UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Option : Matériaux et composants

SIMULATION DES STRUCTURES A BASE D'UN MATERIAU SEMICONDUCTEUR II-VI POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE

Présenté par

Assia BOURELAF

Devant le jury composé de :

Mr. M A. Benamar	Professeur, USD Blida	Président
Mr. N. Tabti	Maitre de conférence A, UMB Boumerdes	Examinateur
Mr. M. Fathi	Directeur de Recherche, UDES Bousmail	Examinateur
Mr. A. Aissat	Professeur, USD Blida	Promoteur

Blida, Janvier 2013

ملخص

هذا العمل يرتكز على المحاكاة لهيكلين أساسهما أنصاف نواقل و هذا لتطبيق ضوئي.

في البداية قمنا بتحسين لبعض وسائط الخلية الضوئية الاصطلاحية CdS/CdTe التي أساسها أنصاف نواقل II – VI باستعمال برنامج خاص بالخلايا الضوئية ذات الطبقات الرقيقة SCAPS1-D .

. في الواقع هذه الوسائط المحسنة تعطينا مردود نظري 16% , بعد ذلك درسنا تأثير الزنك على مختلف معايير السبائك CdZnTe النامية على ركيزة CdTe. وجدنا أن الزيادة في كثافة الزنك تزيد من فجوة السبيكة و هذا غير مثير للاهتمام من اجل الامتصاص الأقصى للطيف الضوئي, هذه السبيكة تصبح مثيرة للتطبيق الضوئي من اجل تركيز ضعيف للزنك .

من اجل تحسبن الامتصاص أضفنا طبقة TCO من نوع SnO2ثم أكملنا البنية بطبقة نافدة CdS من اجل الحد من الأثار السلبية و بالتالي تحسين الأداء. و في الأخير توصلنا إلى تحسين مردود البنية الضوئية إلى 22.5% بالمائة من أجل %5 من الزنك.

RESUME

Ce travail porte sur la simulation de deux structures à base de semiconducteurs pour une application photovoltaïque. Nous avons optimisé d'abord quelques paramètres d'une cellule solaire conventionnelle à base de matériaux II-VI *CdS/CdTe* à l'aide d'un logiciel de simulation qui est SCAPS-1D. En effet ces paramètres optimaux nous donne un rendement théorique de 16%.

Ensuite, on a étudié une autre structure de cellule solaire SnO2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe). Au premier moment, on a étudié l'effet de la concentration de zinc sur les différents paramètres de l'alliage CdZnTe épitaxié sur le substrat CdTe. Par voie de conséquence, l'augmentation de la densité de zinc augmente le gap de l'alliage, ce qui n'est pas intéressant pour absorber le maximum du spectre solaire. Cet alliage devient intéressant pour le photovoltaïque pour de faibles concentrations de zinc.

Afin d'améliorer l'absorption nous avons ajouté une couche TCO de type SnO_{2} , puis on a complété la structure par une couche fenêtre CdS en vue de réduire les effets négatifs des états d'interface. Le rendement se trouve ainsi sensiblement amélioré. A la fin, on a pu améliorer le rendement de cette structure jusqu'à 22.5%, pour 5% de zinc.

ABSTRACT

This work concerns the simulation of two structures containing semiconductors for a photovoltaic application. We have initially optimized some parameters of the conventional solar cell CdS/CdTe with SCAPS-1D. Indeed, the optimized parameters give a theoretical efficiency of 16%. After that, we have studied another structure of solar cell. Firstly, we have studied the influence of zinc incorporation on various parameters of the alloy CdZnTe epitaxy on substrate of CdTe. The packing of zinc increases the gap of the alloy, that's why we must add a few percent of zinc.

In order to improve absorption we added a layer operating TCO of SnO_2 , then supplemented the structure by a window layer CdS to reduce the negative effects of the interface states. The efficiency is thus appreciably improved (22.5%) for 5% of zinc.

.

REMERCIEMENTS ET DEDICACES

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour mener à terme ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire **LASICOM** (Unité d'électronique) au niveau du département d'électronique, faculté des sciences de l'ingénieur, **"université Saad Dahleb ".**

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde reconnaissance à **Pr Aissat Abdelkader**, professeur à l'université de Blida pour ses encouragements, de son expérience dans l'orientation et la direction de ce travail et surtout pour son entière disposition, et ses judicieux conseils, sa patience et sa gentillesse, mais surtout pour sa tolérance et sa qualité humaine.

Je remercie cordialement **Pr M.A.BENAMAR** professeur à l'université de Blida d'voir accepter de présider ce jury de mémoire de magister.

Qu'il me soit également permis de remercier profondément, Messieurs les Maitres de conférences Mr N .TABTI et Mr M. FATHI d'avoir accepter de faire partie de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à Rachid BESTAM pour l'aide qui m'a apporté

Sans oublier **Pr Marc BURGELMAN**, professeur à l'université d'Ugent, Bruxelle, Belgique, qui nous a donné l'autorisation d'utiliser le logiciel SCAPS-1D dans nos simulations et **Pr A .ZERGA** professeur à l'université

Table des matières.....4 1.2.1.Structure cristalline......19 1.2.1. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II-VI......24 1.2.3. Structure de bande des composés II-VI......24 1.3 Propriétés générales de CdTe.....27 1.3.1. Propriétés cristallographiques......27 1.3.3. Diagramme de phases "composition-température " de CdTe......30 1.6 Effet de la contrainte sur les semiconducteurs II-VI......41 1.6.1 Effet de la contrainte sur le gap......42 1.6.2 Effet de la contrainte sur le coefficient d'absorption......45 2.2.3 Absorption et réflexion de la lumière......51 2.3 L'effet photovoltaïque53

TABLE DES MATIERES

2.3.1. L'énergie photovoltaïque	56
2.3.2. La photopile	56
2.3.3. Principes photovoltaïque	57
2.4 Les matériaux photovoltaïques	59
2.4.1 Matériaux cristallins	60
2.5 Description d'une cellule solaire	61
2.5.1 Les couches principales	61
2.5.2 Texturation de la surface	62
2.5.3 Contacts face avant et arrière	63
2.5.4 BSF	63
2.6 Caractéristique électrique d'une cellule PV	63
2.7 Le schéma électrique équivalent	65
2.8 Facteurs limitant le rendement	66
2.9 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque	68
2.10 Etat de l'art des différentes filières couches minces pour le photovoltaïque	69
2.11 La filière au tellurure de cadmium (CdTe)	74
2.11.1 La structure de la cellule CdS/CdTe	74
2.11.2 L'hétérojonction CdS/CdTe	77
2.11.3 Méthodes de dépôts	78
2.11.4 Réponse spectrale	80
2.11.5 Performances	81
2.11.6 Toxité	83
2.11.7 Production	84
2.12 Conclusion	84
CHAPITRE3 : OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE CdS/CdTe	85
3.1 Introduction	85
3.2 Méthodologie de travail	86
3.3 Présentation de la cellule conventionnelle	86

3.4 Les paramètres d'entrées (Baseline parameters)	88
3.5 Optimisation de la cellule solaire $SnO_x/CdS/CdTe$	90
3.5.1 Optimisation de la base CdTe	90
3.5.2 Optimisation de la couche fenêtre CdS	93
3.5.3 Optimisation de la couche antireflet TCO	97
3.5.4 Effet de la température sur les performances de la cellule CdS/CdTe	100
3.6 La puissance maximale délivrée par la cellule	102
3.7 Comparaison des résultats obtenus avec d'autre travaux	103
3.7.1 Optimisation de la couche CdTe	
3.7.2 Optimisation de la couche CdS	108
3.8 Conclusion	112
CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA STRUCTURE $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$	113
4.1 Introduction	113
4.2 La structure $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$	114
4.3 Etude de la contrainte et l'épaisseur critique	114
4.4 Effets de la contrainte	117
4.4.1 Effet de la contrainte sur le gap	117
4.4.2 Effet de la contrainte sur le coefficient d'absorption	118
4.4.3 Etats d'interfaces	120
4.5 Caractéristique courant-tension	122
4.6 Tracé des paramètres de la cellule solaire $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$	124
4.7 Comparaison des résultats	127
4.8 Conclusion	128
CONCLUSION GENERALE	130
ANNEXE 1 : Présentation du logiciel SCAPS-1D	131
ANNEXE 2 : Paramètres d'entrée de la structure CdS/CdTe	136
ANNEXE 3 : Caractéristiques des matériaux massifs	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	140

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	.13
Figure 1 : Production mondiale des piles solaires	.14
Figure 2 : Part de chaque filière dans la production mondiale de l'industrie photovoltaïque 2004	en 16
CHAPITRE 1 : GENERALITES	.18
Figure 1.1 : a) La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001)	22
Figure 1.2 : a) Structure wurtzite, b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur plan (001), c) Représentation polyhédrale de la coordination tétraédrique dans cette structure	le 22
Figure 1.3 : Comparaison entre la représentation polyédrale de la coordination tétrédrique de la structure sphalérite b) de la structure wurtzite	e a) 23
Figure 1.4 : Transitions inter bande d'électron dans un semiconducteur	24
Figure 1.5 : Maille élémentaire de la structure CdTe (blende de zinc)	27
Figure 1.6 : La structure blende de zinc vue à partir de la normale à la direction <111>	20
Figure 1.7 : Diagramme de phase du CdTe	29
Figure 1.8 : Structure de bande électronique du CdTe	
Figure 1.9 · Variation du gap de CdTe et ZnTe en fonction de la température	
Figure 1.10 : Gap non contraint de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ en fonction de la concentration c zinc	le 38
Figure 1.11: Couche totalement contrainte	39
Figure 1.12 : Propagation de dislocations dans la couche épitaxié épaisse	39
Figure 1.13 : Structure de bande d'un semiconducteur à gap direct	41
CHAPITRE 2 : LA CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE	48
Figure 2.1 : Influence de l'atmosphère sur l'irradiation solaire	50
Figure 2.2 : Diagramme d'énergie d'un semiconducteur	52
Figure 2.3 : Les trois composantes de la réflexion	53
Figure 2.4 : Schéma d'une cellule élémentaire	58
Figure 2.5 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairement	58

Figure 2.6 : Composition d'une cellule solaire6	1
Figure 2.7 : Caractéristiques I =f(V) sous obscurité et sous éclairement d'une cellule solaire photovoltaïque	5
Figure 2.8 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque66	5
Figure 2.9 : Cellule solaire de base au CdS/CdTe75	
Figure 2.10 : Schéma de bandes dans l'hétérojonction CdS/CdTe78	}
Figure 2.11 : Vue en coupe de l'interconnexion monolytique en tuiles d'un module CdTe8	0
Figure 2.12 : Réponses spectrales de cellules CdTe mesurées au NERL et dépendantes de méthodes de dépôt	; 2
Figure 2.13 : Fabrication d'un panneau solaire CdTe82) -
Figure 2.14 : Panneau photovoltaïque en tellurure de cadmium82	2
CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DES PARAMETRES DE LA CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE	5
Figure 3.1 : Structure conventionnelle de la cellule solaire à couche mince CdS/CdTe	8
Figure 3.2 : a) caractéristique J(V) et b) L'efficacité quantique Q(ג) pour les épaisseurs de la couche CdTe de 1à 10 µm9) 1
Figure 3.3 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante91	l
Figure 3.4 : Les caractéristiques J-V et les réponses spectrales pour des dopages de CdTe de 2.10^{12} jusqu'à $2.10^{16} cm^{-3}$ 92	
Figure 3.5 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction du dopage de la couche CdTe93	3
Figure 3.6 : a) caractéristique J(V), b) efficacité quantique Q(ג) pour des épaisseurs de CdS de 0.025 jusqu'à 0.20 μm94	-
Figure 3.7 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre	,
Figure 3.8 : Les caractéristiques J-V et les réponses spectrales pour des dopages de CdS de 10^{14} jusqu'à $10^{18}cm^{-3}$ 95	\$
Figure 3.9 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction du dopage de la couche fenêtre Cd de la cellule solaire CdS/CdTe96	S 3
Figure 3.10 : a) caractéristique J(V), b) efficacité quantique Q(ג) pour des épaisseurs de la couche antireflet de 0.1 jusqu'à 1 μm9	հ 7

Figure 3.11 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche TCO de la cellule solaire CdS/CdTe98
Figure 3.12 : a) caractéristique J(V), b) efficacité quantique Q(λ) pour des dopages de la couche TCO de 10 ¹⁴ jusqu'à 10 ¹⁹ cm ⁻³
Figure 3.13 : Variation de Vco, Jsc, FF et η en fonction du dopage de la couche TCO99
Figure 3.14 : a) caractéristique J(V), b) efficacité quantique Q(ג) pour des températures de 300°K à 400°K100
Figure 3.15 : Effet de la température sur les performances de la cellule CdS/CdTe101
Figure 3.16 : P_{max} en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe de la cellule CdS/CdTe103
Figure 3.17 : Validation de Vco en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe104
Figure 3.18 : Validation de Jsc en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe105
Figure 3.19 : Validation du facteur de forme en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe106
Figure 3.20 : Validation du rendement en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe107
Figure 3.21 : Représentation de Jsc en fonction de l'épaisseur de la couche CdS de la cellule solaire CdS/CdTe
Figure 3.22 : Représentation de Vco en fonction de l'épaisseur de la couche CdS de la cellule solaire CdS/CdTe110
Figure 3.23 : Représentation de FF en fonction de l'épaisseur de la couche CdS de la cellule solaire CdS/CdTe111
Figure 3.24: Représentation de η en fonction de l'épaisseur de la couche CdS de la cellule solaire CdS/CdTe112
CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA STRUVTURE SnO ₂ /CdS/CdZnTe/CdTe113
Figure 4.1 : Structure de la cellule solaire $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$
Figure 4.2 : Variation du paramètre du maille de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ en fonction de la concentration du zinc(x)115
Figure 4.3 Variation du désaccord paramétrique en fonction de la concentration de zinc de la structure $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$ 116

zi	Figure 4.4 : Variation de l'épaisseur critique en fonction de la concentration de inc
C	Figure 4.5 : Variation de l'énergie de la bande interdite de la structure ontrainte $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$ en fonction de la concentration de zinc
	Figure 4.6 : Le coefficient d'absorption en fonction du flux incident pour plusieurs concentrations de Zn de la structure $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$
	Figure 4.7 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration de zinc de la structure $Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$
	Figure 4.8 : Liaisons covalentes et liaisons pendantes121
	Figure 4.9 : Variation du désaccord de maille en fonction de la concentration de zinc
	Figure 4.10 : Caractéristiques courant-tension pour plusieurs concentration de Zn123
	Figure 4.11 : Puissance délivrée par la cellule $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$
	Figure 4.12 : Tension du circuit ouvert en fonction de la concentration du zinc124
	Figure 4.13 : Facteur de forme en fonction de la concentration du zinc125
	Figure 4.14 : Rendement de conversion en fonction de la concentration du zinc126
	Figure 4.15 : a) les caractéristiques J-V, à l'obscurité et sous illumination ;b) l'efficacité quantique QE calculé avec $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$
	[Marc BURGELMAN def file]127
	Figure 4.16 : a) les caractéristiques J-V, à l'obscurité et sous illumination ;b) l'efficacité quantique QE calculé avec $SnO_2/CdS/CdTe$.def127
	ANNEXE 1
	Figure1 : Le modèle de Pauwels-Vanhoutte pour l'hétérojonction135
	CHAPITRE 1 : GENERALITES18
	Tableau 1.1 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques19
	Tableau 1.2 : Paramètres de maille des composés semiconducteurs II-VI
	Tableau 1.3 : Les valeurs des énergies d'interaction spin-orbite et du champ cristallin descomposés II-VI
	Tableau 1.4 : Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques29
	Tableau 1.5 : Propriétés électriques, optiques et thermiques du CdTe
	Tableau 1.6 : Energie de gap et paramètres de maille des matériaux utilisés

Tableau1.7 : Paramètres de variation du gap	37
CHAPITRE 2 : LA CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE	48
Tableau 2.1 : Etat de l'art de la filière couches minces	69
Tableau 2.2 : Gap et paramètres de maille de quelques semiconducteurs	71
CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DES PERFORMANCES DE LA CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE CdS/CdTe	88
Tableau 3.1 : Résultat de l'optimisation de la cellule CdS/CdTe	93
Tableau 3.2 : Valeurs des puissances maximales en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe	102
Tableau 3.3 : Représentation des valeurs de Vco en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe) 104
Tableau 3.4 : Représentation des valeurs de Jsc en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe	105
Tableau 3.5 : Représentation des valeurs de facteur de forme en fonction de l'épaisseur couche CdTe	[.] de la 106
Tableau 3.6 : Représentation des valeursdes rendements en fonction de l'épaisseur de couche CdTe	la 107
Tableau 3.7 : Valeurs de Jsc en fonction de l'épaisseur de la couche CdS	108
Tableau 3.8 : Valeurs de Jsc en fonction de l'épaisseur de la couche CdS	108
Tableau 3.9 : Valeurs de FF en fonction de l'épaisseur de la couche CdS	108
Tableau 3.10 : Valeurs de η en fonction de l'épaisseur de la couche CdS	111
ANNEXE 2	136
Tableau 1 : Paramètres d'entrée de la structure CdS/CdTe	136
ANNEXE 3 :	400
	138
i apleau 1 : Parametre physiques des binaires II-VI utilises dans la simulation	138

.

INTRODUCTION GENERALE

Les craintes inspirées par le réchauffement climatique ont naturellement ravivé l'intérêt pour des sources d'énergie propres, non productrices de gaz à effet de serre et susceptibles de s'inscrire dans le cadre d'un développement durable. Dans ce contexte, l'union Européenne a pris la décision ambitieuse de produire plus de 20% d'électricité renouvelable d'ici 2014 et 20% d'énergie renouvelables dans la consommation énergétique globale d'ici 2020. Considérées comme plus proches de la maturité, les techniques de production d'électricité éolienne et de production d'eau chaude par des panneaux solaires ont été les premières à bénéficier de politiques offensives pour aider leur diffusion [1].

Moins visible, la production directe d'électricité par des modules photovoltaïques (PV), technique séduisante par l'absence d'élément mécanique ou de fluides, connait aussi un développement explosif. La Figure1illustre l'évolution de la production mondiale de piles solaires entre les années 1990 et 2007, qui a augmenté d'un facteur 30. Plus des trois quarts de ce marché est dû à l'Allemagne (qui représente pratiquement tout le marché européen) et le Japon.

L'industrie photovoltaïque mondiale a produit en 2006 prés de 2500 *hectars* de modules. Ceux-ci représentent une puissance crête de 2.5 *GW* et sont capables de générer environ 2.5 *TWh* par an. Certes, la contribution actuelle de l'électricité solaire PV à la production d'énergie est encore négligeable. Avec un parc de 3.4 *GW* majoritairement allemand, l'Europe ne produit encore que 3 *TWh* environ. Il est vrais également que des incertitudes subsistent sur l'insertion de cette forme d'électricité dans les réseaux qui auront à gérer son intermittence et sa disponibilité aléatoire. Néanmoins, cette croissance rapide, témoin de la confiance des utilisateurs et des investisseurs, a fini par attirer l'attention du monde de l'énergie et enracine la conviction que le PV figurera à coup sûr dans le bouquet énergétique futur d'énergie propre.



Figure 1 : Production mondiale des piles solaires (en mégawatts) entre les années 1990 et 2007[1].

Les produits PV commercialisés aujourd'hui sont déjà le résultat d'une technique performante qui garantit des produits fiables. Le développement de la filière a été longtemps freiné par un coût jugé excessif face aux énergies fossiles ou nucléaires. Mais la prise de conscience se fait lentement, il est vrai que les sociétés doivent payer un certain prix pour garantir un avenir supportable en terme de pollution et de sécurité, bref de développement durable.

L'objectif de la recherche et du développement est de diminuer le prix énergétique du module photovoltaïque tout en maitrisant des procédés de fabrication en accord avec le respect de l'environnement, afin de créer un véritable marché concurrent des autres sources d'énergie (fossiles, nucléaires, hydroélectriques), considérées jusqu'à aujourd'hui comme moins coûteuse.

Bien que le silicium, matériau prédominant pour la fabrication de cellules photovoltaïques (figure.2), soit un des éléments les plus abondants sur terre, son application photovoltaïque nécessite l'utilisation de silicium de haute qualité électronique. Le coût du substrat de silicium multi-cristallin (mc - Si) présente plus de 40% du prix total du module. La production mondiale de silicium est de 27000 *tonnes/an* dont 10000 *tonnes* sont utilisés pour la production de modules

photovoltaïques (déchets de l'industrie micro-électronique inclus, estimés à 2000 *tonnes par an*). Il est estimé que ce volume de 10000*tonnes/an* correspond à une production de 1000*MW*. Le dynamisme du marché photovoltaïque risque donc d'être affecté car la quantité de silicium disponible n'est désormais plus suffisante pour subvenir aux besoins. Au cours de l'année 2005, ce manque de matière a entrainé une augmentation du coût du silicium charge d'un facteur trois.

Plusieurs solutions peuvent alors être envisagées pour résoudre ce problème : Tout d'abord, l'utilisation de matériaux autres que le silicium comme le chalcopyrite à base de *CuInSe*, ou les matériaux organiques à base de polymères semiconducteurs et les alliages à base de *CdTe* qui font l'objet de ce présent mémoire, pourrait représenter une alternative. Actuellement, le développement industriel de cellules solaires basées sur l'utilisation de ces matériaux n'est pas suffisamment développé pour remplacer le silicium cristallin massif pour une production de masse. Néanmoins, l'obtention de rendements supérieurs à 16% dans les filières du *Cl*(*G*)*S* et du *CdTe* permet d'entrevoir des possibilités de développement [2].



Figure 2 : Part de chaque filière dans la production mondiale de l'industrie photovoltaïque en 2004[3].

Dans le cadre du présent travail, on se propose d'étudier deux structures de cellules solaires en couches minces à base de matériaux polycristallins CdTe.

