



UNIVERSITAT POLITÈCNICA de VALÈNCIA (UPV)  
INSTITUT DE DISSENY I FABRICACIÓ (IDF)



# **Elaboration et caractérisation de couches minces de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS) pour cellules solaires**

Présenté par :  
**N'GUESSAN Armel Ignace**

Thèse de doctorat

Superviseurs:

**Prof. Dr. Marí Soucase Bernabé**  
**Dr. Soro Donafologo**

Departamento de Física Aplicada-IDF  
Universitat Politècnica de Valencia (Spain)

Février 2024



UNIVERSITAT POLITÈCNICA de VALÈNCIA (UPV)  
INSTITUT DE DISSENY I FABRICACIÓ (IDF)



# Elaboration et caractérisation de films minces de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS) pour cellules solaires

Présenté par :  
**N'GUESSAN Armel Ignace**

Thèse de doctorat

Superviseurs:

**Prof. Dr. Marí Soucase Bernabé**  
**Dr. Soro Donafologo**

Departamento de Física Aplicada-IDF  
Universitat Politècnica de Valencia (Spain)

Février 2024

## **DEDICACE**

*A ma famille*

## REMERCIEMENTS

*Je remercie l'Université Polytechnique de Valence, à travers elle toute l'administration pour m'avoir accepté au sein de leur institution pour y effectuer cette thèse de doctorat.*

*Mes vifs remerciements vont à l'endroit de Monsieur **Sánchez Ruiz, Luis Manue** Professeur Titulaire, président de ce jury de soutenance pour ses critiques avisés qui ont contribué à l'amélioration de ce travail.*

*Je remercie Monsieur **Nafidi, Abdelhakim** Professeur Titulaire, Monsieur **Baneto, Mazabalo** Professeur Titulaire et Monsieur **Arbaoui, Asmae** Professeur Titulaire les rapporteurs pour leur contribution à l'amélioration de ce mémoire*

*Je tiens à exprimer avant tout mes sincères remerciements, mon respect et mon admiration à Monsieur **Bernabé Marí SOUCASE**, Professeur Titulaire à l'Université Polytechnique, **Co-Directeur** de cette Thèse et Directeur Laboratoire Instituto de Diseño y Fabricació (IDF), pour m'avoir accepté comme étudiant chercheur dans son prestigieux groupe de recherche, pour sa supervision bienveillante et son soutien, ses conseils tout au long de ces années d'études.*

*Je veux remercier particulièrement Monsieur **Donafologo Soro**, Maître de Conférence au Département des Sciences et Technologie de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) d'Abidjan, Côte d'Ivoire, **Co-Directeur** de ce mémoire grâce à qui j'ai pu bénéficier d'une bourse de l'organisme Erasmus+ KA107 pour son orientation sur le choix du sujet, sa disponibilité, son soutien moral, intellectuel, financier et sa rigueur qui ont contribué à réaliser mon programme de doctorat et à la rédaction de ce mémoire.*

*Je suis immensément redevable au **Dr. Amal Bouich**, qui m'a toujours supervisé à chaque instant de mon travail expérimental. Elle m'a fourni la base de connaissances pour mes activités de recherche à Universitat Politècnica de València (UPV), m'a montré les techniques d'analyse et caractérisation de mes échantillons, m'a permis d'en apprendre davantage dans ce domaine professionnel et m'a donné l'occasion de collaborer avec d'autres chercheurs.*

*Mes remerciements aux membres de Instituto de diseño y Fabricación (IDF), Universitat Politècnica de València (UPV), entre autres **Dr Júlia Marí Guaita**, **Dr Shafi Ullah** et surtout au*

*Directeur le **Professeur Dr. Mario Lledó** pour leur savoir qu'il a mis à notre disposition afin de mener à bien nos travaux.*

*Je remercie également **Mrs. Elena Taulet Grech** et **Mrs. María José Vilar Senent** pour leurs soutiens pendant l'inscription de la bourse Erasmus+ KA107 - UPV - PhD Student mobilities. Cette étude n'aurait pas été possible sans ce soutien financier. Au **Prof. Lassiné Ouattara**, directeur de L'ENS, au **Prof. Siaka Touré**, directeur du Laboratoire de l'Energie Solaire à l'UFHB, au **Dr Sylla Adama**, sous-directeur du Laboratoire de l'Energie Solaire à l'UFHB mon enpour leurs enseignements de qualités et leurs leaderships.*

*A tous **ceux** qui n'ont pas été cité ici, dont l'aide a été précieuse d'une manière ou d'une autre dans la réalisation de ce travail, que DIEU se souvienne de vous à tous égards.*

***A DIEU soit la gloire***

## Résumé :

Notre projet de recherche vise le domaine des énergies renouvelables et plus spécifiquement l'énergie solaire photovoltaïque, c'est-à-dire les cellules solaires, en consacrant à élaboration de films minces de Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium ou Sulfure ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se,S})_2$ ) avec des techniques à faible coût.

La plupart des cellules basées sur le CIGS utilisent le CdS comme couche tampon. Dans notre expérience, nous utiliserons une autre couche tampon telle que  $\text{SnS}_2$  ou  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  comme alternative au CdS pour améliorer notre cellule. L'étude portera sur le contact tampon/absorbeur afin de réduire la recombinaison.

Dans ce présent travail, nous rapportons ici l'enquête expérimentale sur l'élaboration et la caractérisation de la chalcopyrite Cuivre, indium, gallium et sélénium ou sulfure (CIGS) par la technique d'électrodéposition et la technique de pulvérisation. En outre, nous nous concentrerons sur le contact entre la couche génératrice qui est l'absorbeur et le circuit externe. Les propriétés électriques de ce contact dépendent essentiellement du processus de dépôt de la couche d'absorbeur sur le contact arrière utilisé. Il sera donc nécessaire de contrôler la croissance de la couche interfaciale  $\text{MoSe}_2$  entre l'absorbeur et le contact arrière dans le cas du Molybdène afin d'obtenir un rendement optimal. Bien évidemment, le rendement de la cellule dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et varie en fonction des méthodes de fabrication, notamment de la couche d'absorbeur CIGS. Dans notre cas, les techniques utilisées sont l'électrodéposition et la pyrolyse par pulvérisation pour le dépôt des films de CIGS. Ces techniques sont moins chères, pratiquement réalisables en laboratoire et donnent de bonnes performances.

Par conséquent, nous étudierons, en utilisant des techniques de dépôt à faible coût, les performances de la cellule avec une couche de  $\text{MoSe}_2$  comme couche interfaciale et l'effet de la bande interdite de la couche formée et de la couche tampon utilisée sur les paramètres des cellules solaires CIGS.

Les résultats de cette étude pourraient contribuer à améliorer les performances des cellules solaires CIGS en utilisant des techniques peu coûteuses.

**Mots-clés :** CIGS, substrat, technique de pulvérisation, électrodéposition, couche active, couche tampon, potentiel, pH

**Abstract:**

Our research project aims at the field of renewable energies and more specifically, photovoltaic solar energy, i.e. solar cells, our study focuses on the elaboration of Copper-Indium-Gallium-Selenium or Sulfide ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se,S})_2$ ) thin films for solar cells with low-cost techniques also to develop the performance of the typical solar cell structure: n-ZnO/i-ZnO/n-tampon/p-CIGS/p+-MoSe<sub>2</sub>/back contact.

Most of the CIGS based cells use CdS as a buffer layer. In our experiment, we will make use of another buffer layer such as SnS<sub>2</sub> or ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> as an alternative to CdS to improve our cell. The investigation will be carried out on the buffer/absorber contact to reduce recombination.

In addition, we will focus on the contact between the generating layer which is the absorber and the external circuit. The electrical properties of this contact depend essentially on the deposition process of the absorber layer on the back contact used. It will thus be necessary to control the growth of the MoSe<sub>2</sub> interfacial layer between the absorber and the back contact in the case of Molybdenum in order to obtain an optimal yield. Obviously, the yield of the cell depends on a large number of experimental parameters and varies according to the fabrication methods, especially of the CIGS absorber layer. In our case the techniques used are electrodeposition and spray pyrolysis for the deposition of CIGS films, these techniques are cheaper, practically feasible in the laboratory and give good performance.

Therefore, we will investigate, using low-cost deposition techniques, the performance of the cell with a MoSe<sub>2</sub> layer as an interfacial layer and the effect of the bandgap of the formed layer and the buffer layer used on the parameters of the CIGS solar cells.

The results of this study could help to improve the performance of the CIGS solar cell using low-cost techniques.

**Keywords:** CIGS, substrate, sputtering technique, electrodeposition, active layer, tampon layer, potential, pH

## Resumen en Castellano

Este proyecto de investigación se centra en el campo de las energías renovables y más concretamente de la energía solar fotovoltaica.

La tesis se ha focalizado en el desarrollo de películas delgadas de Cobre-Indio-GalioSelenio o Sulfuro ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se,S})_2$ ) con técnicas de bajo coste.

La mayoría de las celdas basadas en CIGS utilizan el CdS como capa de búfer. En nuestro experimento, usaremos otra capa de tampón como  $\text{SnS}_2$  o  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  como alternativa a CdS para mejorar nuestra célula. El estudio se centrará en el contacto tampón/absorbedor para reducir la recombinación.

En este trabajo, reportamos la investigación experimental del desarrollo y desarrollo de la caracterización de la calcopirita de cobre, indio, galio y selenio (CIGS) por la técnica de electrodeposición y pulverización. Además, nos hemos centrado en el contacto entre la capa generadora que es el absorbedor y el circuito externo.

Las propiedades eléctricas de este contacto dependen principalmente del proceso de deposición de la capa absorbente en el contacto trasero utilizado. Por lo tanto, será necesario controlar el crecimiento de la capa interfacial de  $\text{MoSe}_2$  entre el absorbedor y el contacto posterior en el caso del molibdeno para obtener un rendimiento óptimo.

Por supuesto, la eficiencia de la célula depende de un gran número de parámetros experimentales y varía según los métodos de fabricación, especialmente la capa absorbente CIGS. En nuestro caso, las técnicas utilizadas son la galvanoplastia y la pirólisis por pulverización para la deposición de películas CIGS.

Estas técnicas son más baratas, prácticamente alcanzables en cualquier laboratorio y dan un buen rendimiento. Por lo tanto, mediante técnicas de deposición de bajo coste hemos estudiado el comportamiento de la célula solar con una capa de  $\text{MoSe}_2$  como capa interfacial y el efecto de la banda prohibida de la capa formada y la capa tampón utilizada sobre los parámetros de las células solares CIGS.

Los resultados de este estudio podrían ayudar a mejorar el rendimiento de las células solares CIGS utilizando técnicas de bajo coste.

Palabras clave: CIGS, sustrato, técnica de sputtering, electrodeposición, capa activa, capa tanpon, potencial, pH

## Resum en Valencià

Aquest projecte de recerca es centra en el camp de les energies renovables i més concretament en l'energia solar fotovoltaica.

La tesi s'ha centrat en el desenvolupament de pel·lícules primes de Coure-Indi-Gali-Seleni o Sulfur ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se,S})_2$ ) amb tècniques de baix cost.

La majoria de les cel·les basades en CIGS utilitzen el CdS com a capa de búfer. En el nostre experiment, farem servir una altra capa de tampó com ara  $\text{SnS}_2$  o  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  com a alternativa al CdS per millorar la nostra cel·la. L'estudi es centrarà en el contacte tampó/absorbidor per reduir la recombinació.

En aquest treball, reportem la recerca experimental del desenvolupament i la caracterització de la calcopirita de coure, indi, gali i seleni (CIGS) mitjançant la tècnica d'electrodeposició i pulverització. A més, ens hem centrat en el contacte entre la capa generadora que és l'absorbidor i el circuit extern.

Les propietats elèctriques d'aquest contacte depenen principalment del procés de deposició de la capa absorbent en el contacte posterior utilitzat. Per tant, serà necessari controlar el creixement de la capa interfacial de  $\text{MoSe}_2$  entre l'absorbidor i el contacte posterior en el cas del molibdè per obtenir un rendiment òptim.

És clar que l'eficiència de la cel·la depèn d'un gran nombre de paràmetres experimentals i varia segons els mètodes de fabricació, especialment la capa absorbent CIGS. En el nostre cas, les tècniques utilitzades són la galvanoplàstia i la piròlisi per pulverització per a la deposició de pel·lícules CIGS.

Aquestes tècniques són més econòmiques, pràcticament assolibles en qualsevol laboratori i proporcionen un bon rendiment. Per tant, mitjançant tècniques de deposició de baix cost hem estudiat el comportament de la cel·la solar amb una capa de  $\text{MoSe}_2$  com a capa interfacial i l'efecte de la banda prohibida de la capa formada i la capa tampó utilitzada sobre els paràmetres de les cel·les solars CIGS.

Els resultats d'aquest estudi podrien ajudar a millorar el rendiment de les cel·les solars CIGS utilitzant tècniques de baix cost.

Paraules clau: CIGS, substrat, tècnica de pulverització, electrodeposició, capa activa, capa tampó, potencial, pH

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I</b>	<b>Généralités sur la</b>
<b>conversion photovoltaïque .....</b>	<b>6</b>
I.1- Introduction .....	7
I.2- L'énergie solaire .....	7
I.2.1- Spectre solaire .....	7
I.2.2- Masse d'air.....	8
I.3- Principe de la conversion photovoltaïque : l'effet photovoltaïque.....	11
I.3.1- Absorption de la lumière.....	12
I.3.2- Transfert d'énergie des photons aux charges électriques .....	15
I.3.3- Collecte des charges photogénérées .....	18
I.3.4- Transport des charges photogénérées .....	20
I.3.4- Pertes associées à la photogénération et à la diffusion des porteurs de Charges. ....	20
I.3.4.1- Pertes intrinsèques.....	21
I.3.4.2- Pertes technologiques.....	22
I.4-Paramètres caractéristiques de la photopile .....	24
I.4.1 Le courant de court-circuit $J_{CC}$ ou photocourant $J_{ph}$ .....	26
I.4.2 La tension de circuit ouvert $V_{CO}$ .....	26
I.4.3 Le facteur de forme FF.....	26
I.4.4 Le rendement de conversion $\eta$ % .....	26
I.5 Les différentes technologies photovoltaïques .....	27
I.5.1 Cellules de première génération .....	27
I.5.2 Cellules de deuxième génération .....	27
I.5.3 Cellules de troisième génération .....	28
I.6- Conclusion.....	30
Référence du chapitre I.....	31

<b>Chapitre II</b>	<b>Techniques</b>
<b>d'élaborations et de caractérisation des couches minces Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub></b> .....	<b>34</b>
II.1- Introduction.....	35
II.2- Structure d'une cellule solaire CIGS.....	35
II.3- Propriétés du matériau CIGS.....	36
II.3.1- Structure cristalline.....	36
II.3.2- Défauts dans le semi-conducteur CIGS.....	38
II.3.3- Influences du taux de gallium sur les propriétés du matériau .....	39
II.3.3.1- Largeur de la bande interdite.....	39
II.3.3.2-Taille des grains du matériau .....	40
<b>II.3.4- Concentration des centres recombinant</b> .....	<b>40</b>
II.4- Technique d'élaboration.....	41
II.4.1- Techniques de croissance à partir d'un bain fondu (techniques de croissance rapide) .....	41
II.4.1.1- Méthode de Bridgman verticale.....	41
II.4.1.2- Méthode Czochralski (CZ) .....	42
II.4.1.3- Méthode fusion de zone.....	43
II.4.2- Techniques de croissance en solution (croissance lente) .....	43
II.4.2.1- Croissance en flux.....	43
II.4.2.2- Croissance hydrothermale .....	44
II.4.2.3- Epitaxie en phase liquide .....	44
II.4.2.4- Electrodeposition .....	44
II.4.3- Technique de croissance en phase vapeur .....	45
II.4.3.1- Le dépôt physique en phase vapeur ou Physical Vapor Deposition (PVD) .....	45
II.4.3.2- Dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical vapor deposition (CVD) .....	48
II.5- Technique de caractérisation.....	51
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	51
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	53
II.5.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	54

II.5.4 Microscope à force atomique (AFM) .....	55
II.5.5 Spectroscopie UV-Visible .....	56
II.6- conclusion.....	56
Références du chapitre II.....	57
<b>Chapitre III</b>	<b>Techniques</b>
<b>Expérimentales de dépôt et de caractérisation des couches minces CIGS élaborées.....</b>	<b>61</b>
III.1- Introduction.....	62
III.2- Matériels et méthodes .....	62
III.2.1- Nettoyage des substrats.....	62
III.2.2- Paramètres de dépôts.....	63
III.3- Elaboration de couche mince de sulfure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS <sub>2</sub> ) par pulvérisation .....	63
III.3.1- Paramètres affectant le dépôt.....	63
III.3.2- Solution de précurseurs .....	64
III.3.3- Conditions et Méthode opératoire.....	65
III.3.4- Pyrolyse d'aérosol et recuit sous atmosphère ambiant .....	65
III.4- Elaboration de couche mince de séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe <sub>2</sub> ) par electrodeposition .....	67
III.4.1- Solution de précurseurs .....	67
III.4.2- Electrochimie des électrolytes.....	67
III.4.3- Conditions et Méthode opératoire.....	68
III.4.4- Traitement thermique des couches électrodéposées .....	70
<b>III.5- Dépôt de couche tampon CdS, ZnS et SnS<sub>2</sub> par pulvérisation pour une application de cellules solaires à base de GIGS.....</b>	<b>71</b>
<b>III.5.1- Solution de précurseurs .....</b>	<b>72</b>
III.5.2- Conditions et Méthode opératoire.....	72
III.5.3- Pyrolyse d'aérosol et recuit sous atmosphère ambiant .....	72
III.7- Technique de caractérisation des couches mince élaborées .....	73
III.7.1-Diffraction des rayons X .....	73
III.7.2-Morphologies de surface des films .....	75

III.7-3-Caractérisation optique .....	76
III.7.4 Microscope à force atomique (AFM) .....	76
III.7.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) .....	77
III.8- Conclusion .....	77
<b>Références du chapitre III</b> .....	<b>78</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>Résultats et discussions ..79</b>
IV.1- Introduction.....	80
IV.2- Analyse des résultats des couches CIGS <sub>2</sub> déposés par pulvérisation .....	80
IV.2.1- Influence du substrat sur les propriétés du matériau .....	80
IV.2.1.1- Analyse structurale.....	80
<i>IV.2.1.2- Analyse morphologique</i> .....	83
<i>IV.2.1.3- Analyse des propriétés optiques</i> .....	84
IV.2.2- Influence du substrat sur les caractéristiques de cellule solaire .....	85
IV.3- Analyse des résultats des couches CuInSe <sub>2</sub> déposés par électrodéposition.....	86
IV.3.1- Voltampérométrie cyclique.....	86
IV.3.2- Influence du pH et du potentiel de dépôt sur les propriétés du matériau .....	87
IV.3.2.1. Analyse structurale .....	87
IV.3.2.2- Analyse morphologie et distribution des éléments .....	90
<i>IV.3.2.3- Analyse des propriétés optiques</i> .....	92
VI.3.2- Influence du pH sur les caractéristiques de la cellule solaire .....	93
IV.4- Analyse des résultats des dépôt des couches tampons.....	94
IV.4.1-. Analyse structurale.....	94
IV.4.2- Morphologie et distribution des éléments.....	96
IV.4.2.1- Morphologie de surface.....	96
IV4.3.2- Distribution des éléments.....	98
IV.4.4- Propriétés optiques des films pulvérisés au CdS, au SnS <sub>2</sub> et au ZnS.....	98
IV.4.4.1- Absorbance et transmittance .....	98
IV.4.4.2- Bande interdite .....	98

IV.5- Etude Analytique de l'hétéro-jonction $ZnO_{1-x}S_x$ /CIGS pour l'optimisation des performances de la cellule à base de CIGS.....	100
IV.5.1- Bande interdite de l'oxysulfure de zinc ( $ZnO_{1-x}S_x$ ) comme couche tampon .....	100
IV.5.2- Influence du taux de soufre sur le décalage de la bandes de conduction à l'interface $ZnO_{1-x}S_x$ /CIGS .....	100
IV.5.2- Effet de la teneur en soufre des films de Zn(O,S) sur la performance des cellules .....	102
VI- Conclusion .....	103
Références du chapitre IV .....	104
<b>ANNEXE :.....</b>	<b>111</b>

## SIGLES ET ABREVIATIONS

$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$	:	diséléniure de cuivre indium et de gallium
CIGS	:	diséléniure de cuivre indium et de gallium
$\text{MoSe}_2$	:	diséléniure de molybdène
Mo	:	molybdène
AFOR-HET	:	Automatiser FOR Simulation of HETerostructures
$\eta$	:	rendement
$J_{sc}$	:	courant de court-circuit
$V_{oc}$	:	tension de circuit ouvert
eV	:	électron volt
ZnS	:	sulfure de zinc
ZnO	:	oxyde de zinc
AM	:	air masse
$P_0$	:	pression atmosphérique au niveau de la mer
P	:	pression atmosphérique local
$\theta$	:	angle d'incidence des rayons lumineux
Z	:	altitude du lieu
$h\nu$	:	énergie du photon incident
h	:	constant de planck
$\nu$	:	fréquence de radiation
c	:	célérité de la lumière dans le vide
$\lambda$	:	longuer d'onde
$E_g$	:	gap du matériau
BC	:	bande de conduction
BV	:	bande de valence
$\vec{k}$	:	vecteur d'onde
$\alpha(\lambda)$	:	coefficient d'absorption
$R(\lambda)$	:	coefficient de réflexion
$T(\lambda)$	:	coefficient de transmission
$\Phi_0(\lambda)$	:	flux de rayonnement incident

$\Phi_R(\lambda)$	:	flux de rayonnement reflechit
$\Phi_T(\lambda)$	:	flux de rayonnement transmis
$\Phi_A(\lambda)$	:	flux de rayonnement absorbé
$n_1$	:	indice de l'air
$n_2$	:	indice du milieu 2
$G(\lambda)$	:	taux de generation des paires électron-trous
InSb	:	antimoniure d'indium
InAs	:	arséniure d'indium
InP	:	phosphure d'indium
GaAs	:	arséniure de gallium
Si	:	silicium
Ge	:	germanium
GaP	:	phosphure de gallium
ZCE	:	zone de charge d'espace
SCR	:	space charge region
$V_d$	:	potential de diffusion
$E_i$	:	champ interne
$R_s$	:	resistance serie
$R_{sh}$	:	resistance shunt
$J_{ph}$	:	courant photogénéré
$J_d$	:	courant de la diode
SRH	:	Shockley-Read-Hall
$U$	:	taux de recombinaison
$E_{c,v}$	:	énergie de la bande de conduction, valence
$U_{p,n}$	:	taux de recombinaison des trous, électrons
$S_{n,p}$	:	coefficient de recombinaison en surface des électrons, trous
$\tau_{p,n}$	:	durée de vie des trous, électrons
$\sigma_{n,p}$	:	sections efficaces de captures des électrons, trous
$\eta_v$	:	facteur de tension
FF	:	facteur de forme
$P_{incidente,max}$	:	puissance incidente,maximum

$n,p$	:	densité des électrons, trous
$n_i$	:	concentration intrinsèque
a-Si	:	silicium amorphe
CdTe	:	tellure de cadmium
CZTS	:	cuivre, zinc/étain, soufre ou selenium
HOMO	:	highest occupied molecular orbital
LUMO	:	lowest unoccupied molecular orbital
$e\phi_m$	:	travail de sortie du métal
$e\phi_{sc}$	:	travail de sortie du sémi-conducteur
$N_V$	:	niveau du vide
$E_{Fm}$	:	niveau d'énergie de Fermi du métal
$E_{Fsc}$	:	niveau de Fermi du sémi-conducteur
$e\chi_{sc}$	:	affinité électronique du sémi-conducteur
$E_B$	:	barrière de Schottky
$Q_{m,sc}$	:	charge à la surface du métal, sémi-conducteur
$V_{s,v}$	:	potentiel en surface, volume
$V$	:	tension appliquée
ETA	:	émission thermoinique assistée par effet de champ
$\Delta E_{C,v}$	:	decalages des bandes de conduction, valences
ODC	:	ordered defect compound
OTC ou TCO	:	transparent conducting oxide

## TABLE DES FIGURES

Figure.I-1: Distribution spectrale solaire avant et après la traversée de l'atmosphère avec les molécules de l'atmosphère responsables de l'atténuation de certaines longueurs d'onde [2,3] .....	9
Figure.I-2: Représentation des conditions AM0, AM1 et AM1,5.....	10
Figure.I-3: Spectre du rayonnement solaire pour différentes valeurs d'air masse [5] .....	11
Figure.I-4: Structure électronique des trois grandes familles de solides. the pour thermalisation de l'électron et tht pour thermalisation du trou [8]. .....	13
Figure.I-5: Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur : a) matériau à bande interdite direct, b) matériau à bande interdite indirect avec 1) une transition verticale sans création de phonon, 2) thermalisation, 3) transition oblique avec émission de phonon, 4) transition oblique avec absorption de phonon, 5) contribution du phonon pour les transitions non radiatives [4].....	14
Figure.I-6: Coefficient d'absorption de quelques semi-conducteurs utilisés dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Matériaux à bande interdite direct : InSb, InAs, InP, GaAs. Matériaux à bande interdite indirect : Si, Ge, GaP [9]. .....	15
Figure.I-7: Fraction du spectre solaire convertie en électricité par une cellule photovoltaïque en silicium cristallin [11]......	17
Figure.I-8: Rendement de conversion énergétique maximal lors de l'absorption du spectre solaire en fonction de l'énergie de bande interdite du matériau absorbant [12]. .....	18
Figure.I-9: Diagramme énergétique de deux semi-conducteurs du type P et N avant (a) et après leur mise en contact(b) [13].....	19
Figure.I-10: Structure d'une cellule à jonction PN (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) [4].....	20
Figure.I-11 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur [14]. .....	21
Figure.I-12 : Circuit électrique équivalent de la photopile réelle à une diode .....	24
Figure.I-13: Caractéristique J-V d'une cellule solaire photovoltaïque sous un flux lumineux $\Phi_0$ et une température T [4] .....	25
Figure.I-14: Principe de la modification du spectre par down-conversion et up-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules [28]. .....	29
Figure.I- 15: Evolution des meilleurs rendements des cellules solaires pour les différentes filières [29] .....	30
Figure.II- 1: configuration standard d'une cellule solaire CIGS avec un tampon CdS .....	36
Figure.II-2 : (a) Structure zinc-blende ici le ZnS, (b) Structure chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Chaque atome de Se est au centre d'un tétraèdre régulier et lié à deux atomes de cuivre et deux	

autres atomes du groupe III (Ga-Se-Ga, Ga-Se-In ou In-Se-In) situés sur les sommets du tétraèdre [12].	37
Figure.II-3: Diagramme de phase ternaire du système Cu-(In, Ga)-Se. La ligne pointillée indique la ligne de liaison pseudo binaire entre $\text{Cu}_2\text{Se}$ et $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ [2].	38
Figure.II-4: Exemples de défauts ponctuels dans un cristal ordonné binaire AB (C représentant un atome étranger à l'alliage) [12].	39
Figure.II-5: Concentration des défauts de volume en fonction du taux de gallium ou de l'énergie de la bande interdite [17].	41
Figure.II-6: Principe de Bridgman verticale [22]	42
Figure.II-7: Principe de croissance de silicium monocristalline par la méthode CZ [19].	42
Figure.II-8: Principe de la méthode de Fusion de Zone [22]	43
Figure.II-9: Schema du système de trempage vertical de l'épitaxie en phase liquid [23].	44
Figure.II-10: Représentation schématique de la chambre de dépôt MBE-Oxide [32].	46
Figure.II-11 : Le principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique à plasma interne [33]	47
Figure.II-12 : Schéma du processus de pulvérisation d'une solution de précurseurs pour le dépôt d'une couche mince [37]	49
Figure.II-13: différents processus impliqués dans la méthode sol-gel [38-41]	50
Figure.II-14: a) Immersion, b) dépôt et drainage, et c) évaporation [42].	51
Figure.II-15: Représentation de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg) [45]	52
Figure.II-16: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X [45]	53
Figure.II-17: Dispositif du microscopie électronique à balayage (FESEM) [45]	54
Figure.II-18: Dispositif expérimental du microscope à force atomique (AFM) [45].	55
Figure.III-1: processus de nettoyage des substrats.	62
Figure.III- 2: Schéma montrant la relation entre le processus d'élaboration et la qualité des couches minces CIGS.	63
Figure.III-3: Processus d'élaboration du $\text{CIGS}_2$ par technique de pulvérisation à différents contacts arrière.	65
Figure.III-4: Image du recuit des couches $\text{CIGS}_2$ pulvérisées sous atmosphère ambient	66
Figure.III-5: Schéma du dispositif expérimental de l'électrodéposition	69
Figure.III-6: Image du dépôt de couche par électrodéposition.	70

Figure.III-7: Image du dispositif de recuit effectué dans un tube de quartz.....	71
Figure.III-8: Image du recuit des couches CdS, SnS <sub>2</sub> et ZnS pulvérisé sous atmosphère ambiante	73
Figure.III-9: Le diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV utilisé pour les diffractions des rayons X. .....	75
Figure.III-10: Image du dispositif spectromètre SPECTROVIO.....	76
Figure.IV-1: XRD de CIGS à différents contacts arrière a) MO/CIGS b) FTO/CIGS c) ITO/CIGS .....	81
Figure.IV-2: a) FWHM (b) des pics (112) et (220/204) du film CIGS à différents contacts arrière b) taille des cristaux du film CIGS à différents contacts arrière .....	82
Figure.IV-3: Images MEB de CIGS <sub>2</sub> déposés par technique de pulvérisation sur différents contacts arrière a) FTO b) MO et c) ITO .....	83
Figure.IV-4: a) spectres d'absorbance des films CIGS <sub>2</sub> déposés sur différents contacts arrière b) Énergie de bande interdite du FTO/CIGS <sub>2</sub> c) Énergie de bande interdite de l'ITO/CIGS <sub>2</sub> c) Énergie de bande interdite du MO/CIGS <sub>2</sub> .....	84
Figure.IV-5: Caractéristiques électriques des films CIGS pulvérisés en fonction des bandes interdites a) rendement (η <sub>sc</sub> ) et courant de court-circuit (J <sub>sc</sub> ) des cellules solaires CIGS b) facteur de forme (FF) et tension de circuit ouvert (V <sub>oc</sub> ) des cellules .....	86
Figure.IV-6: CuInSe <sub>2</sub> CV dans des bains de précurseurs combinés .....	87
Figure.IV-7: XRD de films minces CuInSe <sub>2</sub> élaborés par électrodeposition avec pH, a) 2,4 et b) 2,2 à des potentiels appliqués de -0,7 V, -0,8 V et -0,9 V.....	88
Figure.IV-8: Schémas XRD des couches minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposés à un potentiel appliqué de -0,8 V à partir d'une solution de pH 2,2, 2,4 et 2,6.....	89
Figure.IV-9: Image MEB des couches de Cu-In-Se électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution de pH a) 2.2 (set A), b) 2.4 (set B), and c) 2.6 (set C). .....	90
Figure.IV-10: Image MEB et cartographie élémentaire EDS des couches de Cu-In-Se électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C).....	91
Figure.IV-11: a) absorbance et b) spectres de transmission de films minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B) et 2,6 (ensemble C). .....	92
Figure.IV-12: Bandes interdites des films minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels de - 0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B) et 2,6 (ensemble C).....	93

Figure.IV-13: Courbes J-V et P-V des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C)..94

Figure.IV-14: Diagrammes XRD de a) CdS ; b) SnS<sub>2</sub> ; et c) ZnS pulvérisés .....95

Figure.IV-15: facteur d'orientation préférentielle de : a) CdS ; b) SnS<sub>2</sub> et c) Films de ZnS.....96

Figure.IV-16: Image MEB et cartographie élémentaire des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS .....97

Figure.IV-17: a) spectre d'absorbance et b) spectre de transmission des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS .....99

Figure.IV-18: Évaluation de la bande interdite de a) CdS ; b) SnS<sub>2</sub> ; et c) les films pulvérisés au ZnS .....99

Figure.IV-19 : Effet de la teneur en soufre sur la tension en circuit ouvert (Voc), le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit (Jsc), l'efficacité (η) de la cellule solaire simulée à base de CIGS.....102

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau III-1: Les potentiels standard de réduction des ions métalliques utiliser en solution aqueuse [5].....	68
Tableau III-2: Composition du bain chimique des films de CdS, SnS <sub>2</sub> et ZnS .....	72
Tableau IV-1: Taille des grains (D), largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), déformation du réseau ( $\epsilon$ ) et densité de dislocation ( $\delta$ ) des pics préférentiels des films CIGS déposés à différents contacts arrière (MO/FTO/ITO).....	82
Tableau IV-2: Paramètres cristallins des couches minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 ( set A), 2,4 (set B), et 2,6 (set C)	90
Tableau IV-3: Composition chimique des couches minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B), et 2,6 (ensemble C) à partir de la spectroscopie de rayons X à dispersif .....	91
Tableau IV-4: Variation de la bande interdite des couches minces de CuInSe <sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C).....	93
Tableau IV- 5: composition chimique des films pulvérisés de CdS, SnS <sub>2</sub> et ZnS par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) .....	98
Tableau IV-6: Valeur $E_g$ Zn(O,S) des films Zn(O,S) avec différents rapports de composition S/(O + S) de 0,45, 0,61, 0,67, 0,73, 0,79, 0,85, 0,90 et 0,95. $\Delta E_c$ indique le décalage de la bande de conduction à l'interface Zn(O,S)/CIGS .....	101

## *Introduction générale*

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les besoins énergétiques mondiaux reposent principalement sur l'exploitation de l'énergie fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, uranium, etc.). Au rythme actuel de consommation d'énergie avec l'augmentation de la population mondiale et de ses besoins énergétiques, on s'attend à un épuisement des ressources disponibles dans les siècles à venir [1]. De plus, l'augmentation des coûts du carburant, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et le concept de développement durable entraînent la consommation et la diversification des sources d'énergie, dites propres ou renouvelables.

Les énergies renouvelables apparaissent donc comme un moyen qui contribuerait à la satisfaction saine des besoins énergétiques de la planète dans ce contexte de diversification des ressources énergétiques et surtout de développement durable [2]. Jusqu'à présent, le silicium est resté le matériau le plus utilisé pour la fabrication de cellules photovoltaïques et il occupe plus de 90% du marché mondial du solaire photovoltaïque [3]. En raison de sa production très coûteuse en matières premières et en énergie, la recherche s'est orientée vers des matériaux alternatifs plus compétitifs que le silicium.

Le développement de l'énergie solaire basée sur la deuxième génération de cellules photovoltaïques à base de cuivre, d'indium, de sélénium de gallium ou de soufre (CIGS) laisse présager de nombreux avantages au niveau environnemental et économique. Il s'agit d'une alternative aux besoins énergétiques mondiaux sur lesquels se concentrent aujourd'hui de nombreuses recherches. Ils présentent de nombreux avantages, tels qu'une efficacité de conversion élevée, une grande stabilité, un faible coût et une bande interdite réglable [4, 5]. L'alliage  $\text{Cu (In, Ga) Se}_2$  est devenu l'un des matériaux les plus prometteurs pour les cellules solaires à couche mince. De plus, ces matériaux polycristallins ont l'avantage d'être stables et de permettre la réalisation de cellules à grande surface sensible (jusqu'à  $1 \text{ m}^2$ ) [6]. La réduction des coûts de fabrication et l'amélioration de l'efficacité de ces cellules solaires sont actuellement les principaux objectifs de la recherche.

Les travaux sur les cellules solaires à couche mince à base de CIGS sont continuellement explorés afin d'améliorer les performances de la cellule solaire. Récemment, des gains d'efficacité de plus de 21 % ont été réalisés. Après son record de 20,9% pour la cellule solaire CIGS, Solar Frontier annonce aujourd'hui un rendement de 22,8% pour une cellule solaire plus écologique sans CdS [7]. Le Centre de recherche sur l'énergie solaire et l'hydrogène et Solibro

ont obtenu des rendements respectifs de 21,7 % et 21 % [8]. Le dernier record publié à notre connaissance pour une cellule solaire CIGS à jonction unique sans CdS est de 23,35% [9]. Ces valeurs rapportées restent assez proches du résultat obtenu avec la cellule solaire en silicium cristallin, qui est de l'ordre de 26,7 % pour les cellules en silicium cristallin [9].

Évidemment, les performances de la cellule dépendent d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et varient en fonction du processus de croissance et de la qualité de la couche absorbante CIGS. En outre, les cellules solaires polycristallines ont une structure composée de différentes couches de matériaux mis en contact. Dans ces cellules solaires polycristallines, les interfaces les plus influentes sont les interfaces tampon/CIGS et CIGS/contact arrière.

Notre projet de recherche vise le domaine des énergies renouvelables et plus particulièrement de l'énergie solaire photovoltaïque, c'est-à-dire des cellules solaires. Notre étude porte sur l'élaboration de couches minces de Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium ou sulfure ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se,S})_2$ ) pour les cellules solaires avec des techniques d'élaboration à faible coût en vue d'élaborer une structure typique des cellules solaires : n-ZnO/i-ZnO/n-tampon/p-CIGS/p+-MoSe<sub>2</sub>/contact arrière.

Notre objectif est d'améliorer l'efficacité des cellules solaires à base de CIGS en utilisant une couche tampon et une couche interfaciale entre l'absorbeur et le contact arrière de la cellule. Nous élaborerons une cellule solaire de structure n-ZnO / i-ZnO / couche tampon / p-CIGS / p + - MoSe<sub>2</sub> / contact arrière / SLG, en utilisant des techniques à faible coût. Nous étudierons l'utilisation de différentes couches tampons telles que CdS, ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> et SnS<sub>2</sub> ainsi que différents contacts arrière tels que Mo, FTO et ITO.

L'objectif global de cette étude est d'utiliser des techniques peu coûteuses pour la fabrication de cellules solaires à haute performance.

Plus précisément, l'étude propose de :

- 1) Analyser l'influence de la couche interfaciale de MoSe<sub>2</sub> et de la couche tampon SnS<sub>2</sub>/ ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> sur les performances de CIGS
- 2) Optimisation des techniques de dépôt à faible coût et des paramètres de recuit des couches pour améliorer l'efficacité des cellules solaires.

3) Proposer une structure d'empilement avec différentes couches optimisées de la cellule solaire CIGS

4) Nos travaux futurs visent à améliorer l'efficacité des cellules au-delà de 30% en fabriquant des cellules tandem GIGS/pérovskite.

**Référence de l'introduction générale**

- [1] Charles, J. P., Duchemin, S., & Gillet-Artaud, M. C. (2003). Pour un développement durable: Le photovoltaïque, développements et recherche en 2003. *Revue des Energies Renouvelables, ICPWE*, 1-6.
- [2] Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., & Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38-50.
- [3] Masson, G., Latour, M., Reking, M., Theologitis, I. T., & Papoutsis, M. (2013). Global market outlook for photovoltaics 2013-2017. *European Photovoltaic Industry Association*, 12-32.
- [4] Huang, C. H. (2008). Effects of Ga content on Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells studied by numerical modeling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(2-3), 330-334.
- [5] Paulson, P. D., Birkmire, R. W., & Shafarman, W. N. (2003). Optical characterization of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 94(2), 879-888.
- [6] Feurer, T., Reinhard, P., Avancini, E., Bissig, B., Löckinger, J., Fuchs, P., ... & Tiwari, A. N. (2017). Progress in thin film CIGS photovoltaics—Research and development, manufacturing, and applications. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(7), 645-667.
- [7] Kamada, R., Yagioka, T., Adachi, S., Handa, A., Tai, K. F., Kato, T., & Sugimoto, H. (2016, June). New world record Cu (In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> thin film solar cell efficiency beyond 22%. In *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (pp. 1287-1291). IEEE.
- [8] Saji, V. S., Choi, I. H., & Lee, C. W. (2011). Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells. *Solar Energy*, 85(11), 2666-2678.
- [9] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (Version 58). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 29(NREL/JA-5900-80028).

