UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

Cellules solaires à base de couche mince de Cu(In,Ga)Se₂ submicrométrique : optimisation des performances par ingénierie optique et électronique

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux Spécialité : Composant pour l'électronique

> *Présentée et soutenue publiquement par*

Edouard LEONARD

Le 18 novembre 2013, devant le jury ci-dessous

Président M. Stéphane JOBIC, Directeur de recherche CNRS, IMN Nantes
Rapporteurs M. Pere ROCA i CABARROCAS, Directeur de Recherche CNRS, Ecole Polytechnique M. Denis MENCARAGLIA, Directeur de recherche CNRS, LGEP-SUPELEC
Examinateurs Mme Marika EDOFF, Professeure, Université d'Uppsala Mme Negar NAGHAVI, chargée de recherche CNRS, IRDEP M. Andrea BALOCCHI, Maître de conférences, INSA de Toulouse M. Stéphane JOBIC, Directeur de recherche CNRS, IMN Nantes M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences HDR, Université de Nantes M. Ludovic ARZEL, Maître de conférences, Université de Nantes
Membre invité M. David FUERTES MARRON, professeur assistant, Université de Madrid

Directeur de thèse :

M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences HDR, Université de Nantes

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués à l'institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) de la faculté des Sciences et techniques de Nantes.

Je souhaite remercier Nicolas Barreau et Ludovic Arzel pour leur encadrement durant les trois années de thèse. Je les remercie de m'avoir accueilli au laboratoire, et de m'avoir accompagné à travers de nombreux conseils techniques et scientifiques. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour leur disponibilité durant les trois années.

Je tiens à saluer et remercier l'ensemble de la « team CIGSe » pour la bonne ambiance au laboratoire ainsi que pour les échanges scientifiques : Thomas P., Marie, Matthieu, Christopher, Thomas L., François, Sylvie, Pablo, Tomek. Mes remerciements et salutations vont également à Eric Gautron pour les analyses et images MET. Merci à Lionel Assman pour son aide technique précieuse.

Je tiens à remercier Pere Roca i Cabarrocas et Denis Mencaraglia pour avoir accepté d'être rapporteur de mes travaux de thèse. Je remercie également Stéphane Jobic, Marika Edoff, Negar Naghavi, Andrea Balocchi et David Fuertes Marron pour leur participation à mon jury de thèse.

Prologue

L'énergie photovoltaïque vit actuellement un tournant dans son développement industriel et économique. En quelques années, l'énergie photovoltaïque est passée du statut d'utopie à celui d'un acteur clé de la production d'énergie. La parité réseau qui traduit le fait que le coût de production de l'énergie photovoltaïque équivaut au coût de production classique en est le principal témoin. En effet, la parité réseau est déjà d'actualité en Italie et dans le sud de l'Espagne et serait attendue en France vers 2016-2020 [1]. Ainsi, l'énergie photovoltaïque est en passe de devenir une réelle alternative aux autres sources d'énergie. La réduction des coûts a été permise par la maitrise des technologies de fabrication des panneaux photovoltaïques et le développement des productions à grande échelle. On peut regretter que la diminution des coûts ait été permise par une guerre économique entrainant la faillite récente de nombreuses entreprises européennes. Toutefois, la réduction des coûts permet aujourd'hui d'envisager la transition énergétique vers une source d'énergie propre, inscrite dans la démarche de développement durable. Le rôle de la recherche est d'accompagner la dynamique initiée en permettant de trouver des solutions techniques aux verrous technologiques actuels. Cette thèse s'inscrit dans cette démarche en proposant d'explorer une approche visant à la réduction de coûts d'une technologie de panneaux photovoltaïques particulièrement prometteuse. La technologie des panneaux photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se₂ détient en effet les meilleures performances des technologies de panneaux photovoltaïques en couche mince. La question posée par la thèse est de savoir s'il est possible de réduire l'épaisseur de la couche de Cu(In,Ga)Se₂ déposée par un procédé de co-évaporation à 3 étapes de type « 3-stage process » tout en maintenant de hauts rendements. Cette problématique constitue aujourd'hui un « hot topic » dans la communauté scientifique et soulève de nombreux défis. Nous verrons au cours de l'étude que les performances des cellules solaires se dégradent avec la réduction de l'épaisseur de la couche de Cu(In,Ga)Se₂. Le premier défi repose sur l'identification de l'origine de la dégradation qui permettra de proposer des solutions adaptées. Le second défi de cette thèse, plus exploratoire, s'intéresse aux pertes optiques liées à la réduction de l'épaisseur de la couche de Cu(In,Ga)Se₂. Cette problématique ne présente pas de solution satisfaisante à l'heure actuelle pour la technologie des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂. Cette thèse proposera d'explorer de nouvelles approches pour permettre l'absorption des photons de faible énergie.

Le premier chapitre de cette thèse débutera par la présentation de la technologie des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ et des enjeux liés à la problématique de la réduction de l'épaisseur de la couche de $Cu(In,Ga)Se_2$. Nous insisterons particulièrement sur la complexité de la structure de la cellule solaire à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ et des points clés indispensables à l'obtention de hauts rendements. Le second chapitre présentera les techniques de caractérisation indispensables à l'étude des cellules solaires qui seront utilisées dans la suite du manuscrit. Le troisième chapitre proposera l'étude de l'influence de la réduction de la couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ sur les performances des cellules solaires. Comme observé auparavant par différentes équipes de recherches, nous verrons que le comportement de la cellule solaire est fortement modifié par la réduction de l'épaisseur de la couche de $Cu(In,Ga)Se_2$ entrainant la dégradation des performances. L'étude tentera d'expliquer ces phénomènes et proposera différentes solutions pour maintenir des performances élevées. Le dernier chapitre s'intéressera à la perte d'absorption due à la diminution de l'épaisseur de la couche de $Cu(In,Ga)Se_2$. Ce chapitre proposera l'étude d'un réflecteur optique réalisé à partir de l'introduction d'une couche de ZnO:Al pour favoriser la réflexion des photons de faible énergie. Nous présenterons les premiers résultats sur l'approche de réflecteur à canaux développée au cours de la thèse.

Table des matières

Prologue				
1 La technologie des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2 \dots 7$				
1.1 Les générations de cellules solaires 7 1.1.1 L'effet photovoltaïque 7 1.1.2 Les générations de cellules solaires 9 1.2 Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se2 10 1.2.1 Développement technologique des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se2 10 1.2.2 Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGSe/couche tampon 12				
1.2.3 Propriétés de la couche absorbante de CIGSe 13 1.2.3.1 Propriétés structurales et diagramme de phase 13 1.2.3.2 Propriétés optiques 15 1.2.3.3 Propriétés électroniques et ingénierie de bande 15 1.2.4 Procédés de croissance de la couche de CIGSe 17 1.3 Voies de recherches pour la réduction des coûts du module 21 1.3.1 Vers la réduction des coûts du module 21 1.3.2 Problématique des cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique 23 1.4 Conclusion 24				
2 Aspects théoriques et outils utilisés				
2.1 Fondamentaux de la cellule solaire à base de CIGSe 25 2.1.1 Structure de bande de la structure 25 2.1.2 Caractérisation des performances des cellules solaires 28				
2.2 Génération 30 2.2.1 Propriétés optiques et photogénération 30 2.2.1.1 Propriétés optiques 30 2.2.1.2 Courant de génération 31 2.2.2 Détermination de l'absorbance 32 2.2.2.1 Démarche utilisée 32 2.2.2.2 Modèles de la constante diélectrique 34				
2.3 Mécanismes de recombinaison 35 2.3.1 Centre de recombinaison 36 2.3.2 Mécanismes de recombinaison dans le volume 36 2.3.3 Mécanismes de recombinaison dans le volume 36 2.3.4 Bilan des différents mécanismes de recombinaison 40 2.3.5 Etude des recombinaisons : Caractérisation I(V,T) 42 2.3.5.1 Méthodes d'analyses 43				
3 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des				

	47
3.2 Résultats préliminaires	48
3.2.1 Etude morphologique	50
3.2.2 Etude par diffraction des rayons X	51
3.2.3 Conclusion	54
3.3 Caractérisation optique	54
3.3.1 Etude des propriétés optiques des différentes couches	55
3.3.1.1 Propriétés optiques des couches ZnO:Al, r-ZnO et CdS	55
3.3.1.2 Propriétés optiques de la couche de CIGSe	56
3.3.2 Seuil d'absorption de la couche de CIGSe	62
3.3.3 Absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire	63
3.3.4 Comparaison Absorbance-QE en fonction de l'épaisseur	65
3.3.5 Conclusion	66
3.4 Caractérisation I(V,T)	67
3.4.1 Energie d'activation E_a	67
3.4.2 Facteur d'idéalité A	68
3.4.3 Conclusion	71
3.5 Influence du substrat de molybdène	72
3.5.1 Conclusion	76
3.6 Influence du procédé de dépôt	76
3.6.1 Approche expérimentale	77
3.6.2 Etude des propriétés de croissance des couches de CIGSe	78
3.6.3 Performances des cellules solaires	79
3.6.4 Conclusion \ldots	81
3.6.5 Influence de la phase de recristallisation	82
3.7 Discussion et proposition d'un modèle	84
3.7.1 Discussion \ldots	84
	01
3.8 Conclusion du chapitre	88
 3.8 Conclusion du chapitre	88 91
 3.8 Conclusion du chapitre	88 91 91
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 	 88 91 91 91 91
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 	 88 91 91 91 91 91
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 	88 91 91 91 91 91 ène
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 	88 91 91 91 91 1ène 92
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 	88 91 91 91 91 lène 92 lène
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 	88 91 91 91 91 lène 92 lène 93
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 	88 91 91 91 91 1ène 92 1ène 93 93
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 	88 91 91 91 91 lène 92 lène 93 93
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 	88 91 91 91 91 91 1ène 92 1ène 93 93 93 93
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 	88 91 91 91 91 92 1ène 92 1ène 93 93 5ceur 94 96
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 	88 91 91 91 91 91 92 lène 93 93 veur 94 96 98
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.4 Influence du débit d'argon 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 	88 91 91 91 91 92 lène 93 93 5eur 94 96 98 99
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.4 Influence du débit d'argon 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 	88 91 91 91 91 92 lène 93 93 5eur 94 96 98 99 99
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.4 Influence du débit d'argon 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière 	88 91 91 91 91 92 lène 93 93 ceur 94 96 98 99 99 99
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.4 Influence du débit d'argon 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière 4.2.1 Etudes des couches de CIGSe crûes sur le réflecteur 	88 91 91 91 91 92 1ène 92 1ène 93 93 5eur 94 96 98 99 99 99 99
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.1.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybé 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybé 4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière 4.2.2.1 Etudes des couches de CIGSe crûes sur le réflecteur 	88 91 91 91 91 92 lène 93 93 5eur 94 96 98 99 99 99 99 99 99 99 99
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière 4.2.2.1 Etudes des couches de CIGSe crûes sur le réflecteur 4.2.3 Traitement de la couche de ZnO:Al 	88 91 91 91 91 92 lène 93 93 5 ceur 94 96 98 99 99 99 99 99 99 102 107
 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4 1.1 Etat de l'art	88 91 91 91 91 92 1ène 93 93 5eur 94 96 98 99 99 99 99 99 99 102 107 110
 3.8 Conclusion du chapitre 4 Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie 4.1 Etat de l'art 4.1.1 Problématique 4.2 Etat de l'art 4.2 Etude d'un réflecteur arrière réalisé à partir d'un empilement ZnO:Al/molybd 4.2.1 Etude des propriétés optiques d'un réflecteur arrière de ZnO:Al/molybd 4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflect 4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al 4.2.1.4 Influence du débit d'argon 4.2.1.5 Influence de la température de substrat 4.2.1.6 Conclusion 4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière 4.2.2.1 Etudes des couches de CIGSe crûes sur le réflecteur 4.2.3 Traitement de la couche de ZnO:Al 4.2.4 Conclusion 	88 91 91 91 91 92 1ène 93 93 5eur 94 96 98 99 99 99 99 99 99 99 102 107 110

4.3.2 Ré	alisation expérimentale des canaux	112
4.3.3 Inf	fluence de la densité de canaux sur les performances des cellules	114
4.3.4 Inf	fluence du procédé du dépôt	118
4.3.5 Mé	écanismes de transport du réflecteur à canaux	124
4.3.6 Co	onclusion	125
Conclusion g	générale	125
Bibliograpl	hie	131

Chapitre 1 La technologie des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$

Le premier chapitre a pour objectif de présenter la technologie des cellules solaires à base d'absorbeur de Cu(In,Ga)Se₂ qui constitue le coeur de la thèse. Cette technologie de cellules solaires en couches minces sera tout d'abord présentée à travers son histoire et sa place dans le marché photovoltaïque actuel. Cette approche permettra de comprendre les évolutions qui ont permis à la technologie Cu(In,Ga)Se₂ d'atteindre les meilleurs rendements des technologies de cellules solaires en couches minces. Les constituants de la cellule solaire et plus particulièrement le semi-conducteur Cu(In,Ga)Se₂ seront présentés à travers leurs principales propriétés structurales, optiques et électriques. L'ingénierie de bande nécessaire à l'obtention de hauts rendements héritée du développement technologique sera également présentée permettant de souligner la complexité de la structure de la cellule solaire. La description des procédés de dépôt utilisés durant la thèse permettra de comprendre le lien complexe entre les propriétés de la couche de Cu(In,Ga)Se₂ et les paramètres de croissance. En effet, malgré l'obtention de hauts rendements, différents phénomènes présents dans les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ restent incompris et font toujours l'objet de nombreuses recherches.

Les principales stratégies actuelles de recherche seront enfin abordées pour comprendre les enjeux scientifiques et économiques de la technologie des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$. Nous verrons précisément de quelle manière la problématique de la thèse axée autour des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ submicrométrique prend son sens dans le contexte économique actuel.

1.1 Les générations de cellules solaires

1.1.1 L'effet photovoltaïque

Le principe de fonctionnement des cellules solaires repose sur l'effet photovoltaïque et permet la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique [2]. Cette conversion d'énergie peut se diviser en trois étapes clés : l'absorption du rayonnement solaire, la séparation et la collecte des charges photogénérées.

Lorsque la cellule solaire est illuminée, les photons dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du matériau sont absorbés entrainant la création de paires électrontrou. Au sein de la cellule solaire, un dispositif constitué de deux semiconducteurs de type n et de type p présenté figure 1.1.1 permet la séparation des charges photogénérées. Par diffusion et recombinaison des charges à l'interface de la jonction pn, il se créé une zone dépourvue de charges mobiles appelée zone de charge d'espace (ZCE) où règne un champ électrique intense. Les porteurs photogénérés dans la ZCE sont directement séparés, diffusent hors de la ZCE et sont collectés au niveau des contacts externes. Les charges photogénérées hors de la ZCE doivent d'abord diffuser vers la ZCE pour être ensuite entrainées par le champ électrique. La structure d'une homojonction classique peut se traduire en terme de bandes d'énergie dont la structure est représentée figure 1.1.2. La structure de bande caractéristique des matériaux de type p et n est représentée figure 1.1.2(a). Les mécanismes d'absorption et de collecte considérant la structure de bande sont représentés figure 1.1.2(b).



Figure 1.1. 1) Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque classique à l'équilibre. La diffusion des porteurs génère une zone dite de charge d'espace dans chaque matériau de part et d'autre de l'interface. Les porteurs de charge qui y sont photo-générés sous l'effet de la lumière sont séparés et accélérés par le champ électrique E. 2)a) Structure de bande des matériaux de type p et n. 2)b) Structure de bande de la jonction pn.

1.1.2 Les générations de cellules solaires

On divise généralement le domaine des cellules solaires en trois générations. La première génération comprend les panneaux solaires à base de silicium cristallin. Développée depuis 60 ans, l'industrie des panneaux solaires à base de silicium présente aujourd'hui une maturité technologique certaine avec les rendements les plus élevés (24,7 % en laboratoire [3]) et une part de marché autour de 80 % du marché photovoltaïque actuel [4].

La seconde génération de cellules solaires a été développée à partir des années 80 avec un objectif de réduction des coûts en s'appuyant sur l'utilisation des couches minces. En utilisant seulement quelques microns de matière, les chercheurs sont parvenus à trouver une alternative à la fabrication très couteuse des lingots de silicium inhérente à la fabrication des panneaux solaires de première génération. Les technologies basées sur cette approche utilisent les semi-conducteurs Cu(In,Ga)Se₂, CdTe et a-Si présentant un coefficient d'absorption très élevé.

Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) sont les cellules solaires en couche mince qui présentent les meilleurs rendements avec un record de 20,3 % en laboratoire [3][5] comme l'illustre la figure 1.2. Cependant la part du marché de cette technologie dans le domaine photovoltaïque reste faible (environ 3 %). Le développement industriel récent de cette technologie par les entreprises Solar Frontier, Solibro et Avancis laisse présager un essor significatif dans un futur proche.



Figure 1.2. Rendements de conversion records des différentes technologies de cellules solaires en couche mince en cellule et en module [3].

La troisième génération regroupe l'ensemble des nouvelles approches proposées et développées depuis quelques années. Cette génération s'attache à réduire les coûts de fabrication en proposant de nouvelles approches (cellules solaires organiques, cellules de Graetzel...). Elle cherche également à dépasser les limites actuelles de rendements en recourant à des concepts originaux comme les cellules à multijonction, les cellules à gap intermédiaire ou l'utilisation des porteurs chauds. La majorité des systèmes de troisième génération sont actuellement en cours de développement et visent des applications industrielles à plus ou moins long terme.

1.2 Les cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$

1.2.1 Développement technologique des cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$

L'histoire de la technologie des cellules solaires à base de CIGSe constitue une formidable aventure scientifique et technologique dont les efforts ont permis d'augmenter les rendements des cellules solaires de 9 % dans les années 80 à plus de 20 % aujourd'hui [6]. Les progrès scientifiques qui ont permis la réalisation de cellules solaires en couche mince à très haut rendement ont eu lieu par sauts technologiques successifs. L'étude du passé de cette technologie et en particulier l'étude de ces différentes étapes clés sont indispensables pour comprendre la complexité de la structure d'une cellule solaire à base de CIGSe standard.

Les premières cellules solaires de type CIGSe ont été fabriquées dans le laboratoire Bell au début des années 70 [6]. Destinées à la fabrication de photodétecteurs, les cellules étaient constituées de monocristaux de CuInSe₂ (CISe) évaporés sur un substrat alumine/molybdène. A partir de 1975, devant les difficultés de croissance des monocristaux de CISe, Kazmerski *et al.* envisagèrent la réalisation de couches minces de CISe [7]. L'intérêt pour l'application photovoltaïque a très vite grandi devant les bons rendements autour de 9 % obtenus par BOEING en 1981 [8].

La structure de la cellule solaire utilisée à ce moment est présentée figure 1.3. Le molybdène déposé sur un substrat de verre borosilicate constituait l'électrode arrière. Le CuInSe₂ déposé par co-évaporation constituait l'absorbeur de la cellule solaire et la fine couche de (Cd,Zn)S constituait la couche tampon. Enfin, la fenêtre optique était assurée par une couche de ZnO:Al.



Figure 1.3. Schéma de l'empilement des cellules solaires à base de CISe dans les années 1980 d'après le rapport BOEING.

Depuis les années 80, quatre évolutions principales présentées figure 1.4 ont permis d'obtenir les rendements actuels :



Figure 1.4. Evolution des rendements de la technologie CIGSe depuis 1975.

• Modification de la structure

La modification de la couche de (Cd,Zn)S par la couche de CdS et l'introduction de la couche de ZnO:Al ont favorisé l'absorption du spectre aux faibles longueurs d'ondes.

• Introduction du gallium

A partir de 1987, Chen *et al.* tentèrent d'incorporer des atomes de gallium à la structure CISe [9]. La substitution partielle de l'indium par le gallium a permis d'améliorer les performances électriques de la cellule solaire.

• Influence du sodium

Dans les années 90, Hedstrom *et al.* se rendirent compte de l'effet bénéfique du sodium pour les propriétés de la couche absorbante [10]. En voulant changer le substrat initial par du verre sodé afin de réduire les coûts, ils s'aperçurent que les performances des cellules solaires étaient fortement améliorées. Ils attribuèrent par la suite l'effet bénéfique observé à l'influence du sodium provenant du verre sur le dopage de la couche de CIGSe.

• Procédés de dépôts

L'importance des procédés de dépôts de la couche absorbante a été étudiée au sein du laboratoire de Boeing. En passant de une à deux puis trois étapes, les procédés de dépôt ont permis d'améliorer les performances des cellules solaires par différents phénomènes qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre : enterrement de la jonction pn, gradients de gallium et recristallisation [11].

La structure actuelle de la cellule à base de CIGSe est présentée figure 1.5 :



Figure 1.5. Schéma de l'empilement classique des cellules solaires à base de CIGSe

• Substrat de verre

Le substrat généralement utilisé pour la réalisation des cellules solaires est un substrat de verre sodo-calcique choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur et son faible coût. Il agit également comme un réservoir de sodium qui en diffusant du verre vers le CIGSe va impacter fortement les performances des cellules solaires [12][13][14][15][16].

• Substrat de molybdène

Sur le substrat de verre, on dépose une couche de molybdène qui constitue le contact arrière. Cette couche de 500 à 1000 nm est déposée par pulvérisation cathodique et présente un rôle fondamental dans les performances de la cellule solaire [17]. Initialement, le molybdène a été choisi pour sa bonne conductivité et sa résistance sous atmosphère séléniée mais il présente également des propriétés électroniques adaptées à la cellule solaire. En effet à l'interface Molybdène/CIGSe, il se forme une couche de MoSe₂ qui permet d'assurer un contact ohmique entre le molybdène et le CIGSe et d'éviter la zone de déplétion créée par l'interface semi-conducteur/métal [18].

• Couche absorbante de CIGSe

Le CIGSe est le matériau absorbant de l'empilement. Il est déposé par co-évaporation sous vide dans le laboratoire et possède un certain nombre de propriétés particulières détaillées dans la section suivante qui permettent son application en couches minces.

• Couche tampon de CdS

La couche mince de sulfure de cadmium (CdS) est déposée par bain chimique sur la couche de CIGSe [19]. Cette fine couche de 50-80 nm participe à la formation de la jonction pn mais permet également de passiver les états de surface et de protéger la surface du CIGSe des ions de haute énergie utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique de la couche fenêtre. Afin de déposer la couche de CdS, la couche est immergée dans une solution qui comprend un sel de cadmium, un agent complexant l'ammoniac NH_3 et un précurseur la thiourée $SC(NH_2)_2$. Au laboratoire, la couche de CIGSe est immergée dans la solution à une température de $60^{\circ}C$ pendant 7 minutes.

La couche de CdS présente un dopage bien supérieur à celui de la couche de CIGSe permettant la formation de la jonction pn dans la couche absorbante. De plus, la couche tampon présente une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur $(E_q(\text{CdS}) = 2, 4 \text{ eV}).$

• Couche fenêtre

On dépose finalement deux épaisseurs d'oxyde de zinc (ZnO) par pulvérisation cathodique [20]. La première couche est constituée par du ZnO très résistif que l'on nommera r-ZnO. La seconde couche constitue le contact transparent et conducteur. Son rôle est de constituer l'électrode avant tout en assurant la transmission optimale des photons du spectre solaire. C'est donc un matériau grand gap dont la conductivité est favorisée par dopage à l'aluminium que l'on nommera ZnO:Al. La couche de ZnO:Al participe également à la jonction pn de la cellule solaire.

1.2.3 Propriétés de la couche absorbante de CIGSe

1.2.3.1 Propriétés structurales et diagramme de phase

Le CIGSe est un semiconducteur cristallisant dans une structure chalcopyrite [21][22] présentée figure 1.6(a). Il s'agit d'une double structure zinc blende dans laquelle tous les atomes sont situés en site tétraèdriques. Le CIGSe est une solution solide de CISe et CGSe. L'ajout de gallium se fait par substitution aléatoire des atomes d'indium. Les rapports x et y permettent de caractériser les rapports de gallium et cuivre par rapport aux éléments III.

$$x = \frac{[Ga]}{[Ga] + [In]}$$
$$y = \frac{[Cu]}{[Ga] + [In]}$$

Il existe différentes phases cristallines de la phase pseudo-binaire $Cu_2Se-In_2Se_3$ représentées figure 1.6(b):

- α est la phase chalcopyrite
- β représente un composé à défauts ordonnés de type CuIn₃Se₅
- δ est une structure sphalérite obtenue à haute température dans laquelle les cations métalliques sont répartis de manière aléatoire.
- γ correspond au composé lacunaire CuIn₅Se₈

Les couches de CIGSe sont généralement déposées pour des gammes de température et des concentrations de cuivre qui autorisent la coexistence des phases α et β .



Figure 1.6. a) Structure cristalline du composé CIGSe [23]. b) Diagramme de phase pseudo-binaire $Cu_2Se - In_2Se_3$ à l'équilibre [22].

a)

1.2.3.2 Propriétés optiques

Le CIGSe est un semi conducteur à gap direct. Le matériau présente un coefficient d'absorption élevé (10^4 cm^{-1}) justifiant son utilisation en couche mince. En effet, deux micromètres sont suffisants pour absorber la quasi-totalité du spectre solaire. L'introduction de gallium dans la structure cristalline permet de faire varier le gap du matériau dans la gamme d'énergie [1,04 eV - 1,65 eV] suivant la formule [24]:

$$E_q = 1,04 + 0.67x + bx(1 - x) \tag{1.1}$$

où b est une constante optique dont les valeurs reportées dans la littérature varient dans l'intervalle [0,11 - 0,24].

1.2.3.3 Propriétés électroniques et ingénierie de bande

Le dopage de la couche absorbante est un sujet complexe dont certains aspects font toujours l'objet de recherches. La complexité de l'étude du dopage réside dans l'interdiffusion des éléments (Na, Ga, Cd, Cu...) entre les différentes couches durant l'élaboration de la cellule. Ainsi le dopage du matériau est défini tant par les défauts intrinsèques formés durant les étapes de croissance que par des éléments extrinsèques provenant des autres couches de la cellule solaire.

La couche de CIGSe présente un dopage de type p attribué aux lacunes de cuivre qui créent une densité de porteurs de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} dépendante de la méthode de dépôt. Les lacunes de Se (V_{Se}) et les antisites (In_{Cu}) agissent à l'inverse comme défauts donneurs notamment grâce au complexe compensateur neutre ($2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$) [25]. Les dépôts sont ainsi effectués en surpression de sélénium afin d'éviter les lacunes de sélénium. La réalisation de dispositifs à haut rendement repose également sur une ingénierie de bande qui tient compte des phénomènes suivants : inversion de type en surface, recristallisation, gradients de composition en gallium, diffusion du sodium.

• Inversion de type en surface : dopage de type n

Lorsque la teneur en cuivre de la couche absorbante est légèrement inférieure à la stoechiométrie, c'est-à-dire pour $y \sim 0,9$, une phase déficitaire en cuivre proche du composé CuIn₃Se₅ est observée à la surface de la couche de CIGSe. Cette phase généralement nommée ODC pour « ordered defect compound » permet la formation d'une zone de type n en surface pour de faibles concentrations de gallium [26]. L'inversion de type permet de séparer la jonction physique où se concentrent de nombreux défauts et la jonction

électronique, où le taux de recombinaison est maximum. Ce mécanisme d'enfouissement de la jonction a pour effet de réduire les recombinaisons d'interface de manière significative.

Rôle du sodium

L'importance de la diffusion des composés sodés provenant du verre pour les performances des cellules solaires fut découverte par Hedstrom et al. dans les années 90 [10]. Lors de la croissance de la couche de CIGSe, le sodium diffuse à partir du verre sodocalcique sous forme d'oxyde pour se retrouver dans la couche absorbante en très faible concentration. Un grand nombre d'études a montré que la présence de sodium dans la couche absorbante permettait d'améliorer les rendements en augmentant la concentration de trous dans la couche absorbante [27][28][29]. Si l'influence du sodium sur les performances des cellules solaires est incontestable, son rôle précis est sujet à débat et différents modèles ont tenté d'expliquer le rôle bénéfique du sodium par des effets directs ou indirects. Pour Nelson et al. [27] le sodium permettrait une augmentation du dopage en agissant directement comme niveau accepteur par substitution de l'indium ou du gallium Na_{In} et Na_{Ga}. Contreras et al. proposèrent d'expliquer l'effet bénéfique sur le dopage par la réduction des défauts donneurs de type In_{Cu} substitués par les défauts Na_{Cu} [28]. Braunger *et al.* dans les années 2000 s'intéressèrent au rôle du sodium lors de la croissance du CIGSe [29]. Grâce à un coefficient de collage plus important avec le sélénium, le sodium formerait des complexes binaires de type Na_2Se_x à la surface de la couche en croissance. Ces composés pourraient permettre de jouer le rôle de réservoir de sélénium lors de la croissance de la couche absorbante et ainsi diminuer la formation des lacunes de sélénium défavorables pour le type p.