Pour la première structure dite conventionnelle *Verre* /*TCO*/*CdS* – n/CdTe - p, d'où' le *CdTe* est la couche absorbante. On va optimiser l'épaisseur et le dopage de chaque couche constituant la cellule solaire pour avoir un rendement de l'ordre de 16% bien sur c'est un rendement théorique. Pour faire aboutir à ce travail, nous avons utilisé le logiciel SCAPS -1D pour la modélisation numérique de l'effet des différents paramètres sur la caractéristique courant tension, le rendement de conversion de la photopile et les paramètres de la cellule solaire V_{co} , J_{sc} , FF, η

En ce qui concerne la deuxième structure qui est différente de la première $rre/TCO/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe - p/CdTe - n$, on va étudier l'effet de l'incorporation du zinc dans la matrice hôte de CdTe à savoir le paramètre de maille de la maille cristalline, l'énergie de la bande interdite. Ensuite, on va étudier la contrainte entre l'alliage ternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$ et le substrat CdTe et l'effet de cette contrainte sur l'énergie de la bande interdite et le coefficient d'absorption de cet alliage. La simulation numérique est faite sous MATLAB.

Le présent mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons regroupé quelques propriétés des semiconducteurs II-VI, et nous avons exposé également les propriétés générales du CdTe. Le deuxième chapitre est consacré à donner les concepts de base de la conversion photovoltaïque c.-à-d. la physique de la cellule solaire, on a donné aussi un état de l'art des filières photovoltaïques à couches minces puisque le CdTe est utilisé comme couche mince. Le troisième chapitre, est consacré à l'optimisation de la structure de la cellule conventionnelle. Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse à l'étude de la deuxième structure. Et finalement une conclusion.

CHAPITRE 1

GENERALITES

1.1 Introduction :

Pour répondre aux besoins nouveaux de composants optoélectroniques, les recherches en physique du solide et en technologie se trouvent, de ce fait, orientées vers les études de nouvelles propriétés et l'amélioration de performances des matériaux et de technologie existant actuellement, il est cependant souvent difficile, pour les équipes systèmes, de fixer les conditions et les critères optimaux de choix et d'adéquation aux besoins. Il est en effet nécessaire d'examiner tout un ensemble de propriétés, de mieux percevoir quelles sont les limitations technologiques pour déterminer l'utilisation la plus judicieuses de tels ou tels matériaux ou procédés en optoélectroniques. Jusqu'à présent, les semiconducteurs utilisés en optoélectroniques sont principalement le germanium, le silicium et les composés III-V. L'augmentation des longueurs d'onde utilisées en transmission tend aussi à mettre en bonne position les matériaux II-VI.

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semiconducteurs qui, par certaines de leurs propriétés peuvent se comparés aux semiconducteurs III-V (GaAs - InAs). Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge dans les fenêtres de transmission atmosphériques à $8 - 12\mu m$ et $3 - 5\mu m$ et dans les longueurs d'onde correspondants aux transmissions optiques. Matériaux difficiles à fabriquer par des méthodes classiques, ils profitent cependant depuis plus d'une trentaine d'années de très importants progrès réalisé dans les techniques d'épitaxie. On peut aussi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs. La structure électronique de ces matériaux présente en effet un certain nombre de particularité que l'on ne retrouve dans aucune autre famille de semiconducteurs : large gamme de bande interdite, existence d'une transition métal / semiconducteur, effet de résonnance spin-orbite, effets spécifiques liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc. [4].

1.2. Les semiconducteurs II-VI

Les semiconducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau 1.1). Le sulfure de zinc (ZnS) et le tellure de cadmium (CdTe) en sont des exemples.

II	III	IV	V	VI
	B ⁵	C ⁶	N ⁷	08
<i>Mg</i> ¹²	Al ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
Zn ³⁰	Ga ³¹	<i>Ge</i> ³²	As ³³	<i>Se</i> ³⁴
Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²
Hg ⁸⁰	<i>Ti</i> ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴

Tableau 1.1: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques [5].

1. 2. 1. Structure cristalline

La cristallographie des composés semiconducteurs pose quelques problèmes du fait du polymorphisme de ces composés. Ils peuvent avoir des structures cristallines de deux types principaux : la structure cubique du type sphalérite et la structure hexagonale du type wurtzite. Les paramètres cristallographiques de certains semiconducteurs II-VI sont rapportés dans le tableau 1.2.

Composé	Paramètres de maille		
	Sphalérite	Wurtzite	
	a(A°)		
		$a(A^{\circ})$	b(A°)
ZnO	4.871	3.249	5.206
ZnS	5.414	3.823	6.25
ZnSe	5.573	3.886	6.625
ZnTe	6.101	4.314	7.044
CdS	5.832	4.135	6.749
CdSe	6.050	4.300	6.007
CdTe	6.482	4.583	7.484

Tableau 1.2: Paramètres de maille des composés semiconducteurs II-VI [6]

Ces structures se caractérisent toutes les deux par une disposition tétraédrique des atomes. Elles peuvent aussi former différents polytypes de structures analogues, qui maintiennent la disposition tétraédrique des atomes et qui ne sont en fait que des structures dérivées de la sphalérite et de la wurtzite.

Sous l'action des fortes pressions extérieures, certains de ces composés peuvent acquérir une structure de type (*NaCl*), caractérisée par une disposition octaédrique des atomes. Bien que ces phases soient instables dans les conditions usuelles, elles peuvent subsister aux basses températures.

a) Structure sphalérite (Blende de Zinc) :

Les composés semiconducteurs peuvent former des cristaux de la même structure que la blende ZnS (fig. 1.1). Le groupe spatial de ce composé

est $F \overline{4} 3m$. Chaque maille élémentaire comporte quatre molécules de ZnS, dont les atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

- Quatre atomes de S dans les positions : (0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0).

- Quatre atomes de Zn dans les positions : (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/ 4,3/4); (3/4,3/4,1/4).

Tout atome d'une espèce possède un entourage de 4 atomes de l'autre espèce placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, se trouvent à une distance $\frac{\sqrt{3}}{4}a$.Tout atome à un entourage de 12 atomes de la même espèce dans la deuxième sphère de coordination ; ces derniers sont à une distance de $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ de l'atome considéré.

b) Structure de la wurtzite :

Les composés II-VI peuvent former des cristaux ayant la structure de la wurtzite qui est la variété hexagonale de ZnS ou du zincate (ZnO).

La figure (1.2) illustre la répartition des atomes dans la structure de la wurtzite.

Le groupe spatial de cette structure est $P6_3mc$. Chaque maille élémentaire comporte deux molécules de ZnS, les deux atomes de Zn occupent les positions (2/3, 1/3, 1/8) et (0,0,5/8) ; et les deux atomes de S occupent les positions (0,0,0) et (2/3,1/3,1/2)avec $u = a/c \approx 3/8$. Chaque atome Zn est lié à quatre atomes S disposés aux sommets d'un tétraèdre.



Figure 1.1 *: a)* La structure sphalérite, b) Projection de la structure sur le plan (001),

c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure



Figure 1.2: a) Structure wurtzite b) Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan (001) c) Représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique dans cette structure [8].



Figure 1.3: Comparaison entre la représentation polyhedrale de la coordination tétraédrique a) de la structure sphalérite b) de la structure wurtzite [8].

Autour de chaque atome on trouve 12 voisins de la 2^{ème} sphère de coordination. Les cristaux à structure wurtzite n'ont pas de centre de symétrie.

Il existe une corrélation étroite entre les structures de la blende et de la wurtzite figure (1.3) qui permet d'établir une relation précise entre les paramètres de la maille élémentaire du réseau hexagonale et ceux de la variété cubique du même composé :

a (hexagonal) = $\frac{1}{2}\sqrt{2} a$ (cubique). *c* (hexagonal) = $\frac{2\sqrt{3}}{3} a$ (cubique).

1. 2. 2. Propriétés physiques et physico-chimiques des composés II - VI

Les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des pressions de vapeur plus petites, ceci est du à la différence des propriétés de leurs éléments constituant ; ces matériaux se dissocient par augmentation de température selon l'équation d'équilibre générale:

$$n MN (sol) = nM (gaz) + nN (gaz)$$

Des recherches ont permis d'établir que la phase gazeuse est composée d'atomes et de molécules des éléments constituants, et que la vapeur des éléments du groupe VI est essentiellement composée des molécules diatomiques. Les pressions de vapeur partielles des constituants *M* (II) et *N* (VI) sont reliées entre elles par l'équation : $K_p = P_M^n P_N^n$

Où K_p est la constante d'équilibre de la réaction [8].

1. 2. 3. Structure de bande des composés II-VI

Un semiconducteur est un isolant dont la bande interdite qui sépare la dernière bande pleine dite de valence, de la première bande vide dite bande de conduction est assez étroite, pour permettre une excitation thermique des porteurs à température ambiante. Si les extrémas (min et max) de la bande de conduction et de valence sont pour la même valeur du vecteur d'onde $k(\Delta k = 0)$, on dit que le semiconducteur est à gap direct $E_g = hv_g$.





Dans le cas ou les extrémas sont décalés ($\Delta k \neq 0$), le semiconducteur est à gap indirect, et donc $E_g = h\nu + h\Omega$ ou Ω est la fréquence du phonon. La structure de bandes des semiconducteurs II-VI est caractérisée par un gap direct ou le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde (k = 0), qui est le centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium (figure 1. 4).

Les composées semiconducteurs II-VI ont une bande de conduction due à l'orbitale 2s de l'atome de la colonne II et une bande de valence due à l'orbitale 6p de l'atome de la colonne VI [5]. La largeur de la bande interdite de ces composées tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente ; cette diminution est due au fait que le niveau *s* cherche à se situerau-dessous des autres niveaux électroniques, notamment des niveaux *p* des atomes les plus lourds.

Par la méthode du pseudo-potentiel, D.Brust a calculé les valeurs $E(\vec{k})$ de *ZnSe*, cettemême méthode a été utilisée pour calculer $E(\vec{k})$ de *CdTe*, *ZnS*, et *ZnTe* [8, 9,10,11].

La structure des bandes des composés sphalérites possède les particularités suivantes:

La bande de valence est formée de trois sous bandes, ou deux sont de symétrie Γ_8 , mais elles sont dégénérées en k = 0 (le point Γ est le centre de la zone de Brillouin). Loin de ce point les bandes Γ_8 ne sont plus dégénérées, la bande qui a la plus grande courbure est appelée bande de trous légers (*lh* pour light hole en anglais), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, et la bande de moindre courbure sera appelée bande de trous lourds(*hh*pour heavyhole). La troisième bande de symétrie Γ_7 est séparée des deux premières par le couplage spin-orbite d'une quantité égale à environ 1 *eV* au point Γ (fig. 1.7).

Les premiers calculs ne tenaient pas compte des interactions spin-orbite, mais les prises en compte modifient les structures de bandes essentiellement par éclatement de certaines dégénérescences. On désigne la valeur de l'éclatement par le symbole Δ_{so} [5]. La différence existant entre les potentiels agissant sur un électron dans un réseau wurtzite idéal et dans un réseau sphalérite est mise en évidence par la différence relativement petite des "champs cristallins" et des zones de Brillouin. A cause de cette perturbation du champ cristallin, la structure wurtzite a une bande de valence différente de celle de la sphalérite. Pour déterminer les niveaux de valences de la wurtzite, on introduit dans le Hamiltonien de la bande de valence de la sphalérite, la valeur de perturbation du champ cristallin.

Les énergies de la bande de valence pour cette structure sont données par les deux relations: $E(k) = Ak^2 \pm \left[Bk^2 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_x^2k_z^2 + k_y^2k_z^2)\right]$

$$et E(k) = -\Delta_{SO} - Ak^2.$$

La première solution converge en k = 0 vers un état quatre fois dégénérées c'est l'état $p_{3/2}$ (j = 3/2, $m_j = \pm 3/2$; $\pm 1/2$). Les deux niveaux ($m_j = \pm 3/2$ et $m_j = \pm 1/2$) représentent les deux bandes A et B respectivement.

La deuxième solution converge en k = 0 vers un état deux fois dégénérées c'est l'état $p_{1/2}(j = 1/2, m_j = \pm 1/2)$ représentent la sous bande *C* appelée bande de scission.

La sous-bande de valence *B* est séparée de *A* par une distance Δ_{SO} , chaque sous-bande est doublement dégénérée. Le tableau 1.3 montre les valeurs de l'énergie d'interaction spin-orbite Δ_{SO} et de l'énergie d'interaction avec le champ cristallin Δ_{cr} pour les composés II-VI des structures sphalérite et wurtzite

Composés II – VI	Structure	$\Delta_{SO}(eV)$	$\Delta_{cr}(eV)$
CdS	Wurtzite	0.065	0.027
CdSe	Wurtzite	0.420	0.041
CdTe	Sphalérite	0.430	0
ZnTe	Sphalérite	0.900	0

Tableau1.3 : Les valeurs des énergies d'interaction spin-orbite et du champ cristallin des composés II-VI.

1. 3. Propriétés générales de CdTe :

1. 3. 1. Propriétés cristallographiques :

Le tellure de cadmium (CdTe) est un composé semiconducteur de la famille II-VI. Il cristallise donc soit dans la structure Sphalérite (cubique), soit dans la structure Wurtzite (hexagonale) [8, 10].



Figure 1.5 : Maille élémentaire de la structure *CdTe* (blende de zinc).

La structure sphalérite est cependant la plus stable à la pression atmosphérique et à température ambiante ($T = 300 \,^{\circ}K$), elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées (cfc), l'un Constitué d'atomes Cd, l'autre d'atomes Te, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale du cube. La maille élémentaire contient quatre molécules CdTe (Figure 1.5).

Le cadmium a deux électrons de valence sur une orbitale *s*, alors que le tellure a 6 électrons de valences (5s25p4), un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 , où chaque anion se retrouve dans un environnement tétraédrique de cation et inversement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique est la liaison covalente.

CdTe appartient au groupe ponctuel $F\overline{4}3m$, qui comporte :

- 3 axes < 100 > qui sont les arêtes du cube, ayant une symétrie d'ordre quatre (rotation de $\pi/2$), plus une inversion par rapport à l'origine ; ce type de symétrie est noté \breve{A}_4 .

- 4 axes < 111 > qui sont les diagonales du cube, ayant une symétrie d'ordre trois (rotation de $2\pi/3$) et dont la notation est A_3

- 6 miroirs *m* qui sont les plans diagonaux {110}.

Ce groupe ponctuel comporte donc au total 24 opérations de symétrie, que se soit translation autour d'un axe ou inversion par rapport à un point, laissent la structure cristalline de CdTe invariante.

La figure (Fig. 1.6) présente le modèle atomique de la structure blende de Zinc ; Les surfaces {111} terminées par les atomes du groupe *II* (*Cd*) sont désignées par surfaces (111) ou surfaces *A*, et celles terminées par les atomes du groupe *VI* (*Te*) sont désignées par surfaces ($\overline{111}$) ou surfaces ($\overline{111}$) ou surfaces *B* [8].



Figure 1.6 : La structure blende de Zinc vue à partir de la normale à la direction <111>.

Grandeur	Symbole (unité)	Valeur
Paramètre de maille	$a(A^{\circ})$	6.48
Longueur de liaison (distance $Cd - Te$ la plus courte)	$L_{CdTe}(A^{\circ})$	2.81
Plan de clivage	(110)	
Nombre de molécules CdTe par		4
cellule		
Numéro atomique de Cd	Z _{Cd}	48
Masse atomique de Cd	M _{Cd} (g/mol)	112.4
Energie de migration de Cd	$H_{Cd}(eV)$	5.6
Numéro atomique de Te	Z _{Te}	52
Masse atomique de	$M_{Te}(g/mol)$	127.6

Tableau 1.4 : Les valeurs des grandeurs cristallographiques et énergétiques [8]

La structure sphalérite n'a pas de centre de symétrie, ce qui confère au matériau une polarité cristallographique le long de l'axe < 111 > et entraîne de ce fait une variation des propriétés physiques et chimiques des faces (111) et $(\overline{1}\overline{1}\overline{1})$ [6].

CdTe possède une des plus fortes ionicités des composés II-VI qui est estimée à environ 72% [9], ce qui conduit à supposer un renforcement des concentrations en défauts natifs, favorisé notamment par la présence de charges électriques aux différents sites atomiques.

1. 3. 2. Propriétés plastiques

CdTe est un matériau plastique à température ambiante et même aux températures plus basses [11,24]. Les scissions résolues sont d'environ 25 *MPa* (avec prédéformation à $T = 300 \,^{\circ}K$) et $40 \, MPa$ (sans prédéformation à $(T = 220 \,^{\circ}K)$, et de $10 \, MPa$ (à $T = 300 \,^{\circ}K$) [12,10].

1. 3. 3. Diagramme de phases "composition-température " de CdTe

La figure 1.7 montre le diagramme de phases composition-température. Le point de fusion maximal est de $1092 \pm 1^{\circ}C$ pour la composition stœchiométrique *CdTe*. Il comporte deux paliers eutectiques à $324 \pm 2^{\circ}C$ du coté riche en *Cd* et à $449 \pm 2^{\circ}C$ du coté riche en *Te* [6]. On constate clairement que le diagramme présente une dissymétrie ; la température du début de cristallisation décroît plus vite du coté *Te*. La forte interaction des atomes de la colonne *II* avec ceux de la colonne *VI* conduit à une augmentation anormale de la température du liquidus [8].



Figure 1. 7: Diagramme de phase du CdTe



Figure 1.8: Structure de bande électronique du CdTe dont la bande interdite est reportée en pointillés ; Egap $\approx 1.6 \text{ eV}$ à 4 K. Le maximum de la bande de valence et le minimum de celle de conduction sont en centre Γ de zone de Brillouin d'où une absorption et une émission de lumière très efficaces ('gap direct'). [8, 11]

<u>1. 3. 4. Propriétés optiques et électriques</u>

La structure électronique de CdTe, calculée par la méthode du pseudopotentiel est représentée sur la figure.1.8. Elle montre que CdTe est un semiconducteur à gap direct, dont la structure de bande lui permet des transitions verticales radiatives très importantes entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette propriété est la cause principale des applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique.

CdTe présente une large bande interdite, d'environ 1,5 eV à température ambiante (300 °*K*), ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine infrarouge, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitaxie des couches de CdHgTe et un bon matériau pour la conversion photovoltaïque.

Le matériau CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p, avec des niveaux de dopage différents ; le changement de type est aussi possible lors des recuits thermiques, notamment sous atmosphère de Cd.

La diffusion des porteurs de charge par les imperfections du réseau cristallin, les impuretés et les défauts étendus entraînent une réduction de la mobilité de ces derniers. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires est faible, elle est de l'ordre du micron $(1\mu m)$, contrairement à celle observée dans le Silicium (~ $100 \mu m$) [16]. En effet, il a été observé par EBIC et cathodoluminescence, que la longueur de diffusion dans ce matériau, de type n, diminue avec le dopage, passant de $Lp = 5\mu m$ pour une concentration d'électron libres de $2 \cdot 10^{13} cm^{-3}$ à $Lp = 0.13\mu m$ pour une concentration d'électron libres de $8 \cdot 10^{17} cm^{-3}$ [17,19]. (Tableau 1.5)

Propriétés électriques				
Grandeur	Symbole (unité)	Valeur		
Largeur du gap (à 2°K)	$E_g(eV)$	1.606		
Largeur du gap (à 300°K)	$E_g(eV)$	1.50 ± 0.02		
Dépendance de <i>E</i> _g avec la température	$E_g(eV/^{\circ}K)$	-5.6.10-4		
Mobilité maximale des électrons à (300°K)	$\mu_e(cm^2.V^{-1}.S^{-1})$	1200		
Mobilité maximale des trous à (300°K)	$\mu_t(cm^2.V^{-1}.S^{-1})$	80		
Durée de vie moyenne des porteurs minoritaires (e ou t).	τ(s)	10 ⁻⁶		
Masse effective des électrons	$m^e_{eff}(m_0)$	0.14		
Masse effective des trous	$m_{eff}^t(m_0)$	0.35		
Affinité électronique	$\varkappa(eV)$	4.28		
lonocité	f_i	0.72		
Densité d'état dans la bande de conduction à (300° <i>K</i>)	<i>N_c</i> (<i>cm</i> ⁻³)	7.46.10 ¹⁴		
Densité d'état dans la bande de valence à (300°K)	N _v (cm ⁻³)	1.16 10 ¹⁹		
Vitesse thermique des	$v_e(cm/s^{-1})$	3.7 10 ⁷		

électrons à (300°K)				
Vitesse thermique des trous à $(300^{\circ}K)$	$v_h(cm/s^{-1})$	1.5 10 ⁷		
Densité des porteurs intrinsèque à (300° <i>K</i>)	<i>n_i(cm</i> ⁻³)	6.9 10 ^p		
Résistivité maximale pratique à (300° <i>K</i>)	ρ(Ω. cm)	10 ⁹		
Résistivité théorique à (300° <i>K</i>)	$ ho_{th}(\Omega.cm)$	10 ¹¹		
	Propriétés thermiques			
Température de fusion	$T_f(^{\circ}C)$	1092		
Densité	$D(g.cm^{-3})$	5.85		
Conductivité thermique	$(W. cm^{-1}. K^{-1})$	0.075		
Chaleur spécifique	$C(cal. g^{-1}. K^{-1})$	0.44		
Coefficient de dilatation thermique (à 300° <i>K</i>)	(K^{-1})	4.96.10 ⁻⁶		
Propriétés optiques				
Réflectivité à 10.6 μm	r	20.7%		
Indice de réfraction à 10μm	n	2.67		

Constante	diélectrique	Er	7.15
optique			
Constante dié	electrique	\mathcal{E}_{S}	10.2
Statique			
•			

Tableau 1.5. : Propriétés électriques, optiques et thermiques du CdTe [8].

<u>1.4 Cas du ternaire Cd_{1-x}Zn_xTe</u>:

Au vu du caractère fortement ionique de ses liaisons, le tellurure de cadmium possède un comportement mécanique défavorable pour sa croissance. Une liaison ionique parfaite privilégie la localisation de la fonction d'onde électronique et un comportement fragile. Il se situe donc entre les composés III - V, plus covalent, et les halogènes alcalins plus ioniques [7, 10,13, 14, 15, 16,17].

L'adjonction de zinc dans CdTe s'avère apporter des propriétés nouvelles : dans le cas d'une utilisation comme substrat, la variation de la concentration en zinc permet d'adapter le paramètre de maille de CdTe. Dans un usage plus général, il peut faire varier la largeur de la bande interdite et améliorer le comportement mécanique de CdTe.