*Chapitre I*  
*Généralités sur la conversion photovoltaïque*

## **I.1- Introduction**

En raison de son abondance et de sa disponibilité sur tout le globe terrestre l'énergie solaire n'est pas perçue aujourd'hui comme une simple alternative en matière de ressources énergétiques, mais l'une des solutions des besoins énergétiques croissants et du développement durable.

Dans ce chapitre, nous décrivons le rayonnement solaire et présenterons les notions fondamentales sur la transformation directe de ce rayonnement en énergie électrique. Ce chapitre traitera également le principal convertisseur photovoltaïque, son principe de fonctionnement avec les pertes associées. C'est un composant à base de semi-conducteur, appelé cellule photovoltaïque, dans lequel est réalisée une homo- ou hétérojonction PN. Nous définirons ensuite les paramètres caractéristiques utilisés pour déterminer les performances des cellules. Nous terminerons ce chapitre par une description des différentes filières de la technologie photovoltaïque.

## **I.2- L'énergie solaire**

### **I.2.1- Spectre solaire**

Le soleil est une importante source naturelle d'énergie située à environ  $149,6 \cdot 10^6$  km de la terre. Il émet son rayonnement dans toutes les directions et particulièrement vers la terre sous forme d'ondes électromagnétiques visibles et invisibles se propageant à la vitesse  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s dans le vide. Le soleil est une source polychromatique et donc caractérisée par plusieurs longueurs d'onde, allant de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $3 \mu\text{m}$  hors atmosphère, qui transportent de l'énergie. Le rayonnement solaire est un élément climatique important qui rend la vie possible sur la terre car il apporte de la chaleur et de la lumière. Son domaine spectral joue un rôle essentiel dans l'épanouissement de la vie sur terre. En effet, il influe sur plusieurs secteurs indispensables à la vie [1] :

Dans le domaine de la santé des hommes, les rayons ultra-violetts dont la bande spectrale se situe entre  $0,28 \mu\text{m}$  et  $0,4 \mu\text{m}$ , facilite la synthèse de la vitamine D nécessaire à la croissance des os. Mais une longue durée d'exposition engendre des cancers cutanés et la cataracte des yeux. D'où l'usage de lunettes solaires et des produits cosmétiques de protection solaire lors du bronzage et ceux-ci ne doivent pas représenter de risque pour le consommateur.

Les plantes absorbent aussi le rayonnement solaire pour leur croissance et la production d'oxygène à travers la photosynthèse. Le rayonnement utilisé par les plantes est situé dans la bande spectrale allant de 0,4  $\mu\text{m}$  à 0,7  $\mu\text{m}$  appelée bande de rayonnement photosynthétiquement actif.

L'usage de la lumière visible du soleil pour l'éclairage naturel des habitats et services contribue au confort visuel et thermique, réduit la consommation d'énergie électrique difficilement produite et chère. Cette lumière visible du soleil se situe dans la bande spectrale comprise entre 0,38  $\mu\text{m}$  et 0,78  $\mu\text{m}$ .

Dans le secteur de l'énergie le rayonnement peut être utilisé pour produire de l'énergie électrique solaire à l'aide des photopiles. Celles-ci utilisent le domaine spectral qu'elles peuvent absorber pour le transformer en énergie électrique. Leurs performances dépendent des matériaux et technologies utilisés.

### **I.2.2- Masse d'air**

La puissance ( $\text{Wm}^{-2}$ ) émise par le soleil est donnée par une intégration de l'irradiance ( $\text{W.m}^{-2}\text{nm}^{-1}$ ) spectrale sur toute la distribution spectrale. Cette puissance n'est pas la même avant et après la traversée de l'atmosphère. En effet, lors du parcours vers la terre, le rayonnement solaire subit une atténuation atmosphérique qui dépend non seulement de la distance parcourue mais également de la composition et de la pression de la couche atmosphérique traversée. L'absorption et la diffusion participent à l'extinction atmosphérique et plus le trajet est important, plus l'atténuation l'est. L'atténuation dépend de la longueur d'onde. Aussi, la répartition de l'énergie du rayonnement solaire change. Au niveau de la mer, elle représente 42% dans l'infrarouge (0,75  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ ), 52% dans le visible (0,4  $\mu\text{m}$  à 0,75  $\mu\text{m}$ ) et seulement 6% dans l'ultraviolet (0,29  $\mu\text{m}$  à 0,4  $\mu\text{m}$ ). Hors atmosphère la puissance incidente totale, appelée constante solaire, est de 1360 ( $\text{Wm}^{-2}$ ). La figure I.1 montre la répartition du spectre solaire avant et après la traversée de l'atmosphère en indiquant les molécules et leurs domaines d'absorption du rayonnement. Le rayonnement solaire en un lieu donné dépendra donc fortement de nombreux paramètres. On peut citer, entre autres:

- la latitude du site (éloignement par rapport à l'équateur) ;
- la saison (inclinaison relative de la terre par rapport au soleil qui change pendant l'année);
- l'heure de la journée (angle variable du soleil dans le ciel) ;
- les conditions météorologiques et atmosphériques (nébulosité, pollution, nuages...)

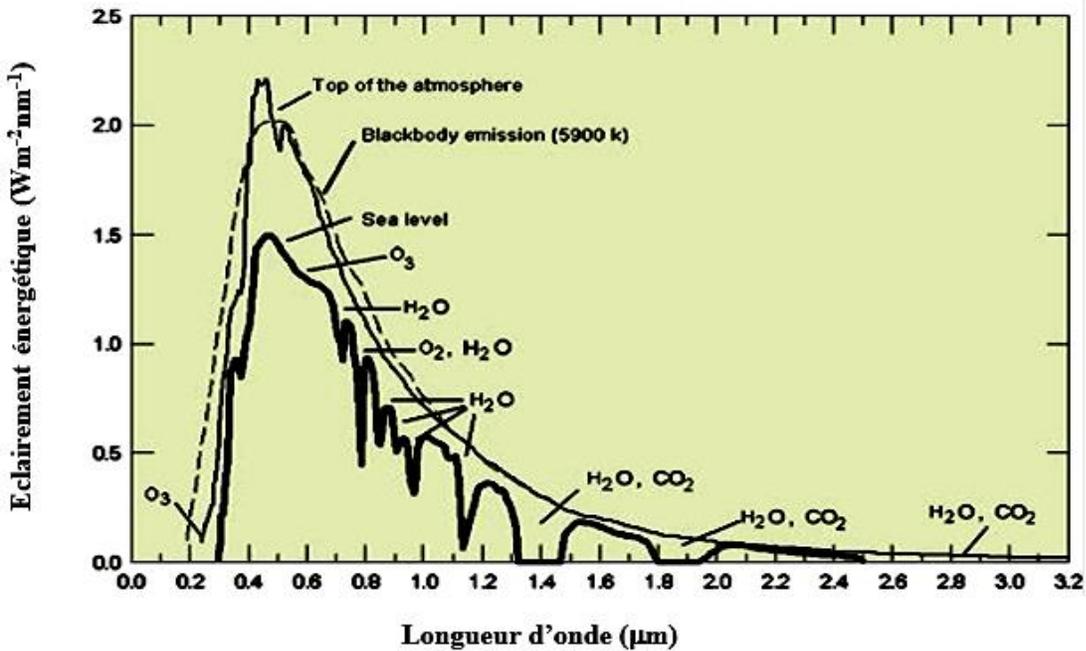


Figure.I-1: Distribution spectrale solaire avant et après la traversée de l'atmosphère avec les molécules de l'atmosphère responsables de l'atténuation de certaines longueurs d'onde [2,3]

A cause de la position relative du soleil qui change lors de sa course Est-Ouest, la masse de la couche atmosphériques traversée et, par conséquent l'atténuation, change. Pour exprimer cette atténuation atmosphérique, on définit le trajet optique à l'aide d'un coefficient. Il dépend de la pression atmosphérique, de l'altitude et de l'angle d'inclinaison du rayon lumineux par rapport à la direction zénithale au lieu d'observation. Ce coefficient désigné par l'acronyme AM (pour Air Mass ou nombre d'air masse) dans certains domaines tels que l'énergie solaire et l'énergie solaire photovoltaïque, caractérise la distance parcourue par le rayonnement solaire dans l'atmosphère. Si on considère pour référence unité la masse d'air au zénith (OB) et au niveau de la mer (couche réduite à 7,8 km d'épaisseur), la longueur rectiligne (OA) du trajet d'un rayon lumineux incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à la verticale du zénith sera donnée par la formule (I.1) comme illustré à la figure I.2 :

$$OA = \frac{OB}{\cos\theta} \quad (I.1)$$

Le nombre d'air masse est obtenu par le rapport entre la longueur du trajet parcouru par les rayons lumineux dans l'atmosphère avant d'arriver au sol et la longueur du trajet des rayons provenant du zénith au niveau de la mer, soit :

$$AM = \frac{OA}{OB} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (I.2)$$

La valeur de la masse d'air est souvent donnée en ajoutant sa valeur à AM qui se met alors sous la forme AM $x$ , où  $x = \frac{OA}{OB} = \frac{1}{\cos\theta}$ . Ainsi, au niveau de la mer, AM1 indique une masse d'air de 1 ( $\theta = 0^\circ$ ), AM2 ( $\theta = 60^\circ$ ) une masse d'air de 2, AM1.5 ( $\theta = 48,2^\circ$ ) une masse d'air de 1.5, et ainsi de suite. Dans le cas particulier de AM1.5G, le nombre d'air masse indique le rayonnement global, c'est-à-dire la somme du direct et du diffus. C'est le rayonnement global de référence et il transporte une énergie de  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ . La zone au-dessus de l'atmosphère terrestre, où il n'y a pas d'atténuation atmosphérique du rayonnement solaire, est considérée comme « zéro massique d'air » (AM0). La figure.I.3 montre la distribution du spectre solaire dans les cas AM0, AM1 et AM2. Une expression plus générale prenant en compte l'altitude  $z$  et la pression  $P$  du lieu est donnée par

$$AM = \frac{P}{P_0} \frac{1}{\cos\theta} \exp\left(-\frac{z}{7,8}\right) \quad (I.3)$$

- $\theta$  désigne l'angle d'incidence des rayons lumineux ;
- $P$  ( $\text{N.m}^{-2}$ ) la pression atmosphérique locale de l'air ;
- $Z$  (km) l'altitude du lieu ;
- $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$  Pa la pression atmosphérique au niveau de la mer.

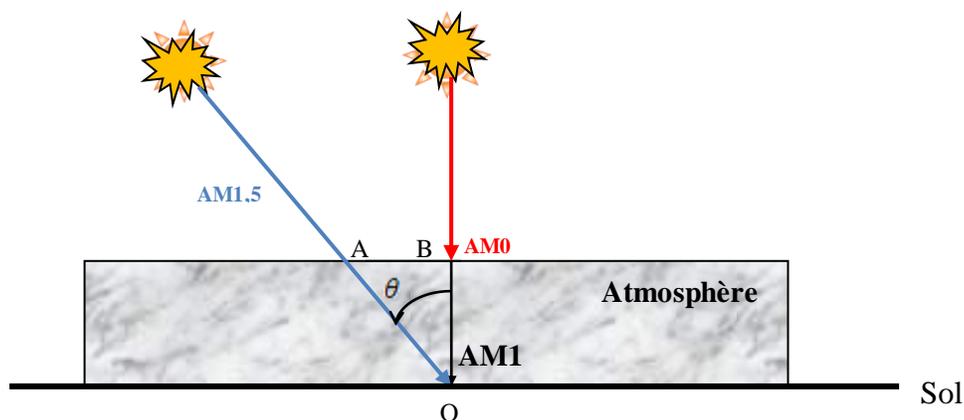


Figure.I-2: Représentation des conditions AM0, AM1 et AM1,5

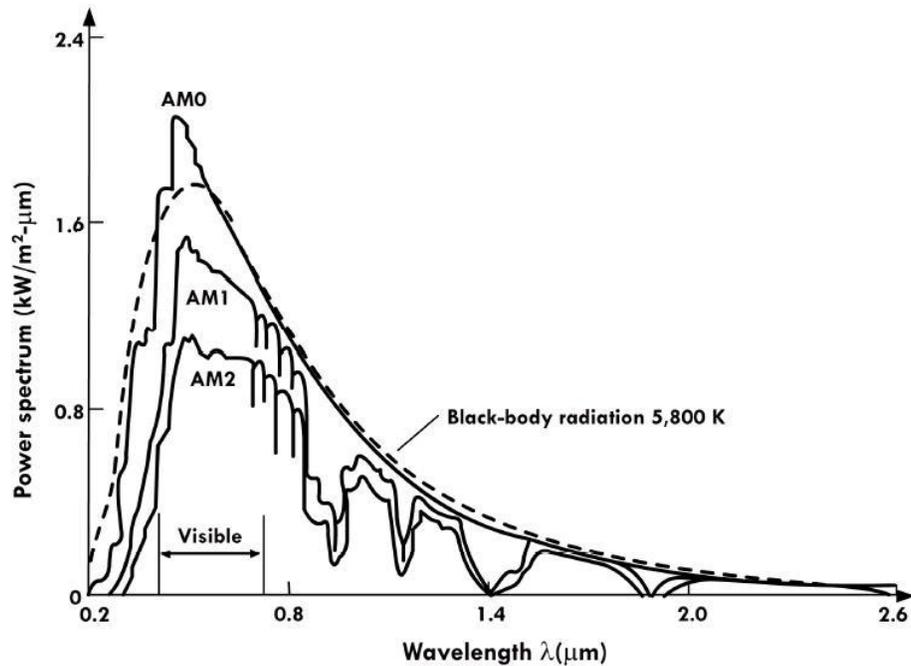


Figure.I-3: Spectre du rayonnement solaire pour différentes valeurs d'air masse [5]

AM est un paramètre qui sert de standard pour déterminer les performances des photopiles dans des conditions de caractérisation définies par des normes de référence. La donnée normative utilisée pour caractériser les cellules et modules photovoltaïques, à savoir la « puissance-crête », est mesurée lors d'un test effectué en laboratoire dans les conditions standard (STC : Standard Test Conditions en anglais) définies par un rayonnement de  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  et une température de  $25^\circ\text{C}$ , la lumière ayant le spectre prévu après la traversée de 1.5 fois l'épaisseur de l'atmosphère (AM1.5G).

### I.3- Principe de la conversion photovoltaïque : l'effet photovoltaïque

Le rayonnement électromagnétique, notamment la lumière, est composé de grains de lumière appelés photons. Chaque photon transporte une énergie liée à sa longueur d'onde par la relation :

$$E(\text{eV}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.4})$$

où  $\nu$  est la fréquence de la radiation,  $\lambda$  la longueur d'onde du photon ( $\mu\text{m}$ )  $c$  la célérité de la lumière ( $c = 3.10^8 \text{ ms}^{-1}$ ),  $h$  la constante de Planck ( $6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ) et  $E$  (eV) l'énergie du photon

L'effet photovoltaïque est le phénomène photoélectrique mis en jeu dans les cellules solaires. Il s'exprime par le fait qu'un photon absorbé transmet toute son énergie  $h\nu$  à un électron des atomes des matériaux semi-conducteurs de la cellule. Cet électron peut alors passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur si l'énergie du photon est supérieure ou égale à cette transition. L'apparition d'une tension électrique dans le matériau placé sous le rayonnement solaire contribue également à l'effet photovoltaïque car elle permet la conversion directe de la lumière en énergie électrique. Aussi, les matériaux utilisés pour la production de l'électricité solaire doivent satisfaire certaines conditions :

- ✓ les électrons qui ont reçu l'énergie des photons absorbés doivent pouvoir passer à un niveau d'énergie supérieur ;
- ✓ l'énergie acquise par les électrons excités doit être une énergie potentielle et non cinétique thermique ;
- ✓ les électrons excités doivent être collectés avant de retomber sur leur niveau d'énergie initial.

En résumé la conversion photovoltaïque met en jeu l'association de trois phénomènes physiques essentiels :

- l'absorption de la lumière (photons) dans le matériau ;
- l'énergie acquise par les charges électriques se présente sous forme d'énergie potentielle ;
- La collecte des charges photogénérées, leurs diffusions et recombinaisons.

### I.3.1- Absorption de la lumière

Dans un atome les électrons se trouvent sur des niveaux d'énergie discrets [6,7]. Dans le matériau, qui compte un très grand nombre d'atome, les niveaux d'énergie des électrons se répartissent en bandes permises et bandes interdites à cause du caractère périodique de la structure des atomes du matériau. La dernière bande permise entièrement occupée par les électrons est appelé bande de valence (BV) et la bande permise qui vient juste après est appelée bande de conduction (BC). Les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite de largeur énergétique  $E_g$  (eV), appelée aussi « gap » en anglais. C'est un paramètre caractéristique important qui permet de distinguer les matériaux en trois grandes catégories (figure I.4) :

- ✓ les conducteurs ont une bande interdite très faible ou nul (métaux ( $E_g \approx 0$  eV)) ;

- ✓ les isolants ont une bande interdite très large  $E_g (eV) \geq 8 eV$  ;
- ✓ les semi-conducteurs ont une bande interdite inférieure à celui de l'isolant, typiquement d'un ordre de grandeur de  $0,5 eV \leq E_g \leq 5 eV$ .

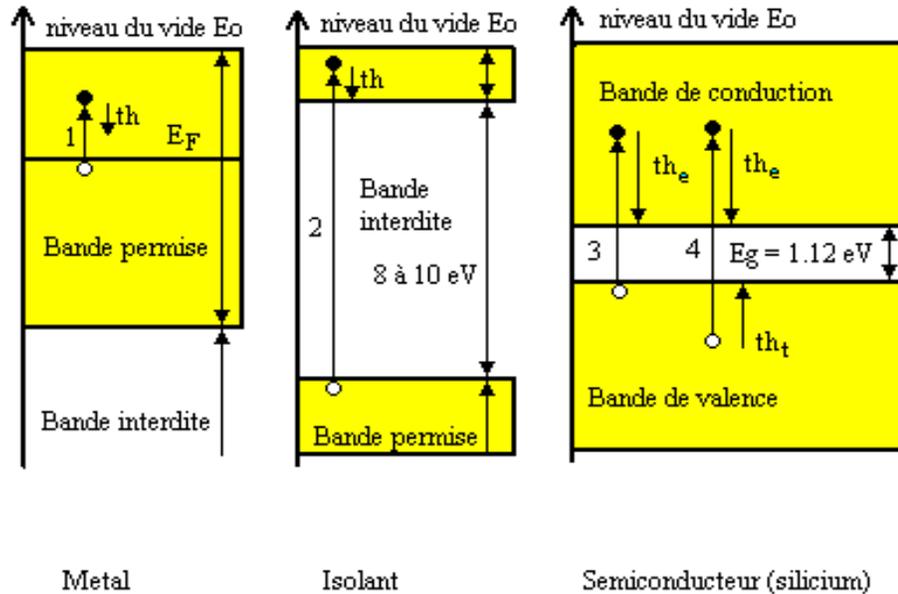
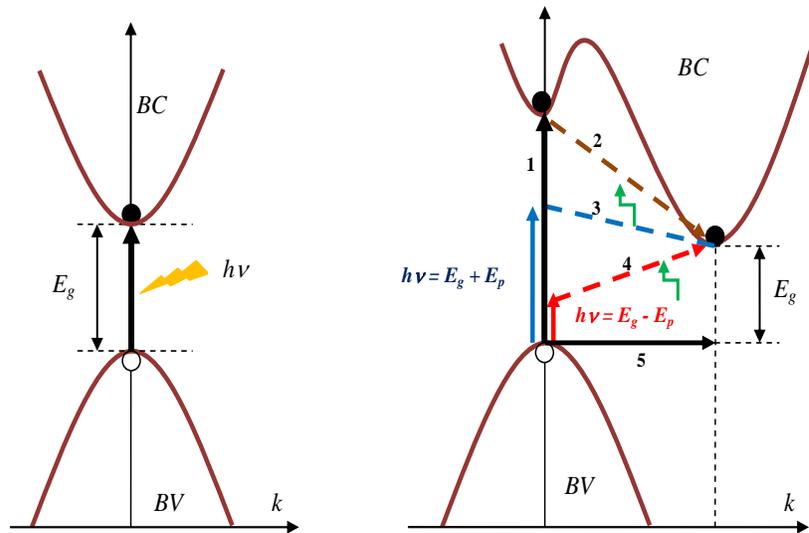


Figure.I-4: Structure électronique des trois grandes familles de solides.  $th_e$  pour thermalisation de l'électron et  $th_t$  pour thermalisation du trou [8].

Dans les matériaux semi-conducteurs il existe deux types de bande interdite :

- la bande interdite direct : dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde ( $\vec{k}$ ). La transition inter-bande se fait verticalement. Elle est dite radiative dans le sens BV vers BC ;
- la bande interdite indirect : dans ce cas la transition inter-bande ne se fait pas verticalement mais de façon oblique et fait apparaître une variation  $\Delta\vec{k}$  du vecteur d'onde attribuée à un phonon qui assiste la transition ce qui ajoute une autre condition à l'absorption et diminue ses probabilités.

La figure I.5 représente les deux types de transition.



a) Bande interdite direct

b) Bande interdite indirect

Figure.I-5: Transition inter-bande d'électrons dans un semi-conducteur : a) matériau à bande interdite direct, b) matériau à bande interdite indirect avec 1) une transition verticale sans création de phonon, 2) thermalisation, 3) transition oblique avec émission de phonon, 4) transition oblique avec absorption de phonon, 5) contribution du phonon pour les transitions non radiatives [4]

L'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu \geq E_g$  se traduit par la génération d'une paire électron-trou qui modifie localement la conductivité du matériau. L'électron va dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence, le trou étant une quasi-particule de charge égale et opposée. La forme de l'absorption change suivant le caractère direct ou indirect de la bande interdite. Dans les matériaux à bande interdite direct l'évolution de la courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde est presque verticale. Par contre dans les matériaux à bande interdite indirect l'évolution de la courbe d'absorption est beaucoup lente jusqu'à des valeurs d'énergie de photon correspondant à la transition directe. Le paramètre caractéristique du matériau qui traduit son interaction avec la lumière est le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ . La figure I.6 représente le coefficient d'absorption de quelques matériaux à bande interdite direct et indirect.

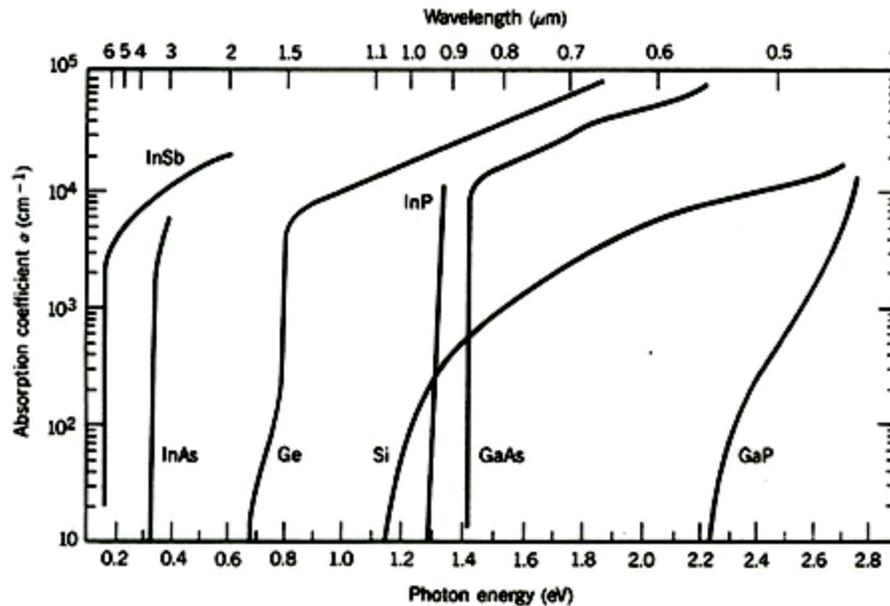


Figure.I-6: Coefficient d'absorption de quelques semi-conducteurs utilisés dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Matériaux à bande interdite direct : InSb, InAs, InP, GaAs.  
Matériaux à bande interdite indirect : Si, Ge, GaP [9].

### I.3.2- Transfert d'énergie des photons aux charges électriques

Lorsque le rayonnement atteint un objet, certains photons sont réfléchis tandis que d'autres sont absorbés. Une partie du rayonnement peut éventuellement être transmise à travers l'objet si celui-ci est plus ou moins opaque avec un changement de direction de propagation dû à la réfraction. Tous les objets sont ainsi caractérisés par un coefficient de réflexion de Fresnel  $R(\lambda)$ , un coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  et un coefficient de transmission  $T(\lambda)$ , qui expriment respectivement la part d'énergie réfléchie, absorbée et transmise. Ces trois coefficients ont des valeurs qui varient entre 0 et 1 et leur somme est toujours égale à 1 selon le principe de conservation de l'énergie :

$$\alpha(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (\text{I.5})$$

Dans la conversion photovoltaïque, les propriétés optiques et électriques du matériau semi-conducteur conditionneront donc cette répartition du rayonnement incident. Si  $\Phi_0(\lambda)$  désigne le flux du rayonnement incident,

✓ la partie réfléchie  $\Phi_R(\lambda)$  au contact du matériau est donnée par l'expression :

$$\Phi_R(\lambda) = \Phi_0(\lambda)R(\lambda) \quad (\text{I.6})$$

Aussi, le flux lumineux qui pénètre dans le matériau est donné par :

$$\Phi(\lambda) = \Phi_0(\lambda)[1 - R(\lambda)] \quad (\text{I.7})$$

En fait, la partie réfléchié dépend de l'indice de réfraction ( $n$ ) des milieux traversés qui est un paramètre qui dépend non seulement de la longueur d'onde mais aussi des caractéristiques du milieu. Ainsi, à l'interface de deux milieux d'indices respectifs  $n_1$  et  $n_2$  le coefficient de réflexion de Fresnel s'écrit :

$$R(\lambda) = \left( \frac{n_2(\lambda) - n_1(\lambda)}{n_2(\lambda) + n_1(\lambda)} \right)^2 \quad (\text{I.8})$$

Si le milieu d'incidence est l'air ( $n_1 = 1$ ) cette relation devient :

$$R(\lambda) = \left( \frac{n_2(\lambda) - 1}{n_2(\lambda) + 1} \right)^2 \quad (\text{I.9})$$

- ✓ Le matériau interagit avec le rayonnement qui le traverse. Le rayonnement à la distance  $x$  de la surface de matériau exposé à la lumière est donné par la loi de Beer-Lambert. Aussi, la partie du rayonnement transmise après la traversée d'une épaisseur  $x$  du matériau s'écrit :

$$\Phi_T(\lambda) = \Phi_0(\lambda)[1 - R(\lambda)]\exp[-\alpha(\lambda).x] \quad (\text{I.10})$$

où le paramètre caractéristique  $\alpha(\lambda)$  dépend de la longueur de l'onde incidente, de l'épaisseur  $x$  et du gap des matériaux.

- ✓ la partie absorbée  $\Phi_A(\lambda)$  est celle qui peut être transformée en énergie électrique. On l'a déduit des deux autres flux lumineux  $\Phi_R(\lambda)$  et  $\Phi_T(\lambda)$  :

$$\Phi_A(\lambda) = \Phi_0(\lambda)[1 - R(\lambda)]\{1 - \exp[-\alpha(\lambda).x]\} \quad (\text{I.11})$$

Dans le cas d'un semi-conducteur, le flux de photons absorbé transmet son énergie aux électrons de la bande de valence. Si l'énergie des photons est supérieure à la bande interdite du matériau, ces électrons seront libérés de l'attraction des atomes pour passer dans la bande de conduction. Il y aura donc création de paires électrons-trous et dans le matériau la circulation des électrons dans un sens et celle des trous dans l'autre formeront un courant électrique. C'est ce phénomène qui est exploité dans les cellules solaires. Dans le cas où le matériau est métallique, tout le rayonnement peut être absorbé, mais les électrons excités retombent sur leurs niveaux d'énergie initiale. Par ailleurs, le métal a une forte densité en électrons libres et ses bandes de

conduction et de valence se chevauchent, permettant ainsi une circulation aisée des électrons. Dans le cas des isolants, si le nombre de défauts, très grand à cause de la structure amorphe du matériau, est tel que les porteurs de charges restent toujours piégés et ne peuvent donc pas créer un courant par leur déplacement, et si la bande interdite est très large, au-delà du spectre solaire, ceci rend quasi-impossible la création de paires électrons-trous.

On définit, pour les photons absorbés par le semi-conducteur, le taux de génération de paires électrons-trous par l'expression :

$$G(\lambda) = \Phi_0(\lambda) [1 - R(\lambda)] \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) \cdot x] \quad (\text{I.12})$$

Le bilan énergétique de l'interaction entre photon et semi-conducteur démontre deux types de pertes portant l'une sur l'énergie des photons non absorbés ( $h\nu < E_g$ ) qui représente 23,5% du spectre solaire et l'autre sur l'excès d'énergie des photons absorbés ( $h\nu - E_g > 0$ ) qui représente 33%. Ce qui veut dire qu'une partie plus ou moins importante de l'énergie du rayonnement n'est pas utilisée. L'importance de chacune de ces pertes dépend de la bande interdite et du coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ . Dans le cas, par exemple, du silicium avec  $E_g = 1,12$  eV, la perte totale représente, 56,5% du rayonnement solaire [10]. Le rendement de conversion calculé en fonction de la bande interdite situe sa valeur optimum autour de 1,5 eV. La figure.I.7 représente les pertes dans le cas du silicium et la figure I.8 représente le rendement maximum de la conversion en fonction de la bande interdite.

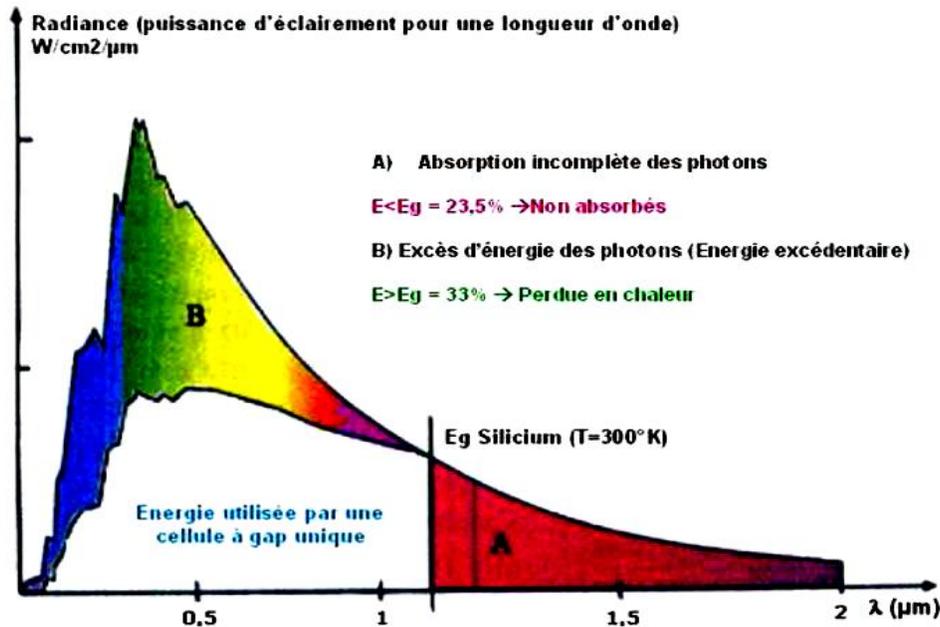


Figure.I-7: Fraction du spectre solaire convertie en électricité par une cellule photovoltaïque en silicium cristallin [11].

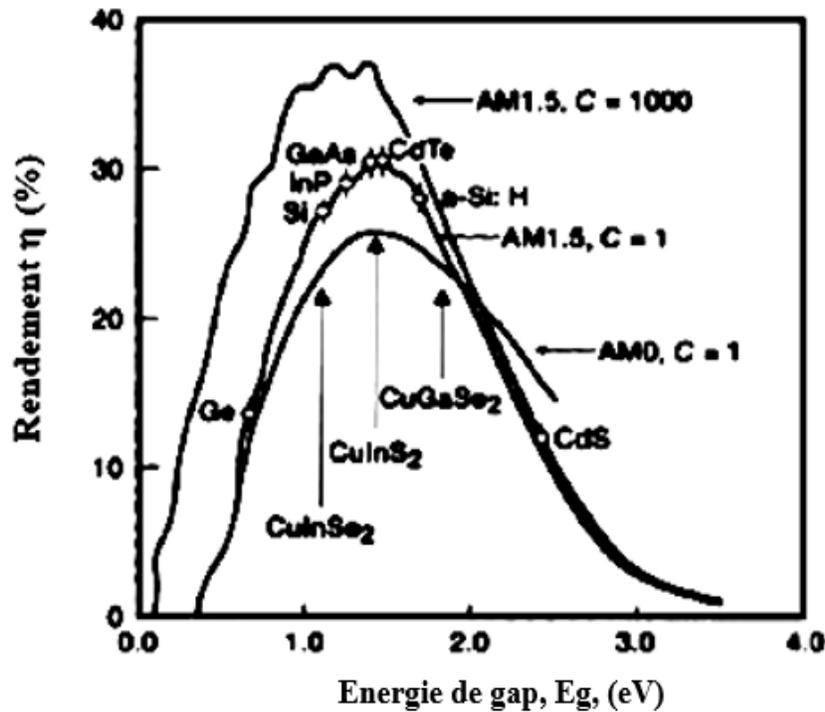


Figure.I-8: Rendement de conversion énergétique maximal lors de l'absorption du spectre solaire en fonction de l'énergie de bande interdite du matériau absorbant [12].

### I.3.3- Collecte des charges photogénérées

Pour que les électrons et trous créés par absorption de la lumière puissent produire un courant électrique, il faut pouvoir les extraire du matériau avant qu'ils ne retombent naturellement dans leurs états initiaux, c'est-à-dire qu'ils se recombinent, ce qui provoque uniquement un échauffement du matériau.

Une solution de ce problème consiste à créer un champ électrique à l'intérieur du matériau. Pour ce faire, on réalise une jonction PN à l'aide de deux matériaux de conductivités différentes. Un matériau sera de type n où la conductivité est assurée par les électrons et l'autre de type p où la conductivité sera assurée par les trous. Les deux matériaux peuvent être de même nature dans le cas d'une homojonction ou de nature différente dans le cas d'une hétérojonction. Dans le premier et le second cas, si la jonction est à base de semi-conducteurs, les deux types de conductivités s'obtiennent par dopage des matériaux.

Lorsque deux matériaux semi-conducteurs de conductivités différentes sont mis en contact, ils forment une jonction PN. Les porteurs majoritaires d'une région diffusent vers la région où ils sont minoritaires. Il apparaît ainsi à l'interface une zone dépourvue de porteurs de charge à cause de la recombinaison de porteurs majoritaires situés au voisinage de l'interface. Cette région, appelée zone de charge d'espace et notée ZCE ou SCR « Space charge region en anglais », possède une région chargée positivement par les ions des atomes donneurs côté n et une région chargée négativement par des ions des atomes accepteurs côté p. Il y règne un champ électrique  $\vec{E}_i$ , appelé champ interne, et une barrière de potentiel,  $V_d$ , appelée tension de diffusion. Dans le cas d'une jonction métal/semi-conducteur, cette barrière est appelée barrière de Schottky. Les autres régions n et p loin de la jonction sont dites régions quasi-neutres. A l'équilibre, la barrière

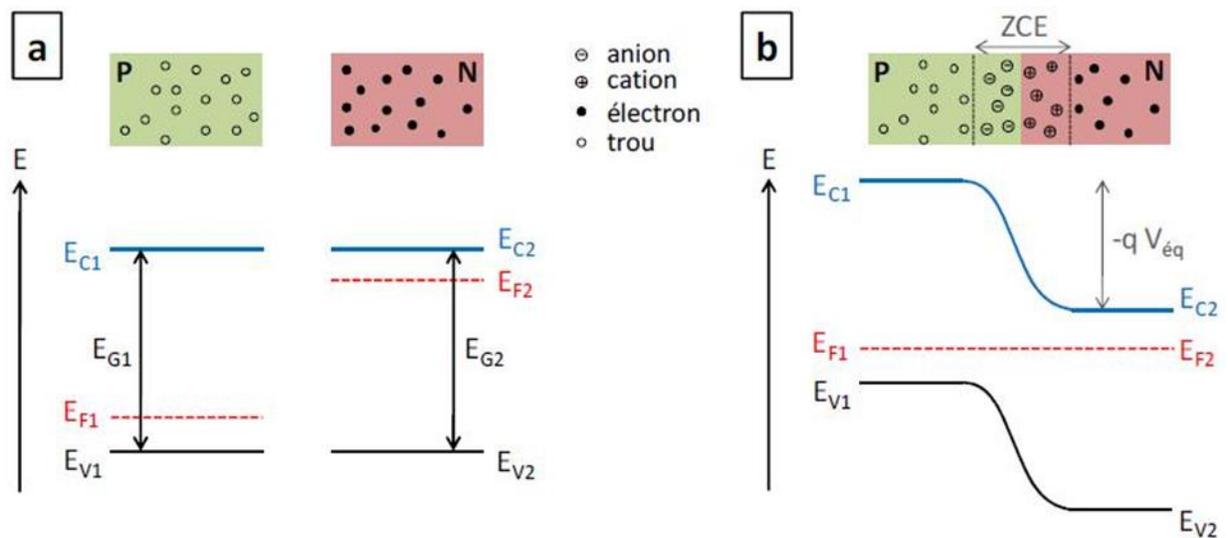


Figure.I-9: Diagramme énergétique de deux semi-conducteurs du type P et N avant (a) et après leur mise en contact(b) [13]

de potentiel s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires de sorte que le courant total s'annule et les niveaux de Fermi des régions n et p s'alignent (figure I.9). La jonction PN est l'élément de base des cellules photovoltaïques, de l'industrie électronique et donc du fonctionnement d'un grand nombre de dispositifs. En polarisation directe la hauteur de barrière et donc le champ sont réduits ce qui permet le passage des porteurs majoritaires et donc d'un fort courant. En polarisation inverse la hauteur de barrière augmente et un courant très faible, quasiment dû aux porteurs minoritaires, circule.

### I.3.4- Transport des charges photogénérées

Lorsqu'une jonction PN est exposée au rayonnement solaire, il y a créations de paires électrons-trous dans toutes les régions précédemment définies. Dans une telle jonction appelée photopile, les électrons et trous sont dissociés par le champ électrique et entraînés vers les régions où ils sont majoritaires. Les deux contributions s'additionnent pour donner un photo-courant résultant. C'est un courant de minoritaires proportionnel à l'intensité du rayonnement solaire. La figure I.10 décrit le fonctionnement de la cellule solaire.

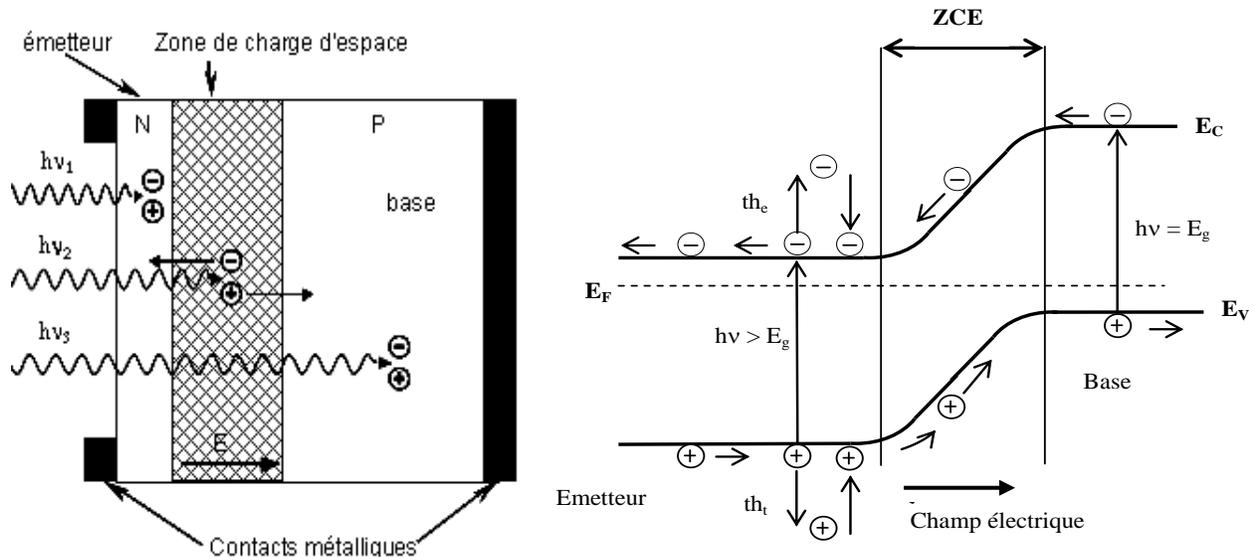


Figure.I-10: Structure d'une cellule à jonction PN (à gauche) et son diagramme de bande (à droite) [4].

