

## II.1. Introduction

Les recherches actuelles menées sur les composés  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  révèlent que le matériau  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) est le plus émergent. En couches minces poly cristallines, il est pratiquement incontournable en raison des rendements élevés atteints en laboratoire et de la stabilité remarquable qu'il assure dans le temps. Les matériaux  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  appartiennent à la filière de matériaux chalcopyrites. Cette nomination "chalcopyrite" a été attribuée pour la première fois en 1725 par les chercheurs d'Or au  $\text{CuFeS}_2$ .

Le premier matériau étudié de cette filière est le  $\text{CuInSe}_2$ . Il a été synthétisé pour la première fois en 1953 par Hahn [01]. Ce n'est qu'en 1974 qu'il a été proposé pour des applications photovoltaïques [02]. C'est dans ces mêmes années 70, qu'un premier examen complet sur ces composés a été donné par Shay et Wernick [03]. Plus tard, Pamplin a édité plusieurs revues au sujet de la thermodynamique des changements de phase [04]. Ces travaux étaient presque entièrement consacrés aux monocristaux. Il a été élaboré sous forme de couches minces poly-cristallines comme couche active en 1983. Les premiers rendements obtenus étaient de l'ordre de 10%, enregistrés par la société Boeing Corp, en utilisant le procédé de la co-évaporation à trois creusets. En 1987, la société *Arco Solara* donné un rendement de 10.1%. Ce n'est qu'à partir de 1990 que la substitution du Gallium par l'Indium a été réalisée, pour former les composés quaternaires  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) dans le but d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque déjà obtenus. Il a fallu presque dix ans pour que ce résultat soit concrétisé dans la production industrielle des modules solaires. L'année 1998 marque la date du premier module solaire industrialisé à base de  $\text{Cu (In, Ga)Se}_2$  [05].

## II.2 Les Homojonctions : abruptes et graduelles

### II.2.1 Définition

Une Homojonction jonction PN est formée par la juxtaposition de deux semi-conducteurs différemment dopés : P (appelé anode) et N (appelé cathode). L'anode et la cathode sont formées du même monocristal semi-conducteur (figure 2.1). Une jonction simple forme une diode.

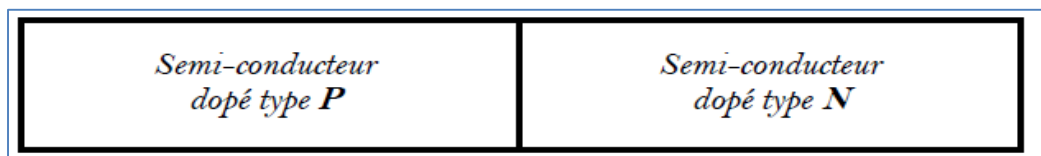


Figure 2.1 Homojonction PN [4]

### II.2.2 Jonction PN abrupte

Dans une jonction abrupte, la concentration en impuretés varie brutalement de la région dopée type P à la région dopée type N. C'est-à-dire, la différence  $N_d - N_a$  passe d'une manière brutale à  $x = 0$  d'une valeur négative dans la région dopée type P à une valeur positive dans la région dopée type N, (voir figure 2.2.a)

### II.2.3 Jonction graduelle

Dans une jonction graduelle, la concentration en impuretés est une fonction dépendante de  $x$  autour de la région de contact. C'est-à-dire, la différence  $(N_d - N_a)$  dépend de  $x$  entre  $X_p$  et  $X_n$  (voir figure 2.2.b).  $X_p$  et  $X_n$  représentent les limites de la zone de charge d'espace ZCE.