Selon Schenk, l'alliage $Cd_{1-X}Zn_{x}Te$ a un comportement de solution solide, le zinc venant s'insérer en substituant du cadmium dans la matrice hôte. La liaison Zn - Te est plus courte que celle de CdTe, ce qui a pour conséquence une diminution du paramètre de maille (voir tableau 1.6).Sa structure cristalline est également du type blende de zinc. Le paramètre de maille de l'alliage varie linéairement avec la composition en zinc selon la loi de vegard : [17]

Le zinc est considéré comme un élément durcissant dans CdTe. Il se distribue de façon homogène dans la matrice du semiconducteur et forme, du fait de sa liaison plus courte, des complexes $ZnTe_4$ en tension dans la matrice hôte. Ces entités bloquent en partie la propagation des dislocations pendant la croissance. Une étude en microdureté et en compression a montré que l'adjonction de 4% de zinc augmente la limite d'élasticité.

la largeur de bande interdite est donnée par une loi quadratique en x :

$$E_g(Cd_{1-x}Zn_xTe)$$

= $E_g(CdTe).(1-x) + E_g(ZnTe) \cdot x + b \cdot x \cdot (1-x) \dots \dots \dots \dots \dots (1.2)$

ou : b est le bowing paramètre (paramètre de courbure) dans ce cas b=0.260 [10, 17, 19].

Composé	Eg (eV)à 0°K	a(A°)
CdTe	1.606	6.4810
ZnTe	2.391	6.1037

Tableau 1.6: Energie de gap et paramètre de maille des matériaux utilisés [11].

La variation l'énergie de la bande interdite de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ en fonction de la température est donnée par la formule de Passler : [9, 18]
	$Eg(0^{\circ}K) (eV)$	P(-)	S(meV/K)	Θ(°K)
CdTe	1.606	1.97	0.310	108
ZnTe	2.394	2.71	0.454	145

Tableau 1.7. Paramètres de variation du gap [Päss-99,11].

S: L'entropie.

 Θ_{ph} : Température des $\ phonons.$

P : Paramètre relié à la distribution des phonons.



Fig. 1.9 : Variation de gap de CdTe et ZnTe en fonction de la température.

La figure (1.9) montre la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température, on remarque que lorsque la température augmente le gap diminue. C'est aussi valable pour l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ (Figure 1.10).



Figure 1.10 : Gap non contraint de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ en fonction de la concentration en zinc [15].

1.5 Notion de couche contrainte et épaisseur critique :

1.5.1 Couche contrainte :

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, un désaccord paramétrique est généré. Ce désaccord peut être rattrapé de deux façons différentes [20, 21] :

- Dans le cas où les couches épitaxiées sont suffisamment fines, la maille du matériau épitaxié se déforme de manière élastique de telle sorte que le paramètre de maille s'accorde au paramètre du substrat dans la direction parallèle à l'interface. Dans la direction perpendiculaire à l'interface de croissance le réseau se déforme en s'allongeant ou se comprimant selon que le paramètre de maille de la couche est plus petit ou plus grand que celui du substrat. Dans ce cas la couche est considérée comme étant totalement contrainte (figure1.11).



Figure 1.11 : Couche totalement contrainte a) cas ($a_{epitax} > a_{sub}$) compression, b) cas ($a_{epitax} < a_{sub}$) allongement.

- Dans le cas d'une couche épitaxiées plus épaisse, la déformation de la maille du matériau ne suffit plus à équilibrer l'énergie mécanique engendrée par la croissance. Le désaccord est alors rattrapé par la génération de dislocations à l'interface de croissance. Ces dislocations se propagent du substrat vers l'interface de croissance et la couche commence à relaxer (figure 1.12)



Figure 1.12 : Propagation de dislocation dans la couche épitaxiée épaisse.

<u>1.5.2 Epaisseur critique h_c :</u>

L'épaisseur au delà de laquelle la couche épitaxiée commence à relaxer est appelé épaisseur critique. Cette épaisseur critique dépend des propriétés mécaniques des matériaux (coefficients élastiques C_{ij}), ainsi que du degré de désaccord paramétrique Δ_a (équation 1.2) entre le substrat et la couche épitaxiée. Si l'épaisseur de la couche épitaxiée dépasse la valeur de l'épaisseur critique, les mailles ne subissent plus les contraintes mécaniques imposées par le substrat et le paramètre de maille atteint celui du matériau massif. Le réseau est totalement relaxé [22].

$$\Delta_a = \frac{a_{epit} - a_{sub}}{a_{epit}} \tag{1.4}$$

Pour calculer l'épaisseur critique d'un systèmecouche/substrat. On a utilisé le modèle le plus classique, celui de K. Koksal et B. Gonul [23], Qui traite le cas d'un matériau faiblement désaccordé par rapport au substrat (désaccord de maille <2%). Il définit l'épaisseur critique comme l'épaisseur à partir de laquelle une dislocation initialement présente à l'interface de contact se propage latéralement sous l'effet du champ de contrainte. La valeur de l'épaisseur critique *hc* qui en résulte dans le cas d'un matériau de structure sphalérite (blende de zinc) épitaxié sur la surface (001) est donnée par l'équation suivante [23] :

$$h_{c} = \frac{a_{epit}}{k \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \Delta_{a}} \times \frac{1 - (0.25 \cdot Y)}{(1 + Y)} \times \ln\left(\frac{h_{c} \cdot \sqrt{2}}{a_{epit}} + 1\right)$$
(1.5)

a_{epit} : Paramètre de maille de la couche relaxée.

 Δ_a : Désaccord paramétrique.

Y : Coefficient de Poisson donné par :

$$Y = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$$
(1.6)

 C_{ij} : Les coefficients élastiques (cm⁻²).

k : est un coefficient égal à 1 dans le cas d'un super-réseau ; à 2 pour un puits quantique et 4 dans le cas d'une couche unique.

1.6 Effet de la contrainte sur les semiconducteurs II-VI:



Figure 1.13 : Structure de bande d'un semiconducteur à gap directa) non contraint b) contraint en compression c) contraint en tension

<u>1.6.1 Effet de la contrainte sur le gap :</u>

Pour la description de l'effet de la contrainte sur la structure de bande nous avons utilisé le modèle de Van et Walle et le formalisme de Krijin [24]. Les deux composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur de la déformation peuvent être définies de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a}{a} \tag{1.7}$$

$$\mathcal{E}_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a}{a} \tag{1.8}$$

Pour une structure totalement contrainte:

$$a_{\parallel} = a_{sub} \tag{1.9}$$

$$\mathcal{E}_{\perp} = -2 \times \frac{C_{12}}{C_{11}} \times \mathcal{E}_{\parallel} \tag{1.10}$$

L'effet de la contrainte bi-axiale sur la structure de bandes de la couche épitaxiée est illustré sur la (figure 1.13). Cette figure présente la structure de bandes d'un semiconducteur à gap direct dans les trois cas possibles, non contraint, contraint en compression et finalement contraint en tension.

En absence de contrainte, les bandes de trous lourds et de trous légers sont isotropes et dégénérées au centre de la zone de Brillouin et la bande de trous spin-splittée est située à une énergie Δ_0 en dessous de ces deux bandes. Le centre de gravité de la bande de valence d'énergie moyenne $E_{V,moy}$ se trouve par conséquent à $\frac{\Delta_0}{3}$ au dessous du haut de la bande de valence en k=0 (figure 1.13.a).

$$E_{V,moy} = \frac{E_{HH} + E_{LH} + \Delta_0}{3}$$
(1.11)

 E_{HH} : Energie de la bande de trous lourds.

 E_{LH} : Energie de la bande de trous légers.

Δ₀: Energie de décalage des bandes des trous spin-orbite.

L'effet de la contrainte sur les bandes de valence et de conduction peut être décomposé en deux parties :

La composante hydrostatique, liée à la déformation selon l'axe de croissance, provoque un décalage du centre de gravité de la bande de valence ainsi que le centre de gravité de la bande de conduction.

La contrainte de cisaillement, qui lève la dégénérescence des états énergétiques des trous lourds et des trous légers en k = 0 (typiquement d'une valeur Δ_{hh-lh} de l'ordre de 60 – 80 *meV* pour un désaccord paramétrique de 1%).

Pour une couche épitaxiée soumise à une contrainte bi-axiale de compression, la composante hydrostatique augmente l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction, et la contrainte de cisaillement rend les bandes de valence fortement anisotropes [25]; la bande de plus haute énergie devient lourde selon k_{\perp} et légère selon k_{\parallel} (bande HH). La bande d'énergie inférieure devient elle légère selon k_{\perp} et lourde selon k_{\parallel} (bande LH) (figure 1.13 b).

Si la couche est soumise à une contrainte bi-axiale de tension (figure 1.13 c), le gap moyen diminue et les bandes de valences sont inversées par rapport à celles d'une couche en compression ; la bande de plus haute énergie (bande LH) restant légère selon k_{\perp} et lourde selon k_{\parallel} .

Les décalages énergétiques des centres de gravité de la bande de valence et de la bande de conduction en K =0 induits par la contrainte hydrostatique, varient proportionnellement à la contrainte [26]:

$$\Delta E_{V,moy}^{hyd} = a_v (2\mathcal{E}_{\parallel} + \mathcal{E}_{\perp}) \tag{1.12}$$

$$\Delta E_c^{hyd} = a_c (2\mathcal{E}_{\parallel} + \mathcal{E}_{\perp}) \tag{1.13}$$

Avec a_c et a_v les potentiels hydrostatiques de déformation pour la bande de conduction et la bande de valence respectivement.

Les décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement dans chacune des bandes constituant la bande de valence sont les suivants, dans le cas d'une croissance sur substrat(100) [24].

$$\Delta E_{hh}^{cisa} = -\frac{1}{2} \times \delta E^{cisa} \tag{1.14}$$

$$\Delta E_{lh}^{cisa} = -\frac{1}{2}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E^{cisa} + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4}(\delta E^{cisa})^2}$$
(1.15)

$$\Delta E_{so}^{cisa} = -\frac{1}{2}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E^{cisa} - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4}(\delta E^{cisa})^2}$$
(1.16)

avec :

$$\delta E^{cisa,100} = 2.b.\left(\mathcal{E}_{\parallel} + \mathcal{E}_{\perp}\right) \tag{1.17}$$

où b est le potentiel de déformation tétragonale.

En prenant comme référence énergétique $E_{V,moy}$ (équation 1.9), et compte tenu des équations (1.12), (1.13), (1.14), (1.15), on peut définir l'énergie du haut de la bande de valence et l'énergie du bas de la bande de conduction.

E_v: L'énergie du haut de la bande de valence est :

$$E_{v} = E_{v,moy} + \frac{\Delta_{0}}{3} + \Delta E_{v,moy}^{hyd} + max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa})$$
(1.18)

E_c : L'énergie du bas de la bande de conduction est :

$$E_{c} = E_{v,moy} + \frac{\Delta_{0}}{3} + E_{g} + \Delta E_{c}^{hyd}$$
(1.19)

Dans ces expressions $E_{v,moy}$, l'éclatement spin-orbite Δ_0 et l'énergie de gap sont relatifs au matériau non contraint. via les équations (1.18) et (1.19) on peut déterminer l'équation du gap contraint E_g^{cont} :

$$E_g^{cont} = E_c - E_v = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{hyd} - max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa})$$
(1.20)

Pour une couche soumise à une contrainte en compression la bande des trous lourds est au dessus de la bande des trous légers (figure1.13.b) et l'on a :

$$max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) = \Delta E_{hh}^{cisa}$$

Dans le cas d'une couche soumise à une contrainte en tension la bande des trous lourds est au dessous de la bande des trous légers (figure1.13.c) et l'on a :

$$max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) = \Delta E_{lh}^{cisa}$$

Donc l'équation (1.20) devient pour une couche en compression :

$$E_g^{cont,com} = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{hyd} - \Delta E_{hh}^{cisa}$$
(1.21)

Et pour une couche en tension :

$$E_g^{cont,ten} = E_g + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{\nu,moy}^{hyd} - \Delta E_{lh}^{cisa}$$
(1.22)

La détermination du gap contraint nécessite la connaissance du gap non contraint E_g et l'éclatement spin-orbite Δ_0 de la couche relaxée, les constantes élastiques C_{ij} de la couche, les potentiels de déformation hydrostatique a_c et a_v , ainsi que le potentiel de déformation tétragonale b. ces paramètres sont répertoriés en ANNEXE 2 pour les composés II-IV binaires.

Dans la cas où la couche contrainte est une solution solide ternaire (exemple $A_{(1-x)}B_xC$), ces paramètres peuvent être déterminés par interpolation linéaire, sauf pour l'énergies E_g qui est déterminé par l'expression suivante :

$$E_{A_{(1-x)}B_{x}C} = (1-x)E_{AC} + xE_{BC} - x(1-x)C_{AC-BC}$$
(1.23)

avec :

E : est E_g ou Δ_0 .

C_{AC-BC} : terme de Bowing.

1.6.2 L'effet de la contrainte sur le coefficient d'absorption :

L'interaction entre les photons et les électrons peut s'exprimer pour les semiconducteurs par le coefficient d'absorption $\alpha(h\mathcal{V})$, et le taux en génération en porteurs G($h\mathcal{V}$).

Coefficient d'absorption :

Pour un photon d'énergie $h\mathcal{V}$, le coefficient d'absorption $\alpha(h\mathcal{V})$ est proportionnel à la probabilité de transition P_{if} de l'état initial i vers l'état final f, à la densité d'électrons occupant l'état initial n_iet à la densité de trous occupant l'état final n_f, il faut également sommer sur toutes les paires de transitions possibles reliant les états séparés par une différence d'énergie égale à $h\mathcal{V}$ (équation 1.34) [26]:

$$\alpha = \sum P_{if} \times n_i \times n_f \tag{1.24}$$

n_i: Densité des électrons occupant l'état initial (bande de valence).

 n_f : Densité des trous occupant l'état final (bande de conduction).

P_{if}:Probabilité de transition de l'état initial vers l'état final.

Dans le cas d'un semiconducteur à gap direct, l'énergie du photon est conservée dans la transition. On considère que la probabilité de transition P_{if} est indépendante de l'énergie du photon. Chaque état initial d'énergie E_i est donc couplé à un état final d'énergie E_f :

Le coefficient d'absorption est donc donné par [26]:

$$\alpha(hv) = A^*(hv - \frac{E_g}{q})^{1/2}$$
(1.25)

avec : $A^* \approx 10^5$

 E_g : Le gap du matériau.

hv : L'énergie du photon incident.

q: La charge élémentaire.

1.7 Conclusion :

Dans ce premier chapitre nous avons présenté les propriétés générales des semiconducteurs II - VI et en particulier le tellurure de cadmium et son alliage avec le zinc, ainsi que les différentes équations qui modélisent l'épaisseur critique, et l'effet de la contrainte sur le gap et le coefficient d'absorption.

Dans le quatrième chapitre, on va simuler ces équations sous MATLAB pour voir l'effet du zinc sur les paramètres de l'alliage CdZnTe contraint sur CdTe.

Le chapitre suivant sera pour la présentation des notions de rayonnement solaire et les mécanismes induits lors de leur interaction avec les matériaux semiconducteurs. On a exposé le fonctionnement des cellules solaires et les paramètres limitant leurs rendements ainsi que les différents matériaux photovoltaïques et surtout la filière CdS/CdTe.

CHAPITRE 2

LA CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE

2.1 Introduction

Les cellules photovoltaïques (PV) ouvrent la possibilité de produire de l'électricité directement à partir du rayonnement solaire, sans nécessiter ni pièces mobiles, ni production de chaleur et sans entraîner de pollution atmosphérique, locale ou globale. L'évolution technologique a été importante depuis les premières photopiles qui, en raison de leur coût très élevé et de leur faible rendement, étaient principalement destinées à des applications très spécifiques telles que l'alimentation énergétique des satellites. Les programmes initiés dans de nombreux pays à la suite des chocs pétroliers pour améliorer la productivité des cellules et diminuer leur coût, ont permis une progression sensible des performances où le prix moyen des cellules qui dépassait $100 \ Wc$ (Watt Crête) au début des années 1970, a ainsi été ramené autour de $5 \ Wc$ à la fin des années 1980. La production industrielle qui était limitée à quelques dizaines de *kWc* au début des années 1970, a été multipliée par un facteur mille en l'espace d'une dizaine d'années pour atteindre $10 \ Mwc$ en 1982, puis $100 \ Mwc$ en 1997 [27].

Ce chapitre présente les concepts de base de l'énergie solaire et de la production de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. On s'intéresse plus particulièrement au fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs principales caractéristiques ainsi que les matériaux utilisés pour les réaliser.

2.2. L'énergie solaire

2.2.1. La ressource solaire

Le soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de 0.22 à 10 microns. La Figure 2.1 : représente la variation de la répartition spectrale énergétique. L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement comme suit :

- > 9% dans la bande des ultraviolet (< 0.4 μm).
- > 47% dans la bande du visible (0.4 à 0.8 μm).
- ➢ 44% dans la bande des infrarouges.

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1.37 kilowatt au mètre carré (kW/m^2) à plus ou moins 3% selon que la terre s'éloigne ou se rapproche du soleil dans sa rotation autour de celui-ci.

L'atmosphère en absorbe toute fois une partie de sorte que la quantité d'énergie atteignant la surface terrestre dépasse rarement $(1.2 kW/m^2)$. La rotation et l'inclinaison de la terre font également que l'énergie disponible en un point donné varie selon la latitude, l'heure et la saison.

L'utilisation du rayonnement solaire comme source d'énergie pose donc un problème bien particulier. En effet, le rayonnement solaire n'est pas toujours disponible ; on ne peut ni l'emmagasiner ni le transporter.

Le concepteur d'un système qui emploie le rayonnement solaire comme source d'énergie doit donc déterminer la quantité d'énergie solaire disponible à l'endroit visé et au moment où cette énergie est disponible [28]



Figure 2.1 Influence de l'atmosphère sur l'irradiation solaire [28].

2.2.2. Spectre solaire

Le soleil se comporte comme un corps noir dont la surface est à la température d'environ 5800 K. A la traversée de l'atmosphère, la lumière est absorbée et dispersée en particulier par les composants atmosphériques importants tels que le CO_2 et la vapeur d'eau (H_2O), de sorte que le spectre atteignant la surface de la terre soit atténué et changé dans la forme. Une mesure pour le spectre salaire est l'air mass (noté AM). Elle est définie comme suit :

ou' θ est l'angle entre le soleil et le zénith. Le spectre standard pour la latitude tempérée est *AM*1.5 qui correspond à l'angle de 48 du vertical.

AM 1.5*G* donne une irradiance de 970 w/m^2 , mais a été arrondi à 1 kW/m^2 . L'intensité I_D reçue à la surface de la terre peut être calculée grâce a la formule empirique suivante :

$$I_D = 1.33(0.7^{AM})^{0.678}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2.2)$$

Avec I_D en kW/m^2

Il est clair, d'après ce qui précède, que la partie la plus importante du spectre solaire à la surface de la terre concerne le domaine du visible et de proche infrarouge. Les irradiances définies par le nombre *AM* ne tiennent toutefois pas compte de la variété des conditions climatiques et de l'altitude du lieu.

La terre présente ainsi de grandes disparités dans la répartition de la puissance solaire: les ensoleillements moyens sur l'année peuvent atteindre $7kW/m^2/jour$ dans le nord de l'Australie et au Botswana. En Europe occidental, la puissance se situe autour de $3kW/m^2/jour$ pour les pays comme l'Espagne, à moins de $1kW/m^2/jour$ pour le sud de la Suède. La France est soumise à une moyenne annuelle comprise entre 1.5 et $3.1kW/m^2/jour$ selon les régions [29, 30,31].

2.2.3. Absorption et réflexion de la lumière

L'absorption de la lumière par le matériau solaire étant sans doute le mécanisme principal du phénomène de la génération, la majorité des semiconducteurs de base des cellules solaires absorbe convenablement le spectre visible. En effet, on utilise toujours les semiconducteurs ayant un coefficient d'absorption élevé. Le taux de l'absorption des photons par un matériau semiconducteur est lié directement aux énergies des photons incidents [32].

L'absorption n'a lieu que si l'énergie de ces photons est égale ou est supérieure à l'énergie de la bande interdite du semiconducteur E_g . Les photons qui ne satisfont pas cette condition $(E_{ph} < E_g)$ ne seront pas absorbés et ne contribuent pas à la conversion photovoltaïque.

Que se passe-t-il s'il y a une énergie supérieure à E_g ? Le photon 2 du diagramme de la figure (2. 2) génère une paire électron- trou à niveau supérieure, mais l'excédent d'énergie est perdu par un processus de désexcitation spontané qui produit de la chaleur et ramène son énergie vers les niveaux du bas de bande et sachant que chaque photon absorbé ne crée qu'une seule paire électron trou.

Bien que le phénomène d'absorption joue un rôle positif dans la conversion photovoltaïque, le phénomène de la réflexion est au contraire l'un des problèmes qui réduisent le rendement de la conversion d''énergie. Ces pertes affectent principalement le courant de court circuit de la pile solaire. Généralement, la lumière incidente subite des pertes sous deux formes : soit par réflexion, soit par transmission.

Il est à noter que, dans une structure photovoltaïque, les pertes par réflexion ont trois composantes à savoir :

- Réflexion par les contacts ohmiques.
- > Réflexion par la surface avant du semiconducteur.
- Réflexion par la couche arrière (BSR).

La figure. 2.3 ci-dessous illustre ces différentes réflexions.



Figure 2.2 : Diagramme d'énergie d'un semiconducteur.

(a) à l'obscurité (b) sous illumination.



Figure 2.3 : Les trois composantes de la réflexion.

2.2.4. Mécanisme de génération et de recombinaison :

2.2.4.1 La recombinaison :

La recombinaison des électrons et des trous est un processus par lequel les deux porteurs s'annihilent. Les électrons arrivant à la bande de conduction retournent à la bande de valence selon différents mécanismes, soit en une seule étape ou par des étapes multiples. Ces sauts se font éventuellement vers des états vides qui sont associés aux trous. Les deux porteurs, électrons et trous, disparaissent par la suite au cours de ce processus. La différence d'énergie entre l'état initial et final de l'électron est libérée selon différentes formes. Ceci mène à une classification possible des mécanismes de recombinaison.

Dans le cas de recombinaison radiative, cette énergie est émise sous forme de photons. Dans le cas de la recombinaison non radiative, elle est transmise à un ou plusieurs phonons. Dans la recombinaison Auger, elle est dégagée sous forme d'énergie cinétique à un autre électron [33, 34].

