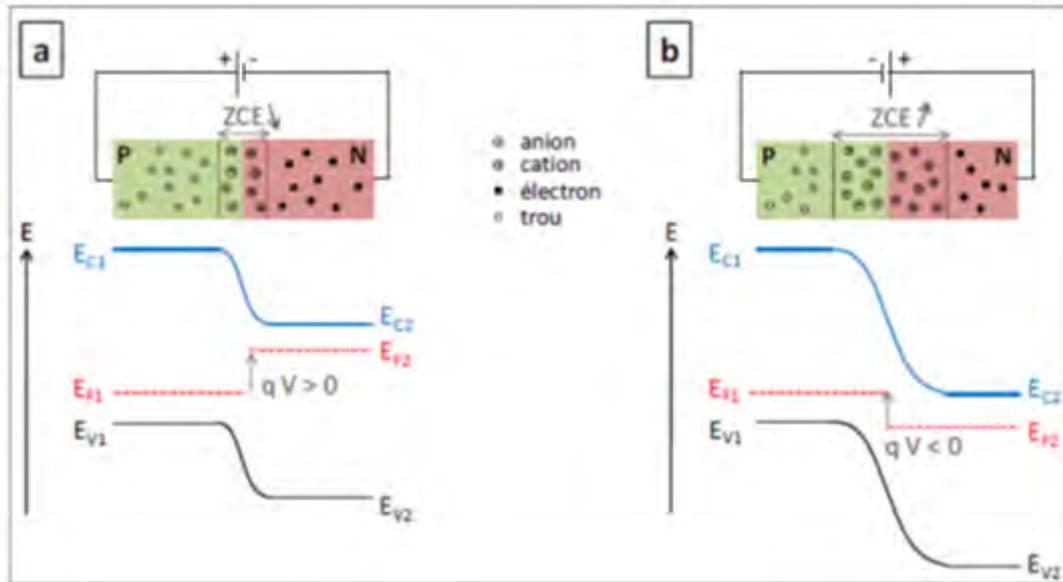


Figure I- 3: Diagramme énergétique d'une jonction P-N lors d'une polarisation en directe (a) et en inverse (b) [2].

Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé, il va absorber les photons d'énergie supérieure à son gap. Cette absorption conduit à l'excitation d'un électron, qui passe alors de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans un semi-conducteur isolé, l'électron va finir par se désexciter et par se recombiner avec les trous de la bande de valence.

Dans une jonction P-N, la présence du champ électrique et du gradient de porteur va permettre à une partie des électrons photogénérés de diffuser vers le semi-conducteur de type N avant leur recombinaison. Il y a alors apparition d'un photocourant (J_{ph}) de porteur minoritaire, de signe opposé à celui du courant de diffusion des porteurs majoritaires, lorsque la diode est à l'obscurité. Cette situation est présentée sur la figure I-4, en situation de circuit-ouvert. Sous éclairage, la caractéristique $J(V)$ de la diode devient :

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right) - J_{ph} \quad (Eq.I - 3)$$