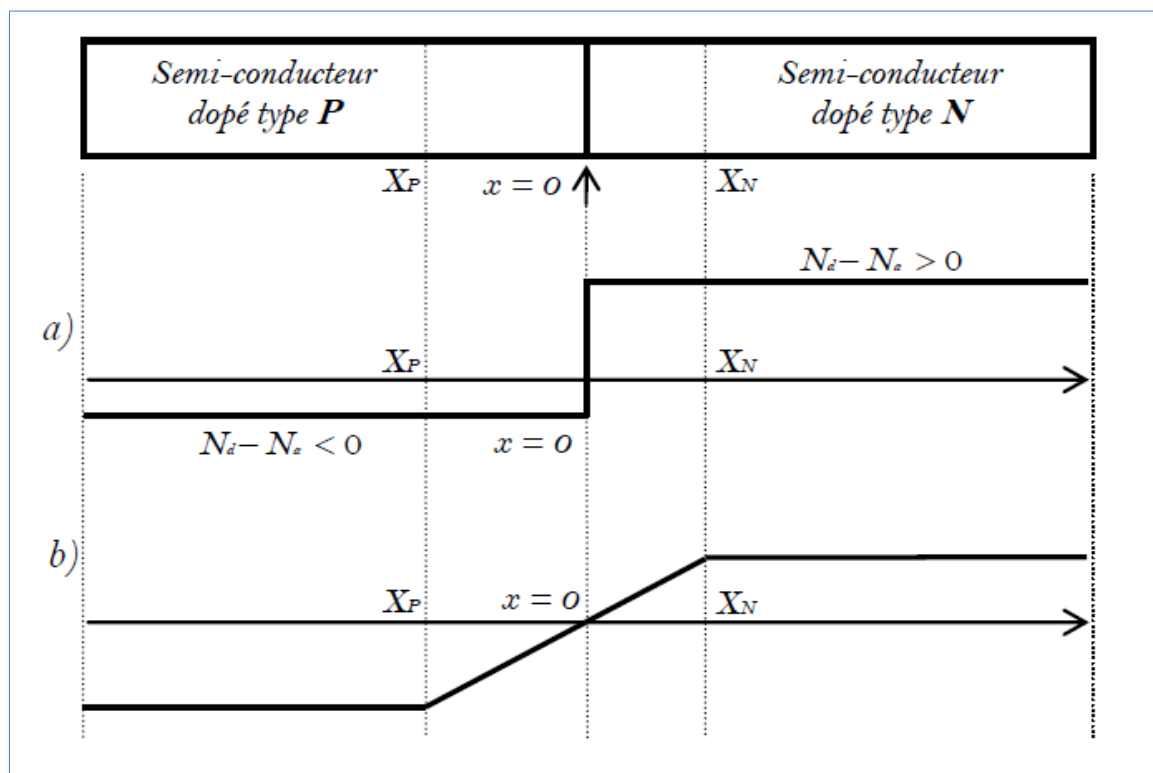


Figure 2.2 Evolution de la différence  $(N_d - N_a)$ . a) abrupte et b) graduelle [8].

## II.3 Description des cellules CIGS

### II.3.1 Définition d'une hétérojonction

Une hétérojonction est obtenue lorsque deux matériaux semi-conducteurs différents sont associés. Sa réalisation s'effectue par croissance cristalline d'un matériau sur l'autre et nécessite l'utilisation de semi-conducteurs ayant des propriétés cristallines voisines (la taille des atomes doit notamment être assez proche).

Selon le type de dopage, deux hétérojonctions se distinguent [6] :

- Les hétérojonctions **isotypes** : pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont de même type (Fig.2.3).
- Les secondes sont les hétérojonctions **anisotypes** : pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment (Fig. 2.4).

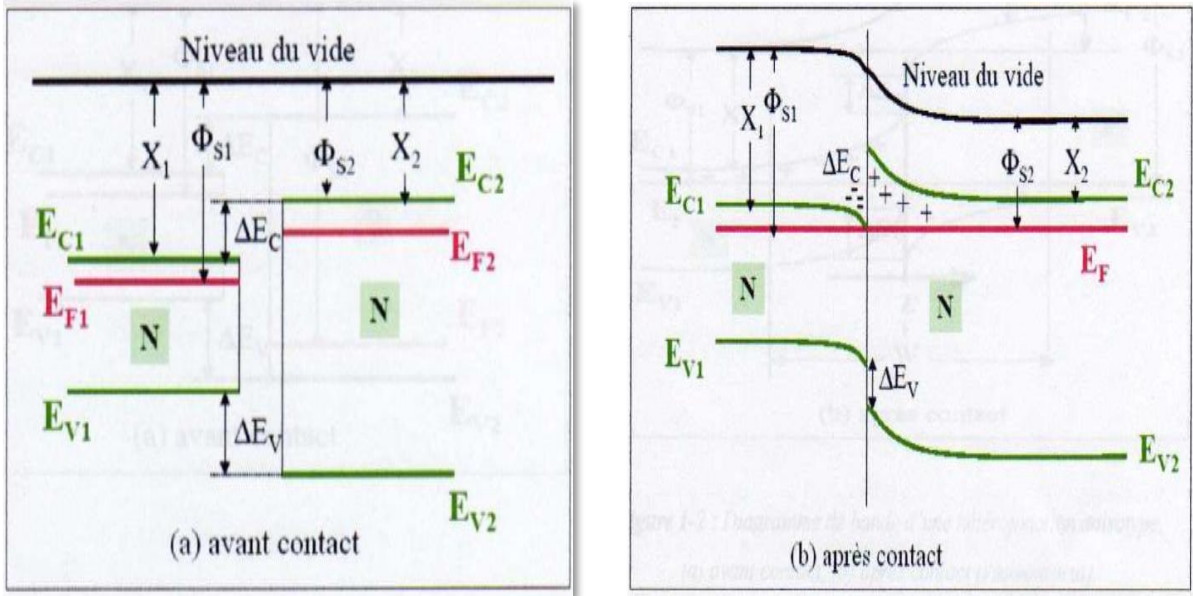


Figure. 2.3 Diagramme de bande d'une hétérojonction isotype [1]:  
(a) avant contact, (b) après Contact.