Contrôle de la diffusion des composés sodés

La présence de sodium dans la couche de CIGSe étant primordiale pour l'obtention de bonnes performances, il semble indispensable de pouvoir contrôler la densité de sodium dans la couche de CIGSe. En effet, la gamme de tolérance en sodium est très faible (de l'ordre de quelques ppm) et une densité de sodium en excès peut à l'inverse entrainer des chutes de performances. Au laboratoire, la diffusion des composés sodés provenant du verre est contrôlée par la couche mince polycristalline de molybdène qui agit alors comme un filtre à sodium. Les couches de molybdène synthétisées sont constituées d'un ensemble de colonnes de molybdène et d'oxyde de molybdène dont les proportions influent sur la diffusion des composés sodé [30][31][32]. En modifiant la pression d'argon durant le dépôt de molybdène, il est possible de réduire le diamètre des colonnes d'oxyde de molybdène et limiter la diffusion des composés sodés. La figure 1.7 montre des images réalisées par microscopie électronique à transmission (MET) de l'interface formée par la croissance des colonnes de molybdène déposées à trois pressions partielles d'argon différentes [31]. On peut observer que le diamètre des espaces intercolonnaires augmente lorsque la pression d'argon croît, augmentant la diffusion des composés sodés. Le contrôle de la pression d'argon permet ainsi de modifier la concentration de sodium dans la couche de CIGSe.



Figure 1.7. Images MET des colonnes de molybdène pour des pressions de pulvérisation de : a) 2 mTorr, b) 10 mTorr et c) 15 mTorr [31].

• Phénomène de recristallisation

Le phénomène de recristallisation est un mécanisme permettant l'obtention de hauts rendements qui a lieu pour des conditions spécifiques de croissance. Ce mécanisme survient au cours de la croissance de la couche de CIGSe lorsque la composition en cuivre passe d'un état sous stoechiométrique (y < 1) à un état sur stoechiométrique (y > 1). Cette étape clé permet une reconstruction de la couche en modifiant la structure de la couche et en minimisant les défauts par un mécanisme de migration des joints de grains [33][34]. Si la recristallisation permet la modification d'une structure de petits grains à une structure de gros grains, elle serait surtout importante pour son effet sur les défauts présents dans les grains. Les études réalisées par N. Barreau *et al.* [35] ont en effet souligné l'impact de la transition Cu-pauvre/Cu-riche sur les défauts en montrant la réduction de la concentration de sodium après recristallisation. Des recherches sont toujours en cours pour comprendre précisément le rôle et les mécanismes qui gouvernent cette étape de recristallisation.

1.2.4 Procédés de croissance de la couche de CIGSe

La technique de dépôt de la couche absorbante est primordiale pour l'obtention de hauts rendements. On divise actuellement les techniques de dépôt en deux groupes : les techniques sous vide qui permettent d'obtenir les rendements les plus élevés (coévaporation [36] sélénisation [37]) et les techniques hors vides (électro-dépôt[38][39], encres [40]) qui présentent un coût plus faible mais des rendements encore limités.

L'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) est spécialisé dans les techniques de dépôt par co-évaporation sous vide. Le principe de cette technique, dont le dispositif expérimental est présenté figure 1.8 consiste à évaporer les éléments Cu, In, Ga et Se dans un bâti sous vide secondaire. Les dépôts sous vide se caractérisent par le nombre d'étapes utilisé et la présence ou non de phase de recristallisation. Il existe une grande variété de dépôts par co-évaporation, toutefois seules les techniques utilisées durant cette thèse feront l'objet d'une description détaillée, c'est-à-dire les procédés de dépôt à une étape dit « one step » [41], à 2 étapes de type « CURO » [42] et à 3 étapes de type « 3-stage process » [43][44]. Les couches de CIGSe respectent les propriétés de composition finale suivantes : $x \sim 0, 3$ et $y \sim 0, 9$.



Figure 1.8. Représentation schématique du bâti de dépôt par co-évaporation utilisé pour la synthèse des couches de CIGSe.

• Procédé à une étape dit « one step »

L'approche la plus élémentaire se présente en une seule étape. Elle consiste en l'évaporation des tous les éléments à des taux d'évaporation constants pour une température de substrat constante [41]. Les flux sont calibrés de manière à respecter les propriétés de composition finale $x \sim 0, 3$ et $y \sim 0, 9$.



Figure 1.9. Description des flux des éléments Cu, In et Ga et du taux y pour le procédé à 1 étape.

• Procédé à 2 étapes de type « CURO »

Le procédé CURO proposé par Kessler *et al* [42] débute par la formation d'une couche surstoechiométrique en cuivre (y > 1) suivie par une phase pauvre en cuivre (y < 1). L'intérêt du procédé CURO est de débuter par une phase cuivre riche (y > 1) permettant la formation d'une couche de CIGSe formée de larges grains.



Figure 1.10. Description des flux des éléments Cu, In et Ga et du taux y pour le procédé à 2 étapes de type CURO.

• Procédé à 3 étapes de type « 3-stage process »

Les procédés à trois étapes sont les méthodes de dépôt qui permettent l'obtention des meilleurs rendements [43]. On ne considèrera dans cette thèse que le procédé de type 3-stage process réalisé avec une température de substrat constante.



Figure 1.11. Description des flux des éléments Cu, In et Ga et du taux y pour le procédé à trois étapes de type 3-stage isotherme.

Au cours de la première étape, une couche de (In, Ga)₂Se₃ est déposée à une température de substrat de 580°C. La deuxième étape consiste en l'apport de cuivre et de sélénium jusqu'à ce que la composition soit excédentaire en cuivre (y > 1). Durant cette étape, les phases γ et β se forment pour finalement laisser place à la phase chalcopyrite au fur et à mesure que le cuivre est incorporé. Finalement en dernière étape, les éléments In et Ga sont apportés afin d'obtenir une composition finale $y \sim 0, 9$. L'intérêt du procédé 3-stage par rapport aux procédés à deux étapes repose dans la phase de recristallisation et la présence de gradients de gallium. La phase de recristallisation détaillée dans la partie précédente permettrait ainsi de minimiser les défauts recombinants présents dans la couche et adapter le dopage.

Suivi du taux de cuivre au cours du dépôt

Les phénomènes de recristallisation ou d'inversion de type ayant une importance significative sur les performances des cellules solaires, il est nécessaire de pouvoir contrôler les étapes de la croissance de l'absorbeur. Au laboratoire, la croissance de la couche de CIGSe et plus précisément l'évolution du taux de cuivre sont contrôlés par technique de variation de puissance appelée « End point detection » [45]. Lorsque la composition de la couche en croissance est excédentaire en cuivre, il se forme deux phases : la phase chalcopyrite et la phase Cu₂Se qui présente une émissivité plus importante. Ainsi il est possible de détecter la transition d'une couche sous-stoechimétrique en cuivre à une couche sur-stoechimétrique en cuivre en fonction de la puissance nécessaire à maintenir le substrat à une température constante. On repère ainsi la fin de la deuxième étape par une augmentation du signal de la puissance de chauffe comme le montre la figure 1.12. En effet, la forte émissivité de la phase excédentaire en cuivre Cu₂Se qui ségrège en surface requiert une puissance de chauffe plus importante pour maintenir la température de substrat constante.



Figure 1.12. Représentation de la puissance de chauffe du substrat pendant la phase de recristallisation.

Gradient de gallium

En raison du caractère séquentiel du procédé de dépôt et des vitesses de diffusion différentes du gallium et de l'indium, il se forme un gradient de composition en gallium dans la couche de CIGSe. Le gallium ayant un impact significatif sur la largeur de bande interdite du matériau notée E_g d'après l'équation (1.2), les gradients de gallium permettent la formation d'un champ électrique ξ/q dans le volume du CIGSe [46] défini par :

$$\xi = \frac{\Delta E_g}{\Delta d} \tag{1.2}$$

où d est l'épaisseur de l'absorbeur. Les effets électroniques précis du gradient sont discutés dans la communauté scientifique; malgré tout de nombreuses études ont souligné leur impact sur la longueur de diffusion améliorant les performances des cellules solaires [5][47].

1.3 Voies de recherches pour la réduction des coûts du module

1.3.1 Vers la réduction des coûts du module

Depuis les années 2000, les équipes de recherche sur les cellules à base de CIGSe ont emprunté différentes voies cherchant d'une part à mieux comprendre l'aspect fondamental de la cellule solaire et d'autre part à accompagner son développement technologique. En effet, si les mécanismes présentés dans le premier chapitre ont permis des améliorations de rendement, la majorité des phénomènes n'est pas entièrement comprise. L'augmentation des rendements tant pour la recherche académique qu'industrielle passera nécessairement par la compréhension des différents points suivants : rôle précis du sodium, enfouissement de la jonction, recristallisation, rôle du CdS, métastabilités.

L'aspect économique reste le point clé du développement industriel de la technologie CIGSe. En effet, si cette technologie présente les meilleurs rendements des technologies en couche mince, il est indispensable de réduire les coûts de production [4]. Le diagramme représenté en figure 1.13 montre la répartition aproximative actuelle du coût total du module solaire à base de CIGSe [48]. On s'aperçoit que la part la plus importante du prix de revient du module est le coût de l'équipement. En effet, les méthodes de dépot par co-évaporation sont très couteuses en raison de l'utilisation de vide poussé.



Figure 1.13. Répartition approximative du coût total d'une cellule solaire [48].

Le diagramme montre également que le coût des matériaux In, Ga et Se ne représente pas une part importante dans le coût actuel d'une cellule solaire. Néanmoins, les experts s'accordent sur la probable augmentation du coût de l'indium dans les années futures. Le cabinet Hoakdène-Hollins prévoit un déficit de l'extraction de l'indium par rapport à la demande à partir de 2015 [49] et l'union européenne a classé l'indium comme matériau critique depuis 2010 [50]. La figure 1.14 montre que les besoins industriels croissants en indium (écrans ITO, LED, et marché photovoltaïque) ne pourront pas être compensés pour diverses raisons politiques, économiques et industrielles. Ainsi l'instabilité du coût des matériaux et particulièrement celui de l'indium peut devenir un frein au développement de la technologie des cellules solaires à base de CIGSe.



Figure 1.14. Evolution de la provision et de la demande d'indium [49].

Des solutions pour la réduction des coûts

Pour le dépôt de la couche de CIGSe, de nombreuses équipes de recherche se sont efforcées de chercher des techniques de dépôt alternatives à la co-évaporation. Les principales techniques à bas coût utilisent des méthodes hors vide, on peut citer l'électrodéposition [38][39] et les dépôts par spray et à partir d'encres [40]. Ces méthodes permettent de réduire significativement les coûts mais les performances limitées des cellules solaires et le manque de maturité de ces technologies restent un frein à leur développement industriel. Toutefois, certaines entreprises comme Nanosolar [51] ou Iset [52] semblent avoir fait le pari des technologies bas-coût en proposant des produits disponibles sur le marché présentant des rendements autour de 8-9 %.

Afin de limiter l'utilisation de l'indium, la communauté scientifique des cellules solaires à base de CIGSe a cherché différentes pistes de recherche. Trois voies distinctes ont été entreprises visant à la réduction de l'utilisation de l'indium pour la technologie CIGSe. La première approche visait à réaliser des absorbeurs de CuGaSe (CGSe) permettant de supprimer l'indium de l'absorbeur. Les nombreuses études réalisées sur le matériau CGSe n'ont malheureusement pas permis l'obtention de bonnes performances justifiant le remplacement de l'absorbeur de CIGSe [53][54]. La seconde solution envisagée il y a une dizaine d'années a été de chercher un semi-conducteur alternatif au CIGSe. En substituant l'indium et le gallium par le zinc et l'étain, les chercheurs sont parvenus à fabriquer des cellules solaires à base de Cu(Zn,Sn)Se (CZTS). Malgré l'effort considérable mis en oeuvre, les rendements autour de 8-9 % en laboratoire (sans utilisation de l'hydrazine) sont encore faibles pour envisager son développement industriel [55].

La troisième solution, qui fait l'objet de cette thèse, est la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe qui permet non seulement la réduction de l'utilisation des matériaux mais également la diminution du temps de dépôt. Cette approche vise à réduire l'épaisseur de la couche de CIGSe pour des épaisseurs inférieures au micromètre tout en conservant des performances élevées.

1.3.2 Problématique des cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique

La thématique des cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique a fait l'objet de nombreuses études depuis une quinzaine d'années notamment dans les laboratoires NREL et l'université d'Uppsala. Il existe en réalité deux thèmes de recherche liés à la problématique des cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique. Le premier s'intéresse uniquement à la réduction de l'épaisseur et à son impact sur les performances électriques. Le second sujet revêt une dimension plus exploratoire en introduisant de nouveaux concepts pour la résolution du problème des pertes optiques. L'état de l'art présenté ci-dessous ne s'intéresse pas au thème des pertes optiques qui fera l'objet du chapitre 4.

Les premières recherches effectuées dans cette voie furent entreprises par Shafarman et al. en 1997 [56] et Negami et al. en 1998 [57]. En étudiant des cellules déposées par procédé de type « 3 stage process », ils observèrent une forte diminution du courant liée à la diminution de l'absorption due à la réduction d'épaisseur. Ils observèrent également une diminution de tous les autres paramètres qu'ils attribuèrent à une rugosité importante et à la présence de vides ou pinholes.

En 2001, Olle Lundberg *et al.* choisirent de travailler sur des échantillons déposés par procédé de dépôt en deux étapes sans passage cuivre riche pour s'affranchir des pertes liées à la rugosité [58][59]. Malgré une interface moins altérée, ils observèrent également une forte diminution de tous les paramètres de la cellule solaire. En s'appuyant sur les travaux de U. Rau [60], ils proposèrent alors de considérer l'interface molybdène/CIGSe comme étant responsable de la dégradation des paramètres. Selon eux, la forte courbure de bande liée à l'interface métal/semi-conducteur deviendrait prépondérante pour les absorbeurs fins et serait à l'origine des pertes observées. Ils introduisirent alors un réflecteur d'électrons basé sur un gradient de gallium à l'interface molybdène/CIGSe visant à réduire les recombinaisons au contact arrière.

En 2005, Gloecker *et al.* s'appuyèrent sur des modélisations pour confirmer le rôle du contact arrière dans les recombinaisons des couches submicrométriques [61][62]. Ils justifièrent également l'intérêt du réflecteur d'électrons. Cependant, les conditions étaient très simplifiées et les résultats théoriques montrèrent des différences importantes avec les expériences effectuées par le passé. En 2012, les travaux effectués à l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP) et au Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP) s'intéressèrent à des absorbeurs fins réalisés par attaque chimique d'une épaisseur de CIGSe standard [63][64][65][66]. Ils s'appuyèrent sur le logiciel SCAPS pour soutenir l'importance du rôle de l'interface CIGSe/molybdène. Les travaux soulignèrent également l'influence de la rugosité liée à l'attaque chimique sur les performances des cellules solaires. Depuis, les équipes semblent accepter le rôle du contact arrière dans la chute des performances des cellules solaires à absorbeur submicrométrique [67]. Selon les études réalisées, la jonction Schottky formée à l'interface des deux matériaux deviendrait prépondérante pour une épaisseur faible de la couche de CIGSe.

1.4 Conclusion

Le premier chapitre a permis de présenter la technologie et les spécificités des cellules solaires à base de CIGSe. La présentation des propriétés de la couche de CIGSe et particulièrement l'ingénierie de bande a montré la complexité de la structure de la cellule solaire. Le nombre de paramètres intervenant dans la croissance de la couche de CIGSe et l'interdiffusion des éléments entre les différentes couches expliquent sans doute les difficultés à comprendre l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans le matériau. Les performances des cellules solaires sont ainsi fortement dépendantes de nombreux paramètres dont l'influence et le contrôle sont complexes. L'étude de la variation d'un paramètre comme l'épaisseur de la couche de CIGSe ne peut raisonnablement pas s'effectuer par une méthode d'essai erreur. Il est nécessaire de définir une démarche d'investigation qui tentera de comprendre les phénomènes mis en jeu. Le second chapitre présentera les outils utilisés au cours de la thèse pour l'étude des cellules à base de CIGSe submicrométrique.

Chapitre 2 Aspects théoriques et outils utilisés

L'objectif du second chapitre est de décrire le fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGSe en utilisant le formalisme et les outils indispensables à l'étude des cellules solaires. Après avoir décrit qualitativement la cellule solaire au premier chapitre, l'hétérojonction sera étudiée en considérant la structure de bande de la cellule. Cette approche permettra de décrire précisément les interfaces CIGSe/CdS et molybdène/CIGSe qui joueront un rôle important dans les cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique. Nous reviendrons également sur chacune des étapes de l'effet photovoltaïque pour comprendre les mécanismes mis en jeu et présenter les techniques de caractérisations associées. L'objectif de cette partie est de présenter les outils permettant l'analyse de chacune des étapes de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. Ainsi, l'étude de l'absorbance à travers la détermination des constantes optiques des couches minces permettra d'analyser l'étudier les phénomènes de recombinaison pouvant avoir lieu pendant la collecte des porteurs photogénérés.

2.1 Fondamentaux de la cellule solaire à base de CIGSe

2.1.1 Structure de bande de la structure

Structure de bande de l'hétérojonction CIGSe/CdS

La jonction pn des cellules à base de CIGSe est assurée par l'hétérojonction CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al. La différence fondamentale entre une homojonction classique présentée au chapitre 1 et l'hétérojonction étudiée est la présence de discontinuités au niveau des bandes de conduction et de valence. En effet, les différences d'affinité électronique et de bande interdite entre les différents matériaux entrainent la formation de barrières ou de marches énergétiques [68][69]. On définit généralement les discontinuités entre les différents matériaux par :

$$\Delta E_{c(1,2)} = \chi_1 - \chi_2 \tag{2.1}$$

$$\Delta E_{v(1,2)} = E_{g1} - E_{g2} - \Delta E_{c(1,2)}$$

où $\chi_{(1,2)}$ représente l'affinité électronique des semi-conducteurs (1,2). Le potentiel de diffusion V_d est donnée par :

$$-eV_d = E_{gCIGSe} - \bar{E}_{Fp} - \bar{E}_{Fn} + \Delta E_c$$

où $\bar{E}_{\rm Fp} = (E_F - E_v)_p$ et $\bar{E}_{\rm Fn} = (E_c - E_F)_n$. Dans le cas de l'hétérojonction CIGSe/CdS, la différence d'affinité électronique des deux semi-conducteurs entraine la formation d'une barrière énergétique de l'ordre de 0,3 eV vérifiée expérimentalement [70].



Figure 2.1. a) représentation des niveaux de bandes des couches CIGSe et CdS en tenant compte des valeurs d'affinité électronique χ et des bandes interdites E_g . b) Structure de bande de la structure CIGSe/CdS en contact.

Interface molybdène/CIGSe

L'interface molybdène/CIGSe est fondamentale dans le fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGSe. D'après les valeurs des travaux de sortie des différents matériaux, la jonction devrait se comporter comme un contact de type Schottky pour les trous du CIGSe. En effet, comme le montre la figure 2.2(a), le faible travail de sortie du molybdène autorise la diffusion des électrons vers le CIGSe, formant une zone de déplétion [71]. Le champ électrique créé dans cette zone limiterait la diffusion des porteurs et deviendrait alors néfaste pour les performances de la cellule solaire. En réalité, au cours de la croissance de la couche de CIGSe, il se forme une fine couche de MoSe₂ de l'ordre de 10 nm [72][73]. Si les phénomènes mis en jeu sont toujours sujets à débat, la communauté s'accorde sur le rôle bénéfique de cette couche de MoSe₂. Le matériau serait un semi-conducteur présentant une affinité électronique χ autour de 3,8 eV et une bande interdite de 1,4 eV. En raison d'une courbure de bande favorable présentée figure 2.2(b), cette couche permettrait de modifier l'interface en réduisant les effets du champ dus au contact redresseur entre le molybdène et le CIGSe [74].



Figure 2.2. a) Représentation des niveaux de bandes des couches de CIGSe et molybdène en tenant compte des valeurs des travaux de sortie Φ . b) Structure de bande de la structure molybdène/CIGSe en contact avec et sans la couche de MoSe₂.

Structure de bande de la cellule solaire à base de CIGSe

La structure de bande de la cellule solaire à base de CIGSe est représentée figure 2.3. Les structures de bande aux interfaces CdS/r-ZnO et r-ZnO/ZnO:Al sont également contrôlées par les différences entre les affinités électroniques des différents matériaux [6][74].



Figure 2.3. Structure de bande de la cellule solaire à base de CIGSe

2.1.2 Caractérisation des performances des cellules solaires

• Caractéristique I(V)

Le courant I obtenu à partir d'une cellule solaire à jonction pn se définit comme la différence de deux termes : le courant de génération noté I_{gen} et le courant de perte [2]. Le courant de génération représente la quantité de photons absorbés dans le matériau. L'étude précise de cette étape fera l'objet de la section 2.2. Le courant de perte se décompose en deux termes : le courant de diffusion noté I_{diff} et le courant de recombinaison noté I_{rec} . Le courant de diffusion est le courant de diode classique qui s'écrit sous la forme :

$$I_{\text{diff}} = I_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \tag{2.2}$$

avec I_0 le courant de saturation en inverse, k_B la constante de Boltzmann et V la tension appliquée à la diode.

L'étude du courant de recombinaison est plus délicate et fera l'objet de la section 2.3. Chacun des courants I_{gen} et I_{rec} font intervenir un formalisme mathématique et diverses caractérisations qui seront détaillées par la suite. La caractéristique couranttension I=f(V) constitue l'outil d'étude le plus répandu d'une cellule photovoltaïque. Le modèle à une diode est généralement utilisé pour décrire le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque. A partir du modèle à une diode, on peut modéliser la caractéristique I=f(V) de la cellule par l'expression suivante :

$$I(V) = I_0 \cdot \left(e^{\frac{q(V - R_S I(V))}{A k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s I(V)}{R_{\rm sh}} - I_{\rm gen}$$
(2.3)

avec R_s la résistance série de la diode, $R_{\rm sh}$ la résistance parrallèle, A le facteur d'idéalité et $I_{\rm gen}$ le courant de génération.

Paramètres de la cellule solaire

Généralement, la notion de densité de courant J, définie par l'équation (2.4), est plus utilisée que la notion de courant dans l'étude des cellule solaires.

$$J(V) = \frac{I(V)}{S} \tag{2.4}$$

avec S la surface de la cellule solaire. A partir de la caractéristique J(V) de la cellule solaire sous illumination présentée figure 2.4, on peut donc déterminer les paramètres suivants [2] :



Figure 2.4. Caractéristique J(V) sous éclairement et définition des paramètres standard.

• Densité de courant de court circuit

La densité de courant de court circuit notée $J_{\rm sc}$ correspond à la densité de courant obtenue en condition de court circuit (V = 0). Le $J_{\rm sc}$ correspond à la densité de courant de photogénération des porteurs de charges à laquelle on retranche les pertes dues aux recombinaisons. En première approximation, on considère que les recombinaisons ont un faible impact sur la densité de courant donc $J_{\rm sc} = J_{\rm gen}$.

• Tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert notée V_{oc} décrit la tension aux bornes du dispositif considéré comme relié à une charge extérieure de résistance infinie (J = 0). En combinant les équations (2.3), (2.4) et en considérant une résistance parallèle infinie de la diode, on obtient :

$$V_{\rm oc} = \left(\frac{Ak_BT}{q}\right) \ln\left(\frac{J_{\rm sc}}{J_0}\right) \tag{2.5}$$

• Facteur de forme

Le facteur de forme, noté FF, est un paramètre géométrique qui se définit sous la forme :

$$FF = \frac{J_{\max}V_{\max}}{J_{sc}V_{oc}}$$
(2.6)

• Rendement

$$\eta = \frac{FF \times V_{\rm oc} J_{\rm sc}}{P_i} \tag{2.7}$$

Le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie et la puissance lumineuse incidente. Le rendement record des cellules solaires à base de CIGSe est de 20,3 % [44]. Le rendement record obtenu à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) est de 17,8 % avec couche anti-reflet et les rendements standard sont autour de 16 % sans couche anti-reflet pour des cellules solaires déposées par un procédé de type 3-stage process.

• Rendement quantique

Le rendement quantique externe, noté QE, représente le rapport du nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde. La densité de courant de court circuit $J_{\rm sc}$ peut être calculée à partir du rendement quantique et de l'équation (2.9).

$$QE(\lambda) = \frac{I_{\rm ph}(\lambda)}{e\phi(\lambda)}$$
(2.8)

$$J_{\rm sc} = e \int \, \mathrm{QE}(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda \tag{2.9}$$

2.2 Génération

2.2.1 Propriétés optiques et photogénération

Le phénomène de photogénération est la première étape de la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique. Durant cette étape, un électron de la bande de valence absorbe l'énergie d'un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite. Dans cette partie, nous définirons les principaux outils utilisés pour l'étude de la photogénération ainsi que les caractérisations associées.

2.2.1.1 Propriétés optiques

Le phénomène d'absorption dans un matériau peut être décrit comme la perturbation de la constante diélectrique du milieu suivant le modèle de l'oscillateur harmonique [75]. Les propriétés optiques d'un milieu sont décrites grâce à l'indice optique complexe N défini par :

$$N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \tag{2.10}$$

La partie réelle n de l'indice optique détermine la vitesse de phase de l'onde lumineuse dans le milieu alors que le coefficient d'extinction k représente l'atténuation de l'amplitude de l'onde dans le milieu. Le coefficient d'absorption α se définit à partir du coefficient d'extinction noté k:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \tag{2.11}$$

On relie l'indice optique à la contante diélectrique par l'équation suivante :

$$\varepsilon(\lambda) = N^2(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda) \tag{2.12}$$

où ε_1 et ε_2 représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique. Le phénomène de réflexion à l'interface de deux matériaux 1 et 2 dépend de la différence des indices complexes et s'exprime sous la forme :

$$R = \left| \frac{N_2(\lambda) - N_1(\lambda)}{N_2(\lambda) + N_1(\lambda)} \right|^2 \tag{2.13}$$

L'absorbance interne A_i permettant de prendre en compte l'épaisseur de la couche étudiée d est définie par :

$$A_i(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)d} \tag{2.14}$$

On utilise plus généralement le terme d'absorbance externe $A(\lambda)$ qui tient compte du coefficient de réflexion R de la couche :

$$A(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \left(1 - e^{-\alpha(\lambda)d}\right)$$
(2.15)

2.2.1.2 Courant de génération

Le flux pour une longueur d'onde donnée pénétrant dans le matériau à la profondeur x, dépend des coefficients d'absorption et de réflexion à chaque longueur d'onde. Pour un coefficient d'absorption indépendant de l'épaisseur, il est donné par :

$$\phi(\lambda, x) = \phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda)) e^{-\alpha(\lambda)x}$$
(2.16)

où $\phi_0(\lambda)$ est le flux incident par longueur d'onde à la surface du matériau (x=0).

Le taux de génération de paires électron-trou par longueur d'onde est égal au taux de disparition des photons dans le matériau (un photon engendrant une seule paire électron-trou) :

$$G(\lambda, x) = -\frac{d\phi(\lambda, x)}{dx}$$

= $\alpha(\lambda) \phi_0(\lambda)(1 - R(\lambda)) e^{-\alpha(\lambda)x}$ (2.17)

On peut calculer la densité de courant susceptible d'être générée sur la totalité de l'épaisseur d de la couche mince pour une longueur d'onde donnée :

$$J(\lambda) = q \int_0^d G(\lambda, x) dx$$

= $q \alpha(\lambda) \phi_0(\lambda) (1 - R(\lambda)) \int_0^d e^{-\alpha(\lambda)x} dx$
= $q \phi_0(\lambda) (1 - R(\lambda)) (1 - e^{-\alpha(\lambda)d})$
= $q \phi_0(\lambda) A(\lambda)$ (2.18)

On peut finalement déterminer le courant de génération :

$$J_{\rm gen} = q \int_0^\infty \phi_0(\lambda) A(\lambda) d\lambda$$

Le courant de génération dépend directement de l'absorbance. Ainsi l'étude du courant de génération passe par la détermination de l'absorbance.

2.2.2 Détermination de l'absorbance

2.2.2.1 Démarche utilisée

L'obtention de l'absorbance dans le cas des couches minces s'avère complexe. En effet, si l'absorption est facilement calculable pour un matériau massif à partir des valeurs des coefficients de réflexion et transmission notés R et T, de l'absorbance A et de la formule A+T+R=1, le cas des couches minces est complexe en raison des phénomènes optiques aux différentes interfaces. Les multiréflexions sont à l'origine d'interférences qui perturbent le signal de réflexion comme le montre la figure 2.5 pour l'empilement molybdène/CIGSe. La prise en compte de ces effets est nécessaire à l'obtention de résultats satisfaisants et requiert la modélisation des phénomènes d'absorption dans chaque couche [75].