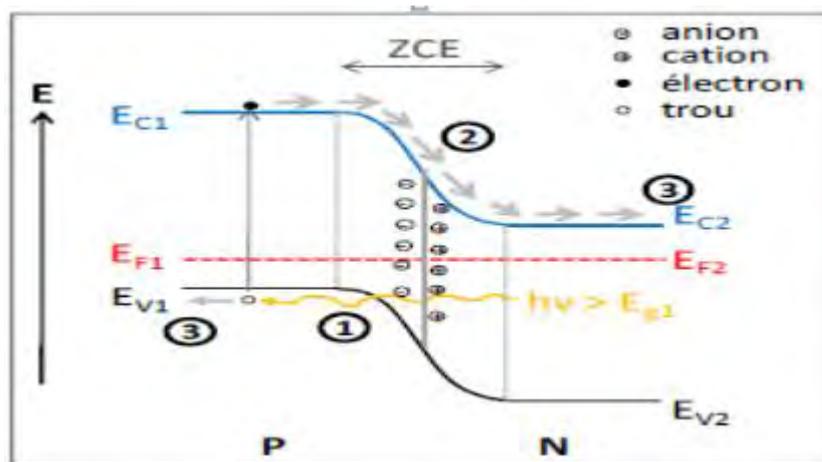


Figure I- 4: Diagramme énergétique d'une jonction P-N sous éclairage, en situation de circuit-ouvert 1) Création d'une paire électron-trou ;2) séparation des charges par la jonction P-N ;3) Collecte des porteurs [2].

I.2.2-Différentes types de cellules solaires en couche mince

a) Les cellules solaires à couches minces à base de Tellure de cadmium (CdTe)

Jusqu'à une date récente, il était admis que la filière à base de sulfure de Cadmium et de Tellure de Cadmium (CdS-CdTe) représentait l'une des approches les plus prometteuses pour le photovoltaïque terrestre. La valeur de 1,45eV de la bande d'énergie interdite du CdTe est idéalement adaptée au spectre solaire. En outre, son très grand coefficient d'absorption fait que la quasi-totalité du spectre est absorbé sur une profondeur de 2 μ m.

Les résultats de rendement de conversion sont très encourageants : près de 11% sur une surface de 4900 cm². Cependant, les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du Cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière [6].

b) Les cellules solaires a couches minces à base de CuInSe₂ et Cu(In,Ga) Se₂

Le début de la production à plusieurs endroits fournit un nouveau défi pour la recherche sur ce matériau.

Cependant, ces accomplissements récents sont basés sur une longue histoire de recherche et de développement technologique. Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ (ou CIS) a été synthétisé pour la première fois par Hahn en 1953. En 1974, ce matériau a été proposé comme matériau photovoltaïque avec une efficacité de conversion de puissance de 12% pour une pile solaire monocristalline. Dans les années 1983-84, Boeing Corp a obtenu des rendements au-dessus de 10% des films polycristallins minces obtenus à partir d'un processus de Coévaporation de trois sources. En 1987 Arco Solaire a réalisé un rendement de 14,1%, record de longue durée (10 ans) pour une cellule en couche mince. Avant Arco Solaire, les industries solaires de Siemens (maintenant Shell solaire), avaient entamé l'étape de

production industrielle. Les premiers modules publicitaires solaires de diséléniure de cuivre d'indium et de gallium $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ou encore le CIGS étaient disponibles en 1998. La technologie CIGS présente actuellement le meilleur rendement de production pour une cellule et pour des modules par rapport à toutes les technologies à couches minces inorganiques avec des cellules pouvant dépasser les 20% en laboratoire et des modules commerciaux de 12%. Cependant, il reste un grand nombre de points à améliorer afin de réduire le prix de ces cellules. Le principal challenge de la technologie CIGS couche mince est la réduction du prix des matériaux. La structure de base de la cellule $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ est représentée sur la figure I-5 [1].

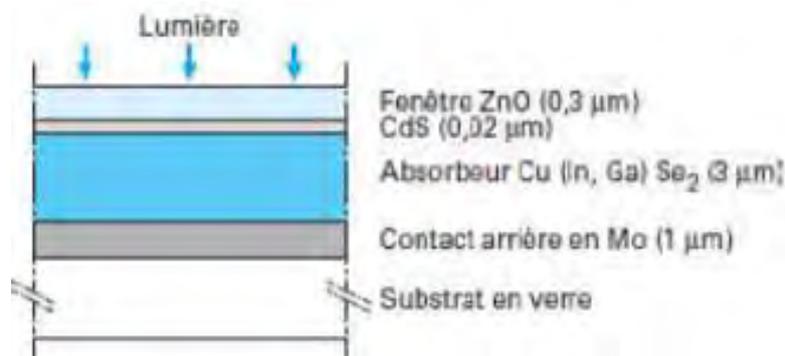


Figure I-5: Schéma de principe d'une cellule à base de CIGS [1].