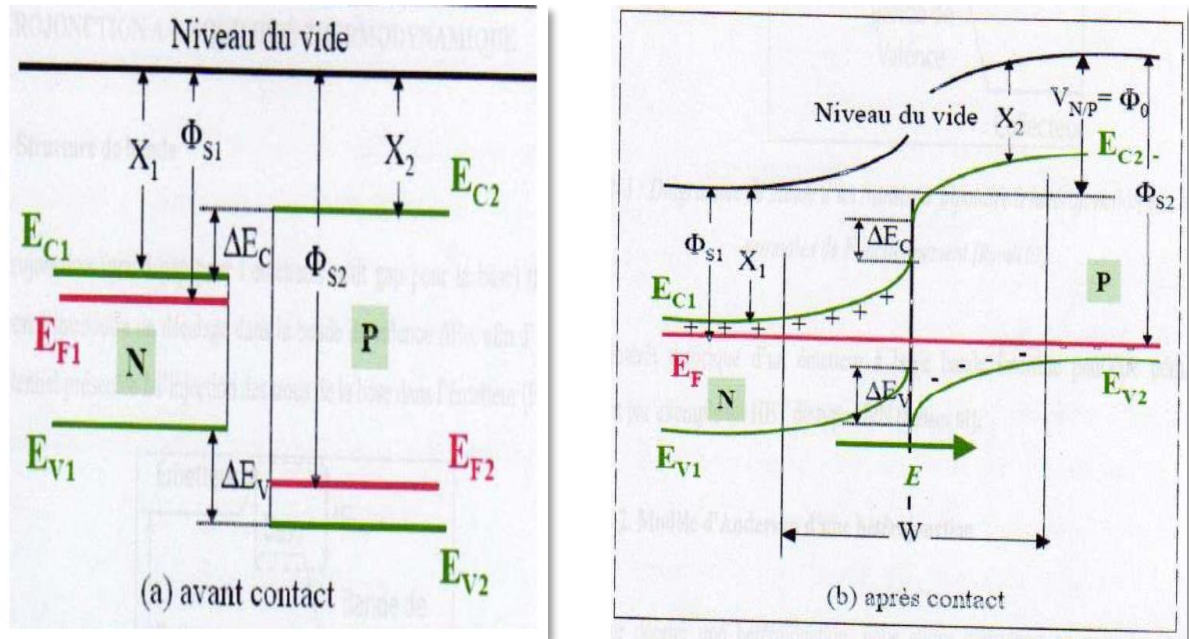


Figure. 2.4 Diagramme de bande d'une hétérojonction anisotype [2] :  
(a) avant contact, (b) après contact.

### II.3. 2. Les types des hétérojonctions

Le schéma de la figure 2.3 donne une description schématique des décalages de bandes de conduction et de valence pour les trois types d'hétérojonctions [7] :

- **Type I** : la bande interdite  $E_g^B$  est entièrement dans  $E_g^A$  ;
- **Type II** : Une des discontinuités est plus grande que  $E_g^A - E_g^B$  mais inférieure à  $E_g^A$  ;
- **Type III** : une des discontinuités est supérieure à  $E_g^A$  ;

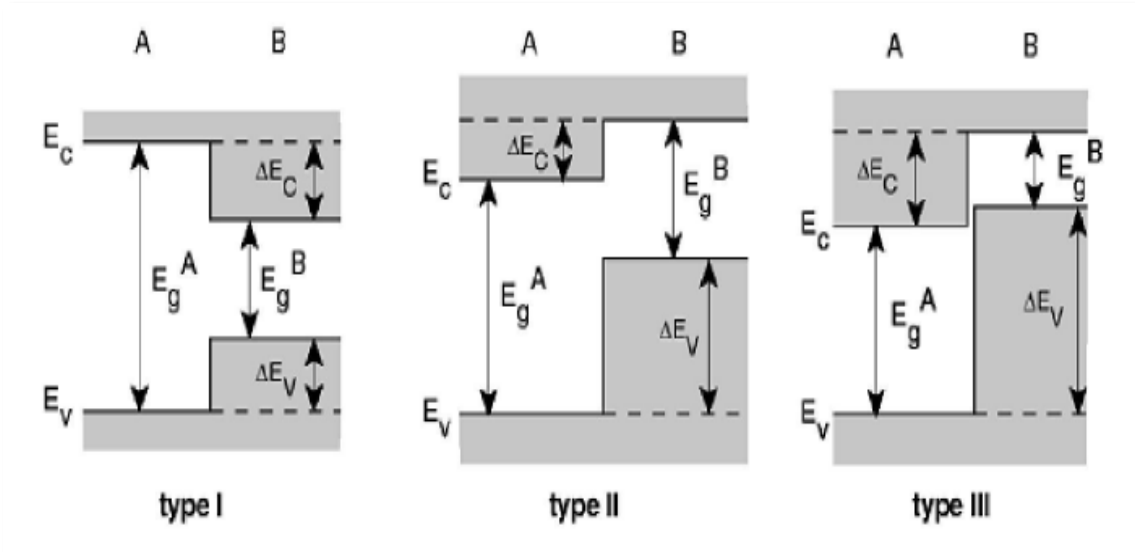


Figure 2.5 Diagrammes schématiques montrant les différents types d'hétérojonction [3].