La recombinaison fait partie d'un processus pour reconstituer l'équilibre d'un semiconducteur qui a été perturbé ou mis hors équilibre. Les perturbations peuvent être sous forme de champ électrique appliqué, de changement de la température ou d'exposition à la lumière. La recombinaison se produit généralement quand il y a un excès de porteurs dans un semiconducteur, elle est liée fortement à cet excès. Les trois mécanismes de recombinaison sont semblables par le fait qu'ils contribuent tous pour annihiler les porteurs en excès.

a) La recombinaison bande à bande

Ce mécanisme se produit quand un électron de la bande conduction tombe dans l'état vide de la bande de valence associée au trou. Cette transition de bande à bande est en général une transition radiative dans les semiconducteurs à gap direct. En d'autre terme, c'est l'annihilation d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence.

Ce processus est expliqué par l'attraction de la charge négative de l'électron et de la charge positive du trou qui conduit ces porteurs à l'annulation. L'énergie libérée pendant le processus produit un photon qui émet de la lumière [34, 35].

b) La recombinaison par pièges

La recombinaison se produit quand un électron arrive dans un état d'énergie permise qu'on appelle « piège ». La force responsable de ce mécanisme se situe dans la bande interdite. Elle est provoquée par la présence d'un atome étranger ou un défaut structural, tel que les macles ou les dislocations. Une fois le piège rempli, il ne peut pas accepter un autre électron, puis l'électron occupant cet état d'énergie de piège va encore faire un deuxième saut vers un état vide dans la bande de valence. On peut envisager ce processus comme une transition en deux étapes d'un électron qui passe de la bande de conduction à la bande de valence, ou comme étapes d'un électron qui passe de la bande de conduction à la bande de valence ou comme disparition de l'électron et du trou qui se rencontrent dans ce piège. Ceci s'appelle la recombinaison indirecte. Dans cette recombinaison non radiative, l'énergie dégagée est transmise à un ou plusieurs phonons. Souvent, elle libère l'énergie thermique ou produit des vibrations du réseau [33,34 35,36 ,37].

c) La recombinaison Auger

C'est un processus dans lequel un électron et un trou se recombinent dans une transition de bande à bande, mais l'énergie résultante est transmise à un électron ou à un trou différent. La participation d'une troisième particule affecte le taux de recombinaison de sorte que nous devrions traiter la recombinaison Auger différemment de la recombinaison bande à bande.

Généralement, la recombinaison provient de la qualité de matériau, des micros défauts, les impuretés métalliques, de la taille de grain et la densité de dislocation. Souvent, dans les cellules solaires épaisses, on néglige la vitesse de recombinaison en surface qui est en revanche importante dans le cas des cellules actuelles à base de couche mince ou bien en couche ultramince.

La recombinaison en surface et en interface du semiconducteur peut avoir un impact significatif sur le comportement des dispositifs. Ceci est dû au fait que les surfaces et les interfaces contiennent un grand nombre de centres de recombinaison en raison de non périodicité du cristal à ces endroits. Cette interface comprend un grand nombre de pièges liés aux contraintes de fabrication de dispositif en volume dans les couches minces deviennent moins importants que ceux en surface [33, 34, 36].

2.2.4.2 La génération

La génération peut être considérée comme le mécanisme inverse de la recombinaison. La génération des porteurs est un processus pour reconstituer l'équilibre d'un semi-conducteur qui a été perturbé. La génération se produit quand il y a un déficit de concentration en porteur comparée à la concentration d'équilibre. Des porteurs doivent être crées dans le semi-conducteur pour atteindre cet équilibre.

Lorsqu'on expose l'une des faces de la cellule solaire à un flux solaire, on constate immédiatement un phénomène intéressant (apparition d'une tension) au niveau de cette structure ; ce qui est la preuve que la lumière a pu ainsi atteindre le volume du cristal semi-conducteur, et en particulier la jonction. Cette radiation est donc capable de générer une paire électron- trou.

On peut faire une analogie entre les deux processus génération et recombinaison, autrement dit, les trois mécanismes de la recombinaison peuvent être inversés pour créer des porteurs. Il s'agit de la génération bande à bande, intrinsèque, de la génération extrinsèque par l'intermédiaire du niveau de dopage ou bien le piège et la génération Auger.

La génération bande à bande peut se produise quand un électron atterrit directement dans la bande de conduction. Ceci peut se produire par l'absorption de la lumière c.à.d. la photogénération. Des centres d'impuretés peuvent être utilisés pour la génération, l'électron n'aurait pas besoin d'ample énergie pour atteindre la bande de conduction comme dans le cas de la génération bande à bande. La génération Auger se produit souvent quand un champ électrique est appliqué [33,36].

2.3. L'effet photovoltaïque :

2.3.1 L'énergie photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque (PV) est la transformation directe de la lumière en électricité. Elle n'est pas une forme de l'énergie thermique. Elle utilise une photopile pour transformer directement l'énergie solaire en électricité.

L'effet photovoltaïque a été découvert par E. Becquerel en 1839: il découvrit que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912, mais il fallut attendre le début des années 50 pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène physique.

L'utilisation des cellules solaires a débutée dans les années quarante dans le domaine spatiale.

Les recherches ont permis d'améliorer leurs performances et leurs tailles, mais il faudra attendre la crise énergétique des années soixante dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres [29,37].

2.3.2 La photopile

La photopile, qu'on appelle aussi cellule solaire, est fabriquée à partir de matériaux semiconducteurs. On peut la présenter comme une jonction plate sensible à la lumière, car lorsqu'elle est éclairée par le rayonnement solaire, elle

développe une force électromotrice capable de débiter un courant dans un circuit extérieur [33]

2.3.3 Principes photovoltaïques :

L'effet photovoltaïque repose principalement sur trois grands principes dont l'action conjuguée de manière quasi-simultanée engendre la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique :

- > L'absorption de photon.
- > La conversion de l'énergie absorbée en charges électriques.
- > La collecte de ces particules dans un circuit électrique extérieur.

Un dispositif photovoltaïque doit donc être constitué :

- D'un matériau absorbant dans la gamme du spectre solaire et possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie.
- > et une structure de collecte de résistance électrique la plus faible possible.

L'effet photovoltaïque peut être expliqué par la jonction pn, si la lumière éclairant la couche de type n de la jonction (Fig. 2.4) contient des photons dont l'énergie hY est supérieur à E_g , alors des électrons de la bande de valence reçoivent une énergie suffisantes pour passer dans la bande de conduction en laissent derrière eux des trous dans la bande de valence. Le même phénomène se produit au niveau de la zone de charge d'espace et de la région P. On a ainsi création de pairs électron-trou. Par diffusion, les électrons se propagent dans le cristal constituant la jonction. Dans le cas où des électrons atteignent la frontière de la zone de charge d'espace (ZCE), ils sont happés par le champ électrique qui y règne pour les faire pénétrer dans la région où ils sont majoritaires. Inversement, ce même champ s'oppose au mouvement des trous qu'il retient dans la région où ils ont été créés. Le résultat de cet effet photoélectrique se traduit par un courant qui circule de la région n vers la région p qui est un courant négatif selon les conventions habituelles. Cet effet photoélectrique qui conduit à la conversion de



l'énergie lumineuse en énergie électrique est connu sous le nom d'effet photovoltaïque.

Figure 2.4 : Schéma d'une cellule élémentaire [31].

La figure (2.5) suivante donne la représentation schématique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et le diagramme de bandes correspondant.



Figure 2.5 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairement [27].

2.4. Les matériaux photovoltaïques

Les photopiles ou cellules solaires sont des composants optoélectroniques qui transforment directement la lumière solaire en électricité. Elles sont réalisées à base de matériaux semiconducteurs. Le matériau de base dans la plupart des cas est le silicium.

Selon le procédé de fabrication, on obtiendra des photopiles plus ou moins performantes, sous forme amorphe, polycristalline, ou monocristalline. D'autres matériaux sont utilisables : Arséniure de Gallium (GaAs), Tellurure de Cadmium (CdTe).

Malgré que le silicium n'est pas le matériel idéal pour la conversion PV, mais il est le plus utilisé à ce jour pour la réalisation des cellules solaires. Ce semiconducteur présente en effet différents avantages :

- > Il est abondant à la surface du globe terrestre.
- Il possède un oxyde naturel (SiO₂) présentant d'excellentes propriétés électroniques.
- Il n'est pas toxique.
- > Il peut se doper facilement (avec le phosphore ou le bore).

Son seul véritable inconvénient est son gap indirect qui entraine une faible absorption du rayonnement par rapport à un matériau à gap direct. Pour absorber 90% du spectre solaire, il faut utiliser une épaisseur de $100 \,\mu m$ alors que seulement $1 \,\mu m$ de GaAs suffit.

Les conditions pour un matériau idéal pour une cellule solaire sont :

- > Bande interdite entre 1.1et 1.7 ev.
- ➢ Gap direct.
- matériaux disponibles est non toxiques.
- Bonne efficacité de conversion photovoltaïque.
- Fiabilité à long terme.

2.4.1. Matériaux cristallins

2.4.1.1. Silicium monocristallin:

Le silicium cristallin est actuellement l'option la plus populaire pour les cellules commerciales, bien que beaucoup d'autres matériaux soient disponibles. Le terme « cristallin » implique que tous les atomes dans le matériau PV actif font partie d'une structure cristalline simple où il n'ya aucune perturbation dans les arrangements ordonnés des atomes. Les techniques principales pour produire le silicium cristallin sont la méthode de Czochralsky (CZ) et la technique de la zone flottante (ZF).

Dans le processus de CZ, un germe cristallin est plongé dans un creuset de silicium fondu est retiré lentement, tirant un cristal simple cylindrique pendant que le silicium se cristallise sur le germe.

2.4.1.2 Silicium polycristallin :

Il est composé de petits grains de silicium cristallin. Les cellules à base de silicium polycristallin sont moins efficaces que les cellules à base de silicium monocristallin. Les joints de grains dans le silicium polycristallin gênent l'écoulement des électrons et réduisent le rendement de puissance de la cellule. L'efficacité de conversion PV pour une cellule à base de silicium polycristallin modèle commercial s'étend entre 10 et 14%.

2.4.1.3. Silicium amorphe (a-si) :

Le silicium amorphe a été le premier matériau utilisé pour réaliser une cellule solaire en couche mince grâce à sa forte absorption. Cependant, le rendement de conversion reste médiocre à cause du taux de recombinaison élevé qui caractérise la structure amorphe. Le silicium amorphe a été d'abord utilisé pour des applications «portables » de faible puissance pour des produits électroniques comme les calculettes ou les montres à quartz. L'amélioration des performances joint au coût inférieur au silicium cristallin lui ont permis de pénétrer le marché des panneaux salaires dans certaines applications où le coût importe plus que le rendement. Les recherches actuelles se concentrent sur l'amélioration

des performances des cellules et la mise au point de techniques de dépôt plus rapides pour développer des cellules multi jonctions.

2.5. Description d'une cellule solaire

2.5.1. Les couches principales :

Les technologies utilisées par les différents fabricants varient, mais les caractéristiques de base des composants d'une cellule sont les mêmes. La structure de ces cellules se compose d'une jonction n+p peu profonde (environ $0.3 \,\mu m$ de la surface) pour une épaisseur moyenne d'environ $250 \,\mu m$. La partie supérieure du semiconducteur dopée N+ est appelée l'émetteur par opposition à la partie inférieure du semiconducteur dopée p située sous la zone de charge d'espace (ZCE) appelée base (Figure 2.5).



Figure 2.6 : Composition d'une cellule solaire. [29]

Dans le but de diminuer la recombinaison des porteurs minoritaires sur la face avant, et à augmenter la tension de circuit ouvert, les deux faces présentent une couche de dioxyde de silicium dite couche de passivation. La passivation consiste donc à améliorer les qualités électroniques de la surface et du volume du matériau en neutralisant les effets des défauts électriquement actifs.

Notons que diverses couches de passivation sont utilisées en photovoltaïque mais les principales sont l'oxyde thermique de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium hydrogéné (Si Nx: H).

Afin de réduire les pertes par réflexion, une couche antireflet sur la face avant vient compléter le dispositif. Le principe d'action des couches antireflet est basé sur l'interférence des faisceaux lumineux dans les couches diélectriques minces. Si l'épaisseur de la couche diélectrique est égale à :

$$d_{CAR} = \frac{(2N+1)\lambda}{4N}$$
 avec $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ (2.3)

On obtiendra l'annulation des faisceaux réfléchis à l'influence air/CAR (couche anti-reflet) et CAR/semiconducteur. Pour les cellules photovoltaïques à haut rendement, une double couche antireflet est utilisée (avec deux diélectriques différents). Les principales CAR utilisées en photovoltaïque sont: TiO2, SiO2, ZnS , MgF2, SiNx,...

2.5.2. Texturisation de la surface

La texturisation du silicium est utilisée pour diminuer la réflectivité de la surface de la cellule. Cette opération vise à développer en surface un relief micrométrique, généralement de forme pyramidale. La longueur d'onde de la lumière incidente étant inférieure aux dimensions des structures ainsi réalisées, les rayons incidents suivent les lois de l'optique géométrique.

L'insertion sur la Fig. 2.5 présente le principe de réflexions multiples propre à la texturation.

Le relief de la surface entraîne une baisse de réflexion en face avant: un rayon arrivant à l'incidence normale (par rapport au plan de la cellule) sur une pyramide sera réfléchi sur la face d'une pyramide adjacente, cette double réflexion sur les pyramides diminue le coefficient de réflexion totale, qui ne vaut plus R mais R^2 . D'autre part, un rayon d'incidence normale sera transmis dans la cellule avec un angle de réfraction θ différent de 0°. Le trajet de ce rayon au sein du silicium sera donc augmenté d'un facteur $1/sin\theta$ par rapport au cas d'une surface plane et

perpendiculaire à l'éclairement, ce qui aura pour effet d'augmenter la part de photons absorbés par le matériau. Pour finir, la texturisation de la surface entraîne un piégeage plus important de la lumière pénétrant dans la cellule. Sur la face arrière de la cellule, il existe un angle d'incidence critique θc à partir duquel le rayon est totalement réfléchi et prolonge son trajet au sein du semi conducteur, augmentant là aussi l'absorption des photons. En appliquant la loi de Descartes, on trouve que cet angle vaut 17° dans le cas du silicium dans l'air. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des cellules de faible épaisseur, et peut être renforcé par une texturation de la face arrière et/ou une couche antireflet sur cette même face. Différents procédés sont utilisés pour texturer la surface du silicium: attaques chimiques de la surface (*KOH*, *NaOH*) texturisation mécanique, texturisation laser [28].

2.5.3. Contacts face avant et arrière :

Les contacts métalliques à l'émetteur et au substrat servent à collecter le courant de porteurs photo générés. Les contacts doivent être ohmiques, car la résistance des contacts est un paramètre très important. La forte résistance des contacts augmente la résistance série de la cellule et baisse le facteur de forme et le rendement.

2.5.4. BSF :

Le champ électrique arrière ou back surface Field (BSF) consiste à créer une barrière de potentiel entre la base et le contact arrière pour limiter la recombinaison sur la face arrière.

2.6. Caractéristique électrique d'une cellule PV:

La mesure de la caractéristique I (V) d'une cellule solaire permet de déterminer le courant en fonctions de la tension pour une illumination donnée. Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination est contrôlable.

La caractéristique I(V) est d'une grande importance, parce qu'elle caractérise la cellule solaire comme générateur de puissance [27].

Le courant délivré sur une charge par une cellule PV éclairée s'écrit :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (2.4)$$

avec : *I*_{ph} densité de courant photogénéré et *I*_{obs}: densité de courant d'obscurité.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$I(V) = I_{ph} - I_s(exp(qV/kT) - 1) \cdots \cdots \cdots \cdots (2.5)$$

avec: I_s courant de saturation de la diode, q : change élémentaire, k: constante de Boltzmann et T: température.

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent : le courant photogénéré et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à la cellule d'une cellule sous éclairement, Fig. 2.7.

A partir de la caractéristique I(V) de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule, notamment :

> Courant de court–circuit I_{cc} :C'est le courant pour lequel la tension aux bornes de la cellule est nulle. Dans le cas idéel (R est nulle et R_{sh} infinie), ce courant se confond avec le photocourant I_{ph} .

Tension en circuit ouvert V_{co}: C'est la tension de circuit ouvert pour la quelle le courant débité par le générateur PV est nul.

> Facteur de forme *FF* : Défini comme étant le rapport $\frac{U_m I_m}{V_{co} I_{cc}}$ avec U_m et I_m la tension et le courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque

Rendement de conversion : Défini comme étant le rapport de la puissance électrique maximal fournie à la puissance solaire incidente.

$$\eta = \frac{U_m I_m}{P_i S} = \frac{FFV_{co}I_m}{P_i S} \dots \dots \dots \dots (2.6)$$

avec P_i puissance d'éclairement reçue par unité de surface ; et *S*: la surface de la cellule PV et *FF*: facteur de forme



Figure 2.7 : Caractéristiques I = f(V) sous obscurité et sous éclairement d'une cellule solaire photovoltaïque [38].

2.7. Le Schéma électrique équivalent :

Le fonctionnement d'une cellule solaire peut être modélisé en considérant le schéma équivalent électrique ci-dessous. Nous pouvons considérer le cas d'une cellule photovoltaïque idéale comprenant une source de courant et deux diodes en parallèle. La source de courant j_{ph} modélise le courant photogénéré. Les branches de chacune des diodes représentent respectivement le courant de diffusion dans la base et l'émetteur J1, et le courant de génération et de recombinaison *J*2 dans la zone de charge d'espace (ZCE) de la Jonction.

Pour envisager le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, le circuit équivalent doit intégrer:

> Une résistance R_s , qui modélise les pertes résistives au sein de la photopile et donc les métallisations

> Une résistance parallèle R_p modélisant les courants de fuite qui courtcircuitent la jonction (fuite par les bords de la cellule est au niveau de la jonction) Le courant délivré par une cellule photovoltaïque éclairée à travers une charge s'écrit:

$$J(V) = J_{ph} - J_{obs} \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (2.7)$$

OùJ_{ph}: la densité de courant photonique

Jobs: La densité de courant d'obscurité

Soit

Dans cette expression, J_{01} est la densité de courant de saturation de la première diode qui résulte de la densité de courant de diffusion, J_{02} est la densité de courant de la seconde diode qui résulte de courant de génération et recombinaison dans la zone de charge d'espace de la jonction.[38]



Figure.2.8 : Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque [38].

2.8. Facteurs limitant le rendement :

En pratique, la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique n'est pas totale. Différentes pertes viennent influencer le rendement d'une cellule. Elles sont dans la plupart des cas dues à la nature du matériau et la technologie utilisée. Ces pertes sont évoquées ci-après :

La première limitation correspond aux photons utiles dans la conversion. Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ne peuvent générer de paire électron-trou, et sont donc perdus. Un modèle plus détaillé du phénomène permet toutefois de considérer les mécanismes d'absorption

> assistée par phonons .Ceci repousse la limite de l'énergie du gap du silicium de 1.124 eV à 1.052 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon.

Les photons d'énergie supérieure au gap ne pourront générer qu'une seule paire/électron trou. L'excès d'énergie est perdu pour la conversion thermalisée. Sous un éclairement AM1.5, cette perte est évaluée à 33% dans le cas du silicium.

La tension maximale aux bornes de la cellule (V_{co}) ne pourra pas dépasser la tension de gap $^{E_g}/q$, de plus, en raison des recombinaisons Auger, (V_{co}) ne pourra dépasser 0.65 *V* pour le silicium, sauf dans le cas de cellules très minces ($V_{co} = 0.72$ pour une cellule de 20µm).

Le facteur de forme FF, même dans le cas d'une cellule idéale, ne peut dépasser 0.89, puisque les équations courant/tension sont régies par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle: exp(V/kT)II ne pourra donc pas exister de courbe courant/tension rectangulaire (voir la caractéristique courant/tension de la Fig. 2.7). Ce paramètre dépend de la conception de la cellule, de la qualité de la jonction p-n, du matériau, de la résistivité des contacts métalliques, etc.....

Le rendement d'une cellule dépend aussi à la base du nombre de photons y pénétrant. Cette quantité est limitée par le coefficient de réflexion R de la surface de la cellule, qui pondère toutes les équations des courants photo-générés par un coefficient (1 - R). Afin de réduire les réflexions, la surface de la cellule est texturée et recouverte d'une couche anti-reflet.

De manière analogue, le taux d'ombrage tient compte de la couverture partielle de la surface de la cellule par une partie opaque correspondant à la surface des contacts métalliques de la face avant. Notons que pour certaines structures de cellules, le taux d'ombrage est égal à zéro (par exemple pour les cellules photovoltaïques à contacts arrière.

Il y a une partie des photons qui, bien qu'ayant l'énergie nécessaire, traversent l'épaisseur de la cellule sans être absorbés, Ce terme devient important quand la cellule est très mince (< $100\mu m$), et peut être minimisé en utilisant une couche réfléchissante sur la face arrière de la cellule (réflecteur arrière).

Le rendement de collecte correspond au rapport entre le nombre de porteurs de charge effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. Ce terme tient donc compte des recombinaisons de porteurs survenant dans le volume et en surface de la cellule, et il dépend directement de la durée de vie des porteurs survenant dans le volume et en surface de la cellule [29].

2.9 Réponse spectrale de la cellule photovoltaïque :

La réponse spectrale d'une cellule photovoltaïque est le rapport entre le courant généré par la cellule et la puissance lumineuse incidente, en fonction des différentes longueurs d'onde formant le rayonnement incident. La réponse spectrale *RS* est donnée par la relation :

$$RS = \frac{q\lambda}{hc}EQE$$
(2.9)

Le rendement EQE (external quantum efficiency) représente le rendement quantique externe de la cellule, c'est-à-dire le rapport du nombre de porteurs générés sur le nombre de photons incidents. Pour une longueur d'onde donnée, le rendement quantique externe est égal à 1 si chaque photon génère une paire électron-trou. Si l'on prend en compte la réflectivité de la surface de la cellule photovoltaïque, on détermine son rendement quantique interne IQE.