Des progrès considérables ont été accomplis dans le développement de cellules solaires chalcopyrites au cours des dernières années. Une cellule à base de composés chalcopyrites ternaires du type $\text{Cu}(\text{Ga,In})\text{Se}_2$ a atteint un rendement de 19,9 % au NREL (Laboratoire National des Energies Renouvelables). Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe_2 (diséléniure de cuivre et de gallium : CGS) et CuInSe_2 . Il est, en outre, tout à fait envisageable de faire des cellules tandem de type CIS/CGS dont les gaps respectifs sont de 1eV et de 1,6eV. La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales).

On établit ainsi les distributions de défauts dans la bande interdite ou à l'interface pour chaque dispositif particulier.

L'objectif est de comprendre les mécanismes de dopage, la nature des limitations observées pour les absorbeurs à plus grande bande interdite, et de prévoir des stratégies d'amélioration.



Figure I- 6: Cellule photovoltaïque de type cuivre - indium – sélénium (CIS) crédit : Solar-World [4].

I.3- Cellules solaires a couche mince à base de CIGS

Le CIGS est le matériau clé dans les cellules dont il convient d'étudier les propriétés structurales et optoélectroniques [5].

I.3-1- Propriétés structurales du CIGS

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique.

Les composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ adoptent différentes structures. Ces structures se caractérisent par une distribution d'atomes, avec quatre atomes de valence par site atomique. Ces structures sont dérivées de celle de ZnS (blende de zinc) 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 inférieure et supérieure. 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 ».

Dans ce cas, des déformations dues aux deux cations de taille différentes surviennent : la structure n'est plus cubique mais quadratique (aussi appelée tétragonale). Par conséquent le rapport c/a des paramètres de maille est différent de 2. La phase Cu-Au se distingue de la phase chalcopyrite par la position des cations (III), qui sont alignés sur un plan, alors que la phase chalcopyrite présente les deux types de cations (I) et (III) ordonnés dans chaque plan. La structure chalcopyrite est la phase thermodynamique stable pour des températures inférieures à 600°C . C'est celle qui possède les caractéristiques optoélectroniques requises : c'est donc cette phase qui doit être présentée dans les dispositifs photovoltaïques. Les paramètres de maille sont contrôlés par la composition du ternaire (CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 ...). Ils suivent la loi de Vegard. Pour les chalcopyrites intégrant les atomes

les plus petits (Ga au lieu de In, S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille (a) diminue, et inversement pour les atomes plus gros.

Les variations de composition ont également une influence sur les valeurs de bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1,0 eV pour CuInSe_2 et 2,40 eV pour CuGaS_2 . De façon tout à fait qualitative, on peut dire que pour des atomes plus lourds avec une polarisabilité plus grande (In par rapport au Ga ou Se par rapport au S), les bandes de valence/conduction s'élargissent, et la valeur de la bande interdite de la chalcopyrite diminue [5].

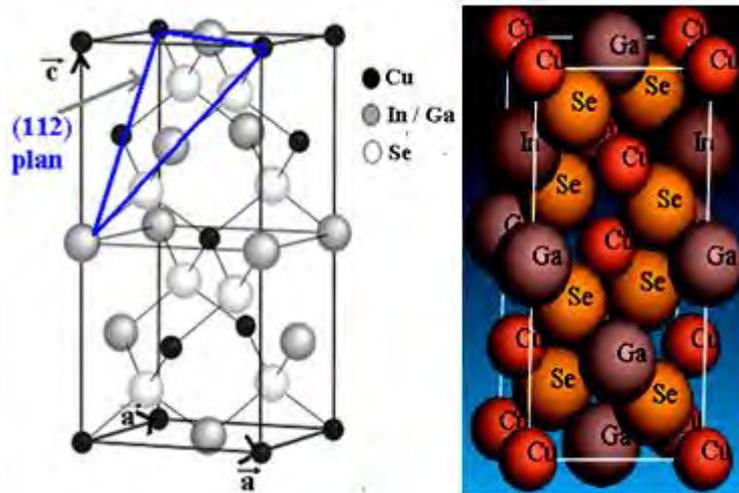


Figure I-7: Structure chalcopyrite du CIGS.