### II.4 Pourquoi des cellules CIGS

La filière des cellules en couches minces à base de diseleniure de cuivre et d'indium (**CuInSe<sub>2</sub>** notée **CIS**) et de ses alliages avec du gallium ou/et du soufre (**Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>**) prend aujourd'hui son envol industriel [9]. Celui-ci est porté par leurs performances très élevées en matière de rendement de conversion, qui peut atteindre 25% [13]. Ces meilleures performances, sont la conséquence des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, dont la compréhension constitue un challenge scientifique de premier ordre.

### II.5 Propriétés du CIGS

Les principales propriétés physiques du CIGS sont données dans le Tableau 2.1.

<b>Formule</b>	<b><math>\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>)</b>
<b>Poids moléculaire</b>	<b>336.286 g/mole</b>
<b>Couleur</b>	<b>Gris</b>
<b>Densité</b>	<b>5,77 g/cm<sup>3</sup></b>
<b><math>E_g</math> (à la température ambiante)</b>	<b>Entre 1 eV et 1,68 eV</b>
<b>Point de fusion</b>	<b>987 °C</b>
<b>Symétrie</b>	<b>Chalcopyrite</b>
<b>Paramètre de réseau</b>	<b>a=5,618 Å à 5,787 Å b=11,01 Å à 11,57 Å c/a=1,96 à 2</b>
<b>Conductivité thermique (à la température ambiante)</b>	<b>0,086 Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup></b>
<b>Chaleur spécifique (à la température ambiante)</b>	<b>0,2944 Jg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup></b>
<b>Indice de réfraction complexe (<math>\lambda=932.8 \mu\text{m}</math>)</b>	<b>n=2,96  K=0,53</b>
<b>Concentration des porteurs</b>	<b><math>5.10^{15}</math> à <math>5.10^{17} \text{ cm}^{-3}</math></b>
<b>Mobilité d'électrons (à la température ambiante)</b>	<b>Pour le type n (140 à 700 <math>\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}</math>)  Pour le type p (4 à 60 <math>\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}</math>)</b>

Tableau 2.1 Principales propriétés de la cellule CIGS.

D'après ce tableau, l'exceptionnelle propriété du CIGS et son gap qui s'étend de 1 eV à 1.68 eV. Ce gap permet de balayer une large bande du spectre lumineux et donc améliorer le rendement énergétique.

### II.6 Avantages des cellules solaires en CIGS

Comme la recherche continue à améliorer à la fois le rendement des cellules et la réduction des coûts de fabrication, les cellules solaires en CIGS ont le potentiel d'acquérir la majorité de la part du marché des couches minces [11]. Aussi, l'utilisation de cellules solaires en CIGS présente le potentiel de diriger le marché des cellules solaires en couches minces. Cela est dû aux nombreux avantages qu'offrent ces cellules au fabricant comme au consommateur.

Parmi ces avantages on peut citer [12] :

- Peu d'énergie grise.
- Permet la production de modules flexibles.
- Bons rendement.
- Bonne stabilité.
- Bons potentiel de réduction des couts.
- Possibilité d'amélioration du rendement

Aussi,

- Le **CIS** est composé de diselenure de cuivre et d'indium (CIS), c'est un matériau qui possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe.
- Le **CIGS** fait intervenir en plus du gallium, ce type de cellules présente un inconvénient majeur du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées.

Comme tout dispositif électronique, et malgré ses avantages majeurs, les cellules CIGS présentent certains inconvénients :

- Cellules basées sur des matériaux rares et chers (Indium, Gallium).
- Procédés de fabrication sous vide.
- Sensibilité à l'humidité nécessite une bonne encapsulation.

### **II.7. Structure d'une cellule CIGS**

Dans sa structure la plus répandue, une cellule CIGS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodocalcique (*Soda-Lime Glass*, SLG). La figure 2.6 présente la structure standard d'une cellule CIGS.