Figure 2.5. a) Coefficient de réflexion pour un angle incident de 8° d'une couche mince de CIGSe déposée sur une couche de molybdène. Les interférences visibles dans le coefficient de réflexion sont dues aux multiréflexions aux différentes interfaces entre la couche de CIGSe et le substrat de molybdène illustrées sur la figure b).
La détermination de l'absorbance repose sur le calcul des constantes optiques n et k à partir de mesures expérimentales de réflectance et transmittance. Le traitement analytique développé sous MATLAB au laboratoire se divise en plusieurs étapes. Tout d'abord, on cherche à modéliser la constante diélectrique ε de chaque couche constituante. Ainsi différents modèles basés sur l'oscillateur harmonique présentés dans la section suivante peuvent être utilisés pour décrire les phénomènes d'absorption dans la couche mince étudiée. Les fonctions diélectriques utilisées sont des lorentziennes modifiées qui satisfont la relation de Kramers-Kroenig. L'expression de la constante diélectrique dépend de paramètres d'entrée notés α_i propres à chaque type de matériau (métal, semiconducteur...) que l'on peut noter $\varepsilon = \varepsilon(\lambda, \alpha_i)$. Les valeurs des constantes optiques obtenues permettent d'avoir accès à la valeur de l'absorbance d'après l'équation (2.14). A partir des constantes optiques d'une couche mince et des coefficients de Fresnel, il est également possible de modéliser les valeurs des coefficients de réflexion et transmission d'une couche mince ou d'une structure composée de plusieurs couches minces [76][77]. En effet, la connaissance des constantes optiques de chaque couche permet de calculer les coefficients de réflexion et de transmission à chaque interface illustrés figure 2.6. L'utilisation du formalisme d'Abelès [75] permet de déterminer finalement les coefficients de transmission et réflexion de la structure.



Figure 2.6. Représentation schématique des coefficients de réflexion et transmission à chaque interface d'une structure composée de deux couches minces 1 et 2.

En parallèle, un spectrophotomètre de type Perkin Elmer permet l'acquisition des valeurs expérimentales du coefficient de reflexion à 8° et du coefficient de transmission. Lorsque les conditions expérimentales ne permettent pas la mesure du coefficient de transmission, le traitement analytique est réalisé à partir des coefficients de réflexion à 8° et 48°. Finalement, les valeurs des constantes optiques sont optimisées grâce à un algorithme qui minimise l'erreur-type (RMSE) entre les valeurs de R et T expérimentales et théoriques définie par la formule (2.19). Lorsque l'erreur-type (RMSE) entre ces valeurs devient satisfaisante, les valeurs des constantes optiques caractérisent les phénomènes d'absorption dans le matériau étudié. La boucle utilisée pour obtenir les constantes optiques est présentée figure 2.7.

$$RMSE = \sqrt{(R_{exp} - R_{calc})^2 + (T_{exp} - T_{calc})^2}$$
(2.19)



Figure 2.7. Schéma de la boucle de détermination des constantes optiques

2.2.2.2 Modèles de la constante diélectrique

Il existe plusieurs modèles mathématiques pour décrire les différentes intéractions entre l'onde lumineuse et le matériau. Les fonctions diélectriques utilisées sont des lorentziennes modifiées qui satisfont la relation de Kramers-Kroenig. Nous définirons uniquement les modèles de Lorentz, Drude et Adachi qui permettent de modéliser l'ensemble des phénomènes optiques ayant lieu dans les couches de la cellule à base de CIGSe. En général une combinaison des différents modèles est nécessaire pour modéliser les constantes optiques d'une couche mince sur une gamme spectrale donnée.

Les phénomènes d'absorption bande à bande, définis par les points critiques, sont représentés par des oscillateurs de type lorentzien dont l'expression de la constante diélectrique est présentée en (2.20) [75]. Pour modéliser le phénomène d'absorption sur une large gamme spectrale, il est nécessaire de représenter toutes les transitions qui sont présentes sur cette gamme spectrale.

$$\varepsilon_{\text{lorentz}}(E) = \varepsilon_{\infty} + \frac{I}{E_0^2 - E^2 - 2\text{Ei}\Gamma}$$
(2.20)

où ε_{∞} est la constante diélectrique à haute énergie, I est l'intensité de la transition bande à bande, E_0 est l'énergie du point critique, et Γ un facteur d'amortissement dépendant de la longueur d'onde défini comme :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\alpha (E - E_0)^2}{\Gamma_0^2}\right) \tag{2.21}$$

où Γ_0 et α sont des paramètres variables en fonction du type de transition [76].

Le modèle de Drude permet de modéliser les métaux et les effets de gaz d'électrons libres dans les semi-conducteurs (TCO) par l'introduction de l'énergie plasma E_p .

$$\varepsilon_{\rm Drude} = \varepsilon_{\infty} - \frac{E_p^2}{E^2 + 2i E \Gamma} \tag{2.22}$$

L'expression de la constante diélectrique en (2.23) proposée par Adachi *et al.* permet de modéliser les transitions présentes dans les matériaux de type chalcopyrite comme le CIGSe [78].

$$\varepsilon_{\text{Adachi}} = \varepsilon_{\infty} + I \times E_0^{-3/2} \chi^{-2} \left[2 - (1+\chi)^{1/2} - (1-\chi)^{1/2} \right]$$
(2.23)

avec

$$\chi = \frac{E + i\Gamma}{E_0} \tag{2.24}$$

2.3 Mécanismes de recombinaison

Le rendement théorique d'une cellule solaire tenant compte des recombinaisons radiatives est calculé autour de 30 % pour un absorbeur dont le gap est 1,4 eV (limite de Shockley Queisser [79]). Le rendement record d'une cellule à base de CIGSe étant actuellement de 20,3 %, il est nécessaire de tenir compte des recombinaisons non radiatives qui ont lieu via des défauts situés dans le gap pour expliquer les limitations de rendement. L'objectif de cette section est de définir les différents mécanismes de recombinaison pouvant intervenir dans la cellule solaire à base de CIGSe ainsi que les outils généralement utilisés pour leur étude.

Le courant de recombinaison considéré dans ce chapitre représente les électrons qui se recombinent suivant le modèle Shockley, Read and Hall (noté recombinaisons SRH). La figure 2.8 montre que les recombinaisons peuvent avoir lieu dans les différentes zones de l'absorbeur : à l'interface molybdène/CIGSe (A), dans le volume (B) et à l'interface CIGSe/CdS (C) [80][81].



Figure 2.8. Structure de bande de la cellule solaire à base de CIGSe représentant les principaux mécanismes de recombinaison.

2.3.1 Centre de recombinaison

Un défaut est considéré comme centre de recombinaison si la probabilité de ré-émission d'un électron piégé vers la bande de conduction est inférieure à la probabilité d'émission vers la bande de valence [82]. Le niveau d'énergie pour lequel les probabilités de ré-émission vers la BC et d'émission vers la BV sont égales est noté \bar{E}_n et est défini par [82]:

$$E_c - \bar{E}_n = E_{\rm fp} + k_B T \ln\left(\frac{\sigma_e m_e^*}{\sigma_h m_h^*}\right) \tag{2.25}$$

où $m_{e,h}^*$ représentent les masses effectives des électrons et des trous et $E_{\rm fp} = (E_F - E_v)_p$. Un défaut est considéré comme centre de recombinaison si $E_{\rm fp} < E_t < \bar{E}_n$.

Il apparait que l'influence d'un défaut dépend fortement de son niveau énergétique dans le gap et peut être modifié sous une perturbation comme une courbure de bande ou l'application d'un potentiel.

2.3.2 Mécanismes de recombinaison dans le volume

Le courant de recombinaison J_{rec} est défini de manière générale à partir du taux de recombinaison de paires électron-trou R :

$$J_{\rm rec} = q \int R dx \tag{2.26}$$

Le taux de recombinaison est calculé à partir du modèle Shockley-Read-Hall (SRH) [84]. Le phénomène de recombinaison a lieu dans le volume de l'absorbeur pour un défaut dont le niveau energétique est situé dans la bande interdite :

$$R = \frac{np - n_i^2}{\gamma_h(n+n^*) + \gamma_e(p+p^*)}$$
(2.27)

où n_i représente la concentration intrinsèque, γ_e et γ_h sont les durées de vie des électrons et des trous, n et p représentent les densité en électrons et en trous et n^{*} et p^{*} les densités d'électrons et trous réémis par le piège respectivement vers la bande de conduction et la bande de valence :

$$n^{*} = n_{i} e^{\frac{E_{T} - E_{i}}{A k_{B} T}}_{E_{i} - E_{T}}$$
(2.28)

$$p^* = n_i e^{\frac{\omega_i - \omega_I}{A k_B T}} \tag{2.29}$$

Pour un niveau de défaut proche d'une des bandes, n^{*} ou p^{*} sont élevés et le taux de recombinaison est faible. En revanche, dans le cas d'un niveau de défaut situé au milieu du gap $(E_T = E_i)$, n^{*} ou p^{*} est faible et le taux de recombinaison devient important.

Le taux de recombinaison maximal peut être calculé à partir des équations (2.27), (2.28) et (2.29) pour la condition :

$$\frac{dR}{dn} = 0 \tag{2.30}$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir la condition sur les densités électroniques :

$$\frac{n}{\gamma_e} = \frac{p}{\gamma_h} \tag{2.31}$$

Ainsi, en considérant que $\gamma_e = \gamma_h$, le taux de recombinaison maximum est obtenu pour la condition n=p. Cette condition a lieu dans la zone de charge d'espace. Ainsi, le taux de recombinaison maximal a lieu dans la zone de charge d'espace.

Recombinaisons dans la ZCE

Afin de calculer le courant de recombinaison maximal dans le volume, on considère que les recombinaisons ont lieu par un niveau de piège situé au milieu de la bande interdite $(E_T = E_i)$. En tenant compte des équations (2.27), (2.28) et (2.29), le taux de recombinaison peut s'écrire :

$$R_{\max} = \frac{n^2 - n_i^2}{(n+n_i)(\gamma_p + \gamma_n)}$$
$$= \frac{n - n_i}{(\gamma_p + \gamma_n)}$$
$$= \frac{n_i \left(e^{\frac{E_{\text{Fn}} - E_i}{k_B T}} - 1\right)}{(\gamma_p + \gamma_n)}$$

En tenant compte du fait que n = p au point de recombinaison maximale, et que $\gamma_n = \gamma_p$, on en déduit le taux de recombinaison maximal :

$$R_{\max} = \frac{n_i}{2\gamma} \left(e^{\frac{qV}{2k_BT}} - 1 \right)$$
(2.32)

Les recombinaisons ont lieu dans la zone $x = 2 \text{kT}/\text{qE}_{\text{max}}$ (avec E_{max} la valeur maximale du champs electrique). On peut calculer le courant de recombinaison maximal $J_{\text{rec max}}$:

$$J_{\rm rec\,max} = q R_{\rm max} \,\delta x = J_0 \left(e^{\frac{qV}{2k_B T}} - 1 \right) \tag{2.33}$$

L'expression du courant de recombinaison dans la ZCE correspond à l'équation d'une diode avec un facteur d'idéalité égal à 2.

Dépendance en température

Afin de rendre compte de la dépendance en température, Rau *et al.* proposèrent de considérer une distribution exponentielle de défauts [83][84]:

$$dN_T(\eta) \propto e^{-\frac{\eta}{k_B T^*}} d\eta \tag{2.34}$$

où $k_B T^*$ est l'énergie caractéristique de la distribution et $\eta = E_T - E_v$ est l'énergie du défaut.

Après différents traitements mathématiques, on peut calculer le courant de recombinaison qui s'écrit sous la forme :

$$I_{\rm rec} = I_{00} \exp\left(\frac{\rm qV}{\rm Ak}_B T\right) \exp\left(\frac{-E_g}{\rm Ak}_B T\right)$$
(2.35)

avec le facteur d'idéalité A :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} \right) \tag{2.36}$$

L'inverse du facteur d'idéalité caractéristique d'un phénomène de recombinaison dans la zone de charge d'espace dépend linéairement de la température.

Accentuation par effet tunnel

Dans le cas où la couche de CIGSe est fortement dopée, le mécanisme de recombinaison est accentué par effet tunnel. En raison de la faible largeur de la zone de déplétion due au champ électrique fort qui règne dans cette région, les porteurs peuvent traverser la barrière de potentiel par effet tunnel comme le montre la figure 2.9. Ce mécanisme favorise les recombinaisons dans la zone de charge d'espace ou à l'interface CIGSe/CdS. De nombreuses études ont souligné l'importance de ce mécanisme dans les phénomènes de recombinaison [85][86].



Figure 2.9. Structure de bande de la jonction pn illustrant les mécanismes de recombinaison accentués par effet tunnel.

Dans le cas présent, la durée de vie des porteurs est définie en tenant compte du facteur Γ qui considère la modification de la courbure de bande induite par un dopage important [84]:

$$\gamma_{n/p} = \frac{1}{S_{n/p}(1+\Gamma)} \tag{2.37}$$

où $S_{n/p}$ est la vitesse de recombinaison pour les électrons ou les trous. Le modèle de recombinaison accentuée par effet tunnel pour une distribution continue de défauts prédit l'expression du facteur d'idéalité suivante :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2} + \frac{T}{T^*} \right)$$
(2.38)

où E_{00} est un paramètre qui permet d'évaluer l'importance du mécanisme de recombinaison par effet tunnel.

$$E_{00} = \frac{\mathrm{qh}}{4\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m^* \times \varepsilon_a}} \tag{2.39}$$

avec N_A la densité de dopants, m^* la masse effective de l'électron, ε_a la constante diélectrique du matériau et h la constante de Planck.

2.3.3 Mécanismes de recombinaison d'interface

Dans la cellule solaire à base de CIGSe, il existe différentes interfaces qui peuvent jouer un rôle important dans les mécanismes de recombinaison. En effet, les interfaces entre deux matériaux différents sont des zones propices à la formation de défauts recombinants et de nombreuses études ont souligné l'impact des interfaces CIGSe/CdS et molybdène/CIGSe sur les performances des cellules [84][87]. L'expression du courant de recombinaison à une interface est directement liée à la densité de porteurs minoritaires [74].

Cas de l'interface CIGS/CdS

Le taux de recombinaison à l'interface CIGS/CdS a fait l'objet de nombreuses études justifiant l'intérêt de l'enfouissement de la jonction par inversion de type [87]. Dans ce cas, le courant de recombinaison s'écrit :

$$I_{\rm rec, CIGS/CdS} = q v_{\rm th} \sigma_p p_{\rm if}$$

= $q v_{\rm th} \sigma_p N_V \exp\left(-\frac{E_{\rm Fp} - E_v}{k_B T}\right)$
= $q v_{\rm th} \sigma_p N_V \exp\left(-\frac{\phi_0^p}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q V}{k_B T}\right)$ (2.40)

avec $v_{\rm th}$ la vites se de recombinaison et σ_i la section efficace de capture des trous ou des électrons.

Le taux de recombinaison interfacique dépend fortement des densités de dopants présentes de part et d'autre de l'interface. Ainsi, le facteur d'idéalité d'un processus de recombinaison d'interface dépend directement du rapport des densités N_A et N_D [54]:

$$A = 1 + \frac{N_A}{N_D} \tag{2.41}$$

Dans le cas d'une cellule solaire à base de CIGSe, on considère que $N_D > >N_A$ et le facteur d'idéalité est égal à 1.

Accentuation par effet tunnel

De manière analogue, si la courbure de bande devient importante, le mécanisme de recombinaison est accentué par effet tunnel [84]. A présent, le courant de recombinaison surfacique tient compte du facteur Γ qui considère l'influence de la courbure de bande :

$$I_{\text{rec},s} = qS_p(1+\Gamma)p_{\text{if}} \tag{2.42}$$

avec S_p la vitesse de recombinaison. En utilisant l'expression du facteur Γ dans l'expression du courant de recombinaison à l'interface, on obtient l'expression du facteur d'idéalité :

$$A = \frac{E_{00}}{k_B T} \coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right) \tag{2.43}$$

2.3.4 Bilan des différents mécanismes de recombinaison

Les mécanismes de recombinaison peuvent avoir lieu dans le volume de l'absorbeur ou aux différentes interfaces. Dans chaque cas, le courant de recombinaison s'écrit sous la forme :

$$I_{\rm rec} = I_{00} \exp\left(-\frac{E_a}{A k_B T}\right) \exp\left(\frac{q V}{k_B T}\right)$$
(2.44)

Le terme $\exp\left(-\frac{E_a}{Ak_BT}\right)$ témoigne de la présence d'une barrière énergétique de hauteur E_a qui limite le phénomène de recombinaison. En d'autres termes, la probabilité de recombinaison d'un électron avec un trou dépend de la barrière d'énergie E_a . L'énergie d'activation prend des valeurs différentes en fonction de la zone de recombinaison :

- $E_a = E_g$ dans le volume
- $E_a = \phi_0^{p,n} < E_g$ aux différentes interfaces

L'intensité de cette barrière joue un rôle important sur les mécanismes de recombinaison. En effet, comme le montre la figure 2.10, plus l'énergie d'activation est faible, plus la probabilité de transition à travers cette barrière est élevée et plus le courant de recombinaison sera important. Ainsi, les mécanismes de recombinaison aux différentes interfaces sont néfastes pour les performances des cellules solaires en raison de l'énergie d'activation faible.



Figure 2.10. Représentation de la probabilité de transition à travers la barrière d'énergie E_a .

• Recombinaisons dans le volume

Dans le cas de recombinaisons dans le volume, le taux de recombinaison maximal est obtenu dans la zone de charge d'espace. Le facteur d'idéalité tenant compte des effets « tunnel » s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2} + \frac{T}{T^*} \right)$$
(2.45)

• Recombinaisons d'interface

Dans le cas de recombinaisons d'interface, le facteur d'idéalité s'écrit sous la forme :

$$A = 1 + \frac{N_A}{N_D} \tag{2.46}$$

En tenant compte des effets « tunnel », le facteur d'idéalité devient :

$$A = \frac{E_{00}}{k_B T} \coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right) \tag{2.47}$$

Le courant de recombinaison total s'écrit comme la somme des courants de recombinaison des différentes zones :

$$I_{\rm rec \, tot} = I_{\rm rec \, interface} + I_{\rm rec \, bulk} \tag{2.48}$$

$$I_{\rm rec \, tot} = I_{1_{00}} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{A1 \, k_B T}\right) \exp\left(\frac{q V}{k_B T}\right) + I_{2_{00}} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{A2 \, k_B T}\right) \exp\left(\frac{q V}{k_B T}\right)$$
(2.49)

En raison du terme exp $\left(-\frac{E_a}{Ak_BT}\right)$, le courant total est dominé par le mécanisme de recombinaison principal.

2.3.5 Etude des recombinaisons : Caractérisation I(V,T)

La caractérisation I(V,T) est une technique indispensable à l'étude des recombinaisons dans une cellule solaire [80][88]. En mesurant la caractéristique I(V) pour différentes températures, cette technique de caractérisation permet d'avoir accès à la localisation ainsi qu'aux différents types de défauts décrits précédemment. Les caractéristiques I(V,T) sont mesurées dans un cryostat, de 150 K jusqu'à la température ambiante. L'analyse de ces mesures par le modèle à une diode donne accès aux paramètres suivants : $J_{\rm ph}$ le photocourant, A le facteur d'idéalité, J_0 le courant inverse de saturation et R_s et R_p les résistances série et parallèle. La méthode d'extraction des paramètres repose sur la résolution de l'équation transcendentale du courant (2.50) à partir des fonctions de Lambert.

$$I(V) = I_0 \cdot \left(e^{\frac{q(V - R_S I(V))}{Ak_B T}} - 1 \right) + \frac{V - R_s I(V)}{R_{\rm sh}} - I_{\rm gen}$$
(2.50)

2.3.5.1 Méthodes d'analyses

L'étude du courant en fonction de la tension et de la température I(V,T) est une technique qui permet l'identification et la localisation des types de défauts. Nous avons rappelé précédement que le courant de recombinaison dans le volume ou à l'interface s'écrit toujours sous la forme :

$$I_{\rm rec} = I_0 \exp\left(\frac{\rm qV}{k_B T}\right) \tag{2.51}$$

$$I_0 = I_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{2.52}$$

L'expression de la tension de circuit ouvert est donnée par :

$$V_{\rm oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{\rm sc}}\right) \tag{2.53}$$

La valeur de l'énergie d'activation peut être déterminée par deux méthodes distinctes. La première méthode consiste à tracer la tension de circuit ouvert en fonction de la température. L'ordonnée à l'origine donne la valeur de l'énergie d'activation E_a . La seconde méthode consiste à tracer la courbe d'Arrhénius du courant de saturation en fonction de l'inverse de la température. La pente de la droite donne également accès à l'énergie d'activation. La comparaison de la valeur de l'énergie d'activation à la bande interdite du matériau permet de localiser le mécanisme de recombinaison dans la cellule solaire. Si l'énergie d'activation est proche de la valeur de la bande interdite de l'absorbeur soit environ 1,2 eV, le mécanisme a lieu dans le volume. En revanche, une énergie d'activation inférieure à la valeur de la bande interdite indique un phénomène de recombinaison d'interface. La figure 2.11 illustre les deux méthodes de détermination de l'énergie d'activation pour une cellule solaire avec une couche de CIGSe standard d'épaisseur 1500 nm. Dans le cas d'une cellule standard, les deux méthodes donnent une énergie d'activation proche de la valeur de la bande interdite indiquant un phénomène de recombinaison situé dans le volume en parfait accord avec la littérature.



Figure 2.11. Illustration des méthodes de détermination de l'énergie d'activation. a) Evolution de la tension de court circuit en fonction de la température. d) Courbe d'Arrhénius du courant de saturation en fonction de l'inverse de la température.

L'étude du facteur d'idéalité est plus complexe et fait intervenir les différents modèles présentés dans la section précédente. Le facteur d'idéalité témoigne de la nature du mécanisme de recombinaison et permet en particulier de déterminer la présence d'effets tunnel. L'étude de l'évolution du facteur d'idéalité A permet également d'identifier la zone du phénomène de recombinaison et permet ainsi de confirmer l'observation réalisée par l'étude de l'énergie d'activation. La figure 2.12 représente l'inverse du facteur d'idéalité d'une cellule solaire à base de CIGSe d'épaisseur standard en fonction de la température. On peut observer que le modèle de recombinaison en volume dont l'expression est rappellée en (2.54) décrit de manière satisfaisante l'inverse du facteur d'idéalité.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2} + \frac{T}{T^*} \right)$$
(2.54)

On considère à présent le modèle de recombinaison d'interface assisté par effet tunnel. Dans le cas limite ou $E_{00} \gg k_B T$, l'expression du facteur d'idéalité caractéristique de recombinaisons d'interface est réduit à l'expression :

$$\frac{1}{A} = \frac{k_B T}{E_{00}} \tag{2.55}$$

On peut observer sur la figure 2.12 que l'évolution de l'inverse du facteur d'idéalité ne peut pas être décrite par le modèle de recombinaison d'interface qui est caractérisé par une droite passant par l'origine. Ainsi, dans le cas présent, l'étude I(V,T) semble indiquer la présence de phénomènes de recombinaison en volume.



Figure 2.12. Inverse du facteur d'idéalité en fonction de la température.

2.4 Conclusion

Le second chapitre a permis d'étudier la cellule solaire à base de CIGSe à partir des outils dédiés à l'étude des cellules solaires en couches minces. L'étude de la structure de bande a permis de comprendre le rôle des différentes interfaces dans les performances des cellules solaires et plus particulièrement l'intérêt de la couche de MoSe₂ à l'interface molybdène/CIGSe. La première étape de la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique a été étudiée à travers le paramètre d'absorbance et la détermination des constantes optiques. Nous verrons que les traitements et méthodes présentés pour l'obtention des indices optiques seront utilisés à de nombreuses reprises dans les chapitres 3 et 4 et fourniront des informations tant du point de vue optique que du point de vue électrique. Enfin, ce chapitre a présenté les principaux mécanismes de recombinaison responsables de pertes dans les cellules solaires. L'association des différents outils présentés dans ce chapitre permet d'établir un diagnostic du fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGSe.

Chapitre 3

Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

L'objectif du troisième chapitre est d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe sur les performances des cellules solaires. Les caractérisations matériau, optique et électrique, présentées au chapitre précédent permettront de proposer un diagnostic sur les cellules à base de CIGSe submicrométrique. Ce chapitre s'intéresse principalement aux absorbeurs de CIGSe déposés suivant le procédé de dépôt par coévaporation à 3 étapes permettant d'atteindre, dans le cas de structures standard, les meilleurs rendements. Toutefois, l'influence des autres procédés de dépôt par coévaporation sur les absorbeurs submicrométriques sera abordée, permettant d'élargir la problématique de la thèse. Si la thèse est focalisée sur les caractéristiques des absorbeurs submicrométriques de CIGSe, elle vise également à avancer dans la compréhension globale du fonctionnement des cellules à base de CIGSe.

3.1 Approche expérimentale

Les cellules solaires de type CIGSe étudiées dans cette thèse présentent la structure détaillée dans le premier chapitre (figure 1.5). Les couches de molybdène utilisées pour la réalisation du contact arrière sont optimisées pour des couches de CIGSe d'épaisseur standard de 1,5 μ m. Les couches de CIGSe sont déposées par co-évaporation suivant le procédé à 3 étapes isotherme avec une température de substrat $T_{\text{substrat}} = 580^{\circ}C$. Afin d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe, la première étape du procédé a été réduite afin de déposer les couches dont les épaisseurs totales sont : 1,5 μ m, 1,0 μ m, 0,8 μ m et 0,5 μ m comme le montre la figure 3.1. L'apport des éléments In et Ga durant la troisième étapes du procédé à 3 étapes du procédé à 3 étapes dus couches. Les durées des différentes étapes du procédé à 3 étapes utilisées pour la croissance des couches de CIGSe sont regroupées dans le tableau 3.1.



Figure 3.1. Représentation des différents procédés de dépôt utilisés pour la réalisation des couches de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m.

e _{CIGSe}	Temps 1 ^{ère} étape	Temps 2 ^{ème} étape	Temps 3 ^{ème} étape
	In, Ga	Cu	In, Ga
1,5 <i>μ</i> m	35'	16'	3'30"
1,0 <i>μ</i> m	25'	10'	2'35"
0,8 <i>μ</i> m	18'	7'	1'50"
0,5 <i>μ</i> m	12'	4' 30"	1'20"

Tableau 3.1. Durées des étapes utilisées pour la réalisation des couches de CIGSe présentant les épaisseurs de 1,5 μ m, 1,0 μ m, 0,8 μ m et 0,5 μ m. La température des sources est constante au cours du dépôt.

3.2 Résultats préliminaires

Lorsque l'on diminue l'épaisseur du CIGSe de 1,5 μ m à 0,5 μ m, on observe sur la figure 3.2 que les performances des cellules solaires sont fortement impactées. L'ensemble des études réalisées jusqu'à présent font état d'un comportement similaire [56][59][67]. Deux régimes distincts sont généralement observés en fonction de la diminution d'épaisseur et illustrés sur la figure 3.2. Entre 1,5 μ m et 1,0 μ m, les performances sont élevées et seul le courant de court circuit (J_{sc}) connait une légère diminution. Entre 1,0 μ m et 0,5 μ m, en revanche tous les paramètres sont impactés par la diminution d'épaisseur. Ainsi lorsque l'on réduit l'épaisseur de la couche de CIGSe de 1,5 μ m à 0,5 μ m, le principal paramètre affecté est le J_{sc} qui présente des pertes de plus de 20 % mais la tension de circuit ouvert et le facteur de forme sont également impactés.



Figure 3.2. Evolution des paramètres des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur de CIGSe sans couche antireflet.

La caractéristique J(V) et le rendement quantique des cellules solaires présentant le meilleur rendement sur un ensemble de 24 cellules de 0,5 cm² sont présentés figure 3.3. L'étude du rendement quantique en fonction de la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe présentée figure 3.3(b) permet de localiser les pertes du courant de court circuit. On remarque que les pertes ont lieu dans la gamme spectrale comprise entre 550 nm et 1200 nm.



Figure 3.3. a) Evolution de la caractéristique J(V) de la cellule solaire et b) du rendement quantique en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur de CIGSe des cellules solaires présentant le meilleur rendement sur un ensemble de 24 cellules de 0.5 cm^2 .

50 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

3.2.1 Etude morphologique

La figure 3.4 compare l'image réalisée par microscopie électronique à balayage d'une couche de CIGSe présentant une épaisseur standard avec celle d'une couche de CIGSe de 0,5 μ m. On observe que les deux couches présentent une morphologie similaire avec une structure de grains colonnaires dont la hauteur représente l'épaisseur de la couche.



Figure 3.4. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des couches de CIGSe présentant les épaisseurs de 1,5 μ m a) et 0,5 μ m b).

L'étude de la rugosité des couches a été réalisée à partir de l'étude du facteur de Haze et des valeurs de réflexion diffuse (R_d) et de réflexion totale (R_{tot}) [88][89]. La méthode consiste à mesurer les valeurs de réflexion totale et réflexion diffuse d'un échantillon sur un spectrophotomètre de type Perkin Elmer équipé d'une sphère intégrante. Le facteur de Haze noté H_R modélisé d'après les équations de Fresnel permet ensuite de calculer la rugosité RMS notée σ à partir de la formule :

$$H_R = \frac{R_d}{R_{\text{tot}}} = 1 - \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{4\pi\sigma n(\lambda)}{\lambda}\right)^{\gamma}\right]$$
(3.1)

avec $n(\lambda)$ l'indice optique du milieu, γ un facteur caractéristique du type de rugosité et la rugosité RMS définie par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{1}^{N} (Z_i - \tilde{Z})^2}$$

où Z_i représente la hauteur du i-ème sommet, \tilde{Z} représente la hauteur moyenne et N le nombre de sommets.