Le principe de la conversion photovoltaïque est décrit par le diagramme de bande de la figure.I.10 [4]

- Les photons d'énergie inférieure à la bande interdite traversent le semi-conducteur sans transmettre leur énergie aux électrons ;
- Le photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite est absorbé et génère une paire électron-trou ;
- Toute paire électron-trou participe au photocourant à la condition expresse qu'il n'y ait pas recombinaison des porteurs avant leur collection par les électrodes ;
- Tout électron participant au photocourant a acquis une énergie potentielle égale à  $E_g$ .

### I.3.4- Pertes associées à la photogénération et à la diffusion des porteurs de Charges.

Le fonctionnement de la cellule solaire fait intervenir plusieurs phénomènes physiques qu'on peut rassembler en deux grands groupes : la génération des paires électrons-trous par absorption

du rayonnement solaire, la collecte de ces porteurs de charges. En réalité, plusieurs types de pertes liées à ces phénomènes impactent le fonctionnement espéré de la cellule : les pertes intrinsèques et technologiques.

### I.3.4.1- Pertes intrinsèques

#### I.3.4.1.1- Thermalisation des porteurs photogénérés

Ces pertes sont dues à l'excès d'énergie des photons ( $h\nu > E_g$ ). Dans ce cas, les électrons se déplacent vers un niveau d'énergie supérieur au minimum de la bande de conduction et les trous vers un niveau d'énergie en dessous du maximum de la bande de valence. La désexcitation de ces porteurs qui reviennent à l'état électronique le plus stable correspondant au minimum de la bande de conduction pour les électrons et au maximum de la bande de valence pour les trous est suivi d'une émission de l'excès d'énergie sous forme de phonon.

#### I.3.4.1.2- Recombinaison des porteurs photogénérés

Les électrons et trous photogénérés dans les différentes régions de la cellule diffusent vers le plan de la jonction où ils sont séparés par le champ électrique interne. Lors de ce phénomène de diffusion les porteurs de charges peuvent se recombiner et ainsi réduire le courant fourni par la cellule. C'est un processus qui a tendance à ramener la cellule à l'équilibre par annihilation des excès d'électrons et de trous. La figure I.13 représente les trois principaux mécanismes de recombinaison : les recombinaisons Auger, Radiative et Shockley-Read-Hall. Pour chacun de ces mécanismes de recombinaison on définit un taux de recombinaison spécifique  $U$  représentant le nombre de porteurs qui disparaissent par unité de temps et par unité de volume.

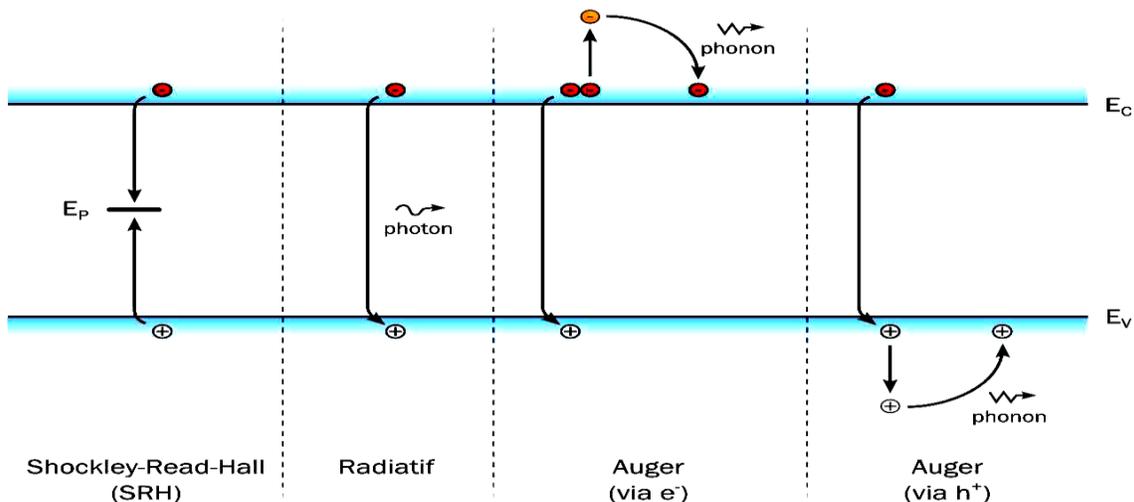


Figure.I-11 : Principaux mécanismes de recombinaison dans un semi-conducteur [14].

Le phénomène Auger intervient lorsque le dopage ou le niveau d'injection est élevé. Ce mécanisme de recombinaison implique trois particules. L'énergie libérée lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence est transférée à un à autre électron ou trou qui revient à un état stable ( $E_C$  pour les électrons et  $E_V$  pour les trous) en émettant un phonon. Le taux de recombinaison est donné par:

$$U = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \quad (I-13)$$

#### I.3.4.1.4- Recombinaison radiative

C'est le processus inverse de la création d'une paire électron-trou par absorption d'un photon. L'électron qui se recombine avec un trou libère son énergie sous forme d'un photon. La réabsorption de ce photon pour générer une nouvelle paire électron-trou est peu probable. Les deux particules, électron et trou, ont même vecteur d'onde. Aussi, ce mécanisme de recombinaison est dominant dans les matériaux à bande interdite direct. Le taux de recombinaison dépend de la concentration des porteurs en excès et du dopage à travers les durées de vie  $\tau_n$  et  $\tau_p$ . Il est donné par :

$$U_n = \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (I-14.a) \text{ pour les électrons} \quad \text{et} \quad U_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (I-14.b) \text{ pour les trous.}$$

#### I.3.4.1.5- Recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH)

C'est un processus de recombinaison assisté par pièges. Il est décrit via des niveaux d'énergie permis situés dans la bande interdite du matériau semi-conducteur. Ces niveaux d'énergie sont associés aux impuretés et défauts structuraux. Ces défauts peuvent être des pièges à électrons (ou trous) qui capturent les électrons momentanément avant de les renvoyer dans la bande de conduction (ou la bande de valence) ce qui influence la conductivité du matériau. Ils peuvent être également le lieu de recombinaison des paires électrons-trous en capturant un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence.

#### I.3.4.2- Pertes technologiques

Ces pertes sont liées à la technologie utilisée pour fabriquer les cellules. Elles sont dominées par les pertes optiques et résistives et les recombinaisons assistées par pièges.

### I.3.4.2.1- Pertes optiques et résistives

Les pertes optiques sont dues d'abord à la réflexion du rayonnement incident par la surface éclairée de la cellule. Cette perte est quantifiée par le coefficient de réflexion  $R(\lambda)$ . La solution à ce problème consiste à effectuer un traitement antireflet de la surface éclairée et l'utilisation des techniques de piégeage optique déclinées par des techniques de texturisation de cette surface. On note également que l'ombrage dû aux contacts opaques réduit la surface éclairée de la cellule. Certaines cellules utilisent des contacts entièrement reportés sur la face arrière (Cellule à contacts arrière ou « Interdigitated Back Contacts cell ») Mais à l'heure actuelle le coût de cette technologie reste très élevé.

Les pertes résistives se manifestent par un échauffement (effet Joule) de la cellule au niveau des résistances série  $R_s$  et les résistances parallèles (shunt)  $R_{sh}$ .

### I.3.4.2.2- Recombinaisons assistées par pièges

Dans une jonction PN, la recombinaison SRH se manifeste aussi bien en volume et qu'en surface. En surface, cette recombinaison est due à la discontinuité du réseau cristallographique qui crée des liaisons insatisfaites dites liaisons pendantes qui introduisent des niveaux d'énergie pièges dans le gap. Le taux de recombinaison en surface est exprimé par :

$$U_n = S_n \Delta n \quad (\text{I-15.a}) \text{ pour les électrons} \quad \text{et} \quad U_p = S_p \Delta p \quad (\text{I-15.b}) \text{ pour les trous}$$

La réduction de l'influence des défauts de surface se fait à travers la passivation qui permet de saturer les liaisons pendantes.

En volume, les niveaux d'énergie associés aux défauts (joints de grains et impuretés) peuvent être très proches de la bande de conduction ou de la bande de valence. Dans ce cas la probabilité de capturer respectivement un trou ou un électron est faible. Par contre quand ces niveaux sont loin des bords de bande de conduction et de valence, ils sont dits niveaux profonds et la probabilité de recombinaison électron-trou est très forte en particulier quand ces niveaux se situent au milieu du gap ou ils piègent aussi efficacement les électrons que les trous. Ces niveaux pièges sont caractérisés par leur densité, leur position énergétique dans la bande interdite et leurs sections efficace de capture  $\sigma_n$  et  $\sigma_p$  pour les électrons et trous respectivement.

En résumé la recombinaison SRH dépend de la qualité du matériau semi-conducteur. Il a y lieu donc de façon générale de limiter la densité des défauts et impuretés vraies pour obtenir des durées de vie élevées pour les porteurs.

### I.4-Paramètres caractéristiques de la photopile

Les paramètres caractéristiques constituent un ensemble de données qui permettent d'apprécier les performances d'une photopile. Le fonctionnement d'une photopile peut être schématisé par un circuit électrique équivalent. Dans le cas d'une cellule parfaite le circuit équivalent est composé d'une diode, représentant la jonction PN, en parallèle avec un courant électromoteur représentant le photocourant. Pour rendre compte des pertes de la cellule réelle, le schéma équivalent doit intégrer deux paramètres internes que sont la résistance série  $R_s$  et la résistance shunt  $R_{sh}$ . La résistance série modélise les pertes par effet joule de la résistance propre du matériau semi-conducteur, des grilles de collecte et des mauvais contacts ohmiques de la cellule. La résistance shunt modélise les pertes par recombinaison des porteurs de charges due à la présence de défauts structuraux du semi-conducteur dans les régions neutres n et p et dans la zone de charge d'espace. La présence des fissures et défauts structuraux donne lieu à des phénomènes comparables à une résistance parallèle. La résistance shunt représente les courants de fuite à travers la jonction et courant de court-circuit sur les bords de la cellule. La figure I.12 donne le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle à une diode et dans le modèle statique.

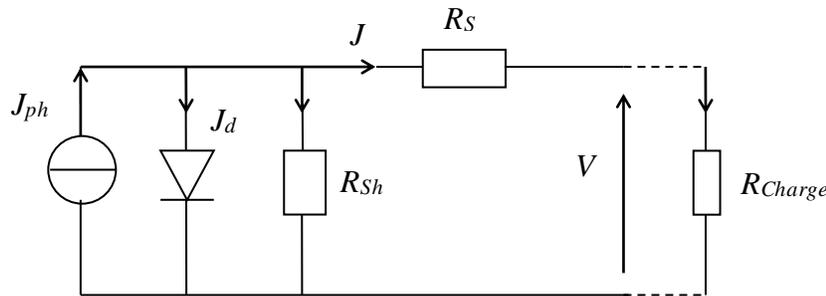


Figure.I-12 : Circuit électrique équivalent de la photopile réelle à une diode

Conformément au schéma de la cellule réelle, la caractéristique  $J(V)$  s'écrit :

$$J = J_{ph} - J_d - \frac{V + R_s J}{R_{Sh}} \quad (I.16)$$

soit donc :

$$J = J_{ph} - J_o \left[ \exp \left( q \frac{V + R_s J}{AkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + R_s J}{R_{Sh}} \quad (I.17)$$

Les paramètres caractéristiques peuvent aussi être définis à l'aide de la courbe du courant de la cellule en fonction de la tension à ses bornes. La figure I.13 représentant la courbe caractéristique  $J(V)$  met en évidence quatre principaux paramètres qui dépendent de la puissance incidente et de la température :  $J_{CC}$ ,  $V_{CO}$ ,  $J_{max}$ ,  $V_{max}$  et  $P_{max}$  ( $V_{max}$ ,  $J_{max}$ ). Les valeurs de ces paramètres sont normalisées dans les conditions définies par un éclairage d'un soleil à  $25^{\circ}\text{C}$  sous une irradiance AM1.5G de  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ .

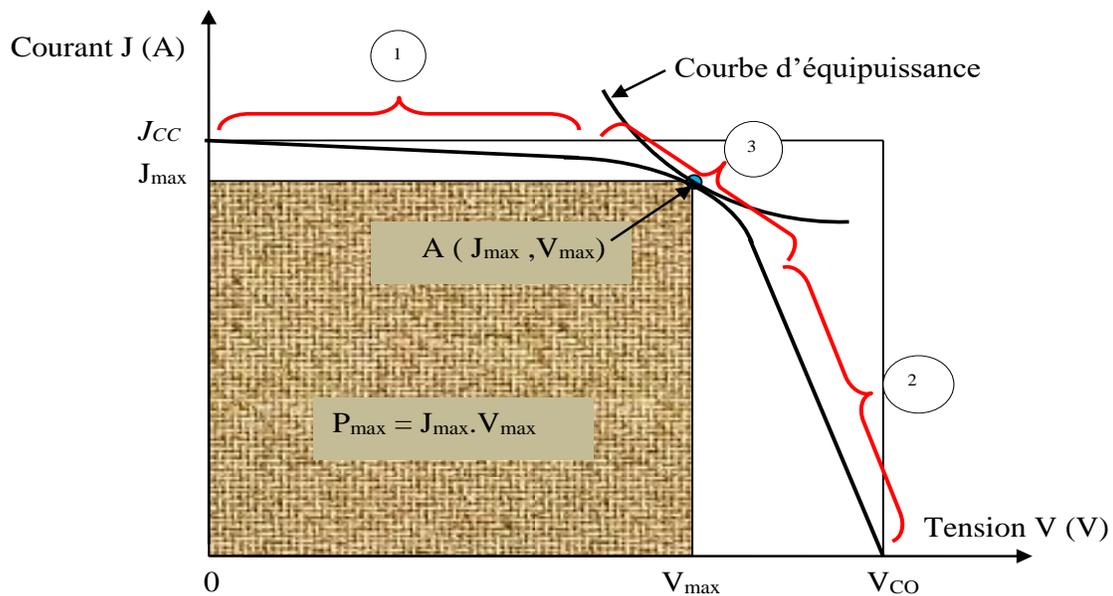


Figure.I-13: Caractéristique J-V d'une cellule solaire photovoltaïque sous un flux lumineux  $\Phi_0$  et une température  $T$  [4]

On distingue trois parties essentielles sur la caractéristique  $J(V)$  qui traduisent différents comportements de la cellule vis-à-vis d'une charge :

✓ Zone (1)

Dans cette région, la photopile fonctionne en générateur de courant électromoteur  $J_{ph}$  (photocourant) =  $J_{CC}$  (courant de court-circuit) en parallèle avec une conductance interne représentée par  $1/R_{sh}$

✓ Zone (2)

Dans cette zone la photopile fonctionne en générateur de tension de force électromotrice  $V_{CO}$  en série avec une résistance interne modélisée par  $R_s$ .

✓ Zone (3)

Dans cette zone de coude la résistance du générateur de tension varie de  $R_S$  à  $R_{sh}$ . La forme de la caractéristique  $J(V)$  est due à la forme exponentielle de la relation courant-tension. C'est dans cette zone que se trouve le point de fonctionnement optimal de la cellule ( $V_{max}$ ,  $J_{max}$ ).

#### I.4.1 Le courant de court-circuit $J_{CC}$ ou photocourant $J_{ph}$

Ce courant résulte de l'absorption des photons qui créent des paires électrons-trous. Ce courant est égal à la somme des courants de tous les porteurs générés par le spectre incident et absorbé par le semi-conducteur. C'est également le courant produit par la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle. Dans le cas d'une cellule idéale  $J_{CC} = J_{ph}$  :

$$J_{ph} = q \int_{\lambda} \Phi_0(\lambda) [1 - R(\lambda)] \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) \cdot x] d\lambda \quad (I.18)$$

$\Phi_0(\lambda)$  flux lumineux incident, coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$  et  $R(\lambda)$  coefficient de réflexion

#### I.4.2 La tension de circuit ouvert $V_{CO}$

C'est la tension de la cellule lorsqu'elle ne débite aucun courant ( $J = 0$ ). Cette tension dépend de la résistance shunt, du gap et décroît avec la température. Aussi on définit un facteur de tension qui traduit ces pertes :

$$\eta_v = \frac{q \cdot V_{CO}}{E_g} \quad (I.19)$$

#### I.4.3 Le facteur de forme FF

Le facteur de forme traduit la différence entre la forme rectangulaire de la caractéristique parfaite et la forme exponentielle de la courbe J-V réelle de la cellule solaire. La courbe réelle tient compte des pertes dues aux résistances parasites  $R_S$  et  $R_{sh}$ . Autrement dit, le facteur de forme exprime la différence entre les puissances réelle et parfaite de la cellule données respectivement par  $J_{max} \cdot V_{max}$  et  $J_{CC} \cdot V_{CO}$  :

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{CC} V_{CO}} \quad (I.20)$$

#### I.4.4 Le rendement de conversion $\eta$ %

Le rendement de conversion est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance incidente :

$$\eta(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in cidente}}} = \frac{FF \cdot J_{CC} \cdot V_{CO}}{P_{\text{in cidente}}} \quad (I.21)$$

## I.5 Les différentes technologies photovoltaïques

On distingue trois générations majeures de cellules photovoltaïques dans un ordre lié à l'évolution de la technologie. Dans chacun des cas, des travaux de recherche sont continuellement menés pour améliorer l'efficacité des cellules, mais les cellules de la première génération restent la plus grande production commerciale avec près de 90% du marché photovoltaïque [15]

### I.5.1 Cellules de première génération

Ces cellules sont basées sur une jonction PN au silicium. Elles sont regroupées en deux catégories : le mono- et le poly-cristallin qui nécessitent un silicium de grande pureté avec des caractéristiques différentes à cause des méthodes de fabrication qui diffèrent d'une catégorie à l'autre. Les cellules monocristallines ont atteint un rendement de laboratoire de 25% [16-17] très proche de la limite théorique de 30% avec des cellules commercialisées de rendement allant de 13% à 21% [18]. Cependant leur coût reste très élevé pour une production de masse. Quant aux cellules polycristallines, elles utilisent un silicium de moindre pureté, aussi contient-elle une forte densité de centres de recombinaison. Toutefois ces cellules supportent mieux la présence d'impuretés comparées aux cellules au silicium monocristallin. Par ailleurs la technique de croissance du matériau utilisée, le Czochralski, est moins chère et nécessite peu d'étapes de fonte/purification est donc moins énergivore. Ces cellules ont atteint un rendement record de laboratoire de 20,8% avec un rendement record de 21,25% pour des modules commercialisés par le fabricant chinois Trina Solar en 2013 [19,20].

### I.5.2 Cellules de deuxième génération

Bien que le silicium soit le principal matériau dans l'industrie photovoltaïque, sa bande interdite est loin de l'optimum de l'ordre de 1,5 eV. En outre, le caractère indirect de la bande interdite rend inefficace l'absorption du rayonnement incident. En effet pour une épaisseur de 125 mm de silicium nécessaire pour absorber 90% de spectre incident, il se produit à cause du caractère indirect de la bande interdite, un phénomène d'émission/diffusion de photons ce qui augmente le coût final de la cellule. Le rendement limite d'une cellule uni jonction est de 30% alors que le calcul détaillé situe ce rendement à près de 85% (en AM1.5 direct) dans le cas d'une

conversion multispectrale et 44% pour une cellule à une seule bande interdite appelé rendement ultime [21-23]. Des concepts ont donc été développés pour augmenter l'efficacité des cellules et réduire le coût de fabrication.

Le concept des cellules de deuxième génération prévoyait un développement du rendement des cellules et la réduction du coût de fabrication. Ces cellules sont basées sur des technologies dite « couches minces » utilisant des matériaux plus minces développés sur des substrats peu coûteux (verre, feuille de métal, plastique, etc.) et possédant des coefficients d'absorption plus élevés, ce qui diminue le coût de fabrication mais peut aussi affecter le rendement de conversion. Ces cellules regroupent différentes filières : le silicium amorphe (a-Si), le II-VI telle que le tellure de cadmium (CdTe), le I-III-VI<sub>2</sub> qui utilise les alliages  $Cu(In,Ga)Se_2$  (Cuivre, indium/gallium, sélénium noté *CIGS*) et les alliages  $Cu_2ZnSn(S,Se_4)$  (Cuivre, zinc/étain, soufre ou sélénium noté *CZTS*). Le résultat escompté pour ces cellules reste loin de la réalité actuelle. En effet les couches minces conduisent à une diminution du rendement comparé au matériau massif. Par ailleurs, ces cellules sont généralement polycristallines ou amorphes et contiennent de ce fait une forte densité de défauts et centres recombinants.

### I.5.3 Cellules de troisième génération

Les cellules de la troisième génération visent le double objectif de réduction de coût de fabrication et de haut rendement. L'étude des deux premières générations a montré un potentiel d'amélioration du rendement des cellules avec une réduction des coûts de fabrication. Il s'agit de l'excès d'énergie perdue par thermalisation, de la non absorption des photons d'énergie insuffisante, de la rareté et du coût très élevé de certains éléments (*In*, *Te*, *Se* et le *Ga*) ou de leur toxicité (*Cd*). Ce constat a conduit à différents concepts de conversion photovoltaïque à haut rendement et de nouvelles structures. On a, entre autres :

Les cellules à base de matériaux nanostructurés dont :

- les cellules tout organiques, moléculaires ou polymères basées sur la transition classique entre deux niveaux d'énergie appelés ici HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les travaux sur ce type de cellules ont conduit à un record pour une cellule organique simple de 11,5% [24].
- Les cellules à colorant ou cellules Grätzel avec un rendement record de 15% [17,18].

- ✓ Les cellules à haut rendement à base de nanomatériaux avec des nouveaux concepts et structures dont :
  - Les cellules multijonctions constitués par un empilement de plusieurs matériaux ayant différents gaps adaptés à une partie du spectre. Elles peuvent être monolithiques. Le rendement théorique, dans le cas de deux à quatre cellules et plus, est de 71% sous concentration maximale [21]. Un rendement record de laboratoire de 41,1% a pu être atteint avec les jonctions *GaInP/GaAs/Ge* [25]. Dans le cas des cellules *GaInP/GaInAs/Ge* et *InGaP/GaAs/InGaAs* les rendements sont respectivement de 41,6% sous 364 soleils et 43,5% sous 508 soleils [26-27].
  - Les cellules à convertisseur de photons. Ces cellules utilisent deux couches de matériaux appelées « down-converter » (DC) et « up-converter » (UC). Le rôle de la couche DC, placée sur la face avant de la cellule, est de transformer le photon d'énergie supérieure à au moins deux fois celle de la bande interdite donc à au moins deux photons d'énergie inférieure (quantum cutting) pouvant générer des paires électrons-trous. Le rôle de la couche UC est de transformer deux photons d'énergie inférieure de la bande interdite en un photon plus énergétique pouvant créer des paires électrons-trous (figure. I.15). Les rendements théoriques sont de l'ordre de 47,6% et 38,2% pour les cellules UC et DC respectivement.

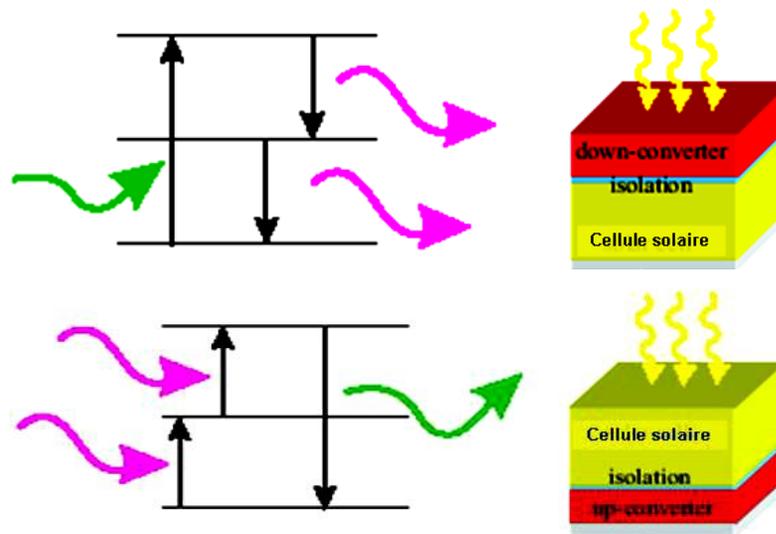


Figure.I-14: Principe de la modification du spectre par down-conversion et up-conversion pour l'augmentation de la performance des cellules [28].

Les générations de cellules solaires font l'objet d'une recherche très intense pour chacune d'entre elles afin de développer les différents niveaux tels que l'augmentation du rendement, la fabrication à faible coût et le respect de l'environnement en réduisant l'utilisation de matériaux toxiques. National Renewable Energy Laboratory (NREL) maintient depuis 1976, l'évolution des efficacités de conversion des filières de cellules solaire comme l'illustre la figure. I-15.

Cette course au rendement est dominée par les cellules multi jonctions suivie du silicium qui se rapproche de ses performances théoriques. Le CIGS se maintient dans cette course depuis de nombreuses années.

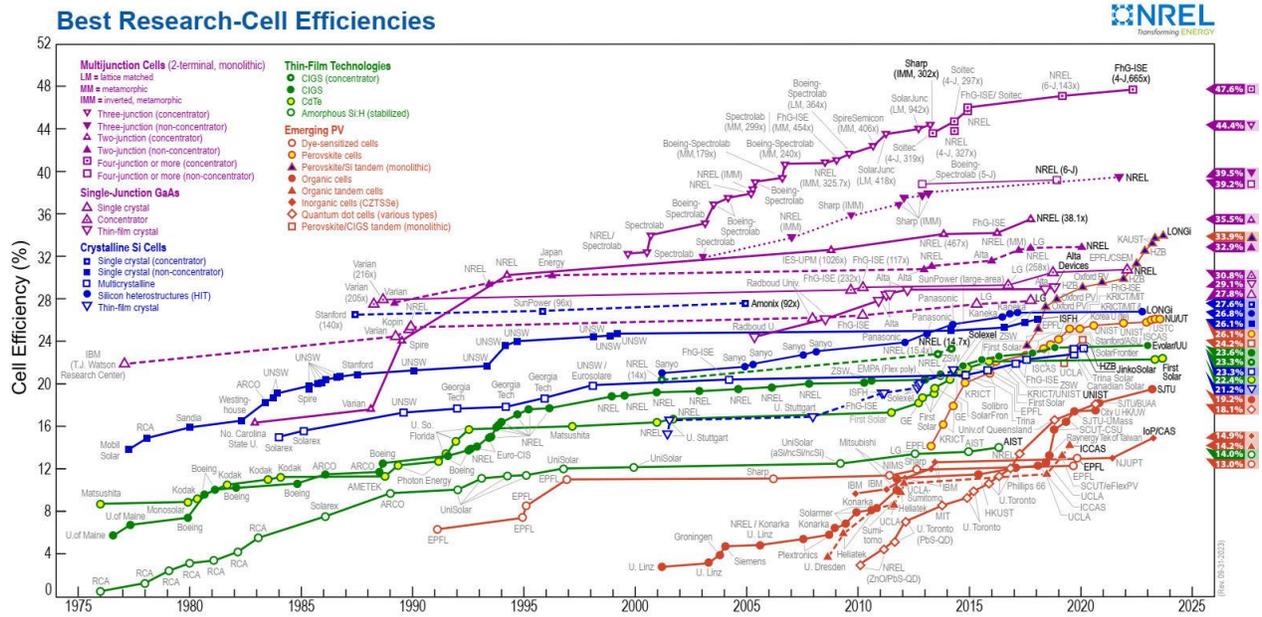


Figure.I- 15: Evolution des meilleurs rendements des cellules solaires pour les différentes filières [29]

### I.6- Conclusion

Ce chapitre a présenté l'intérêt de l'énergie solaire dans les différents secteurs de la vie sur terre notamment dans différents domaines : environnemental, santé et énergétique. Dans le cadre de la production de l'électricité solaire, il définit les bases théoriques de la conversion photovoltaïque en particulier les différents phénomènes physiques qui expliquent la transformation directe du rayonnement solaire en énergie électrique dont le principal outil est la jonction PN. Ce chapitre décrit également les paramètres qui déterminent les performances de la cellule et les différents concepts nouveaux développés en vue d'accroître l'efficacité de l'absorption, la collecte des porteurs de charges et le rendement des cellules.

## Référence du chapitre I

- [1] l'actualité chimique - octobre-novembre 2008 - n° 323-324.
- [2] M. Salby. « Fundamentals of Atmospheric Physics ». Academic Press, San Diego, California, ISBN 0-12-615160-1, Chapitre 8, pp. 201, 1996.
- [3] D. DIOUF Thèse « Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à Structure interdigitée en face arrière » Université Paris-Sud 11. N° 9841, 2010.
- [4] A. Sylla. Thèse d'Etat « Modélisation et simulation d'une cellule solaire en couches minces à base de  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  utilisant un tampon  $Zn(O, S)$  ». Université Félix Houphouët Boigny 16/11/2018.
- [5] S. Sze, K. KWOK « Physics of Semiconductor Devices » Third Edition. John Wiley and Sons, Inc. p 720, 2007.
- [6] J. COLIN, F. WIELE « Physique des dispositifs semi-conducteurs » De Boeck-Wesmael s.a., pp. 16, 1996.
- [7] A. Ricaud. Photopiles solaires. : Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse p. 332, 1997
- [8] Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement. Le photovoltaïque-Module 3-Fonctionnement et Technologies. pp. 1-10, Novembre 2010.
- [9] [http://documentation.bruxellesenvironnement.be/documents/Mod3\\_Fonctionnement\\_technologies\\_PV\\_FR.PDF](http://documentation.bruxellesenvironnement.be/documents/Mod3_Fonctionnement_technologies_PV_FR.PDF).
- [10] A. Ricaud. "Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés". Lausanne, Suisse : Presse polytechniques et universitaires romandes, 1<sup>ère</sup> édition, p, 332, 1997.
- [11] M. Green :Third Generation photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation. Springer. Berlin, 75,2003.
- [12] O. MEGLALI. Thèse « Etude de L'influence des Conditions de Dépôt sur les Propriétés Physico-chimiques des Couches Minces  $CuXY_2$ (X:Al,In; Y: Se,Te) ». Université de Constantine 1. 2014.
- [13] D. Aurelien. Thèse De Doctorat Université de Lille 1 « Synthèse de couches minces de  $Cu(In,Ga)$  pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium », P 15, 19/12/2012.
- [14] C. Roger. Thèse sur « Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques ». Université de Grenoble (France), 2013.

- [15] P. Stéphane. Thèse « Nouvelles structures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques ». Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [16] NREL. Golden, CO United States department of Energy. « Best Research-Cell efficiencys ». 14 April 2017.
- [17] L. Tsakalakos. « Nanostructures for photovoltaics » Materials Science and Engineering R. Vol. 62, N°6, pp. 175-189, 2008.
- [18] Q. Mauguit. « Cellules photovoltaïques, cœur des panneaux solaires ». Futura-Sciences. 33 pages, 30/09/2013.
- [19] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. Dunlop. « Solar cell efficiency tables (Version 45) ». Prog. Photovolt : Res. Appl. 23, pp.1–9, 2015.
- [20] L'Echo du Solaire. Cellule solaire : Rendement de 21,25% en silicium multicristallin. <http://www.lechodusolaire.fr/cellule-solaire-rendement-de-2125-en-silicium-multicristallin/13/11/2015>
- [21] L. Tsakalakos. « Nanostructures for photovoltaics » Materials Science and Engineering R. Vol. 62, N°6, pp. 175-189, 2008
- [22] W. Shockley and H. J. Queisser. « Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells ». J. Appl. Phys. Vol. 32, N° 3, pp. 510-619, 1961.
- [23] Z. Abrams, A. Niv, C. Gladden, M. Gharghi and X. Zhang. « Theoretical efficiency of 3rd generation solar cells: Comparison between carrier multiplication and down-conversion » Solar Energy Materials and Solar Cells. 99, pp. 308-315, 2012.
- [24] D. Lincot, S. Collins, J. Even, J-P Kleiders. « De nouvelles avancées de la recherche sur les cellules photovoltaïques ». Photoniques. Revue de solutions optiques N°78. Septembre-octobre 2015.
- [25] J. Clerck. « Production d'électricité renouvelable : énergie solaire photovoltaïque et éolienne ». IBGE (Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement). Bâtiment durable – Energie – Automne 2013.
- [26] R. King, A. Boca, W. Hong, X-Q. Liu, D. Bhusari, D. Larrabee, K. Edmondson, D. Law, C. Fetzer, S. Mesropian, and N. Karam. « Band-Gap-Engineered Architectures for High-Efficiency Multijunction Concentrator Solar Cells ». 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany Sep.21-25, 2009.
- [27] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. Dunlop. « Solar cell efficiency tables (Version 41) ». Prog. Photovolt. Res. Appl. 21, pp. 1–11, 2013.

- [28] D. Lincot, L. Escoubas, J. Guillemoles, J. Simon, A. Slaoui Chapitre 5 : « Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire »
- [29] Source NREL. [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).

***Chapitre II***  
***Techniques d'élaborations et de caractérisation des couches minces***  
***Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>***

## II.1- Introduction

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des couches minces qui permettent d'obtenir des microstructures axées sur une orientation cristalline avec des propriétés aux échelles très faible. Dans le domaine de la conversion énergétique du rayonnement solaire, certaines permettent d'atteindre de haut rendement en laboratoire, tandis que d'autres permettent d'obtenir une production à grande échelle à des rendement plus ou moins élevé. Cependant, à cause des couts de production élevés, l'extension à grande échelle des cellules à haut rendement est limitée, alors que les techniques de production plus ou moins efficace mais économique permettent la production à grande échelle. Il est donc important d'allier technique d'élaboration et moyen de production pour la réduction des coûts de fabrication dans l'optique d'amélioration des rendements de ces cellules et de mettre sur le marché mondial des cellules ou panneau solaire de qualité.

De toute évidence le rendement d'une cellule solaire dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et varie selon les méthodes de fabrication surtout de la couche active. A cause de cela même de nombreuses techniques d'élaboration ont vu le jour afin de contrôler à tout prix, les paramètres qui influencent les rendements de ces cellules.

Nos travaux seront consacrés aux cellules couches minces basées sur le matériau composite Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>. Ce chapitre présentera d'abord le matériau CIGS et ensuite traitera des techniques d'élaboration et de caractérisation utiliser pour obtenir des cellules solaires à couche minces et définir les propriétés des différentes couches constitutifs élaborées.

## II.2- Structure d'une cellule solaire CIGS

La structure standard d'une cellule solaire au CIGS est composée d'un empilage de différents matériaux en couches minces mises en contact, déposés successivement sur un substrat en verre généralement recouvert de molybdène (Mo) comme le montre la figure II.1. La conduction à travers la cellule repose essentiellement sur des phénomènes qui se produisent à l'interface des matériaux couplés et sur différentes grandeurs physiques qui s'y rattachent à l'équilibre et sous polarisation externe. L'un des principaux avantages du CIGS est qu'il peut former une hétérojonction avec des couches tampons autres que le CdS. Plusieurs matériaux alternatifs pour la couche tampon ont été ont été développés pour les cellules solaires à couche mince, tels que ZnO, ZnS, ZnSe, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, etc. [1-4], afin d'essayer d'atteindre le rendement élevé ainsi que pour des considérations environnementales.

Les résultats obtenus avec certains des composés binaires mentionnés conduisent à une faible efficacité de conversion par rapport aux matériaux ternaires, tels que  $\text{Zn(O,S)}$ ,  $\text{Zn(O,Se)}$ ,  $(\text{Zn,Mg})\text{O}$ ,  $(\text{Zn,Sn})\text{O}$ ,  $(\text{Zn,Cd})\text{S}$  [5-9] etc. qui présentent une flexibilité et une adaptabilité évidentes. Parmi eux,  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  présente l'avantage d'avoir un écart variable et le décalage CB à l'interface tampon/CIGS peut être contrôlé par la variation de la teneur en soufre. Actuellement, les cellules solaires à base de CIGS sans Cd fabriquées avec  $\text{Zn(O,S,OH)/Zn(Mg,O)}$  comme doubles couches tampons ont atteint un rendement de conversion d'énergie de 23,35 % [10], et les travaux d'Alqahtani et al. sur l'incorporation d'oxygène dans le ZnS ont permis d'obtenir un rendement maximal de conversion de l'énergie d'environ 23,82 % [11].

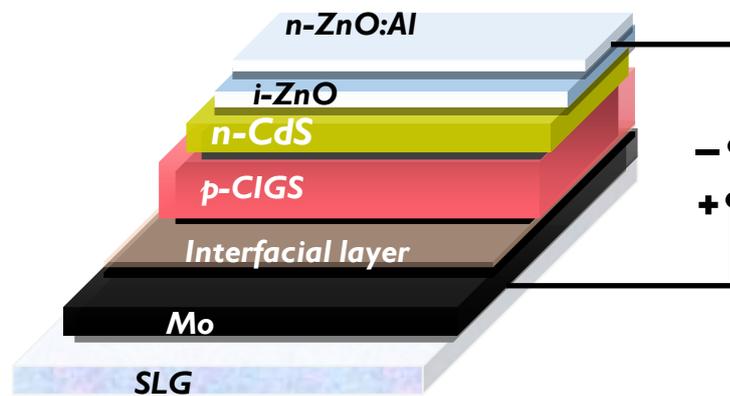


Figure.II- 1: configuration standard d'une cellule solaire CIGS avec un tampon CdS

### II.3- Propriétés du matériau CIGS

Le rendement de la cellule dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et varie en fonction des méthodes de fabrication. Ces facteurs influencent fortement les propriétés optiques et électroniques des couches semiconducteurs constitutifs, notamment celle absorbante c'est-à-dire le CIGS dans laquelle les paires électrons-trous sont photo-générés. Il est donc nécessaire de comprendre la structure de ce matériau pour optimiser les dispositifs CIGS.

#### II.3.1- Structure cristalline

La structure cristalline de base du CIGS ( $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$ ) est le CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ). C'est un matériau I-III-VI<sub>2</sub> de structure cristalline chalcopyrite de forme tétragonale (figure II.1), composé de deux structures cristallines unitaire sphalérites (zinc-blende). Différentes phases existent pour cet alliage en fonction des conditions de croissance. Le substrat, le flux des

éléments et la température sont des paramètres majeurs qui affectent les phases et les propriétés de l'alliage pendant la croissance. Ces paramètres de maille  $a$  et  $c$  varient linéairement en fonction du taux de gallium suivant les équations ci-dessous [12] :

$$a (\text{Å}) = 5,781 - 0,173.x \quad (\text{II.1})$$

$$c (\text{Å}) = 11,614 - 0,594.x \quad (\text{II.2})$$

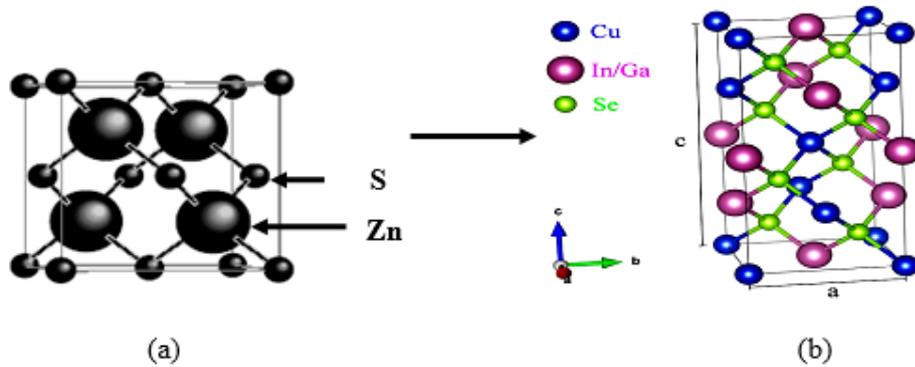


Figure.II-2 : (a) Structure zinc-blende ici le ZnS, (b) Structure chalcopyrite  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ . Chaque atome de Se est au centre d'un tétraèdre régulier et lié à deux atomes de cuivre et deux autres atomes du groupe III (Ga-Se-Ga, Ga-Se-In ou In-Se-In) situés sur les sommets du tétraèdre [12].