La structure cristalline du CIGS appartient au système Tétragonale dont les atomes de Se, anions sont aux centres des tétraèdres cationiques et les cations Cu, In et le Ga sont répartis sur les différents sites du réseau cristallin.

I.3.2-Propriétés optiques du CIGS

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

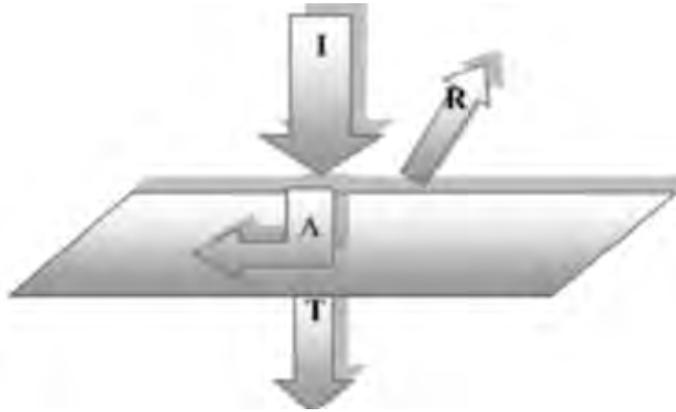
➤ L'absorption optique

Soit un faisceau lumineux d'énergie $E = h\nu$ arrivant à la surface d'un semiconducteur.

Une partie de ce faisceau est réfléchi.

Selon la longueur d'onde, le faisceau incident traverse le cristal sans ou avec atténuation. L'intensité d'une onde lumineuse, I , décroît exponentiellement suivant la loi de Bouguer Lambert.

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{Eq.I-5})$$



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

Figure I-8: Phénomène optique d'un matériau

Le coefficient : qui exprime la probabilité d'absorption d'un photon sur une unité de longueur s'appelle coefficient d'absorption [6].

➤ **Coefficient d'absorption**

Le coefficient d'absorption, α , peut être exprimé sous la forme :

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{Eq.I-6})$$

Où γ est une constante dépendant de la nature des transitions.

Pour une transition verticale permise entre extremums, dites transitions directes: $\gamma = 1/2$. C'est le cas pour une cellule CIGS qui a un gap direct [6]. Le CIGS a aussi un coefficient d'absorption très élevé, variant entre 10^4 à 10^5 cm^{-1} dans le domaine du visible et le proche infrarouge. De plus nous allons voir les propriétés électroniques du CIGS.

I.3.3-Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Tableau I-1: quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Cu, In, Ga et Se [4].

Paramètres	Cu	In	Ga	Se
Masse atomique (g/mole)	63,546	114,818	69,72	78,96
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10}4s^1$	[Kr] $4d^{10}5s^25p^1$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^1$	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$
Densité à 300K (g/cm^3)	8,96	7,31	5,907	4,79
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1083,4	156,61	29,78	217
Température d'ébullition($^{\circ}C$)	2595	2080	2403	685
Conductivité électronique ($10^6/cm.\Omega$)	0,596	0,116	0,068	10^{-12}
Conductivités thermiques (W/cm.K)	4,01	0,816	0,406	0,024
Potentiel d'ionisation (1^{er}) (eV)	7,726	5,786	5,999	9,752
Electronégativité	1,9	1,78	1,81	2,4
Rayon atomique (pm)	127,8	155-162,6	122,1	116

I.4- Présentation de la cellule solaire CIGS étudiée

Les cellules solaires en couche mince à base de CIGS sont constituées de plusieurs couches.