Figure 3.5. Représentation du facteur de Haze en fonction de la longueur d'onde pour les couches de CIGSe d'épaisseur 1,5 μ m et 0,5 μ m. Les courbes en pointillés sont obtenues à partir des valeurs expérimentales R_d et R_{tot} des couches de CIGSe. La ligne continue représente le modèle décrit par l'équation (3.1) pour $\sigma = 43$ nm et $\gamma = 2.5$.

La figure 3.5 représente le facteur du Haze calculé à partir des données expérimentales R_d et R_{tot} des couches de CIGSe de 0,5 μ m et 1,5 μ m. L'ajustement des données expérimentales avec le modèle décrit par l'équation (3.1) permet d'avoir accès à la valeur de rugosité RMS. On observe que la rugosité RMS n'est pas modifiée par la réduction d'épaisseur. Les deux couches de 1,5 μ m et 0,5 μ m présentent une rugosité similaire de l'ordre de 40 nm pour un facteur γ de 2,5. La réduction de l'épaisseur dans le cas de notre étude ne semble pas impacter la morphologie des couches contrairement à certaines études effectuées par le passé [56].

3.2.2 Etude par diffraction des rayons X

La figure 3.6(a) montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches de CIGSe présentant différentes épaisseurs. Tous les pics présents sur le diagramme peuvent être indexés à la phase chalcopyrite $CuIn_{0.3}Ga_{0,7}Se_2$ et au molybdène indiquant une bonne cristallisation des couches. La diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe entraine une légère augmentation du rapport des intensités des pics (112) et (220/204) présentées dans le tableau 3.6(c) traduisant une orientation préférentielle moins marquée suivant le plan (220/204) pour les faibles épaisseurs. Lorsque ce rapport est égal à 2,5, les cristallites sont orientées de manière aléatoire (International Center for Diffraction Data, fiche 35-1102).

52 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

Cette observation en bon accord avec la littérature peut être attribuée à de nombreux facteurs tels que la concentration en sodium ou le temps de passage cuivre riche [67] mais n'explique pas directement la chute des performances observées.



Figure 3.6. a) Diagrammes DRX des couches de CIGSe/Mo pour les différentes épaisseurs de la couche de CIGSe. b) Elargissement de la zone angulaire du pic (112). c) Tableau récapitulatif des rapports d'intensités des pics (112) et (220/204) et de l'écart en composition en gallium Δx pour les différentes épaisseurs de la couches de CIGSe.

Les gradients de composition en gallium dans la couche de CIGSe peuvent être étudiés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X. Comme les couches sont épaisses et relaxées par la présence de dislocations et de joints de grains, nous faisons l'hypothèse que l'élargissement de ce pic de diffraction trouve son origine dans la différence de composition chimique au sein de la couche. L'inhomogénéité compositionnelle dans les couches élaborées par le procédé à 3 étapes est essentiellement due au gradient de composition en gallium dans l'épaisseur. En dérivant la relation de Bragg, on obtient dans le cas du pic (112) :

3.2 Résultats préliminaires

$$\Delta(2\theta_{112}) = 2\tan(\theta_{112}) \times \frac{\Delta d_{112}}{d_{112}}$$
(3.2)

$$\Delta d_{112} = d_{112} \times \Gamma_{112} \times \frac{1}{2\tan(\theta_{112})}$$
(3.3)

où d_{112} est la distance inter réticulaire de la famille de plan {112}. Elle vaut 0,33 nm pour x=0,25. Γ_{112} est la largeur totale à mi-hauteur du pic 112. Le pic est la somme de différentes composantes mais pour simplifier l'analyse, nous choisissons d'ajuster le pic avec deux gaussiennes pour extraire le centroide, c'est à dire la position du pic θ_{112} et la largeur totale à mi-hauteur à laquelle on soustrait la résolution instrumentale. Une étude comparative DRX-SIMS a été menée sur des échantillons représentatifs et montre la validité de cette approche simple pour estimer l'écart de composition en gallium $\Delta x =$ $(x_{\text{max}} - x_{\text{min}})$ dans l'épaisseur de la couche de CIGSe [90].

Les figures 3.6 (b) et (c) montrent l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (112) et son influence sur l'écart en composition pour les différentes épaisseurs de la couche de CIGSe. On peut remarquer sur ces figures que la largeur à mi hauteur du pic (112) diminue lorsque la couche de CIGSe varie de 1,5 μ m à 0,5 μ m pouvant se traduire par un gradient de composition en gallium plus faible. Le gradient de composition en gallium est modifié d'un facteur deux environ par la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe de 1,5 μ m à 0,5 μ m illustré figure 3.7.



Figure 3.7. Représentation schématique de l'évolution du paramètre x dans la couche de CIGSe due à la présence d'un gradient de composition en gallium pour les épaisseurs de la couche de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m.

En revanche, le champ électrique ξ/q créé par la modification de la bande interdite dont les effets sont présentés au premier chapitre ne semble pas diminuer pour autant. 54 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

En effet, en considérant que l'épaisseur Δd de la couche de CIGSe sur laquelle s'étend le gradient est divisée par un facteur trois, le champ électrique calculé d'après l'équation (3.4) est légèrement augmenté d'un facteur 1,3 lorsque l'épaisseur de la couche de CIGSe est diminuée par 3. La chute des performances ne semble donc pas liée à la réduction du champ électrique dans le volume de l'absorbeur en dehors de la zone de charge d'espace.

$$\xi = \frac{\Delta E_g}{\Delta d} \propto \frac{\Delta x}{\Delta d} \tag{3.4}$$

donc

$$\frac{\xi_{550\mathrm{nm}}}{\xi_{1500\mathrm{nm}}} \sim \frac{12}{550} \times \frac{1500}{25} \tag{3.5}$$

$$\xi_{550nm} \sim \xi_{1500nm} \times 1,3$$
 (3.6)

3.2.3 Conclusion

L'étude préliminaire a permis d'étudier l'influence de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe sur les performances des cellules solaires. La diminution du courant de court-circuit semble a priori cohérente avec la diminution d'épaisseur de la couche de CIGSe puisque la quantité de photons absorbée par le matériau est réduite. En revanche, l'altération de l'ensemble des paramètres ne présente pas d'explication triviale. L'étude matériau à travers la morphologie des couches, la rugosité et les diagrammes de rayons X ne semble pas donner d'explications à cette chute des performances. En effet, les propriétés matériau ne semblent pas modifiées par la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. La compréhension des phénomènes responsables de la chute des performances nécessite d'avoir recours à des études plus poussées. Les outils de caractérisation optique et électrique présentés dans le second chapitre seront ainsi exploités pour poursuivre l'investigation. Nous verrons également que l'influence des différents paramètres tels que la méthode de dépôt ou bien le dopage de la couche de CIGSe permettront d'avancer dans la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la réduction de la couche de CIGSe.

3.3 Caractérisation optique

3.3 CARACTÉRISATION OPTIQUE

L'objectif de cette partie est de comprendre l'origine des pertes de courant qui surviennent avec la diminution de l'épaisseur. En effet, d'après les équations générales de la cellule photovoltaïque détaillées dans le chapitre 2, l'expression du courant de court circuit de la cellule solaire est définie comme la soustraction du courant de pertes électriques au courant de génération. Ainsi, connaissant le courant de la cellule solaire et le courant de génération, il est possible de déterminer le courant de recombinaison. D'après l'expression (3.7), le calcul du courant de génération passe par la détermination de l'absorbance $A(\lambda)$.

$$J_{\rm gen} = q \int_0^\infty \phi_0(\lambda) A_{\rm CIGSe\, cellule\, solaire}(\lambda) d\lambda \tag{3.7}$$

avec ϕ_0 le flux de photons incidents et $A_{\text{CIGSe cellule solaire}}$ l'absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire.

Les traitements utilisés pour obtenir l'absorbance reposent sur le modèle de l'oscillateur harmonique et sont présentés dans le chapitre 2 de cette thèse. Développés au laboratoire, ils permettent de déterminer les valeurs des constantes optiques (n,k) de chaque couche grâce aux mesures optiques de réflexion et transmission.

L'absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire, notée $A_{\text{CIGSe cellule solaire}}$, est définie en (3.8) comme l'absorbance de la couche de CIGSe à laquelle on soustrait l'absorbance des couches CdS, r-ZnO, ZnO:Al notées respectivement A_{CdS} , $A_{r-\text{ZnO}}$, $A_{\text{ZnO:Al}}$ ainsi que la réflexion totale de l'empilement notée R_{tot} . Il est donc nécessaire de déterminer l'absorbance de chaque couche de la cellule solaire afin d'étudier l'évolution de l'absorbance de la couche de CIGSe.

$$A_{\text{CIGSe cellule solaire}} = A_{\text{CIGSe}} \times (1 - R_{\text{tot}})(1 - A_{\text{ZnO:Al}})(1 - A_{r-\text{ZnO}})(1 - A_{\text{CdS}})$$
(3.8)

3.3.1 Etude des propriétés optiques des différentes couches

3.3.1.1 Propriétés optiques des couches ZnO:Al, r-ZnO et CdS

Les constantes optiques des couches ZnO:Al, r-ZnO et CdS ont été déterminées suivant un protocole similaire illustré en figure 3.8. Dans chaque cas, la couche étudiée est déposée sur un substrat de verre dont les propriété optiques sont connues. Les constantes optiques (n,k) de cette couche sont déterminées à partir des mesures de réflexion spéculaire (R) à 8° et de transmission (T) optique. On cherche tout d'abord à proposer un modèle décrivant les constantes optiques de la couche étudiée à l'aide de fonctions mathématiques connues. Ensuite les valeurs de réflexion et transmission de l'empilement sont calculées en utilisant les formules de Fresnel. Finalement on ajuste les deux courbes expérimentales avec le modèle proposé en utilisant un algorithme de minimisation (cf chapitre 2).



Figure 3.8. Schéma du principe d'étude des constantes optiques des couches minces ZnO:Al, r-ZnO et CdS par spectrophotométrie.

Les constantes optiques des couches ZnO:Al, r-ZnO et CdS sont présentées en figure 3.9. Deux fonctions lorentziennes ont été utilisées pour modéliser les constantes optiques des couches CdS et r-ZnO dans la gamme spectrale [350 nm-1200 nm]. Dans le cas de la couche mince ZnO:Al, une fonction de Drude est ajoutée aux deux fonctions Lorentziennes pour simuler le comportement du gaz d'électrons libres.



Figure 3.9. Indices optiques (n,k) des couches ZnO:Al, r-ZnO et CdS en fonction de la longueur d'onde.

3.3.1.2 Propriétés optiques de la couche de CIGSe

3.3 CARACTÉRISATION OPTIQUE

Si l'obtention des constantes optiques est simple dans le cas des couches minces ZnO:Al, r-ZnO et CdS, le cas de la couche mince de CIGSe est complexe et a nécessité de nombreuses améliorations du traitement présenté auparavant. Les conditions de croissance d'une couche de CIGSe étant différentes selon qu'on utilise un substrat de verre ou un substrat de molybdène, il n'est pas judicieux de déterminer les constantes optiques à partir des mesures de R et T d'un empilement verre/CIGSe. Pour conserver les propriétés optiques de l'absorbeur, il est indispensable de conserver les conditions de dépôt utilisées pour la réalisation des cellules solaires. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier l'empilement verre/molybdène/CIGSe présenté figure 3.10. La détermination des constantes optiques du CIGSe depend aussi de la bonne connaissance des constantes optiques de la couche de molybdène sous-jacente. Le coefficient de transmission d'une couche de molybdène de 500 nm étant nul, les constantes optiques des couches de molybdène et de CIGSe sont obtenues à partir des mesures de réflexion aux deux angles d'incidence 8° et 48°.



Figure 3.10. Schéma du principe d'étude des constantes optiques de la couche de CIGSe par réflexion spéculaire aux angles d'incidence $\theta_1 = 8^\circ$ et $\theta_2 = 48^\circ$.

Constantes optiques de la couche de molybdène déposée sur verre

Les constantes optiques des couches de molybdène sur verre que l'on nommera molybdène standard sont déterminées par réflexion spéculaire pour deux angles d'incidence 8° et 48°. Le modèle choisi utilise une combinaison d'une fonction de Drude et de deux fonctions lorentziennes pour simuler la constante diélectrique dans la gamme spectrale [350 nm-1200 nm]. La connaissance précise des constantes optiques de la couche de molybdène s'est avérée indispensable pour l'obtention de résultats satisfaisants. En effet, dans un premier temps, les constantes optiques d'une couche de molybdène standard n'ont pas permis l'obtention d'erreur-type (RMSE) satisfaisante pour les constantes optiques de la couche de CIGSe lors de l'ajustement des mesures de reflexions de l'empilement verre/molybdène/CIGSe. Ainsi, différents types de substrats de molybdène ont été analysés afin de simuler au mieux la nature du molybdène présent au sein de la cellule solaire. Nous avons cherché tout particulièrement à reproduire la couche de MoSe₂ présente à l'interface molybdène/CIGSe. Si le rôle électronique de cette couche est indéniable, il est fort probable qu'elle joue également un rôle optique dans la réflexion et l'absorption des photons à l'interface molybdène/CIGSe.

Afin d'étudier les propriétés optiques de la couche de $MoSe_2$, la couche de CIGSe a été décollée suivant une procédure standard au laboratoire illustrée figure 3.11. Une étude préliminaire a été menée sur des couches de molybdène chauffées à $580^{\circ}C$ sous atmosphère de sélénium pour l'obtention de la couche superficielle de $MoSe_2$. Les résultats de l'étude optique faite sur ces couches sont très proches de ceux obtenus à partir des couches decollées. La procédure de décollement est la suivante :

- 1. Une lame de verre est collée sur la surface supérieure du CIGSe à l'aide d'une colle époxy de type G1 et d'un durcisseur.
- 2. Une action mécanique sur les deux morceaux de verre permet de réaliser la séparation à l'interface MoSe₂/CIGSe.

L'étude du coefficient de réflexion figure 3.12 permet de constater l'impact de cette couche sur les propriétés optiques. La présence de cette couche aurait pour effet de réduire le coefficient de réflexion de la couche de molybdène standard.



Figure 3.11. Procédure de décollement de la couche de CIGSe déposée sur verre/molybdène.



Figure 3.12. Coefficient de réflexion à 8° à l'interface molybdène/air avec et sans couche de $MoSe_2$.

Afin de prendre en compte la couche de $MoSe_2$, nous considérons à présent les coefficients de réflexion à 8° et 48° de la couche de molybdène qui présente la couche de $MoSe_2$ en surface que l'on nommera molybdène décollé. Le modèle considère toujours une seule couche utilisant une combinaison d'une fonction de Drude et de deux fonctions lorentziennes pour simuler les constantes diélectriques dans la gamme spectrale [350 nm-1200 nm]. L'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ étant faible, de l'ordre de 10 nm, il est possible de considérer une seule couche de molybdène dans le modèle optique. La figure 3.13 représente les constantes optiques des deux couches de molybdène avec et sans présence de la couche de $MoSe_2$. On peut observer que la nature de la couche de molybdène influe de manière significative sur la valeur des constantes optiques dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse.



Figure 3.13. Constantes optiques (n,k) des deux types de molybdène : standard et décollé.

Si la tentative de reproduire expérimentalement la couche de MoSe₂ montre l'impact de cette couche sur les constantes optiques, elle n'a pas permis d'aboutir à des valeurs d'erreurs-type (RMSE) satisfaisantes pour les constantes optiques de la couche de CIGSe lors de l'ajustement des spectres de réflexion de l'empilement verre/molybdène/CIGSe. Il est probable que la couche de MoSe₂ étudiée ne soit pas parfaitement identique à celle qui croît lors du dépôt de la couche de CIGSe en raison de phénomènes d'oxydation ou de mauvaises conditions de décollement. Cependant, cette étude a permis de souligner le rôle de la couche de MoSe₂ dans la réflexion au contact arrière.

Si l'on étudie le coefficient de réflexion à l'interface air/molybdène, on observe en figure 3.12 que la différence entre le molybdene standard et décollé est une translation de la valeur du coefficient de réflexion dans la gamme spectrale [500 nm-1200 nm]. Ainsi, pour simuler le rôle de la couche de MoSe₂, un facteur correcteur χ a été introduit dans les équations de Fresnel pour réduire le coefficient de réflexion à l'interface molybdène/CIGSe illustré figure 3.14. Des valeurs satisfaisantes d'erreur-type sont obtenues pour 0, 7 < χ < 0, 9 en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur de CIGSe.

60 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

$$R_{\text{Mostandard/CIGSe}}(\lambda) = \left| \frac{N_{\text{Mo}}(\lambda) - N_{\text{CIGSe}}(\lambda)}{N_{\text{CIGSe}}(\lambda) + N_{\text{Mo}}(\lambda)} \right|^2$$
(3.9)

avec N_{CIGSe} et N_{Mo} les indices complexes optiques de la couche de CIGSe et du molybdène standard.

$$R_{\rm Mo\,corr}(\lambda) = R_{\rm Mo\,standard/CIGSe}(\lambda) \times \chi \tag{3.10}$$



Figure 3.14. Représentation schématique du coefficient de réflexion corrigé $R_{\text{Mo corr}}(\lambda)$ à l'interface molybdène/CIGSe.

Constantes optiques de la couche de CIGSe

Les constantes optiques de la couche de CIGSe sont obtenues à partir des valeurs de réflexion aux angles d'incidence de 8° et 48°. Le modèle choisi utilise une combinaison de trois fonctions de type Adachi pour simuler les constantes diélectriques dans la gamme spectrale [350 nm-1200 nm]. Les fonctions mathématiques généralement utilisées et décrites au chapitre 2 permettent de décrire les phénomènes d'absorption autour de points critiques ponctuels en particulier pour la valeur de la bande interdite. Or en raison des gradients de composition en gallium décrits dans le premier chapitre, la valeur de la bande interdite du CIGSe évolue sur l'épaisseur de l'absorbeur. Les modèles utilisés précédemment ne permettent pas de considérer une couche mince non homogène. Afin de prendre en compte ces effets complexes, la couche de CIGSe a été considérée comme une superposition de deux couches illustrées sur la figure 3.15. Les deux couches considérées n'ont pas le même taux de gallium, et par conséquent n'ont pas la même valeur de largeur de bande interdite. Pour modéliser un ensemble de multicouches, nous utilisons le formalisme d'Abelès [75]. Cette méthode tient compte de la transmission dans chaque couche et de la réflexion à chaque interface. Chaque couche est caracterisée par ses constantes optiques modélisées par les fonctions d'Adachi. En considérant deux couches de CIGSe (1 et 2), le nombre de paramètres contenus dans le modèle de fit est ainsi multiplié par deux par rapport au cas des couches homogènes. Afin de minimiser le nombre de paramètres, on peut remarquer sur la figure 3.15(b) que lorsque le taux de gallium diminue, les constantes optiques (n, k)des couches de CIGSe mesurées par ellipsometrie [91] en fonction de la longueur d'onde se deplacent suivant l'axe horizontal de manière quadratique. On peut donc appliquer une loi empirique qui permet de calculer, à partir des valeurs de n et k connues pour une valeur de x, la dépendance en longueur d'onde de n et k pour une autre valeur de x.

En pratique, avec les fonctions d'Adachi, les constantes optiques n_1 et k_1 de CIGSe 1 sont déterminées puis celles de CIGSe 2, n_2 et k_2 sont obtenues en appliquant la loi de redimensionnement quadratique suivant l'axe des x. Donc les deux couches de CIGSe sont modélisées par des paramètres identiques et seule la valeur de la bande interdite est modifiée. Cette prise en compte permet d'optimiser le fit en réduisant la valeur d'erreur-type RMSE lors de l'ajustement des spectres de réflexion de l'empilement verre/molybdène/CIGSe.



Figure 3.15. a) Schéma du modèle optique pour le traitement des constantes optiques de la couche de CIGSe considérant deux couches de CIGSe de gap différent. b) Constantes optiques (n,k) des couche de CIGSe en fonction du paramètre x [91].

La figure 3.16 montre que l'écart entre les valeurs de réflexion calculées et expérimentales pour les épaisseurs de la couche de CIGSe extrêmes de 1,5 μ m et 0,5 μ m est faible témoignant de valeurs de constantes optiques satisfaisantes.



Figure 3.16. Coefficients de réflexion expérimentaux et obtenus par modélisation aux angles 8° et 48° pour les épaisseurs de la couche de CIGSe a) $1,5 \ \mu m$ et b) $0,5 \ \mu m$.

A partir des valeurs des constantes optiques de chaque couche CIGSe 1 et CIGSe 2, on calcule le coefficient d'absorption des couches de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m présentés figure 3.17 à partir des expressions suivantes :

$$k_{\text{CIGSe}} = \frac{d_1}{d_1 + d_2} k_1 + \frac{d_2}{d_1 + d_2} k_2 \tag{3.11}$$

$$\alpha_{\rm CIGSe} = \frac{4\pi k_{\rm CIGSe}}{\lambda} \tag{3.12}$$

avec d_1 et d_2 étant respectivement les épaisseurs des couches CIGSe 1 et CIGSe 2.



Figure 3.17. Coefficient d'absorption α_{CIGSe} pour les épaisseurs des couches de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m.

3.3.2 Seuil d'absorption de la couche de CIGSe

Les constantes optiques de la couche de CIGSe déterminées auparavant permettent d'avoir accès à la largeur de la bande interdite du matériau. Nous pouvons connaitre le gap par la détermination du seuil d'absorption. Cependant, comme le materiau est inhomogène, cette valeur correspond au minimum de la largeur de bande interdite *i.e.* la plus faible valeur de x puisque la valeur de celle-ci évolue au sein de la couche de CIGSe en raison des gradients de gallium. La figure 3.18 illustre la méthode de détermination du seuil d'absorption à partir de l'équation (3.13).

$$\alpha E = A(E - E_q)^{1/2} \tag{3.13}$$

avec α le coefficient d'absorption, E l'énergie des photons, E_g le seuil d'absorption et A une constante. Cette équation décrit le comportement du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour un matériau à gap direct [67].

3.3 CARACTÉRISATION OPTIQUE

La représentation de $(\alpha E)^2$ en fonction de l'énergie est une droite qui coupe l'axe des abcisses pour la valeur du seuil d'absorption E_g . On peut observer une augmentation du seuil d'absorption de 1,09 eV à 1,15 eV lorsque l'épaisseur de la couche de CIGSe est réduite de 1,5 μ m à 0,5 μ m en bon accord avec la littérature [67]. Cette modification du seuil d'absorption peut être attribuée à la différence du gradient de gallium au sein des couches. En effet, d'après l'étude DRX présentée en section 3.2, pour une valeur de x moyenne identique, l'écart en composition de gallium est plus faible pour les couches de CIGSe les plus fines. La valeur de x_{\min} est donc supérieure dans le cas de la couche de CIGSe la plus fine, induisant une valeur supérieure du seuil d'absorption.



Figure 3.18. Méthode de détermination du seuil d'absorption E_g des couches de CIGSe pour les épaisseurs de 1,5 μ m et 0,5 μ m.

3.3.3 Absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire

L'absorbance de chaque couche est déterminée à partir des constantes optiques de chaque couche obtenues ci-dessus et des expressions suivantes :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{3.14}$$

 et

$$A = 1 - e^{-\alpha d} \tag{3.15}$$

Dans le cas de l'absorbeur de CIGSe, la couche est considérée comme la superposition de deux couches d'épaisseur d_{CIGSe_1} et d_{CIGSe_2} . Dans ce cas, l'absorbance est calculée par :

$$\alpha_{\rm CIGSe_1} = \frac{4\pi k_{\rm CIGSe_1}}{\lambda} \tag{3.16}$$

$$\alpha_{\text{CIGSe}_2} = \frac{4\pi k_{\text{CIGSe}_2}}{\lambda} \tag{3.17}$$

 et

$$A_{\rm CIGSe} = 1 - e^{-\alpha_{\rm CIGSe_1} \times d_{\rm CIGSe_1} - \alpha_{\rm CIGSe_2} \times d_{\rm CIGSe_2}}$$
(3.18)

L'absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire est calculée à partir de l'absorbance de la couche de CIGSe à laquelle on soustrait l'absorbance des couches de ZnO:Al, r-ZnO, CdS ainsi que la réflexion totale de la cellule solaire R_{tot} . R_{tot} est la réflexion associée à la multicouche ZnO:Al/r-ZnO/CdS/CIGSe/Mo/verre. Nous calculons la dépendance spectrale de cette réflexion en utilisant le formalisme d'Abelès [75]. L'empilement modélisé est le suivant : ZnO:Al/r-ZnO/CdS/CIGSe₁/CIGSe₂/Mo_{corr}/verre. Les indices optiques de chaque couche sont connus désormais, R_{tot} est ainsi calculé et permet de rendre compte des franges d'interferences visibles sur la figure 3.19.

$$A_{\text{CIGSe cellule solaire}} = A_{\text{CIGSe}} \times (1 - R_{\text{tot}}(\lambda))(1 - A_{\text{ZnO:Al}})(1 - A_{r-\text{ZnO}})(1 - A_{\text{CdS}})$$
(3.19)

Finalement de courant de génération est défini par :

$$J_{\rm gen} = q \int_0^\infty \phi_0(\lambda) A_{\rm CIGSe\, cellule\, solaire}(\lambda) d\lambda$$

La figure 3.19 représente l'absorbance de la couche de CIGSe, les transmittances (1-A) des différentes couches et l'absorbance finale de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire pour une épaisseur de l'absorbeur de 1,5 μ m.



Figure 3.19. Représentation de l'absorbance de la couche de CIGSe, de la transmittance (1-A) des couches CdS, r-ZnO et ZnO:Al et de l'absorbance finale de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire pour une épaisseur de l'absorbeur de 1,5 μ m.

La figure 3.20 représente l'absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire $A_{\text{CIGSe cellule solaire}}$ pour les épaisseurs de 1,5 μ m et 0,5 μ m. La réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe entraine donc une forte diminution de l'absorbance dans la gamme spectrale [550 nm-1200 nm]. En effet, les photons de faible énergie nécéssitent une épaisseur plus importante pour être absorbés. En réduisant l'épaisseur de la couche de CIGSe, la probabilité d'absorption est donc réduite pour les photons dont la longueur d'onde est comprise dans la gamme spectrale [550 nm-1090 nm]. Dans la gamme spectrale [1090 nm-1200 nm], la couche de 0,5 μ m de CIGSe devient transparente aux photons incidents.



Figure 3.20. Représentation de l'absorbance de la couche de CIGSe au sein de la cellule solaire pour les épaisseurs de $1,5 \ \mu m$ et $0,5 \ \mu m$.

3.3.4 Comparaison Absorbance-QE en fonction de l'épaisseur

La figure 3.21 permet de comparer le rendement quantique externe et l'absorbance obtenue par les traitements définis précédemment pour les épaisseurs de l'absorbeur de CIGSe : 1,5 μ m, 1,0 μ m, 0,8 μ m et 0,5 μ m. Pour une épaisseur de l'absorbeur de CIGSe comprise entre 1,5 μ m et 1,0 μ m, on remarque que l'absorbance et le rendement quantique sont quasiment similaires. La grande majorité des électrons photogénérés est collectée. En revanche, en dessous de 1,0 μ m des différences apparaissent entre l'absorbance et le rendement quantique. Ce phénomène caractéristique de recombinaisons électroniques a lieu dans la gamme spectrale [600 nm-1100 nm] et s'amplifie au fur et à mesure que l'épaisseur diminue.



Figure 3.21. Absorbance et rendement quantique externe pour les épaisseurs de l'absorbeur de CIGSe : $1,5 \ \mu\text{m}, 1,0 \ \mu\text{m}, 0,8 \ \mu\text{m}$ et $0,5 \ \mu\text{m}$.

3.3.5 Conclusion

L'étude optique nous permet de donner un diagnostic précis sur l'origine des pertes du courant de court circuit à température ambiante. Lorsque l'épaisseur varie de 1,5 μ m à 1,0 μ m, la chute du $J_{\rm sc}$ représentée figure 3.22 est due essentiellement à la diminution de l'épaisseur c'est à dire un défaut de capacité d'absorption. En effet, le matériau absorbe une partie moins importante du flux solaire entrainant une diminution du courant de génération obtenu à partir de la valeur de l'absorbance. En dessous d'une épaisseur de 1,0 μ m, des pertes par recombinaison viennent s'ajouter à la perte par diminution d'absorbance. On s'aperçoit donc que les pertes du $J_{\rm sc}$ sont essentiellement dues aux pertes optiques qui représentent 70 % environ des pertes totales du $J_{\rm sc}$. Cette étude permet de confirmer les études déjà réalisées par le passé et reportées dans la littérature qui soulignent la dualité des pertes du $J_{\rm sc}$ [58]. A ce stade de l'étude, il est difficile de donner une explication aux phénomènes de recombinaison observés.

L'étude optique a également permis de comprendre différents phénomènes qui surviennent avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe comme l'évolution du seuil d'absorption de la couche de CIGSe.



Figure 3.22. Evolution du courant de génération et du courant déterminé à partir du rendement quantique en fonction de l'épaisseur de la couche de CIGSe.

