

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Domaine Sciences de la Matière
Département de Physique



Pour l'obtention du diplôme de :

Master

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté Par :

BENABED Karima

Thème :

**Etude et simulation d'une cellule solaire à base de
chalcopyrites CuInSe_2 avec TCAD - SILVACO**

Soutenu le 22/05/2017

Devant le jury composé de :

M^{me} BENCHERIF Yamina

Présidente

Université de Mostaganem

M. BOUATTOU Miloud

Examineur

Université de Mostaganem

M. BOURAHLA Ahmed

Encadreur

Université de Mostaganem

Année Universitaire: 2016 - 2017

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : génération sur la conversion photovoltaïque	
I.1 Introduction.....	4
I.2.1 Soleil	4
I.2.2 Rayonnement solaire.....	4
I.2.2 Masse d'air	5
I.2.3 Spectre solaire.....	6
I.3.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	7
I. 3. 1. Définition	7
I.3.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	8
I.3.3. Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque	10
I.3.4 Circuit électrique équivalent	11
1.4 Les paramètres physiques d'une cellule solaire	13
1.4.1 La caractéristique courant tension $I(V)$ d'une cellule solaire	13
a. Tension de circuit ouvert V_{co}	14
b. Courant du court circuit I_{cc}	14
c. La puissance caractéristique d'une cellule P	15
d. Puissance max P_{max} idéale.....	15
e. Puissance crête P_m	15
f. Le facteur de forme FF	15
g. Le rendement η	16
1.5. Conclusion.....	16
Chapitre II : Elaboration de la cellule photovoltaïque CuInSe₂	
II. 1. Introduction.....	17
II. 2. Historique.....	17
II.3. Chalcopyrite.....	18
II.3.. Propriétés générales des composés chalcopyrites.....	18
II.3.1 Le choix du matériau.....	18
II.3.2. Structure des composés Cu-III-VI ₂	19
II.4. Propriétés structurales.....	21

II. 5. Propriétés électriques du CuInSe ₂	22
II.6. Propriétés optiques du CuInSe ₂	23
II. 7. Les avantages du CuInSe ₂ sous sa structure chalcopyrite.....	25
II. 8. Fabrication d'une cellule à base de CuInSe ₂	25
II. 9. Les couches constituantes d'une cellule solaire à base de CuInSe ₂	26
1.11 Conclusion.....	27
Chapitre III : Logiciel TCAD-SILVACO	
III.1 Introduction	28
III.2 Présentation du logiciel TCAD-SILVACO.....	28
III.2.1 Logiciel ATHENA.....	28
• DECKBUILD.....	29
• TONYPLOT.....	30
III.2.2 Logiciel ATLAS.....	30
III.3 Logique de programmation.....	32
III.4 Bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur TCAD-SILVACO.....	38
III.5 Conclusion.....	39
Chapitre. IV : Résultats et Discussion	
IV.1 Introduction.....	40
IV.2 Modélisation de la cellule solaire dans ATLAS.....	40
IV.2.1 Maillage.....	40
IV.2.2 Régions.....	41
IV.2.3 Électrodes.....	41
IV.4. Les paramètre de la cellule utilisée, (ZnO/CdS/CuInSe ₂)	41
IV.5. Simulation, résultats et discussions.....	43
IV.5.1. Influence de la température de fonctionnement sur les paramètres de la cellule.....	45
IV.5.2. Influence de l'épaisseur de la couche absorbante CuInSe ₂	46
IV.5.3. Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS	48

Introduction générale

L'énergie a été depuis l'antiquité le moteur de l'activité humaine, elle joue un rôle très important dans la vie quotidienne et dans le développement des nations.

Selon les besoins plusieurs formes d'énergies sont apparues au fur et à mesure du développement de la civilisation humaine. Généralement ces formes proviennent des sources d'énergie fossiles telles que le charbon, le pétrole, le gaz naturel et l'uranium.

L'épuisement et la pollution provoquée par ces sources ainsi que la crise énergétique des années soixante-dix, amènent les pays qui ont de grands besoins d'énergie à se tourner vers des sources d'énergies renouvelables telles que le soleil, le vent, l'eau, la biomasse et la géothermie.

Parmi ces sources d'énergie on trouve le soleil, qui est contrairement aux autres sources d'énergies renouvelables, abondante et propre, d'autre part annuellement elle fournit à la terre une énergie supérieure à celle de la consommation mondiale.

L'électricité est l'une des formes non polluantes et silencieuses de conversion de l'énergie solaire, elle se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée « Cellule solaire » basé sur un effet dit « Effet photovoltaïque ».

Les cellules solaires font actuellement l'objet de multiples recherches dans le but de réaliser le meilleur rapport entre le rendement énergétique et le prix de revient.

Pour diminuer à la fois le poids et le prix de ces dispositifs tout en augmentant leurs surfaces et leurs souplesses, des cellules en couches minces ont été réalisés.

Les cellules solaires en couches minces qui utilisent le Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , représentent l'approche la plus prometteuse au plan de réduction des coûts de production. L'avantage de ce matériau est son élaboration facile d'une part et son haut rendement d'autre part.

La modélisation d'une cellule solaire est l'outil performant qui nous permettra de lier les caractéristiques de cette cellule avec les propriétés du matériau et la technologie de fabrication afin d'améliorer les performances de la cellule.