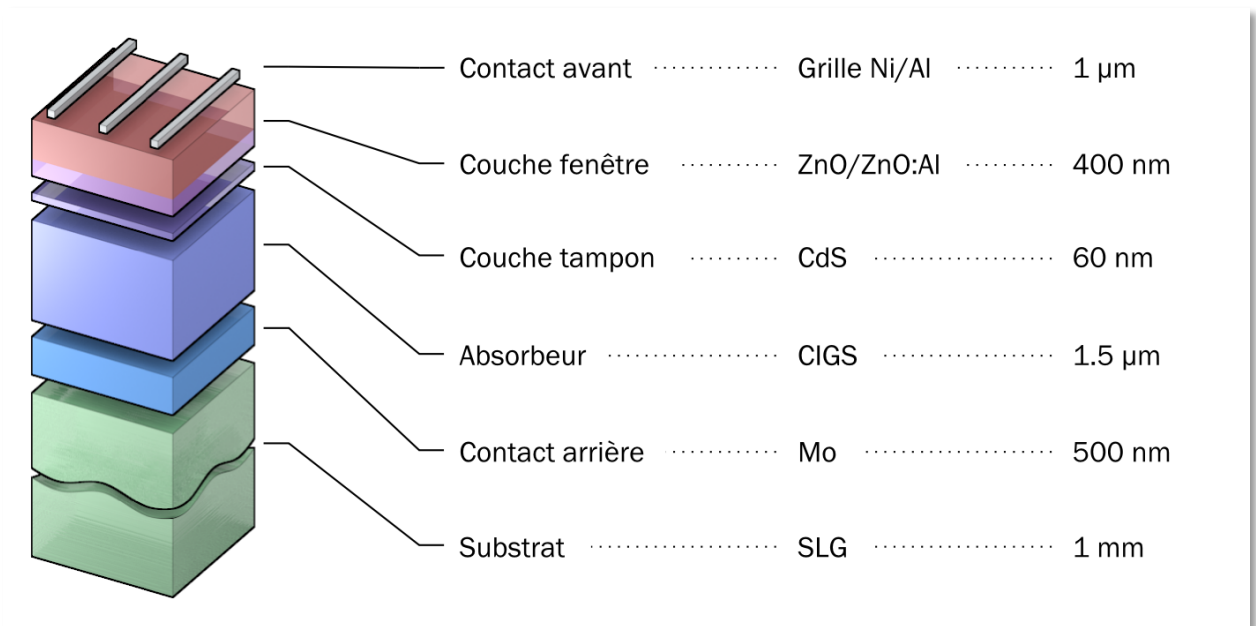


Figure 2.6 Structure standard d'une cellule à base de CIGS [6].

- La première couche déposée sur le substrat est l'électrode de contact arrière. D'un point de vue électrique, cette couche constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Elle est composée du molybdène (Mo) avec une épaisseur entre 300 nm et 1000 nm. Cette couche joue le rôle d'un collecteur de charges générées dans la cellule.
- La couche située directement au-dessus du contact arrière est composée du matériau absorbeur, le CIGS. Il s'agit d'un semi-conducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n. C'est aussi dans ce matériau que la majorité des photons est absorbée pour former les paires électron-trou. Son épaisseur est d'environ 1 µm à 2 µm.
- L'hétérojonction p-n avec le CIGS est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon ». Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CIGS lors du dépôt par pulvérisation cathodique des couches suivantes [13].
- Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, In<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, etc.). L'épaisseur typique d'une couche tampon en CdS est d'environ 50 nm.

- La couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre (*Window Layer*). Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) et d'un dépôt d'oxyde transparent conducteur (*Transparent Conducting Oxide*, TCO). La couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CIGS par la couche tampon [6].
- Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO : Al) et l'oxyde d'indium et d'étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) déposés par pulvérisation cathodique. Le TCO permet à la couche fenêtre de constituer en partie le contact avant de la cellule photovoltaïque tout en étant transparente au rayonnement solaire, ce dernier devant être absorbé dans la couche de CIGS. L'épaisseur de la couche fenêtre est de l'ordre de 300 nm à 500 nm.
- Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium. Le Ni sert de couche d'accroche et permet d'éviter l'oxydation de l'Al liée à la présence sous-jacente du TCO.

## II.8. Structure cristalline du CIGS

Le matériau à la base du CIGS est le CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ). C'est un semi-conducteur I-III-VI<sub>2</sub> qui possède une structure cristalline *chalcopyrite*. Cette structure tétragonale peut être décrite comme un empilement de deux structures *zincblende* dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par des atomes du groupe III (Se) (anions) et les autres sites sont occupés de manière ordonnée par des atomes des groupes I (Cu) et II (In) (cations). Le ratio des paramètres de maille  $c/a$  est légèrement différent de 2 (distorsion tétraédrique), ce qui est dû à des différences d'énergie entre les liaisons Cu-Se et In-Se.

Dans le cas du CIGS, les sites des atomes du groupe III sont donc occupés par des atomes d'In ou de Ga, dans des proportions dépendant de la composition de l'alliage. En d'autres termes, le CIGS est une solution solide de  $\text{CuInSe}_2$  et de  $\text{CuGaSe}_2$ . La figure 2.7 présente les différences de structure cristalline entre 3 matériaux semi-conducteurs utilisés dans le photovoltaïque : le Si, le CdTe et le CIGS. [13]



La structure chalcopyrite correspond à la phase  $\alpha$  du système Cu-In-Se. La figure 2.8 montre le diagramme de phases ternaire [13] de ce système à température ambiante ainsi que le diagramme pseudo-binaire  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ . La majorité des phases obtenues lors de l'élaboration du CIS (incluant la structure chalcopyrite  $\alpha$ -CIS) sont situées autour de la ligne de jonction entre ces deux derniers composés.

Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu (ratio  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ ) qui détermine la position (et donc le type de phases formées) sur cet axe. A température ambiante, la phase  $\alpha$ -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ  $600^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , une phase désordonnée de type sphalérite ( $\delta$ -CIS) apparaît.

Cette dernière diffère de la phase chalcopyrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par Cu ou In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du  $\text{CuInSe}_2$  (25% de Cu), un mélange de  $\alpha$ -CIS et de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  est obtenu [13]. Il en est de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de court-circuit [13].

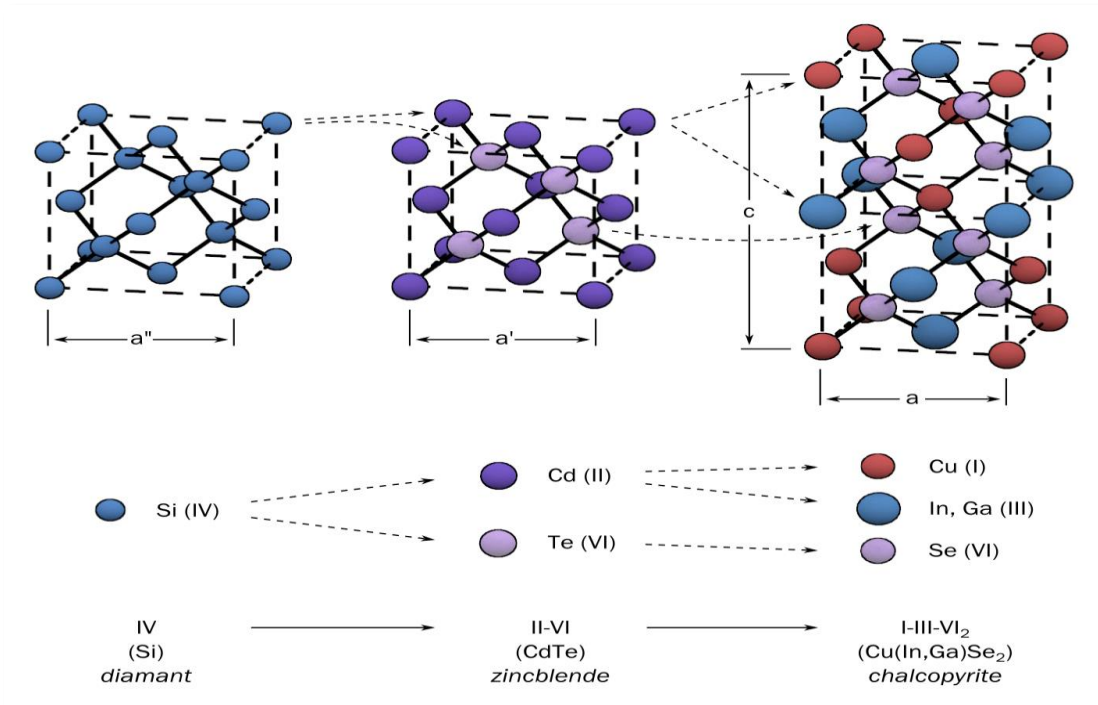


Figure 2.7 Comparaison des mailles élémentaires des structures cristallines du Si, du CdTe et du CIGS. [7]