3.4 Caractérisation I(V,T)

L'étude du courant en fonction de la tension et de la température I(V,T) est une technique qui permet d'étudier la nature des mécanismes de recombinaison. Cette partie a pour objectif de progresser dans la compréhension des phénomènes qui sont responsables de la chute du V_{oc} et du FF observée avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Les caractéristiques I(V,T) sont mesurées dans un cryostat de 150 K jusqu'à la température ambiante. L'analyse de ces mesures par le modèle à une diode donne accès au facteur d'idéalité A et au courant inverse de saturation J_0 . Les méthodes de détermination des paramètres ainsi que les modèles de recombinaison utilisés sont détaillés dans le chapitre 2 du manuscrit de cette thèse.

3.4.1 Energie d'activation E_a

La droite représentant l'évolution du $V_{oc}(T)$ extrapolée à l'origine d'une cellule standard tend vers une valeur de l'énergie d'activation E_a de 1,20 eV comme le montre la figure 3.23. Lorsque l'épaisseur est réduite de 1,5 μ m à 0,5 μ m, l'énergie d'activation est diminuée de 1,20 eV à 0,98 eV. La méthode utilisant la loi d'Arrhénius Aln(J₀) vs $1/k_bT$ montre une évolution identique de l'énergie d'activation qui est diminuée de 1,25 eV à 1,02 eV. S'il est difficile de donner une valeur de la bande interdite pour les absorbeurs de CIGSe puisque le gradient de gallium évolue au sein de l'absorbeur, on peut constater que la valeur de

l'énergie d'activation est supérieure au seuil d'absorption pour les épaisseurs de 1,5 μ m, 1,0 μ m et 0,8 μ m. D'autre part, les études reportées dans la littérature sur des cellules solaires standard à base de CIGSe présentent également une énergie d'activation autour de la valeur de 1,20 eV considérée comme la valeur « moyenne » de la bande interdite [88]. Une énergie d'activation égale à la valeur de la bande interdite dans ce cas semble souligner la présence de mécanismes de recombinaison en volume.

En revanche, pour une épaisseur de la couche de CIGSe de $0.5 \ \mu m$, l'énergie d'activation autour de 1 eV environ est inférieure au seuil d'absorption de 1,15 eV déterminé dans la section 3.3. Une énergie d'activation inférieure à la valeur de la bande interdite dans ce cas semble souligner la présence de mécanismes de recombinaison d'interface.



Figure 3.23. Variation de l'énergie d'activation E_a en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur de CIGSe déterminée par les deux méthodes décrites au chapitre 2.

3.4.2 Facteur d'idéalité A
3.4 CARACTÉRISATION I(V,T)

L'étude de l'évolution du facteur d'idéalité permet de déterminer le mécanisme de recombinaison dominant. L'évolution du facteur d'idéalité est ajustée à partir des modèles de recombinaison présentés au second chapitre.



Figure 3.24. Evolution de l'inverse du facteur d'idéalité en fonction de la température pour les épaisseurs de la couche de CIGSe de 1,5 μ m, 1,0 μ m, 0,8 μ m et 0,5 μ m

La figure 3.24 représente l'inverse du facteur d'idéalité pour les épaisseurs de l'absorbeur de 1,5 μ m à 0,5 μ m. Pour les épaisseurs de 1,5 μ m, 1,0 μ m, 0,8 μ m, l'inverse du facteur d'idéalité peut être décrit par l'équation (3.20) qui correspond au mécanisme de recombinaison en volume généralement observé dans le cas des cellules standard à base de CIGSe. Les recombinaisons ont lieu dans la zone de charge d'espace avec la présence d'un effet tunnel peu marqué en bon accord avec l'étude de l'énergie d'activation. De faibles valeurs du facteur E_{00} indiquent en effet un effet tunnel négligeable en bon accord avec la littérature [80].

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{00}^2}{3(k_B T)^2} + \frac{T}{T^*} \right)$$
(3.20)

avec

$$E_{00} = \frac{\mathrm{qh}}{4\pi} \sqrt{\frac{N_A}{m^* \times \varepsilon_a}} \tag{3.21}$$

où N_A est la densité de porteurs, m^* la masse effective de l'électron, ε_a la constante diélectrique du matériau et h la constante de Planck.

70 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires

En revanche, pour une épaisseur de l'absorbeur située autour de 0,5 μ m, le modèle précédent n'est plus adapté pour décrire l'évolution du facteur d'idéalité en fonction de la température. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser le modèle de recombinaison d'interface assisté par effet tunnel détaillé dans le second chapitre. Dans le cas limite ou $E_{00} \gg k_B T$, l'expression du facteur d'idéalité caractéristique de recombinaisons d'interface est réduit à l'expression :

$$\frac{1}{A} = \frac{k_B T}{E_{00}} \tag{3.22}$$

Les paramètres E_{00} obtenus pour les cellules solaires sont augmentés de 13 meV pour les absorbeurs standard jusqu'à 51 meV pour les absorbeurs de 0,5 μ m traduisant la présence de recombinaisons par effet tunnel. D'après l'équation (3.21), une modification du paramètre de 13 meV à 51 meV traduit une augmentation du dopage d'un facteur 15 environ. Dans la littérature, des mécanismes de recombinaison par effet tunnel d'une telle ampleur sont obtenus pour des valeurs de dopage supérieures à 10^{17} cm⁻³ [81]. La figure 3.25 montre l'évolution de la densité de porteurs mesurée par technique C(V) à l'université de technologie de Varsovie (WUT). Si l'on observe une augmentation du dopage d'un facteur trois avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe, les valeurs restent bien inférieures à 10^{17} cm⁻³. Dans le cas présent, les mécanismes de recombinaison par effet tunnel ne sont donc pas dus à l'augmentation du dopage en volume de la couche de CIGSe.

Mécanismes de recombinaison à l'obscurité

L'étude I(V,T) associée aux mesures de dopage par capacitance effectuées au laboratoire de Varsovie permet de mieux comprendre la signification du paramètre E_{00} . En comparant les mesures de dopage effectuées à l'obscurité par mesure de capacitance et les valeurs du paramètre E_{00} à l'obscurité, il apparait une différence significative. Les valeurs de dopage augmentent d'un facteur 3 en contradiction avec les valeurs du paramètre E_{00} qui traduisent un dopage constant. Il semble que les différentes valeurs de dopage traduisent des phénomènes différents. Le paramètre E_{00} serait ainsi caractéristique de la courbure de bande et donc du dopage local autour de la zone de recombinaison alors que le dopage déterminé par mesure de capacitance traduirait le dopage en volume de la couche de CIGSe.

Le tableau 3.2 regroupe l'énergie d'activation E_a et le paramètre E_{00} en fonction des différentes épaisseurs à l'obscurité et sous illumination. On s'aperçoit que la modification des mécanismes de recombinaison responsable d'une diminution de l'énergie d'activation et d'une augmentation du paramètre E_{00} n'est pas visible à l'obscurité. La modification des mécanismes de recombinaison est donc observée uniquement sous illumination et pourrait être due à une augmentation du dopage local proche de l'interface CIGSe/CdS.



Figure 3.25. Evolution de la densité de porteurs en volume de la couche de CIGSe et du paramètre E_{00} en fonction de l'épaisseur de CIGSe à l'obscurité.

CIGSe(µm)	Ea (eV) illumination	E ₀₀ (meV) illumination	Ea (eV) obscurité	E ₀₀ (meV) obscurité
1,5	1,25	13	1,25	13
1,0	1,20	13	1,20	11
0,8	1,15	12	1,20	12
0,5	1,03	51	1,20	11

Tableau 3.2. Bilan des énergies d'activation et des paramètres E_{00} sous illumination et à l'obscurité pour les différentes épaisseur de la couche de CIGSe. Les énergies d'activation ont été déterminées par la méthode utilisant la loi d'Arrhénius Aln (J_0) vs $1/k_BT$.

3.4.3 Conclusion

L'étude I(V,T) effectuée sur les cellules solaires à base de CIGSe a souligné la modification des mécanismes de recombinaisons avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. L'étude de l'énergie d'activation associée à l'étude du facteur d'idéalité met en évidence des phénomènes de recombinaison d'interface pour une épaisseur de l'absorbeur de 0,5 μ m. Une étude approfondie des différents modèles du facteur d'idéalité semble indiquer la présence de recombinaisons par effet tunnel liées à l'augmentation locale du dopage proche de l'interface CIGSe/CdS.

72 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

3.5 Influence du substrat de molybdène

La section précédente a souligné la modification des mécanismes de recombinaison présents dans les cellules solaires réalisées à partir des couches de CIGSe les plus fines. Dans cette section, nous nous focaliserons sur les épaisseurs de CIGSe de 0,5 μ m afin d'avancer dans la compréhension des phénomènes qui sont responsables de la dégradation des performances. Les mécanismes de recombinaison étudiés précédemment étant induits par un dopage important, cette section propose d'étudier l'influence du dopage de la couche de CIGSe sur les propriétés électriques des cellules solaires à travers la diffusion des composés sodés.

Modification de la diffusion des composés sodés

Dans cette étude, la modification du dopage s'effectue à travers le contrôle de la diffusion des composés sodés. Provenant du substrat de verre, ils diffusent à travers le substrat de molybdène et participent au dopage de la couche absorbante (cf chapitre 1). En modifiant les propriétés de dépôt par pulvérisation cathodique du molybdène, il est possible de favoriser la diffusion des composés sodés en modifiant les canaux d'oxyde de molybdène [32]. Lorsque la pression d'argon est réduite, le diamètre des colonnes d'oxyde de molybdène est diminué limitant la diffusion des composés sodés. Pour cette étude, nous avons considéré deux substrat de molybdène \ll compressé » limitant la diffusion des composés sodés de référence « classique » (A) et un substrat de molybdène « compressé » limitant la diffusion des composés sodés (B). Des mesures de dopage par technique C(V) réalisées à l'université de technologie de Varsovie (WUT) présentées dans le tableau 3.3 ont permis de vérifier l'impact de la perméabilité du molybdène aux composés sodés sur le dopage de la couche de CIGSe.

Pour cette étude, les dépôts de la couche de CIGSe ont eu lieu simultanément sur les deux substrats de molybdène (A) et (B) afin de respecter des conditions de croissance identiques.

Molybdène	Standard (A)	Compressé (B)
Pression d'argon	3 mtorr	2 mtorr
Densité de porteurs	1,5. 10 ¹⁶ cm ⁻³	8. 10 ¹⁵ cm ⁻³

Tableau 3.3. Densités de porteurs N_A de la couche de CIGSe de 0,5 μ m pour les deux types de molybdène standard (A) et compressé (B), mesurées au laboratoire de Varsovie par technique de capacitance.

Les propriétés morphologiques de la couche de CIGSe présentées figure 3.26 ne semblent pas modifiées en changeant le type de molybdène. Les couches présentent toujours une morphologie en gros grains. Le gradient de composition en gallium étudié à travers la largeur à mi-hauteur du pic (112) du diagramme des rayons X est présenté en figure 3.27. On observe que le gradient de composition en gallium est diminué traduisant un champ électrique lié au gradient de gallium plus faible dans la couche de CIGSe déposée sur le molybdène (B).



Figure 3.26. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des couches de CIGSe présentant une épaisseur de 0,5 μ m pour les molybdènes de type a) standard (A) et b) compressé (B).



Figure 3.27. Diagrammes DRX du pic (112) des couches de CIGSe déposées sur les deux types de molybdène standard (A) et compressé (B). b) tableau récapitulatif des valeurs des gradients de composition en gallium selon les deux types de molybdène.

Caractérisation I(V,T)

L'étude de l'énergie d'activation E_a et du facteur d'idéalité A a été réalisée sur les cellules solaires à absorbeur submicrométrique pour les deux substrats différents (A) et (B). La figure 3.28 présente l'étude de l'énergie d'activation et du facteur d'idéalité. Une modification de la disponibilité de la quantité de sodium dans la couche de CIGSe

74 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

semble avoir un effet significatif sur les mécanismes de recombinaison au sein des absorbeurs submicrométriques. Lorsque la densité de sodium est réduite, le mécanisme de recombinaison d'interface n'est plus le mécanisme de recombinaison dominant. L'énergie d'activation présente une valeur proche de la bande interdite identique à celle d'une cellule solaire d'épaisseur standard. L'inverse du facteur d'idéalité de la cellule solaire déposée sur le molybdène compressé (B) est à présent décrit par le modèle de recombinaison en volume pour la condition $E_{00} \rightarrow 0$:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T}{T^*} \right) \tag{3.23}$$



Figure 3.28. a) Variation de l'énergie d'activation E_a en fonction du type de molybdène standard (A) et compressé (B). b) Evolution de l'inverse du facteur d'idéalité en fonction de la température pour les deux types de molybdène : standard (A) et compressé (B).

3.5 Influence du substrat de molybdène

La modification du mécanisme de recombinaison observé pour le molybdène compressé (B) permet d'améliorer les performances des cellules solaires de manière significative. La caractéristique J(V) des cellules solaires présentant un absorbeur de 0,5 μ m pour les deux types de substrats (A) et (B) est présentée figure 3.29. Les principaux paramètres améliorés sont la tension de circuit ouvert et le facteur de forme qui permettent une augmentation de rendement de plus de 2 % absolu.



Figure 3.29. Caractéristiques J(V) des cellules solaires à base de CIGSe de 0,5 μ m pour les deux types de molybdène : standard (A) et compressé (B).

Molybdène	(A)	(B)
Voc (mV)	615	674
FF (%)	69,1	75,1
Jsc (mA.cm⁻²)	24,7	25,2
ղ (%)	10,4	12,7

Tableau 3.4. Performances des cellules solaires à base de CIGSe de 0,5 μ m pour les deux types de molybdène : standard (A) et compressé (B).

76 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES



Figure 3.30. Rendement quantique des cellules solaires à base de CIGSe de 0,5 μ m pour les deux types de molybdène : standard (A) et compressé (B).

La figure 3.30 présente les rendements quantiques des cellules solaires de 0,5 μ m pour les deux substrats (A) et (B). On peut observer que la modification du molybdène standard par un molybdène plus compressé entraine une légère amélioration du rendement quantique. Le rendement quantique reste toutefois plus faible que l'absorbance calculée dans la section 3.3.

3.5.1 Conclusion

L'étude de l'influence du sodium sur les performances des cellules solaires a permis l'obtention de rendements parmi les plus élevés pour les cellules à base de CIGSe submicrométrique présentées dans la littérature. Des rendements de 12.7 % peuvent être atteints avec des cellules solaires à absorbeurs fins de l'ordre de 0,5 μ m. Cette étude a également contribué à l'investigation des mécanismes de recombinaison. Il semble en effet que le sodium présente un rôle majeur sur les mécanismes de recombinaison. Ces mécanismes de recombinaison peuvent être ainsi évités en contrôlant la concentration de sodium dans la couche de CIGSe.

3.6 Influence du procédé de dépôt

L'objectif de cette partie est de poursuivre l'investigation des mécanismes de recombinaison à travers l'impact des procédés de dépôt sur les performances des cellules solaires à absorbeur submicrométrique. Cette approche permettra de comprendre si la chute de performance due à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe est un phénomène universel ou s'il est propre à la technique de dépôt par un procédé à 3 étapes.

3.6.1 Approche expérimentale

Les trois types de procédés de dépôt considérés pour cette étude sont le procédé à une étape, le procédé à 2 étapes de type CURO et le procédé à trois étapes de type 3-stage process présentés au premier chapitre. La figure 3.31 illustre ces différents procédés de co-évaporation à travers les flux élémentaires de chaque procédé et l'évolution du rapport y au sein de la couche. La différence fondamentale entre les différents procédés de dépôt provient de l'apport en cuivre au cours du dépôt et de la présence ou non d'une phase de recristallisation. Le procédé à 2 étapes est caractérisé par l'apport surstoechiométrique du cuivre dès la première étape représenté sur la figure 3.31(b) qui permet la formation de couches constituées de larges grains contrairement au procédé à une étape. Le procédé en trois étapes diffère des deux autres par la phase de recristallisation qui caractérise la transition d'un état sous stoechiométrique en cuivre à un état surstoechiométrique en cuivre et par la présence de gradients de composition en gallium.

Les couches de CIGSe sont déposées sur le molybdène standard décrit dans la section 3.5. La température de substrat durant le dépôt pour l'ensemble des dépôts est de 580°C. Les couches de CIGSe respectent la composition $x_{\text{final}} \sim 0, 3$ et $y_{\text{final}} \sim 0, 9$.



Figure 3.31. Description des flux des éléments Cu, In et Ga et du taux y pour les procédés de dépôt par co-évaporation à a) 1 étape, b) 2 étapes et c) 3 étapes.

78 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

3.6.2 Etude des propriétés de croissance des couches de CIGSe

L'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe pour les trois procédés a été étudié pour les épaisseurs de 1,5 μ m et 0,5 μ m. Il semble que la morphologie des couches ne soit pas modifiée par la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe comme le montre la figure 3.32. Les couches de CIGSe déposées par le procédé à une étape présentent de grains peu larges en bon accord avec la littérature. Les procédés en 2 et 3 étapes présentent quant à eux des structures de larges grains.



Figure 3.32. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des couches de CIGSe présentant une épaisseur de 0,5 μ m déposées par les procédés de dépôt par co-évaporation à 1 étape a), 2 étapes b) et 3 étapes c).

L'étude par diffraction des rayons X présentée figure 3.33 est également en bon accord avec la littérature [32][44]. Les pics (112) des couches de CIGSe obtenus par les procédés à 1 et 2 étapes sont symétriques et présentent une faible largeur à mi hauteur traduisant des couches homogènes avec des faibles valeurs de Δx . On vérifie ainsi que les gradients de composition en gallium non intentionnels sont caractéristiques du procédé à trois étapes. Ainsi le champ électrique créé par les gradients de composition en gallium dans la couche de CIGSe est peu marqué dans les couches de CIGSe déposées par les méthodes de dépôt à 1 et 2 étapes.



Figure 3.33. a) Diagrammes DRX du pic (112) des couches de CIGSe déposées sur molybdène standard selon différents procédés de croissance. b) tableau récapitulatif des valeurs des gradients de composition en gallium selon les différents procédés de croissance.

3.6.3 Performances des cellules solaires

Les caractéristiques J(V) des cellules solaires déposées suivant les trois types de procédés pour les épaisseurs de la couche de CIGSe de 0,5 μ m et 1,5 μ m sont présentées sur la figure 3.34. On observe que les performances des cellules solaires sont fortement influencées par le procédé de dépôt pour une épaisseur similaire. En effet, pour une épaisseur standard de la couche de CIGSe, les rendements obtenus par les procédés de dépôt à 1 et 2 étapes sont de l'ordre de 13 % alors qu'ils atteignent 16 % pour un procédé à 3 étapes. De telles différences sont probablement induites par la présence de la phase de recristallisation et des gradients de gallium pour le procédé de dépôt à 3 étapes. En revanche les différences existant entre les procédés à 1 et 2 étapes ne présentent pas d'explication triviale. Les profils de dopage et la morphologie des couches (texturation) peuvent être à l'origine de telles différences de performances.

La réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe impacte de manière différente les performances des cellules solaires suivant le procédé de dépôt. En effet, si le courant de court circuit diminue significativement dans les trois cas, la tension de circuit ouvert et le facteur de forme ne sont pas modifiés pour les procédés à 1 et 2 étapes. Ainsi seul le courant de court circuit est diminué en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Le mécanisme de recombinaison responsable d'une chute des performances observé d'un point de vue optique et électrique dans les parties précédentes serait donc propre au procédé à trois étapes.

80 Influence de la réduction de l'épaisseur de CIGSe sur les performances des cellules solaires



Figure 3.34. Caractéristiques J(V) des cellules solaire à base de CIGSe déposé suivant les procédés à 1 étape a), 2 étape b) et 3 étapes c) pour des épaisseurs de la couche de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m.

	3 ét	apes	2 étapes "CURO"		1 étape	
CIGSe	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m
Voc (mV)	680	620	609	603	666	660
FF (%)	74	69	70	71	72	71
Jsc (mA.cm ⁻²)	31,5	24,5	31,8	25,1	27,8	23,1
ղ (%)	15,8	10,4	13.6	10,8	13 <i>,</i> 3	10,8

Tableau 3.5. Tableau récapitulatif des performances des différentes cellules solaires en fonctionde l'épaisseur de la couche de CIGSe et du procédé de dépôt par co-évaporation utilisé.

Caractérisation I(V,T)

L'étude I(V,T) a pour objectif de vérifier que la modification des mécanismes de recombinaison en fonction de l'épaisseur est effectivement liée au procédé de dépôt à 3 étapes. La tableau 3.6 regroupe les énergies d'activation ainsi que les paramètres des cellules solaires déposées suivant les différents procédés de dépôt pour les épaisseurs de CIGSe de 1,5 μ m et 0,5 μ m. Les différents paramètres ont été déterminés par les méthodes décrites dans la section précédente et dans le chapitre 2. On peut ainsi vérifier que les énergies d'activation des procédés à 1 et 2 étapes ne sont que très peu impactées par la réduction de l'épaisseur. De même, les facteurs d'idéalité sont modélisés pour les deux épaisseurs par un mécanisme de recombinaison en volume présentant un effet tunnel faible de l'ordre de 15 meV. Contrairement au procédé de dépôt à 3 étapes, les mécanismes de recombinaison ne présentent pas de modification avec la réduction de la couche de CIGSe.

	3 ét	apes	2 étapes "CURO"		1 étape	
CIGSe	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m	1,5 <i>µ</i> m	0,5 <i>µ</i> m
E _a (eV)	1,25	1,02	1,20	1,22	1,21	1,23
E ₀₀ (meV)	13	51	15	19	18	20

Tableau 3.6. Bilan des énergies d'activation E_a et des paramètres E_{00} en fonction de l'épaisseur de la couche de CIGSe et du procédé de dépôt par co-évaporation utilisé. Les énergies d'activation ont été déterminées par la méthode utilisant la loi d'Arrhénius Aln (J_0) vs $1/k_BT$.

Cette étude permet de situer l'origine des phénomènes de recombinaison dans la nature même du procédé de co-évaporation à 3 étapes. Si ce procédé de dépôt permet l'obtention de meilleurs rendements pour une épaisseur standard de la couche de CIGSe, il semble favoriser la formation de défauts qui deviennent critiques pour les performances lorsque l'absorbeur présente une faible épaisseur. Les conclusions de cette étude nous poussent à chercher l'origine des phénomènes de recombinaison dans les spécificités du procédé à trois étapes. La phase de recristallisation pourrait en effet jouer un rôle majeur dans la détérioration des performances des cellules solaires.

3.6.4 Conclusion

L'étude de l'impact des procédés de dépôt permet d'avancer dans la compréhension de phénomènes de recombinaison. La chute globale des performances des cellules solaires à base de CIGSe due à la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur n'est pas un phénomène universel. En effet, les cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique déposé par les procédés de dépôt à 1 et 2 étapes ne présentent pas de chute du V_{oc} et du FF. L'origine 82 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

des recombinaisons observées dans le cas du procédé à trois étapes est à chercher dans les spécificités de ce procédé de co-évaporation et plus précisément dans le phénomène de recristallisation.

3.6.5 Influence de la phase de recristallisation

Cette section a pour objectif d'étudier l'influence de la phase de recristallisation sur les performances des cellules solaires à absorbeur submicrométrique qui semble avoir un rôle significatif dans les mécanismes de recombinaison. A cette fin, deux absorbeurs fins de CIGSe de 0,5 μ m d'épaisseur ont été déposés sur du molybdène standard en faisant varier la quantité de cuivre apportée durant la seconde étape du dépôt. Dans un cas, l'apport en cuivre est faible induisant une légère modification du signal de puissance de chauffe illustré figure 3.35. Dans l'autre cas, l'apport en cuivre est plus important induisant une augmentation du signal de puissance plus importante. Ainsi, d'après les caractéristiques de la technique « EPD » détaillée dans le premier chapitre, l'épaisseur de la phase superficielle secondaire de Cu₂Se formée pour chacun des dépôts est plus ou moins importante.



Figure 3.35. Représentation de la puissance de chauffe du substrat pendant la phase de recristallisation pour deux couches de CIGSe de 0,5 μ m présentant une quantité de cuivre en excès différente.

La figure 3.36 présente les caractéristiques J(V) des cellules solaires ayant été déposées avec un excès de cuivre plus ou moins important durant la seconde étape. On peut observer une nette amélioration des performances de la cellule solaire utilisant un fort excès de cuivre durant la seconde étape. Les effets sur les performances sont significatifs avec une augmentation de la tension de circuit ouvert de plus de 80 mV et du facteur de forme de 6 %.



Figure 3.36. Caractéristique J(V) des cellules solaires dont les absorbeurs déposés sur molybdène standard présentent une épaisseur de 0,5 μ m. Les couches de CIGSe ont été déposées avec un excès plus ou moins important de cuivre au cours de la seconde étape du dépôt.

	Faible quantité de cuivre en excès	Quantité de cuivre importante en excès
Voc (mV)	589	672
FF (%)	68	74
Jsc (mA.cm ⁻²)	24,5	24.7
ղ (%)	9,8	12,3

Tableau 3.7. Tableau récapitulatif des performances des cellules solaires en fonction des différentes quantités de cuivre apportées en excès durant la seconde étape du dépôt.

Conclusion

Cette étude permet de confirmer le rôle de la phase de recristallisation dans la chute du FF et du $V_{\rm oc}$. En effet, la modification de la quantité de cuivre permet d'augmenter les performances de la cellule solaire de manière significative. Cette approche permet également l'obtention de bonnes performances avec des rendements de cellule solaire de 12,3 % pour une épaisseur de la couche de CIGSe de 0,5 μ m.

84 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

3.7 Discussion et proposition d'un modèle

3.7.1 Discussion

La problématique de la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur est un thème central de la recherche actuelle sur les cellules à base de CIGSe ayant fait l'objet de nombreuses publications et thèses depuis une quinzaine d'années [56]...[67]. Les études réalisées par le passé ont souligné une chute des performances liée à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe attribuée à l'interface molybdène/CIGSe. Les études s'appuyent sur des modélisations par des logiciels de type SCAPS pour justifier l'impact de cette interface sur les paramètres $J_{\rm sc}$, FF et $V_{\rm oc}$ d'une cellule solaire à base de CIGSe submicrométrique. Les différentes équipes de recherche ont alors introduit des gradients de gallium au contact arrière pour modifier la structure de bande en formant un réflecteur d'électrons présenté schématiquement figure 3.37. Les rendements quantiques et les courbes J(V) modélisées indiquent que cette démarche permettrait d'améliorer l'augmentation des rendements de plus de 3 %.



Figure 3.37. Effets théoriques du réflecteur d'électrons sur les performances des cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique d'après la thèse de Z Jehl (2012) [63]. a) Diagramme de bande de la cellule solaire à base de CIGSe de 500 nm d'épaisseur avec le réflecteur d'électrons. b) Caractéristique J(V) avec et sans le réflecteur d'électrons. c) Rendement quantique avec et sans le réflecteur d'électrons. d) Courant de recombinaison au contact arrière.

L'ensemble des caractérisations effectuées durant ce travail cherchait initialement à comprendre l'origine de la chute de rendement observés dans les cellules solaires réalisées à partir d'absorbeur déposé par un procédé de dépôt à 3 étapes. En réalité, au cours de l'investigation, les différentes études ont permis d'aboutir à une vision plus large de la problématique de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. L'étude de l'influence de la méthode de dépôt a montré qu'il était en effet possible de réaliser des cellules solaires à absorbeur submicrométrique sans réduction des paramètres FF et Voc. En effet, les cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique utilisant un procédé de dépôt à 1 et 2 étapes ne présentent pas de réduction des paramètres FF et Voc dans la gamme d'épaisseur (1,5 μ m-0,5 μ m). Il semblerait que l'interface molybdène/CIGSe ne soit pas une origine systématique de recombinaisons en contradiction avec les études réalisées par le passé et reportées dans la littérature.

Le cas des cellules à base de CIGSe déposées par le procédé à 3 étapes est plus délicat. Si cette technique de dépôt permet l'obtention des meilleurs rendements, elle dépend d'un grand nombre de paramètres qui complexifient le contrôle et la compréhension des phénomènes mis en jeu. En bon accord avec les études précédentes reportées dans la littérature, une chute des performances a été observée avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Toutefois, les différentes techniques de caractérisation étudiées ne semblent pas non plus souligner le rôle de l'interface molybdène/CIGSe dans les phénomènes de recombinaison. Bien entendu il serait difficile de vouloir généraliser les interprétations proposées à toutes les cellules solaires utilisant un procédé à 3 étapes puisque les performances sont sensibles à de nombreux paramètres.