2.10. Etat de l'art des différentes filières couches minces pour le photovoltaïque :

A l'heure actuelle, trois filières en couches minces sont en compétition : les filières silicium, CdTe et $Cu(In, Ga)Se_2$ et sont très prometteuses dans l'optique d'une diminution du prix de revient lié à la réduction des coûts des matériaux et aussi à la possibilité de dépôt sur de grandes surfaces. Par ailleurs, la filière des cellules photoélectrochimiques à colorant organique est en émergence. Le tableau 2.1 résume l'état de l'art des technologies en couches minces les plus avancées, le terme couche mince concernant un absorbeur dont l'épaisseur est inférieure à $5\mu m.[1]$

SYSTEMES	ETAT DE L'ART
Alliages a-Si :H	Production
CdTe	Chaîne pilote, production
Cu(In,Ga)Se ₂	Chaîne pilote
Poly-Si (CVD)	Laboratoire
µc-Si/poly-Si	Laboratoire
Colorant/TiO ₂	Laboratoire

Tableau 2.1 : Etat de l'art de la filière couches minces [1]

Après plus de 25 ans de recherche, la technologie du silicium amorphe hydrogéné (a - Si : H) et de ses alliages a atteint un degré élevé de maturité. En fait, c'est la seule technologie en couches minces assez avancée pour la production de masse 13% de part de marché). Les cellules à base de CdTe se trouvent, quant à elles, dans la transition entre la chaîne pilote et la production tandis que les photopiles au Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS) ont atteint des rendements en laboratoire de 19% et des chaînes pilotes sont à l'ordre du jour.

Le dépôt de silicium polycristallin suit deux grandes directions :

 le dépôt par CVD à partir de SiHCl₃ à des températures proches de 1000°C sur des substrats de graphites ou céramique. 2) Le dépôt sur des substrats de verre) des températures inférieures à 550°*C* utilisant des dépôts plasma.

Dans les deux cas, ce matériau à gap indirect oblige les chercheurs à développer de nouvelles techniques pour un piégeage efficace de la lumière. Des films de silicium polycristallins de $10\mu m$ déposés par *CVD* ont atteint des rendements de 11% pour des cellules de laboratoire. Le dépôt de silicium polycristallin en couche mince sur des substrats de verre reste encore un challenge et les rendements obtenus pour des cellules de laboratoires d'épaisseurs de $1.5 - 3.5\mu m$ sont de l'ordre de10%. Cependant, les taux de croissance sont très faibles à cause des températures de dépôt utilisées. Une nouvelle génération de cellules solaires photoélectrochimiques basées sur du TiO_2 nanocristallin sensibilisé à l'absorption optique par un colorant atteint des rendements de 10% en laboratoire. Nous allons à présent présenter quelques- unes de ces filières en couches minces.

a) Le Silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) :

Le Silicium amorphe (a-Si) se caractérise par un gap indirect de *l. 7eV* et un coefficient d'absorption 10 fois plus élevé que celui du silicium cristallin. Ce matériau possède une fraction importante de liaisons covalentes coupées et donc des électrons non appariés. Ces liaisons pendantes conditionnent l'essentiel du comportement du matériau. La présence de 5 à + d'hydrogène (a-Si :H) permet , grâce à sa petite taille, de saturer les liaisons pendantes, réduisant ainsi la densité des états localisés dans la bande interdite.

Le principal handicap de la technologie du silicium amorphe est la dégradation sous éclairement. La présence de liaisons (Si - Si) faiblement liées et la facilité relative de diffusion de l'hydrogène peuvent provoquer, par la rupture de ces liaisons, la création de nouvelles liaisons pendantes qui viennent s'ajouter à celles initialement présentes dans le matériau. Cet effet, appelé Staebler- Wronski, se caractérise par la diminution lente de la conductivité sous fort éclairement. L'augmentation de la densité des liaisons pendantes réduit le champ électrique dans la partie intrinsèque de la diode et favorise les pertes par recombinaison dans la diode, ce qui détériore les performances de la cellule. La contrainte de dégradation sous éclairement a poussé les chercheurs à trouver des astuces dans l'architecture

du dispositif. Les durées de vie des porteurs étant très faibles, la collecte s'améliore lorsque l'épaisseur diminue ; mais comme la fraction de la lumière absorbée diminue avec l'épaisseur du matériau traversé ; un compromis est nécessaire.

b) La filière à base de matériaux chalcopyrites de type Cu ($In_{1}Ga$) ($S_{1}S_{2}$).

Découvert très tôt, en 1954, le système $p - Cu_2S/n - CdS$ a suscité l'intérêt des chercheurs car le prix de revient prévu pour les applications terrestres pouvait être très faible. Cependant, des problèmes de dégradation des cellules dus à la formation de courts circuits provenant de l'ion *Cu*["] diffusant dans le *CdS*, ont poussé les chercheurs vers des matériaux de type $Cu - III - VI_2$ où le cuivre est beaucoup plus stable. Ces composés ternaires dits chalcopyrites forment un large groupe de matériau semiconducteur avec des propriétés optiques, électroniques et structurales différentes. Ils cristallisent sous la forme d'une structure de type chalcopyrite. Le tableau 2.2 résume les énergies de gap et le paramètre de maille *(a)* de quelques composés $Cu - III - VI_2$ [18].

Composé ternaire I-III-VI ₂	Gap (eV) à l'ambiante	Paramètre de maille
CuGaS ₂	2.76	5.75
CuGaSe ₂ (CGS)	1.68	5.61
CulnS ₂	1.53	5.52
CuInSe2 (CIS)	1,04	5.78
$CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS)	1.0 - 1.7	Dépend de x
$Culn\left(S_{x},Se_{1-x}\right)$	1.0 – 1.5	Dépend de x

Tableau 2. 2 : Gap et paramètres de maille de quelques semiconducteurs $Cu - III - VI_2$ [1].

Des études ont montré que parmi ces matériaux chalcopyrites certains comme le CulnSe₂ (CIS), CulnS₂ et CuGaSe₂ (CGS) et leurs alliages multinaires de type Cu (In, Ga) (S,Se₂) sont particulièrement intéressants pour les raisons suivantes :

Des valeurs du gap proche de l'optimum requis pour une conversion maximale de l'énergie permettant de réaliser des structures à homojonction ou hétérojonction avec une fenêtre à grand gap

Un gap transition directe minimisant ainsi les contraintes concernant les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et l'épaisseur de l'absorbeur

La possibilité pour certains de contrôler le type de conductivité, en agissant sur la stœchiométrie et la molécularité

> Un désaccord de réseau et une affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres de types n (CdZnS, ZnO, ITO, ...)

> Des coefficients d'absorptions optiques très élevés : de l'ordre de 1 à 5.10^5 cm^{-1}

Des propriétés optoélectroniques extrêmement stables après de longues périodes de stockage.

La majorité des connaissances fondamentales sur les composés ternaires à base de CulnSe₂ a été établie avant les années 1980 tandis que les propriétés électriques, optiques et structurelles de chalcopyrites ternaires semiconducteurs Cu (Al, Ga, In)(S, Se, Te)₂, ont été examinées dans les années 1960 et les années 1970. En 1974, Wagner a produit la première photopile à grand rendement (12.5 %) avec un dispositif CulnSe₂/CdS où le CdS (type n) était évaporé sur un cristal de CulnSe₂ de type p. Par la suite, un regain d'intérêt pour ces matériaux a eu lieu lors de la réalisation d'une cellule en couches minces avec un rendement de 9.4 %. En employant des alliages à base de Cu (In, Ga) Se₂ et de Cu ln (S, Se)₂ des courbes de bandes interdites plus larges ont été réalisées avec des tensions de circuit ouvert plus importantes. Par la suite, des couches à gradient de composition ont été réalisées permettant d'obtenir des valeurs de V_{CO} importantes tout en conservant des valeurs de J_{SC} identiques.

Les valeurs des bandes interdites et les structures cristallographiques de ces composés ternaires et de leurs alliages ont aussi été examinées par calcul théoriques dans les années 1980. Ces études ont montré qu'un alliage continu semblable à ceux obtenus dans les composés III - V pouvait être obtenu.
L'examen de la physique des défauts dans ces matériaux est toujours en cours. Une compréhension du fonctionnement de base de la jonction p-n dans ces dispositifs photovoltaïques a commencé à être établie dans les années 1980. L'analyse a montré que le haut rendement obtenu dans ces photopiles était contrôlé par la recombinaison de la lumière dans le matériau actif absorbant, c'est-à-dire le CulnSe₂ ou ses alliages.

Actuellement, on assiste à une rapide progression pour ce type de matériaux. Les rendements actuels records sont de l'ordre de 19.5% pour CIGS obtenu à NREL, un rendement semblable à celui du silicium, et de 11.5% pour les cellules de type CIS obtenus à L'Institut de Recherche et de Développement de l'Energie Photovoltaïques (IRDEP).

Dans le secteur industriel, un certain nombre de sociétés commencent le développement commercial de modules photovoltaïque à base de CulnGaSe₂. Parmi celles-ci, Siemens Solar Inc. (SSI), maintenant Shell Solar, est la plus avancée avec actuellement plusieurs modules de 12 V commercialisés (de 5 à 40 W). Les rendements moyens des modules sont de l'ordre de ~ 12%. On peut aussi citer la société Wûrth Solar GmbH, qui développe des modules déposés sur verre avec des rendements de l'ordre de 12% et 11% pour ceux sans cadmium. La société GSE (Global Solar Energy) développe pour sa part des modules flexibles en employant de la polyamide ou de l'acier inoxydable comme substrat.

Des rendements de l'ordre de 10% ont été obtenus sur des modules de faibles tailles. La société Energy Fhotovoltaics Inc. (EPV) développe une technologie basée sur la déposition par voie physique de CuInGaSe₂ et projette pour construire des sites industriels avec 1 *MW* de capacité au New Jersey, 10 *MW* en Allemagne et 5 *MW* en Californie. International Solar Electric Technology (ISET) et Unisun pour leur part développent des procédés ne nécessitant pas de pompes à vides. Leurs technologies se basent sur la pulvérisation chimique et l'impression de poudres de précurseurs sur des substrats recouverts de molybdène. Les rendements sont de l'ordre de 1%

c) <u>La filière Arséniure de gallium (*GaAs*)</u>

L'arséniure de gallium est un matériau binaire. Son principal avantage par rapport au silicium est son gap direct ; ce qui lui confère une efficacité d'absorption supérieure à celle des différentes variétés du silicium. Ainsi, pour une même quantité d'énergie absorbée, quelques micromètres suffit pour le *GaAs* alors que le silicium exige quelques centaines de micromètres. En outre, le *GaAs* a une efficacité de conversion d'énergie beaucoup plus élevée que le silicium cristallin s'échelonnant entre 25 et 30%

2.11 La filière *CdTe* (tellurure de cadmium)

2.11.1 La structure CdS/CdTe

La structure de la cellule solaire à base de *CdTe* la plus couramment employée est constituée de l'empilement : *verre/ TCO/n-CdS/ p- CdTe/* contact arrière [39] qui fait l'objet du chapitre 3.

Jusqu'à une date récente, il a était admis que la filière au CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse pour les cellules de nouvelle génération. CdTe paraissait être un matériau idéal pour les cellules solaires en films minces pour au moins trois raisons :

▶ le gap d'énergie est de type direct : ainsi le coefficient d'absorption est élevé (> $10^5 cm - 1$ dans le visible) et la couche absorbante ne nécessite pas plus de quelques micromètres pour absorber 90 % du spectre solaire

> la valeur du gap Eg = 1.5 eV est idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire ;

de nombreuses méthodes existent pour déposer CdTe avec une vitesse de dépôt très élevée tout en gardant une qualité raisonnable.

Depuis plus de trente ans que la recherche est active, les propriétés des films de CdS et de CdTe sont maintenant bien connues des chercheurs. Au moins huit techniques de dépôt de la couche active ont été envisagées :

- PVD (dépôt physique en phase vapeur) ;
- CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ;
- CSVT (Close space vapour transport);
- ED (dépôt électrolytique) ;
- Screen Printing (sérigraphie) ;
- Spray Pyrolysis (vaporisation suivie de pyrolyse) ;
- Hot Wall Epitaxy (épitaxie en phase vapeur à courte distance) ;
- > Atomic Layer Epitaxy (dépôt contrôlé de couches atomiques successives).

La figure 2.8 montre la structure de la cellule solaire la plus courante. Elle consiste en une hétérojonction n - CdS/p - CdTe. Le *CdS* du type n est déposé sur le verre couvert d'une couche d'*TCO* (oxyde transparent conducteur) tel que In_2O_3 ou SnO₂.



Figure 2.9 : Cellule solaire de base au CdS/CdTe

Le *CdS*, de type n, est généralement déposé par bain chimique CBD (Chemical Bath déposition), due à la relative rapidité et simplicité de la méthode, sur un substrat de verre/TCO. Son gap de $2.4 \ eV$, le permet d'être un très bon candidat pour jouer le rôle d'une couche fenêtre. L'épaisseur de cette couche de *CdS* doit être minimale afin de réduire les pertes par absorption (< 50*nm*).

Le tellure de Cadmium (*CdTe*) avec son gap direct de *l*. 5 *eV* a une valeur idéale pour la conversion de l'énergie solaire et son coefficient d'absorption élevé (> $10^5 cm - 1$) [8] fait que la totalité du spectre solaire est absorbé sur une profondeur de $2\mu m$. La couche mince de *CdTe* est en général élaborée par électrodépôt ou CSS (Close Space Sublimation) qui est une modification du procédé d'évaporation dans lequel la différence de température et la distance entre la source et le substrat est faible.

Le *CdTe* étant naturellement de type n, un recuit postérieur est nécessaire à la conversion de type et permet ainsi l'obtention de la jonction p-n. En effet, il provoque une recristallisation de ces deux couches et une région d'interdiffusion où le souffre diffuse dans le *CdTe* et le tellure dans *CdS*, à l'origine d'une région intermédiaire composée de CdS_xTe_{1-x} . et de $CdS_{1-y}Te_y$. Cette zone d'interdiffuision est responsable d'une diminution des centres de recombinaisons à l'interface mais aussi d'une réduction de la réponse spectrale de la photopile aux faibles longueurs d'onde et une augmentation aux grandes longueurs d'onde. Ainsi, une meilleure compréhension des caractéristiques structurales de la région interrfaciale est nécessaire à l'amélioration des performances des cellules solaires *CdS/CdTe*.

Un problème supplémentaire de la technologie du CdTe réside dans l'obtention de bons contacts ohmiques. Le CdTe possède une grande affinité électronique et des métaux ayant un grand travail de sortie sont nécessaires pour former un bon contact ohmique avec le CdTe de type p. Cependant, ce n'est pas le cas pour la plupart des métaux qui induit alors une barrière Schottky. Ce problème peut être résolu en diminuant la barrière par l'introduction d'un semi conducteur dégénéré qui augmente la conductivité et crée une barrière à effet tunnel. Dans cette optique, la surface de CdTe subit une attaque chimique afin d'obtenir une surface riche en Te de conductivité plus élevée et de type p. Divers matériaux ont été étudiés pour former le contact arrière et les plus fréquemment employés sont Cu/Au, Cu/graphite, ZnTe dopé au Cu, Cu/Mo ou encore Au. Généralement, le contact arrière est obtenu en déposant une mince couche de cuivre ($60^\circ A$) ou de Cu/graphite sur la surface riche en Te. La métallisation est généralement réalisée avec l'or. Le problème de l'utilisation du cuivre pour le

contact arrière réside dans la diffusion du cuivre le long des joints de grain et à travers la jonction. Il s'ensuit une diminution des performances de la cellule, principalement le rendement et du facteur de forme, due à la présence de courts circuits. L'utilisation de contacts arrière sans cuivre tel que le Sb₂Te3 obtenu par Rf sputtering a été développé par Romeo et al.

2.11.2 L'hétérojonction CdS /CdTe

Comme le montre figure 2.10, la plupart des cellules au CdTe utilisent en superstrat une couche de CdS de type n, dont le gap très élevé, de 2.4 eV, lui permet d'agir comme fenêtre d'entrée de la lumière (pas d'activité photoélectrique) et comme barrière de potentiel (hétérojonction CdS - CdTe). En tant que partenaire de type n du CdTe de type p, le CdS a été utilisé dès 1970 dans les premières cellules solaires. La couche fenêtre a en général une épaisseur de quelques dixièmes de micromètres.

Le procédé de fabrication nécessite qu'au moins une étape se fasse à plus de 400 °*C*, qu'il s'agisse du dépôt de CdTe ou du recuit postérieur indispensable. Au-dessus de 450 °*C*, le composé est un solide extrêmement stable . En effet, la matière condense de façon stœchiométrique tant que le substrat est maintenu audessus de cette température. Dans ce procédé haute température, les films sont en provenant d'un léger manque de Cd. Il est remarquable que *CdS* et *CdTe* puissent être déposés en utilisant les mêmes techniques. La dernière étape est la formation de l'électrode arrière.

Sous illumination, les porteurs sont surtout générés dans la zone de charge d'espace du CdTe de type p. Donc la collecte des porteurs se fait par le champ plutôt que par la diffusion. Comme il n'y a presque pas de zone de charge d'espace dans le CdS qui est fortement dopé et parce que la durée de vie des porteurs minoritaires est très courte, la couche CdS est en fait une couche morte du point de vue photovoltaïque. Il est souhaitable de minimiser son épaisseur pour réduire les pertes d'absorption optique.



Figure 2.10 : Schéma de bandes dans l'hétérojonction CdS /CdTe.

2.11.3 Méthodes de dépôt

L'étape la plus importante est la formation de la couche absorbante en *CdTe* avec une épaisseur de 1.5 à 6 μ m. De nombreuses techniques permettent de préparer des couches de type *p* de bonne cristallinité et de grande mobilité des électrons : sublimation/condensation (SC), une modification de ce processus à savoir sublimation en espace clos (CSS), vaporisation chimique (CS), électrodéposition (ED), sérigraphie (SP), déposition de vapeur chimique (CVD) et sputtering. Chacune des méthodes recensées ci-dessus présente des avantages et des inconvénients qui n'ont pas la même valeur suivant que l'on se place du point de vue du chercheur de laboratoire ou de celui de « l'ingénieur méthodes » d'un centre de production. Bien qu'elles ne donnent pas les plus beaux cristaux, ce sont les méthodes du type CSS qui présentent de loin les plus grandes vitesses de dépôt (jusqu'à 1 μ m/s chez First Solar) et donc sont les plus intéressantes pour un investissement de production de masse

Procédé de sérigraphie

Le procédé de sérigraphie (SPR) de Matsushita-Panasonic est d'une extrême simplicité puisqu'il met en œuvre cinq machines à sérigraphier et trois fours à passage :

> sérigraphie d'une couche d'Ag-In sur un support de verre borosilicaté suivi de la sérigraphie d'une pâte de CdS recuite sous atmosphère d'azote à 690 °*C* ;

> sérigraphie d'une pâte de CdTe recuite à 620 °C sous atmosphère d'azote ;

sérigraphie d'une pâte de carbone suivie de la sérigraphie puis cuisson d'une couche d'Ag formant la grille positive face arrière.

Compte tenu de la simplicité, les performances à 8,7 % sur 1 200 cm^2 peuvent être jugées comme relativement bonnes.

Procédé par électrodéposition

Le verre est recouvert d'un oxyde d'étain (SnO_2) déposé par CVD en très grande série dans un four de float par le fabricant de verre. La couche de CdS est déposée chimiquement par CBD (procédé « electroless ») à partir d'une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque, qui complexe les ions Cd2⁺ et de la thiourée comme source des ions soufre. L'épaisseur optimale est d'environ 80 nm ; les paramètres du dépôt sont faciles à contrôler. L'absorbeur est une couche de *CdTe* beaucoup plus lente et plus difficile à déposer. C'est une voie électrochimique contenant les ions Cd2⁺ et , nécessitant une injection de courant de façon suffisamment homogène sur toute la surface pendant une durée relativement longue (6 h environ pour une couche de $2 \mu m$) et suivie d'un recuit à 400 °C. Le changement d'échelle lors du passage du laboratoire au pilote a posé de sérieux problèmes d'homogénéité. On imagine les difficultés pour le passage en production sur des modules de 60 $cm \times 120 cm$. Le contact ohmique peut être obtenu par différentes méthodes, toutes basées sur le fait qu'il faut enrichir la couche en Te. On mentionnera l'utilisation du Cu suivi d'un dépôt de Ni, mais on utilise aussi le carbone, suivi d'une évaporation d'Al et de Ni. Les interconnexions des cellules se font grâce à trois rayures laser comme indiqué sur la figure 2.11. Les tests de vieillissement accélérés font apparaître une légère dégradation de la résistance série conduisant à une perte de rendement de 1% après 1000 h d'exposition.



Figure 2.11 : Vue en coupe de l'interconnexion monolytique en tuiles d'un module *CdTe*.



2.11.4 Réponse spectrale

Figure 2.12 : Réponses spectrales de cellules *CdTe* mesurées au NERL et dépendantes de méthodes de dépôt [39].

La figure (2.12) montre comment la réponse spectrale dépend des méthodes de dépôt. Les meilleurs résultats obtenus à ce jour l'ont été par l'équipe de T. L. Chu et Sh. S. Chu de l'université de « South Florida » qui ont déposé le *CdS* par CBD et le *CdTe* par CSS ; ils ont en outre ajouté un film de MgF₂ agissant comme antireflet sur la surface du verre. Ils obtiennent :

- > un facteur de qualité de n = 1.6;
- > une densité de courant de saturation $Js = 2 \times 10 11 A/cm^2$;
- > une tension de circuit ouvert Vco = 0,843 V;
- > une tension d'utilisation Vpm = 0.720 V;
- > une densité de courant de court-circuit Jcc = 25.1 mA/cm2;
- > un facteur de forme FF = 0.745;
- > un rendement de 15.8 % sous un spectre AM 1.5.

2.11.5 Performances

Tous ces procédés ont conduit à des rendements compris entre 10 et 16 %. Les records mondiaux de 15,8 % (1993) et de 16,9 % (1997) ont été obtenus en utilisant la technique CSS (Close Space Sublimation) qui n'est en réalité qu'une modification d'un processus d'évaporation où la différence de température et la distance entre source et substrat sont minimisées. Le CdTe se sublime de façon congruente, ce qui permet de le vaporiser à partir de creusets ouverts. Ces rendements élevés ont été obtenus à une température de substrat d'environ 600 °C ce qui a exigé l'usage d'un substrat de verre en borosilicate. L'utilisation de verre ordinaire (« soda-lime ») moins cher a donné des rendements inférieurs (12 %) dus à la température de dépôt plus basse. À cause de son taux élevé de dépôt d'environ $10 \,\mu m/min$ la technique CSS convient bien pour une production en série. En effet, ANTEC Solar GmbH et First Solar LLC (États-Unis) produisent de grands modules dans des unités de production de capacité supérieure à 10 MWc/an sur la base de cette technique. La Société américaine First Solar a annoncé un nouveau record mondial d'efficacité obtenu avec une cellule solaire en CdTe. En atteignant un rendement de 17,3% en laboratoire elle a ainsi dépassé le précédent record enregistré en 2001 à 16.7% et montre que cette technologie peut encore progresser. Avec un des coûts de production les plus bas à 0,75 \$/W cette technologie obtient actuellement un rendement moyen de l'ordre de 11.7% en production chez First solar qui compte atteindre les 13 à 14% d'ici 2013.