L'empilement rencontré est représenté sur la Figure I-13.

Le substrat est un acier inoxydable flexible d'environ 3mm d'épaisseur, sur lequel est déposé une couche d'alumine Al_2O_3 comme barrière de diffusion et un contact métallique en molybdène (Mo) (de quelques centaines de nm à $1\mu m$). Sur ce substrat est déposé une couche de $1,8\mu m$ de $Cu(In,Ga)Se_2$. Il s'agit du semi-conducteur de type P, appelé absorbeur, dans lequel les photons vont être absorbés et vont créer des paires électrons-trous. Cet absorbeur est recouvert d'un semi-conducteur de type N, une couche de 100nm de sulfure de cadmium (CdS), qui assure la formation intrinsèque de l'hétérojonction. La couche fenêtre est constituée d'une épaisseur de $0,5\mu m$ d'oxyde de zinc (noté ZnO(i)) et d'une couche de d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (note ZnO:Al). La grille d'aluminium ou électrode de front ($1,5-2\mu m$) est un contact ohmique permettant de collecter le courant de manière plus efficace.

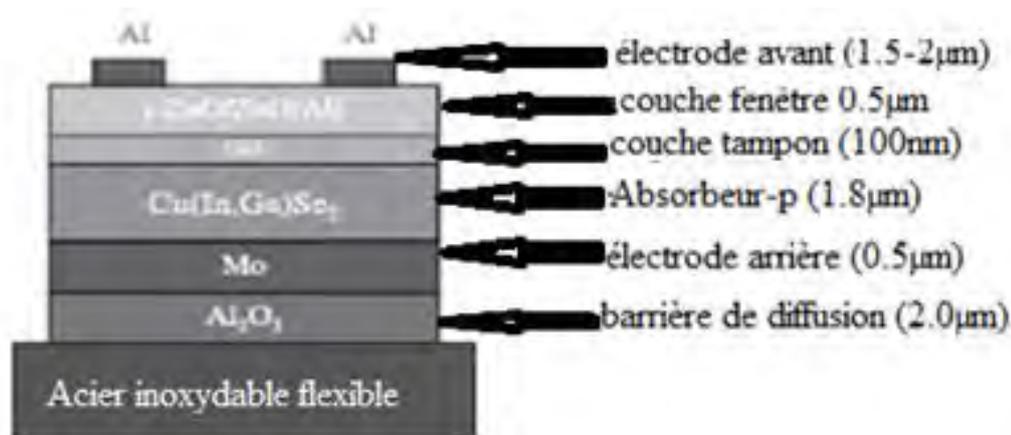


Figure I-9: Schéma de la structure d'une couche mince CIGS déposée sur un substrat d'acier inoxydable flexible [9].

Nous allons détailler les différentes composantes de la cellule CIGS.

I.4.1-Le substrat d'acier inoxydable flexible

L'acier inox est le matériau vert par excellence recyclable à l'infini, neutre vis-à-vis de l'environnement. La dilatation des ferritiques est proche de celle du verre ($9.10^{-6} K^{-1}$). L'inox ferritique est magnétique ce qui facilite les opérations de transfert. Il a une bonne résistance à la torsion et l'arrachement grâce à un module d'Young élevé. Sa résistance à la rupture autorise en toute sécurité des charges importantes. Sa facilité de mise en œuvre permet l'utilisation d'outils à suivre même en pliage. Il est aussi insensible aux UV et à l'infra-rouge ; il conserve son aspect dans le temps et enfin il présente une bonne résistance aux différentes expositions atmosphériques [3].

Le substrat d'acier permet au sodium de se répandre dans la couche CIGS pendant la formation de semi-conducteur et améliore la croissance de grain et la performance de cellules.

Le substrat flexible agit en tant que source de sodium pour la couche mince CIGS et le contact arrière de molybdène.

L'effet électronique le plus important de l'incorporation de Na dans des films de CIGS est une diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur.