L'objectif de ce présent mémoire est de faire une modélisation d'une cellule solaire en couche mince de structure P-N à base de CuInSe_2 en vue d'optimiser par simulation les caractéristiques physiques et géométriques des différentes couches de la cellule.

Ce travail est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre : on fait appel aux notions générales sur l'énergie photovoltaïque ;

- Le deuxième chapitre est consacré aux cellules solaires en couche mince à base de CuInSe_2 ;
- Le troisième chapitre est présenté le logiciel de simulation TCAD-SILVACO ;
- Et enfin, Dans le dernier chapitre nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1 Différentes constantes d'illumination.

Figure. I.2. Radiation spectral pour différent air masses.

Figure I.3. Spectre solaire.

Figure I .4.*Effet photovoltaïque.*

Figure I.5. Semi-conducteurs de type p et n et position du niveau de Fermi E_f . Les charges associées aux donneurs (type n) et aux accepteurs (type p) sont représentées sur la figure.

Figure I.6 : Schéma de principe et diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre.

Figure I.7 *Caractéristique $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque; à l'obscurité et sous éclairement.*

Figure I.8 *Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction PN.*

Figure 1.9 : La caractéristique typique d'une cellule solaire pour une illumination donnée.

Chapitre II :

Figure II.1 Dérivation de la chalcopyrite

- a) Structure diamant
- b) Structure zinc blende
- c) Structure sphalérite
- d) Structure chalcopyrite.

Figure II. 2 Structure cristalline du matériau CuInSe_2 .

Figure. II.3 Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe_2 , CdTe , GaAs , a-Si : H , mono-Si et CdS).

Figure. II. 4. Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CuInSe_2 .

Chapitre III :

Figure III.1 Schéma synoptique des modules utilisés dans la simulation par TCAD-SILVACO.

Figure III.2 Editeur DECKBUILD du Logiciel TCAD-SILVACO.

Figure III.3 Entrées et sorties d'ATLAS.

Figure III.4 Ordre des groupes de commandes fondamentales dans le logiciel Atlas.

Figure III.5 Maillage d'une structure par le logiciel Atlas.

Figures III.6 Définition des régions et des matériaux par le logiciel ATLAS.

Figure III.7 Définition des électrodes par le logiciel ATLAS.

Figure III.8 Distribution du dopage dans une structure par le logiciel ATLAS.

Figure III.9 Courbe I(V) d'une cellule solaire obtenue par TONYPLOT du logiciel ATLAS.

Chapitre. IV

Figure IV. 1 : Maillage de la structure de la cellule solaire en CIS.

Figure IV.2.a : Caractéristique I-V à l'obscurité.

Figure IV.2.b : Caractéristique I-V sous éclaircissement.

Figure IV.3: Rendement quantique QE de la cellule ZnO/CdS/CuInSe₂.

Figure IV.4: Les simulations I-V pour différentes valeurs de la température. T varie de 300K (rouge), à 350K (jaune) par pas de 10K.

Figure IV.5 Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe₂. L'épaisseur varie de 3.0µm (rouge) jusqu'à 0.5µm (jaune) par pas de 0.5µm.

Figure IV.6 Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CdS. De 0.06 µm (rouge) à 0.001µm (mauve).

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1. Les caractéristiques structurales, optiques et le rendement de chaque couche mince.

Tableau II. 2 Conductivité électrique des couches minces de (CuInSe_2) .

Tableau II. 3 Type de conduction dans CuInSe_2 en fonction des rapports.

Chapitre IV :

Tableau IV.1 Les paramètres de la cellule ZnO/CdS/CuInSe_2 .

Tableau IV.2 Simulations I-V pour différentes valeurs de la température.

Tableau IV.3 Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe_2 .

Tableau IV.4 Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche CdS

I.1.Introduction

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet premièrement la définition de l'énergie cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques principales technologie pour la réduction modules photovoltaïques.

I.2.1 Soleil

Le soleil est une étoile parmi tant d'autres. Il a un diamètre de 1390000 km, soit environ 10 fois celui de la terre. Il est composé à 80% d'hydrogène, 19% d'hélium et 1% d'un mélange de 100 éléments, soit pratiquement tout les éléments chimiques connus depuis que Langevin et Perrin, s'appuyant sur la théorie de la relativité d'Einstein, ont émis l'idée il y a une soixantaine d'années que c'est l'énergie de fusion nucléaire qui fournit au soleil sa puissance, il est aujourd'hui admis que le soleil est une bombe thermonucléaire hydrogène hélium transformant chaque seconde 564 millions de tonnes d'hydrogène en 560 millions tonnes d'hélium; la réaction se faisant dans son noyau à la température d'environ 25 millions de degrés Celsius. Ainsi, à chaque seconde, le soleil est allégé de 4 millions de tonnes dispersées sous forme de rayonnement. Sa lumière, à une vitesse de 300000 km/s, met environ 8 minutes pour parvenir à la terre.

I.2.2 Rayonnement solaire

La distance de la terre au soleil est d'environ 150 millions de kilomètres et la vitesse de la lumière est d'un peu plus de 3×10^8 m /s, les rayons du soleil mettent donc environ 8 min à nous parvenir [1].