L'électrodéposition à partir de solutions aqueuses se fait à basse température avec des vitesses de dépôt de $0,06 \,\mu m/min$ typiquement (200 fois moins vite que la méthode CSS). Des rendements de 14 % pour les petites cellules et au-dessus de 8 % pour des modules de $30 \times 30 \, cm^2$ ont été obtenu]. Entre 1999 et 2001, BP Solar aux États-Unis, a pratiqué une production en série de *CdTe* en utilisant cette technologie.



Figure 2. 13: Fabrication d'un panneau solaire CdTe.[40]



Figure 2.14 : Panneau photovoltaïque en tellurure de cadmium [41].

2.11.6 Toxicité

Les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du cadmium limitent les tentatives de développement de cette filière. Pourtant, le *Cd* est un élément déjà utilisé dans l'industrie dans des proportions bien plus considérables ; il est produit à partir de l'extraction du *Zn* à raison de 20 000 t/an ; jusqu'à une date récente, il était très utilisé comme pigment des peintures rouges, et comme stabilisant pour le *PVC*. Il reste utilisé dans les accumulateurs au *NiCd*. Une usine fabriquant 2 *MW* de cellules photovoltaïques au *CdTe* en produirait seulement 60 *kg/an* (soit moins d'un gramme par module de 30 *W*).

L'élément *Cd* présente une toxicité certaine quand on s'y trouve exposé de façon chronique (dans le long terme, il peut provoquer des dysfonctionnements rénaux ou des cancers du poumon) ; les composés du *Cd* tels que *CdO*, CdCl₂, CdSO₄, sont très solubles dans l'organisme humain. Ils sont donc dangereux, surtout au cours du processus de fabrication. Les fumées de *CdO* en particulier peuvent être très nocives. Cependant, de nombreuses études ont montré que les modules peuvent être produits avec des risques industriels normaux et que des techniques convenables existent pour le traitement des déchets. Certaines protections sont donc à prendre par les opérateurs dans le procédé de fabrication : manipulation des solutions, rejets, évacuation des fumées, d'où la nécessité de visites médicales à intervalles réguliers. En fait, dans le procédé ED, les opérateurs sont en général exposés à des concentrations 100 fois plus faible que la recommandation donnée par le HSE EH 40/93 (*Occupational exposurelimits : ISBN 011 882080X*) qui est pour le Cd de 0,05 mg/m³ par 8 *h* d'exposition. La concentration létale est de 290 mg/m^3 pendant 10 *min*.

Plusieurs recommandations issues de la Commission européenne ont limité la production et l'utilisation du *Cd* dans l'industrie. *CdS* et *CdT*e ne sont pas solubles dans l'organisme ; *CdTe* en particulier est un composé extrêmement stable qui ne présente pas de toxicité sous cette forme. Le produit fini sous forme de module encapsulé ne présente donc aucun danger, même en cas d'incendie. Le battage médiatique autour du Cd risque fort cependant d'empêcher le développement de cette filière sur la base d'arguments plus émotionnels que scientifiques, ce qui fait dire aux acteurs de la filière que le cadmium est plus politiquement dangereux que chimiquement toxique. Ces questions nécessitent une attention supplémentaire maintenant qu'il devient obligatoire de définir des stratégies de fin de vie ou de recyclage des modules.

2.11.7 Production

Dès l'extrapolation à court terme des données des petits pilotes de production en exploitation permettait d'espérer faire passer le coût usine de production de grands modules sous la barre symbolique des $3 \in /Wc$ pour une unité de production de 3 *MW* de capacité avec un coût matière de l'ordre de $1,2 \in /W$ et des amortissements de l'ordre de $0,8 \in /W$. Sur ce point, on peut utilement se référer à une étude comparative des coûts de production des trois filières films minces (a-Si:H, CdTe, CIS) réalisée par le consortium BP Solar, ZSW, PST, Pour la première fois, les coûts de production de l'entreprise américaine First Solar, qui est le premier producteur mondial des cellules photovoltaiques en 2009 ,produit des cellules à couches minces au Tellurure de cadmium (CdTe), sont tombés au dessous d'un dollar par watt(0.98 \$/Watt).

2.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions sur le rayonnement solaire et les mécanismes induits lors de son interaction avec les matériaux semiconducteurs, comme l'absorption, la génération et la recombinaison des porteurs de charges.

Nous avons ensuite expliqué le fonctionnement des cellules photovoltaïques et leurs caractéristiques principales ainsi que les paramètres limitant leur rendement.

On a cité aussi quelque type des structures et matériaux utilisés également pour la conversion photovoltaïque, et enfin on a donné un aperçu sur la filière CdS/CdTe qui fait l'objet du chapitre 3 d'où' on va faire une optimisation de quelques paramètres à l'aide du logiciel SCAPS-1D.

CHAPITRE 3

OPTIMISATION DES PERFORMANCES DE LA CELLULE SOLAIRE CONVENTIONNELLE *CdS/CdTe*.

3.1 Introduction :

Les cellules solaires en couches minces basées sur l'hétérojonction CdTe sont des dispositifs attrayants pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique [1]. Ils sont considérées actuellement comme des cellules solaires de deuxième génération à rendement élevé et à faible coût [42,43,44,45,46,47]

Les recherches menées actuellement dans le domaine de modélisation de ces cellules sont très avancées et les programmes numériques de simulation peuvent être utilisés pour simuler les cellules réalistes à partir des mesures de caractérisation. Parmi ces programmes, on cite SCAPS-1D [48], PC1-D [49], AMPS-1D [50], ADEPT [51]......

La modélisation numérique peut aider à comprendre le comportement des cellules solaires, et peut donner des idées en plus pour varier les structures et les paramètres pour améliorer ces performances [1,52,53].

En effet, ce type de cellules possède une structure électronique compliquée (Les bandes de ces différentes couches peuvent présenter des discontinuités, et les pièges à l'interface peuvent être présents entre les couches [1].) comparée à une cellule Silicium par exemple, donc le besoin de la modélisation numérique est nécessaire.

La simulation numérique nous permet d'ouvrir le champ pour la conception de nouvelles structures avec un meilleur rendement et performances. Le but est d'augmenter le rendement de la conversion de la cellule, en améliorant le Vco, Jsc et FF à travers la modélisation numérique avant d'entamer le processus de fabrication de la cellule.

Dans ce chapitre, on va s'intéresser à l'optimisation des paramètres (épaisseur et dopage de la cellule solaire conventionnelle $SnO_2/CdS/CdTe$ pour avoir un bon rendement à l'aide du logiciel SCAPS-1D [48, 51,52, 53]. Habituellement, les paramètres à optimiser sont l'épaisseur de la cellule, les niveaux et les profils de dopage, les propriétés de transport des porteurs de charge à savoir : la duré de vie, la mobilité, la vitesse de recombinaison en surface...etc.

Pour déterminer les valeurs optimales des différents paramètres qui donnent un rendement maximum, on doit passer essentiellement par l'étude des caractéristiques (J-V) pour déterminer les valeurs de facteurs caractérisant les cellules tels que le courant de court circuit, la tension de circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement.

3.2 Méthodologie de travail :

Pour simuler l'influence des différents paramètres, on va tout d'abord définir la cellule solaire avec un ensemble de paramètres fixés, puis on va faire varier ces paramètres un par un (les autres restants fixes) afin d'analyser leur influence sur la caractéristique J-V de la cellule solaire et l'efficacité quantique.

3.3 Présentation de la structure conventionnelle :

La figure 3.1 montre la structure de la cellule solaire la plus couramment employé qui est constituée de l'empilement : verre /TCO/n-CdS/ p-CdTe/ contact arrière sur un superstrat verre/oxyde-conducteur-transparent (TCO).Cette configuration est appelée superstrat [47,54, 55, 56,57]

➢ La couche de verre : joue le rôle d'un support mécanique. Le verre est transparent à la lumière incidente, L'autre face du verre est recouverte d'une couche anti-réflective pour améliorer ces propriétés optiques.

> La couche *TCO* : un oxyde conducteur transparent fortement dopé (n^+), il joue le rôle du contact avant avec une large bande interdite. Souvent, la couche

TCO est fabriquée à base d'oxyde d'étain (SnO_2) ou bien d'oxyde d'étain d'indium (*ITO*). A basse température, le matériau de choix est l'*ITO* pour le processus de déposition de *CdS* et *CdTe*; et pour la déposition de *CdTe* et *CdS* à haute température. Le SnO_2 est le meilleur matériau, puisque il est stable.

> La couche CdS: est toujours utilisée en tant que couche tampon. Les exigences de cette couche intermédiaire sont qu'elle soit de type n et à large gap (Son gap de 2.4 eV à 300°k). Son rôle résume dans la formation d'une hétérojonction avec la couche absorbante qui est de type p avec un gap plus étroit.

Le *CdS* est utilisé afin de pouvoir le champ de la jonction pour la séparation des porteurs minoritaires photogénérés, cette couche fenêtre va absorber la lumière dans la région de courtes longueurs d'onde. La lumière absorbée dans le *CdS* ne contribue pas significativement dans le photocourant collecté, il est souhaitable que cette couche soit d'une épaisseur minimale.

> La couche *CdTe* : présente la couche absorbante ou active, elle est dopée (p) , avec son gap direct de 1.5 *eV* qui est une valeur idéale pour la conversion de l'énergie solaire et son coefficient (> $10^5 cm^{-1}$) fait que la totalité du spectre solaire est absorbé sur une profondeur de $2\mu m$, , la photogénération des porteurs se passe essentiellement dans cette couche Elle est moins fortement dopée que celle de *CdS*, donc la zone de déplétion se produit principalement dans la base par conséquent dans cette dernière, la plupart de la génération et la collection des porteurs se produit. L'épaisseur de cette couche est typiquement entre 2 et10 μm .

Le contact arrière : généralement c'est de l'or (Au) ou de l'aluminium (Al).Il est caractérisé par une faible résistance série à la couche *CdTe*. Le *CdTe* dopé p est difficile pour produire un contact ohmique, et aussi la jonction arrière va afficher quelques caractéristiques de la diode Schottky.



Figure 3. 1 : Structure conventionnelle de la cellule solaire à couche mince CdS/CdTe [46].

3.4 Les paramètres d'entrées :(Baseline parameters)

Un modèle de dispositif à trois couches de la cellule solaire $SnO_2/CdS/CdTe$ fait l'objet de nos simulations dans ce chapitre. Les paramètres des matériaux sont listés dans l'ANNEXE 2, ou' *S* est la vitesse de recombinaison surfacique, d est l'épaisseur, ΔE_C est le décalage de la bande de conduction, $N_{DG(AG)}$ est la densité de défauts (donneur-accepteur), et w_G est la largeur de la distribution d'énergie de l'état de défaut, $E_{D(A)}$ est l'énergie pic de l'état de défaut. Les autres symboles ont leurs définitions usuelles.

Les spectres d'absorption sont basés sur les résultats expérimentaux pour les films polycristallins *CdS* et *CdTe*, et le spectre d'illumination standard est assumé. Le *SnO*₂ est utilisé comme oxyde conducteur transparent, les bandes de conduction à l'interface *SnO*₂/*CdS* sont assumées à être alignées avec $\Delta E_c = 0$, depuis qu'il semble qu'il ya aucune preuve pour déterminer ce décalage. La couche *CdS* est assumée à être compensée, mais suffisamment photoconductrice, ces détails ont un faible effet sur le transport et l'illumination de la cellule. La plupart des résultats théoriques et expérimentaux montrent que ΔE_c à l'interface *CdS/CdTe* est entre (-0.3eV et -0.1eV) et qui sont cohérentes avec les résultats théoriques utilisés [46,59].

La densité des trous dans CdTe est prise à être $2 \times 10^{14} cm^{-3}$ et la densité du niveau de défaut donneur est choisie à être $2 \times 10^{13} cm^{-3}$, on a utilisé $2 \times 10^{14} cm^{-3}$ pour la densité des trous et la densité de défaut.

Aussi bien, la densité de défaut et les sections efficaces de captures sont indépendamment spécifiées et les durées de vie résultantes pour les électrons et les trous sont les paramètres clefs :

$$\tau_p = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_t}$$

avec N_t est la densité de piège qui agit sur les centres de recombinaison des électrons et trous

$$\tau_n = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t}$$

Les paramètres du modèle sont choisis comme la durée de vie de l'électron à partir du modèle SRH dans le régime quasi neural du volume de la base CdTe dopé p est 0.5ns, et la longueur de diffusion des porteurs de $0.6\mu m$ est plus courte que l'épaisseur de la couche CdTe.

La durée de vie des trous est prise à être trois fois plus grande que celle de l'électron, contrairement pour les électrons il n'ya pas une attraction électrostatique entre les défauts donneurs et les trous.

Les paramètres de simulation dans notre cas sont :

- Les épaisseurs des couches.
- Le profile du dopage des couches.
- L'effet de la température

Dans nos simulations, on fait varier un des paramètres précédents tandis que les autres paramètres sont maintenus constants.

3.5 Optimisation de la cellule solaire $SnO_x/CdS/CdTe$:

3.5.1. Optimisation de la base :

<u>Effet de la variation de l'épaisseur de la base sur la caractéristique</u>
<u>J-V et la réponse spectrale Q(λ) :</u>

La base de la cellule est la couche *CdTe* qui est la partie la plus active du dispositif, c'est la' ou' se crée la majorité des porteurs minoritaires, responsable du courant photovoltaïque de la cellule. Il est important de pouvoir prévoir l'épaisseur et le dopage de cette couche qui nous donnerait le meilleur rendement.

A travers le batch mode qui est une facilité offerte par SCAPS-1D, on peut voir l'allure des caractéristiques ainsi que l'efficacité quantique Q(x) pour des épaisseurs de la couche absorbante de 1 à10 μm . On tire les valeurs des paramètres de la cellule solaire et on les trace pour chaque épaisseur.

La figure 3.3 montre la variation de la tension du circuit ouvert V_{co} , la densité du courant de court circuit J_{sc} , le facteur de forme FF et le rendement η en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante.

La figure 3.2 (a) montre que les caractéristiques J-V s'améliorent de $1\mu m$ jusqu'à $4\mu m$ ce qui est justifié par la figure 3.3 d'où' le V_{co} augmente, J_{sc} augmente, le *FF* diminue et le rendement η augmente. Et pour des épaisseurs supérieurs à $4\mu m$ le *FF* et le rendement η continuent à diminuer, tandis que V_{co} et J_{sc} croient avec l'augmentation de l'épaisseur de *CdTe*

La figurer (3.2.b) montre la courbe de l'efficacité quantique Q(λ) qui est une bande de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (300*nm*) à l'infrarouge (900*nm*).Cette efficacité est inférieure à 5% pour les longueurs d'onde en dessous de 320*nm*. Elle augmente jusqu'à une valeur de 87%. A partir de la', on remarque que l'efficacité quantique est affecté par la variation de l'épaisseur de la base. La courbe la plus basse est pour une épaisseur de 1 μ *m*, la ligne au dessus est pour $L_{CdTe} = 2\mu m$, les autres courbes seront supperposées.



Figure 3.2 : a) caractéristique J(V) et b) L'efficacité quantique Q(λ) pour des épaisseurs de la couche *CdTe* de 1 à 10 μ m.



Figure 3.3 : Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche CdTe.

La figure (3.3) montre que pour η =16% , $L_{CdTe} = 4\mu m$.

2. Optimisation de dopage de la couche CdTe:

Comme on a déjà mentionné au début de ce chapitre la base est dopée p, on va faire varier le dopage de cette couche en tenant en compte l'épaisseur de la base qui nous donne le meilleur rendement c.-à-d. $4\mu m$. On va faire varier son profil de dopage de 2.10¹² jusqu'à 2.10¹⁷ (figure 3.4)



Figure 3.4 : Les caractéristiques J - V et les réponses spectrales pour des dopages de CdTe de 2. 10^{12} jusqu'à 2. $10^{16}(cm^{-3})$.

La valeur du dopage qui correspond à un rendement de 16% est $2.10^{14} cm^{-3}$ (voir la figure 3.5)



Figure 3.5: Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction du dopage de la couche CdTe.

3.5.2 Optimisation de la couche fenêtre CdS:

1. Effet de l'épaisseur de la couche fenêtre CdS:

La figure 3.4 illustre la caractéristique J-V et la réponse spectrale Q(α) pour des différentes épaisseurs de la couche , en prenant bien sur les valeurs optimaux de la couche absorbante ($L_{cdTe} = 4\mu m$, $N_{AcdTe} = 2.10^{14} cm^{-3}$).

Il est c'est claire que pour une couche épaisse de *CdS* qui absorbe plus les photons avec $\lambda < 520nm$ et les porteurs générées dans *CdS* ne contribuent pas (avec ces données dans la plupart des cellules réelles). Ainsi pour les couches tampons optiques, plus elles sont fines plus elles sont meilleurs.



Figure 3.6 : (a) caractéristique J(V),(b) L'efficacité quantique Q(x) pour des épaisseurs de *CdS* de *0.025 jusqu*'à 0.20 μm .

On fait varier l'épaisseur de la couche fenêtre *C*dS de 0.025jusqu'à $0.20 \ \mu m$, et on trace les paramètres de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre.

On remarque que les caractéristiques J - V (Figure 3.6.a) s'améliorent avec la diminution de l'épaisseur de la couche CdS ce qui est justifié par la figure 3.7 ou' les paramètres prennent des valeurs maximales pour les valeurs les plus petites de L_{cdS} .

Il est évident d'après la figure (Figure 3.6.b) que l'efficacité quantique est considérablement affectée par la diminution de l'épaisseur de la couche fenêtre. Donc plus l'épaisseur de *CdS* diminue plus on a de meilleurs performances de la cellule, d'où l'épaisseur optimale de *CdS* est $0.025\mu m$.



Figure 3.7 : Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche fenêtre.

2. Optimisation de dopage de la couche fenêtre CdS:

De la même manière, on va faire varier le dopage de la couche fenêtre de 10^{14} à 10^{19} (cm^{-3}), en tenant en compte des valeurs optimaux de la couche absorbante, et la valeur optimale de l'épaisseur de la couche fenêtre.



Figure 3.8 : (a) caractéristique J(V),(b) L'efficacité quantique Q(λ) pour des dopages de *CdS* de 10¹⁴ à10¹⁸*cm*⁻³.

On remarque que plus le dopage de la couche fenêtre augmente plus le rendement et le facteur de forme augmentent mais le J_{sc} diminue.

Les paramètres de la cellule solaire ne changent pas de valeurs à partir d'une valeur de dopage de 10^{18} , avant cette valeur le rendement, le V_{co} et le facteur de forme augmentent puis ils se stabilisent, le J_{sc} diminue puis ils se stabilisent ce qui est illustré par la figure 3.9.

Donc pour un rendement de 16% , on aura un dopage optimale de $1.1 * 10^{18} (cm^{-3})$



Figure 3.9 : Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction du dopage de la couche fenêtre CdS de la cellule solaire CdS/CdTe.

La figure 3.8.b montre que la réponse spectrale est clairement affectée pour un intervalle de longueur d'onde allant de 325à 525 nm 3.5.3 Optimisation de la couche antireflet TCO :

1. 1 Optimisation de l'épaisseur de la couche anti reflet :

De la même façon, On va faire varier l'épaisseur de la couche antireflet de 0.1 jusqu'à $1.0 \,\mu\text{m}$. , en tenant en compte les valeurs optimales des couches précédentes *CdS* et . La figure 3.10 donne à travers le batch mode l'allure des caractéristiques et la réponse spectrale pour plusieurs épaisseurs de la couche *TCO*.





On remarque que pour des valeurs de L_{TCO} de 0.1 à 1µm les paramètres de la cellule solaire diminuent et pour une épaisseur de 0.5µm on a un rendement de 16%, qu'on va la considérée comme épaisseur optimale.(voir figure 3.11)

Et pour l'efficacité quantique (Figure 3.10.b), on remarque que l'efficacité quantique est clairement affectée dans l'intervalle [300,400] c'est la région infrarouge.



Figure 3.11: Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction de l'épaisseur de la couche *TCO*.

2 Optimisation du dopage de la couche TCO :

On fait varier le dopage de 10^{14} jusqu'à 10^{19} , avec une épaisseur de $0.5 \mu m$ et on trouve la caractéristique J-V et la réponse spectrale de la figure (3.12).







Figure 3.13: Variation de V_{co} , J_{sc} , FF et η en fonction du dopage de la couche *TCO*.

On remarque aussi d'après la figure 3.11 que la caractéristique J-V et la réponse spectrale ne sont pas affectés par la variation du dopage de la couche TCO.

La figure (3.12) montre que V_{co} diminue, J_{sc} augmente, *FF* augmente et que pour $\eta = 16\%$ $N_D TCO = 10^{17} (cm^{-3})$

3.6 Effet de la température sur les performances de la cellule solaire CdS/CdTe

Dans cette partie, en tenant en compte des paramètres optimaux cités audessus, on va voir l'effet de la température qui va être varié de $300^{\circ}K$ à $400^{\circ}K$ sur les caractéristique J-V et la réponse spectrale Q(a)



Figure 3 .14 : a) Caractéristiques J-V et b) réponse spectrale Q(λ) pour des températures de 300 à 400°*K*

La figure 3.13.a) montre que plus la température augmente plus les performances des caractéristiques J-V diminuent (ce qui est expliqué dans la figure 3.13) et que le meilleur rendement est donné pour la température $300^{\circ}K$.

Pour la figure 3.13.b) Q(*x*), on remarque que l'efficacité quantique n'est pas affectée par la variation de la température.