L'ensemble des observations laisse penser que les phénomènes de recombinaison pourraient être liés à la phase de recristallisation. En effet, le fait que les mécanismes de recombinaison ne soient visibles que pour les cellules solaire à base de CIGSe utilisant le procédé de dépôt à 3 étapes montre l'importance de la phase de recristallisation. La forte influence de la quantité de cuivre apportée au cours de la seconde étape du dépôt confirme également l'importance de la phase de recristallisation. 86 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

Des études récentes ont montré que la phase de recristallisation qui caractérise la transition d'un état sous stoechiométrique en cuivre à un état surstoechiométrique en cuivre détermine la structure de la couche de CIGSe. La couche de CIGSe formée après les trois étapes de dépôt peut ainsi être considérée comme la superposition de deux couches de CIGSe [32] illustrées figure 3.38(a). La première couche a subi une phase de recristallisation grâce à l'apport de cuivre effectué durant la seconde étape du dépôt alors que la seconde couche formée durant la troisième étape n'a pas été recristallisée. Les études menées à l'aide de sonde atomique tomographique ont souligné l'impact de la recristallisation sur les défauts en montrant la réduction de la concentration de sodium dans les grains de CIGSe après recristallisation [35]. Après cette phase de recristallisation, les atomes de sodium diffusent pour se retrouver très probablement en excès aux joints de grains et à la surface de la couche de CIGSe en croissance. La phase de recristallisation crérait ainsi une zone formée entre la fin de la seconde étape et la troisième étape présentant une forte concentration en sodium [32]. Cette interprétation est en bon accord avec les profils SIMS réalisés sur des couches de CIGSe standard présentés en Figure 3.38(b) qui soulignent la présence d'un pic de sodium situé à environ un quart de l'épaisseur du CIGSe [92]. La position de cette zone serait contrôlée par la phase de recristallisation et les mécanismes de diffusion du sodium.



Figure 3.38. a) Représentation schématique de la zone riche en sodium située environ au premier tiers de la couche de CIGSe. b) Profils SIMS du gallium (symboles vides) et du sodium (symboles pleins) de plusieurs couches de CIGSe d'épaisseur standard déposées par un procédé de dépôt à 3 étapes [92].

Pour une épaisseur standard de CIGSe, cette zone riche en sodium est probablement située en dehors de la zone de charge d'espace (ZCE) qui s'étend sur 300 nm environ d'après la littérature [63]. Des études en cours au laboratoire s'intéressent au rôle de cette zone riche en sodium sur les performances des cellules solaires standard dont les effets restent faibles par rapport au cas des absorbeurs fins [32]. En revanche, lorsque l'épaisseur de la couche de CIGSe est de l'ordre de 500 nm, la zone riche en sodium est très probablement proche de l'interface CIGSe/CdS. Elle deviendrait critique pour les couches de CIGSe les plus fines en favorisant les mécanismes de recombinaison. La forte concentration de sodium augmenterait ainsi le dopage local de la couche de CIGSe en formant des défauts accepteurs et modifiant ainsi la structure de bande de la ZCE présentée figure 3.39. Les recombinaisons

par effet tunnel visibles par caractérisation I(V,T) deviendraient significatives à l'interface CIGSe/CdS en raison de la forte réduction de l'épaisseur de la zone de charge d'espace.

La photo-activation du dopage observée durant l'étude I(V,T) laisse penser que les défauts accepteurs sont photo-activés c'est à dire qu'ils acquièrent leur caractère accepteur sous excitation lumineuse. D'autre part, le champs électrique fort qui règne dans la zone de charge d'espace est susceptible de modifier la section efficace des pièges présents dans la zone de déplétion augmentant la probabilité de recombinaison par effet Poole Frenkel [93].



Figure 3.39. Représentation schématique de la structure de bande d'une cellule solaire à base de CIGSe submicrométrique. La présence de la zone riche en sodium crée une modification de la courbure de bande qui favorise les recombinaisons par effet tunnel à l'interface CIGSe/CdS.

La confrontation du modèle proposé avec les conclusions des sections précédentes semble cohérente. Il semble logique que la réduction de la concentration de sodium réalisée à travers l'utilisation d'un molybdène compressé permette de réduire les recombinaisons. En réduisant l'intensité du pic de sodium, les effets sur la courbure de bande ou sur la concentration de défauts permettent de réduire les mécanismes de recombinaison.

La modification de la quantité de cuivre apportée en excès durant la phase de recristallisation est également cohérente avec le modèle proposé. D'après la section 3.1, la quantité de cuivre en excès apportée à la fin de la seconde étape, permet de contrôler l'épaisseur de la couche de Cu₂Se formée à la surface de la couche de CIGSe. Ainsi, une quantité de cuivre importante est caractéristique d'une couche plus épaisse de Cu₂Se qui nécessite alors un apport plus important des éléments In et Ga pour respecter la condition finale $y \sim 0$, 9. Cette approche permettrait d'enfouir la zone riche en sodium dans la couche de CIGSe tout en respectant la condition $y \sim 0$, 9. En enfouissant la zone riche en gallium, l'augmentation du dopage se ferait dans une zone plus éloignée de l'interface réduisant les recombinaisons par effet tunnel.

88 INFLUENCE DE LA RÉDUCTION DE L'ÉPAISSEUR DE CIGSE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES

L'étude de l'absorbance au cours de la section 3.3 a également souligné la présence de recombinaisons responsable d'une part de la chute du $J_{\rm sc}$. En effet, si la majorité des pertes de $J_{\rm sc}$ est attribuée à la diminution de l'absorbance liée à la réduction de l'épaisseur, nous avons montré qu'une faible proportion du $J_{\rm sc}$ est liée à des mécanismes de recombinaison. Au cours de la section 3.5, la réduction des recombinaisons par effet tunnel réalisée par la modification du substrat a permis d'augmenter le $J_{\rm sc}$. Ainsi, le modèle présenté cidessus pourrait également expliquer les pertes par recombinaisons pour le $J_{\rm sc}$. Toutefois, la valeur du $J_{\rm sc}$ reste inférieure à la valeur théorique calculée avec une différence légèrement supérieure à 1 mA. Cette différence inférieure à 5 % de la valeur du courant peut être attribuée aux erreurs liées aux modèles utilisés pour le calcul de l'absorbance et à l'erreur sur la mesure de l'épaisseur de la couche de CIGSe.

3.8 Conclusion du chapitre

Le troisième chapitre a permis d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe sur les performances des cellules solaires à base de CIGSe déposé par un procédé de dépôt par co-évaporation en 3 étapes. L'étude a souligné la chute significative de l'ensemble des paramètres $J_{\rm sc}$, $V_{\rm oc}$ et FF induisant des pertes de plus de 5 % absolu dans le rendement des cellules solaires. Une première étude basée sur les propriétés matériaux des couches de CIGSe n'a pas permis d'identifier l'origine des pertes importantes de rendement. En effet, ni la morphologie des couches, ni le champ lié aux gradients de gallium ne présente de modifications significatives.

L'étude optique a permis d'étudier l'évolution des constantes optiques avec la réduction de l'épaisseur. L'étude optique a permis d'identifier les deux causes responsables de la diminution du $J_{\rm sc}$. Le principal facteur responsable de la chute de $J_{\rm sc}$ est la réduction de l'absorbance liée à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Ce phénomène fait l'objet de nombreuses recherches actuelles qui tentent de trouver des solutions pour compenser la diminution d'absorbance. Le quatrième chapitre de cette thèse sera donc dédié au developpement de solutions visant à compenser les pertes optiques liées à la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe.

L'étude de l'origine de la chute du FF et du $V_{\rm oc}$ s'est axée autour de la technique de caractérisation I(V,T). Cette technique dédiée à l'investigation des défauts a souligné la modifications des mécanismes de recombinaison avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. D'après cette étude, les pertes électriques seraient liées à des mécanismes de recombinaison par effet tunnel à l'interface CIGSe/CdS. Dans le cas présent, les effets tunnel ne sont pas dus à l'augmentation du dopage en volume de la couche de CIGSe mais pourraient être liés à l'augmentation du dopage local proche de l'interface CIGSe/CdS. Nous avons montré qu'il est possible d'éviter ces recombinaisons par effet tunnel en contrôlant la concentration de sodium dans la couche de CIGSe permettant l'obtention de rendements de 12,7 % pour une épaisseur de CIGSe de 0,5 μ m.

L'étude de l'influence des procédés de dépôt associée à l'étude de l'influence de la variation de puissance a permis de souligner le rôle de la phase de recristallisation dans les mécanismes de recombinaison. En s'appuyant sur des études de la littérature réalisées sur la recristallisation et son influence sur la diffusion du sodium, nous avons proposé un modèle permettant d'expliquer les mécanismes de recombinaison qui surviennent avec la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Il semble que la phase de recristallisation induise la formation d'une zone pour laquelle la concentration de sodium est forte. Lorsque l'épaisseur de la couche de CIGSe est de l'ordre de 0,5 μ m, cette zone de défauts située très proche de l'interface CIGSe/CdS deviendrait critique pour les performances de la cellule solaire.

3.8 Conclusion du chapitre

Chapitre 4

Ingénierie optique pour l'absorption des photons de faible énergie

4.1 Contexte

4.1.1 Problématique

Le quatrième chapitre est focalisé sur le problème des pertes optiques liées directement à la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe. Ce phénomène est responsable d'une réduction importante de l'absorbance illustrée sur la figure 4.1 qui a lieu pour les photons les moins énergétiques dans la gamme de longueur d'onde [550 nm-1200 nm]. Le courant de court-circuit principalement affecté par les pertes optiques présente une perte de plus de 17 %. Il devient alors nécessaire de trouver un moyen de favoriser l'absorption des photons de faible énergie. Jusqu'à présent, aucune solution satisfaisante n'a été proposée pour la technologie des cellules solaires à base de CIGSe.



Figure 4.1. Absorbance de la couche de CIGSe dans la cellule solaire en fonction de la longueur d'onde pour les couches de CIGSe d'épaisseur 1,5 μ m et 0,5 μ m. Les valeurs d'absorbance ont été déterminées suivant les traitements décrits dans le chapitre précédent dans la section 3.3.

4.1.2 Etat de l'art

La solution principalement étudiée jusqu'à présent dans le cas des cellules à base de CIGSe a été la réalisation de réflecteur au contact arrière pour augmenter la réflexion des photons de faible énergie. Les équipes de recherche ont cherché à substituer le substrat de molybdène par un substrat présentant un meilleur coefficient de réflexion avec le CIGSe. En effet, le coefficient de réflexion à l'interface molybdène/CIGSe est faible autour de 20 %. Ainsi, de nombreux matériaux ont été étudiés comme remplaçant potentiel du molybdène : Ag, W, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn [94], ZnO:Al [63]. Dans chaque cas, les nombreuses études réalisées viennent renforcer l'idée que le molybdène joue un rôle très important dans le fonctionnement de la cellule solaire. Il est difficile de trouver un matériau alternatif présentant des propriétés similaires et un meilleur coefficient de réflexion. Ainsi, dans la liste présentée ci-dessus, de nombreux éléments ne sont pas stables durant la croissance de la couche de CIGSe et diffusent dans le matériau comme l'argent ou l'aluminium. Dans d'autres cas, les structures de bande se sont révélées inadéquates pour la réalisation de cellules solaires comme dans le cas du ZnO:Al. Certains matériaux ont présenté des performances électriques satisfaisantes comme les couches de ZrN et TiN disposées entre le molybdène et le CIGSe [95][96]. Sur ces matériaux, différentes approches ont permis d'améliorer le contact électrique entre le contact arrière et la couche de CIGSe. S. Schleussner et al. ont montré que l'introduction d'une couche de molybdène permettait l'amélioration des propriétés électriques en recréant la couche de MoSe₂ [96]. Malheureusement, l'amélioration des performances est toujours obtenue au détriment du gain dans le courant directement lié à l'absorbance. A ce jour, seul l'or en tant que contact arrière a montré une réelle amélioration du rendement des cellules solaires [97][98].

L'oxyde de Zinc comme réflecteur arrière

En 2007, Campa *et al.* ont proposé l'introduction d'une couche d'oxyde transparent conducteur (ZnO, ITO, SnO₂ et ZnO:Al) entre le molybdène et le CIGSe pour l'amélioration de la réflexion au contact arrière des cellules à base de CIGSe [99]. Ils ont ainsi souligné théoriquement l'effet bénéfique de ce dispositif sur l'absorbance de la cellule solaire à base de CIGSe submicrométrique. Toutefois aucune cellule solaire de ce type n'a été réalisée jusqu'à présent. Le manque d'attrait pour cette approche est sans doute justifié par les faibles rendements des cellules solaires de l'ordre de 3 % utilisant le ZnO:Al en tant que contact arrière.

$4.2 \quad Etude \ d'un \ r\acute{e}flecteur \ arrière \ r\acute{e}alis\acute{e} \ \grave{a} \ partir \ d'un \\ empilement \ ZnO:Al/molybdène$

L'ensemble des études réalisées jusqu'à présent souligne la difficulté de réaliser des cellules solaires à réflecteur. La réalisation d'un réflecteur arrière semble toutefois envisageable à condition de conserver le substrat de molybdène. En effet, le molybdène est indispensable au bon fonctionnement de la cellule solaire pour les raisons suivantes :

- bon conducteur
- résistance sous atmosphère séléniée
- interface appropriée avec le CIGSe grâce à la couche de MoSe₂
- filtre à sodium
- coefficient d'expansion thermique adapté

Les études théoriques sur les réflecteurs réalisés à partir de l'empilement ZnO:Al/molybdène semblent prometteuses. Les propriétés optiques du ZnO:Al permettent d'envisager son utilisation comme réflecteur dans les cellules solaires à base de CIGSe. De plus, la stabilité thermique et chimique, la non toxicité ainsi que son abandance dans la nature en font un candidat privilégié [99]. D'autre part, le ZnO:Al est généralement bien connu des équipes de recherches sur les cellules solaires à base de CIGSe puisqu'il constitue déjà la fenêtre optique de la cellule solaire. Ainsi l'approche envisagée pour cette thèse est basée sur l'introduction d'une couche de ZnO:Al entre le molybdène et la couche de CIGSe. Le réflecteur arrière est en réalité composé de la superposition des deux couches de molybdène et ZnO:Al dont la structure est présentée figure 4.2.



Figure 4.2. Représentation schématique du réflecteur arrière basée sur l'introduction d'une couche de ZnO:Al entre le molybdène et le CIGSe dans la cellule solaire à base de CIGSe submicrométrique.

La complexité de la réalisation d'un contact arrière tient dans la dualité entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques. En effet, l'introduction d'une couche entre l'absorbeur et le contact arrière est susceptible de perturber la structure de bande pouvant entrainer des barrières limitant le transport des charges. Afin de procéder par étape, le réflecteur arrière sera tout d'abord présenté à travers ses propriétés optiques. L'impact du réflecteur arrière sur les performances de la cellule solaire sera ensuite étudié.

4.2.1.1 Approche expérimentale et structure cristalline

Les couches de ZnO:Al sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron au laboratoire. Les couches de ZnO:Al utilisées pour former le réflecteur ont d'abord été déposées suivant des conditions identiques de dépôt que les couches de ZnO:Al utilisées pour la fenêtre optique. Les conditions ont ensuite été adaptées pour optimiser les propriétés optiques du réflecteur. Les conditions standard de dépôt respectent une densité de puissance de 1,6 $W.cm^{-2}$ et un débit d'argon de 3 sccm. Dans le bâti de pulvérisation, la distance entre la cible et le substrat est de 5,5 cm.

La figure 4.3 représente le diagramme de diffraction des rayons X d'une couche de 100 nm de ZnO:Al standard déposée sur un substrat de molybdène standard. On peut vérifier que la couche de ZnO:Al est bien cristallisée avec une structure hexagonale wurtzite et présente une orientation préférentielle suivant le plan (002).



Figure 4.3. Diagramme DRX d'une couche de 100 nm de ZnO:Al déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur une couche de molybdène standard.

4.2.1.2 Détermination du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/réflecteur

Cette section a pour objectif d'étudier expérimentalement l'influence du réflecteur arrière réalisé à partir de la superposition d'une couche de ZnO:Al et d'une couche de molybdène en fonction des différents paramètres de dépôt suivant :

- Epaisseur de la couche de ZnO:Al
- Débit d'argon
- Température du substrat pendant le dépôt de la couche de ZnO:Al

L'influence du réflecteur arrière a été étudiée à travers le coefficient de réflexion à l'interface entre le CIGSe et le réflecteur noté $R_{\text{CIGSe/ref}}$. Si le coefficient de réflexion à l'interface de deux couches minces est facilement calculable à partir de la formule (4.1), dans notre cas, il faut tenir compte des réflexions multiples aux interfaces CIGSe/ZnO:Al et ZnO:Al/molybdène.

$$R = \left| \frac{N_{\text{ZnO:Al}} - N_{\text{CIGSe}}}{N_{\text{ZnO:Al}} + N_{\text{CIGSe}}} \right|^2 \tag{4.1}$$

avec $N_{\rm ZnO:Al}$ et $N_{\rm CIGSe}$ les indices optiques complexes des couches de CIGSe et de ZnO:Al.

Le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ illustré figure 4.4 est modélisé à partir des formules de Fresnel et du formalisme d'Abelès [75] tenant compte des constantes optiques (n,k) des couches de molybdène, de ZnO:Al et de CIGSe et de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al.



Figure 4.4. Représentation schématique du réflecteur arrière dans la cellule à base de CIGSe submicrométrique.

Les constantes optiques des couches de molybdène et de CIGSe présentées figure 4.5 ont été déterminées par les traitements optiques détaillés dans les chapitres 2 et 3. Les constantes optiques du molybdène correspondent aux constantes optiques du molybdène standard déterminées section 3.3. Les constantes optiques du CIGSe correspondent aux constantes optiques de la couche de CIGSe de 0,5 μ m déposée suivant un procédé de dépôt par co-évaporation en 3 étapes déterminées section 3.3.



Figure 4.5. Constantes optiques (n,k) des couches de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m et de molybdène déterminées à partir des traitements décris au chapitre 3 dans la section 3.3.

Les constantes optiques de la couche de ZnO: Al sont obtenues à partir des valeurs de réflexion aux angles de 8° et 48°. Nous utilisons ainsi deux fonctions lorentziennes et une fonction de Drude pour modéliser les constantes optiques des couches dans la gamme de longueur d'on de [350 nm -1200 nm]. L'influence des paramètres de dépôt sur le coefficient de réflexion $R_{\rm CIGSe/ref}$ est étudiée à partir du traitement présenté ci-dessous :

1. Etude de l'influence d'un paramètre de dépôt (épaisseur, débit d'argon, température de substrat) sur la couche de ZnO:Al déposée par pulvérisation cathodique magnétron.



2. Les constantes optiques de la couche de ZnO:Al obtenue sont déterminées à partir du traitement détaillé ci-dessus.



3. L'influence de la couche de ZnO:Al est étudiée à partir du coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$. Le calcul du coefficient de réflexion est effectué à partir des constantes optiques des différentes couches : $(n, k)_{\text{ZnO:Al}}, (n, k)_{\text{molybdene}}, (n, k)_{\text{CIGSe}}$ et l'épaisseur de la couche de ZnO:Al.



4.2.1.3 Influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al notée $d_{\text{ZnO:Al}}$, le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ a été modélisé pour différentes valeurs de $d_{\text{ZnO:Al}}$. Les constantes optiques de la couche de ZnO:Al ont été calculées à partir d'une couche de ZnO:Al présentant une épaisseur de 100 nm. Le dépôt par pulvérisation cathodique

magnétron est réalisé pour un débit d'argon de 3 sccm.

Coefficient de réflexion $R_{\rm air/ref}$

Afin de vérifier la validité du modèle optique, les mesures de réflectivité ont tout d'abord été modélisées pour un empilement Air/ZnO:Al/molybdène. Cette étape intermédiaire permet de comparer les valeurs de réflectivité déterminées par le modèle optique avec les valeurs expérimentales d'un empilement Air/ZnO:Al/molybdène pour les épaisseurs de ZnO:Al de 100 nm, 150 nm et 330 nm. Le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées du coefficient de réflexion pour les trois épaisseurs présentées figure 4.6 valident le modèle utilisé pour l'empilement Air/ZnO:Al/molybdène. Ces résultats permettent d'envisager l'étude du coefficient $R_{\rm CIGSe/Ref}$ en fonction de différentes épaisseurs de la couche de ZnO:Al. Pour calculer le coefficient $R_{\rm CIGSe/Ref}$, les constantes optiques de l'air sont remplacées par celles du CIGSe dans le modèle utilisé.



Figure 4.6. Coefficient de réflexion à l'interface air/réflecteur déterminé par le modèle optique et par mesure expérimentale pour les épaisseurs de la couche de ZnO:Al de 100 nm, 150 nm et 330 nm.

Coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$

La modélisation de l'empilement molybdène/ZnO:Al/CIGSe permet de suivre l'évolution du coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al présentée figure 4.7. On peut tout d'abord préciser que les valeurs modélisées du coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/moly}}$ qui correspondent au cas $d_{\text{ZnO:Al}}=0$ nm sont cohérentes avec les études réalisées par le passé et reportées dans la littérature [63]. On observe sur la figure 4.7 que l'introduction de la couche de ZnO:Al induit des interférences entre les différents rayons lumineux à l'interface ZnO:Al/CIGSe. L'épaisseur de la couche de ZnO:Al modifie le déphasage des différents rayons lumineux et influence donc fortement le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$. L'introduction de la couche de ZnO:Al permet ainsi d'augmenter le coefficient $R_{\text{CIGSe/ref}}$ dans la gamme spectrale [550 nm-1200 nm] avec un optimum autour d'une épaisseur de ZnO:Al de 100 nm. A partir de 150 nm, les interférences entrainent la diminution du coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ dans cette gamme. Il semble donc important de choisir une épaisseur de ZnO:Al autour de 100 nm pour favoriser la réflexion des photons de faible énergie. L'utilisation de ce dispositif permet de multiplier le coefficient de réflexion jusqu'à un facteur 5 pour certaines zones de la gamme spectrale.



Figure 4.7. Coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ modélisé en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al.

4.2.1.4 Influence du débit d'argon

De manière analogue, les traitements décrits précédemment permettent d'obtenir les constantes optiques de chaque couche de ZnO:Al déposée en utilisant trois débits d'argon différents (2 sccm, 6 sccm et 9 sccm) et présentant une épaisseur de 100 nm. La figure 4.8(a) montre que le débit d'argon présente une faible influence sur les constantes optiques de la couche de ZnO:Al dans la gamme spectrale [550 nm-1200 nm]. En conséquence, le coefficient de réflexion $R_{\rm CIGSe/ref}$ présenté figure 4.8(b) ne présente pas de modification significative. Toutefois, on peut noter une légère diminution du coefficient de réflexion $R_{\rm CIGSe/ref}$ de l'ordre de 5 % absolu lorsque la pression d'argon est augmentée.



Figure 4.8. a) Constantes optiques de la couche de ZnO:Al et b) Coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ en fonction du débit d'argon pendant le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de la couche de ZnO:Al.

4.2.1.5 Influence de la température de substrat

Le dernier paramètre étudié est la température de substrat pendant le dépôt de la couche de ZnO:Al. Les constantes optiques déterminées pour chaque couche et présentées figure 4.9(a) montrent que la température de substrat ne présente pas non plus d'influence significative sur les propriétés optiques de la couche de ZnO:Al dans la gamme spectrale [550 nm-1200 nm]. On peut noter toutefois une légère dégradation du coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ présenté figure 4.9(b) avec l'augmentation de la température dans la gamme spectrale étudiée.



Figure 4.9. a) Constantes optiques de la couche de ZnO:Al et b) Coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ en fonction de la température de substrat pendant le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de la couche de ZnO:Al.

4.2.1.6 Conclusion

L'étude du coefficient de réflexion en fonction des paramètres de dépôts (épaisseur, débit d'argon et température de substrat) a permis d'optimiser les propriétés optiques du réflecteur arrière dans la gamme spectrale utilisée. Il semble que le paramètre principal influant sur le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ soit l'épaisseur de la couche de ZnO:Al qui modifie les interférences entre les différents rayons lumineux à l'interface ZnO:Al/CIGSe. Le débit d'argon et la température du substrat ne présentent pas d'influence significative sur les propriétés optiques du réflecteur.

4.2.2 Réalisation de dispositifs photovoltaïques utilisant un réflecteur arrière

4.2.2.1 Etudes des couches de CIGSe crûes sur le réflecteur

Approche expérimentale

Afin de réaliser une cellule solaire utilisant un réflecteur arrière, une couche de 0,5 μ m de CIGSe est déposée suivant un procédé à 3 étapes dans les conditions standard décrites section 3.1 sur le réflecteur constitué d'une couche de molybdène standard et d'une couche de ZnO:Al. La couche de CIGSe est déposée avec un excès de cuivre important apporté durant la seconde étape pour favoriser de meilleures performances pour les cellules solaires (Cf chapitre 3, section 3.6.5). La couche de ZnO:Al est déposée par pulvérisation cathodique magnétron avec un débit d'argon de 2 sccm, une densité de puissance de 1,6 $W.\rm cm^{-2}$ et présente une épaisseur de 100 nm.

Dans la suite de l'étude, les performances présentées sont celles de la cellule solaire qui présente le meilleur rendement sur un ensemble de 12 cellules solaires de surface 0.5 cm^2 .

Morphologie et structure cristalline

La figure 4.10 montre l'image réalisée par microscopie électronique à balayage d'une couche de CIGSe crûe sur le réflecteur constitué de l'empilement ZnO:Al/molybdène. On peut observer que la taille des grains de la couche de CIGSe n'est pas modifiée par l'introduction de la couche de ZnO:Al. La figure 4.11 présente les pics de diffraction des rayons X d'une couche de CIGSe standard et d'une couche de CIGSe déposée sur le réflecteur composé de l'empilement ZnO:Al/molybdène. On peut observer la présence du pic (002) dû à la couche de ZnO:Al. La figure 4.12 montre l'élargissement de la zone angulaire du pic (002) des diagrammes DRX normalisés des couches de ZnO:Al déposées sur molybdène avec et sans la couche de CIGSe. On remarque que le pic (002) de la couche de ZnO:Al ne présente pas de modification significative après croissance de la couche de CIGSe soulignant la stabilité des propriétés structurales de la couche de ZnO:Al lors du dépôt de la couche de CIGSe.

On observe également que l'introduction de la couche de ZnO:Al modifie fortement l'orientation préférentielle suivant le plan $\{112\}$. Le rapport des intensités des pics (112)et (220)/(204) est bien supérieur à 2,5 indiquant que les cristallites sont orientées suivant le plan (112). Le tableau 4.12(b) montre que la largeur à mi-hauteur n'est pas modifiée pas l'introduction de la couche de ZnO:Al. Le gradient de composition en gallium dans la couche de CIGSe ne semble donc pas modifié lorsque la couche de CIGSe croît sur la couche de ZnO:Al.



Figure 4.10. Image réalisée par microscopie électronique à balayage de la couche de CIGSe de $0.5 \ \mu m$ déposée sur le réflecteur arrière constitué de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène.



Figure 4.11. Diagrammes DRX des couches de 0,5 μ m de CIGSe déposées sur molybdène et sur le réflecteur arrière constitué de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène.



Figure 4.12. a) Elargissement de la zone angulaire du pic (002) des diagrammes DRX normalisés des couches de ZnO:Al déposées sur molybdène avec et sans la couche de CIGSe. b) Tableau récapitulatif de la largeur à mi hauteur du pic (112) et de l'écart en composition en gallium Δx .

Influence de la sélénisation « pré-dépôt » sur les propriétés optiques du réflecteur

Le dépôt de la couche de CIGSe ayant lieu à une température de substrat élevée (580°C) sous atmosphère séléniée, il semble indispensable de vérifier le maintien des propriétés optiques du réflecteur dans de telles conditions. La couche de ZnO:Al de 100 nm déposée sur une couche de molybdène a ainsi subi une étape de sélénisation de 45 minutes à 580°C sans évaporation des éléments Cu, In et Ga. Les constantes optiques (n,k) des deux réflecteurs ayant subi ou non une étape de sélénisation sont présentés figure 4.13(a). On s'aperçoit que les constantes optiques subissent une très légère modification dans la gamme de longueur d'onde étudiée laissant penser que les propriétés optiques du réflecteur arrière ne se dégradent pas. On peut vérifier sur la figure 4.13(b) que le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ modélisé à partir des constantes optiques ne présente donc pas de dégradation significative. Cette étude permet de vérifier que les propriétés optiques de la couche de ZnO:Al ne se dégradent pas dans les conditions de dépôt de la couche de CIGSe. Il est ainsi envisageable de réaliser des cellules solaires à réflecteur à partir d'une couche de ZnO:Al.



Figure 4.13. a) Constantes optiques de la couche de ZnO:Al avant et après une étape de sélénisation de 45 minutes à 580°C. b) Coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ de la couche de ZnO:Al avant et après une étape de sélénisation de 45 minutes à 580°C.

4.2.2.2 Influence de la présence du réflecteur sur les propriétés électriques

Le rendement quantique et la caractéristique J(V) des cellules solaires à réflecteur sont présentées figure 4.14 et figure 4.15. On remarque que l'introduction du réflecteur permet une augmentation du rendement quantique dans la gamme de longueur d'onde [550 nm-1000 nm] en bon accord avec l'étude optique sur le coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$. On peut observer que le rendement quantique est meilleur pour une épaisseur de la couche de ZnO:Al de 100 nm en bon accord également avec l'étude optique. En revanche on observe que les paramètres FF et V_{oc} sont fortement diminués. Si le concept de réflecteur est intéressant pour ses propriétés optiques, les performances de la cellule solaire sont fortement impactées par l'introduction d'une couche de ZnO:Al entre le molybdène et le CIGSe. Le rendement des cellules solaires chute de 11,6 % à 1,9 % avec l'introduction de la couche de ZnO:Al. On remarque également que les rendements quantiques des cellules solaires avec réflecteur sont inférieurs au rendement quantique de la cellule solaire de référence dans la gamme de longueur d'onde [950 nm-1100 nm] suggérant des phénomènes de recombinaison.