Le rayonnement reçu par la terre en incidence normale avoisine les 1400W/m² avant d'aborder la couche atmosphérique [1].

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire Incident (Figure 1.1), on introduit un coefficient appelé nombre de masse (AM) défini :

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

Où θ est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition, AM1 correspond aux Conditions hors atmosphère.

I.2.2 Masse d'air :

Le Soleil émet un rayonnement électromagnétique compris dans une bande de longueur d'onde variant de 0.22 à 10 *microns* (μm). L'énergie associée à ce rayonnement solaire se décompose approximativement ainsi :

- 9% dans la bande des ultraviolets ($< 0.4 \mu m$)
- 47% dans la bande visible ($0.4 \text{ à } 0.8 \mu m$)
- 44% dans la bande des infrarouges ($> 0.8 \mu m$)

L'atmosphère terrestre reçoit ce rayonnement à une puissance moyenne de 1.37 KWm^2 avec un spectre centré au voisinage de $\lambda = 0.48 \mu m$

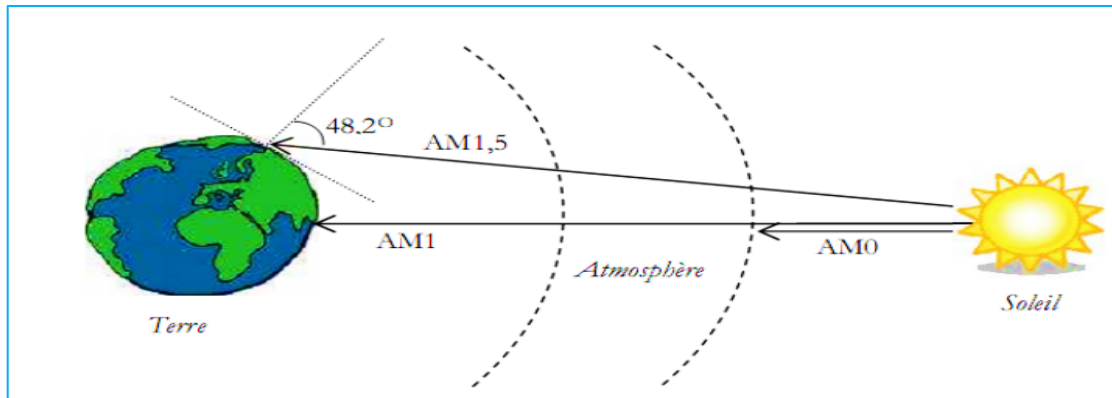


Figure I.1 Différentes constantes d'illumination.

Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5. Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement Solaire (83.3 mW/cm^2 pour AM1.5) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques.

Les conditions standard de caractérisation sont définies par les normes IEC-60904 de l'International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale AM1.5G global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité 100 mW/cm^2 et pour une température de cellule de 25°C [1]. Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffusée (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global.

La Figure (I.2) montre le spectre d'émission solaire sous AM 1.5G global normalisé à 100 mW/cm^2 [1].

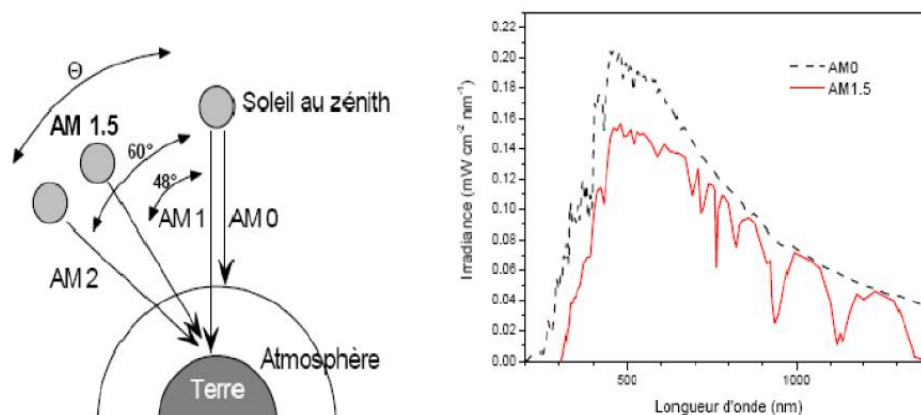


Fig. I.2. Radiation spectral pour différent air masses

AM 0 : représente le spectre solaire en dehors de l'atmosphère, sa puissance est de 1365 W/m^2

AM 1 : correspond au soleil à la verticale ($\alpha = 0^\circ$) avec une puissance d'incidence de 925 W/m^2

AM 1.5 : défini par l'angle ($\alpha = 48.2^\circ$) au-dessus de l'horizon, d'une intensité de 844 W/m^2 est approprié pour les applications terrestres.

I.2.3 Spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition du rayonnement solaire en longueurs d'onde ou "couleurs". La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnement de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent le rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation [2]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq.I.1}$$

Une courbe standard de la répartition spectrale du rayonnement solaire extraterrestre, compilée selon les données recueillies par les satellites. Sa distribution en énergie est répartie comme il est indiqué sur la figure (I.3) [3].