L'influence de la température sur V_{co} est normale : V_{co} décroit avec l'augmentation de la température conformément à la théorie simple de Schockley. Une simple expression pour cela est :

$$\frac{dV_{co}}{dT} = \frac{1}{q} \frac{dE_g}{dT} - \frac{1}{T} \frac{3kT}{q} - \frac{1}{T} \left(\frac{E_g}{q} - V_{co}\right)$$

Le premier terme inclus la dépendance de la température sur le gap (E_g décroit avec T). Le second terme est la dépendance de la température sur Nc, Nv et la densité d'états effective. Le dernier terme est généralement dominant pour les pertes de recombinaison.

D'un autre coté, les seules dépendances présentées dans SCAPS sont en kT, dans Nc,Nv et la relation d'Einstein entre la constante de diffusion D et la mobilité μ ; tout les autres paramètres sont assumés à être indépendants de la température. Ainsi également, les paramètres de recombinaison et dopage ne dépendent pas de la température dans la densité de courant de court circuit ou bien l'efficacité quantique.



Figure 3.15 : Effet de la température sur les performances de la cellule *CdS/CdTe*.

On remarque que lorsque la température augmente les paramètres de la cellule solaire diminuent. On a un rendement maximale 16% à $T = 300^{\circ}K$.

Donc l'augmentation de la température à un impact négatif sur les performances de la cellule solaire.

On conclue que pour un rendement de 16%, on aura $V_{co} = 0.8704$ eV, $J_{sc} = 24.132382$ mA, FF=76.18, à $T = 300^{\circ}K$ avec :

	Epaisseur (µm)	Dopage (cm ⁻³)
TCO	0.5	10 ¹⁷
CdS	0.025	1.1.10 ¹⁸
CdTe	4	2.10 ¹⁴

Tableau 3.1 : Résultat de l'optimisation de la cellule *CdS/CdTe*.

3.7 La puissance maximale délivrée par la cellule :

A l'aide du logiciel Scaps-1d, on peut tracer la puissance maximale délivrée par la cellule CdS/CdTe, les résultats sont affichés dans le tableau 3.2 et le tracé est représenté dans la figure (3.16).

LCdTe (µm)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4	4.5	5.0
Pmax(mW)	11.82	13.76	14.93	15.61	16.02	16.1	16.09	16	15.89	15.7

Tableau 3. 2: Valeurs des puissances maximales en fonction de l'épaisseur de la couche *CdTe*.



Figure 3.16 : Pmax en fonction de l'épaisseur CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe.

On constate que la puissance maximale délivrée par la cellule solaire CdS/CdT est maximale de 2.5 jusqu'à $4\mu m$ qui est entre 16 et 16.1 mW.

3.8 Comparaison des résultats obtenus avec d'autres travaux :

3.8.1 Comparaison de l'optimisation de la couche CdTe :

On va comparer nos résultats de simulation par SCAPS-1D avec ceux trouvés dans la référence [57].

Pour la variation de *Vco* en fonction de l'épaisseur de la couche *CdTe*, on remarque que les résultats de notre simulation sont proches avec ceux trouvés dans la référence 2[57] surtout pour les épaisseurs 0.5 et $3\mu m$ et se divergent pour les résultats trouvés dans 1[57] (Figure 3.17), (Tableau 3.3).

Pour la variation de *Jsc* (Figure 3.18) et pour la même épaisseur les résultats se rapprochent de la référence [57] et une petite différence est

remarquée par rapport à nos résultats de simulation par SCAPS-1D (Tableau 3.4).

En ce qui concerne le facteur de forme et le rendement Figure 3.19 et Figure 3.20, les résultats de la référence [57] sont rapprochés et s'éloignent de nos résultats de simulation (Tableau 3.5, tableau 3.6) ;

3.8.1.1 Comparaison de Vco:

$L_{CdTe}(\mu m)$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Vco (v)scaps	0.692	0.713	0.736	0.796	0.833	0.850	0.859
Vco1(v)[57]	0.425	0.640	0.650	0.675	0.600	0.700	0.725
Vco2(v)[57]	0.6870	0.785	0.780	0.800	0.800	0.820	0.800

Tableau 3. 3 : Représentation des valeurs de *Vco* en fonction de l'épaisseur de la couche *CdTe*.



Figure 3.17 : Validation de la tension Vco en fonction de l'épaisseur CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe

3.8.1.2 Comparaison du Jsc :

$L_{CdTe}(\mu m)$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Jsc (mA	20.92	22.35	23.02	23.60	23.85	23.99	24.00
/cm2)scaps							
Isc1(mA	17.8	18.5	10	20.5	20	21.8	20.5
J301(1121	17.0	10.5	17	20.5	20	21.0	20.5
/ <i>cm</i> 2)[57]							
Jsc2(ma	16.3	18	18.3	20	19.5	20.5	19.8
/cm 2[57])							

Tableau 3.4 : Représentation des valeurs de Jsc pour différentes épaisseurs de lacouche CdTe.



Figure 3.18 : Validation de la densité de courant Jsc en fonction de l'épaisseur CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe.

3.8.1.3 Comparaison du facteur de forme :

$L_{CdTe}(\mu m)$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
FF(Scaps)	81.63	81.22	79.37	78.96	78.55	77.03
<i>FF</i> 1[57]	35	60	60.30	50.90	50.80	62.00
FF2[57]	40.20	60.40	60.30	65.20	69.00	69.00

Tableau 3.5: Représentation des valeurs de facteur de forme pour différentesépaisseurs de la couche CdTe.



Figure 3.19 : Validation du facteur de forme en fonction de l'épaisseur CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe.

$L_{CdTe}(\mu m)$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
η scaps(%)	11.83	13.02	13.77	14.93	15.71	16.02	16.10
η1 (%)	5.0	9.0	9.2	10.00	10.80	12.0	12.2
η 2 (%)	2.8	7.0	7.1	8.6	8.2	8.6	9.0

3.8.1.4 Comparaison du rendement η :

Tableau 3.6 : Représentation des valeurs des rendements pour différentesépaisseurs de la couche CdTe



Figure 3.20 : Validation de rendement en fonction de l'épaisseur CdTe de la cellule solaire CdS/CdTe.

3.8.2 Comparaison de l'optimisation de la couche CdS

Pour l'optimisation de la couche fenêtre , on va comparer nos résultats trouvés par Scaps - 1D avec ceux trouvés par un autre logiciel de simulation désigné pour les dispositifs de cellules solaires qui est AMPS - 1D.

On remarque que pour une épaisseur minimale de la couche fenêtre $0.02\mu m$, les valeurs de *Vco* et *Jsc* sont rapprochés. Voir les figures (3.21 et 3.22) et aussi les tableaux (3.7 et 3.8).

Pour le *FF* les valeurs ne sont pas beaucoup loin 80% et 76.18%. (voir figure 3.23 et tableau 3.9).

Et finalement, les valeurs obtenus ne divergent pas 17.8% et 16% (voir figure 3.24 et tableau 3.10).

$L_{CdS}(\mu m)$	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150	0.175
Jsc (mA	24.80	24.50	24.50	24.50	24.20	24.00
/cm2)AMPS						
— 1 <i>D</i>						
Jsc (mA	24.132	23.17	22.41	21.81	20.92	20.59
/cm2)SCAPS						
— 1 <i>D</i>						

3.8.2.1Comparaison de Isc :

Tableau 3.7 : Représentation des valeurs de la densité *Jsc* pour différentes épaisseurs de la couche *CdS*.


Figure 3.21 : Validation de la densité de courant Jsc en fonction de l'épaisseur CdS de la cellule solaire CdS/CdTe

$L_{CdS}(\mu m)$	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150	0.175
Vco (v)AMPS	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
— 1 <i>D</i>						
Vco (v)SCAPS	0.870	0.869	0.868	0.867	0.866	0.865
— 1 <i>D</i>						

3.8.2.2 Comparaison de Vco

Tableau 3.8 : Représentation des valeurs de *Vco* pour des épaisseurs de la

couche CdS



Figure 3.22 : Validation de la tension Vco en fonction de l'épaisseur CdS de la cellule solaire CdS/CdTe

L _{CdS} (μm)	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150	0.175
FF (%)AMPS	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
— 1 <i>D</i>						
FF (%)SCAPS	76.18	76.12	76.07	76.02	075.96	75.93
— 1 <i>D</i>						

3.8.2.3 Comparaison de l	FF
--------------------------	----

Tableau 3.9 : Représentation des valeurs de FF pour des épaisseurs de la couche

CdS



Figure 3.23 : Validation du facteur de forme FF en fonction de l'épaisseur de la couche CdS de la cellule solaire CdS/CdTe.

$L_{CdS}(\mu m)$	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150	0.175
η(%) <i>AMPS</i>	17.8	17.8	17.8	17.8	17.5	17.3
— 1 <i>D</i>						
η (%) <i>SCAPS</i> - 1 <i>D</i>	16.00	15.33	14.81	14.38	13.77	13.54

<u>3.8.2.4 Comparaison de η </u>

Tableau 3.10 : Représentation des valeurs de η pour des épaisseurs de la couche CdS



Figure 3.24: Validation du rendement η en fonction de l'épaisseur de la couche *CdS* de la cellule solaire *CdS/CdTe*

3.9 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a pu déterminer les paramètres optimaux (dopage, épaisseur et température) pour un rendement théorique de 16%, pour une température optimale $T = 300^{\circ}K$.

Par la suite, on a pu comparer nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature.

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA STRUCTURE $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$.

4.1 Introduction

Dans cette partie, on va étudier la structure de cellule solaire $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$). D'abord, on va étudier la contrainte entre la couche $Cd_{1-x}Zn_xTe$ et le substrat CdTe, le désaccord de maille ε qui va nous limiter la composition du zinc à incorporer dans la matrice hôte CdTe. Ensuite, on va voir l'effet de cette contrainte sur l'énergie de la bande interdite et le coefficient d'absorption de la couche $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Et finalement, on va calculer le la tension du circuit ouvert V_{CO} , le facteur de forme FF et le rendement η de la cellule solaire en fonction de la composition du zinc .

4.2 La structure SnO2/CdS/Cd1-xZnxTe/CdTe

Dans notre étude, la structure $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$ qui est représentée dans la figure 4.1 repose sur les caractéristiques que possèdent le SnO_2 (oxyde d'étain) et le *CdS*.

> Le SnO_2 : L'oxyde d'étain a une haute conductivité lorsqu'il est dopé, une large bande interdite (3.6 *eV*) et un indice de réfraction compris entre 1.9 et 2, il peut être donc utilisé comme électrode supérieure afin de réduire la densité de la grille métallique, et il joue le rôle d'une couche fenêtre et de revêtement antireflet, c'est un TCO (Transparent Conductor Oxyde)

► Le *CdS* avec un gap de 2.4 *eV*, qui va réduire l'effet du désaccord de maille entre le TCO et l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Cette couche est transparente pour les longueurs d'onde au-dessus de 520*nm*, donc elle est souvent considérée comme une couche fenêtre, elle peut être considérée technologiquement comme une couche morte à cause de sa faible épaisseur (0.025 µm) [31]. > La couche absorbante est constituée de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Elle va absorber les photons d'énergies supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite. De cet effet les électrons immigrants de la bande de valence vers la bande de conduction et deviennent libres, un champ électrique au sein de la jonction PN intervient pour dissocier les paires électrons-trous, les trous seront tiré vers la direction du $Cd_{1-x}Zn_xTe$ qui est de type P et les électrons vers le CdTe de type N, afin de collecter ces électrons grâce au champ développé au contacte CdTe/Al (BSF).



Figure 4.1 : Structure de la cellule solaire $SnO2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$.

Les électrodes collectrices en face avant et arrière, permettent la connexion de la cellule à un circuit externe.

4.3 Etude de la contrainte et l'épaisseur critique :

4.3.1 Couche contrainte :

Dans le cas de l'épitaxie de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xTe$ sur le substrat CdTe, l'incorporation du zinc dans la maille cristalline de CdTe fait diminuer le paramètre de maille. Pour $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$, on considère cette variation comme quasi-linéaire qui est donnée par la loi de Végard (voir l'équation 1.1) (figure 4.3) [30]:



Figure 4.2 : Variation du paramètre de maille de $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ en fonction de la concentration du zinc (*x*).

La figure 4.2 montre que le paramètre de maille de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ varie de 6.48 jusqu'à 6.10 A° et le paramètre de maille du substrat CdTe est 6.48 A° , ceci implique qu'on a une contrainte de tension.

Ainsi que le désaccord de maille ou la déformation entre la couche $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ et le substrat CdTe est représenté sur la figure 4.3. A partir de l'équation (1.4), on a calculé le désaccord de maille de notre structure $Cd_{(1-x)}Zn_xTe/CdTe$ en fonction de la composition du zinc. On remarque qu'il ya un grand désaccord entre la couche épitaxiée $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ et le substrat CdTe pour les grandes concentrations du zinc et un faible désaccord de maille pour les petites concentrations du zinc. Pour 10% de zinc le désaccord de maille est égale à 0.3%, tandis que pour 50% de zinc, on aura un désaccord de maille de 2.75%.

Et comme on cherche toujours à réduire la déformation entre les deux couches, on doit travailler dans une faible concentration du zinc.



Figure 4.3 : Variation du désaccord paramétrique en fonction de la concentration de zinc de la structure $Cd_{(1-x)}Zn_xTe/CdTe$.

Il est bien clair d'après la figure 4.3 que pour un désaccord paramétrique inférieur à 2% la concentration du zinc varie entre 0 et 30%.

4.3.2 L'épaisseur critique

Pour calculer l'épaisseur critique de notre système $Cd_{(1-x)}Zn_xTe/CdTe$. On a utilisé le modèle le plus classique qui est celui de K. Koksal et B. Gonul (Voir chapitre). Ce modèle traite le cas d'un matériau faiblement désaccordé par rapport au substrat (désaccord de maille <2%).

La figure 4.4 montre l'épaisseur critique de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ en fonction de la concentration de zinc. On remarque que l'épaisseur critique diminue avec l'augmentation de la composition de zinc (*x*).

Pour une concentration de zinc égale à 10% par exemple l'épaisseur critique vaut à peu prés 1 500 A° .



Figure 4.4 : Variation de l'épaisseur critique en fonction de la concentration de zinc.

4.4 Effets de la contrainte

4.4.1 Effet de la contrainte sur le gap

La figure (4.5) montre la variation du gap des trous lourd et des tours léger de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ épitaxié sur un substrat de CdTedans tout le domaine de

composition. On constate que l'énergie de la bande interdite des trous lourds et des trous légers augmente avec l'augmentation de la concentration de zinc.



CdZnTe/CdTe (Contrainte en Tension)

Figure 4.5 : Variation de l'énergie de bande interdite de la structure contrainte $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ /CdTe en fonction de la concentration de zinc.

4.4.2 Effet de la contrainte sur le coefficient d'absorption

La figure (4.6) nous montre la variation du coefficient d'absorption de en fonction de l'énergie incidente pour des différentes l'alliage ternaire compositions de zinc : 0,20,30,60, 70 et 100%.

On constate que lorsque x augmente le coefficient d'absorption diminue, et cette diminution est expliquée par l'augmentation de la valeur du gap de l'alliage $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ (voir l'équation 1.26)



Figure 4.6 : Le coefficient d'absorption en fonction du flux incident pour plusieurs concentration de Zn de la structure $Cd_{(1-x)}Zn_xTe/CdTe$.

La figure 4.7 montre l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la composition de zinc (x) pour différentes valeurs de l'énergie incidente. Nous constatons que l'augmentation de la fraction de zinc fait diminuer le coefficient d'absorption. Pour une énergie incidente de 2.5 eV, si x augmente de 10% (entre 10 et 20% de zinc), on aura une diminution du coefficient d'absorption de 26%. Et pour une énergie incidente de 2eV, si x augmente de 10% dans le même intervalle, on aura une diminution de cet coefficient de 50%.

Donc il est intéressant de travailler dans un intervalle ou' la concentration de Zn est faible.



Figure 4.7 : Variation du coefficient d'absorption de la structure $Cd_{(1-x)}Zn_xTe/CdTe$ en fonction de la concentration de zinc pour plusieurs énergies incidentes.

4.4.3 États d'interface :

Dans le volume du l'alliage, chaque atome établit des liaisons covalentes avec les atomes voisins ; cependant à la surface de contact avec SnO₂ qui a une périodicité cristalline différente, certains atomes n'établissent des liaisons que dans le demi-plan (Coté alliage), et il reste un coté vide appelée liaisons pendantes (figure 4.8). Cette distorsion du réseau entraine une création des états électriques à l'interface différents de ceux qui existent dans le volume, ces états électroniques sont les états d'interface [38].



Figure 4.8 : Liaisons covalentes et liaisons pendantes

La couche *CdS* réduit les états d'interface en comblant les liaisons pendantes, c'est l'effet de passivation. Cependant, si le désaccord de maille est important, cela crée une contrainte sur le réseau cristallin provoquant une augmentation des dislocations et par voie de conséquence une augmentation de la densité des états d'interface.

La figure 4.9 montre la réduction du désaccord de mailles entre SnO_2 et CdZnTe et CdS et CdZnTe en fonction de la concentration de zinc. D'où l'intérêt d'intercalé une couche CdS.



Figure 4.9 : Variation du désaccord de mailles en fonction de la concentration de zinc.

4.5 Caractéristique courant tension :

La figure 4.10 illustre la simulation, qui donne la caractéristique couranttension J = f(V) de la cellule solaire étudiée pour plusieurs concentrations de zinc.

Avec l'augmentation de la concentration de znic, on observe une dégradation importante de la caractéristique courant-tension. Ce qui implique un abaissement de la puissance délivrée par la cellule, comme il est montré par la figure 4.11, à cet effet l'alliage devient interesant en photovoltaique pour de faibles concentrations de zinc.



Figure 4.10 : Caractéristiques courant-tension pour plusieurs concentration de Zn.



Figure 4.11 : Puissance délivrée par la cellule $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$.

4.6 Tracé des paramètres de la cellule solaire SnO₂/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe.:

4.6.1 Le Vco :

La figure 4.12 illustre les résultats de simulation de la tension de circuit ouvert V_{co} en fonction de la concentration de zinc. On observe une amélioration remarquable de la tension au sein de la cellule avec l'augmentation de la concentration de zinc dans l'alliage.



Figure 4.12 : tension du circuit ouvert en fonction de la concentration du Zinc.

4.6.2 Facteur de forme :

Le facteur de forme FF est un rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule solaire, le courant de court circuit et la tension du circuit ouvert, comme il est indiqué par l'équation suivante :

$$FF = \frac{V_M j_M}{V_{co} j_{sc}}....(4.1)$$

La figure 4.13 montre la variation du facteur de forme en fonction de concentration de Zinc. Un abaissementde ce dernier est optenu avec l'augmentation de la concentration du zinc dans l'alliage, Cette dégradation est liée à la réduction de la puissance qui diminuée avec l'augmentation de la concentration du Zinc.



Figure 4.13 : Facteur de forme en fonction de la concentration du Zinc.

4.6.3 Rendement de conversion :

La courbe de simulation présentée dans la figure 4.14 montre que le rendement de conversion diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de zinc, on peut expliquer cette dégradation par la diminution du facteur de forme et la puissance délivrée par la cellule, le rendement est calculer par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{FF.V_{co}.j_{sc}}{P_i}.$$
(4.2)

avec

 P_i : Puissance incidente (dans notre étude la puissance incidente à la cellule égale à 1 Watt/ cm^2)



Figure 4.14 : rendement de conversion en fonction de la concentration du Zinc.

D'après les simulations de la caractéristique courant-tension, le facteur de forme et le rendement de conversion, il est recommandé dans cette structure de travailler avec des concentrations faibles de zinc à fin d'obtenir un rendement convenable de la cellule solaire.

On a pu tester la structure $SnO_2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$ à l'aide du SCAPS-1D, On a trouvé pour x = 5%

 $\eta = 22.5\%$, *Vco* = 990 *mv* et *Jsc* = 26.00 *mA*

Tandis pour la cellule conventionnelle SnO₂/CdS/CdTe, en utilisant bien sûr les paramètres optimaux trouvés, on a aboutis à :

 $\eta = 16\%$, *Vco* = 0.870 *mv* et *Jsc* = 24.132 *mA*



Figure 4.15 : a) les caractéristiques J - V, à l'obscurité et sous illumination(b) l'efficacité quantique QE calculé avec SnO₂/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe. [Marc BURGELMAN def file]



Figure 4.16 : (a) les caractéristiques J - V, à l'obscurité et sous illumination (b) l'efficacité quantique QE calculé avec SnO₂/CdS/CdTe.def

Finalement, on remarque que le rendement de la nouvelle structure est amélioré par rapport à celle de la cellule conventionnelle (de 16% à 22.5%), ainsi que l'efficacité quantique(elle s'approche de 100% de 650 à 800 nm) mais ceci est assuré pour les petites concentrations de zinc.

4.8 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit la structure de la cellule solaire $SnO2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe$ à base des semiconducteurs II et VI.

Nous avons étudié le désaccord de maille entre les bicouches $(SnO_2/CdZnTe)$ et (CdS/CdZnTe), et la possibilité d'obtention d'un meilleur accord par l'ajout de la couche CdS.

Nous nous somme intéressé également à l'étude de la contrainte au niveau de la jonction pn de la cellule solaire $Cd_{(1-x)}Zn_xTe(p)/CdTe(n)$ et ces effets sur l'énergie de la bande interdite et le coefficient d'absorption, en fonction de la

concentration de zinc .Pour l'application photovoltaïque, il ne faut pas dépasser 10% .

Et finalement, nous nous sommes consacré à la détermination des paramètres de la cellule SnO2/CdS/Cd_{1-x}Zn_xTe/CdTe (*FF*,V_{co}, η) en fonction de la composition de zinc et une comparaison des résultats obtenus par SCAPS -1D avec la structure conventionnelle étudiée au chapitre 3.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié deux structures photovoltaïques. L'étude porte sur deux axes : Optimisation des performances de la cellule solaire CdS/CdTe et étude de la structure SnO₂/CdS/CdZnTe/ CdTe.

Tout d'abord, on a présenté des généralités sur les matériaux semiconducteurs II-VI, et en particulier le tellurure de cadmium (CdTe), on a donné des notions fondamentales sur la contrainte entre un substrat et une couche épitaxiée.

Ensuite, nous avons expliqué le mécanisme de conversion photovoltaïque responsable de la production des porteurs de charges dans une cellule solaire. On a cité aussi les paramètres limitant le rendement et on a parlé des matériaux photovoltaïques et surtout les matériaux émergeants en couches minces, et finalement, on a donné des détails sur la filière CdTe.