Figure 4.14. Rendement quantique des cellule solaires à base de CIGS d'épaisseur $0.5 \ \mu m$ avec et sans réflecteur arrière. Le réflecteur arrière est composé du molybdène et d'une couche de ZnO:Al de 100 nm d'épaisseur dans un cas et de 200 nm d'épaisseur dans l'autre cas.



Figure 4.15. Caractéristique J(V) des cellule solaires à base d'une couche de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m avec et sans réflecteur arrière constitué de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène.

Les résultats obtenus pour les cellules submicrométriques à réflecteur sont cohérents avec les études reportées dans la littérature sur la modification du contact arrière. En effet, en raison de l'introduction d'une couche de ZnO:Al, la structure de bande est modifiée et devient défavorable au transport des charges dans la cellule solaire. La figure 4.16 représente la structure de bande de l'interface entre le CIGSe de type p et la couche de ZnO:Al. En raison des différents travaux de sortie entre le CIGSe (autour de 5,3 eV) et le ZnO:Al (3,7-4,4 eV [100][101]), une zone de déplétion se créé par la diffusion des électrons du ZnO:Al vers le CIGSe. Le champ électrique qui règne dans cette zone s'oppose au passage des trous augmentant les recombinaisons et induisant une chute du FF et du V_{oc} . Cette zone de déplétion permet également d'expliquer les pertes du rendement quantique dans la gamme de longueur d'onde [950 nm-1100 nm] observées avec l'introduction de la couche de ZnO:Al. En effet, le champ électrique s'oppose à la dérive vers la jonction CIGSe/CdS des électrons photogénérés proche de l'interface ZnO:Al/CIGSe.



Figure 4.16. a) Représentation des niveaux de bande des couches de CIGSe et de ZnO:Al en tenant compte des valeurs des travaux de sortie. b) Courbure de bande de la structure ZnO:Al/CIGSe en contact.

Modèle électrique
Les modèles électriques présentés dans le second chapitre ne sont plus adaptés pour décrire le comportement de la cellule solaire et il est nécessaire d'introduire une seconde diode inversée illustrée figure 4.17 pour simuler l'influence du contact arrière [102][103][104]. Dans le modèle à double diode, la première diode notée d_1 associée à la résistance R_{p1} décrit le comportement de la jonction pn à l'interface CdS/CIGSe et la seconde diode notée d_2 associée à la résistance R_{p2} permet de décrire la zone déplétion créée à l'interface CIGSe/ZnO:Al.



Figure 4.17. Schéma électrique du modèle à double diode [103].

On considère à présent les deux diodes d_1 et d_2 dont les expressions sont :

$$I_{d1} = I_{01} \left[\exp\left(\frac{V_1}{n_1 \text{kT}}\right) - 1 \right]$$

$$(4.2)$$

$$I_{d2} = I_{02} \left[\exp\left(\frac{-V_2}{n_2 \mathrm{kT}}\right) - 1 \right]$$

$$(4.3)$$

L'expression analytique de la tension en fonction du courant V(I) permet de modéliser la caractéristique de la cellule solaire à réflecteur à partir des paramètres des deux diodes représentées figure 4.19 et des fonctions de Lambert [102] :

$$V = (I + I_{gen} + I_{01})R_{p1} - \frac{A_1k_BT}{q}W\left\{\frac{q}{A_1k_BT}I_{01}R_{p1}\exp\left(\frac{q}{A_1k_BT}(I + I_{gen} + I_{01})R_{p1}\right)\right\} + \frac{A_2k_BT}{q}W\left\{\frac{q}{A_2k_BT}I_{02}R_{p2}\exp\left(\frac{-q}{A_2k_BT}(I - I_{02})R_{p2}\right)\right\} + (I - I_{02})R_{p2} + IR_s$$
(4.4)



Figure 4.18. Caractéristique J(V) de la cellules solaire à réflecteur constituée de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène modélisée par le modèle à double diode.

La figure 4.18 montre que le modèle à double diode décrit l'allure de la caractéristique J(V) de manière satisfaisante permettant d'expliquer le fonctionnement de la cellule solaire à réflecteur. Ce modèle permet en effet de comprendre pourquoi le courant de courtcircuit est faiblement impacté par l'introduction de la couche de ZnO:Al par rapport aux paramètres FF et V_{oc} .

- Pour V= 0, V_2 = -(V_1 + R_s I) < 0. la diode 2 est en « mode passant » autorisant le passage du courant.
- Quand V augmente, V_2 augmente, la diode 2 bloque progressivement le courant.

Le tableau 4.1 présente les paramètres des diodes 1 et 2 et les paramètres de la diode unique utilisée pour modéliser la cellule solaire de référence. En comparant les paramètres de la diode 1 avec ceux de la diode de référence, on s'aperçoit que la diode 1 est fortement perturbée par la présence de la seconde diode. Le courant de saturation J_{01} est assez élevé expliquant la faible valeur du V_{oc} . L'épaisseur de la couche de CIGSe étant fine $(0, 5 \mu m)$, il est possible que les zones de déplétion se recouvrent et donc que les deux diodes d_1 et d_2 ne soient pas indépendantes. La seconde diode favoriserait ainsi les recombinaisons responsables de l'augmentation des paramètre J_{01} et A_1 . On peut supposer qu'en raison de la zone de déplétion à l'interface CIGSe/ZnO:Al, il se crée une accumulation des trous qui favorise les recombinaisons dans la couche de CIGSe.



Figure 4.19. Caractéristiques a) $J_1(V_1)$ de la diode 1 et b) $J_2(V_2)$ de la diode 2 du modèle à deux diodes. Les paramètres des diodes ont été extraits à partir de la courbe de la cellule solaire à réflecteur et de l'expression (4.4).

	référence	Avec réflecteur	
	diode	diode	diode
		1	2
A	1,4	1,9	1,6
J ₀(mA.cm ⁻²)	2.10 ⁻⁹	2.10-5	8.10 ⁻⁵
$R_{p}(\Omega)$	1700	750	17

Tableau 4.1. Tableau bilan des paramètres des diodes d_1 et d_2 obtenus par le modèle à double diode pour les cellules solaires avec réflecteur et des paramètres de la diode unique utilisée pour modéliser la caractéristique de la cellule solaire de référence.

4.2.3 Traitement de la couche de ZnO:Al

L'influence de différents traitements de la couche de ZnO:Al a été évaluée sur les performances des cellules solaires. Le traitement qui a présenté le plus d'effet est le traitement de surface à l'acide chlorhydrique (HCl) présenté dans ce paragraphe. Le traitement de surface à l'acide chlorhydrique consiste à plonger la couche de ZnO:Al dans une solution très faiblement concentrée (0,01 %) pendant un temps très court de l'ordre de 5 secondes puis à plonger la couche de ZnO:Al dans une solution d'eau distillée. Ce traitement ne modifie pas l'épaisseur de la couche de ZnO:Al de 100 nm comme le montre la figure 4.20 et influe très faiblement sur la rugosité de la couche de ZnO:Al.



Figure 4.20. Image réalisée par microscopie électronique à balayage de la couche de CIGSe de 0,5 μ m déposée sur le réflecteur arrière constitué de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène avec le traitement de surface réalisé sur la couche de ZnO:Al.

La figure 4.21 montre l'influence du traitement HCl sur la caractéristique des cellules solaires. On observe que le FF et le Voc sont améliorés de manière significative. On peut sans doute expliquer l'influence du traitement HCl par son effet sur le travail de sortie de la couche de ZnO:Al. Différentes études de la littérature soulignent en effet l'influence de l'acide chlorhydrique sur le travail de sortie des oxydes transparents conducteurs comme l'ITO [105]. Le traitement HCl pourrait permettre de réduire la barrière à l'interface ZnO:Al/CIGSe responsable des recombinaisons.



Figure 4.21. Caractéristiques J(V) des cellules solaires utilisant un réflecteur arrière avec et sans traitement HCl comparées à celles de la cellule solaire de réference pour une épaisseur de la couche de CIGSe de 0,5 μ m.

	référence	réflecteur	Traitement HCl
Jsc (mA.cm ⁻²)	24,3	25,5	25,3
Voc (mV)	670	405	460
FF (%)	71	19	24
η (%)	11,6	2,0	2,8

Tableau 4.2. Performances des cellules solaires utilisant un réflecteur arrière comparées à celles de la cellule solaire de réference pour une épaisseur de la couche de CIGSe de 0,5 μ m. L'influence du traitement HCl sur les performances de la cellule solaire utilisant un réflecteur arrière est également présentée dans la troisième colonne.

Modèle électrique

Le modèle à double diode présenté dans la section précédente permet également de décrire le comportement de la caractéristique J(V) de la cellule solaire à réflecteur utilisant le traitement de surface sur la couche de ZnO:Al illustrée figure 4.22. Les paramètres des deux diodes d_1 et d_2 sont présentés dans le tableau 4.3. On remarque que le traitement HCl, induisant une amélioration des performances de la cellule solaire, modifie les paramètres A et J_0 des deux diodes. La modification des paramètres de la seconde diode J_{02} et A_2 traduit la réduction de la barrière formée à l'interface CIGSe/ZnO:Al qui pourrait être cohérente avec l'hypothèse de la modification du travail de sortie du ZnO:Al. En revanche, la variation du V_{oc} de 55 mV entre les deux cellules solaires ne peut être ajustée que par une diminution significative du paramètre J_{01} . Cette modification du paramètre J_{01} peut être expliquée par la réduction des mécanismes de recombinaison induits par la présence de la seconde diode.



Figure 4.22. Caractéristique J(V) de la cellules solaire à réflecteur constitué de la structure ZnO:Al(100 nm)/molybdène modélisée par le modèle à double diode avec et sans traitement de surface HCl.

	Avec réflecteur		Avec réflecteur +traitement HCl	
	diode 1	diode 2	diode 1	diode 2
A	1,9	1,6	1,9	1,8
J₀(mA.cm⁻²)	2.10-5	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁶	2.10-4
$R_{p}(\Omega)$	750	17	750	20

Tableau 4.3. Tableau bilan des paramètres des diodes d_1 et d_2 obtenus par le modèle à double diode pour les cellules solaires avec réflecteur avec et sans traitement de surface HCl.

4.2.4 Conclusion

Les résultats préliminaires présentés dans cette première partie soulignent la difficulté d'élaborer des cellules solaires à réflecteur. En effet, si l'étude optique a montré le potentiel du ZnO:Al comme réflecteur arrière, son impact sur les performances de la cellule solaire est tel qu'il semble difficile d'envisager la réalisation de cellule solaire à réflecteur à partir de ce matériau. En effet, malgré une légère amélioration des performances obtenue par traitement HCl, les rendements restent très faibles de l'ordre de 3 %. Ces difficultés nous ont poussé à envisager de nouvelles approches pour optimiser le principe des réflecteurs optiques et permettre l'amélioration des rendements.

4.3 Réflecteur optique à canaux

4.3.1 Concept

L'objectif de cette approche est d'améliorer les propriétés électriques de l'interface CIGSe/ZnO:Al en réalisant des contacts électroniques ponctuels entre la couche de CIGSe et la couche de molybdène. En réalisant des « canaux » dans la couche de ZnO:Al, l'idée initiale était de réaliser des passages pour les charges à travers le réflecteur arrière tout en conservant le caractère réflecteur de la couche de ZnO:Al. La cellule solaire à réflecteur présenterait ainsi des interfaces CIGSe/molybdène « standard » situées régulièrement dans la cellule solaire. La réalisation de masque nanométrique par technique de lithographie étant difficilement réalisable sur de grandes surfaces, nous avons opté en première approche pour l'utilisation de poudre pour la réalisation de canaux. Le principe appliqué pour la réalisation des canaux est détaillé sur la figure 4.23.

L'approche de canaux visant à améliorer la conductivité à travers une couche mince dans un dispositif identique n'ayant pas été proposée auparavant, il s'agit d'un travail exploratoire et novateur.



Principe de réalisation des canaux

Figure 4.23. Schéma du principe de réalisation des canaux à travers la couche de ZnO:Al.

- 1. Dans un premier temps, une solution d'eau distillée contenant de la poudre d'alumine est déposée sur un substrat de molybdène par technique de trempage. La concentration de poudre dans la solution et le type de technique determinent la densité de canaux finale. Le substrat de molybdène subit ensuite un court recuit pour évaporer le solvant.
- 2. Une couche de ZnO:Al est déposée sur le substrat de molybdène sur lequel ont été déposées les nanoparticules d'alumine.

- 3. L'empilement est disposé dans un becher d'eau distillée placé dans un bain à ultrasons qui permet de décoller les poudres du substrat de molybdène. Cette approche permet ainsi de former des canaux dans la couche de ZnO:Al.
- 4. Une couche de CIGSe est déposée suivant les procédés de co-évaporation standards sur le substrat réflecteur à canaux.

4.3.2 Réalisation expérimentale des canaux

Dépôt des particules d'alumine

La poudre initialement choisie est une poudre de particules d'alumine de taille inconnue. Afin d'étudier l'influence de la concentration de particules dans la solution initiale dans la suite de l'étude, deux solutions (A) et (B) sont choisies telles que $C_A = 4 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $C_B = 50 \text{ mg.mL}^{-1}$. Après déposition de la solution sur le substrat de molybdène, le substrat est recuit pendant un temps très court à 100 °C pour évaporer le solvant. La figure 4.24 représente les images réalisées par microscopie électronique à balayage des particules d'alumine déposées sur le substrat de molybdène pour les deux solutions initiales de concentrations différentes. On peut observer que les particules sont disposées de manière aléatoire et présentent une grande diversité de tailles allant de 100 nm jusqu'à plusieurs microns pour les concentration C_A et C_B . On remarque également que la concentration initiale de particules d'alumine dans la solution influence significativement la densité de particules sur le substrat de molybdène.



Figure 4.24. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des poudres d'alumine déposées sur un substrat de molybdène a) à partir de la solution (A) et b) à partir de la solution (B).

Réalisation des canaux

Après un temps prolongé de 20 minutes dans un bain à ultrasons, la couche de ZnO:Al présente des canaux de taille variable entre 100 nm et plusieurs microns répartis de façon non homogène. La figure 4.25 présente les images réalisées par microscopie électronique à balayage des couches de ZnO:Al pour les deux concentrations différentes. Dans les deux cas, on peut apercevoir la structure caractéristique en grain de riz du molybdène à travers

les canaux. Dans le cas d'une forte concentration en particule d'alumine, la couche se couvre d'agrégats visibles sur les figures (c) et (d). Une analyse compositionnelle par cartographie EDX présentée en figure (e) a permis d'étudier plus précisément la nature des agrégats observés. La zone de couleur bleue correspond au molybdène alors que les zones de couleur rouge et bleu foncé correspondent à la couche de ZnO:Al. On peut observer que les agrégats présentent la même composition que la couche de ZnO:Al. Il s'agit probablement de morceaux de la couche qui viennent se redéposer sur la couche de ZnO:Al.



Figure 4.25. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des couches de ZnO:Al présentant les canaux vers la couche de molybdène a) et b) réalisés à partir de la solution (A). c) et d) à partir de la solution (B). e) Mesures par cartographie EDX de la surface de la couche de ZnO:Al présentant des canaux réalisés à partir de la solution (B).

Propriétés de croissance de la couche de CIGSe

La couche de CIGSe est déposée suivant le procédé de co-évaporation à 3 étapes décrit dans le premier chapitre sur le substrat composé de la couche de ZnO:Al présentant des canaux. La figure 4.26 montre les images réalisées par microscopie électronique à balayage de canaux de 700 nm de diamètre qui permettent de former des contacts « ponctuels » entre le molybdène et la couche de CIGSe. On observe que la présence de canaux ne modifie pas la morphologie de la couche de CIGSe.



Figure 4.26. Images réalisées par microscopie électronique à balayage des canaux réalisés dans la couche de ZnO:Al entre le molybdène et le CIGSe.

4.3.3 Influence de la densité de canaux sur les performances des cellules

La caractéristique J(V) des cellules solaires à réflecteur utilisant l'approche basée sur les canaux réalisés à partir de la solution (A) est présentée figure 4.27. On observe que l'effet

des canaux sur les performances des cellules solaires à réflecteur est significatif. Il permet d'améliorer le Voc de 170 mV et le FF de 40 points. Si les performances de la cellule solaire restent inférieures à celles de la cellule solaire de référence, l'amélioration significative permet de valider la pertinence du concept de canaux à travers le réflecteur. En revanche, la présence de canaux ne modifie pas le rendement quantique; l'effet du réflecteur sur les propriétés optiques n'est donc pas modifié pas l'introduction de canaux dans la couche de ZnO:Al.



Figure 4.27. a) Caractéristiques J(V) et b) Rendement quantique des cellules solaires déposées par un procédé de co-évaporation à 3 étapes pour un molybdène standard (référence) et utilisant l'approche réflecteur et l'approche réflecteur à canaux pour une épaisseur de la couche de CIGSe de 0,5 μ m.

Modèle électrique

Le modèle électrique à double diode permet de comprendre l'effet des canaux sur les performances électriques de la cellule solaire. Il semble que les canaux permettent de réduire significativement l'impact de la zone de déplétion créée à l'interface ZnO:Al/CIGSe. La caractéristique de la cellule solaire à réflecteur basée sur l'utilisation des canaux illustrée figure 4.28 peut être effectivement modélisée par une unique diode. Ainsi, la barrière créée à l'interface ZnO:Al/CIGSe est très faible. Toutefois, les paramètres J_0 , A et R_p de la diode différents de ceux de la cellule solaire de référence suggèrent toujours la présence de mécanismes de recombinaison. En effet, si les canaux favorisent le transport des trous, il reste des zones de contact entre le ZnO:Al et le CIGSe pouvant expliquer le fait que les mécanismes de recombinaison soient toujours présents.



Figure 4.28. Caractéristiques J(V) de la cellule solaire à réflecteur et de la cellule à réflecteur utilisant l'approche des canaux modélisées respectivement par le modèle à double diode et le modèle à une diode.

	référence	Avec réflecteur		Avec réflecteur +canaux
	diode	diode	diode	diode
		1	2	
A	1,4	1,9	1,6	2,0
J ₀ (mA.cm ⁻²)	2.10 ⁻⁹	2.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁷
$R_{p}(\Omega)$	1700	750	17	500

Tableau 4.4. Tableau bilan des paramètres des diodes d_1 et d_2 obtenus par le modèle à double diode pour les cellules solaires avec réflecteur. Les cellules solaires de référence et utilisant l'approche réflecteur à canaux sont modélisées à partir du modèle à une diode.

Influence de la concentration de canaux

La figure 4.29 présente les caractéristiques J(V) des cellules solaires à réflecteur utilisant l'approche des canaux réalisés à partir des deux solutions (A) et (B) avec ($C_A < C_B$) présentées dans la section précédente. On peut remarquer que la concentration des canaux influe de manière significative sur les performances des cellules solaires. Lorsque la concentration devient importante, c'est-à-dire pour la concentration (B), l'effet bénéfique sur les performances est moins visible. Les paramètres FF et Voc sont inférieurs aux valeurs obtenues dans le cas de la concentration (A). Dans le cas des canaux réalisés à partir de la concentration (B), la surface de la couche de ZnO:Al est significativement dégradée par la présence des agrégats pouvant expliquer des performances moins élevées.



Figure 4.29. a) Rendement quantique et b) Caractéristiques J(V) des cellules solaires basées sur l'approche réflecteur à canaux pour les deux types de canaux réalisés à partir des solutions (A) et (B)

Pour les canaux réalisés à partir de la solution (B), le réflecteur ne permet plus d'augmenter le rendement quantique de la cellule solaire. Ainsi, il est probable que la modification de la couche de ZnO:Al ne permette plus d'augmenter le coefficient de réflexion. La figure 4.30 présente les coefficients de réflexion à l'interface air/ZnO:Al pour les canaux réalisés à partir des deux solutions (A) et (B) ($C_A < C_B$). On peut constater que les canaux réalisés à partir de la solution (A) ne modifient pas significativement le coefficient de réflexion spéculaire à l'interface air/ZnO:Al. En revanche, les canaux réalisés à partir de la solution (B) modifient le coefficient de réflexion spéculaire de la couche de ZnO:Al et favorisent la réflexion diffuse. Il est probable que la présence de canaux et des agrégats à la surface de la couche favorisent le coefficient de réflexion diffuse. Le coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/ZnO:Al étant fortement influencé par les interférences des rayons lumineux, la modification de la surface du ZnO:Al suffit à dégrader les propriétés optiques du réflecteur. Cette étude montre l'influence de la densité des canaux dans la couche de ZnO:Al. Il semble donc indispensable d'utiliser une concentration optimale qui permette d'améliorer le FF et le V_{oc} sans modifier les propriétés optiques du réflecteur.



Figure 4.30. a) Coefficients de réflexion spéculaire et diffuse de la couche de ZnO:Al avec et sans canaux pour les canaux réalisés à partir de la solution (A). b) Coefficients de réflexion spéculaire et diffuse de la couche de ZnO:Al avec et sans canaux pour les canaux réalisés à partir de la solution (B).

4.3.4 Influence du procédé du dépôt

L'influence du procédé de dépôt de la couche de CIGSe a été étudiée sur les performances des cellules solaires à réflecteur. Les trois procédés utilisés sont les procédés à 1, 2 et 3 étapes décrits dans le premier chapitre de la thèse. Dans chaque cas, les canaux sont réalisés à partir de la solution (A) et du protocole expérimental décrit dans la section 4.3.1. Les caractéristiques J(V) et les rendements quantiques pour les procédés de dépôt à 1 et 2 étapes sont présentés ci-dessous.

Procédé à 1 étape



Figure 4.31. Rendement quantique des cellules solaires à base de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m déposé par un procédé de dépôt à 1 étape avec et sans réflecteur.



Figure 4.32. Caractéristique des cellules solaires à base de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m déposées par un procédé de dépôt à 1 étape avec réflecteur et réflecteur à canaux.

Procédé à 2 étapes



Figure 4.33. Rendement quantique des cellules solaires à base de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m déposé par un procédé de dépôt à 2 étape avec et sans réflecteur.



Figure 4.34. Caractéristiques J(V) des cellules solaires à base de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m déposées par un procédé de dépôt à 2 étapes avec réflecteur et réflecteur à canaux.

L'impact des canaux dans la couche de ZnO:Al est très différent suivant le procédé de dépôt. Si cette nouvelle approche permet d'améliorer les performances électriques des cellules solaires dans les trois cas, son impact est tel pour le procédé à 2 étapes que les paramètres FF et Voc sont identiques à la cellule solaire de référence. Ainsi l'approche du réflecteur à canaux permet d'augmenter le J_{sc} tout en conservant le facteur de forme et la tension de circuit ouvert qui permet l'augmentation du rendement de la cellule solaire de presque 1 %. Le concept de canaux permet pour la première fois d'augmenter le rendement d'une cellule solaire à base de CIGSe sur réflecteur en dehors de l'utilisation de l'or comme réflecteur arrière.

	référence	réflecteur	avec canaux
Jsc (mA.cm ⁻²)	25,2	27,2	27,1
Voc (mV)	590	510	595
FF (%)	69	38	68
η (%)	10,3	5,2	11,0

Figure 4.35. Performances des cellules solaires à réflecteur à base de CIGSe déposées par procédé de dépôt à 2 étapes pour une épaisseur de la couche de CIGSe de $0,5 \ \mu$ m. Le tableau compare les différents types de cellules solaires : sans réflecteur (référence), avec réflecteur et réflecteur basé sur l'approche canaux.

Modèle électrique

Dans le cas du procédé de dépôt à 2 étapes, on modélise également la caractéristique de la cellule solaire à réflecteur présentée figure 4.36 à l'aide du modèle à double diode. On peut observer dans le tableau 4.5 que si la diode 2 est présente et permet d'expliquer la forme de la caractéristique, les mécanismes de recombinaison sont moins marqués que précédemment. En effet, le paramètre J_{01} est proche de la valeur obtenue pour la cellule de référence par le modèle à une diode. Il semble donc que les mécanismes de recombinaison soient moins marqués dans le cas du procédé à 2 étapes. Les deux diodes d_1 et d_2 peuvent à présent être considérées comme indépendantes. D'autre part, l'introduction des canaux dans la couche de ZnO:Al permet de supprimer les effets du contact arrière. En effet, la caractéristique de la cellule à réflecteur basée sur l'approche canaux est modélisée figure 4.36 par un modèle à une diode. Dans ce cas, les paramètres de la diode sont quasiment identiques à ceux de la cellule de référence indiquant la disparition des mécanismes de recombinaison.



Figure 4.36. Caractéristiques J(V) modélisées et expérimentales des cellules solaires à base de CIGSe d'épaisseur 0,5 μ m déposées par un procédé de dépôt à 2 étapes avec réflecteur et réflecteur à canaux.

	référence	Avec réflecteur		Avec réflecteur +canaux
	diode	diode 1	diode 2	diode
A	1,8	2,0	1,8	1,9
J ₀ (mA.cm ⁻²)	1.10-7	2.10-7	1.10-4	1.10-7
$R_{p}(\Omega)$	500	750	16	500

Tableau 4.5. Tableau bilan des paramètres des diodes d_1 et d_2 obtenus par le modèle à double diode pour les cellules solaires avec réflecteur. Les cellules solaires de référence et utilisant l'approche réflecteur à canaux sont modélisées à partir du modèle à une diode.

Etude de l'interface CIGSe/ZnO:Al

Si le concept de réflecteur à canaux permet d'augmenter le rendement dans le cas du procédé à 2 étapes, il ne permet pas l'obtention de $V_{\rm oc}$ satisfaisant dans le cas des autres procédés de dépôt. En effet, le Voc de la cellule solaire à réflecteur à canaux utilisant le procédé à 3 étapes est inférieur à 100 mV à la référence. Afin de comprendre la raison de telles différences, une étude en microscopie électronique à transmission (MET) a été initiée. Les couches de CIGSe déposées par les procédés de dépôt à 2 étapes et 3 étapes ont été analysées par technique MET-EDX dont les premières images sont présentées sur les figures 4.37 et 4.38. On observe qu'il se forme une fine couche d'épaisseur variable (10 - 50 nm)

à l'interface entre la couche de ZnO:Al et la couche de CIGSe dans le cas du procédé de dépôt à 2 étapes. En revanche, cette couche ne semble pas présente dans le cas du procédé de dépôt à 3 étapes. Il est difficile de donner la nature exacte de cette couche, toutefois un taux de cuivre très élevé de 80 % suggère que cette couche est probablement sous la forme d'oxyde de cuivre.



Figure 4.37. Image réalisée par microscopie électronique à transmission de la structure molybdène/ZnO:Al/CIGSe. La couche de CIGSe est déposée par un procédé de dépôt par co-évaporation à 2 étapes.



Figure 4.38. Image réalisée par microscopie électronique à transmission de la structure molybdène/ZnO:Al/CIGSe. La couche de CIGSe est déposée par un procédé de dépôt par co-évaporation à 3 étapes.

Dans la littérature, l'oxyde de cuivre est connu comme un matériau semi-conducteur de type p + [63]. Dans ses travaux de thèse réalisés sur des substrats réflecteurs de ZnO:Al pour les cellules à base de CIGSe, Z. Jehl a proposé d'introduire une couche d'oxyde de cuivre Cu₂O pour réduire la courbure de bande à l'interface CIGSe/ZnO:Al [63]. Si les rendements obtenus restent faibles, de l'ordre de 4 %, il observe une amélioration significative du FF et du $V_{\rm oc}$. D'après les premiers résultats de MET sur nos échantillons, on peut penser que le procédé à 2 étapes, qui débute par une étape cuivre riche (y > 1), privilégie la formation d'oxyde de cuivre à l'interface ZnO:Al/CIGSe. La couche de type p+ permettrait de limiter la barrière formée à l'interface ZnO:Al/CIGSe comme le montre la figure 4.39. Ainsi le procédé de dépôt à deux étapes pourrait permettre la formation d'un dispositif « back surface field » expliquant les meilleurs performances des cellules solaires.



Figure 4.39. Structure de bande de l'interface CIGSe/ZnO: Al avec l'introduction d'une couche de type p^+ .

4.3.5 Mécanismes de transport du réflecteur à canaux

Contrairement à toute attente, le concept de réflecteur à canaux a permis de réaliser une interface idéale entre le molybdène et le CIGSe. En effet, il est peu probable qu'une densité de canaux inhomogène en si faible concentration permette de réaliser un contact parfait seulement par la réalisation de contacts ponctuels. Il semble qu'en réalité d'autres mécanismes favorisent le transport des charges au contact arrière. En l'état actuel des connaissances, il est difficile d'expliquer les mécanismes de transport à travers les canaux de la couche de ZnO:Al. On peut toutefois proposer une première hypothèse. Différentes études dans la littérature ont souligné une légère influence d'une couche de ZnO:Al sur la diffusion du sodium et le dopage de la couche de CIGSe [106]. On peut donc supposer que lorsque l'on forme des canaux dans la couche de ZnO:Al, il se forme des zones dans la couche de CIGSe plus ou moins dopées. Les différences de dopage entre les différentes zones pourraient permettre de former un champ électrique illustré figure 4.40. Ce champ électrique horizontal orienté vers les canaux permettrait de modifier le parcours des trous vers les interfaces idéales CIGSe/molybdène. Bien entendu, il reste à démontrer la pertinence de ce premier modèle par des mesures expérimentales.