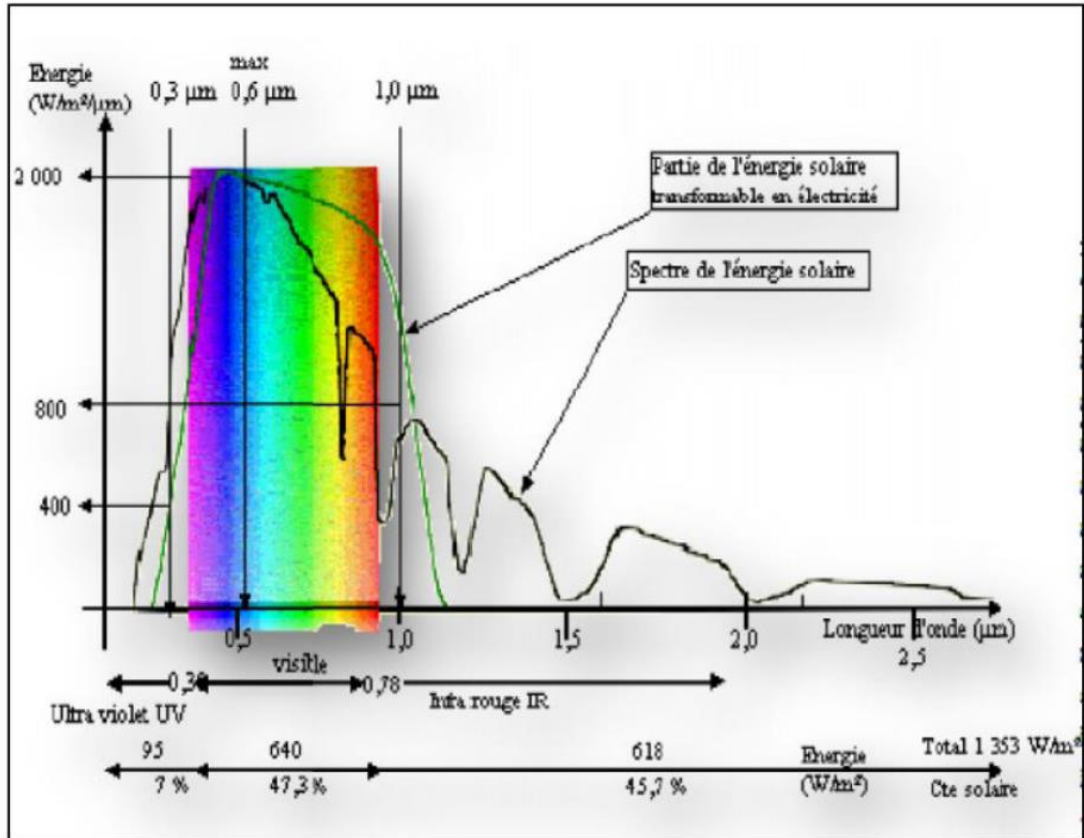


Figure I.3. Spectre solaire.

I.3.Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

I. 3. 1. Définition

Les cellules solaires photovoltaïques sont des dispositifs de conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique [4].

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. Elle utilise pour ce faire des modules photovoltaïques composés de cellules solaires qui réalisent cette transformation d'énergie en produisant du courant continu, qui peut être utilisé pour alimenter un appareil ou recharger une batterie. La conversion photovoltaïque a été réalisée pour la première fois dans le laboratoire Bell en 1954 sur une simple jonction **PN** au Silicium. Par suite, plusieurs semi-conducteurs ont été utilisés pour cet objectif. Trois processus élémentaires interviennent dans l'effet photovoltaïque (figure I.4):

- L'absorption de la lumière dans le matériau ;
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques ;

- La collecte des charges.

Il est donc clair qu'un matériau doit avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque.

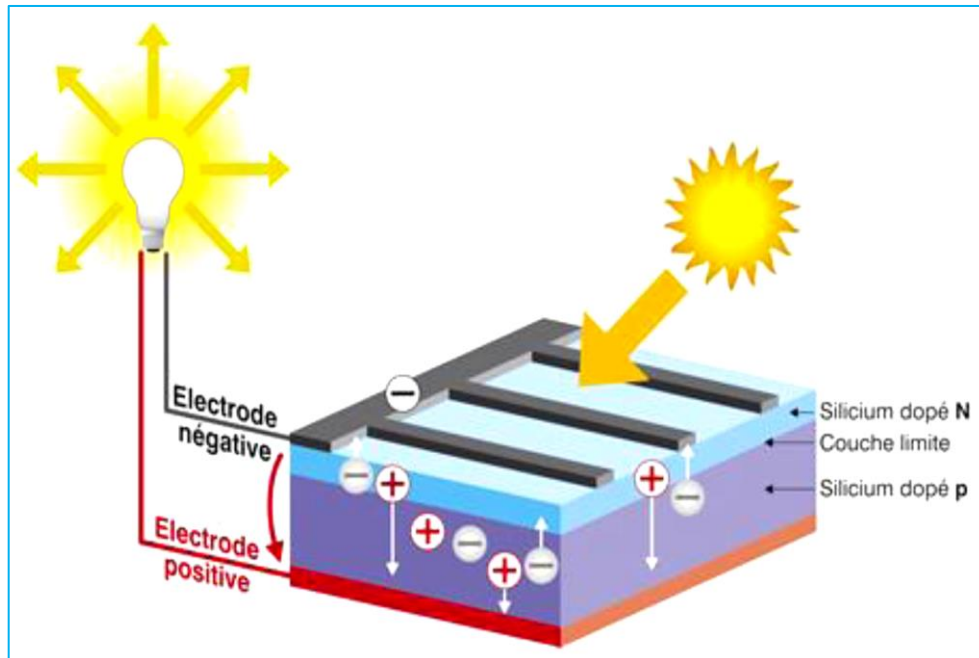


Figure I .4.Effet photovoltaïque.