Dans le troisième chapitre, pour optimiser les performances de la cellule solaire CdS/CdTe, on s'est fixé pour but de retrouver pour chaque région de la cellule, les paramètres technologiques donnants de meilleurs caractéristiques de sortie et par conséquent un meilleur rendement. Pour ce faire, on a utilisé un outil de simulation SCAPS-1D. A partir des résultats de la simulation numérique, on peut extraire les valeurs optimales des différents paramètres (épaisseur, dopage) ainsi que la température, d'où' Vco=0.8704 eV; Jsc=24.132382 mA, à une température optimale de 300°K et pour un rendement de 16%.

Dans la dernière partie, on a étudié l'effet de l'incorporation du zinc dans la matrice hôte CdTe sur le paramètre de maille et l'énergie de la bande interdite ; ensuite, on a étudié la contrainte entre l'alliage CdZnTe et le substrat CdTe. L'étude de la contrainte montre d'abord qu'on a une contrainte de tension, par conséquent, le paramètre de maille et le coefficient d'absorption diminuent tandis que le gap augmente. Ce qui n'est pas très intéressant pour l'application photovoltaïque donc il faut travailler dans de faibles concentrations de zinc.

Pour 5% de zinc, on a pu améliorer le rendement de cette structure jusqu'à 22.5%.

ANNEXE 1

PRESENTATION DU LOGICIEL SCAPS-1D

Les cellules solaires en couches minces telles que CdTe et CIGS sont considérées actuellement comme des cellules solaires de deuxième génération et à rendement élevé. En effet, ce type de cellules possède une structure électronique compliquée comparée à une cellule de Silicium par exemple. La pile CdTe est constituée de verre/TCO /CdS /CdTe. Les bandes de ces différentes couches peuvent présenter des discontinuités, et les pièges à l'interface peuvent être présents entre les couches.[1]

Les recherches menées actuellement dans le domaine de modélisation de ces cellules sont très avancées et les programmes numériques de simulation peuvent être utilisés pour simuler les cellules réalistes à partir des mesures de caractérisation. Parmi ces programmes, on cite SCAPS. [1]

SCAPS est un logiciel de simulation numérique unidimensionnel appelé SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator in one Dimension), développé au laboratoire ELIS (Electronics and Information Systems) de l'université de Gent, Belgique.

SCAPS est un logiciel à application sur Windows. Il a été développé pour simuler les caractéristiques électriques des cellules solaires à hétérojonction et à couches minces. Il a été extensivement, testé sur les cellules solaires à base de CdTe et Cu(In,Ga)Se2 par Marc .Burgelman et al. Les résultats simulés et mesurés ont été en très bon accord [52].

Aves SCAPS, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre fini de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contactes avant et arrières), avec des profils de dopage différents, et avec des distributions énergétiques des niveaux donneurs ou accepteurs donnés, dans le volume et aux interfaces pour un spectre de lumière arbitraire. Il nous permet d'avoir le diagramme de bande de la structure étudiée, le profile de recombinaison, et le transport des porteurs à une dimension. Ceci est basé sur la résolution de l'équation de Poisson et les équations de continuité de trou et d'électron sous les conditions aux limites, les algorithmes sont détaillés dans [1].Les courant de recombinaison sont calculés par le formalisme Shockley-Read-Hall (SRH),

En principe, n'importe quel programme numérique capable de résoudre les équations de base des semiconducteurs peut être employé pour modéliser les piles solaires à couche minces. Parmi ces programmes de simulation, on cite : PC-1D[49] qui a été développé en 1985 (première version) en 1988 (deuxième version); ADEPT [51] et AMPS [50]. Les équations de base sont l'équation de Poisson, reliant la charge au potentiel électrostatique, et les équations de continuité pour les électrons et les trous. Cependant, plusieurs options additionnelles doivent être réunies dans le programme quand on veut simuler des piles solaires à couches minces. Il devrait être capable de prendre en compte la présence de plusieurs couches dans la cellule ; le phénomène de recombinaison à l'interface des couches, introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergie $(E_c et E_v)$. Il devrait aussi, traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération- recombinaisons dans les états profonds dans le volume des couches. Il devrait être aussi capable de calculer et simuler des mesures électro-optiques effectuées généralement sur les piles solaires à couches minces, non seulement la caractéristique I(V), mais aussi également la réponse spectrale et les mesures de capacité C(V).Enfin, il devrait fournir la convergence au moins pour la structure les plus communes des cellules à couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programme de simulation SCAPS.

Le programme Scaps résout les solutions numériques d'un système de trois équations différentielles qui constituent la base des équations des semiconducteurs. Ce sont l'équation de Poisson et l'équation de continuité pour les électrons et les trous.

Les conditions aux limites à l'interface semiconducteurs-semiconducteurs supposent que le mécanisme de transport à travers l'hétérojonction est l'émission thermoïonique. La recombinaison à l'interface est traitée par la théorie de Pauwels-Vanhoutte (P-V) développée dans le laboratoire ELIS à Gent (Belgique).

L'équation de poisson (A1.1),(A2.2) reliant les charges électriques à un potentiel Ψ et l'équation de continuité des électrons et des trous :

$$\frac{\partial^{2}\Psi}{\partial x^{2}} + \frac{q}{\varepsilon\varepsilon_{0}} \left[-n(x) + p(x) - N_{A}^{-} + N_{D}^{+} + \rho(n, p) \right] = 0$$

$$\frac{\partial j_{n}}{\partial x} - G(x) + R_{n}[n(x), p(x)] = -\frac{\partial n}{\partial t}$$

$$\frac{\partial j_{p}}{\partial x} - G(x) + R_{p}[n(x), p(x)] = -\frac{\partial p}{\partial t}$$

$$Ou'$$

$$F_{\Psi}(\Psi, n, p) = 0$$

$$F_{n}(\Psi, n, p) = -\frac{\partial n}{\partial t}$$

$$F_{p}(\Psi, n, p) = -\frac{\partial p}{\partial t}$$
(A1.2)

 (Ψ, n, p) sont les variables de base, j_n et j_p sont les densités de courants d'électrons et des trous, R_n et R_p sont les densités de recombinaison des charges, G et le taux de génération, N_A^- et N_D^+ sont les densités d'accepteurs et donneurs ionisés, et $\rho(n, p)$ est la charge localisée dans les niveaux profonds.

Dans notre cas, on n'a besoin d'adapter Scaps pour la simulation de ces états profonds pour avoir l'influence de ces derniers sur les caractéristiques électriques et cela, à cause de la nature des matériaux utilisés pour les cellules solaires en couches minces. Ceci est important pour la solution numérique du problème.

Dans cette analyse, le schéma Gummel est utilisé pour résoudre les équations de base des semiconducteurs, en utilisant la méthode de Newman. Ceci consiste à la résolution de chaque équation de base (A1.2) séquentiellement, au lieu de résoudre tout le système immédiatement.

Modèles physiques inclus dans SCAPS

Comme SCAPS est désigné à simuler les jonctions à hétérojonction, un des plus importantes applications est la capacité de modéliser les phénomènes d'interface complexes. La recombinaison des états d'interface est modélisée par la théorie de Pauwels-Vanhoutte. Cette théorie est une extension du formalisme classique de Schockley-Read-Hall pour les recombinaisons en volume. En accordant au modèle de Pauwels- Vanhoutte les états d'interface communiquent avec quatre bandes au lieu de deux bandes (Théorie classique c.-à-d. la bande de conduction et la bande de valence des deux semiconducteurs à l'interface. La probabilité d'occupation des états d'interface est cependant déterminée par quatre concentrations au lieu de deux. Les états d'interfaces sont caractérisés par une densité surfacique, un niveau d'énergie, et quatre sections efficaces de capture, voir les détails dans les références [56].

Les modèles classiques traitent la recombinaison à l'interface comme une somme de deux processus de recombinaison surfaciques (les électrons d'un semiconducteur donné se recombinent avec les trous du même semiconducteur). La théorie de Pauwels Vanhoutte considère les termes de croisement (crossterms), les électrons du semiconducteur1 peuvent se recombiner avec les trous du semiconducteur 2 et vice versa. La différence entre le dernier modèle et le modèle classique est dans le cas par exemple l'interface fenêtre/absorbeur avec un alignement de la bande de type II (clivage de la bande de conduction) comme il est montré dans la figure A1 :





Le chemin de recombinaison le plus important de cette structure est la recombinaison des électrons de la fenêtre avec les trous de l'absorbeur [53].

ANNEXE 2

Paramètres d'entrée de la structure CdS/CdTe.

Propriétés générales :

	Contact avant	Contact arrière
La hauteur de la barrière[eV]	$0.1(E_C-E_F)$	$0.3(E_F-E_V)$
$S_n[cm/s]$	10 ⁷	10 ⁷
$S_p[cm/s]$	10 ⁷	10 ⁷
Réflectivité	0.1	0.8

Propriétés des couches :

	SnO ₂	CdS	CdTe
d[nm]	500	25	4000
$\varepsilon/\varepsilon_0$	9	10	9.4
$\mu_n[cm^2/Vs]$	100	100	320
$\mu_p[cm^2/Vs]$	25	25	40
N_D , $N_A[cm^{-3}]$	N _D : 10 ¹⁷	N_D : 1.1 × 10 ¹⁸	$N_A: 2 \times 10^{14}$
$E_g[eV]$	3.6	2.4	1.5
$N_C[cm^{-3}]$	2.2 × 10 ¹⁸	2.2 × 10 ¹⁸	7.8 × 10 ¹⁷
$N_V[cm^{-3}]$	1.8 × 10 ¹⁹	1.8 × 10 ¹⁹	1.8 × 10 ¹⁹
$\Delta E_C[eV]$	0	0	-0.1

États de	e défaut	Gaussienne	(midgap)

	SnO ₂	CdS	CdTe
$N_{ m DG}$, $N_{ m AG}$ [cm ⁻³]	D: 10 ¹⁵	A: 10 ¹⁸	D: 10 ¹³
$E_D, E_A[eV]$	midgap	midgap	midgap
W _G [eV]	0.1	0.1	0.1
$\sigma_n[cm^2]$	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁷	10 ⁻¹¹
$\sigma_n[cm^2]$	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁴

Tableau1 : Paramètres d'entré de la cellule CdS/CdTe[46,58]

ANNEXE 3

Caractéristiques des matériaux massifs

Il est nécessaire de connaitre un certain nombre de paramètre physiques caractéristique des matériaux utilisé dans cette thèse. Ces paramètres sont tirés des références [65, 66, 67] et récapitulés pour les principaux binaires dans le tableau ci dessous.

Les paramètres	CdTe	ZnTe
$a(A^{\circ})$	6.486	6.1037
$\Delta_{so}(eV)$	0.93	0.91
$C_{11}(10^{11}dyn/cm^2)$	5.33	7.13
$C_{12}(10^{11} dyn/cm^2)$	3.65	4.07
$a_v(eV)$	0.55	0.79
$a_c(eV)$	-3.96	-5.83
$m_e(m_0)$	0.09	0.15
$m_h(m_0)$	0.103	0.70
$\Phi(eV)$	5.76	5.72
b(eV)	-1.1	-1.26

Tableau1 : Paramètres physiques fondamentaux des binaires II-IV utilisés dans la simulation.

Pourl'alliageternaire $Cd_{1-x}Zn_xTe$ lesparamètres : $a, \Delta_{so}, C_{11}, C_{12}, a_v, a_c, m_e, m_h, \Phi$ et b sont déterminés à partir de larelation de la loi de Végard (interpolation linéaire).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M. BENOSMAN, "Modélisation des cellules solaires en couches minces de type Cu(In,Ga)(S,Se)₂ en vue de minimisation des pertes affectant les performances photovoltaiques", Thèse de doctorat,Université Abou BakrBelkaid-Tlemcen, 2009.

[2] A. MARIA ANGHEL "Nouvelles Méthodes d'Electrodéposition d'un Catalyseur Employé dans une Cellule Photovoltaïque Electrochimique", Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal. 2009.

[3] Y.VESCHETTI," Modélisation, caractérisation et réalisation de nouvelles structures photovoltaïques sur substrat de silicium mince", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur Strasbourgl (2005).

[4]Jean-Yves LE TRAON," Les semiconducteurs II-VI particularités et applications", ANN.Telécommun,43,n° 7-8, 1988.

[5]R.BELEKROUNE, "Elaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS", Mémoire de magister, Université MENTOURI Constantine. (2008).

[6]P.Baranski, V.Klotehkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow (1978).

[7] Y. Viale," Etude de boites quantiques de CdZnTe :processus de relaxation d'énergie et de phase ", Thèse de doctorat de l'Université LOUIS Pasteur (Strasbourg I),(2004).

[8] L.SALMI," Caractérisation des états d'interfaces des joints de grains dans CdTe", Mémoire de magistère de l'Université Mentouri-Constantine (2006).

[9]K.NADIRA, 'Simulation numérique des transferts thermiques hors de la croisssance Bridgman horizontale des cristaux ', Mémoire de magister en physique, Université Mentouri Constantine, (2006)

[10]S.HAROUNI,"Etude otique de la déformation dans quelques semiconducteurs II-VI", Mémoire de magister, Université MENTOURI, Constantine (2007).

[11] Frank Thin Joux dit TINJOD, "Mécanismes de formation des boites quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques", Thèse de doctorat en physique de l'université Joseph Fourier-Grenoble I, (2003).

[12] K.ATHMAN, 'Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des semi-conducteurs CdX(X=S,Se et Te) dans la phase Zinc-blende et wurtzite. Mémoire de Magister, Université de M'SILA.(2009)

[13] D, VERSTRAETEN, "Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0.6-1.5 µm pour l'enregistrement holographique dynamique", Thèse de doctorat, Université de Liege et de Bordeau (2002).

[14] A.ARNOULT,"Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semimagnétiques en épitaxie par jets moléculaires", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (1998).

[15]K. Guergouri, Y.Marfaing."Relations between structural parameters and physical properties in CdTe and Cd0.96ZnO.O4Te alloys ", Revue , phys.Appl .25 (1990) 481-488.

[16]K.D.Glinchuk,N.M.Litovchenko, "Analysis of luminescence method for determination of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ composition ", Semiconductor, Physics, Quantum Electronics & Otoelectronics, 2005.V.8,N 3. P. 39-44.

[17] Hélène TUFFIGO : "Propriétés optiques des puits quantiques et superreseauxCdTe/CdZnTe", Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble I (1990)

[18]J.PIPREK,"Semiconductor Optoelectronic Devices Introduction to physiscs and simulation",University of California at Santa Barbara, Elsevier Science (USA),2003.

[19]A.E.Merad, "Theoretical Analysis of the bowing factors in electronic and optical properties in Cd1 - xZnxTe alloys ", Rev.Energy Ren ;ICPWE (2003)107-111.

[20] Y. CUMINAL,"Réalisation et étude de diodes lasers à base de GaSb émettant vers 2.3 µm pour application à l'analyse des gaz ", Thèse de doctorat de l'université Montpellier II,(1997).

[21]C.Renard, "Hétérostructures Antimoniures/Arséniures pour les ApplicationsOptoélectroniques dans le Moyen Infrarouge ",Thèse de doctorat, universite paris VII, (30 septembre 2005).

[22]J.M Bethoux,, "Relaxation des Contraintes dans les Hétérostructures Epaisses (AI,Ga)n : une Piste Originale pour la Réalisation de Diodes Electroluminescentes à Cavité Résonante", Thèse de doctorat, Université de Nice Sophia-Antipolis, (24 septembre 2004).

[23] K. Koksal, B. G."Critical Layer Thickness of Galn(n)As(sb) qws on GaAs and InP Substrates for (001) and (111) Orientations".the European Physical Journal(5 may 2009), 211–218.

[24]G. Ghione, "Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics", Politecnico Ditorino, Italy, Cambridge University Press, (2009)

[25] M.Bediar, "Caracteristiques des Structures Laseres a Puits Quantiques Contraints", Thèse de doctorat Universite de Bataba, (2007).

[26]A.Hegedus,"Handbook of Photovoltaic Science and Engineering".England,Wiley, (2003).

[27] M. Madani, "Réalisation des couches antireflet dans les cellules solaires à couches minces", Mémoire de magister, Université Abou Bakrbelkaid de Tlemcen, (2005-2006)

[28]S.Benmachiche, "Etude des Paramètres Limitant le Rendement d'une Photopile à base d'une Structure MIS", Mémoire de magster, Université Hadj Lakhdar de batna, (2009).

[29] N.Oleksiy, "Simulation, Fabrication et analyse de cellule photovoltaïques à contacts arrières interdigités", Thèse de doctorat, L'institut national des sciences 2005.

[30] Y.SAYAD, " Détermination de longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière", Thèse de doctorat, L'institut National Des sciences appliquées de Lyon.(2009).

[31] A, RICAUD ,"Convertisseurs photovoltaïques ", compresse.don, (Nov-07)

[32] Jimmy Royer, Tomas Djiako, Eric Schiler, BacarSadasy. «Le pompage

photovoltaïque». Université d'Ottawa (1998)

[33] Roman Maciejko. «Optoélectronique presse internationales polytechniques» (2002).

[34] E.Rosencher, B.Vinter. 'Optoélectronique » ».Thomson.CSF.Masson (1998).

[35] M. Bouaouina. « Contribution à l'étude et à l'optimisation des performances des cellules solaire à base de GaAs et de Si». Mémoire de Magister en physique énergétique université de constantine (2001).

[36] O.Bogdankévitch, S. Darzek, «Les lasers à semi-conducteurs». Edition Mir Moscou(1982).

[37] B.Déodat, David Lucien, Dumas Adrien, Germain Simon, « étude des cellules photovoltaïques Olympiades de la physique». (2004).

[38] B. Thuillier. «Caractérisation structural des contacts ohmique réalisés à partir d'encre métalliques sur cellules photovoltaïque en silicium multicristalin». Thèse de doctorat, l'institue nationale des sciences appliquées de Lyon (2001).

[39] Alain RICAUD, Module photovoltaïque, Filières technologiques, Techniques de l'ingénieur, D 3 940,2009.

[40] page web panneau solaire souple

[41] NERL/http :www.nerl.gov/data/pix/J pegs/14726.jpg.

[42] H. MOUALKIA, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de cadmium (CdS)", Thèse de doctorat en sciences, université MENTOURI-Constantine, 2010 [43] A.Bosio, A.Romeo, "Review: The second-generation of CdTe and CulnGaSe2 thin film PV modules", Cryst.Res. Technol. 46, No.8, 857-864 (2011)

[44] A.Romeo, "Development of efficient and stable back contacts on CdTe /CdS solar cells", Thin Solid Films, vol.387, no. 1-2, pp 151-154,2001

[45] J.Gonzalez,"Ordered nanocrystalline thin films for high efficiency CdS/CdTe solar cells", University of Texas at El Paso (USA)NCN Summer Internship 2003.

[46]D.Bonnet. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone, 1997, P.2688

[47] M.Gloeckler, "Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells setting the baseline", in Proceddings of the 3rd World Conference on photovoltaic Energy Conversion, pp.491-494, May 2003.

[48] M. Burgelman, "*Modelling polyristalline semiconductor solar cells*", Thin Solid Films., 362-361(2000),pp.527-532.

[49] P. A. Basore et al., "*PC-1D version 2: Enhanced numerical solar cell modelling*"., IEEE Photovoltaic Speialists Conf., (1988), 389.

[50] P. McElhany and J. Arch, Appl.Phys., (1988), 64:1254.

[51] Y. Lee, J. Gray, Proc.12th Euro.PhotovoltaiSol.Energy.Conf., Amesterdam. The Netherlands, April 1994., Stephens, UK:1561-1564.

[52]S.Khifi, ''Le rôle de la couche fenêtre dans les performances d'une cellule solaire GaAs'', Rev.Energ.Vol. 7(2004) 13-21.

[53]A. Niemegeers, "A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cell : SCAPS-1D, Reprint from the proceeding of the 2nd world Conference Photovoltaic Energy Comission (Wien, Osterreich, July 1998) ,pp.672-675, JRC, European comission, 1998

[54]M.A.Matin,"Ultrathin high efficiency CdS/CdTe thin film solar cells from numerical analysis", in Proceedings of the 8th WSEAS Internationnal Conference on Nonlinear Analysis, Nonlinear Systems and Chaos (NOLASC '09),pp. 338-344, La Laguna, Spain, july 2009.
[55]G.Muthuswamy, "Numerical modeling of CdS/CdTe thin film solar cell using MEDICI" (2005) .Thèses and Dissertations. University of South Florida. Paper 782. http:// scholarcommons.usf.edu/etd/782.

[56]M.A.Matin, "Prospects of novel front and back contacts for high efficiency cadmium telluride thin film solar cells from numerical analysis", Sol. EnergyMater. Sol. Cells (2010), doi: 10.1016/j.solmat.2010.02.042.

[57]A.GUPTA, I. MATULIONIS, "Effect of CdTe thickness reduction in high efficiency CdS/CdTe solar cell", Mat .Res. Soc.Symp.Proc. Vol. 668 (2001).

[58]J.PAN, 'Impact of lifetime variations and secondary barriers on CdTe solarcell performance', Thèse de doctorat, Colorado State University, 2007.

[59] M.ALTURKESTANI," CdTe solar cell: Key layers and electrical effects", Thèse de doctorat, Durhama University, 2010.

[60] R .Bestam,"Modélisation et simulation d'une structure à base de matériau IIIV pour le photovoltaïque", Mémoire de magister, Université Saad Dahleb de Blida,
2011.

[62]http :trapist.elis.ugent.be/ELISgroups/solar/projects/scaps.html

[63] M.Burgelman, "Modeling polycristalline semiconductor solar cells", Thin Solid films 361-362 (2000),pp, 527-532

[64]A.Niemegears, "Numerical modelling of ac-Characteristics of CdTe and CIS solar cells", Proc.25nd IEEE Photovoltaic SPECIALISTS Conference (Washington D.C., april 1996), pp 901-904, IEEE, New-York, 1996.

[65] J.PIPREK," Semiconductor Optoelectronic Devices", University of Florida at Santa Barbara.Elsevier, Science (USA) 2003

[66] J.SADOWSKY,"Excitonic luminescence in strained quantum wells", Opto-Electr. Rev., 4, N°3/4, 1996

[67]H. Mathieu, "Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ",Masson,paris, (1998).