Le CIGS implique quatre éléments simples que sont le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium ou sulfure (Cu, In, Ga, Se ou S). La croissance du matériau en couches minces dépend fortement du flux de ces différents éléments, de la température du substrat et de la nature du substrat. Tout changement des valeurs de ces paramètres conduit à une variation significative des propriétés du matériau. Différentes techniques de croissance sont utilisées pour la préparation du CIGS et la préparation du matériau est toujours accompagnée de précipités hétérogènes produits par des réactions chimiques intermédiaires qui se produisent à différentes températures pendant l'étape de chauffage de mélange des éléments. Nous présentons ici le diagramme de phases du processus de croissance par co-évaporation qui comporte trois phases. La figure.II.2 représente le diagramme de phases construit à partir de ce procédé [13].

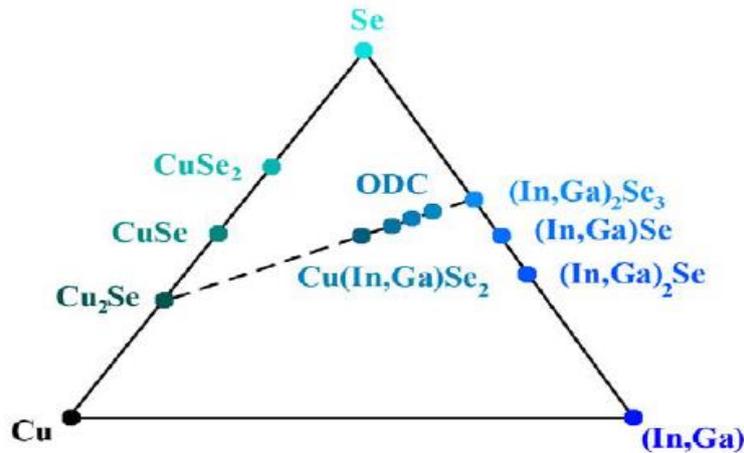


Figure.II-3: Diagramme de phase ternaire du système Cu-(In, Ga)-Se. La ligne pointillée indique la ligne de liaison pseudo binaire entre  $Cu_2Se$  et  $(In,Ga)_2Se_3$  [2].

### II.3.2- Défauts dans le semi-conducteur CIGS

Un cristal parfait est un arrangement périodique ordonné de mailles élémentaires identiques. Le cristal a une structure différente de cet arrangement périodique parfait du fait de la présence de défauts de différentes natures. On distingue les défauts dits ponctuels tels que (figure II.3) :

- Les lacunes : la lacune, désignée par la lettre V (pour vacancy), est un site non occupé dû au déplacement d'un atome ou d'un ion. Pour le composé CIGSe ces lacunes sont notées  $V_{Cu}$ ,  $V_{Ga}$  ou  $V_{In}$ ,  $V_{Se}$ , en fonction de l'atome manquant.
- Les interstitiels : le défaut interstitiel peut être un atome du réseau qui passe d'un site normal à une position interstitielle (espace vide dans le réseau cristallin) ; on parle d'auto-interstitiel. Ce défaut est noté  $Cu_i$ ,  $Ga_i$  ou  $In_i$ ,  $Se_i$  dans CIGSe. Il peut aussi provenir d'une solution solide interstitielle (atomes étrangers en position interstitielle).
- Les défauts d'anti-site : le défaut d'anti-site se produit lorsque deux atomes du réseau cristallin échangent leur position. Il est noté  $Cu_{In}$ ,  $Cu_{Se}$ ,  $In_{Se}$ ,  $Se_{Cu}$ ,  $Se_{In}$ ,  $Ga_{Cu}$ ,  $Cu_{Ga}$  dans CIGSe ( $X_Y$  ; X : atome substituant. Y atome substitué). On peut avoir aussi des solutions solides de substitution (atome étranger occupant le site d'un atome du réseau cristallin ce qui n'arrive généralement pas lorsque la méthode de dépôt est contrôlée).

Ces défauts simples peuvent se complexifier et former des défauts de Schottky (association de deux ou de plusieurs lacunes) et des défauts de Frenkel (association d'un atome interstitiel et d'une lacune du même élément). Il existe d'autres défauts notamment les dislocations dont la largeur est très faible devant les dimensions du cristal, les défauts de surface qui sont des défauts d'empilement qui s'étendent sur un ou deux plans atomiques (la séquence

d'empilement des atomes n'est pas régulière) et les joints de grains. Ces défauts étendus sont appelés défauts cristallins. On a aussi les défauts de volume qui sont dus au remplacement d'une partie du cristal par le volume d'un corps étranger.

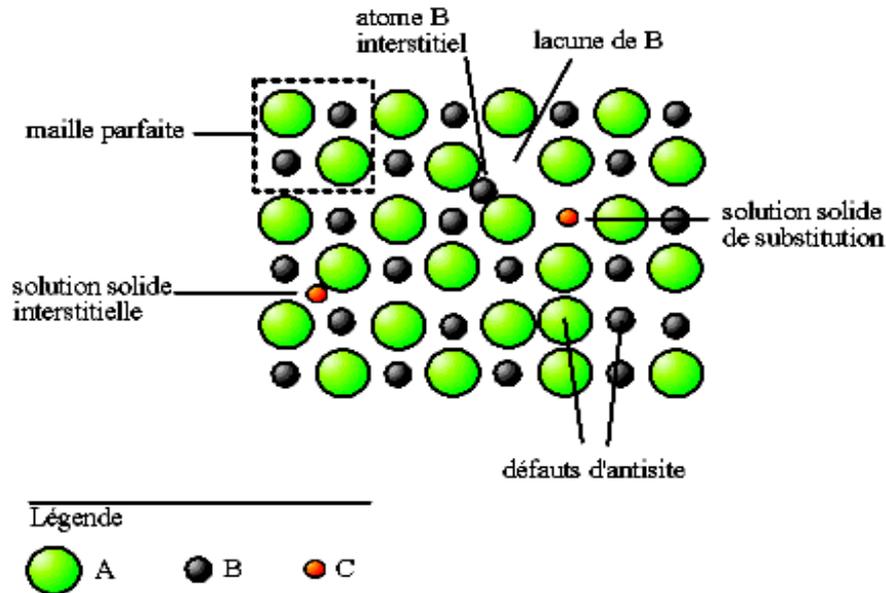


Figure.II-4: Exemples de défauts ponctuels dans un cristal ordonné binaire AB (C représentant un atome étranger à l'alliage) [12].

Ces défauts contrôlent généralement, entre autres, les propriétés électroniques, optiques et le type de conductivité du matériau (n ou p) à la différence des matériaux classiques dont le type de conductivité est dû à l'apport d'atomes étrangers. Le CIGSe est donc un matériau auto-dopé. Les cellules performantes à base de CIGSe sont habituellement de type p (plus stable). Le matériau peut être aussi produit de type n en modifiant la stœchiométrie et les conditions de croissance. Cependant la réalisation d'un matériau de type n est bien plus difficile.

### II.3.3- Influences du taux de gallium sur les propriétés du matériau

#### II.3.3.1- Largeur de la bande interdite

Pendant longtemps le  $\text{CuInSe}_2$  a été identifié comme l'un des meilleurs matériaux photovoltaïques pour les cellules solaires en couches minces en raison du faible coût, d'une forte absorption du rayonnement solaire et un haut rendement. Cependant la bande interdite de ce matériau est bien loin de la valeur optimum de l'ordre de 1,4 à 1,5 eV. Aussi, les avantages du  $\text{CuInSe}_2$  ont conduit à lui ajouter le gallium pour augmenter la bande interdite et l'adapter au rayonnement solaire d'où le  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . C'est ainsi que la modulation de la largeur de la bande interdite en fonction du taux de gallium a permis d'atteindre une valeur favorable de 1,4 eV pour  $x = 0,7$ . Mais des rendements au-delà de (22,8%) [14] ont été

obtenus avec des taux de gallium qui se situent autour de 0,3. Des taux plus élevés ou plus faibles ont conduit à des cellules de performances réduites. La largeur de la bande interdite évolue en fonction du taux de gallium. Plusieurs équations empiriques ont été établies pour calculer la largeur de la bande interdite de ce matériau. Nous exprimons ici la formule fournie par S. Wei et *al.* qui s'écrit [15] :

$$E_g(x) = (1-x)E_g(\text{CIS}) + xE_g(\text{CGS}) - bx(1-x) \quad (\text{II.3})$$

où  $b = 0,21$  est le paramètre de courbure. Il exprime le caractère parabolique de la formule décrivant la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la composition de l'alliage. Il dépend de la croissance du matériau. Ainsi la bande interdite varie en fonction de la concentration de gallium de  $E_{g(\text{CIS})} = 1,04 \text{ eV}$  ( $x = 0$ ) à  $E_{g(\text{CGS})} = 1,68 \text{ eV}$  ( $x = 1$ ) et la courbe correspondante est donnée par la figure III.4. L'ajout du gallium augmente la largeur de la bande interdite du matériau et par voie de conséquence, augmente la tension de circuit ouvert à travers l'équation III.4 qui peut se mettre, dans le cas où la résistance shunt  $R_s$  est négligeable, sous la forme :

$$V_{co} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{cc}}{J_0}\right) \quad (\text{II.4})$$

### II.3.3.2-Taille des grains du matériau

L'alliage CIGSe est un matériau polycristallin. Ce type de solide est composé de plusieurs cristaux de tailles différentes orientés dans une direction aléatoire. La recombinaison des porteurs de charges est très élevée à l'interface de ces cristaux, appelés grains, contrairement aux matériaux monocristallins constitué d'un seul cristal, de structure et d'orientation bien définies à travers le matériau et qui présente de meilleures propriétés photovoltaïques. Néanmoins, le rendement et les propriétés photovoltaïques des alliages CIGS se sont avérés être bien meilleurs dans leur forme polycristalline. L'ajout du gallium au CIS modifie la taille des grains qui augmente jusqu'à un taux de  $x = 0,23$  puis diminue pour un taux plus élevé, le  $CuGaSe_2$  étant l'alliage ayant les grains de plus petites tailles. Cependant la taille des grains n'aurait pas de lien direct avec les propriétés photovoltaïques du matériau, mais les grains de taille inférieure à  $0,5\mu\text{m}$  dégraderaient ces propriétés [16].

### II.3.4- Concentration des centres recombinant

L'ajout du gallium contribue à une augmentation de la concentration des accepteurs sans affecter la mobilité des trous. Dans le matériau riche en gallium, la couche de défauts de type-

n inversé (ODC) à la surface des grains, favorable à la réduction de la recombinaison à l'interface tampon/CIGSe, n'apparaît pas. Par ailleurs, les travaux de G. Hanna et *al* ont montré que le minimum de la concentration des défauts en volume de  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , pour  $x = 0,28$ , augmente jusqu'à  $5,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour  $x = 1$  (figure II.5). Aussi la recombinaison en volume augmente avec le taux de gallium.

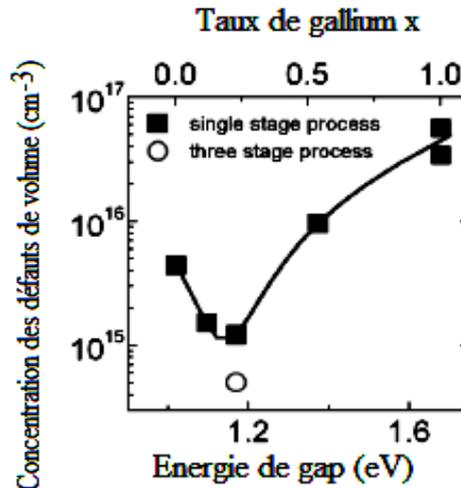


Figure.II-5: Concentration des défauts de volume en fonction du taux de gallium ou de l'énergie de la bande interdite [17]

## II.4- Technique d'élaboration

Il existe une grande variété de techniques de dépôts des couches minces qui s'adaptent à l'utilisation du matériau réalisé. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur en utilisant des procédés physique ou chimique.

### II.4.1- Techniques de croissance à partir d'un bain fondu (techniques de croissance rapide)

La croissance du cristal s'obtient à partir d'un bain fondu aux températures élevées généralement caractérisées et contrôlées par la température et la nature du creuset. Les méthodes couramment utilisées pour l'élaboration des matériaux photovoltaïques sont :

#### II.4.1.1- Méthode de Bridgman verticale

Il consiste à porter verticalement le bain dans un creuset, le tout encapsulé dans une enceinte scellée plus ou moins hermétique. L'ensemble est ensuite chauffé avec un gradient vertical de température de telle sorte que le bain fondu soit dans la zone chaude et le cristal dans la zone froide de l'enceinte. À l'aide d'un mécanisme de translation le creuset est tiré du haut (zone chaude) vers le bas (zone froide) afin de provoquer la cristallisation (fig. II.6)

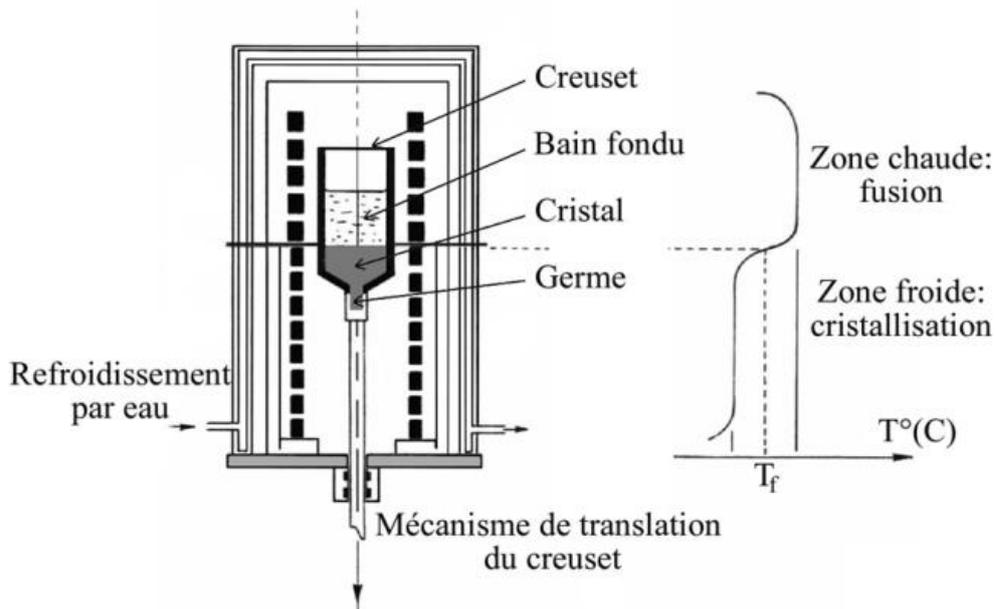


Figure.II-6: Principe de Bridgman verticale [22]

#### II.4.1.2- Méthode Czochralski (CZ)

C'est plus ou moins le schéma inversé du principe de Bridgman avec un dispositif plus complexe. Un germe monocristallin est trempé à la surface du bain fondu du matériau de haute pureté. Le liquide se solidifie sur le germe légèrement plus froid que le bain de façon organisée au fur et à mesure que l'on tire de manière stable possible le germe vers le haut au travers d'une tige. Le principe de croissance de silicium monocristalline est illustré à la figure II.7. Ce procédé se déroule aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide et est utilisé aussi pour la fabrication de plaquette solaire en silicium monocristallin [19,20]. Pour les composants optoélectroniques et les semi-conducteurs, pour éviter une dissociation du bain pendant la croissance, on utilise autre technique de tirage qui consiste à encapsuler le bain ou à le porter sous pression contrôlée [21].

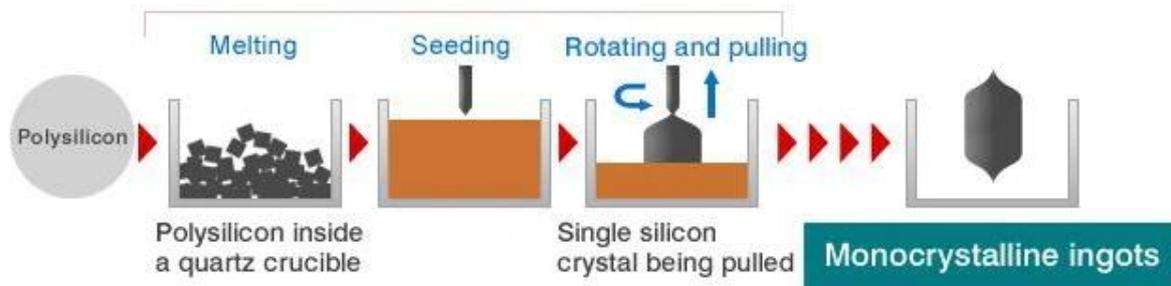


Figure.II-7: Principe de croissance de silicium monocristalline par la méthode CZ [19]

### II.4.1.3- Méthode fusion de zone

Cette méthode, dont le principe est représenté à la figure II.8, dérivée de la méthode Bridgman est généralement une méthode de purification des composés cristallisés stables à la fusion. La fusion de zone est appliquée le long d'un barreau polycristallin en générale. On peut déplacer de façon très lente cette zone fondue étroite d'une extrémité à une autre de l'échantillon, à chaque déplacement élémentaire, la fraction élémentaire de solide qui recristallise présente une concentration en impureté différente de la phase fondue et ainsi par refroidissement un monocristal peut être généré à partir de la zone non-fondue du barreau ou sur un germe amené au contact du barreau si une de ses extrémités a été fondue [22].

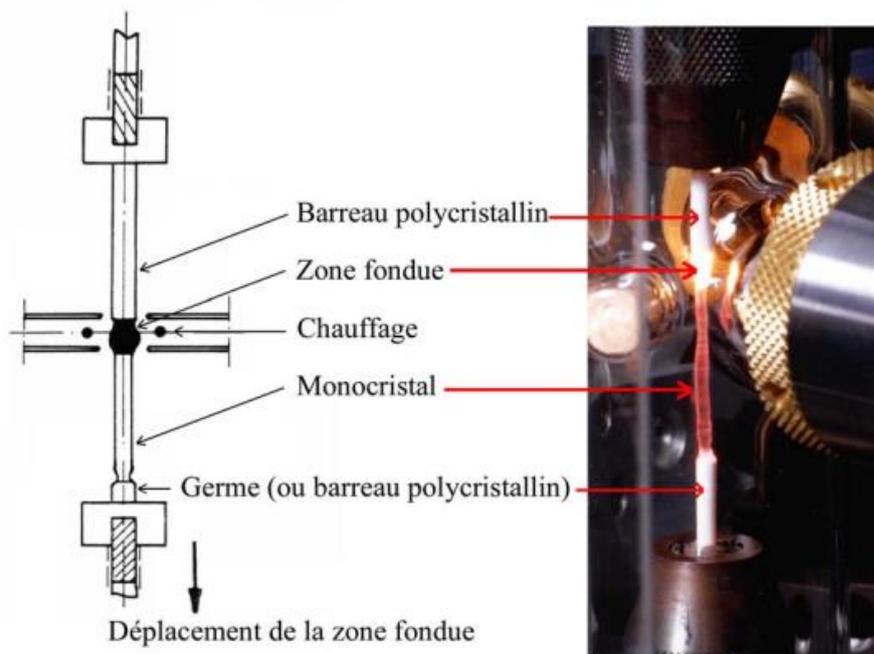


Figure.II-8: Principe de la méthode de Fusion de Zone [22]

### II.4.2- Techniques de croissance en solution (croissance lente)

Elles opèrent aux températures généralement basses et nécessite un solvant convenable pour éviter d'éventuelle contamination. La variation des paramètres de la solution initialement à l'équilibre thermodynamique tel que la température entraine la cristallisation spontanée du soluté de sorte à restaurer l'équilibre.

#### II.4.2.1- Croissance en flux

Pour la croissance en flux, le soluté (composé à cristalliser) est dissout dans un solvant (un sel). Le mélange solvant et soluté est portée à haute température. Le solvant est choisi de sorte

à ce que sa température soit inférieure à celui du soluté. La cristallisation est obtenue en réduisant la solubilité du soluté par un refroidissement lent ou (et) par une évaporation isotherme du solvant.

#### II.4.2.2- Croissance hydrothermale

La croissance hydrothermale consiste à dissoudre le composé à cristalliser dans des solvants minéraux aqueux. La cristallisation est obtenue par un contrôle suffisant de la température et de la pression (un refroidissement lent) en diminuant la solubilité du composé.

#### II.4.2.3- Epitaxie en phase liquide

L'épitaxie en phase liquide consiste à tremper un germe (substrat monocristallin) dans une solution liquide isotherme sursaturée du composé à cristalliser, qui se précipite et cristallise sur le substrat. Les paramètres de maille de couche déposée et celle du substrat doivent être sensiblement voisine pour obtenir une couche nanocristalline de bonne qualité.

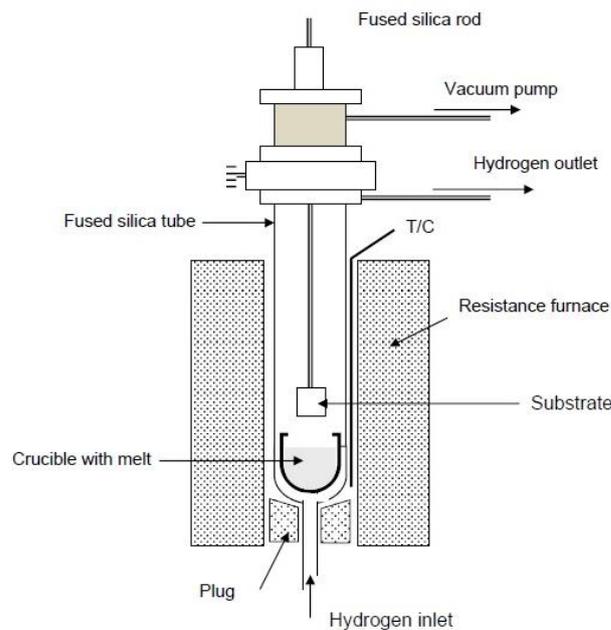


Figure.II-9: Schéma du système de trempage vertical de l'épitaxie en phase liquide

#### II.4.2.4- Electrodeposition

L'électrodéposition est également le procédé choisi pour l'élaboration de couche  $\text{CuInSe}_2$  dans ce travail. La méthode de l'électrodéposition est détaillée dans le chapitre III. Les couches de Cu-In-Se électrodéposées ont permis d'obtenir des rendements allant jusqu'à 14 % pour une petite surface et des rendements supérieurs à 11 % pour une grande surface [24]. L'électrodéposition est le procédé chimique en phase liquide par lequel le dépôt de la couche

crystalline est réalisé au moyen d'une réaction électrochimique provoquée par une source de courant externe. Cette technique utilise couramment trois électrodes : une électrode de travail constitué du substrat (ET), une contre-électrode (CE) pour assurer le passage du courant et une électrode de référence (ER) reliée à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 40) qui impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). L'électrode de référence permet de contrôler le potentiel appliqué au substrat. Les procédés de dépôt de couches minces CuInSe et Cu(In,Ga)(S, Se)<sub>2</sub> par électrodéposition comprend différentes étapes qui font l'objet de recherche et d'optimisation considérables [25,26]. De plus, plusieurs paramètres tels que la composition de l'électrolyte, le pH de dépôt et le potentiel doivent être contrôlés afin d'obtenir une épaisseur adéquate et de bonnes propriétés structurales et optiques pour les couches minces déposées. La modification de ces paramètres entraîne une variation des propriétés du matériau. Dans le cas d'un processus en une étape, ces paramètres doivent être ajustés à l'aide d'agents complexant afin que le potentiel de réduction de tous les précurseurs métalliques soit suffisamment proche [27]. Le processus en deux étapes implique le dépôt d'éléments purs ou de combinaisons avec une structure de films empilés binaires ou ternaires, suivi de la sélénisation ou de la sulfuration des films [25,28]. La majorité des études ont examiné le potentiel de codéposition (en une étape) des éléments, mais très peu ont examiné ultérieurement l'impact du pH et du potentiel appliqué sur l'orientation cristalline, la bande interdite optique et la performance des cellules solaires sur les films minces de CuInSe<sub>2</sub> déposés par électrodéposition [29-31]. Dans ce travail, nous étudions les effets du potentiel et du pH sur les propriétés structurales et optiques de la couche absorbante CuInSe<sub>2</sub> (CISE) déposée en une étape.

### **II.4.3- Technique de croissance en phase vapeur**

#### ***II.4.3.1- Le dépôt physique en phase vapeur ou Physical Vapor Deposition (PVD)***

Le principe de la technique consiste à déposer un flux de vapeur sur un substrat soit sous vide poussé, soit sous l'effet d'un gaz ionisé. La croissance a lieu dans un intervalle de température ou de pression qui contrôlent la vitesse de croissance. Le substrat est porté à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives qui se condensent sur le substrat. Dans cette technique, un substrat est manipulé à la fois et une croissance très précise est produite lentement. En raison de son coût, cette technique ne convient qu'aux dispositifs à très haute valeur ajoutée.

### II.4.3.1.1- Epitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy ou MBE en anglais)

L'Epitaxie par Jets Moléculaires (Molecular Beam Epitaxy ou MBE en anglais) nécessite un dépôt sous Ultra-Haut-Vide (UHV) pour contrôler l'épaisseur de la couche déposée et éviter tout choc ou contamination lors du dépôt. Le transport thermique est utilisé pour déposer des éléments contenus dans des creusets (évaporateurs) à haute température sur la surface du substrat, qui est plus froid mais suffisamment chaud pour permettre aux atomes de se déplacer et de se réarranger. Cette technique se caractérise par une vitesse de dépôt très faible qui permet de déposer des couches minces avec la meilleure précision possible.

La diffraction d'électron en incidence rasante ou RHEED (pour reflection high energy electron diffraction) est un outil qui permet d'observer la croissance cristalline pendant le dépôt.

La figure II.10 présente l'intérieure de la chambre de dépôt d'oxydes complexes (MBE-Oxide) nanostructurés sous forme de films minces, de multicouches ou de super-réseaux. L'appareil OxMBE est optimisé pour la croissance de films d'oxydes complexes et d'interfaces de pérovskite et pour la fabrication de dispositifs simples à base d'oxydes [32].

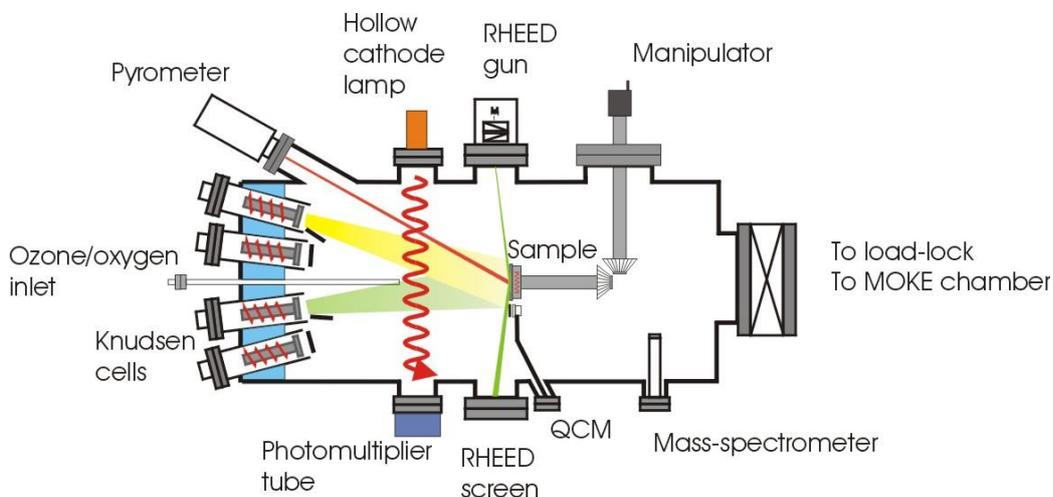


Figure.II-10: Représentation schématique de la chambre de dépôt MBE-Oxide [32]

### II.4.3.1.2- Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couche mince qui consiste à bombarder le matériau à déposer (la cible) à la cathode par un gaz plasmagène le plus souvent l'argon sous l'effet d'une différence de potentiel. Ainsi, avec une énergie suffisante, la collision avec cette cible entraîne l'injection d'atomes ou de particules (avec une énergie cinétique suffisante) qui vont se déposer, sous l'effet du champ électrique pour un système à courant continu (DC) par exemple, sur le substrat (généralement à l'anode) situé en face de

la cathode. Le principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique à plasma interne est illustré à la figure II.11.

Il est aussi possible d'utiliser une tension alternative RF (RadioFréquence) pour éviter une accumulation de charges sur la surface de la cible lorsque le matériau à déposer est un isolant par exemple.

Pour augmenter la vitesse de dépôt on peut utiliser des cathodes à magnétron pour créer des lignes de champs qui emprisonnent les électrons près de la surface de la cible produisant ainsi plus d'ions argon par collision. Lorsque l'enceinte est oxydée par la présence d'un gaz actif introduit dans l'argon, par exemple l'oxygène, on parle de pulvérisation cathodique réactif. La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron est relativement faible ( $10^{-3}$  Torr à quelques  $10^{-4}$  Torr), les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

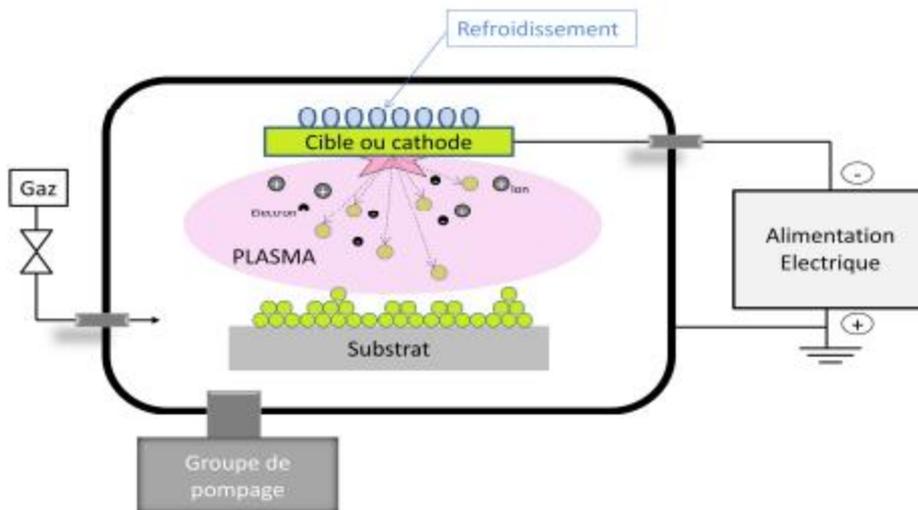


Figure.II-11 : Le principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique à plasma interne [33]

#### II.4.3.1.2- Evaporation

La vaporisation ou la sublimation du matériau à déposer est obtenu par chauffage résistif (évaporation par effet Joule, évaporation thermique), bombardement électronique ou par faisceau laser (vaporisation par ablation laser).

Le matériau source est placé dans un creuset qui peut supporter les hautes températures de sorte que ce dernier ne réagisse pas avec le matériau source et ne s'évapore pas en même temps que celui-ci. Le flux directionnel du gaz qui va se déposer sur le substrat dépend essentiellement de la pression de vapeur du matériau à évaporer et de la température

d'évaporation ou du substrat. En effet, il est possible de faire tourner le substrat ou de le translater par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser des dépôts homogènes et d'épaisseur uniforme.

L'évaporation peut être alternative, c'est un dépôt séquentiel ou simultanée (co-évaporation). Dans le cas de la co-évaporation, on dispose de plusieurs sources à évaporer qui sont placées séparément dans des creusets. Cette méthode sert à former certains alliages de métaux tel que les composés I-III-VI<sub>2</sub> à base de CIS (les alliages Cu(In,Ga,Al)(Se,S)<sub>2</sub>). Actuellement, la co-évaporation est le processus qui donne les rendements de conversion les plus élevés en laboratoire dans le cas du CIGS. Les éléments Cu, In, Ga et S ou Se sont chauffés dans des creusets sous vide et évaporés de sorte à se déposer sur le substrat chauffé. Les procédés de dépôt (procédé à une étape ou à 2 étapes ou à 3 étapes) font l'objet d'une recherche et d'optimisation considérables.

#### ***II.4.3.2- Dépôt chimique en phase vapeur ou Chemical vapor deposition (CVD)***

La technique de dépôt chimique en phase vapeur est un procédé utilisé pour synthétiser des couches minces de hautes performances suite à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est généralement activée par la température du substrat ou par un apport extérieur tel que les parois de l'enceinte ou un gaz réactif, qui fournit l'énergie d'activation nécessaire.

##### **II.4.3.2.1-Pyrolyse par pulvérisation ou Spray pyrolyse**

De même, la couche de Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> utilisée dans cette étude est également développée par pyrolyse par pulvérisation. Cette méthode de pyrolyse par pulvérisation utilisée pour la première fois par Chamberlin et Skarman [34] en 1966 fait l'objet de recherche pour la fabrication de couches minces des matériaux chalcogènes binaires et ternaires tel que le CuInSe<sub>2</sub>. La méthode utilisée dans ce travail est décrite en détail au chapitre III. Des films minces de cuivre indium galium sulfure CIGS ont été déposés sur différents substrats afin d'étudier les propriétés des films pulvérisés et d'observer l'impact de l'introduction d'une couche interfaciale entre la couche de CIGS déposée et le substrat.

C'est une méthode simple relativement réalisable, moins chère et peut-être revêtus sur différents types de substrat. Les matières premières (les précurseurs), les solvants et les conditions de pulvérisation sont très variés. Une solution préparée avec des précurseurs (une solution de sel de métal) est déposée par pulvérisation ou par nébulisation sur un substrat chauffé.

La température du substrat permet l'activation des réactions chimiques afin d'obtenir le dépôt souhaitable et l'évaporation des composés indésirables comme le solvant par exemple ce qui peut être résumée par le schéma de flux présenté à la Figure.II.12. Le moment où les transformations chimiques ont lieu, dépend de la pression utilisée (dans une enceinte sous vide ou à l'air ambiant), du profil de la température entre la source et le substrat aussi de la distance de pulvérisation.

La taille des gouttelettes et le solvant impactent la qualité de films développés par pulvérisation, les tailles qui offrent une qualité idéale sont obtenues lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène [35,36].

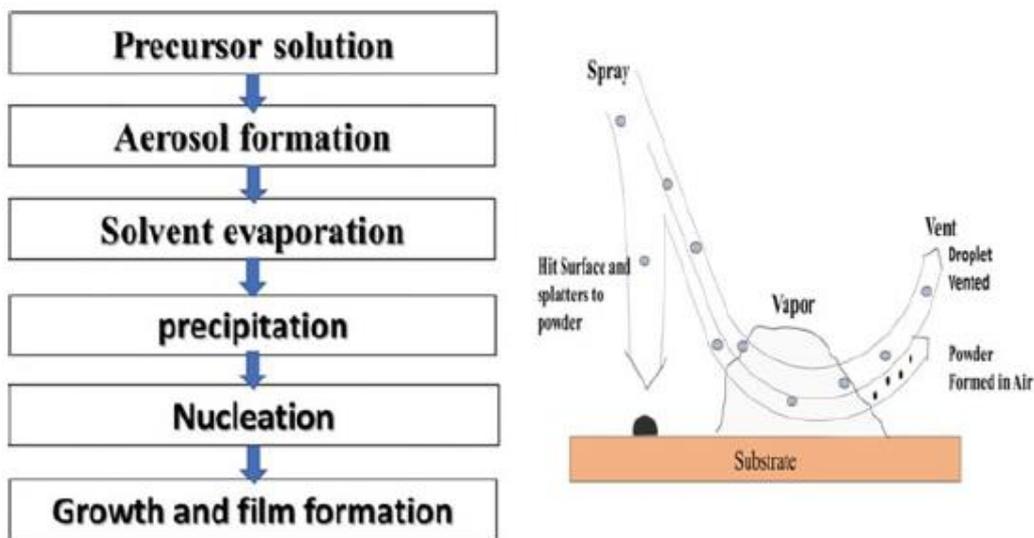


Figure.II-12 : Schéma du processus de pulvérisation d'une solution de précurseurs pour le dépôt d'une couche mince [37]

#### II.4.3.2.2- Pulvérisation chimique réactive

De nombreuses applications industrielles utilisent le dépôt de couches minces par pulvérisation chimique réactive. Dans la pulvérisation chimique réactive le matériau source à pulvériser est sous forme liquide. La solution pulvérisée sous forme de particules très fines (sous forme d'aérosol) est transportée par un gaz réacteur à proximité du substrat préalablement chauffé. Selon la nature et la température de ce dernier on peut former des alliages de films minces et avoir la formation de différents modes de décomposition de la solution source au cours du processus de déposition. Lorsque la réaction chimique est assistée par plasma réacteur, on parle de PECVD, pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais.

### II.4.3.2.3- Solution-gélification (Sol-gel)

Le procédé sol-gel est une méthode flexible qui permet d'obtenir des matériaux présentant une surface plus élevée et une plus grande stabilité. Cette méthode consiste dans un premier temps à la préparation d'une solution liquide d'un mélange de précurseurs et la transformé ensuite en un solide par une réaction chimique de type polymérisation à basse température. La figure. II-13 illustre les différents processus impliqués dans la méthode sol-gel et donne un aperçu de la façon dont la morphologie du produit final peut être contrôlée à différents stades [38-40].

Dans le cas de l'élaboration de couche mince, le substrat est recouvert de la solution et l'évaporation du solvant provoque le rapprochement des espèces chimiques qui, ensuite, peuvent réagir entre elles pour former une couche mince. Le revêtement du substrat peut se faire par spin-coating ou par dip-coating.

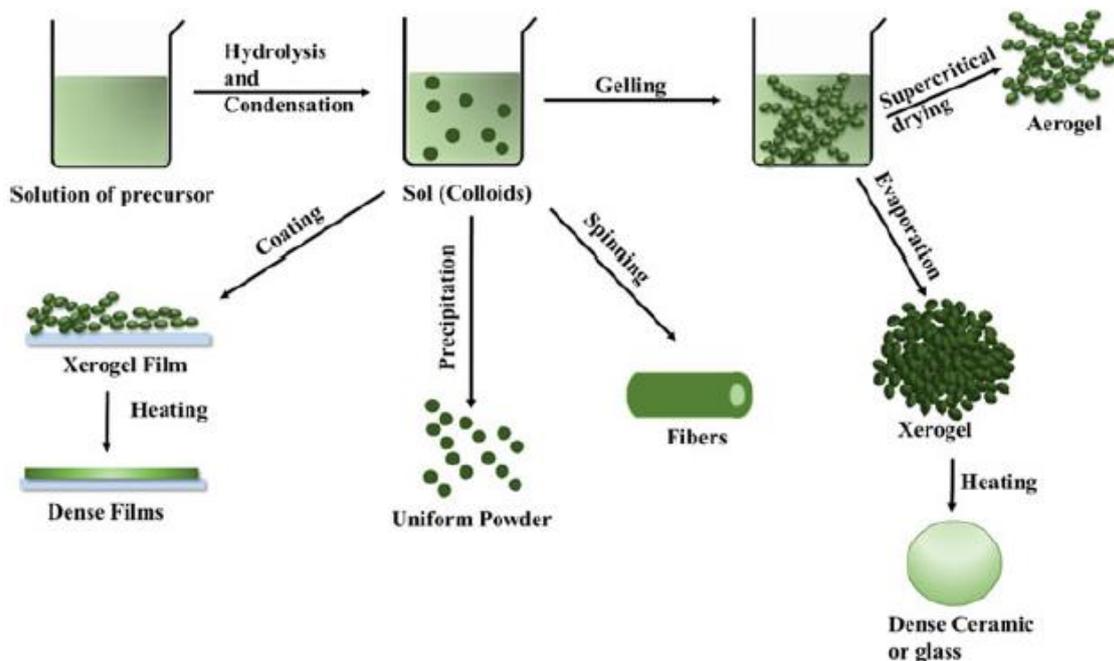


Figure.II-13: différents processus impliqués dans la méthode sol-gel [38-41]

### II.4.3.2.4- Spin-coating

Le spin-coating consiste à étaler une solution par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par le dépôt d'un excès de la solution (sous forme de gel, d'encre, de suspension...) sur le substrat

immobile, puis ce dernier est mis en rotation. Ainsi la solution peut s'étaler de façon uniforme et l'excès de liquide déposé est évacué. L'évaporation continue du solvant (ou un recuit) et la polymérisation des espèces en solution conduit à une couche mince xérogel.