I.3.2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les cellules solaires inorganiques sont basées sur la technologie des semi-conducteurs et la jonction p-n. Un semi-conducteur (SC) est un matériau présentant une bande interdite (E_g) de quelques eV entre la bande de valence et la bande de conduction, avec le niveau de Fermi dans la bande interdite.

La position du niveau de Fermi est fonction de la concentration des porteurs de charges. Le semi-conducteur est de type n lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, dans ce cas, le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction. Il est de type p lorsque ce sont les trous, dans ce cas le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. La figure (I.5) présente la position du niveau de Fermi E_f pour les deux types de semi-conducteurs [5].

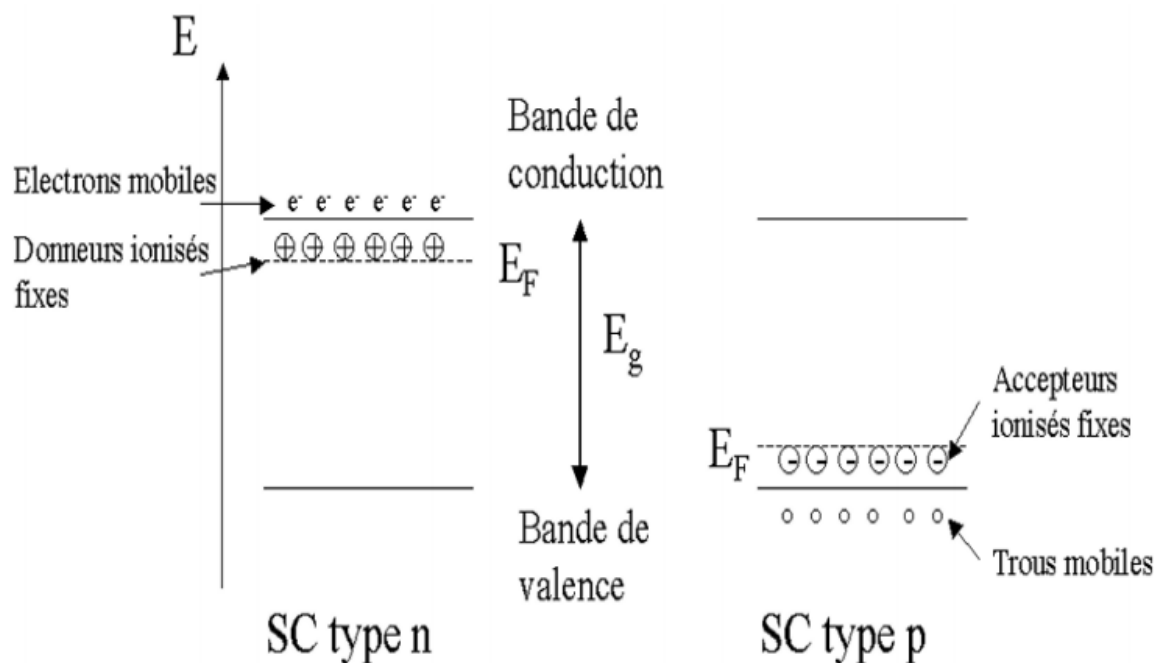


Figure I.5. Semi-conducteurs de type p et n et position du niveau de Fermi E_f . Les charges associées aux donneurs (type n) et aux accepteurs (type p) sont représentées sur la figure.

L'assemblage de deux semi-conducteurs de types différents forme la jonction p-n. Il existe deux types de jonctions : lorsque les deux semi-conducteurs sont issus de deux matériaux différents, on parle d'hétérojonction, lorsque la jonction p-n est formée d'un seul matériau comportant des zones avec des dopages différents p et n, on parle alors d'homojonction (ex : homojonction Si). Lors du contact entre zones p et n, les porteurs majoritaires de chacune diffusent à travers la surface de contact, il se crée une zone chargée positivement du côté du semi-conducteur n et une zone chargée négativement du côté du semi-conducteur de type p. Cette zone de transition est appelée zone de charge d'espace (ZCE). Le gradient de concentration des porteurs majoritaires induit la présence d'un champ électrique permanent dans cette ZCE à l'équilibre. Les niveaux de Fermi des deux zones s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bande, introduisant une barrière de potentiel V_e à l'interface. Le principe de la jonction p-n est présenté en figure I.6 [5].