I.4.2-Barière de diffusion (Al_2O_3)

L'utilisation de tels substrats nécessite le plus souvent le dépôt d'une couche barrière de façon à éviter la diffusion des atomes métalliques dans le CIGS lors de l'étape de traitement thermique, ce qui peut détériorer le rendement des cellules. Les couches barrières les plus couramment utilisées sont l'alumine Al_2O_3 , la silice SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4 , mais elles peuvent aussi être à base de ZnO. Notons que cette couche de barrière peut également être utilisée sur du verre soda-calcique afin de contrôler exactement la quantité de sodium

dans le CIGS, en empêchant sa diffusion du verre et en l'introduisant lors de la synthèse du CIGS par un autre intermédiaire, tel que NaF [2].

I.4.3-Contact arrière

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond de l'absorbeur, dont le rôle est de collecter les porteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe.

Dans les cellules standards, les exigences du matériau de contact arrière sont d'avoir une faible résistivité, de ne pas entraver le flux de porteurs majoritaires, les trous dans les cellules CIGS, pour permettre la diffusion de Na à partir du substrat flexible de semi-conducteur.

Jusqu'ici, les meilleures cellules ont été produites avec du molybdène comme contact arrière. Le matériau de contact arrière devient plus important et plus intéressant lorsque les cellules deviennent plus minces, parce que le profil de production de porteurs se déplace plus près de lui. Les conditions de base pour un matériau de contact arrière autre qu'être conductrices sont :

- ❖ Qu'il devrait former un contact ohmique avec la couche CIGS,
- ❖ qu'ils ont un bas taux de recombinaison pour des porteurs minoritaires,
- ❖ qu'ils montrent de l'inertie aux étapes de transformation suivantes,
- ❖ qu'ils ont de préférence une réflectivité légèrement élevée.

Le molybdène Mo est jusqu'ici le meilleur matériau de contact arrière pour les piles solaires de CIGS parce qu'il satisfait la plupart des conditions mentionnées ci-dessus. La recombinaison au contact arrière peut devenir une issue critique dans la performance de cellules. La recombinaison au contact arrière devient dominante dès que la longueur de diffusion deviendra égale ou plus grande que l'épaisseur de l'absorbeur.

L'épaisseur du contact arrière Mo est habituellement 1µm et est généralement déposée par la pulvérisation. Les propriétés de la couche comme la résistivité et l'adhérence électriques au substrat flexible se sont avérées dépendantes des paramètres de dépôt. Les couches déposées à une pression plus élevée présentent une résistivité plus élevée mais ont la bonne adhérence au substrat. Les films déposés à de basses pressions ont la basse résistivité mais l'adhérence est faible au substrat.

Par conséquent, une bicouche de Mo est employée pour avoir la basse résistivité et la bonne adhérence.

De nos jours, la croissance du contact arrière de Mo par la pulvérisation ou l'évaporation de faisceau d'électrons est la plus généralement utilisée pour les piles solaires de CIGS.

I.4.4-Couche absorbante CIGS

C'est la couche qui génère les paires électron-trous en absorbant les photons solaires. Une bonne couche absorbante doit être constituée d'un matériau dont un coefficient d'absorption élevé (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) dans le domaine du visible et une largeur de la bande interdite, de préférence directe, comprise entre 1,1 et 1,7 eV pour absorber tous les rayonnements solaires dans une épaisseur très réduite (1 à $2\mu\text{m}$) [4].

Il a été constaté que le rapport de flux du métal sélénium affecte la croissance des grains de couches minces CIGS.

D'un point de vue électrique, les joints de grains sont préjudiciables à la performance des cellules solaires de deux façons :

- ✓ Ils agissent comme des pièges pour la recombinaison de photoélectrons générés avec des trous. Ce qui a été identifié comme un mécanisme de perte importante dans les dispositifs photovoltaïques polycristallins en général et en particulier dans le dispositif photovoltaïque à base de CIGS.
- ✓ Ils contribuent à la formation d'une charge de surface positive, située aux limites des grains. Il en résulte une charge positive dans une région de déplétion et une barrière de potentiel pour les électrons dans le voisinage des joints de grains. Ainsi, le dopage effectif de type P de la couche CIGS est diminué.