#### II.4.3.2.5- Dip-coating

Pour le dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans le sol de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage du liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant). Cette méthode est illustrée à la figure. II-14.

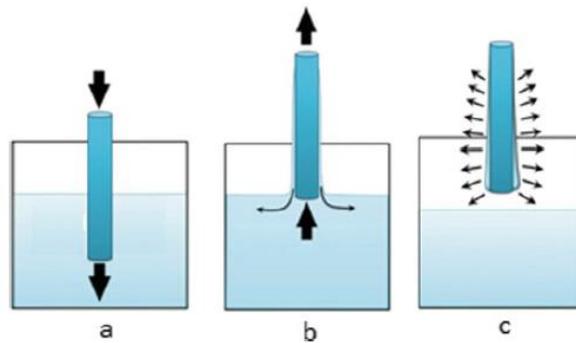


Figure.II-14: a) Immersion, b) dépôt et drainage, et c) évaporation [42]

## II.5- Technique de caractérisation

### II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique qui sert à analyser la cristallinité dans les matériaux solides et les échantillons de poudre et en préciser la structure. Dans cette étude, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (XRD) comme première technique de caractérisation de tous nos échantillons.

Il s'agit d'une méthode cristallographique utilisée pour caractériser les différentes phases cristallines existant dans les échantillons de matériaux [43,44]. Un faisceau de rayons X passe sur un cristal (le matériau à caractérisé) et une partie des rayons X est diffusée par l'atome du cristal. Lors de l'irradiation du cristal avec un faisceau de rayons X à un angle d'incidence  $\theta$ , ces rayons X sont diffusés (diffusion de Rayleigh) dans toutes les directions possibles par les atomes du cristal. Dans certaines directions, ces ondes diffusées s'annuleront et s'additionneront dans d'autres. Lorsqu'ils s'annulent, on parle d'interférences destructrices tandis que lorsqu'ils s'additionnent, on parle d'interférences constructives. L'interférence constructive se produit lorsque deux ondes de rayons X dont les phases sont séparées par un

nombre entier de longueurs d'onde s'additionnent pour former une nouvelle onde de plus grande amplitude (figure. II-15). Dans ce dernier cas la mesure des orientations et des intensités est matérialisée par l'apparition de pics de diffraction sur le détecteur. Les échantillons de couches minces préparés sont posés sur le porte-échantillon de la chambre du dispositif expérimental représenté à la figure II-16, de sorte à ce que la surface soit plane. En fonction du substrat ou des conditions de dépôt, les grains de la couche mince seront orientés dans une direction préférentielle. La loi de Bragg, Eq II.5, permet de déterminer les directions dans lesquelles les interférences sont constructives :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{II.5})$$

Où  $n$  est l'ordre de réflexion,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents,  $d$  est l'espacement interplanaire du cristal et  $\theta$  est l'angle d'incidence.

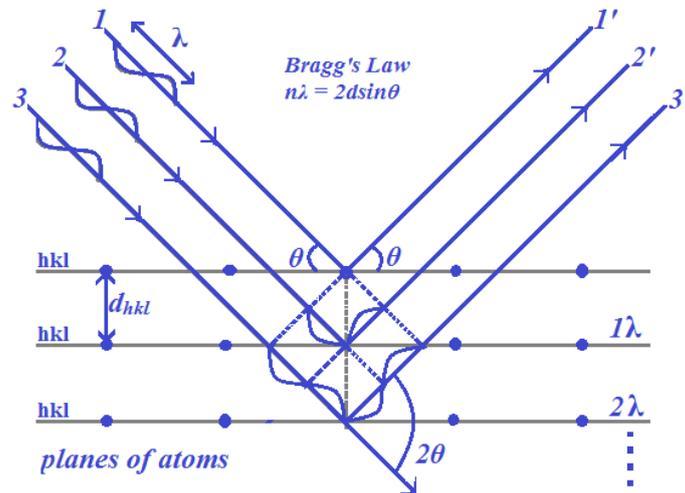


Figure.II-15: Représentation de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg) [45]

Le calcul du diagramme de diffraction donne la détermination de la distribution des atomes dans un cristal. En outre, à partir de la diffraction des rayons X, il est possible d'extraire des paramètres structuraux tels que l'orientation des cristaux, la taille des cristallites qui peuvent être calculés par l'équation de Scherrer à partir des données du motif XRD.

$$D = K\lambda/B\cos\theta \quad (\text{II.6})$$

Où  $B$  ( $2\theta$ ) est la raie qui s'élargit à la moitié de la largeur maximale (FWHM),  $K$  est la constante de Scherrer qui est d'environ 0,9,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents et  $D$  est la taille de la cristallite.



Figure.II-16: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X [45]

### II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de microscopie électronique à balayage MEB est une technique qui utilise le balayage de l'échantillon par un faisceau d'électronique pour examiner la surface structurale et morphologique afin produire des images de la surface l'échantillon. Cette technique d'analyse est parfois couplée au spectromètre dispersif en énergie (Energy Dispersive X-ray spectrometry ou EDX) qui donne la composition élémentaire des échantillons grâce au contractes chimiques des électrons et aux photons rétrodiffusés.

Pour l'analyse morphologique des couches minces déposées sur des substrats d'oxyde d'étain fluoré (ITO), oxyde d'étain dopé à l'indium (FTO) et molybdène (Mo), nous avons utilisé Microscope électronique à balayage à haute résolution Zeiss ULTRA 55 équipé d'un canon à émission de champ avec une tension d'accélération de 30 kV et une résolution en électrons secondaires de 15 kV. Les échantillons découpés ou fragmentés et porte-échantillon sont partiellement recouvert d'une fine couche de platine.

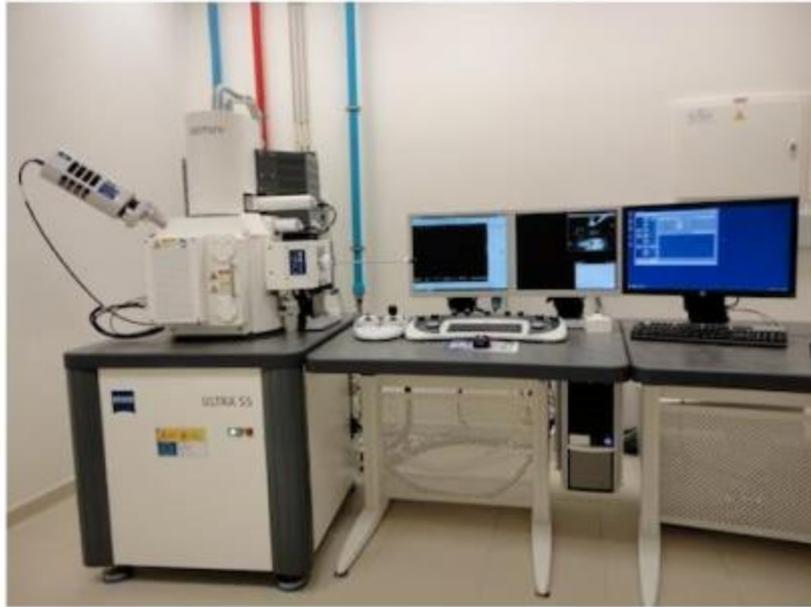


Figure.II-17: Dispositif du microscope électronique à balayage (FESEM) [45]

### II.5.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS ou EDXS, en anglais) est utilisée pour l'analyse élémentaire et chimique de l'échantillon. La méthode repose également sur les interactions entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon, qui produisent des rayons X liés aux éléments présents. La profondeur atteinte par le rayonnement dépend de la tension utilisée pour l'accélération du faisceau d'électron. Dans le cas des couches minces une tension trop élevée peut entraîner l'analyse élémentaire de l'échantillon et du substrat.

En particulier, les structures avec une épaisseur de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  peuvent être parfaitement examinées avec des tensions plus basses pour permettre au faisceau de sonder le matériau. Les électrons éjectés du matériau sont occupés par d'autres électrons d'un état supérieur, afin de faire l'équilibre de la différence d'énergie entre les états des électrons. Le détecteur de rayons X mesure l'abondance relative des rayons X émis par rapport à leur énergie. Lorsqu'un rayon X incident attaque le détecteur, il crée une impulsion de charge proportionnelle à l'énergie du rayon X. L'impulsion de charge est convertie en une impulsion de tension (qui reste proportionnelle à l'énergie des rayons X) par un préamplificateur sensible à la charge. Le signal est ensuite envoyé à un analyseur multicanal où les impulsions sont triées par tension. L'énergie, telle que déterminée à partir de la mesure de la tension, pour chaque rayon X

incident est envoyée à un ordinateur pour l'affichage et une évaluation plus approfondie des données. Le spectre de l'énergie des rayons X en fonction du nombre est évalué pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon.

#### **II.5.4 Microscope à force atomique (AFM)**

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) fournit la topographie une image 3D de la surface avec une très haute résolution de l'ordre de quelques fractions de nanomètre. Par conséquent, très approprié pour calculer la rugosité de surface. Cette technique d'analyse repose sur le balayage d'un échantillon point par point au moyen d'une sonde local comparable à une pointe effilée et d'un système optique utilisant un laser pour détecter les déviations de la pointe. Lorsque la pointe balaye le long de la surface de l'échantillon, la topologie de la surface est mesurée grâce à la déviation du rayon laser. La hauteur de la pointe change au cours du mouvement du cantilever et l'ampleur de la déviation est tracée en fonction de la position de la pointe sur la surface, ce qui crée une carte topographique de la surface.

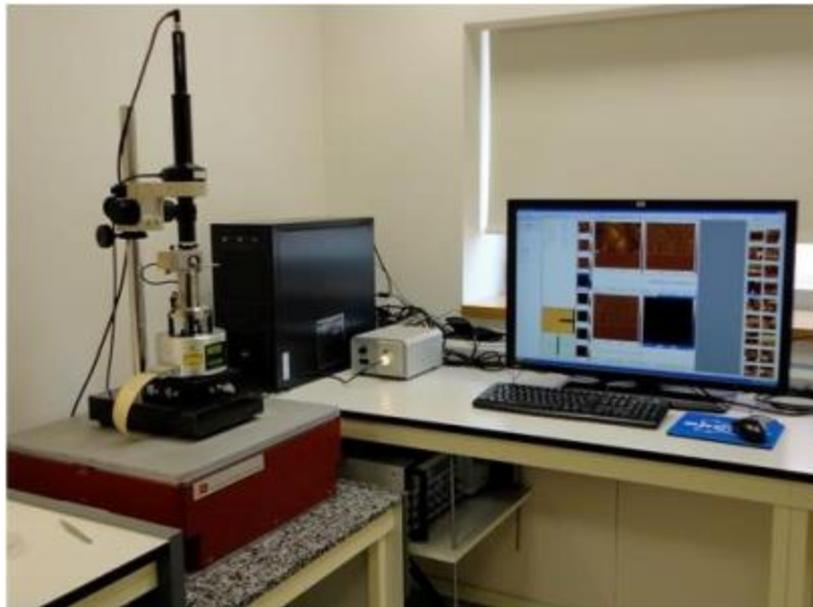


Figure.II-18: Dispositif expérimental du microscope à force atomique (AFM) [45]

### **II.5.5 Spectroscopie UV-Visible**

La technique de la spectroscopie optique a été utilisée pour mesurer la croissance cinétique des nanoparticules et pour caractériser les nanomatériaux inorganiques et organiques. Il fournit des informations sur les spectres d'absorption et d'émission, qui déterminent les structures électroniques des ions, des atomes, des molécules ou des cristaux lors de l'excitation des électrons de l'état fondamental à l'état excité (absorption) et de l'état excité à l'état fondamental (émission).

La technique de l'ultraviolet visible (UV-vis) mesure l'absorption de photons dans les domaines du visible, de l'ultraviolet et du proche infrarouge. Les courbes caractéristiques observées dans les spectres d'absorption et d'émission indiquent des ions et des atomes isolés par des transitions entre les niveaux d'énergie. Il est ainsi possible de déterminer leur longueur d'onde ou l'énergie des photons.

Dans ce travail, les spectres UV-vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre haute résolution (HR 4000-vis-NIR). Une lampe produit un faisceau de lumière qui frappe un échantillon et se divise en ses différentes longueurs d'onde. La longueur d'onde spécifique de la lumière atteint l'ouverture de sortie, avant d'interagir avec l'échantillon. Un détecteur mesure alors la transmittance et l'absorbance de l'échantillon. La lumière transmise traverse l'échantillon et atteint le détecteur, tandis que l'absorbance est une mesure de la lumière absorbée par l'échantillon. Le détecteur détecte la lumière transmise par l'échantillon et convertit l'information en un affichage numérique.

### **II.6- conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation et de croissance cristalline en s'attachant à celles qui sont le plus utiliser pour l'élaboration de couche mince pour application aux cellules solaires. L'élaboration des couches minces demeure un sujet de recherche considérable, c'est pourquoi un grand nombre de technique se sont développé pour résoudre les questions d'efficacité et de couts de production. Nous avons parlé des techniques les plus couramment en mettant l'accent sur les techniques de croissance en solution et en phase vapeur (l'électrodéposition, la pulvérisation, spin coating, ...) utilisées dans ce travail. Nous avons également présenté la couche absorbante de la cellule photovoltaïque étudiée dans le cadre de ce mémoire. Cette couche est autodopée et présente de nombreux défauts intrinsèques. Elle est la meilleure candidate pour la conversion photovoltaïque en couche minces polycristallines et a l'avantage de posséder un gap variable avec le taux de gallium que l'on peut adapter au spectre solaire.

---

**Références du chapitre II**

- [1] J.Y. Park, R.B.V. Chalapathy, A.C. Lokhande, C.W. Hong, and J.H. Kim. Fabrication of earth abundant  $Cu_2ZnSnSSe_4$  (CZTSSe) thin film solar cells with cadmium free zinc sulfide (ZnS) buffer layers. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, p. 2652-2660, 2017
- [2] C. Zhang, K. Alberi, C. Honsberg, et K. Park Investigation of GaAs surface treatments for ZnSe growth by molecular beam epitaxy without a buffer layer. *Applied Surface Science*, vol. 549, p. 149245, 2021.
- [3] X. Gu, W. Cui, H. Li, Z. Wu, Z. Zeng, S.T. Lee, H. Zhang, and B. Sun. A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin  $MoS_2$  nanosheets for efficient organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no 10, p. 1262-1268, 2013
- [4] ZHAO, Zongyan, CAO, Yuechan, YI, Juan, *et al.* Band-Edge Electronic Structure of  $\beta$ - $In_2S_3$ : The Role of s or p Orbitals of Atoms at Different Lattice Positions. *ChemPhysChem*, vol. 13, no 6, p. 1551-1556, 2012.
- [5] T. Ericson, J.J. Scragg, A. Hultqvist, J.T. Wärnsten, P. Szaniawski, T. Törndahl, and C. Platzer-Björkman, *IEEE J. Photovolt.* 4, 465 (2013).
- [6] S. Polivtseva, N. Spalatu, A. Abdalla, O. Volobujeva, J. Hiie, and S. Bereznev, *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 6505 (2018).
- [7] D. Hironiwa, N. Matsuo, J. Chantana, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, *Phys. Status Solidi* 212, 2766 (2015).
- [8] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, and X. Hao, *Adv. Energy Mater.* 6, 1600046 (2016).
- [9] E. Bachari, G. Baud, S. Amor, M. Jacquet. « Structural and optical properties of sputtered ZnO films ». *Thin Solid Films*. 348, pp. 165-172, 1999.
- [10] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, *IEEE J. Photovolt.* 9, 1863 (2019)
- [11] S.M. Alqahtani, A.A. Baloch, S.S. Ahmed, and F.H. Alharbi, *IEEE Trans. Electron Devices* 67, 1666 (2020).
- [12] A. Sylla. Thèse d'Etat « Modélisation et simulation d'une cellule solaire en couches minces à base de  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  utilisant un tampon  $Zn(O, S)$  ». Université Félix Houphouët Boigny 16/11/2018.
- [13] T. Klinkert. Thèse « Compréhension et optimisation du dépôt de  $Cu(In,Ga)Se_2$  par co-évaporation en tant qu'absorbeur pour le développement de cellules solaires en couches minces à très haut rendement ». Université Pierre et Marie Curie, 08/01/2015.
- [14] R. Kamada, T. Yagoika, S. Adachi, A. Handa, K. Tai, T. Kato, and H. Sugimoto, « New World Record  $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$  Thin Film Solar Cell Efficiency Beyond 22% » *Proceedings of the 43th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*. pp.1287–1291, 2016.

- [15] S. Wei, S. Zhang, A. Zunger, « Effects of Ga addition to CuInSe<sub>2</sub> on its electronic, structural, and defect properties ». *Appl. Phys. Lett.* 72, N°24, pp. 3199-3201, 1998.
- [16] R. Mohit. Thèse « Influence of Grain Boundary Chemistry on the properties of CIGS photovoltaic cells ». Université de Rouen soutenue le 20 octobre 2015.
- [17] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H. Schock. « Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> ». *Thin Solid Film*, 387. Pp 71-73, 2001.
- [18] Oçafraïn, Arlette. *Mise en oeuvre et utilisation de la méthode de l'échangeur thermique (HEM) pour l'obtention de monocristaux à applications spécifiques et de céramiques supraconductrices orientées*. Diss. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 1995.
- [19] <https://www.dsnsolar.com/info/cz-czochralski-monocrystalline-silicon-solar>
- [20] <https://www.powerwaywafer.com/fr/silicon-wafer/cz-mono-crystalline-silicon.html>
- [21] Mullin, J. B., B. W. Straughan, and W. S. Brickell. "Liquid encapsulation techniques: the use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt-growth of InAs and GaAs crystals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 26.4: 782-784, 1965
- [22] Ferrand, Bernard. "Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique." *Collection de la Société Française d'Optique*. Vol. 8. EDP Sciences, 2003.
- [23] VIEDMA, C., COQUEREL, G., et CINTAS, P. *Handbook of Crystal Growth*. 2015
- [24] B. Basol, M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Wang, Y. Matus, T. Johnson, Y. Han, M. Narasimhan, B. Metin, Electroplating-based CIGS Technology for Roll-To-Roll Manufacturing, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008.
- [25] A. Duchatelet, T. Sidali, N. Loones, G. Savidand, E. Chassaing, D. Lincot, 12.4% Efficient Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cell prepared from one step electrodeposited Cu–In–Ga oxide precursor layer. *Solar energy materials and solar cells*, 119, 241-245, 2013
- [26] K. Bouabid, A. Ihlal, A. Manar, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, E. L, Effect of deposition and annealing parameters on the properties of electrodeposited CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 488(1-2), 62-67, 2005
- [27] Zangari, G, Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology. *Coatings*, 5(2), 195-218, 2015
- [28] D. Lincot, J.F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J.P. Fauvarque, Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Solar Energy*, 77(6), 725-737, 2004
- [29] M.E. Calixto, K.D. Dobson, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, Controlling growth chemistry and morphology of single-bath electrodeposited Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin films for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6), G521, 2006

- 
- [30] J. Kois, S. Bereznev, E. Mellikov, A. "Opik, Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> thin films onto Mo-glass substrates. *Thin Solid Films*, 511, 420-424, 2006
- [31] M.C.F. Oliveira, M. Azevedo, A. Cunha, A voltammetric study of the electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> in a citrate. *Thin Solid Films*, 405(1-2), 129-134, 2002
- [32] Vinai, G., F. Motti, A. Yu. Petrov, V. Polewczyk, V. Bonanni, R. Edla, B. Gobaut, J. Fujii, F. Suran, D. Benedetti, F. Salvador, A. Fondacaro, G. Rossi, G. Panaccione, B. A. Davidson, P. Torelli "An integrated ultra-high vacuum apparatus for growth and in situ characterization of complex materials." *Review of Scientific Instruments* 91.8, 2020
- [33] Becker, Claude. *Intérêt de la pulvérisation cathodique magnétron assistée par laser pour la réalisation de surfaces superhydrophobes ajustables*. Diss. Université de Strasbourg, 2013.
- [34] R. R. Chamberlin, J. S. Skarman, Chemical spray deposition process for inorganic films. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(1), 86, 1966
- [35] J.C. Viguie, Edité par B.N. Chapman and J.C. Anderson, Pergamon Press. London-New York, p-169. London 1972
- [36] J. C. Vigiú, J. Spitz and J. Electrochem. Soc. 122 585, 1975
- [37] D. Perednis, L.J. Gauckler, J., Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14, 103-111, 2005
- [38] U. C. Nwaogu, N. S. Tiedje, Foundry coating technology: A review. *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, no 08, p. 1143, 2011.
- [39] N. Pardon, O. Omobola, M. Henry, R. Taziwa, S. Zinya, Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles : a review. *Titanium dioxide-material for a sustainable environment*, vol. 8, p. 151-175, 2018.
- [40] A. Sebastián, J. Jana, Sol-gel thin film processing for integrated waveguide sensors. *Frontiers in Materials*, vol. 8, p. 629822, 2021
- [41] B. R. SANKAPAL, A. ENNAOUI, R. B GUPTA, C. D. Lokhande. (ed.). *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*. Springer, 2023.
- [42] VARELA, Ana Isabel Gómez, AYMERICH, María, GARCÍA, Daniel Nieto, Sol-Gel Glass Coating Synthesis for Different Applications: Active Gradient-Index Materials, Microlens Arrays and Biocompatible Channels. *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, p. 231-252, 2017
- [43] Zheng, J., Zhang, M., Lau, C. F. J., Deng, X., Kim, J., Ma, Q., ... & Ho-Baillie, A. W. (2017). Spin-coating free fabrication for highly efficient perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 168, 165-171.
- [44] Babu, B. J., Egaas, B., & Velumani, S. (2018). Selenization of CIS and CIGS layers
-

deposited by chemical spray pyrolysis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 15369- 15375.

[45] Ullah, Shafi. *Thin Film Solar Cells Based on Copper-Indiumgalium Selenide (Cigs) Materials Deposited by Electrochemical Techniques*. Diss. Universitat Politècnica de València, 2017.

***Chapitre III***  
***Techniques Expérimentales de dépôt et de caractérisation des***  
***couches minces CIGS élaborées***

### III.1- Introduction

Le développement de l'énergie solaire basé sur la deuxième génération de cellules photovoltaïques de la technologie des cellules solaires en couches minces est dominé par les alliages  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_{1-x})(\text{S,Se})_2$  du au faite qu'ils présentent de nombreux avantages sur le plan environnemental et économique. Il s'agit d'une alternative aux besoins énergétiques mondiaux sur lesquels se concentrent aujourd'hui de nombreuses recherches.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans la première partie les méthodes utilisées pour la synthèse des couches minces CIGS à savoir la pyrolyse par pulvérisation et l'électrodéposition. Dans la deuxième partie, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour analyser nos échantillons seront présentées. Les cellules solaires sont composées de différentes couches de matériaux mis en contact et la couche tampon est considérée comme l'une des couches les plus importantes du dispositif. La méthode utilisée pour la synthèse des couches minces de sulfure de cadmium CdS, de disulfure d'étain  $\text{SnS}_2$  et de sulfure de zinc ZnS, utilisés comme des couches tampon pour une perspective de fabrication de cellule solaire, sera présentée dans la troisième partie de ce chapitre.

### III.2- Matériels et méthodes

#### III.2.1- Nettoyage des substrats

Les états électroniques dans le matériau peuvent être modifiés à cause des impuretés (liaisons pendantes) à la surface du substrat pendant la phase de déposition. Dans notre travail, les substrats utilisés sont : l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO), l'oxyde d'indium-étain ( $(\text{In}_2\text{O}_3):(\text{SnO}_2)$ , ITO) et le molybdène (Mo). Les substrats sont prétraités avec 2 ml de Hellmanex III dissous dans de l'eau distillée et soniqués pendant 15 minutes dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol. Les substrats sont ensuite séchés et enfin soumis à la lumière UV dans un nettoyeur d'ozone UV pendant 15 minutes. La Figure.III.1 présente le processus de traitement des substrats.



Figure.III-1: processus de nettoyage des substrats

### III.2.2- Paramètres de dépôts

Les propriétés optiques et électroniques de la couche absorbante c'est-à-dire le CIGS dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que la stœchiométrie des éléments, Conditions de croissance, Technique de dépôt, Recuit post-dépôt, etc.... La relation entre le processus d'élaboration et la qualité des couches minces CIGS est illustrée de manière exhaustive dans la Figure.III-2.



Figure.III- 2: Schéma montrant la relation entre le processus d'élaboration et la qualité des couches minces CIGS

### III.3- Elaboration de couche mince de sulfure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS<sub>2</sub>) par pulvérisation

Des couches minces de CIGS<sub>2</sub> sont synthétisées sur différents types de substrat : oxyde d'étain fluoré (FTO), oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) et molybdène (Mo) par la technique de la pyrolyse par pulvérisation comme représentée à la figure III-2. L'effet des substrats sur les propriétés structurales et optiques du CIGS<sub>2</sub> a été étudié.

#### III.3.1- Paramètres affectant le dépôt

Le dépôt est largement influencé par la température du substrat, qui affecte à la fois la morphologie et la composition des couches déposées. Une couche peut être bien adhérente, moins adhérente, fissurée ou poreuse en fonction de la température du substrat. Pour obtenir un dépôt uniforme, la vitesse de pulvérisation doit être maintenue pratiquement constante, en fonction de la nature des précurseurs, et le diamètre de l'orifice de la buse doit être adapté pour une taille de gouttelettes bien définie. L'optimisation de la concentration des précurseurs dans la solution est également importante et doit être maintenue en fonction de la morphologie souhaitée. Une concentration très faible entraîne une morphologie poreuse en raison de la forte évaporation du solvant. Une concentration élevée entraîne un dépôt dense

qui réduit la porosité de la couche mince. D'autres paramètres tels que la distance entre la buse et le substrat, le temps de dépôt et la nature du substrat peuvent influencer sur les propriétés des couches déposées.

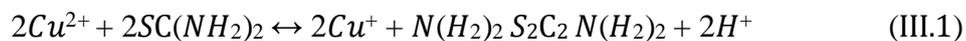
### III.3.2- Solution de précurseurs

La solution de pulvérisation contenant les ions ( $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) est une solution aqueuse composée de  $3.3 \cdot 10^{-2}$  M de chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ),  $2.3 \cdot 10^{-2}$  M de chlorure d'indium ( $\text{InCl}_3$ ),  $10^{-2}$  M de chlorure de gallium ( $\text{GaCl}_3$ ), et  $12 \cdot 10^{-2}$  M de thio-urée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) dissous dans de l'eau distillée. On pèse la masse de précurseur nécessaire à chaque concentration désirée selon l'équation (III.1) suivante :

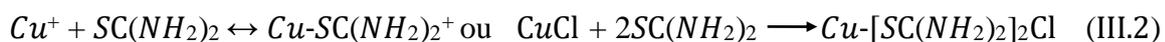
$$m(\text{g}) = C(\text{mol.l}^{-1}) \times M(\text{g.mol}^{-1}) \times V(\text{l}) \quad (\text{III.1})$$

où  $m$  représente la masse du soluté,  $C$  sa concentration dans la solution,  $M$  sa masse molaire et  $V$  est le volume de la solution préparée.

Les solutés sont dissous de façon successive et progressive dans de l'eau distillée de sorte à obtenir une solution transparente sans formation de précipité avant la phase de pulvérisation. La composition de la solution commence par le mélange des masses de composé  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , à une agitation d'environ 200 tours/min pour homogénéiser la solution, impliquant une étape de réduction du cuivre et d'oxydation du thio-urée au bisulfure de formamidine comme indiqué dans l'équation (III.1) [1,2] :



Ensuite le formamidine accepte un proton qu'il va libérer au cours de la réaction (III.1), ainsi le  $\text{Cu}^+$  peut réagir avec la thio-urée pour former un complexe suivant l'équation (III.2) :



La réduction de  $\text{Cu}^+$  est confirmée par le changement de couleur de la solution lorsque la thio-urée est ajoutée à la solution pour donner le  $\text{Cu-SC}(\text{NH}_2)_2$  ou le  $\text{Cu-}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$  riche en soufre. L'excès de  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  dans la solution peut réagir avec le  $\text{InCl}_3$  et le  $\text{GaCl}_3$  ajoutés successivement pour donner le  $\text{InS}$  ou  $\text{In}_2\text{S}_3$ , le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  qui sont presque stable à température ambiante [3]. La formation de  $\text{In}_2\text{S}_3$  résulte d'une réaction endothermique comme indiqué dans l'équation (III.3) [4]:



Cette réaction pourrait se produire également à la prochaine étape du procédé qui concerne l'évaporation du solvant à température élevée pour la production finale de la couche mince sur le substrat.

### III.3.3- Conditions et Méthode opératoire

Le principe du processus de dépôt est que l'aérosol (gouttelette de précurseur) doit être complètement pyrolysé lorsqu'il atteint le substrat chauffé afin que la nucléation et la croissance subséquente puissent avoir lieu sur la surface du substrat.

Les substrats déjà traités sont posés sur la plaque chauffante les uns auprès des autres dans des positions qui entrent dans le champ de déposition. La température de la plaque chauffante a été augmentée progressivement jusqu'à 450°C pour que la température finale des substrats atteigne les 340-380°C tout au long du processus. La pulvérisation commence lorsque la température de la plaque chauffante dépasse les 350°C et celle du substrat les 250-300°C.

Le mécanisme de pulvérisation a été contrôlé par un taux de pulvérisation de 5 ml.min<sup>-1</sup> sous pression d'azote (N<sub>2</sub>). L'intervalle de pulvérisation de 5 s était nécessaire pendant le processus avant la pulvérisation suivante pour mieux observer le processus de formation de la couche mince. Le temps de dépôt (temps de pulvérisation + temps de repos) a été de 150 secondes, par rapport à l'épaisseur du film déposé. Le processus de dépôt a été réalisé dans une chambre de dépôt pendant 25 minutes, avec une distance de 25 cm entre la source et les échantillons de substrat. La Figure.III.2 indique le dispositif expérimental réalisé pour la synthèse de couche minces CIGS<sub>2</sub> par la technique de pulvérisation sur les différents substrats.

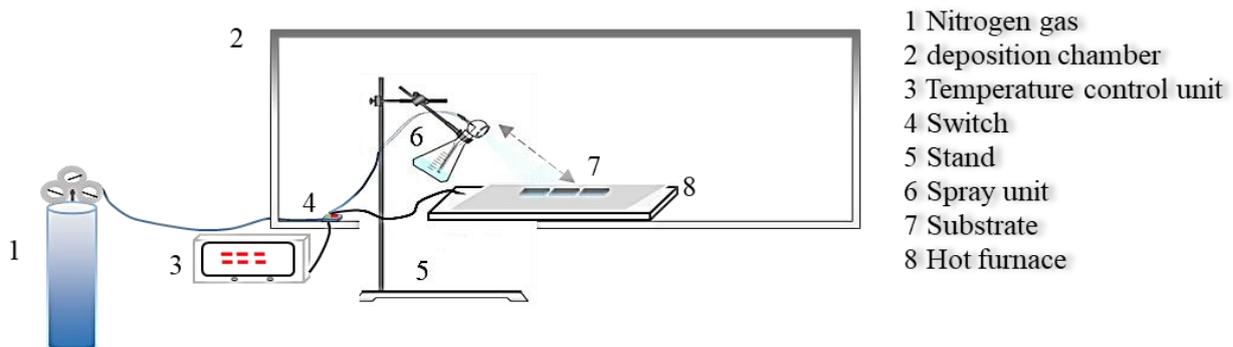


Figure.III-3: Processus d'élaboration du CIGS<sub>2</sub> par technique de pulvérisation à différents contacts arrière

### III.3.4- Pyrolyse d'aérosol et recuit sous atmosphère ambiante

Cette partie du procédé est constituée de deux processus dans la formation du matériau élaboré à partir de la solution de précurseur préparée. Elle concerne la pyrolyse de la solution de précurseurs en même temps que sa croissance cristalline et le traitement thermique pour la formation de la couche mince. L'image du recuit des couches CuInGaS<sub>2</sub> pulvérisées sous atmosphère ambiante est représentée à la Figure.III.3

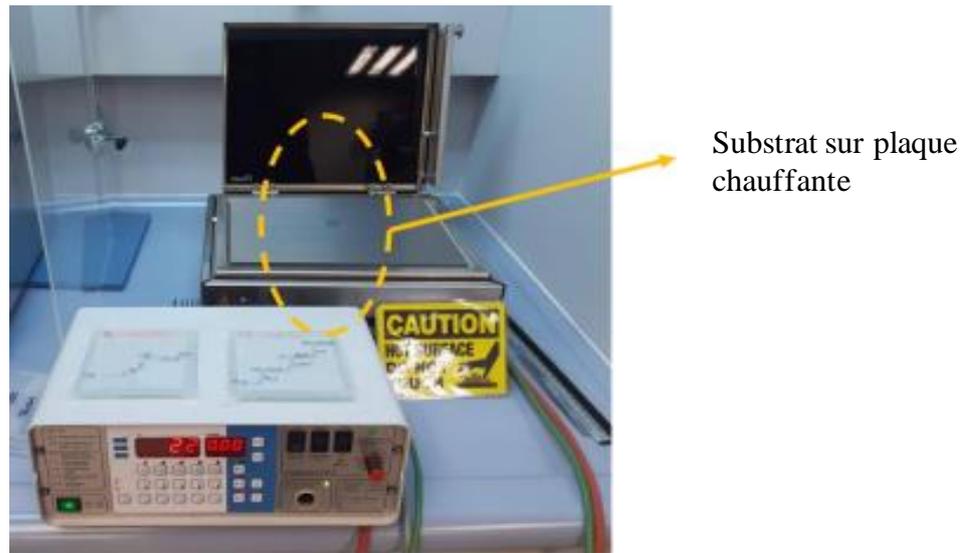
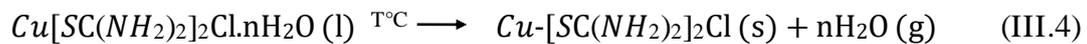


Figure.III-4: Image du recuit des couches CIGS2 pulvérisées sous atmosphère ambiante

Les réactions thermiques que subit le jet de déroule comme suit :

- ✓ Le composé ternaire  $\text{CuInS}_2$  commence à se former à partir des composés binaires  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{InS}$  aux températures supérieures à  $221^\circ\text{C}$ . Les premières évaporations du complexe formé précédemment par le cuivre et la thio-urée s'effectue dans le domaine de température de  $50^\circ\text{C}$  à  $180^\circ\text{C}$  selon l'équation (III.4) :



La réaction prédominante en dessous de  $377^\circ\text{C}$  est :



- ✓ Pour les températures au-delà de  $221^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{CuS}$  fond péritectiquement au profit de  $\text{Cu}_2\text{S}$  et forme avec le  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  le composé ternaire riche en gallium se forme alors via :



- ✓ Le composé  $\text{CIGS}_2$  résultant des réactions ci-dessus à partir d'une réaction endothermique via l'équation (III.7) :



### **III.4- Elaboration de couche mince de sélénure de cuivre et d'indium (CuInSe<sub>2</sub>) par électrodeposition**

Des couches mince CuInSe<sub>2</sub> sont synthétisées sur des substrats de verre recouvert d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) par une technique de dépôt électrochimique avec différents potentiels et solutions de pH. L'effet du potentiel appliqué et du pH de la solution des précurseurs sur les propriétés structurales et optiques du CuInSe<sub>2</sub> a été étudié.

#### **III.4.1- Solution de précurseurs**

Les bains électrolytiques contenant les ions (Cu<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Se<sup>2-</sup>) sont des solutions aqueuses composées de 2,10<sup>-3</sup> M de chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>), 10,10<sup>-3</sup> M de tri-chlorure d'indium (InCl<sub>3</sub>), et de 4,10<sup>-3</sup> M d'acide sélénieux (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>).

Des électrolytes mixtes de thiocyanate de potassium KSCN (0,04 M), de chlorure de lithium LiCl (0,3 M) et de chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (0,1 M) ont été utilisés respectivement comme agent complexant, électrolyte de soutien et azurant (éclaircissant).

On pèse la masse de précurseur nécessaire à chaque concentration désirée selon l'équation (III.1). Les solutés sont dissous de façon successive et progressive dans de l'eau distillée de sorte à obtenir une solution transparente sans formation de précipité avant la phase de déposition.

#### **III.4.2- Electrochimie des électrolytes**

Selon le diagramme potentiel-pH du cuivre [4], l'électrodépôt du cuivre à un potentiel de -0,362 V/NHE (-0,63 V/AgCl) dans une solution contenant des ions Cu(II) conduira à la formation de Cu quel que soit le pH de la solution. La réaction de réduction est donné par (III.8):



Par conséquent, un électrolyte aqueux acide (avec un pH compris entre 1 et 5), à des potentiels inférieurs à 0,3 V/NHE, est approprié pour l'électrodéposition du cuivre à température ambiante et à pression atmosphérique [5].

Selon le diagramme potentiel-pH de l'indium [4], l'électrodépôt de l'indium à un potentiel de -0,378 V/NHE (-0,646 V/AgCl) dans une solution contenant des ions In(III) de l'ordre de mM conduira à la formation de In pour un pH acide inférieur à 3,5. La réaction de réduction est donné par (III.9):



Par conséquent, un électrolyte aqueux acide, avec un pH inférieur à 3, est un choix approprié pour l'électrodéposition du cuivre à température ambiante et à pression atmosphérique.

D'après diagramme potentiel-pH du sélénium [6], la réduction en Se s'effectue à des potentiels variant de 0,741 V/NHE à -0,399 V/NHE généralement en milieu acide. La réaction de réduction est donné par (III.10) :



Par conséquent, un électrolyte aqueux acide (avec un pH compris entre 1 et 3,5), à des potentiels variant de 0,741 V/NHE à -0,399 V/NHE, est approprié pour l'électrodéposition du cuivre à température ambiante et à pression atmosphérique.

Le tableau III.1 résume les potentiels standards des couples concernés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (NHE) et à l'électrode de chlorure d'argent (Ag/AgCl, l'électrode de référence qui sera utilisée dans ce travail). Les potentiels standard de réduction des ions métalliques utiliser sont très différents pour l'électrodépôt des composés Cu-In-Se. Plusieurs paramètres tels que la composition de l'électrolyte, le pH de dépôt et le potentiel doivent être contrôlés pour obtenir une épaisseur adéquate et de bonnes propriétés structurales et optiques des couches minces déposées. Dans le cas d'un procédé unique, ces paramètres doivent être ajustés à l'aide d'agents complexant afin que le potentiel de réduction de tous les précurseurs métalliques se rapproche. L'hydroxyde de potassium (KOH) a été utilisé pour ajuster le pH du bain à différents potentiels de dépôt (- 0,7 V, - 0,8 V et - 0,9 V).

Tableau III-1: Les potentiels standard de réduction des ions métalliques utiliser en solution aqueuse [5].