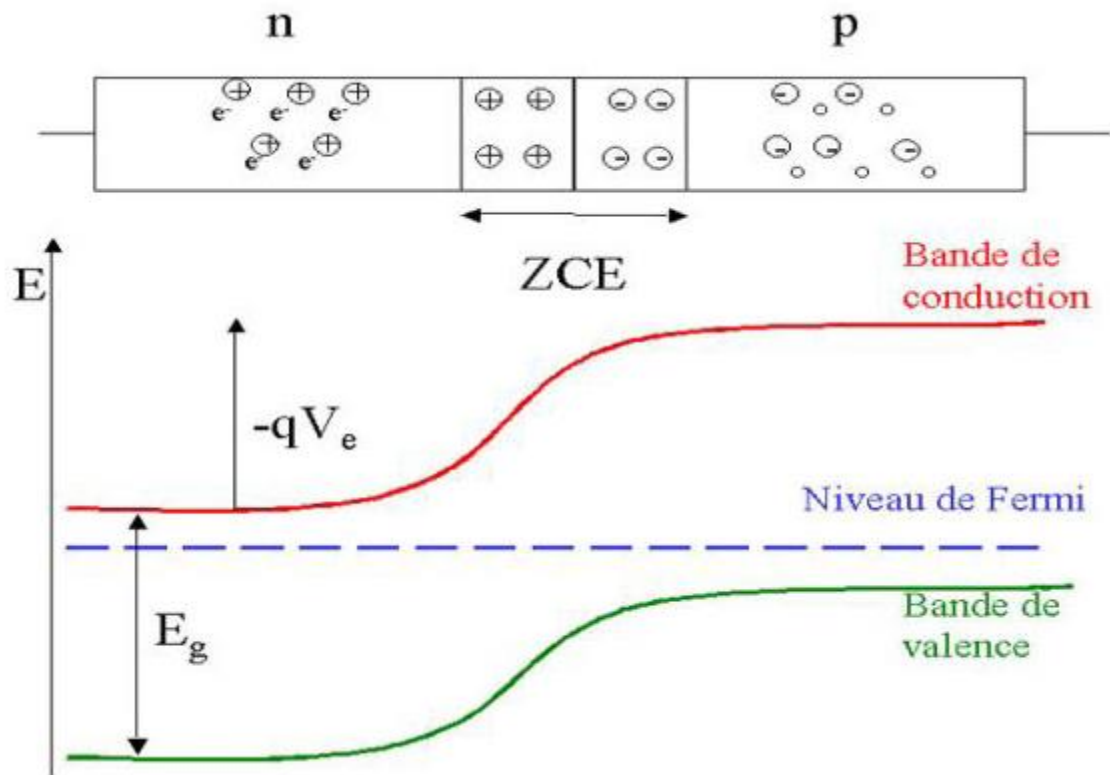


Figure I.6 : Schéma de principe et diagramme de bande d'une jonction p-n à l'équilibre [5].

I.3.3. Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque :

La variation du courant « A » (ou densité du courant « A/cm²») en fonction de la tension « V », à l'obscurité et en particulier sous éclairage, permet d'évaluer la performance de la cellule photovoltaïque. La figure (I.6), montre deux exemples de caractéristiques I(V) de cellule photovoltaïque sans et avec éclairage.

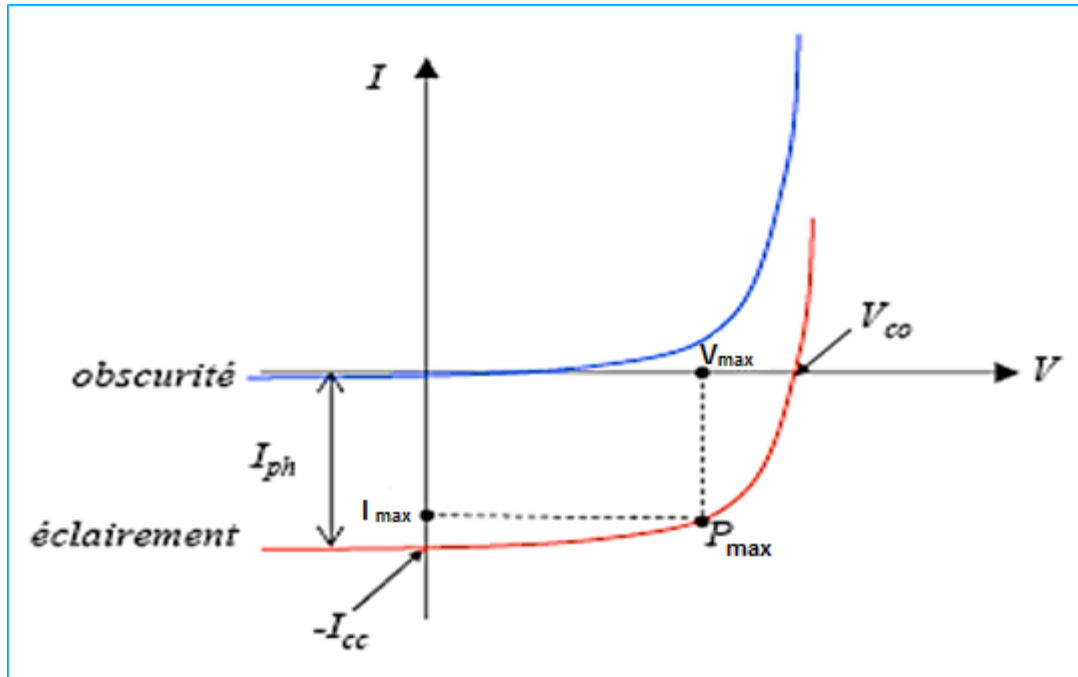


Figure I.7 Caractéristique $I(V)$ d'une cellule photovoltaïque; à l'obscurité et sous éclairement [6].