D'un autre côté, une réduction de l'utilisation des matériaux est particulièrement importante pour l'indium et le gallium. Ceci devrait permettre une baisse significative des coûts de production. Effectivement, à travers une diminution très importante de la quantité d'indium, peu abondant et donc relativement coûteux, ainsi qu'à travers la réduction du temps de réalisation de la cellule, le coût de réalisation est diminué. Le temps de dépôt de la couche de CIGS pourrait également être réduit pour des couches CIGS plus minces, qui seront directement produites avec des coûts inférieurs.

L'épaisseur standard des couches Cu(In,Ga)Se_2 ou (CIGS) dans les cellules solaires à couche mince CIGS est actuellement de $1,5\mu\text{m}$ à $2\mu\text{m}$. Si cette épaisseur pouvait être réduite, sans, ou seulement avec une perte de performance minimale, les coûts de production pourraient être diminués. Cependant, la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante est associée à un certain nombre de problèmes.

Plusieurs études ont été effectuées pour voir l'influence de la réduction de l'épaisseur de CIGS sur les performances de la cellule solaire. Dans une étude menée par Lundburg et al. , lorsque l'épaisseur de la couche d'absorbeur a été réduite, les appareils électriques sont

devenus court-circuités. Shafarman et al. ont rapporté une augmentation de la conductance shunt quand l'épaisseur a été réduite.

Un autre problème potentiel lorsque l'épaisseur du CIGS est réduite, c'est que les porteurs seront générés plus près du contact arrière et ont une probabilité plus élevée de recombinaisons.

En outre, les couches plus minces CIGS ont des grains plus petits et donc relativement de plus grandes surfaces de joints de grains qui pourraient également être la raison de l'augmentation des pertes par phénomène de recombinaison tunnel.

Pour les couches CIGS minces ($0,8\mu\text{m}$), l'absorption a été légèrement inférieure qu'une couche épaisse ($1,8\mu\text{m}$). Cependant, en raison d'une recombinaison plus importante des électrons générés au voisinage du contact arrière pour les longueurs d'onde élevées, le rendement quantique diminue quand les couches CIGS sont minces. L'absorption calculée pour les films CIGS de $0,36\mu\text{m}$ est beaucoup plus faible que l'absorption dans les couches CIGS plus épaisses.

La densité du courant de court-circuit a diminué d'environ $4\text{mA}/\text{cm}^2$ lorsque l'épaisseur de CIGS a été réduite de $1,8$ à $0,9\mu\text{m}$. Pour les couches d'absorbeur de moins de $0,8\mu\text{m}$, une diminution plus prononcée a été observée. Il a été observé que si l'épaisseur de CIGS est réduite de plus de dix fois pour la couche la plus mince de CIGS, le courant de court-circuit diminue de moitié de sa valeur initiale.

D'après ces différentes études, nous concluons que l'épaisseur de l'absorbeur CIGS ne doit pas être très réduite. L'épaisseur idéale est d'environ $1,5\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$.

I.4.5-Couche tampon de Sulfure de Cadmium (CdS)

La couche tampon est un semi-conducteur de type N, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 100 nm . Deux rôles lui sont majoritairement attribués : un rôle électrique, et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface du CIGS [2].

Des composés de semi-conducteurs avec conductivité de type-N et énergie de gap compris entre $2,0\text{eV}$ et $3,6\text{eV}$ ont été utilisés comme couche tampon pour les piles solaires de CIGS.

Cependant, le sulfure de cadmium CdS reste la couche tampon la plus largement utilisée, car il a donné des cellules à haute efficacité.