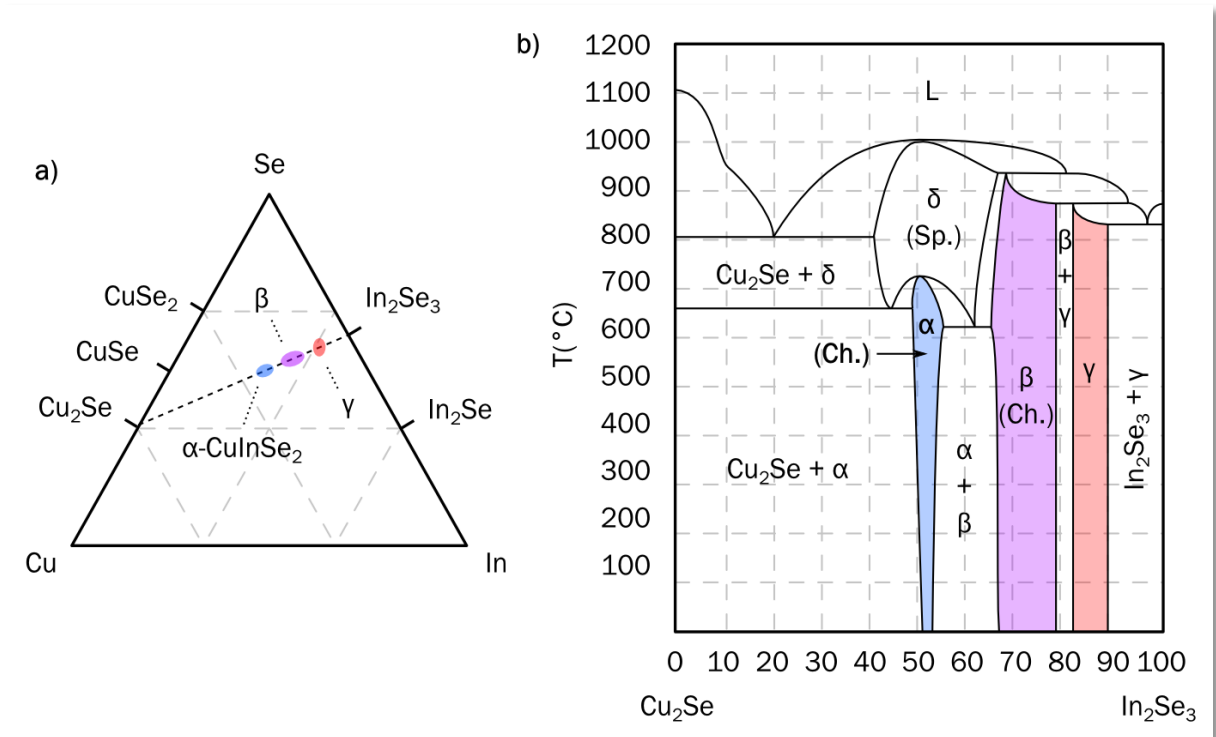


Figure 2.8 a) Diagramme de phase ternaire du système Cu-In-Se à température ambiante, b) Diagramme pseudo-binaire des composés intermédiaires  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (« Ch. » pour chalcopyrite et « Sp. » pour sphalérite [8].

## II.9 Cellule à gap gradué

### II.9.1. Définition d'une cellule solaire à gap gradué

La variation de la bande interdite a un impact sur l'énergie de la bande de conduction. La bande de valence peut être considérée comme fixée indépendamment de la composition. Par conséquent, un gradient de composition de matériaux implémenterait un gradient de bande conductrice (bande d'énergie non constante). Le gap gradué est obtenu par la présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbant permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau, (*Band gap grading*).[14]

### II.9.2. Intérêt d'utiliser un gap gradué

L'amélioration du rendement dépend principalement de la quantité de lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique, la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

### II.9.3 Structure de bandes de CIGS graduée

Le CuInSe<sub>2</sub> et le CuGaSe<sub>2</sub> sont des matériaux semi-conducteurs possédant respectivement des gaps directs allant de 1.035eV à 1.68eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence de minimum de la bande conduction (EC) [18]. Comme nous l'avons vu précédemment, le CIGS est une solution solide de ces deux matériaux. Le ratio  $x = [\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})]$  détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de «  $x$  » entre les valeurs du pur CIS et du pur CGS, suivant la loi empirique suivante [19] :

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

Le CIGS est donc un matériau dont  $E_g$  peut être ajusté entre 1.035eV et 1.68eV en fonction du taux de gallium. La valeur optimale d' $E_g$  dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de  $E_g$  réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire ( $J_{sc}$ ). Cependant, c'est la valeur d' $E_g$  qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension.

La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2eV [20], ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans la couche d'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau.

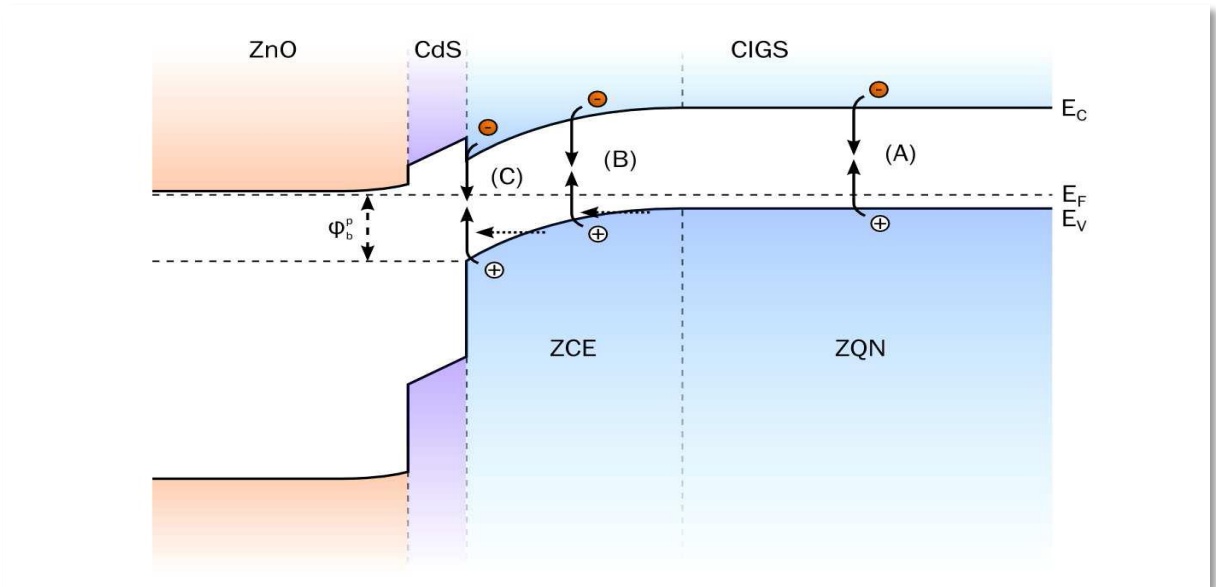


Figure 2.9 Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS [9]