I.3.4 Circuit électrique équivalent :

Le circuit équivalent d'un système électrique est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques élémentaires (source, résistance, diode, bobine, condensateur, etc.). L'expérience montre qu'à l'obscurité; une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique, elle commence à conduire lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de seuil V_s . Dans le cas d'une cellule idéale à l'obscurité, la caractéristique $I(V)$ peut être représenté par la relation suivante [19] :

$$I_{obs} = I_s \left(\exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right) \quad (I.2)$$

Où :

I_s : le courant de saturation en Ampère (A).

n : le facteur de qualité de la diode; sans dimension.

V_{th} : le potentiel thermique en Volt (V) ; il est donné par :

$$V_{th} = \frac{kT}{q} \quad (I.3)$$

Où :

K : la constante de Boltzmann ($1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.61400 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

T : la température absolue en Kelvin (K).

q : la charge absolue d'un électron en coulomb ($1.60281 \times 10^{-19} \text{ C}$).

Sous éclairage, un terme I_{ph} , tenant compte du photo-courant généré est rajouté, On obtient le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale sous éclairage qui est représenté par l'équation suivante [19] :

$$I = I_{ph} - I_{obs} = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V}{nV_{th}}\right) - 1 \right) \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs et des fuites vers les bords; qu'ils doivent être pris en considération et l'équation de la caractéristique I-V devient alors [18].

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}}\right) - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (\text{I.5})$$

Certains auteurs utilisent la conductance shunt ($G_{sh} = \frac{1}{R_{sh}}$) pour écrire l'équation (I.4) sous la forme :

$$I = I_{ph} - I_s \left(\exp\left(\frac{V+IR_s}{nV_{th}}\right) - 1 \right) - G_{sh}(V + IR_s) \quad (\text{I.6})$$

Et par conséquent le schéma équivalent d'une cellule solaire réelle est représenté sur la figure (I.8), par un générateur de courant (I_{ph}), une diode et deux résistances parasites (R_s) et (R_{sh}).

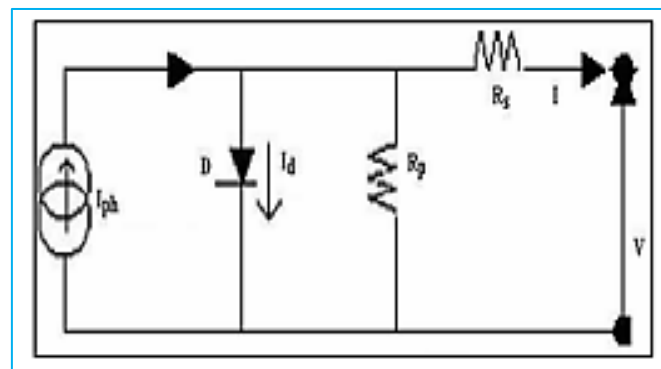


Figure I.8 Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire à jonction PN.

1.4 Les paramètres physiques d'une cellule solaire

1.4.1 La caractéristique courant tension $I(V)$ d'une cellule solaire

L'enregistrement de la courbe caractéristique $I(V)$ d'une cellule solaire représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule pour une illumination donnée (voir **figure 1.8**). Cette mesure s'effectue sous un simulateur solaire dont le spectre d'illumination s'approche le plus précisément possible du spectre AM1.5 et sous des conditions ambiantes de fonctionnement ; une température et une vitesse d'air ambiant données. Chaque caractéristique courant tension d'une cellule correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement.

Dans le laboratoire, les conditions de test standard (Standard testing conditions STC) sont les suivantes :

- a. La répartition du rayonnement solaire est de type AM 1.5 ; correspondant au rayonnement solaire parvenant au sol après avoir traversé une atmosphère de masse 1 à 45° ;
- b. Le rayonnement incident est normal sur la surface de la cellule ;
- c. La température de la cellule est égale à $+25^\circ\text{C}$ plus ou moins 2°C ;
- d. La vitesse de l'air circulant autour de la cellule est environ $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La caractéristique typique d'une cellule solaire est représentée sur la **figure 1.9**. Une cellule photovoltaïque idéale présenterait, pour un éclairement, une température et une vitesse de circulation de l'air ambiant donnés, une courbe en forme de marche : le courant restant constant jusqu'à la tension de circuit ouvert, puis la tension demeurant constante jusqu'à un courant nul, le courant passe brusquement du courant de court circuit I_{cc} à 0 .