Couple redox	E° / V vs. NHE	E° / V vs. AgCl
Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,342	+0,120
In <sup>3+</sup> /In	-0,340	-0,562
Se(IV)/Se	+0,741	+0,519

### III.4.3- Conditions et Méthode opératoire

Le dispositif électrochimique composé d'un réacteur avec une capacité de 25 mL et de trois électrodes (cf. figure III.4), couplé à un Autolab PGSTAT 302N a été utilisé à la pression atmosphérique et à température ambiante :

- ✓ L'électrode de travail est constituée d'un substrat en verre recouvert d'oxyde d'étain (ITO) placé à l'extrémité d'une bande adhésive de cuivre. Le contact protégé par un scotch marque afin repérer la surface du substrat ITO pour le dépôt de la couche mince.
- ✓ L'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent (couple Ag/AgCl) saturé au chlorure de potassium. Elle sera notée dans ce travail AgCl et possède un potentiel  $E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}} = 0,222 \text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ESH).
- ✓ L'électrode de platine (Pt) est utilisée en tant que contre-électrode.

Le processus d'électrodéposition a été réalisé pendant 60 minutes à température ambiante et sans aucune agitation mécanique.

L'optimisation du processus de co-déposition nous a conduit à maintenir le potentiel à - 0,8 V pour différentes valeurs de pH 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C). Après la phase de dépôt, les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau pour retirer les traces de solution et les éléments superficiels non adhérents. Les échantillons sont séchés avant de passer au traitement thermique.

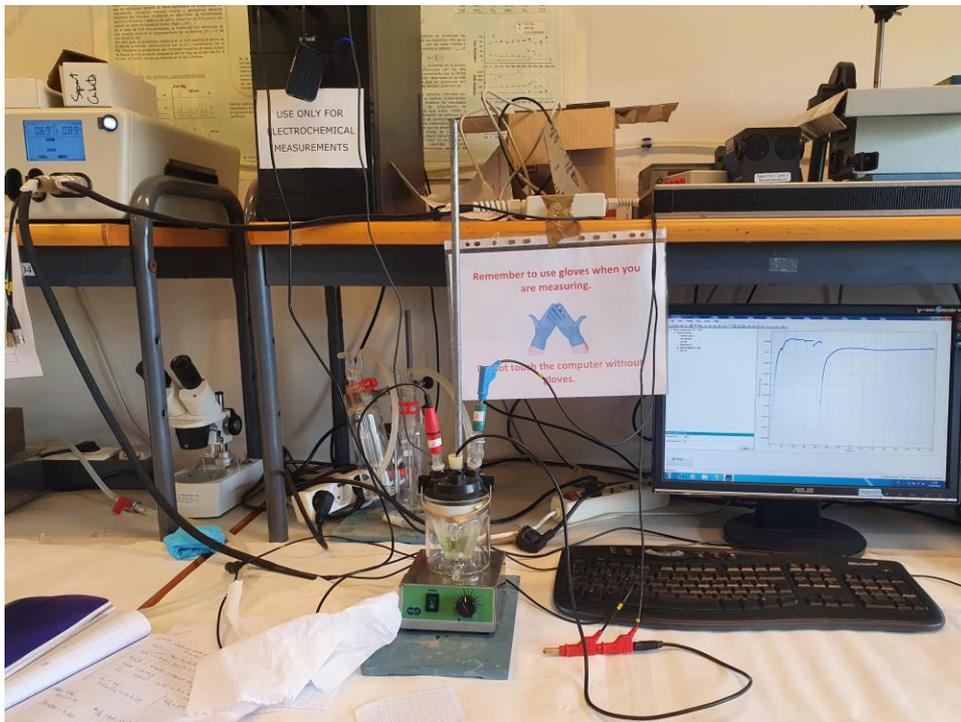
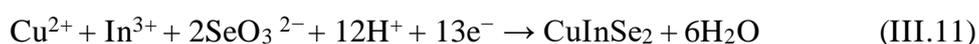


Figure.III-5: Schéma du dispositif expérimental de l'électrodéposition

L'électrodéposition du CuInSe<sub>2</sub> implique l'échange de 13 électrons selon la réaction donnée par l'équation (III.11) :



La Figure.III.5 présente les couches minces  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposés à partir des électrolytes mentionnés précédemment à potentiel à  $-0,8 \text{ V/AgCl}$  pour différentes valeurs de pH 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C) durant 60 min.



Figure.III-6: Image du dépôt de couche par électrodéposition

#### III.4.4- Traitement thermique des couches électrodéposées

Le recuit post-dépôt a été effectué à pression atmosphère sous flux d'argon inerte dans une atmosphère de sélénium à l'intérieur d'un tube de quartz fermé. Le dispositif de recuit sélénisant dans ce un four tubulaire est présenté sur la figure III.6. La forme de l'ampoule a permis de séparer physiquement l'échantillon et la source de sélénium. La vapeur de sélénium peut donc diffuser à partir de  $221^\circ\text{C}$  à vers l'échantillon à travers le col étroit de l'ampoule. Les films ainsi déposés ont été recuits pendant 30 minutes à  $450^\circ\text{C}$  dans un four tubulaire sous une atmosphère de sélénium dans un four tubulaire sous atmosphère de sélénium et ont ensuite été utilisés pour une caractérisation plus poussée.



Figure.III-7: Image du dispositif de recuit effectué dans un tube de quartz

### III.5- Dépôt de couche tampon CdS, ZnS et SnS<sub>2</sub> par pulvérisation pour une application de cellules solaires à base de GIGS

Des composés à base de zinc (Zn) et de sulfure d'indium (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) déposés selon différentes techniques ont permis de réaliser comme couches tampons pour la séparation des porteurs minoritaires photogénérés dans les dispositifs solaires à bases de CIGS. Plusieurs matériaux de couche tampon alternatifs ont été développés pour les cellules solaires à couche mince, tels que ZnO, ZnS, ZnSe, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, et d'autres [7-10].

Pour obtenir des couches minces tampons de CuInSe<sub>2</sub>, le dépôt par bain chimique (CBD en anglais Chemical Bath Deposition) est la méthode la plus répandue, non seulement en raison de sa simplicité et de son faible coût, mais aussi parce qu'elle est non destructive. En 2019, Solar Frontier K.K. a atteint un rendement de conversion de puissance de 23,35 % sur 1 cm<sup>2</sup>, en utilisant une couche tampon de ZnMgO obtenue par ALD avec du Zn (O,S,OH) déposé par bain chimique pour les cellules à base de CIGSSe, dépassant les 22,9 % atteints en 2017 [11]. Cependant, les couches tampons de cadmium CdS, le disulfure d'étain SnS<sub>2</sub> et de sulfure de zinc ZnS, obtenues par des techniques telles que le SILAR et la pyrolyse par pulvérisation pourraient fournir de bon rendement à moindre couts.

**III.5.1- Solution de précurseurs**

Dans ce paragraphe des couches tampons telles que le sulfure de cadmium CdS, le disulfure d'étain SnS<sub>2</sub> et les films de sulfure de zinc ZnS sont déposées sur substrat de verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par pyrolyse par pulvérisation pour les cellules solaires à couches minces. Pour la croissance de couches tampons de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS des solutions aqueuses sont préparées pour contenir différentes masses de précurseurs ZnCl<sub>2</sub>, SnSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub> et SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, dissous dans de l'eau distillée. On pèse la masse de précurseur nécessaire à chaque concentration désirée selon l'équation (III.1).

Les solutés sont dissous de façon successive et progressive dans de l'eau distillée de sorte à obtenir une solution transparente sans formation de précipité avant la phase de déposition.

Le Tableau III.2 donne la composition du bain chimique des solutions aqueuses de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS préparés.

Tableau III-2: Composition du bain chimique des films de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS

<b>Samples precursors materials</b>	<b>CdS</b>		<b>SnS<sub>2</sub></b>		<b>ZnS</b>	
	CdCl <sub>2</sub>	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SnSO <sub>4</sub>	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Molar concentration</b>	10 <sup>-1</sup> M	75.10 <sup>-2</sup> M	5.10 <sup>-2</sup> M	2.10 <sup>-1</sup> M	3.10 <sup>-1</sup> M	75.10 <sup>-2</sup> M
<b>Ratio [Cd,Sn,Zn]:[S]</b>	0.13		0.25		0.40	

**III.5.2- Conditions et Méthode opératoire**

La solution est préparée par dissolution dans de l'eau distillée, en quantités suffisantes pour la solution du précurseur (Tableau III.2). Le mécanisme de pulvérisation cathodique est contrôlé par un taux de pulvérisation cathodique de 1 mL/min sous pression d'azote N<sub>2</sub>.

Le temps de pulvérisation sur les échantillons de substrat est effectué pendant 150 s, par rapport à l'épaisseur de la couche déposée. L'ensemble du processus de dépôt est effectué à l'intérieur d'une chambre de dépôt pendant 60 min, avec une distance de 25 cm entre la source et les substrats.

**III.5.3- Pyrolyse d'aérosol et recuit sous atmosphère ambiant**

Cette partie du procédé est constitué de deux processus dans la formation du matériau élaboré à partir de la solution de précurseur préparée. Elle concerne la pyrolyse de la solution de précurseurs en même temps que sa croissance cristalline et le traitement thermique pour la

formation de la couche mince. Dans le premier cas, les échantillons sont traités de la même manière que ceux du paragraphe III.3.4.

Le temps de pulvérisation sur les échantillons de substrat est de 150s, par rapport à l'épaisseur du film déposé. La température du substrat a été augmentée de 120 à 380°C pour le début et la fin du dépôt, respectivement. La température a été maintenue à 380°C tout au long du processus.

Ensuite les échantillons sont déposés dans un four à une température de 200-300°C pendant 15 min. L'image du dispositif utilisé pour les échantillons de couches minces de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS est représentée à la Figure.III.7

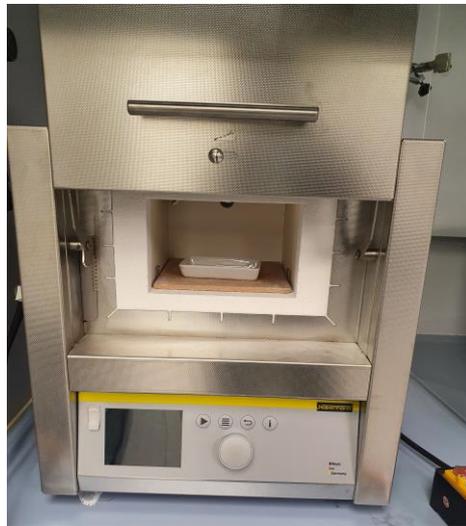


Figure.III-8: Image du recuit des couches CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS pulvérisés sous atmosphère ambiante

### **III.7- Technique de caractérisation des couches minces élaborées**

Les films ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation. La structure et la morphologie des échantillons pulvérisés ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (SEM). À l'aide d'un spectromètre UV-Visible, les propriétés optiques des films pulvérisés ont été évaluées.

#### **III.7.1-Diffraction des rayons X**

La technique de diffraction des rayons X permet d'analyser la cristallinité d'une structure et de déterminer son orientation cristallographique. Les résultats de ces analyses sont généralement présentés sous la forme d'un spectre appelé "spectre de diffraction des rayons

X". Ce spectre, également appelé diffractogramme, illustre l'intensité mesurée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ .

Nos échantillons de couches minces sont fragmentés et maintenus sur un porte-échantillon de sorte à avoir une surface plane. Les pics qui apparaissent dans le diffractogramme sont essentiellement dû à l'orientation préférentielle des grains de la couche mince, au substrat ou aux conditions de dépôts.

En étudiant attentivement les positions relatives et les intensités de ces pics, et en les comparant à des références présentes dans des tables, il devient possible d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon et une orientation préférentielle des cristallites. En outre, la connaissance du groupe d'espace du réseau cristallin, conjuguée à la loi de Bragg (équation II.5), permet de déterminer à quel plan cristallin (hkl) correspond chaque pic. Les pics du spectre sont ensuite confrontés à ceux répertoriés dans des bases de données de références, telles que le fichier J.C.P.D.S. (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), ou à des données issues de la littérature. Cette comparaison aide à confirmer ou infirmer la présence d'une phase cristalline spécifique dans l'échantillon.

Le processus de mesure consiste à introduire l'échantillon dans un diffractomètre, puis à diriger un faisceau de rayons X sur celui-ci, sous un angle  $\theta$ , de manière à rendre la diffraction des photons X mesurable. Lorsque les rayons X interagissent avec la matière, cela engendre un rayonnement diffusé de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions. La diffusion par les électrons ou les atomes de la matière produit des ondes de faible amplitude, mais c'est l'interférence constructive de ces ondes cohérentes diffusées par chaque atome qui revêt une importance particulière.

En fin de compte, l'onde diffractée dépend de la structure atomique de la matière. En d'autres termes, la diffraction des rayons X est une technique essentielle pour l'analyse des structures cristallines, et elle repose sur les principes de la diffraction des rayons X, de la loi de Bragg et de la comparaison des pics du spectre avec des références bien établies. Elle est couramment réalisée à l'aide de diffractomètres tels que le modèle Bruker AXS D8 Advance, comme illustré dans la Figure III-8. La cristallinité de tous les films seront déterminés grâce à cette technique.

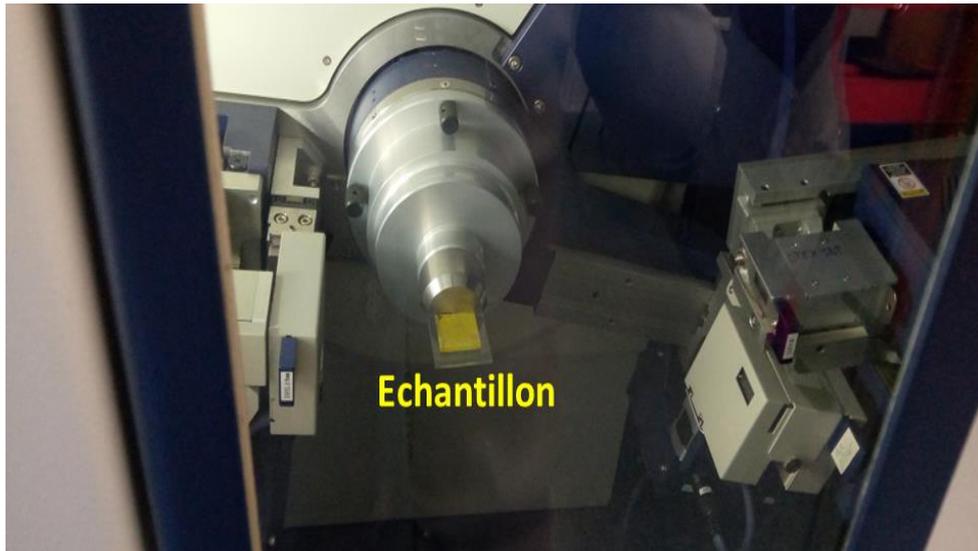


Figure.III-9: Le diffractomètre RIGAKU ULTIMA IV utilisé pour les diffractions des rayonsX.

### III.7-2-Morphologies de surface des films

La morphologie de surface des couches minces élaborées est un paramètre important dans la mesure où elle aide à comprendre l'absorptivité des couches. En effet, plus la surface d'une couche mince est lisse plus la couche est réfléchissante tandis qu'une surface rugueuse permet le piégeage de la lumière. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'explorer la surface des échantillons pour en comprendre la topographie, la structure cristalline, la composition chimique et le comportement électrique.

Il fonctionne en bombardant l'échantillon avec des électrons à haute tension (2 à 40 keV) et en analysant les électrons émis lors de cette interaction. Il existe trois types de canons à électrons couramment utilisés dans les MEB. Le plus répandu est le filament en tungstène chauffé à plus de 2500 °C pour émettre des électrons thermiques. Il y a aussi les filaments en hexaborure de lanthane (LaB6) qui émettent des électrons et offrent un faisceau plus brillant et une durée de vie plus longue, bien que plus coûteux. Enfin, les pistolets à émission de champ, également appelés émetteurs à "cathode froide", produisent le faisceau le plus brillant en utilisant un champ électrique élevé pour générer l'effet tunnel quantique des électrons. Lors de l'analyse des différentes couches minces élaborées, un MEB avec une tension d'accélération de 25 kV a été utilisé pour prendre des images morphologiques des échantillons. Ces échantillons ont été fixés sur un disque, de manière à exposer la partie de la

couche que à examiner. Différentes images pour ce travail ont été prises et enregistrées de façon à obtenir la topographie des échantillons.

### **III.7-3-Caractérisation optique**

Les caractéristiques optiques des échantillons ont été établies en mesurant l'absorption et la transmittance sur une plage de longueurs d'onde allant de 400 à 800 nanomètres, à l'aide du spectromètre SPECTROVIO C5210-C5220, équipé d'une fente d'entrée de dimensions 50 micromètres par 1000 micromètres donc le dispositif expérimental est représenté à la figure III.9. Les résultats d'absorption ont été utilisés pour déterminer les bandes interdites. Ce spectromètre est contrôlé au moyen d'un logiciel fonctionnant sur un ordinateur, nécessitant des ajustements préalables avant le début des mesures. Toutes les manipulations sont exécutées dans l'obscurité afin de minimiser les erreurs dans les données obtenues. Les mesures ont été réalisées dans la gamme UV-Visible, avec les données récupérées et traitées grâce au logiciel "Origin".

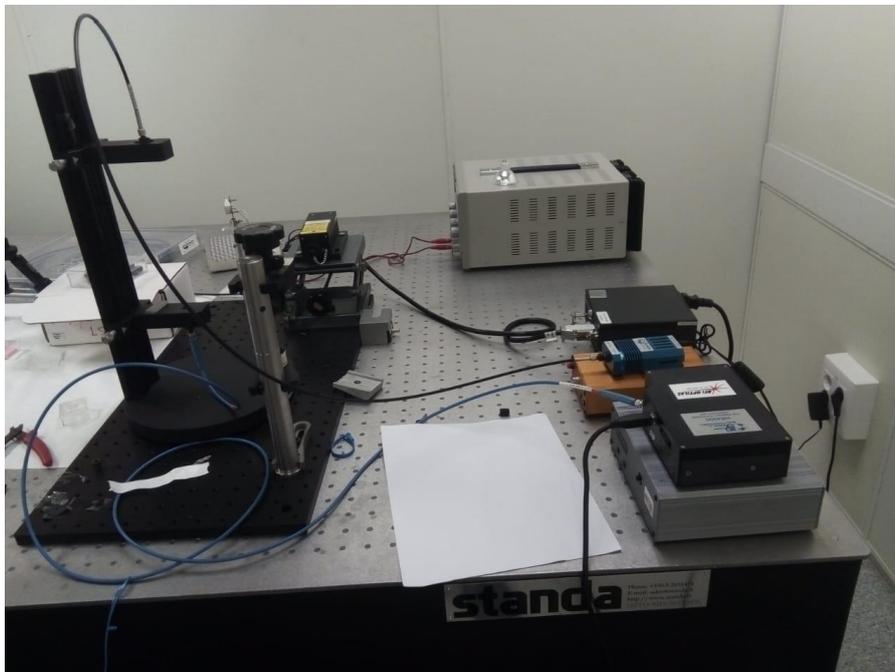


Figure.III-10: Image du dispositif spectromètre SPECTROVIO

### **III.7.4 Microscope à force atomique (AFM)**

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) fournit la topographie une image 3D de la surface avec une très haute résolution de l'ordre de quelques fractions de nanomètre. Par conséquent, très approprié pour calculer la rugosité de surface. Cette technique d'analyse repose sur le balayage d'un échantillon point par point au moyen

d'une sonde local comparable à une pointe effilée et d'un système optique utilisant un laser pour détecter les déviations de la pointe.

Nos échantillons d'absorbeur pulvérisés ont été examinés sur la rugosité de surface des échantillons déposés par pulvérisation. La morphologie et la rugosité de la surface de CIGS<sub>2</sub> et de CIS<sub>2</sub> analysées au microscope à force atomique sont présentées dans des travaux extérieurs.

### **III.7.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)**

La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS ou EDXS, en anglais) utilise les rayons X réémis par l'échantillon sont détectés et utilisés pour déterminer la composition de l'échantillon. Les excitations des niveaux du noyau sont générées par l'interaction électronique. La relaxation de ces excitations s'accompagne de l'émission de rayons X (raies K $\alpha$ , L $\alpha$ ..) de sorte à ce que chaque élément émetteur émet un niveau d'énergie spécifique.

Nos échantillons d'absorbeur électrodéposés et de couches tampons pulvérisés ont été examinés avec des tensions plus basses pour permettre au faisceau de sonde matériau. Pour obtenir les meilleurs résultats, il est essentiel d'effectuer l'analyse élémentaire sur une surface plane de l'échantillon. Les contacts sur le porte-échantillon sont faits avec de la laque d'argent et la couche est ensuite finement carbonée.

### **III.8- Conclusion**

Des films de CuInGaS<sub>2</sub> ont été déposés avec succès sur différents contacts arrière : oxyde d'étain fluoré (ITO), oxyde d'étain dopé à l'indium (FTO) et molybdène Mo par la technique de la pyrolyse par pulvérisation. Des couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium ternaire (CuInSe<sub>2</sub>) ont été déposées sur un substrat de verre recouvert d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) par une technique de dépôt électrochimique avec différentes solutions de potentiel et de pH. Les films minces CuInSe<sub>2</sub> ont été déposés par électrodéposition en une étape avant la séléniation post-dépôt à 450°C. séléniation post-dépôt à 450 °C pendant 30 min. Des couches tampons telles que les films de sulfure de cadmium CdS, de disulfure d'étain SnS<sub>2</sub> et de sulfure de zinc ZnS ont été déposées avec succès sur un substrat de verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) par la technique de pyrolyse par pulvérisation pour l'hétérojonction des cellules solaires à couches minces (TFSC). Les propriétés structurales et optiques des couches tampons ont été étudiées.

### Références du chapitre III

- [1] Gherrou, A. Transport facilité d'espèces métalliques complexes à travers deux séries de membranes liquides. les membranes liquides supportées (MLS) et les membranes a sites fixes (MSF): application à la séparation-purification (Doctoral dissertation), (2002)
- [2] Szymaszek, A., Biernat, J., Pajdowski, L., Polarographic studies on the effect of thiourea on deposition of copper in the presence of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta*, 22(4), 359-364, (1977).
- [3] Oliva, F. *Modélisation, caractérisation et optimisation des procédés de traitements thermiques pour la formation d'absorbeurs CIGS* (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE), (2014).
- [4] A. Duchatelet, T. Sidali, N. Loones, G. Savidand, E. Chassaing, D. Lincot, 12.4% Efficient Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cell prepared from one step electrodeposited Cu–In–Ga oxide precursor layer. *Solar energy materials and solar cells*, 119, 241-245, 2013
- [5] Ribeaucourt, L. *Electrodépôt et sélénisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu (IN, Ga) Se<sub>2</sub> pour cellules solaires* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI), 2011
- [6] Devoy, J. Sorption mechanisms of selenium species (selenite and selenate) on copper-based minerals; Mecanismes de sorption des especes du selenium (selenite et seleniate) sur des mineraux a base de cuivre, 2001
- [7] Rafee Mahbub, M., Islam, S., Anwar, F., Satter, S. S., & Ullah, S. M, Simulation of CZTS thin film solar cell for different buffer layers for high efficiency performance. *South Asian Journal of Engineering and Technology*, 2(52), 1-10, 2016.
- [8] Sobayel, K., Rahman, K. S., Karim, M. R., Aijaz, M. O., Dar, M. A., Shar, M. A., ... & Amin, N., NUMERICAL MODELING ON PROSPECTIVE BUFFER LAYERS FOR TUNGSTEN DI-SULFIDE (WS<sub>2</sub>) SOLAR CELLS BY SCAPS-1D. *Chalcogenide Letters*, 15(6), 2018
- [9] Tousif, M. N., Mohammad, S., Ferdous, A. A., & Hoque, M. A. (2018). Investigation of different materials as buffer layer in CZTS solar cells using SCAPS. *Journal of Clean Energy Technologies*, 6(4), 293-296, 2018
- [10] Rahmoune, A., & Babahani, O, Numerical analysis of Al/Gr/ETL/MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ni solar cell using non-toxic In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnS<sub>2</sub>/ZnSe electron transport layer. *Optik*, 283, 170875, 2023
- [11] Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H., Cd-free Cu (In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863-1867, 2019

***Chapitre IV***  
***Résultats et discussions***

## IV.1- Introduction

Dans ce chapitre nous présentons, analysons et interprétons les résultats des couches minces CuInGaS<sub>2</sub> déposé sur substrat de verre recouvert d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO<sub>2</sub>:F, FTO), d'oxyde d'indium-étain (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):(SnO<sub>2</sub>), ITO) et de molybdène (Mo) par pulvérisation et des couches minces CuInSe<sub>2</sub> déposé électrodéposition sur substrat de verre recouvert d'oxyde d'indium-étain (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):(SnO<sub>2</sub>), ITO) avec différents potentiels et solutions de pH. L'effet des substrats, du potentiel de dépôt et du pH sur les propriétés structurales et optiques des couches déposées ont été étudié à l'aide des différentes techniques de caractérisations tels que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), du spectromètre UV-Visible et le microscope à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope).

Nous présent ensuite les résultats des couches tampon déposés pouvant servir à réaliser l'hétérojonction absorbeur/tampon. Les résultats de la structure du dispositif pour application aux cellules solaires sont également présentés.

## IV.2- Analyse des résultats des couches CIGS<sub>2</sub> déposés par pulvérisation

### IV.2.1- Influence du substrat sur les propriétés du matériau

#### IV.2.1.1- Analyse structurale

Les mesures structurales des films de CIGS<sub>2</sub> pulvérisés sur les différents substrats ont été analysées par diffraction des rayons X. Comme le montre la figure IV.1, les pics de diffraction ont été identifiés dans les plans de réflexion (112), (220), (220/204) et (312/116), qui reflètent la structure de la chalcopyrite. Cependant, une orientation préférentielle (112) est fortement observée pour les substrats en molybdène Mo et FTO par rapport à l'ITO. En outre, une fine couche dont l'orientation (110) indique des cristaux de MoS<sub>2</sub> (ou MoSe<sub>2</sub>) monophasés et des nano-feuillets avec des structures cristallines hexagonales après le dépôt pour le substrat en molybdène [1,2] confirme les traces du matériau sur les diffractogrammes.

Le tableau IV.1 résume les paramètres cristallins tels que la taille des grains, la déformation du réseau et la densité des dislocations, examinés par diffraction des rayons X pour des angles compris entre 15 et 60° pour les films déposés sur chaque contact arrière. La taille des grains est estimée selon l'équation de Scherer (IV.1) [3] :

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette équation,  $\lambda$  is représente la longueur d'onde de diffraction d'environ 1541 angströms et  $\theta$  the l'angle de diffraction de Bragg correspond à l'angle  $2\theta$  du pic obtenu avec la largeur à

mi-hauteur du pic. À partir de la taille des grains, nous pouvons déduire la densité de dislocations par unité de volume du cristal selon la formule de Williamson et Smallman [3,4] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV.2})$$

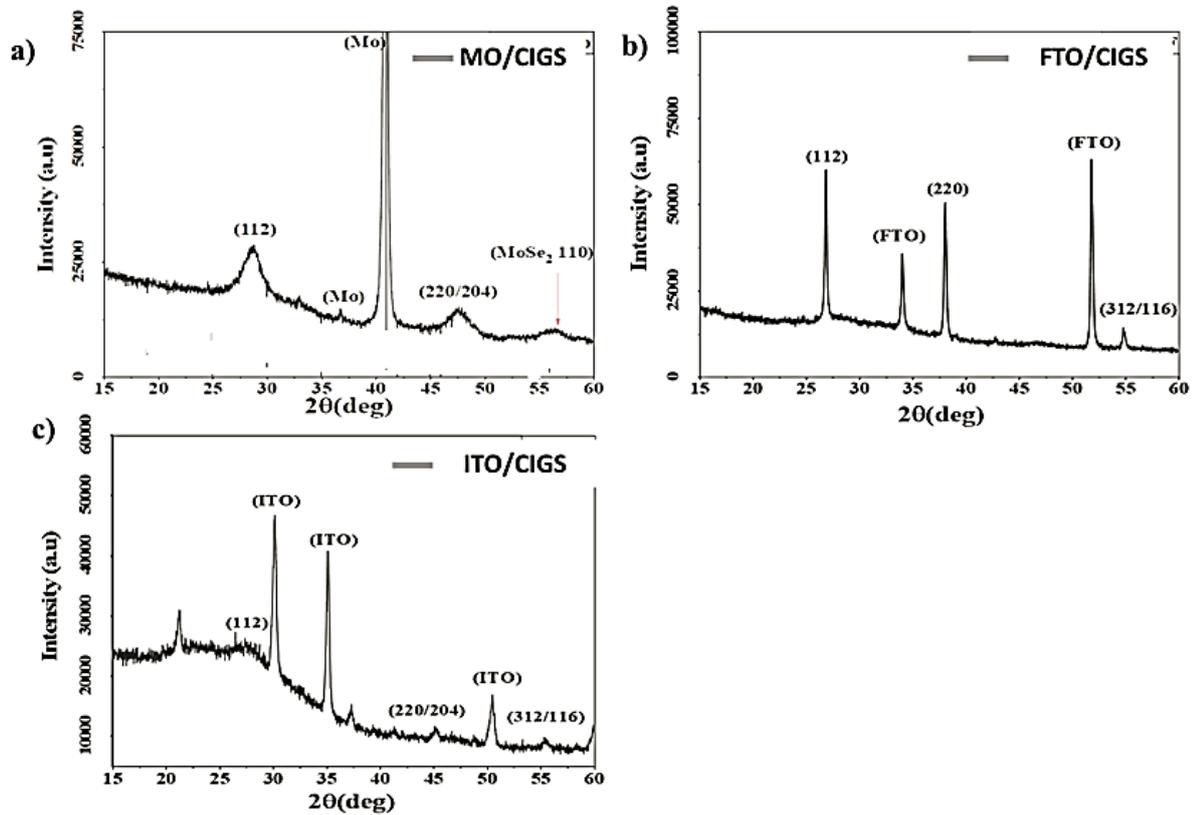


Figure.IV-1: XRD de CIGS à différents contacts arrière a) MO/CIGS b) FTO/CIGS c) ITO/CIGS

La déformation des grains  $\varepsilon$  des films est examinée en fonction des valeurs  $\beta$  obtenues pour chaque angle selon l'équation 3 [4] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{IV.3})$$

La cristallinité des couches minces déposés pour chaque échantillon a été évaluée en fonction de la largeur à mi-hauteur des pics de fréquence (112) et (220/204), comme le montrent le tableau IV.1 et la figure IV.2.

Tableau IV-1: Taille des grains ( $D$ ), largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ), déformation du réseau ( $\epsilon$ ) et densité de dislocation ( $\delta$ ) des pics préférentiels des films CIGS déposés à différents contacts arrière (MO/FTO/ITO)

Samples ID	2 theta	hkl	$\beta$ (FWHM)	$D$ (nm)	Average $D$ (nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>-2</sup> )	$\epsilon \times 10^{-3}$
MO/CIGS	28.91	112	2.110	4.070	7.910	60.36	35.72
	47.62	220/204	0.773	11.750		7.24	7.60
FTO/CIGS	26.87	112	0.182	47.000	43.3	0.45	3.32
	38.08	220	0.221	39.600		0.63	2.79
ITO/CIGS	27.91	112	1.570	5.400	11.850	34.29	27.57
	45.26	220/204	0.490	18.300		2.98	5.13

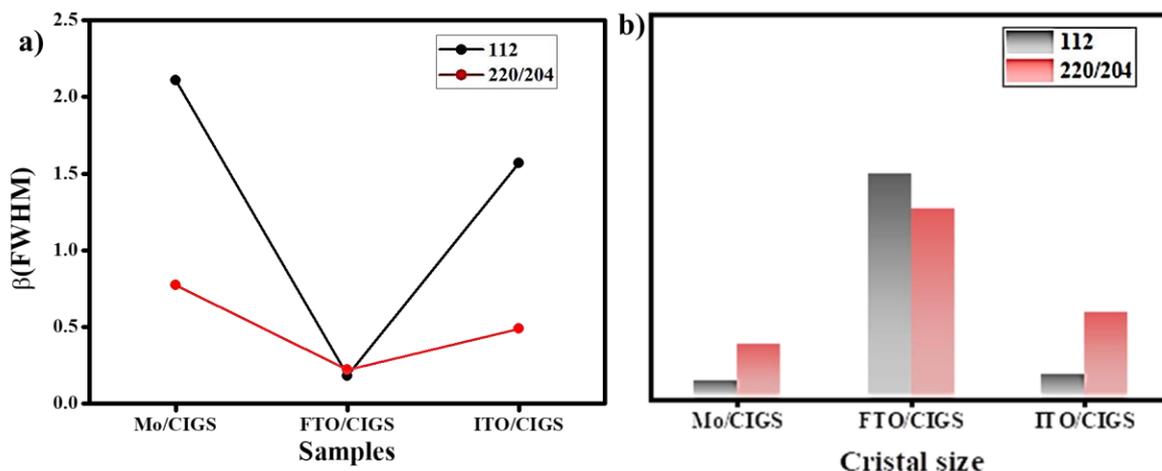


Figure.IV-2: a) FWHM (b) des pics (112) et (220/204) du film CIGS à différents contacts arrière b) taille des cristaux du film CIGS à différents contacts arrière

Dans la figure IV.2a, la valeur FWHM est la plus petite dans le cas des films pulvérisés sur le contact arrière du FTO, ce qui démontre la qualité du film CIGS déposé sur le FTO. En outre, nous pouvons observer dans les figures IV.2a et IV.2b que la valeur FWHM affecte la cristallinité de notre matériau. Le film déposé sur FTO présente une cristallinité et un cristal plus élevés. Il a été rapporté dans des travaux précédents [5,6] que la cristallinité des films CIGS déposés dépend de différents paramètres tels que la température de dépôt du substrat.

Dans notre cas, la valeur FWHM est plus faible dans un film déposé sur le substrat FTO, ce qui conduit à une bonne taille de cristal pour le film CIGS pulvérisé.

#### IV.2.1.2- Analyse morphologique

La Figure.IV.3 montre les images MEB des films minces de CIGS<sub>2</sub> sur les différents substrats utilisés pouvant servir de contact arrière du dispositif.

Nous pouvons voir que les substrats sont bien couverts avec des tailles de grain et des densités de surface variables. Pour le substrat en molybdène Mo, il n'y a pas de trous d'épingle, l'adhérence est plus compacte et plus forte que pour les films déposés sur les substrats FTO et ITO (figure IV.3b) tandis que les films déposés sur FTO et ITO présentent moins de trous d'épingle (figure IV.3c). Pour les couches minces de CIGS déposés sur le contact arrière ITO (figure IV.3c), une structure légèrement plus fine de la taille des grains est observée. Des pores moins homogènes et une uniformité de la taille des grains sont observés sur les images MEB du film pulvérisé sur le substrat FTO (figure IV.3a).

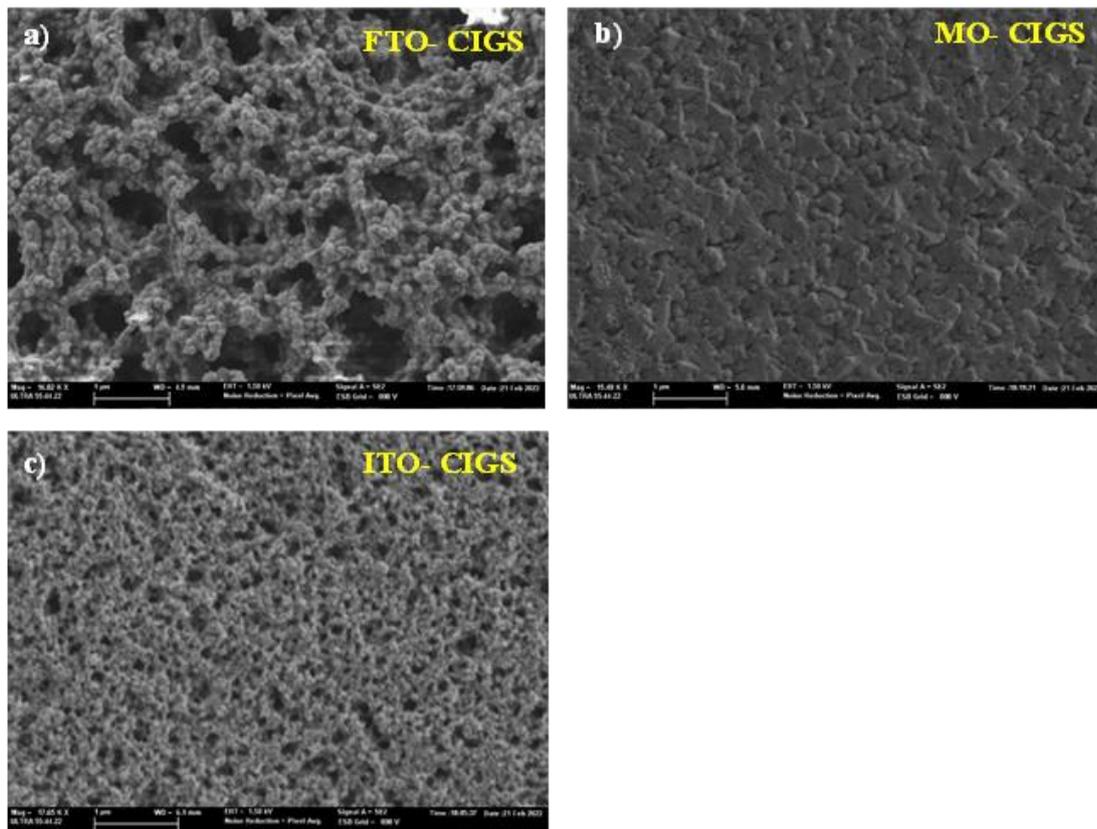


Figure.IV-3: Images MEB de CIGS<sub>2</sub> déposés par technique de pulvérisation sur différents contacts arrière a) FTO b) MO et c) ITO

IV.2.1.3- Analyse des propriétés optiques

Les spectres de transmission et d'absorption optiques ont été mesurés pour les couches minces de CIGS<sub>2</sub> pulvérisé et la bande interdite optique a été évaluée selon l'équation de la loi de Tauc (IV.4) :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (IV.4)$$

$\alpha$ = absorption coefficient of the material

$h\nu$ = énergie des photons (eV)

$\nu$ = fréquence des photons

$h$  = Constante de Plank

$E_g$  = bande interdite optique du matériau

$B$  est une constante liée aux masses effectives des électrons et des trous dans les bandes

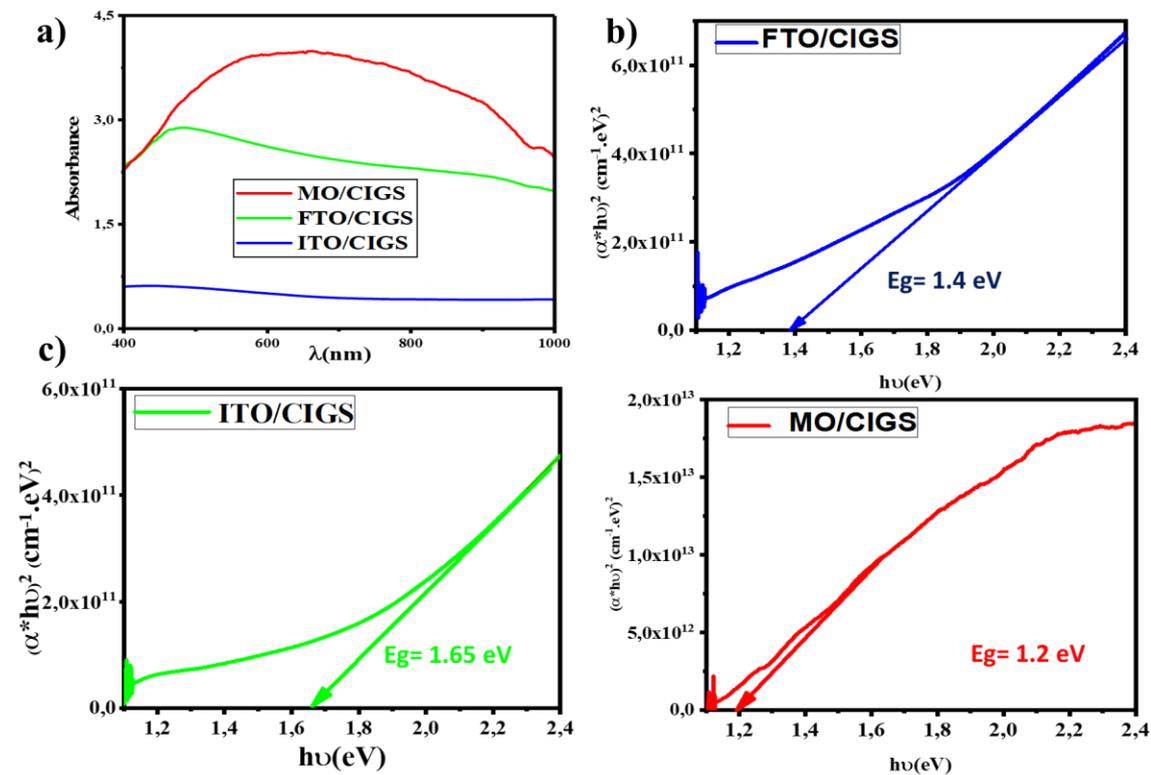


Figure.IV-4: a) spectres d'absorbance des films CIGS<sub>2</sub> déposés sur différents contacts arrière b) Énergie de bande interdite du FTO/CIGS<sub>2</sub> c) Énergie de bande interdite de l'ITO/CIGS<sub>2</sub> c) Énergie de bande interdite du MO/CIGS<sub>2</sub>

Dans ce travail, la stœchiométrie des couches minces de CIGS<sub>2</sub> cultivées par pulvérisation est telle que le rapport Cu/In est égal à 1,43 et la teneur en gallium est censée remplacer le manque d'In pendant le processus de pulvérisation. Le taux de gallium dans la solution de pulvérisation a été fixé à  $x=0,3$ , et la concentration de Cu a été fixée à CGI=1.