FIGURE 2.9 Diagramme de bande d'une structure ZnO/CdS/CIGS présentant les trois Principal les zones de recombinaisons : A) dans la zone quasi-neutre (ZQN) du CIGS, B) dans la zone de charge d'espace (ZCE), C) à l'interface CdS/CIGS. Les flèches horizontales en Pointillés indiquent la possible participation de l'effet tunnel aux recombinaisons. D'après [19].

#### II.9.4. Profils du gap d'énergie

Le gap d'énergie des structures graduées peut être classifié en quatre principaux profils comme s'est montré dans la figure 2.10.

- a) **Gap constant (uniforme)** : le transport des électrons n'est pas particulièrement influencé par la structure de bandes.
- b) **Gap à gradient normal** : le gap varie linéairement de tel sorte qu'il soit plus grand au contact arrière qu'au contact avant. La différence de potentiel induite facilite ainsi le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [15]. De plus, du fait de la présence d'un plus grand gap au contact arrière, les recombinaisons dans cette même zone sont réduites [16].
- c) **Gap à gradient inverse** : le gap varie linéairement de tel sorte qu'il soit plus grand au contact avant qu'au contact arrière. Le fait de la présence d'un grand gap au niveau de la jonction, les recombinaisons dans la zone de charge d'espace sont réduites.

**d) Gap à double gradient :** il est en effet, composé d'une première zone allant du contact arrière jusqu'à une position communément appelée **notch**, d'un gap plus faible. Dans la seconde partie, le gradient est inversé et remonte vers l'avant. Ce dernier permet d'augmenter le gap effectif à l'hétérojonction et délimite les recombinaisons à l'interface avec la couche de type n [17].

Ainsi, dans la configuration en double gradient, la valeur du gap minimum (notch) sera déterminante pour l'absorption des photons et donc, le courant en court-circuit ( $I_{cc}$ ). De même, les valeurs des gaps maximums (avant et arrière) influent sur la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) [17].

Cependant, il a été également, démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, le notch peut aussi agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons [18]. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS.

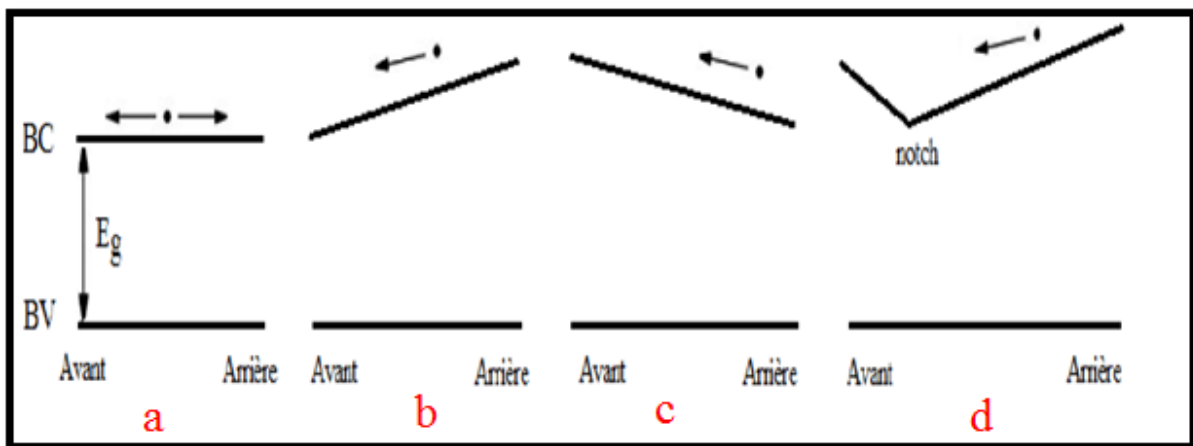


Figure 2.10 Principaux profils de gradients de bande interdite rencontrés dans les couches CIGS [10] :

(a) Gap constant (b) gradient de gap normal (c) gradient de gap inverse (d) double gradient de gap

En plus de ces gradients de gap cités ci-dessus, il existe d'autres types du profil de variation du gap de la couche CIGS, qu'on va étudier leurs effets (voir chapitre 3) sur les caractéristiques électriques de la cellule CIGS.