Dans des dispositifs de rendement élevé, le dépôt par bain chimique (CBD) a été employé pour fabriquer des couches de CdS. Le dépôt CBD de CdS fournit une surface polycristalline approximative d'absorbeur avec une épaisseur de film de 100nm.

Le bain chimique élimine l'oxyde normal de la surface de film et rétablit, ainsi, les états extérieurs chargés positivement.

Cependant, le processus du CBD pour le dépôt de CdS à un bas rendement et pose également des difficultés en termes de génération et de disposition des déchets dangereux.

Comme alternative au CdS, divers matériaux ont montré des résultats prometteurs : Il s'agit des couches de CBD-ZnS, de MOCVD-ZnSe, d'ALD ZnSe, de CBD-ZnSe, de PVDZnIn₂Se₄, de ZnMgO Co-pulvérisé et d'ALD-In₂Se₃.

I.4.6- Contact avant d'Oxyde de Zinc ZnO (ou couche fenêtre)

La couche fenêtre doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière [2]. Différents oxydes conducteurs transparents (TCO) ont été expérimentés et l'oxyde de zinc (ZnO) dopé d'aluminium (ZnO :Al) est le plus généralement utilisé. L'oxyde de zinc a une large bande de gap de 3,3eV et a de bonnes propriétés électriques et optiques (une transmission de 90% dans la gamme de 400-1000nm et une résistivité de $9.10^{-4} \Omega.cm$).

Les piles solaires de CIGS utilisent plus fréquemment, ZnO dopé d'Al. Une combinaison d'une qualité intrinsèque (i-ZnO) et d'une couche de ZnO dopée est généralement employée, car cette double couche rapporte des rendements uniformément plus élevés.

Il a été constaté que des paramètres de cellules, en particulier, le facteur de forme (FF) varie avec l'épaisseur des couches intrinsèques de ZnO. Le rendement le plus élevé a été réalisé avec une couche d'i-ZnO d'épaisseur environ 70nm.

D'autre part, quand la couche d'i-ZnO est très épaisse, la performance de cellules s'est dégradée en raison de l'augmentation de la résistance en série. Par conséquent une épaisseur optimale de la couche d'i-ZnO est nécessaire pour une meilleure performance de la pile solaire.

Plusieurs techniques de dépôt telles que la pyrolyse de jet, la CVD, et la pulvérisation ont été utilisées avec succès pour fabriquer des films de ZnO. La pulvérisation a été la technique la plus utilisée pour sa production.

Le dopage de la couche de conduction de ZnO est réalisé par des éléments du groupe III, en particulier l'aluminium. Toutefois les investigations montrent que le bore est une bonne solution, car il rapporte une mobilité élevée des porteurs de charge et une transmission plus

élevée dans la région spectrale de longue longueur d'onde, provoquant des courants plus élevés.

En outre, pour les cellules à haute efficacité, la température de dépôt de l'oxyde transparent conducteur (TCO) devrait être inférieure à 150°C afin d'éviter l'interdiffusion nuisible à travers l'interface de CdS/CIGS.

I.4.7-Le contact ohmique supérieur (grille métallique)

Le contact supérieur doit avoir la plus faible résistance possible avec l'oxyde transparent conducteur. Généralement ce contact est constitué d'une fine couche de nickel ou chrome (50 nm) recouvert d'une couche d'aluminium plus épaisse (2000 nm).

Conclusion

Le Cu(In,Ga)Se_2 est un matériau de coefficient d'absorption élevé qui se cristallise en phase chalcopyrite et son rendement varie selon l'incorporation du fluorure de sodium (NaF).

En effet, les cellules CIGS, flexibles, permettent de créer des panneaux photovoltaïques plus légers et semi-transparents qui peuvent être installés sur des supports souples.

Pour cela, nous parlerons du procédé expérimental d'élaboration du CIGS par Coévaporation et l'importance de l'incorporation du NaF dans le chapitre II [7].