Les valeurs de la bande interdite  $E_g$  ont été obtenues à partir du tracé  $(\alpha * hv)^2$  vs  $hv$ . Les valeurs de la bande interdite trouvées sont 1,2 eV et 1,4 eV pour les échantillons déposés sur Mo et FTO. En comparaison, les valeurs de bande interdite de tous les échantillons correspondent avec celles trouvés dans la littérature [7,8]. La différence peut être due au processus de dépôt, mais il est clair que l'échantillon avec contact arrière en Mo présente une absorbance plus élevée que le FTO, comme le montre le paragraphe précédent. D'autre part, les couches minces pulvérisés sur le substrat ITO présentent une faible absorbance et une bande interdite allant jusqu'à 1,65 eV. Des travaux antérieurs [9, 10] ont démontré que la température affecte les propriétés optiques et électriques des films CIGS sur FTO et ITO utilisé comme contact arrière, tandis que les films CIGS déposés sur Mo en contact arrière présentent une cristallinité accrue à haute température [6].

#### IV.2.2- Influence du substrat sur les caractéristiques de cellule solaire

Pour évaluer les performances des couches minces de CIGS<sub>2</sub> pulvérisés sur les substrats Mo, FTO et ITO utilisés pour cette expérience, le logiciel de simulation numérique Solar Cell capacitance simulator à une dimension (SCAPS-1D) a été utilisé dans cette section.

Une évaluation numérique des couches minces de CIGS<sub>2</sub> pulvérisés à l'aide de SCAPS-1D a été réalisée afin d'analyser l'impact de la variation des bandes interdites liée à l'utilisation de différents types de substrats. Nous avons utilisé la même structure et les mêmes paramètres que les cellules solaires SCAPS-1D (exemple CIGS.def), qui se composent de l'empilement suivant : substrat/p-CIGS/OVC/CdS/ZnO-i/Ag, qui utilise le CdS comme couche tampon pour réaliser la jonction PN avec le CIGS (voir chapitre II). L'influence du substrat utilisé sur les caractéristiques de la cellule tel que courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), facteur de forme (FF) et tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) des cellules et rendement ( $\eta$ ) est présenté sur la figure IV.5.

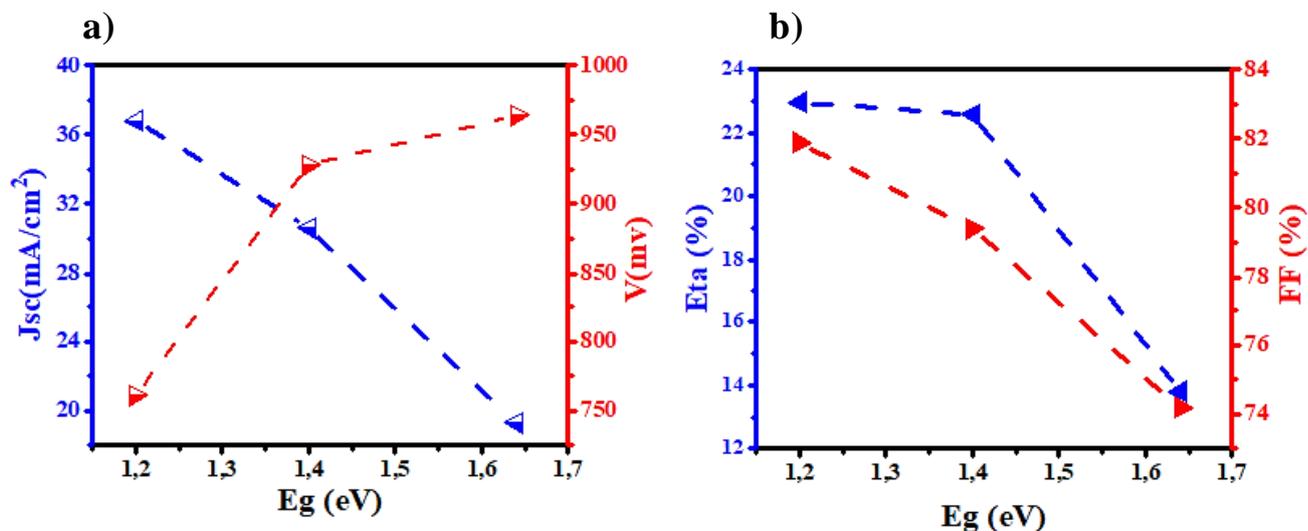


Figure.IV-5: Caractéristiques électriques des films CIGS pulvérisés en fonction des bandes interdites a) rendement ( $\eta$ ) et courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) des cellules solaires CIGS b) facteur de forme (FF) et tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) des cellules

La figure IV.5 montre les performances des couches minces de  $\text{CIGS}_2$  pulvérisés en fonction des bandes interdites après simulation. Il apparaît que le courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), le facteur de remplissage (FF) et l'efficacité diminuent en augmentant la bande interdite du CIGS, tandis que la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) augmente. Cette simulation a permis de constater que la valeur optimisée de la bande interdite est de 1,2 eV, ce qui conduit à un rendement de 22,93 %, obtenu grâce à un film de CIGS pulvérisé sur du Mo.

### IV.3- Analyse des résultats des couches $\text{CuInSe}_2$ déposés par électrodéposition

#### IV.3.1- Voltampérométrie cyclique

La figure IV.6 montre les résultats de la voltampérométrie cyclique dans une cellule électrochimique à trois électrodes avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposées à température ambiante. Le pic cathodique à  $-0,78 \text{ V}$  est attribué à la réduction du bain de précurseur comme indiqué dans l'équation (1) avec un pH d'environ 2,4 démontrant que  $\text{CuInSe}_2$  peut être déposé avec succès sur un substrat en verre recouvert de ITO. Afin d'analyser l'impact du pH et du potentiel appliqué, plusieurs lots de solutions ont été préparés, et l'hydroxyde de potassium (KOH) a été utilisé pour ajuster les valeurs de pH (2,2, 2,4 et 2,6) à différents potentiels appliqués ( $-0,7 \text{ V}$ ,  $-0,8 \text{ V}$  et  $-0,9 \text{ V}$ ).

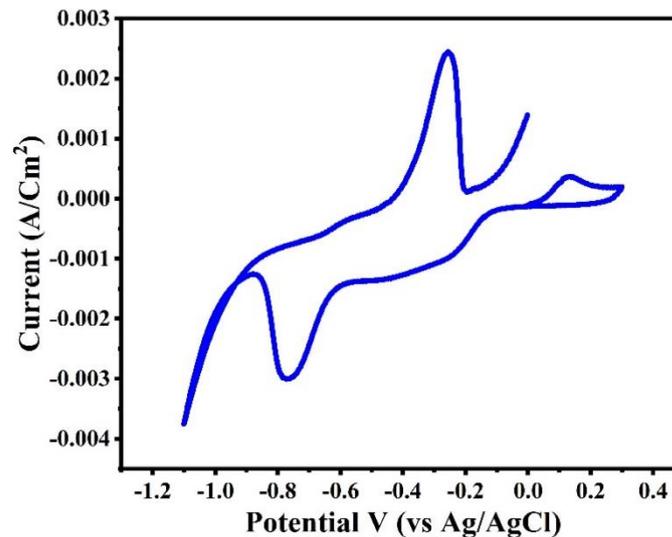


Figure.IV-6: CuInSe<sub>2</sub> CV dans des bains de précurseurs combinés

### IV.3.2- Influence du pH et du potentiel de dépôt sur les propriétés du matériau

#### IV.3.2.1. Analyse structurale

La cristallinité avec différents potentiels appliqués et valeurs de pH est visible dans les résultats XRD présentés dans les figures IV.7a, IV.7b et IV.8. Les pics identifiés par (#) indiquent les pics provenant du substrat ITO. L'orientation préférentielle (112) du CuInSe<sub>2</sub> est visible dans tous les échantillons. À -0,7 V, l'intensité du pic CuInSe<sub>2</sub> (112) à pH 2,4 est similaire à celle observée à pH 2,2, où la phase In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (InSe) peut également être observée. À -0,8V, les intensités des pics sont plus importantes avec un film en croissance dans la direction CuInSe<sub>2</sub> (112) à pH 2,4.

En outre, les plans (204/220) et (116/312) du CuInSe<sub>2</sub> apparaissent dans tous les échantillons de couches minces électrodéposés à un potentiel de dépôt de -0,8V. À -0,9 V, un comportement similaire peut être observé à -0,8 V et -0,7 V pour les valeurs de pH 2,2 et 2,4 respectivement. Nous avons constaté que pour un pH constant, les pics varient en fonction du potentiel de dépôt et qu'une augmentation du potentiel appliqué entraîne une mauvaise adhérence des films déposés. Nous avons observé que la cristallinité tend à s'améliorer pour -0,8V, et -0,9V avec les phases binaires InSe et Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> (CuSe) (JCPDS No. 85-0184, JCPDS No. 86-1240), et plus d'intensité des pics d'orientation préférentielle pour -0,8V [11].

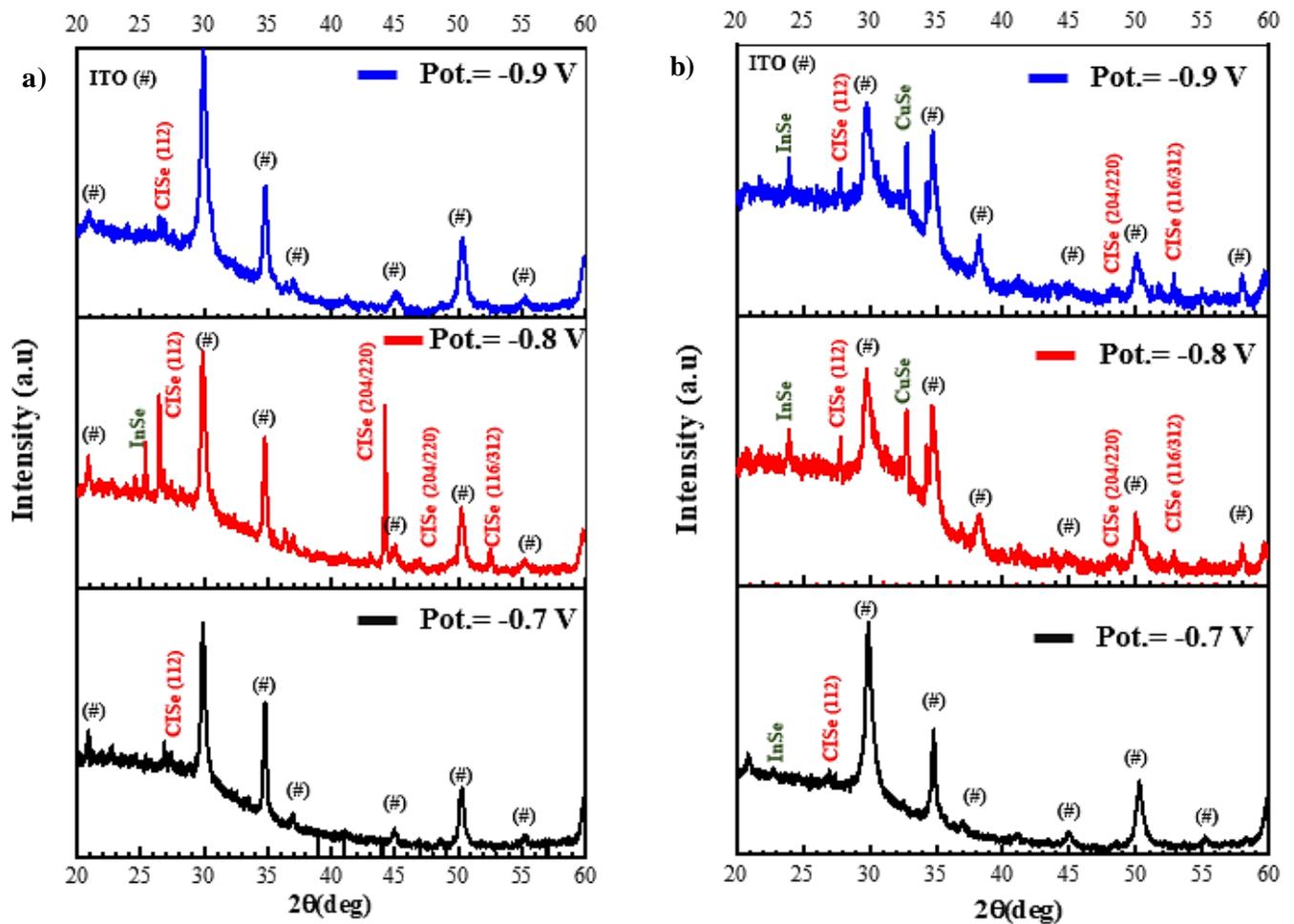


Figure.IV-7:XRD de films minces CuInSe<sub>2</sub> élaborés par électrodeposition avec pH, a) 2,4 et b) 2,2 à des potentiels appliqués de -0,7 V, -0,8 V et -0,9 V.

Sur la base de cette analyse, le potentiel de dépôt a été fixé à -0,8V (vs. AgCl). Afin d'analyser l'impact du pH sur la configuration du dépôt et les propriétés des couche minces électrodéposées, différentes solutions de pH 2,2, 2,4 et 2,6 ont été préparées. La figure IV.8 montre que l'intensité de certains pics change avec le pH. Le potentiel de co-déposition de Cu, In et Se à -0,8V conduisent à la croissance du film dans la direction préférentielle (112) lorsque la valeur du pH passe de 2,2 à 2,6 comme cela a été rapporté dans [12-14].

Les résultats XRD indiquent que l'intensité des pics typiques de la structure de la chalcopyrite, (112), (204/220), et (312/116) commencent à apparaître dans l'échantillon déposé à une valeur de pH de 2,4. Au fur et à mesure que le pH du bain change, l'intensité de ces pics augmente, avec un pic important dans l'orientation préférentielle (112) sans aucune phase secondaire à un pH de 2,6. Les films de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à un pH de 2,4 montrent une

croissance et une augmentation de la cristallinité dans la direction cristalline (204/220) alors que les films électrodéposés à un pH de 2,6 montrent la direction le long de (112).

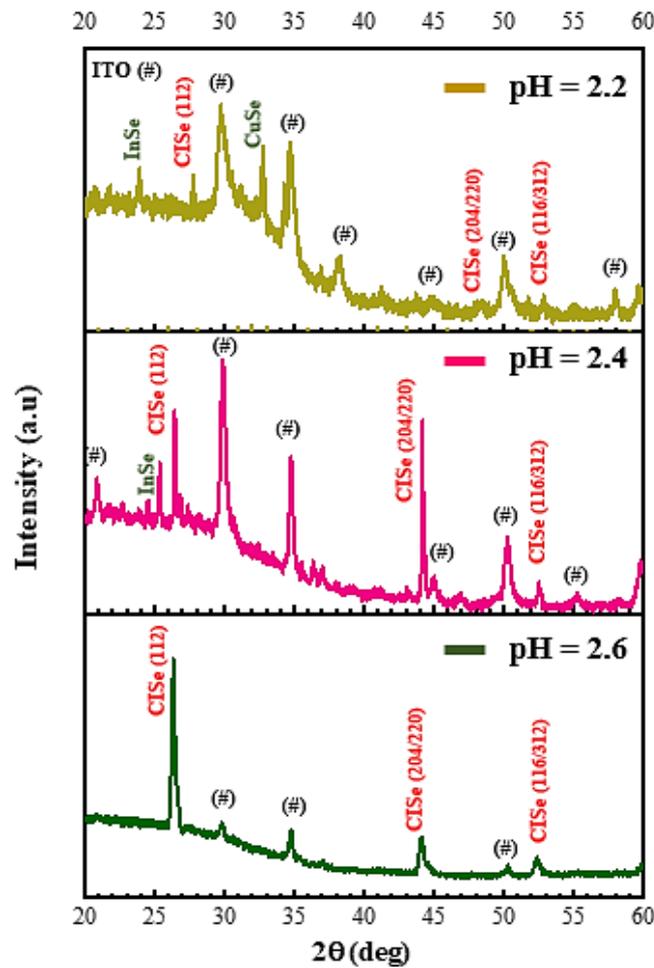


Figure.IV-8: Schémas XRD des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposés à un potentiel appliqué de -0,8 V à partir d'une solution de pH 2,2, 2,4 et 2,6.

Les paramètres de cristallinité des films minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B) et 2,6 (ensemble C) ont été obtenus à partir des résultats de la XRD, comme indiqué dans le Tableau IV.2.

Tableau IV-2: Paramètres cristallins des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 ( set A), 2,4 (set B), et 2,6 (set C)

Samples ID	2 theta	hkl	$\beta$ (FWHM)	d (Ang)	D (nm)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>-2</sup> )	$\varepsilon \times 10^{-3}$
Set A	26.76	112	0.22	3.33	39.40	0.64	23.13
	44.73	204/220	0.94	2.02	9.50	11.08	57.14
Set B	26.79	112	0.12	3.32	70.70	0.20	12.60
	44.19	204/220	0.06	2.04	138.00	0.05	3.70
	52.53	116/312	0.16	1.74	57.00	0.31	8.11
Set C	26.34	112	0.24	3.38	35.30	0.80	25.65
	44.05	204/220	0.35	2.05	25.60	1.52	21.64
	52.39	116/312	0.44	1.74	21.10	2.24	22.37

#### IV.3.2.2- Analyse morphologie et distribution des éléments

Les figures IV.9a, IV.9b, IV.9c et IV.10 montrent les images MEB et la cartographie élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) des films minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (st A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C) avec la présence d'autres éléments (O, C, S...). L'amélioration de la morphologie de la surface et du processus de croissance est évidente dans la figure 5 lorsque le pH passe de 2,2 à 2,6.

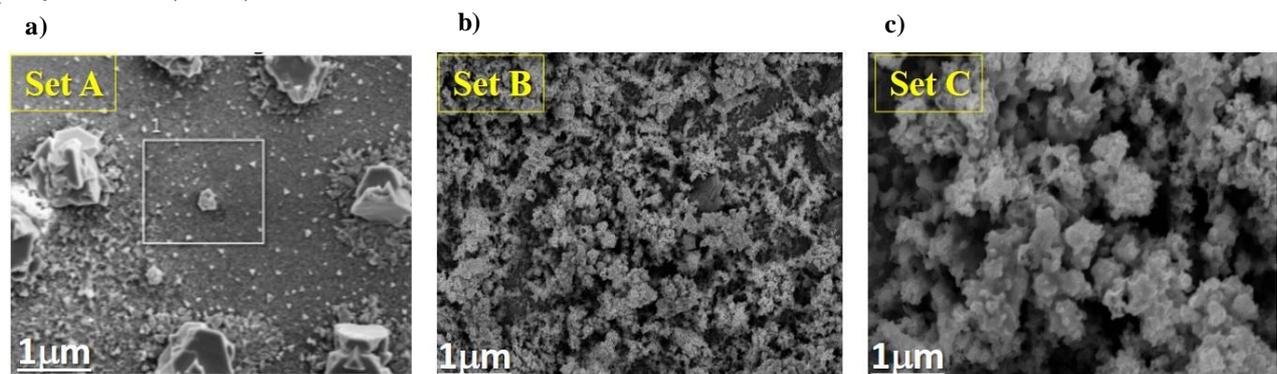


Figure.IV-9: Image MEB des couches de Cu-In-Se électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution de pH a) 2.2 (set A), b) 2.4 (set B), and c) 2.6 (set C).

Le Tableau IV.3 montre les concentrations élémentaires de chaque élément Cu, In et Se pour les films minces CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels appliqués de -0,8 V avec des valeurs de pH de 2,2, 2,4 et 2,6.

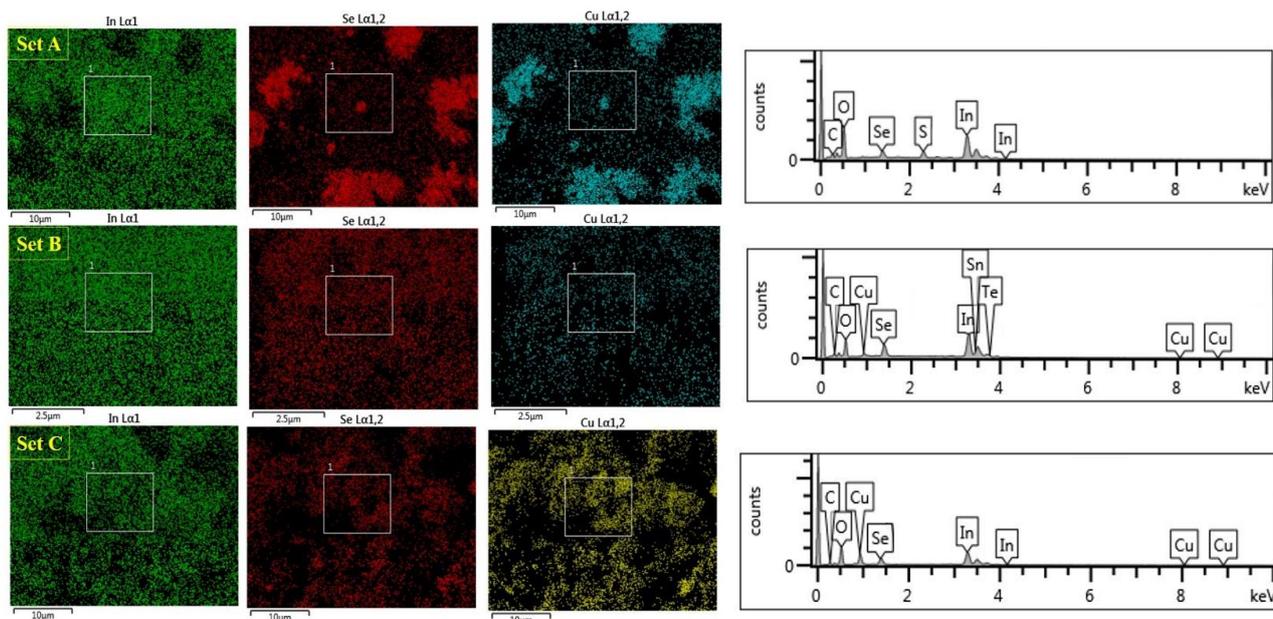


Figure.IV-10: Image MEB et cartographie élémentaire EDS des couches de Cu-In-Se électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C).

Les films minces déposés par électrolyse à des pH de 2,2 et 2,4 sont très riches en indium, comme déterminé par EDS, en accord avec XRD, ce qui peut être associé à la composition du bain électrolytique. Cependant, lorsque le pH augmente, les concentrations de Cu et de Se deviennent plus importantes, de sorte que la stœchiométrie de la couche de  $\text{CuInSe}_2$  est améliorée. Ceci pourrait être associé à l'amélioration de la capacité des agents complexants à former des complexes et à l'ajustement du potentiel de réduction des précurseurs [14].

Tableau IV-3: Composition chimique des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B), et 2,6 (ensemble C) à partir de la spectroscopie de rayons X à dispersif

pH of the bath	Potential applied (V)	Atomic percentages (%)		
		Cu	In	Se
2.2 (set A)	-0.8	3.12	85.26	11.62
2.4 (set B)		9.31	71.86	18.83
2.6 (set C)		12.89	68.42	18.74

### IV.3.2.3- Analyse des propriétés optiques

Le spectrophotomètre UV-vis a été utilisé pour enregistrer le spectre d'absorption et de transmission des films minces CuInSe<sub>2</sub> déposés par électrolyse dans la gamme de 350-850 nm pour une solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C) à des potentiels de -0,8 V. Les figures IV.11a et IV.11b montrent que tous les matériaux ont une bonne absorption et transmission dans la région visible en tant que couche absorbante.

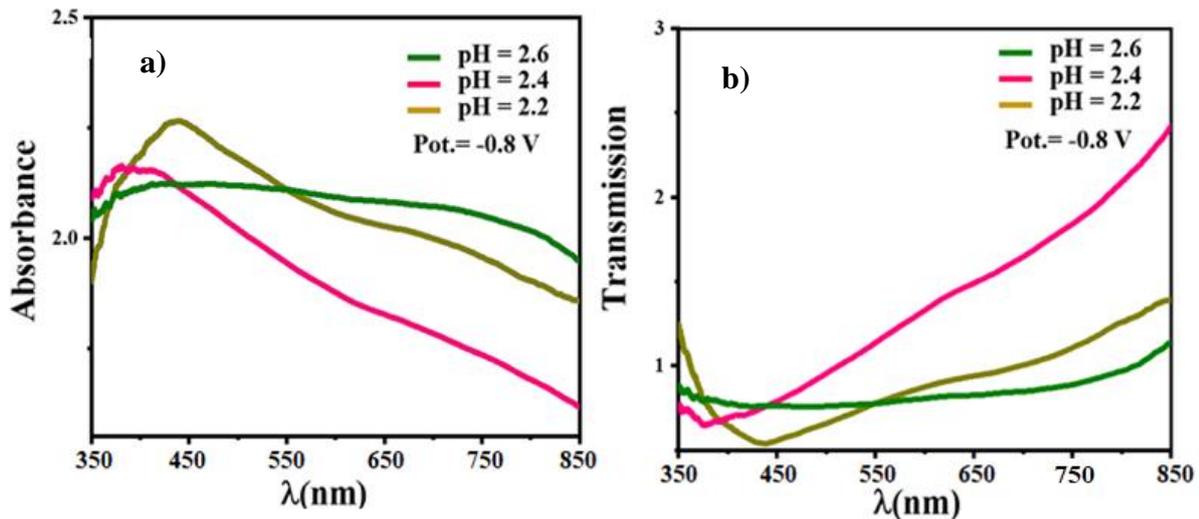


Figure.IV-11: a) absorbance et b) spectres de transmission de films minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B) et 2,6 (ensemble C).

Les valeurs de la bande interdite  $E_g$ , comme le montre la figure IV.12, ont été obtenues à partir des données des spectres d'absorption converties en  $(\alpha \cdot hv)^2$  vs  $hv$  à l'aide de l'équation de Tauc (IV.5) qui correspond bien à d'autres méthodes utilisées dans la littérature [15,16]

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (IV.5)$$

$\eta$ , A et  $\nu$  désignent respectivement la constante de Planck, une constante et la fréquence des photons ; n est une constante liée aux transitions électroniques.

Les valeurs de la bande interdite se sont avérées être de 1,16 eV, 1,38 eV et 1,26 eV pour les échantillons électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,6 (set C), 2,4 (set B) et 2,2 (set A), respectivement. Un comportement similaire des propriétés optiques des films électrodéposés à différentes valeurs de pH a été rapporté dans [13,14, 17, 18]. Comme nous pouvons l'observer, le changement de bande interdite peut être attribué à des modifications structurelles résultant de l'orientation de la croissance des grains des matériaux CuInSe<sub>2</sub>, ainsi qu'à des phases secondaires telles que l'InSe et le CuSe. Cela peut

expliquer pourquoi les films déposés à 2,6 sur des phases secondaires présentent la bande interdite la plus proche des valeurs rapportées dans la littérature [14,19,20]. Cependant, l'absorption et la transmission peuvent être affectées de manière croissante lorsque le pH diminue de 2,6 à 2,2 [21].

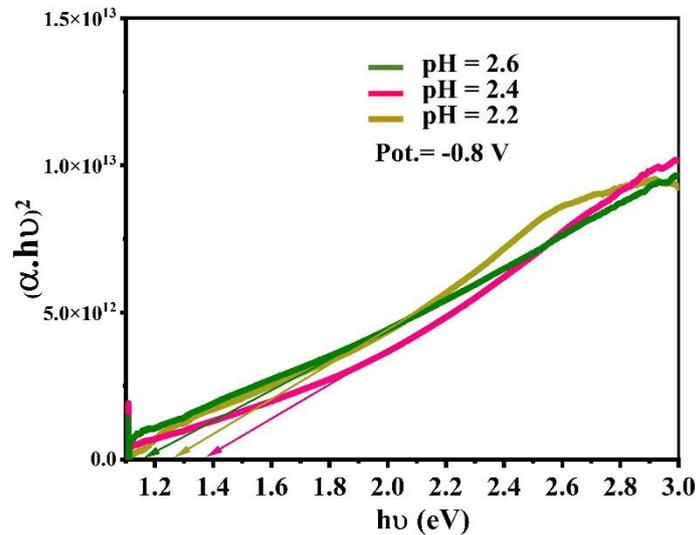


Figure.IV-12: Bandes interdites des films minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (ensemble A), 2,4 (ensemble B) et 2,6 (ensemble C)

### VI.3.2- Influence du pH sur les caractéristiques de la cellule solaire

Les films minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposés à différentes valeurs de pH ont un impact sur les propriétés structurales et optiques. Une évaluation numérique de la variation des bandes interdites liée au pH de la solution a été faite. Les résultats sont consignés dans le Tableau IV.4.

Tableau IV-4: Variation de la bande interdite des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C).

pH of the bath	Potential applied (V)	Bandgap (eV)
		CuInSe <sub>2</sub>
2.2 (set A)	-0.8	1.26
2.4 (set B)		1.38
2.6 (set C)		1.16

La figure IV.13 montre les courbes J-V et P-V de CuInSe<sub>2</sub>, dans le cas d'une cellule

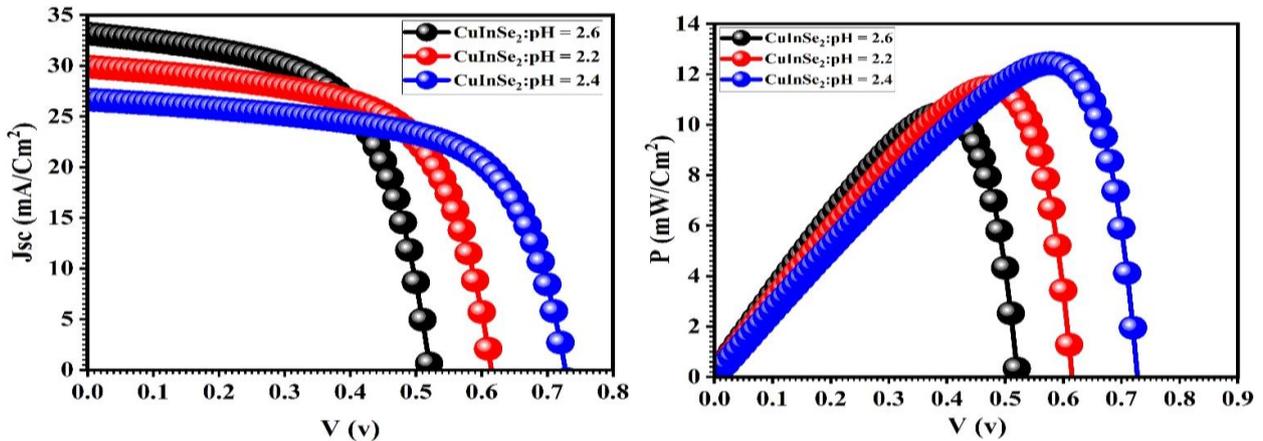


Figure.IV-13: Courbes J-V et P-V des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposées à des potentiels de -0,8 V à partir de la solution ayant un pH de 2,2 (set A), 2,4 (set B) et 2,6 (set C).

idéale, c'est-à-dire dans le cas où  $R_s = 0$  et  $R_{sh} = \infty$ , et illustrent comment la variation du pH de CuInSe<sub>2</sub> électrodéposé à un potentiel constant affecte les performances de la cellule. La densité de courant ( $J_{sc}$ ) et la densité de puissance ( $P$ ) les plus efficaces sont obtenues lorsque CuInSe<sub>2</sub> est déposé à un pH de 2,4.

#### IV.4- Analyse des résultats des dépôt des couches tampons

##### IV.4.1- Analyse structurale

D'après les mesures de diffraction des rayons X (XRD), il a été observé que tous les échantillons sont polycristallins. Les films minces de sulfure de cadmium CdS, comme on peut le voir sur la figure IV.14a, présentent des pics de diffraction à 24,98°, 26,54°, 28,28°, 36,77°, 43,90° et 47,97° indexés sur les plans de réflexion (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement.

Dans le cas du couche mince de disulfure d'étain SnS<sub>2</sub>, nous pouvons voir tous les pics à 14,87°, 28,38°, 32,22°, 41,89°, 50,12° et 58,59° correspondant aux plans (001), (100), (101), (102), (110) et (200) respectivement, qui correspondent bien au profil JCPDS No. 23-0677. Pour mieux comprendre la cristallinité des films, nous avons calculé le facteur d'orientation préférentielle  $f(hkl)$  par rapport aux autres pics observés pour les films. Comme le montre la figure IV.15a, l'orientation préférentielle du film de CdS est (002) et (101), ce qui correspond à la phase hexagonale, comme indiqué dans [23]. D'après le diagramme XRD du film de SnS<sub>2</sub>,

tous les pics correspondent à la structure hexagonale de SnS<sub>2</sub> comme observé dans [24, 25] avec des plans d'orientation préférentiels (001) et (100) comme indiqué dans la figure IV.15b.

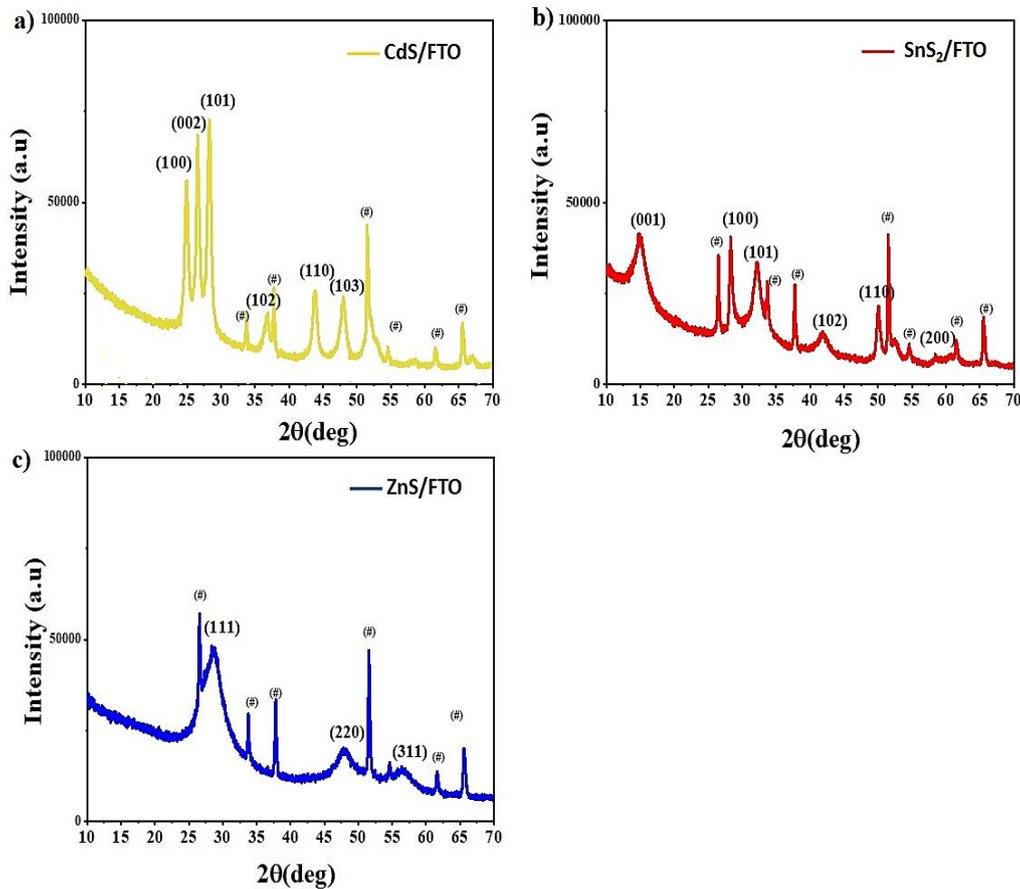


Figure.IV-14: Diagrammes XRD de a) CdS ; b) SnS<sub>2</sub> ; et c) ZnS pulvérisés

Les valeurs des paramètres de réseau, a et c, ont été évaluées selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV. 6})$$

Dans cette équation, d est l'espacement inter-planaire.

Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les valeurs comparables de l'ASTMcard. Pour le film de sulfure de zinc ZnS, le diagramme de diffraction des rayons X (figure IV.15bc) montre des pics aux valeurs 2θ de 28,59°, 47,86° et 56,40° indexés sur les plans de réflexion (111), (220) et (311) respectivement, ce qui correspond à la structure cubique telle que rapportée dans [26,27] avec le plan (111) comme orientation préférentielle.