Figure 4.40. Représentation schématique du modèle de champ électrique horizontal lié au gradient de dopage.

4.3.6 Conclusion

Le quatrième chapitre a proposé l'étude d'un réflecteur arrière destiné à limiter les pertes optiques liées à la diminution de l'épaisseur de la couche de CIGSe. L'étude de la bibliographie dans ce domaine de recherche a souligné la difficulté de réaliser une cellule solaire à réflecteur. Il est en effet difficile de substituer le molybdène par un autre matériau tant ses propriétés sont inhérentes au bon fonctionnement de la cellule solaire à base de CIGSe. L'approche envisagée durant la thèse repose sur l'introduction d'une couche de ZnO:Al déposée entre la couche de molybdène et la couche de CIGSe.

Une étude optique basée sur la modélisation du coefficient de réflexion à l'interface CIGSe/ZnO:Al a permis de confirmer le potentiel du ZnO:Al comme réflecteur arrière. Cette étude a également permis d'optimiser les propriétés du réflecteur en fonction des paramètres de dépôt de la couche de ZnO:Al. Dans la gamme de longueurs d'onde étudiée, seule l'épaisseur de la couche de ZnO:Al influence le coefficient de réflexion. Si la réalisation du réflecteur arrière permet d'améliorer le rendement quantique, les cellules solaires basées sur cette approche ont présenté des rendements très faibles, de l'ordre de 3 %, en bonne cohérence avec la littérature. Il semble que l'interface ZnO:Al/CIGSe soit critique pour les performances de la cellule solaire en raison de la formation d'une structure en double diode. Afin d'optimiser les rendements des cellules solaires à réflecteur, une approche originale a été développée durant cette thèse, basée sur la réalisation de contacts électriques ponctuels entre le CIGSe et le molybdène. En réalisant des canaux dans la couche de ZnO:Al à partir d'un protocole expérimental développé au laboratoire, il est possible de former des interfaces ponctuelles idéales entre le molybdène et la couche de CIGSe sans perturber les propriétés optiques du réflecteur. Cette approche permet d'améliorer significativement les performances des cellules solaires avec une augmentation de 7 % absolu. Toutefois, le contrôle de la densité des canaux est difficile, limitant la reproductibilité des rendements quantiques. En effet, une densité de canaux trop importante ne permet plus d'augmenter le coefficient de réflexion à l'interface ZnO:Al/molybdène.

Une dernière étude a montré que l'impact du réflecteur arrière dépend fortement de la couche de CIGSe déposée. En effet, en modifiant le procédé de dépôt à 3 étapes de la couche de CIGSe par un procédé de dépôt à 2 étapes, l'impact des canaux est beaucoup plus marqué. Dans ce cas, l'approche des contacts ponctuels permet d'augmenter le rendement de la cellule solaire par l'utilisation d'un réflecteur. Toutefois, les raisons de telles différences ne sont pas comprises à ce jour. Les premiers résultats d'une étude réalisée par microscopie électronique à transmission indiqueraient la formation d'un « back surface field » dans le cas de la couche de CIGSe déposée par un procédé à 2 étapes. D'autre part, il est fort probable que la réalisation de contacts ponctuels entre les couches de molybdène et de CIGSe ne soit pas la seule explication à l'augmentation significative des performances. Un premier modèle a été proposé basé sur la formation de gradient de dopage permettant de favoriser le transport des charges.

Conclusion générale et perpectives

L'objectif de la thèse était d'étudier l'impact de la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe sur les performances des cellules solaires. La problématique de la thèse s'intéressait plus précisément à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe de 1,5 μm à 0,5 μm pour les absorbeurs déposés par un procédé de dépôt par co-évaporation à 3 étapes. Une étude préliminaire a souligné une forte diminution de l'ensemble des paramètres $J_{\rm sc}$, $V_{\rm oc}$ et FF, responsable d'une réduction du rendement de 5 % absolu. Le travail de la thèse s'est concentré sur la compréhension des phénomènes responsables de la chute significative de performance afin de pouvoir proposer des solutions pour conserver des hauts rendements.

L'investigation des mécanismes de recombinaison a constitué l'objet du troisième chapitre. Dans cette thématique, le principal apport de la thèse a été de remettre en cause le rôle de l'interface molybdène/CIGSe dans la chute des performances. En dehors de la problématique très spécialisée des absorbeurs déposés par technique de dépôt par co-évaporation à 3 étapes, cette conclusion permet d'envisager la réduction de la couche de CIGSe pour l'ensemble des méthodes de dépôt sans chute des paramètres FF et $V_{\rm oc}$. On peut ainsi envisager la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe par les techniques à bas coût de composition homogène assez proche des couches obtenues par un procédé de dépôt à 1 étape.

Le diagnostic opto-électrique a montré qu'il est également possible de diminuer l'épaisseur de la couche de CIGSe déposée par un procédé de dépôt à 3 étapes sans chute de performance. La démarche d'investigation a permis d'identifier une zone riche en sodium liée à la phase de recristallisation qui semble avoir une forte influence sur les mécanismes de recombinaison. La compréhension des phénomènes mis en jeu à travers la proposition d'un modèle a permis de proposer des solutions pour réduire les recombinaisons. Des rendements supérieurs à 12,5 % peuvent être atteints pour une épaisseur de CIGSe de l'ordre de 0,5 μm en contrôlant la concentration de sodium de la couche de CIGSe ou la phase de recristallisation. Il sera toutefois nécéssaire de confronter le modèle proposé avec une technique de caractérisation de type SIMS permettant de confirmer l'évolution de la position de la zone riche en sodium avec la réduction de l'épaisseur. Une collaboration débutée durant la thèse n'a pas pu permettre cette étude en raison d'une défaillance technique.

La thèse a montré la possibilité de réaliser des cellules solaires à base de CIGSe de 0,5 μ m d'épaisseur sans réduction des paramètres FF et V_{oc} . On peut à présent envisager d'élargir la problématique de la thèse aux absorbeurs de CIGSe dont l'épaisseur est inférieure à 0,5 μ m.

Le dernier chapitre a exploré de nouvelles approches visant à réduire les pertes optiques liées à la réduction de l'absorption de la couche de CIGSe. L'étude s'est focalisée sur l'introduction d'un réflecteur optique réalisé à partir d'une couche de ZnO:Al déposée entre la couche de molybdène et la couche de CIGSe. L'apport majeur de la thèse repose sur la proposition du concept de contact électrique ponctuel visant à améliorer le contact électrique à l'interface ZnO:Al/CIGSe. Cette approche permet d'améliorer significativement les performances des cellules solaires à réflecteur. Dans le cas des cellules solaires à base de CIGSe déposé par un procédé de dépôt par co-évaporation à 2 étapes, le concept de contact ponctuel permet d'augmenter le rendement par rapport à la cellule de référence. Si nous avons montré le potentiel du concept de contact électrique ponctuel pour les cellules solaires à réflecteur, de nombreuses interrogations subsistent. Une étude financée dans le cadre du projet ULTRACIS (ANR Progelec 2012) aura justement pour objectif de poursuivre le développement de l'approche de réflecteur à canaux proposée durant cette thèse.

Parmi les nombreux défis soulevés par cette approche, nous chercherons à optimiser les performances des cellules solaires à réflecteur à base de CIGSe déposé par un procédé de dépôt par co-évaporation à 3 étapes. Il semble que la formation d'une couche d'oxyde de cuivre formée à l'interface ZnO:Al/CIGSe puisse expliquer les performances remarquables observées pour le procédé de dépôt à 2 étapes. On peut ainsi envisager d'optimiser les performances des cellules à réflecteur à base de CIGSe déposé par un procédé de dépôt à 3 étapes en introduisant une couche d'oxyde de cuivre entre le molybdène et le CIGSe. La compréhension des mécanismes de transport des charges à travers les canaux semble également nécessaire à l'optimisation de cette approche pour l'ensemble des procédés de dépôt de la couche de CIGSe.



Figure 4.41. Représentation schématique du réflecteur arrière réalisé à partir de l'empilement ZnO:Al/aluminium/molybdène. La couche de ZnO:Al pourrait permettre de limiter la diffusion des atomes d'aluminum dans la couche de CIGSe.

On peut envisager l'optimisation du concept de contact électrique ponctuel en utilisant des techniques permettant la réalisation d'une densité de canaux homogène. Des techniques de dépôt telles que la nanolithographie permettraient de comprendre l'influence de la densité et de la taille des canaux sur les performances électriques. Cette approche permettrait également d'augmenter la reproductibilité par le contrôle de la densité de canaux. On peut également envisager d'élargir le concept de contact électrique ponctuel pour des réflecteurs plus efficaces que celui étudié dans la thèse. Le réflecteur réalisé à partir de l'empilement ZnO:Al/molybdène présente un coefficient de réflexion $R_{\text{CIGSe/ref}}$ maximal de 0,6 qui pourrait être optimisé. Différentes études théoriques ont souligné le potentiel de l'aluminium comme réflecteur arrière [99]. Afin d'éviter la diffusion du métal dans la couche de CIGSe, on peut envisager de combiner différentes couches comme l'illustre la figure 4.41. Cette approche proposée théoriquement associée au concept de contact électrique ponctuel permettrait d'optimiser les propriétés du réflecteur arrière.

4.3 Réflecteur optique à canaux

Bibliographie

- [1] European Photovoltaïc Industry Association (EPIA)
- [2] H. Mathieu. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Dunod. 2004.
- [3] M.A. Green. Solar cell efficiency tables (version 39). Prog. Photovolt: Res. Appl., 20:12–20, 2012.
- [4] EPIA European Photovoltaïc Industry Association (EPIA). Global market outlook for photovoltaics until 2014. Acta Materialia. 2010.
- [5] F. Pianezzi et al. Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films. Nature Materials, 10:857-861, 2011.
- [6] W.N. Shafarman et L. Stolt. Chapter 13 in Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Ed. by A. Luque and S. Hegedus. John Wiley & Sons. 2003.
- [7] L. Kazmerski et al. Appl. Phys. Lett., 29:268–269, 1976.
- [8] W. Chen, R. Mickelsen. Dans Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. 1982.
- [9] W. Chen et al. Dans Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. 1987.
- [10] J. Hedström et al. Dans Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf. 364-371. 1993.
- [11] A. Gabor et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 4:247-260, 1996.
- [12] L. Stolt, M. Bodegård et J. Hedström. The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications. Page 1743. Amsterdam 1994.
- [13] U. Rau et al. Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. Sol. State Comm., 59:107, 1998.
- [14] L. Kronik, D. Cahen, et H.W. Schock. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. Adv. Mater., 10(1):31-36, 1998.
- [15] S.H. Wei, S.B. Zhang et A. Zunger. Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂ thin films. *Journal of applied physics*, 85:7214–7218, 1999.
- [16] M. Ruckh et al. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. Solar Energy Materials & Solar Cells, 41-42-:335-343, 1996.
- [17] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, et P. Predecki. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260:26-31, 1995.
- [18] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, et T. Wada. Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/MoSe₂/Mo structure. Solar Energy Materials & Solar Cells, 67:209-215, 2001.
- [19] J. Kessler, K.O. Velthaus, M. Ruckh et al. Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics. Dans Proceeding of 6th IPSEC. 1005-1009. New Delhi, India. 1992.
- [20] J. Kessler, O. Lundberg, J. Wennerberg et L. Stolt. Optimization of rf-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In, Ga)Se₂ based devices. Dans proceeding of 16th EPVSEC. Glasgow. 2000.
- [21] B.J. Stanbery. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. Crit.Rev. Solid State, 27:73, 2002.
- [22] T. Haalboom, F. Ernst, T. Gôdecke. Phase equilibria of Cu-In-Se, stable states et non-equilibrium states of the In₂Se₃-CuSe₂ subsystem. Z Metallkd, 91:622, 2000.
- [23] H. Marko, Développement de dispositifs photovoltaiques à base de CIGSe à grande bande interdite, PhD thesis, Institut polytechnique de Grenoble, 2010.
- [24] S.B. Zhang, S.H. Wei et A. Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic structural and defect properties. Appl. Phys. Lett., 72:3199, 1998.

- [25] S.B. Zhang, S.H. Wei et A. Zunger. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57:9642-9656, 1998.
- [26] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald et H.W. Schock. Chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. Journal of applied physics, 73:2902, 1993.
- [27] A.J. Nelson, D.W. Niles, D. Rioux, R. Patel et H. Hochst, "Soft x-ray photoemission investigation on the effect of In doping in CdS/CuInSe₂ heterojunction formation", *Journal of applied physics* 72:5888, 1992.
- [28] M. A. Contreras *et al.* On the role of Na and modifications to Cu(In, Ga)Se₂, absorber materials using thin-mf (m=Na, k, cs) precursor layers. 26th PVSC, 1997.
- [29] D. Braunger et al. Infuence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362:161-166, 2000.
- [30] P. Bommersbach, L. Arzel, M. Tomassini, E. Gautron, C. Leyder, M. Urien, D. Dupuy et N. Barreau. Influence of Mo back contact porosity on co-evaporated Cu(In, Ga)Se₂ thin film properties and related solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 10:1002, 2011.
- [31] E. Gautron, M. Tomassini, L. Arzel et N. Barreau. Investigation of intergrain compounds in sputtered mo films applied in Cu(In, Ga)Se₂-based solar cell. Surf. coat. technol., 211:29-34, 2012.
- [32] M. tomassini. Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu(In, Ga)Se₂ co-évaporé. PhD thesis, Université de Nantes, 2013.
- [33] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel et J. Kessler. Recrystallization of Cu(In, Ga)Se₂ layers grown by three-step processes: a model based on grain boundary migration. Acta Materialia, 58:5572–5577, 2010.
- [34] T. Painchaud. Mécanismes de croissance des couches minces de Cu(In, Ga)Se₂ co-évaporées : vers des synthèses rapides et à basse température. PhD thesis, Université de Nantes, 2010.
- [35] F. Couzinie-Devy, E. Cadel, N. Barreau, L. Arzel et P. Pareige. Atom probe study of cu-poor to Cu-rich transition during Cu(In, Ga)Se₂ growth. Appl. Phys. Lett., 99:232108, 2011.
- [36] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann et M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %. Prog. Photovolt: Res. Appl., 19:894–897, 2011.
- [37] R. Gay et al. Proc. 12th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion. 54:935–938, 1994.
- [38] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P.P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen et O. Kerrec. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. Sol. Energy, 77:725-737, 2004.
- [39] V.S. Saji, S.M. Lee, C.W. Lee. Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells by electrodeposition. Journal of the Korean Electrochemical Society, 14(2):61-70, 2011.
- [40] W. Wang, S.Y. Han, S.J. Sung, D.H. Kim et C.H. Chang. 8.01 % Cu(In, Ga)Se₂ solar cells fabricated by air-stable low-cost inks. *Chem. Phys.*, 14:11154–11159, 2012.
- [41] W.N. Shafarman et J. Zhu. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(In, Ga)Se₂ films and devices. *Thin Solid Films*, 361:473, 2000.
- [42] J. Kessler, J. Schöldström et L. Stolt. Rapid Cu(In, Ga)Se₂ growth using end point detection. Dans Proc. 28th IEEE PVSC 509. 2000.
- [43] I. Repins, M. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, Y. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston. Characterization of 19,9 % efficient Cu(In, Ga)Se₂ absorbers. PVSC, 10:1109, 2008.
- [44] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann et M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %. Prog. Photovolt: Res. Appl., 19:894-897, 2011.
- [45] A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk et R. Scheer. Transfer of Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films*, 480:515, 2005.
- [46] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt. The effect of Ga-grading in Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:520-525, 2005.
- [47] S. Schleussner. Cu(In, Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with ZrN as a Back Contact. PhD thesis, Universität von Uppsala, 2011.

- [48] H. Zervos. Highlights of photovoltaics beyond conventional silicon europe 2009. Printed Electronics WORLD, 2009.
- [49] Cabinet Oakdene Hollins. Investing in critical metals. site internet officiel :Http://www.oakdenehollins.co.uk/media/999/MetInvest_Report_Final.pdf.
- [50] Http://www.ecoinfo.cnrs.fr. .
- [51] Site internet officiel de l'entreprise Nanosolar : Http://www.nanosolar.com
- [52] Site internet officiel de l'entreprise ISET : Http://www.isetinc.com
- [53] D.L. Young, J. Keane, A. Duda, J.A.M. AbuShama, C.L. Perkins, M. Romero et R. Noufi. Improved performance in ZnO/CdS/CuGaSe₂ thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11(8):535–541, 2003.
- [54] D. Fuertes Marrón. Structural and electronic characterisation of thin-film solar cells based on CVDgrown CuGaSe₂. PhD thesis, Freien Universität Berlin, 2003.
- [55] Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B. Walker, E. Stach, H.W. Hillhouse, et R. Agrawal. Fabrication of 7.2 % efficient CZTSe solar cells using CZTSe nanocrystals. J. AM. CHEM. SOC, 132:17384– 17386, 2010.
- [56] W.N. Sharaman, R.W. Birkmire, S. Marsillac, M. Marudachalam, N. Orbey et T.W.F. Russell. Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(In, Ga)Se₂, films and devices. Dans 26th TEEE PVSC Anaheim. 1997.
- [57] T. Negami, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, N. Kohara et T. Wada. Effect of the absorber thickness on performance of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. Proceedings of the 2nd WCPEC, Vienna 1181:1184 (1998).
- [58] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmström, M. Bodegard, L. Stolt, U. Rau, H.W. Schock et J.H. Werner. Back surface band gap gradings in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1,2):11–13, 2001.
- [59] O. Lundberg, M. Bodegard, J. Malmström et L. Stolt. Influence of the Cu(In, Ga)Se₂ thickness and Ga grading on solar cell performance. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11(2):77–88, 2003.
- [60] H.W. Schock, U. Rau. Appl. Phys. A, 69:131, 1999.
- [61] M. Gloeckler et J.R. Sites. Potential of submicrometer thickness Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. J. Appl. Phys., 98(10):103703, 2005.
- [62] A. Kanevce. Anticipated performance of Cu(In, Ga)Se₂ solar cell in the thin film limit. PhD thesis, Colorado State University, 2007.
- [63] Z. Jehl. Réalisation de cellules solaires à base d'absorbeurs ultra-minces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGSe). PhD thesis, Université Paris XI, 2012.
- [64] M. Bouttemy, P. Tran-Van, I. Gerard, T. Hildebrandt, A. Causier, J.L. Pelouard, G. Dagher, Z. Jehl, N. Naghavi, G. Voorwinden, B. Dimmler, M. Powalla, J.F. Guillemoles, D. Lincot, A. Etcheberry, Thinning of CIGS solar cells: Part I: Chemical processing in acidic bromine solutions. *Thin Solid Films*, 519 (21) 7207:7211, 2011.
- [65] Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J.F. Guillemoles, D. Lincot .Thinning of CIGSe solar cells: part II: cell characterizations. *Thin Solid Films*, 519(21):7212–7215, 2011.
- [66] B. Morel. Caractérisations électriques de cellules solaires à base de couche de Cu(InGa)Se₂ amincie. PhD thesis, Université Paris VI, 2012.
- [67] A. Han, Y. Zhang, W. Song, B. Li, W. Liu, et Y. Sun. Structure, morphology and properties of thinned Cu(In, Ga)Se₂ films and solar cells. *Semicond. Sci. Technol.*, 27:35022, 2012.
- [68] S.H. Wei et A. Zunger. Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction. Appl. Phys. Lett., 63(18):2549, 1993.
- [69] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, et M. Kitagawa. Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67(1,4):83-88, 2001.
- [70] A.J. Nelson, D.W. Niles, D. Rioux, R. Patel, et H. Hochst. Soft x-ray photoemission investigation on the effect of in doping in CdS/CuInSe₂ heterojunction formation. J. Appl. Phys., 72(12):5888, 1992.

- [71] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, et T. Wada. Mose₂ layer formation at Cu(In, Ga)Se₂/Mo interfaces in high efficiency Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. Jap. J. Appl. Phys., 37:71, 1998.
- [72] D.J.L. Brémaud. Investigation and Development of CIGS Solar Cells on Flexible Substrates and with Alternative Electrical Back Contacts. PhD thesis, ETH ZURICH, 2009.
- [73] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami et T. Wada. Characterization of the Cu(In, Ga)Se₂/Mo interface in CIGSe solar cells, *Thin Solid Films*, 387:118-122, 2001.
- [74] M.D. Archer, R. Hill, U. Rau, HW. Schock. Clean Electricity From Photovoltaics. Imperial College Press, 2001.
- [75] O. Stenzel. The physics of Thin Film Optical Spectra. Springer, 2005.
- [76] A.B. Djurisic, T. Fritz et K. Leo. Modelling the optical constants of organic thin films: impact of the choice of objective function. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2(5):458-464, 2000.
- [77] A.B. Djurisic, Y. Chan, E.H. Li. Progress in the room temperature optical functions of semiconductors. *Material science and engineering*, 38(6):237-293, 2002.
- [78] T. Kawashima, S. Adachi, H Miyake, K. Sugiyama. Optical constants of CuGaSe₂ and CuInSe₂. J. Appl. Phys., 84(9):5202, 1998.
- [79] W. Shockley et H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells J. Appl. Phys. 32, 510, 1961.
- [80] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, et H.W. Schock. Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. part I. transport analysis. J. Appl. Phys., 87(1):584, 2000.
- [81] H.W. Schock, U. Rau. Electronic properties of Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells, recent achievements, current understanding, and future challenges. Appl. Phys. A, 69:131-147, 1999.
- [82] R.H. Bube. Photoelectronic Properties of Semiconductors. 1992.
- [83] U. Rau. Tunneling-enhanced recombination in Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells. Appl. Phys. Lett., 74:111, 1999.
- [84] U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock, F. Engelhardt et T. Meyer. Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:298–302, 2000.
- [85] A.G. Chynoweth, W.L. Feldmann, R.A. Logan. Excess tunnel current in silicon esaki junctions. *Physical review online archive*, 121:684–694, 1961.
- [86] J. Furlan, Z. Gorup, F. Smole et M. Topic. Tunnelling-assisted generation-recombination in pn asi junctions. Solid-State Electronics, 43(9):1673-1676, 1999.
- [87] M. Turcu, O. Pakma et U. Rau. Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2598, 2002.
- [88] O. Kluth, B. Rech. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 351:247–253, 1999.
- [89] O. Kluth, F. Smole, M. Topic J. Krc, M. Zeman. Effect of surface roughness of ZnO:Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 426:296–304, 2003.
- [90] M. Pawlowski, P. Zabierowski, R. Bacewicz, N. Barreau. Influence of Ga-notch position on recombination processes in Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells investigated by means of photoluminescence. *Thin Solid Films*, 535:336-339, 2013.
- [91] P.D. Paulson, R.W. Birkmire, et W.N. Shafarman. Optical characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. J. Appl. Phys. 94,2: 879-888, 2003.
- [92] F. Couzinie-Devy. Cellules solaires à base de Cu(In, Ga)Se₂: Adaptation des propriétés de l'absorbeur à la couche tampon d'(In, Al)₂S₃ co-évaporée. PhD thesis, Université de Nantes, 2009.
- [93] J. Furlan. Tunnelling generation-recombination currents in a-Si junctions. Progress in Quantum Electronics, 25:55–96, 2001.
- [94] K. Orgassa, H.W. Schock, J.H. Werner. Alternative back contact materials for thin film CIGSe solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432:387–391, 2003.
- [95] J. Malmström, S. Schleussner, L. Stolt. Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells with a ZrN back reflector. Appl. Phys. Lett., 85:2634, 2004.
- [96] S. Schleussner. Cu(In, Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells with ZrN as a Back Contact. PhD thesis, Universität von Uppsala, 2011.

- [97] J.N. Dahan, Z. Jehl, T. Hildebrandt, J.F. Guillemoles *et al.* Optical approaches to improve the photocurrent generation in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with absorber thicknesses down to 0.5 μm. J. Appl. Phys. 112, 094902, 2012.
- [98] Z. Jehl, N. Naghavi, F. Erfurth, J.F. Guillemoles, I. Gérard, A. Etcheberry, J.L. Pelouard, S. Collin, G. Voorwinden, L. Kao, et D. Lincot. Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells : proof of concept study by chemical etching and gold back contact engineering. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20:582–587, 2012.
- [99] A. Campa, J. Krc, J. Malmström, M. Edoff, F. Smole, M. Topic. The potential of textured front ZnO and flat tco/metal back contact to improve optical absorption in thin Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 515:5968-5972, 2007.
- [100] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, and S. T. Lee. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 83(9):1875-1877, 2003.
- [101] A. Romeo, H. Zogg, A.N. Tiwari F.J. Haug, D. Rudmann. Electrical properties of the heterojunction in Cu(In, Ga)Se₂ superstrate solar cells. *Photovoltaics Specialists Conference*, New Orleans. IEEE, 2002.
- [102] B. Romero, G. del Pozo, B. Arredondo. Exact analytical solution of a two diode circuit model for organic solar cells showing s-shape using lambert w-functions. *Solar Energy*, 86:3026–3029, 2012.
- [103] B. Romero, G. del Pozo, B. Arredondo. Evolution with annealing of solar cell parameters modeling the s-shape of the current voltage characteristic. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104:81–86, 2012.
- [104] S.H. Demtsu, J.R. Sites. Effect of back-contact barrier on thin-film cdte solar cells. Thin Solid Films, 510:320–324, 2006.
- [105] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.T. Lai, P.C. Chui, W.K. Cha et S.Y. Liu. Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments. *Thin Solid Films*, 477:57–62, 2005.
- [106] T. Nakada, T. Mise, T Kume et A. Kunioka. Superstrate type CIGSe thin film solar cell buffer layers-A novel approach to 10 % efficiency. 2nd World conference on photovoltaic solar energy conversion, July 1998, Austria.

Cellules solaires à base de couche mince de Cu(In,Ga)Se₂ submicrométrique : optimisation des performances par ingénierie optique et électronique

La réduction de l'épaisseur de la couche absorbante dans la technologie des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) constitue un sujet d'importance en permettant de réduire l'utilisation des matériaux et le temps de dépôt. Ce travail s'intéresse plus particulièrement aux couches de CIGSe déposées par procédé de coévaporation en 3 étapes et montre que la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe de 1,5 µm à 0,5 µm entraine la dégradation significative des performances des cellules solaires. Une première cause semble liée à la présence de phénomènes de recombinaison qui deviennent significatifs pour les cellules solaires à base de CIGSe submicrométrique. L'étude des mécanismes de recombinaison nous a permis de proposer des solutions permettant de réduire fortement les pertes d'origine électronique et atteindre des rendements de 12,7 % pour une épaisseur de CIGSe de 0,5 µm. La dégradation des performances est également liée à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe qui induit une réduction de la quantité de photons absorbés. Afin de compenser ce défaut de capacité d'absorption, une approche basée sur un réflecteur arrière a été développée à partir de l'introduction d'une couche de ZnO:Al entre la couche de molybdène et la couche de CIGSe. Les difficultés rencontrées pour réaliser des cellules solaires à réflecteur sans dégradation des propriétés électriques, nous ont poussés à proposer une approche basée sur la réalisation de contacts électriques ponctuels entre le CIGSe et le molybdène. Les premiers résultats soulignent la pertinence de cette approche qui permet, dans certaines conditions, de réaliser un gain optique tout en conservant des propriétés électriques satisfaisantes.

Mots clés : cellules solaires, couche mince, Cu(In,Ga)Se₂, submicrométrique, ingénierie électronique, ingénierie optique, réflecteur arrière.

Solar cell based on submicronic Cu(In,Ga)Se₂ thin film : performance improvement through optical and electronic engineering

The decrease of absorber thickness in co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ based solar cell is important for both material consumption and production cycle time issues. This work proposes an analysis of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells deposited by multi-source physical vacuum evaporation using 3-stage process with absorber thickness reduced from 1.5 μ m to 0.5 μ m. The present contribution aims at drawing a diagnostic of the origins of the efficiency loss, discriminating optical loss and electrical issues. Electrical loss seems to be due to the formation of unfavourable electrical properties for the thinnest absorbers. The investigation of recombination mechanisms enabled us to propose adapted solutions to avoid electrical loss leading to efficiency loss due to a reduced absorption of photons, we introduced a back contact reflector based on a ZnO:Al layer deposited between the molybdenum layer and the CIGSe layer. We proposed an approach based on electrical point contact between the CIGSe layer and the molybdenum layer in order to allow optical gain without electrical losses due to the introduction of ZnO:Al layer. The better performances of solar cells underline the potential of this approach to improve significantly the efficiencies of submicron absorber CIGSe solar cells.

Key word : solar cells, thin film, Cu(In,Ga)Se₂, submicronic, electronic engineering, optical engineering, back reflector.