La valeur du paramètre de réseau,  $a$ , déterminée à partir du diagramme XRD est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{IV.7})$$

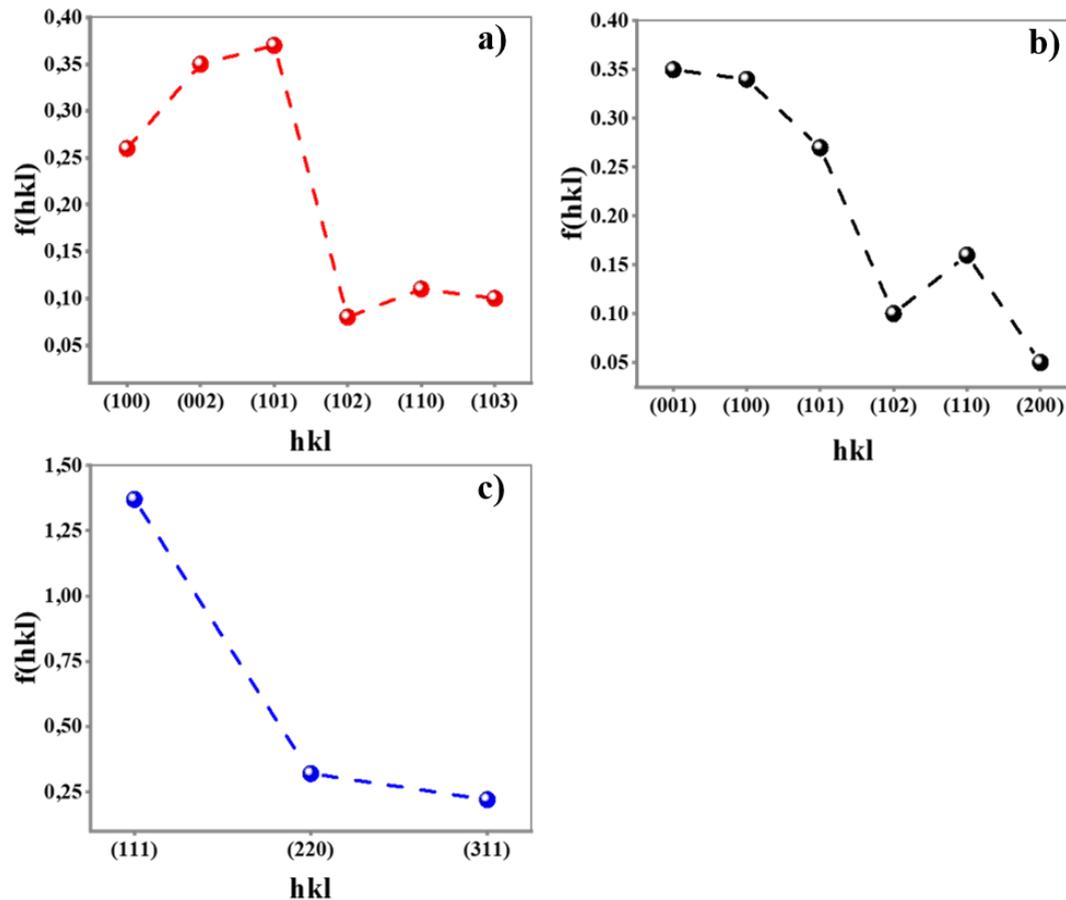


Figure.IV-15: facteur d'orientation préférentielle de : a) CdS ; b) SnS2 et c) Films de ZnS

#### IV.4.2- Morphologie et distribution des éléments

##### IV.4.2.1- Morphologie de surface

La microscopie électronique à balayage (SEM) permet d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface, telles que l'adhérence, l'uniformité de la surface, les joints de grains, les trous d'épingle et la formation de films cristallins. Les figures IV.16a, IV.16d et IV.16g montrent les images MEB des films de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS pulvérisés. En conséquence, les films présentent une bonne adhérence et les particules sont très homogènes et compactes. La morphologie des films minces de ZnS montre une bonne adhérence et les particules sont très

homogènes et compacts comme indiqué dans [28] à différentes températures stœchiométriques et de dépôt. La Figure.IV.16 présente les images MEB et la cartographie élémentaire des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS

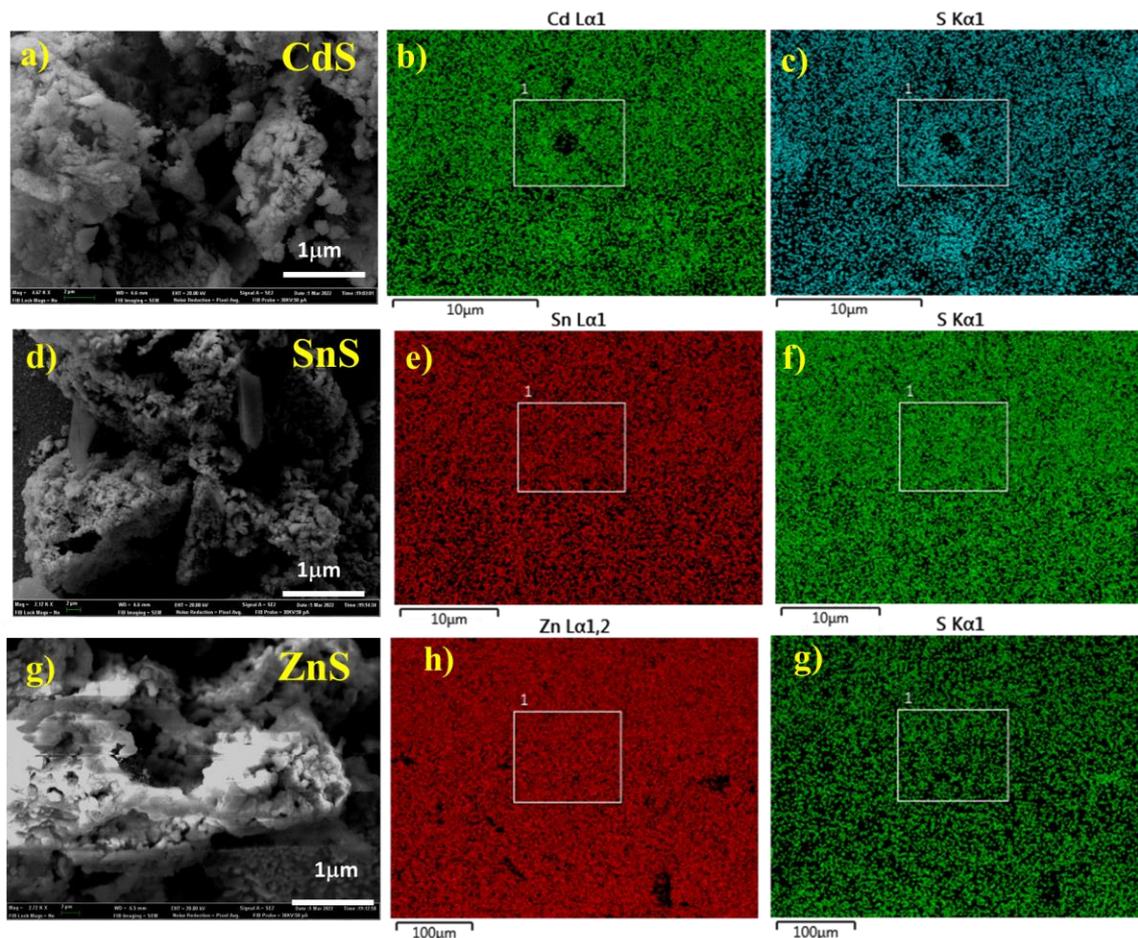


Figure.IV-16: Image MEB et cartographie élémentaire des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS

Pour le film SnS<sub>2</sub>, les trous d'épingle sont moins denses avec un dépôt plus compact et des petits grains qui s'assemblent en agglomérations, ce qui donne une plus grande adhérence (Figure IV.16 g). Des grains similaires ont été observés dans [29]. Pour le film de CdS, la morphologie de surface représentée par le carré 1 (Fig. 5a) peut être déplacée sur toute la surface, ce qui reflète la grande uniformité et la nature cristalline.

#### IV.4.3.2- Distribution des éléments

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) montre la composition chimique des films de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS pulvérisés. L'analyse du film de CdS pulvérisé (figure IV.16b et IV.16c) révèle la présence d'atomes de cadmium et de soufre sous la forme Cd<sub>0.87</sub>S<sub>0.13</sub>. La présence d'étain Sn et de soufre S est confirmée par l'analyse EDX, comme le montrent les figures IV.16e et IV.16f. Les pics reflétant la présence de zinc Zn et de soufre S dans le film pulvérisé de ZnS sont donnés par la carte des spectres EDS, comme le montrent les figures IV.16h et IV.16i. La formation de films minces, et en particulier dans le cas de SnS<sub>2</sub>, dépend non seulement de la stœchiométrie du rapport des précurseurs mais aussi des conditions de dépôt telles que la température et le substrat, comme indiqué dans [27,28,30,31]. Comme le montre le Tableau IV.6, ces éléments ont des pourcentages atomiques différents. La non-stœchiométrie observée sur la teneur en soufre est due à l'évaporation. D'autres éléments non prévus, tels que N, O, Cl et Na, peuvent provenir du substrat SnO<sub>2</sub> : F/verre et des conditions expérimentales.

Tableau IV- 5: composition chimique des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Samples	Cd (%)	Sn (%)	Zn (%)	S (%)	Cd/S	Sn/S	Zn/S
CdS	86.88	-	-	13.12	6.62	-	-
SnS <sub>2</sub>	-	81.61	-	19.39	-	4.21	-
ZnS	-	-	82.85	17.15	-	-	4.83

#### IV.4.4- Propriétés optiques des films pulvérisés au CdS, au SnS<sub>2</sub> et au ZnS

##### IV.4.4.1- Absorbance et transmittance

Un spectrophotomètre UV-vis a été utilisé pour enregistrer le spectre d'absorption et de transmittance des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS dans la gamme de longueurs d'onde 350-1100 nm.

##### IV.4.4.2- Bande interdite

La largeur des bandes interdites ( $E_g$ ) ont été obtenues à partir des données des spectres d'absorption converties en  $(\alpha \cdot hv)^2$  vs  $hv$  à l'aide de l'équation de Tauc. Les mesures optiques pour différentes couches tampons montrent des bandes interdites de 2,43 eV, 2,27 eV et 2,51 eV pour les films CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS respectivement (figure IV.18).

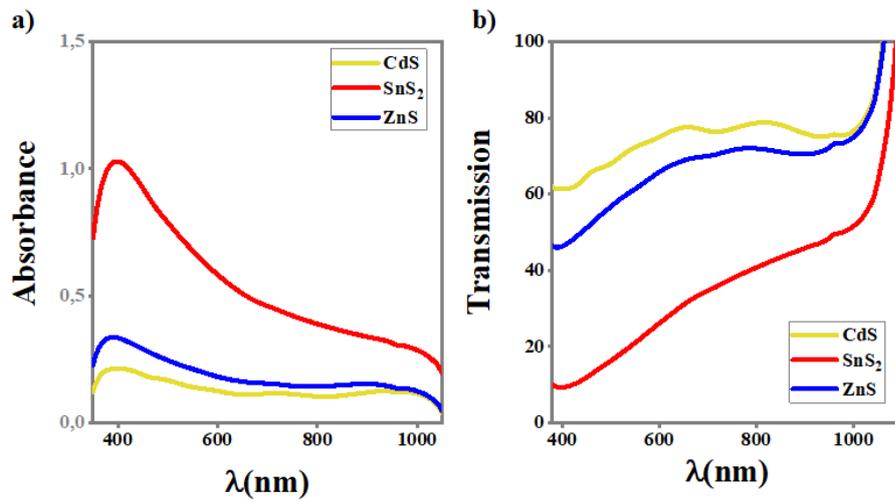


Figure.IV-17: a) spectre d'absorbance et b) spectre de transmission des films pulvérisés de CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS

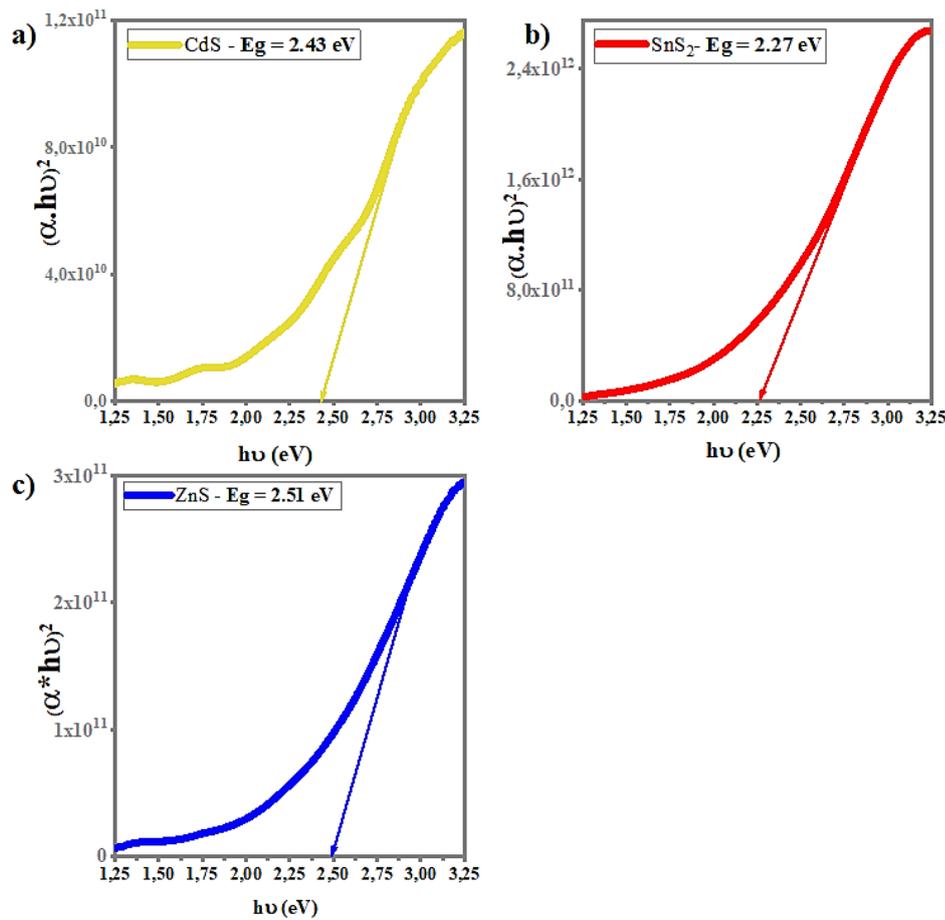


Figure.IV-18: Évaluation de la bande interdite de a) CdS ; b) SnS<sub>2</sub> ; et c) les films pulvérisés au ZnS

#### IV.5- Etude Analytique de l'hétéro-jonction $ZnO_{1-x}S_x$ /CIGS pour l'optimisation des performances de la cellule à base de CIGS

Les cellules solaires au cuivre, à l'indium, au gallium et au soufre (CIGS) présentent un bon rendement ; cependant, les interfaces tampon/absorbeur et absorbeur/contact arrière sont les facteurs les plus critiques affectant ce rendement. Plusieurs matériaux alternatifs pour la couche tampon ont été développés pour les cellules solaires à couche mince, tels que le ZnO, le ZnS, le ZnSe, l' $In_2S_3$ , le  $MoS_2$  [32-36], etc. Ces matériaux font appel à des processus de préparation simples et à des structures d'application flexibles.

Nous analysons dans ce paragraphe l'effet de l'oxysulfure de zinc  $ZnO_{1-x}S_x$  utilisé comme couche tampon qui est une alternative non toxique au CdS sur les caractéristiques de de la cellule solaire à base de CIGS.

##### IV.5.1- Bande interdite de l'oxysulfure de zinc ( $ZnO_{1-x}S_x$ ) comme couche tampon

Les cellules CIGS utilisent habituellement des couches tampons telles que CdS, ZnS, ZnO, ZnSe. Les résultats obtenus avec certains des composés binaires mentionnés conduisent à une faible efficacité de conversion par rapport aux matériaux ternaires, tels que Zn(O,S), Zn(O, Se), (Zn,Mg)O, (Zn,Sn)O, (Zn,Cd)S [37-40] qui présentent une flexibilité et une adaptabilité évidentes. Certains de leurs composés ternaires comme l'oxysulfure de zinc  $ZnO_{1-x}S_x$  a l'avantage d'avoir un gap variable ce qui permet donc de modifier la discontinuité de la bande de conduction (CB) à l'interface tampon/CIGS par la variation de la teneur en soufre.

La largeur de la bande interdite de ce matériau tampon qui peut varier de 2,83 eV à 3,46 eV est calculée selon l'équation empirique [41] :

$$E_g(ZnO_{1-x}S_x) = xE_g(ZnS) + (1-x)E_g(ZnO) - 2.1x(1-x) \quad (IV.8)$$

pour  $0 \leq x \leq 1$ , où la bande interdite de ZnS et ZnO est respectivement de 3,46 eV et 3,27 eV [42]

##### IV.5.2- Influence du taux de soufre sur le décalage de la bandes de conduction à l'interface $ZnO_{1-x}S_x$ /CIGS

La courbure de la bande interdite dans les alliages semi-conducteurs Zn(O,S) dépend probablement de la formation d'états de bord de bande localisés, c'est-à-dire du comportement de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) dû à des phases secondaires ou à des liaisons qui modifient les états électroniques du semi-conducteur [22-26]. Comme indiqué dans [23], la forte courbure VB-offset de l'alliage pour une faible teneur en S entraîne des

liaisons locales de type ZnS dans le matériau hôte de type ZnO, alors que le minimum CB n'est pas affecté. En outre, le gradient de composition S-to-O dans les alliages Zn(O,S) peut être naturellement induit et des films minces de composition plus uniforme peuvent être obtenus comme indiqué dans [23]. Néanmoins, les positions de la BC peuvent être obtenues à partir de la VB et de l'Eg, qui ont été calculées par l'équation (IV.8). Par conséquent, nous considérons que la barrière énergétique à l'interface Zn(O,S)/CIGS est influencée par la teneur en soufre et que l'augmentation de la teneur en soufre peut modifier le bord de la bande de conduction pour la teneur élevée en soufre, de sorte que l'affinité électronique du ZnO non dopé est réduite par la différence ( $E_g(x>0.45) - E_g(x=0.45)$ ).

Le décalage des bandes de conduction et de valence peut être calculé à partir des équations suivantes :

$$\Delta E_c = e(\chi_{CIGS} - \chi_{Zn(O,S)}) \quad (IV.9)$$

$$\Delta E_v = \Delta E_c - (E_{gZn(O,S)} - E_{gCIGS}) \quad (IV.10)$$

La bande interdite et le décalage de la bande de conduction ( $\Delta E_c$ ) de Zn(O,S), indiqués dans le tableau 1, ont été calculés à partir des équations (IV.8), (IV.9) et (IV.10) pour une composition en soufre comprise entre  $0,45 \leq x \leq 0,95$ . La bande interdite de l'absorbeur et l'affinité électronique sont maintenues constantes à 1,2 eV et 4,5 eV respectivement. Dans ces conditions, le décalage de la bande de conduction peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta E_c = 0.47 - 1.91x + 2.1x^2 \quad (IV.11)$$

Tableau IV-6: Valeur  $E_g$  Zn(O,S) des films Zn(O,S) avec différents rapports de composition S/(O + S) de 0,45, 0,61, 0,67, 0,73, 0,79, 0,85, 0,90 et 0,95.  $\Delta E_c$  indique le décalage de la bande de conduction à l'interface Zn(O,S)/CIGS

$x = S/(O + S)$	$E_{g Zn(O,S)}$ (eV)	$\Delta E_c$ (eV)
<b>0.45</b>	2.83	-0.19 [42]
<b>0.61</b>	2.88	0.08
<b>0.67</b>	2.93	0.13
<b>0.79</b>	3.07	0.27
<b>0.85</b>	3.16	0.36
<b>0.90</b>	3.25	0.45
<b>0.95</b>	3.35	0.55

#### IV.5.2- Effet de la teneur en soufre des films de Zn(O,S) sur la performance des cellules

La performance de la cellule a été évaluée pour différents taux de composition S/(O+S) de 0,45, 0,61, 0,79, 0,85, 0,90 et 0,95, comme le montre la figure 5. On observe une réduction du  $J_{sc}$  à  $18,95 \text{ mA/cm}^2$  pour une concentration en soufre de 0,95 au lieu de  $38,12 \text{ mA/cm}^2$  et  $38,15 \text{ mA/cm}^2$  pour 0,79 et 0,85 respectivement. Nous observons que le facteur de remplissage de 81,53% et 81,52%, ainsi que l'efficacité de 23,40% et 23,94%, pour des teneurs en soufre de 0,79 et 0,85 respectivement, montrent de meilleurs résultats par rapport aux autres compositions de soufre.

La performance augmente avec le taux de S/(O+S) et le déplacement de la bande de conduction correspondant. Toutefois, pour des valeurs de composition S/(O+S) inférieures à 0,85 (correspondant à un décalage de la bande de conduction de 0,36 eV), l'efficacité et le facteur de forme commencent à diminuer. Cet effet provoque non seulement la recombinaison des porteurs, mais réduit également la bande de flexion dans la zone de l'absorbant et donc la probabilité de collecte des porteurs. D'autre part, les valeurs positives de  $\Delta E_c$  au-dessus de 0,36 eV réduisent le  $J_{sc}$  comme nous l'avons vu ci-dessus. Ainsi, au-delà de 0,79 et 0,85 de composition S/(O+S), la performance de la cellule solaire est affectée en fonction de son épaisseur et de la concentration en porteurs des couches absorbantes et tampons.

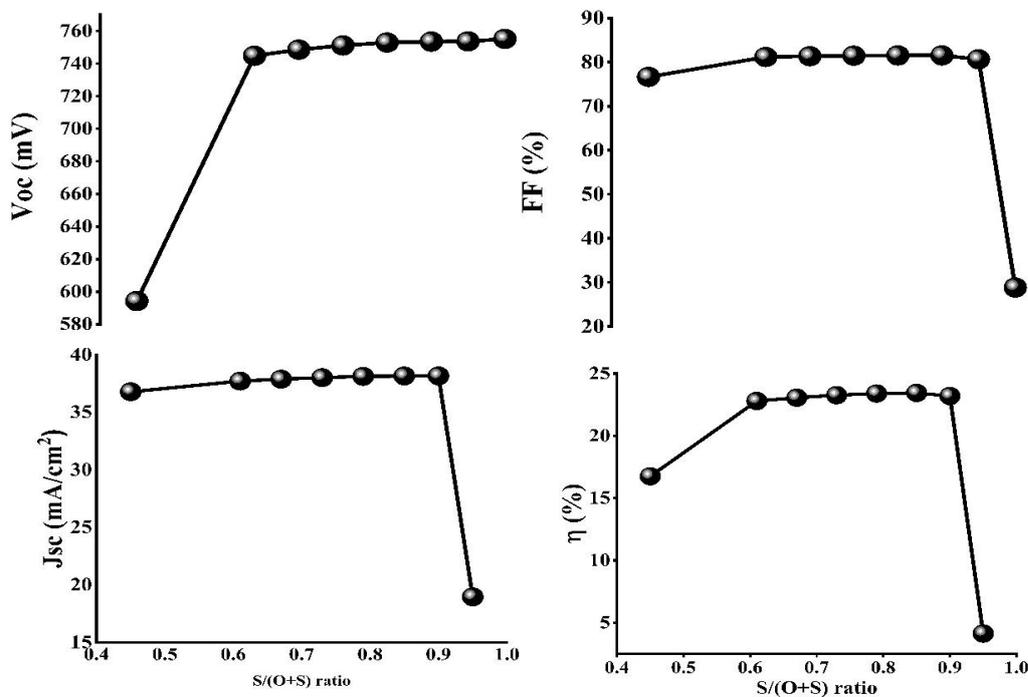


Figure.IV-19 : Effet de la teneur en soufre sur la tension en circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de remplissage (FF), la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), l'efficacité ( $\eta$ ) de la cellule solaire simulée à base de CIGS

## **VI- Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des travaux expérimentaux effectués. La couche pulvérisée sur le contact arrière FTO a obtenu une bonne taille de cristal par rapport aux autres contacts arrière. Cependant, la couche déposée sur le contact arrière Mo a présenté une bande interdite de 1,2 eV et un rendement plus élevé de la cellule solaire CIGS<sub>2</sub> évalué numériquement.

Dans le cas des couches minces CuInSe<sub>2</sub> déposés par électrodéposition en une étape Les solutions de pH 2,6, 2,4 et 2,2 ont montré des bandes interdites de 1,16 eV, 1,38 eV et 1,26 eV, respectivement. Le pH 2,4 est plus approprié dans les conditions ci-dessus, compte tenu du dépôt de la couche de CuInSe<sub>2</sub> et de la performance de la cellule solaire.

Les mesures optiques pour les différentes couches tampons élaborées montrent des bandes interdites de 2,43 eV, 2,27 eV et 2,51 eV pour les films CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS respectivement, car la bande interdite requise pour la couche tampon se situe entre 2 et 3 eV.

Pour estimer le bon rapport de soufre x dans ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> et trouver une couche tampon ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> appropriée, l'interface ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CIGS à hétérojonction a été analysée et l'influence du rapport x sur les caractéristiques physiques et électroniques des dispositifs a été observée.

## Références du chapitre IV

- [1] Eftekhari, A. (2017). Molybdenum diselenide (MoSe<sub>2</sub>) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, 8, 1-17.
- [2] Assmann, L. (2005). Bernde, JC, Drici, A. Amory, C. Halgand, E. Morsli, M. *Appl. Surface Science*, 246, 159-166.
- [3] Kohara, N., & Nishiwaki, S. (2001). Hashimoto. Y., Negami, T., Wada, T., "Electrical properties of the Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> MoSe<sub>2</sub> /Mo structure," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67(1-4), 209-215.
- [4] Ghebouli, M. A., Ghebouli, B., Larbi, R., Chihi, T., & Fatmi, M. (2021). Effect of buffer nature, absorber layer thickness and temperature on the performance of CISSe based solar cells, using SCAPS-1D simulation program. *Optik*, 241, 166203.
- [5] Park, J. C., Al-Jassim, M., Shin, S. W., Kim, J. H., & Kim, T. W. (2019). Comprehensive characterization of CIGS absorber layers grown by one-step sputtering process. *Ceramics International*, 45(4), 4424-4430.
- [6] Bouich, A., Hartiti, B., Ullah, S., Ullah, H., Ebn Touhami, M., Santos, D. M. F., & Mari, B. (2019). Optoelectronic characterization of CuInGa (S)<sub>2</sub> thin films grown by spray pyrolysis for photovoltaic application. *Applied Physics A*, 125(8), 1-9.
- [7] Ajili, M., Castagné, M., & Turki, N. K. (2014). Characteristics of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. *Journal of luminescence*, 150, 1-7.
- [8] Bouich, A., Ullah, S., Ullah, H., Mari, B., Hartiti, B., Ebn Touhami, M., & Santos, D. M. F. (2019). Deposit on different back contacts: To high-quality CuInGaS<sub>2</sub> thin films for photovoltaic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(23), 20832-20839.
- [9] Houshmand, M., Esmaili, H., Zandi, M. H., & Gorji, N. E. (2015). Degradation and device physics modeling of TiO<sub>2</sub>/CZTS ultrathin film photovoltaics. *Materials Letters*, 157, 123-126.
- [10] Mazzer, M., Rampino, S., Spaggiari, G., Annoni, F., Bersani, D., Bissoli, F., ... & Gilioli, E. (2017). Bifacial CIGS solar cells grown by low temperature pulsed electron deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166, 247-253
- [11] Deepa, K. G., Lakshmi Shruthi, N., Anantha Sunil, M., & Nagaraju, J. (2014). Cu(In,Al)Se<sub>2</sub> thin films by one-step electrodeposition for photovoltaics. *Thin Solid Films*, 551, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.180>
- [12] Rohom, A. B., Londhe, P. U., & Chaure, N. B. (2015). The effect of pH and selenization on the properties of CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by electrodeposition technique for device applications. *J Solid State Electrochem*, 19(1), 201-210. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2582-0>
- [13] Sani, R., Manivannan, R., & Noyel Victoria, S. (2018). One Step Electrodeposition of Copper Zinc Tin Sulfide Using Sodium Thiocyanate as Complexing Agent. *J. Electrochem. Sci. Technol*, 9(4). <https://doi.org/10.5229/JECST.2018.9.4.308>

- [14] Frontini, M. A., & Vázquez, M. (2010). Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> in citrate-containing electrolytes. *J Mater Sci*, 45(11), 2995–3000. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4300-3>.
- [15] Arefi-Rad, M. R., & Kafashan, H. (2020). Pb-doped SnS nano-powders: Comprehensive physical characterizations. *Optical Materials*, 105, 109887. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109887>.
- [16] Alasvand, A., & Kafashan, H. (2020). Investigation the effect of Pb incorporation on the surface characterizations of electrodeposited CdSe nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 152711. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152711>
- [17] Shafi, M. A., Khan, L., Ullah, S., Bouich, A., Ullah, H., & Mari, B. (2022). Synthesis of CZTS kesterite by pH adjustment in order to improve the performance of CZTS thin film for photovoltaic applications. *Micro and Nanostructures*, 164, 107185. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2022.107185>
- [18] Ananthoju, B., Kushwaha, A., Sonia, F. J., & Aslam, M. (2013). Structural and optical properties of electrochemically grown highly crystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films. <https://doi.org/10.1063/1.4791233>
- [19] Valdés, M., Vázquez, M., & Goossens, A. (2008). Electrodeposition of CuInSe<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> on flat and nanoporous TiO<sub>2</sub> substrates. *Electrochimica Acta*, 54(2), 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.036>
- [20] Kang, F., Ao, J. P., Sun, G. Z., He, Q., & Sun, Y. (2009). Growth and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films via one-step electrodeposition from a lactic acid/sodium lactate buffer system. *Materials Chemistry and Physics*, 115(2–3), 516–520. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.006>.
- [21] Bouabid, K., Ihlal, A., Manar, A., Outzourhit, A., & Ameziane, E. L. (2005). Effect of deposition and annealing parameters on the properties of electrodeposited CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 488(1–2), 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.111>
- [22] Jarosz, G., Marczyński, R., & Signerski, R. (2020). Effect of band gap on power conversion efficiency of single-junction semiconductor photovoltaic cells under white light phosphor-based LED illumination. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104812. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104812>
- [23] Ravichandran, K., & Philominathan, P. (2008). Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications. *Solar energy*, 82(11), 1062-1066.
- [24] Panda, S. K., Antonakos, A., Liarokapis, E., Bhattacharya, S., & Chaudhuri, S. (2007). Optical properties of nanocrystalline SnS<sub>2</sub> thin films. *Materials Research Bulletin*, 42(3), 576-583.
- [25] Amroun, M. N., & Khadraoui, M. (2019). Effect of substrate temperature on the properties of SnS<sub>2</sub> thin films. *Optik*, 184, 16-27.
- [26] Soltani, N., Saion, E., Hussein, M. Z., Erfani, M., Abedini, A., Bahmanrokh, G., ... & Vaziri, P. (2012). Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of

photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, 13(10), 12242-12258.

[27] Laukaitis, G., Lindroos, S., Tamulevičius, S., Leskelä, M., & Račkaitis, M. (2000). Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100) GaAs substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 288(2), 223-230.

[28] Sabitha, C., Joe, I. H., Kumar, K., & Valanarasu, S. (2018). Investigation of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for solar cell applications. *Optical and Quantum Electronics*, 50(3), 1-18.

[29] Taleblou, M., Borhani, E., Yarmand, B., & Kolahi, A. (2018). Structural and optoelectrical properties of single phase SnS<sub>2</sub> thin films at various substrate temperatures by Spray Pyrolysis. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 15(3), 43-52.

[30] Arulanantham, A. M. S., Valanarasu, S., Kathalingam, A., Shkir, M., & Kim, H. S. (2018). An investigation on SnS layers for solar cells fabrication with CdS, SnS<sub>2</sub> and ZnO window layers prepared by nebulizer spray method. *Applied Physics A*, 124(11), 1-12.

[31] Sall, T., Mollar, M., & Mari, B. (2016). Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Journal of materials science*, 51(16), 7607-7613.

[32] Shafi, M. A., Bouich, A., Fradi, K., Guaita, J. M., Khan, L., & Mari, B. (2022). Effect of deposition cycles on the properties of ZnO thin films deposited by spin coating method for CZTS-based solar cells. *Optik*, 258, 168854.

[33] Park, J. Y., Chalapathy, R. B. V., Lokhande, A. C., Hong, C. W., & Kim, J. H. (2017). Fabrication of earth abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTSSe) thin film solar cells with cadmium free zinc sulfide (ZnS) buffer layers. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2652-2660.

[34] Zhang, C., Alberi, K., Honsberg, C., & Park, K. (2021). Investigation of GaAs surface treatments for ZnSe growth by molecular beam epitaxy without a buffer layer. *Applied Surface Science*, 549, 149245.

[35] Zhao, Z., Cao, Y., Yi, J., He, X., Ma, C., & Qiu, J. (2012). Band-Edge Electronic Structure of  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: The Role of s or p Orbitals of Atoms at Different Lattice Positions. *ChemPhysChem*, 13(6), 1551-1556.

[36] Gu, X., Cui, W., Li, H., Wu, Z., Zeng, Z., Lee, S. T., ... & Sun, B. (2013). A Solution-processed hole extraction layer made from ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets for efficient organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(10), 1262-1268.

[37] Ericson, T., Scragg, J. J., Hultqvist, A., Wätjen, J. T., Szaniawski, P., Törndahl, T., & Platzer-Björkman, C. (2013). Zn (O, S) buffer layers and thickness variations of CdS buffer for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(1), 465-469.

[38] Polivtseva, S., Spalatu, N., Abdalla, A., Volobujeva, O., Hiie, J., & Bereznev, S. (2018). Pulsed laser deposition of Zn (O, Se) layers for optoelectronic application. *Acs Applied Energy Materials*, 1(11), 6505-6512.

- [39] Hironiwa, D., Matsuo, N., Chantana, J., Sakai, N., Kato, T., Sugimoto, H., & Minemoto, T. (2015). Annealing effect on Cu<sub>2</sub>ZnSn (S, Se) 4 solar cell with Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O buffer layer. *physica status solidi (a)*, 212(12), 2766-2771.
- [40] Sun, K., Yan, C., Liu, F., Huang, J., Zhou, F., Stride, J. A., ... & Hao, X. (2016). Over 9% efficient kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell fabricated by using Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S buffer layer. *Advanced Energy Materials*, 6(12), 1600046.
- [41] Cho, D. H., Lee, W. J., Shin, B., & Chung, Y. D. (2019). Analysis of vertical phase distribution in reactively sputtered zinc oxysulfide thin films. *Applied Surface Science*, 486, 555-560.
- [42] Cho, D. H., Lee, W. J., Kim, M. E., Kim, K., Yun, J. H., & Chung, Y. D. (2020). Reactively sputtered Zn (O, S) buffer layers for controlling band alignment of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> thin-film solar cell interface. *Journal of Alloys and Compounds*, 842, 155986.
- [43] Persson, C., Platzer-Björkman, C., Malmström, J., Törndahl, T., & Edoff, M. (2006). Strong valence-band offset bowing of ZnO 1-x S<sub>x</sub> enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys. *Physical review letters*, 97(14), 146403.
- [44] Platzer-Björkman, C., Törndahl, T., Abou-Ras, D., Malmström, J., Kessler, J., & Stolt, L. (2006). Zn (O, S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient. *Journal of Applied Physics*, 100(4).
- [45] Sharbati, S., & Sites, J. R. (2014). Impact of the band offset for n-Zn (O, S)/p-Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells. *IEEE Journal of photovoltaics*, 4(2), 697-702.
- [46] Pudov, A. O., Kanevce, A., Al-Thani, H. A., Sites, J. R., & Hasoon, F. S. (2005). Secondary barriers in CdS-CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells. *Journal of applied physics*, 97(6).

## *Conclusion générale*

## **CONCLUSION GENERALE**

Les cellules solaires à couche mince à base de CIGS font l'objet de recherches constantes pour améliorer leur efficacité. De nouveaux records en termes d'efficacité et de productivité sont atteints presque chaque année.

Dans le cadre de cette thèse nous avons élaboré des couches active CIGS et des couches tampons telles que CdS, Zn(O,S) et SnS<sub>2</sub> en utilisant des techniques peu coûteuses permettant d'atteindre de haut rendement de conversion. L'objectif principal de ces travaux est d'utiliser des techniques peu coûteuses pour fabriquer des cellules solaires à haute performance.

Nous avons premièrement défini les bases théoriques de la conversion photovoltaïque en particulier les différents phénomènes physiques qui expliquent la transformation directe du rayonnement solaire en énergie électrique dont le principal outil est la jonction PN. Les paramètres qui déterminent les performances de la cellule et les différents concepts nouveaux développés en vue d'accroître l'efficacité de l'absorption, la collecte des porteurs de charges et le rendement des cellules ont été décrit.

De toute évidence le rendement d'une cellule solaire dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux et varie selon les méthodes de fabrication surtout de la couche active. la pyrolyse par pulvérisation et l'électrodéposition sont les deux techniques utilisé pour élaborer les couches minces CIGS. Cependant, les interfaces tampon/absorbeur et absorbeur/contact arrière sont les facteurs les plus critiques affectant cette efficacité. En revanche, ces cellules solaires sont composées de différentes couches de matériaux mis en contact et la couche tampon est considérée comme l'une des couches les plus importantes du dispositif. Nous présenterons aussi la méthode utilise pour le dépôt des couches tels que les films de sulfure de cadmium CdS, de disulfure d'étain SnS<sub>2</sub> et de sulfure de zinc ZnS.

L'effet des substrats, du potentiel de dépôt et du pH sur les propriétés structurelles et optiques des couches déposées ont été étudié à l'aide de la diffraction des rayons X (XRD), de la microscopie électronique à balayage (SEM), spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et du spectromètre UV-Visible.

La couche pulvérisée sur le contact arrière FTO a obtenu une bonne taille de cristal par rapport aux autres contacts arrière. Cependant, la couche déposée sur le contact arrière Mo a présenté une bande interdite de 1,2 eV et un rendement plus élevé de la cellule solaire CIGS évalué numériquement. Dans le cas des couches minces CuInSe<sub>2</sub> déposés par électrodéposition en une étape Les solutions de pH 2,6, 2,4 et 2,2 ont montré des bandes interdites de 1,16 eV, 1,38 eV et 1,26 eV, respectivement. Le pH 2,4 est plus approprié dans

les conditions ci-dessus, compte tenu du dépôt de la couche de CuInSe<sub>2</sub> et de la performance de la cellule solaire. Les mesures optiques pour les différentes couches tampons élaborées montrent des bandes interdites de 2,43 eV, 2,27 eV et 2,51 eV pour les films CdS, SnS<sub>2</sub> et ZnS respectivement, car la bande interdite requise pour la couche tampon se situe entre 2 et 3 eV. Parmi les différents contacts arrière utilisés, le Mo a montré le meilleur rendement de 22,93%.

***ANNEXE :***  
***Publications, conférences et séminaires au cours***

## **Publications**

- [1] Investigation of mixed bromide iodide lead perovskites by spin coating onto single and tandem solar cells applications. *Optical Materials*, 149, 114796. **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Doumbia Y., Bernabé Mari, Donafologo Soro
- [2] Growth of copper indium diselenide ternary thin films (CuInSe<sub>2</sub>) for solar cells: Optimization of electrodeposition potential and pH parameters. *Heliyon*, 2023, vol. 9, no 8. **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari
- [3] Influence of Sulfur Content in Zn (O, S) Buffer Layer onto Copper Indium Gallium Sulfur-Based Solar Cells Through Surface Engineering at ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>/CIGS Interface. *JOM*, 2023, p. 1-9. **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari
- [4] Simulation of a CIGS Solar Cell with CIGSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>/Mo Rear Contact Using AFORS-HET Digital Simulation Software. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 2022, vol. 12, no 2, p. 13-23. **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari
- [5] Theoretical analysis of the effect of the interfacial mose<sub>2</sub> layer in cigs-based solar cells. *Open Journal of Modelling and Simulation*, 2021, vol. 9, no 04, p. 339-350. SYLLA Adama, **Armel Ignace N'guessan**, SIAKA Touré, VILCOT, Jean-Pierre
- [6] Investigation of the effect of different back contacts on the growth and efficiency of cigs solar cells. 10.46411/jpsoaphys.2024.CJK.003, **Armel Ignace N'Guessan**, Donafologo Soro, Amal Bouich, Adama Sylla, Bernabé Mari

## **Conférences:**

- [1] Investigation of optoelectronic properties of Cooper Indium Sulfur (CIS) and chalcopyrite Copper Indium Gallium Sulfur (CIGS) based solar cells, Conference: *Advanced Functional Materials for Optics, Lasers, and Photovoltaics Applications- AFMOLPhA-22*, 2022, **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari
- [2] CIGS solar cell efficiency enhanced by structural engineering at buffer/CIGS interface, *38th Conference: XXXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física-RSEF*, 2022, **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari,
- [3] CIGS thin films deposited by spray pyrolysis technique onto different back contacts and enhanced efficiency using back surface field layer: *ANSOLE's 12th Anniversary International Online Conference (A2IOC 2023)*, 2023, **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari
- [4] Growth of copper indium diselenide ternary thin films (CuInSe<sub>2</sub>) for solar cells: Optimization of electrodeposition potential and pH parameters: *Colloque International Hommage au Pr Jean KOULIDIATI*, 2023, **Armel Ignace N'guessan**, Amal Bouich, Donafologo Soro, Bernabé Mari

### **Séminaires et cours**

[1] Fonaments de l'energia solar fotovoltaica: Universitat Politècnica de València- Institut de Disseny i Fabricació (IDF)

[2] Meteorologie de l'espace : ISWI-Maghreb Afrique de l'ouest et du Centre (IMAO 2022)

### **Activités transversales**

[1] Comunicacion científica high standards for scientific production and communication

[2] Herramientas informaticas para la investigacion\* composicion de documentos y presentaciones de alta calidad con latex

[3] Reescribiendo la ciencia. Como evitar errores en ingles cientifico escrito y hablado

[4] La formacion doctoral en la UPV