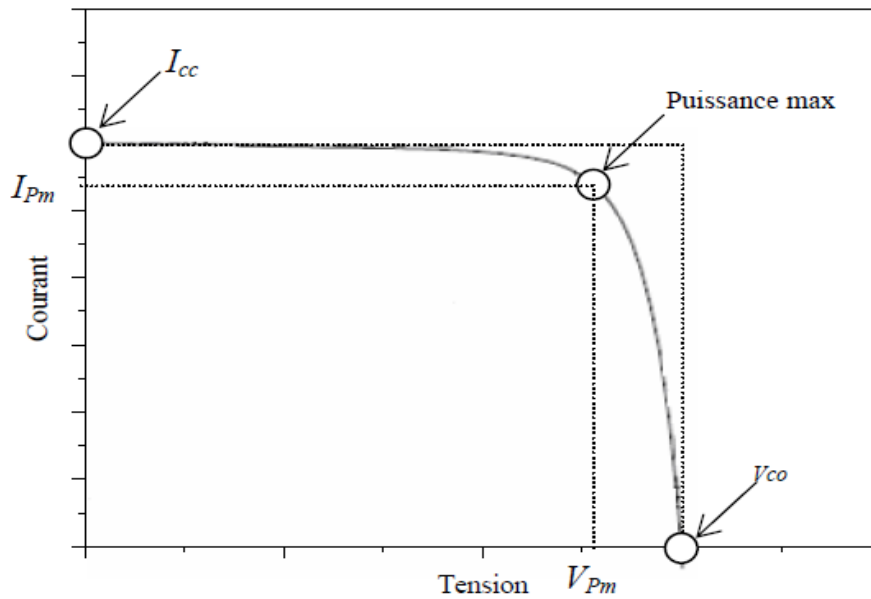


Figure 1.9 : La caractéristique typique d'une cellule solaire pour un illumination donnée .

A partir de la caractéristique courant tension de la cellule photovoltaïque on peut déterminer ses paramètres physiques à savoir : la tension de circuit ouvert, le courant du court circuit, la puissance caractéristique, la puissance maximale, la puissance crête, le facteur de forme, et le rendement. Des brèves définitions de ces paramètres, ainsi que leurs déterminations de la caractéristique sont données ci-après.

a. Tension de circuit ouvert V_{co}

La valeur V_{co} correspond à la tension en circuit ouvert ; c'est-à-dire $I = 0$.

Elle est fonction des caractéristiques de la jonction électronique et des matériaux. Pour une cellule donnée, elle ne varie presque pas avec l'intensité lumineuse. On l'obtient en branchant directement un voltmètre aux bornes de la cellule.

b. Courant du court circuit I_{cc}

La valeur de I_{cc} correspond à l'intensité du courant de court circuit ; c'est-à-dire $V = 0$.

Il est directement proportionnel à l'énergie rayonnante reçue, à la température ambiante, à la vitesse de circulation de l'air ambiant et à la surface de la cellule. On obtient sa valeur en branchant un ampèremètre aux bornes de la cellule.

c. La puissance P caractéristique d'une cellule

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes ; éclairement, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc., la puissance électrique $P(W)$ disponible aux bornes d'une cellule photovoltaïque est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue V

$$P = V \times I \quad (1.2)$$

P : Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt ;

V : Tension mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt ;

I : Intensité mesurée de courant aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère ;

d. Puissance max P_{max} idéale

La puissance maximale P_m d'une cellule, correspond au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité de courant soit maximal. Dans le cas d'une cellule idéale, la puissance maximale correspondrait à la tension de circuit ouvert V_{co} multipliée par le courant de court circuit I_{cc} :

$$P_{max\ idéal} = V_{co} \times I_{cc} \quad (1.3)$$

$P_{max\ idéal}$: Puissance mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Watt ;

V_{co} : Tension de circuit ouvert mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Volt ;

I_{cc} : Intensité de court-circuit mesurée aux bornes de la cellule photovoltaïque en Ampère.

e. Puissance crête P_m

La puissance crête d'une photopile, aussi nommée puissance catalogue, notée mP (Watt crête) ou Wp (Watt peak), représente la puissance électrique maximale délivrée dans les conditions standard.

f. Le facteur de forme FF :

Le facteur de forme FF (file factor) correspond au rapport $\frac{P_m}{V_{co} I_{cc}}$ [7,8]

$$FF = \frac{v_{pm} P_m}{V_{co} I_{cc}} \quad (1.4)$$

g. Le rendement η

Le rendement de la cellule η correspond à la division de la densité de la puissance maximale

délivrée par la cellule photovoltaïque ($P_m = V_{pm} I_{pm}$) par l'intensité de l'illumination incidente qui est normalisée à 100 mW cm^{-2} pour un spectre de AM1.5 [9]

$$\eta = \frac{V_{pm} I_{pm}}{P_{in}} = \frac{I_{cc} V_{co}^{FF}}{P_{in}} \quad (1.5)$$

Le rendement de panneaux solaires dépend du lieu géographique, la couverture nuageuse, le moment dans l'année, etc.

1.5 Conclusion

Ce chapitre partagé en deux parties, nous a permis en premier lieu de définir les différentes sources d'énergie mondiale ; à savoir les énergies renouvelables et non renouvelables en considérant que l'énergie solaire est l'énergie de future.

En second lieu nous avons présenté un aperçu sur l'énergie photovoltaïque, le principe de base de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, l'exploitation de la caractéristique courant tension de la cellule pour calculer ses différents paramètres physiques ainsi que les différents types des cellules solaires commercialisées.

Cette étude bibliographique nous a permis de spécifier le semi-conducteur le plus promoteur pour la fabrication des cellules solaires en couches minces, le désiliniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 noté CIS ou CISE sous sa forme chalcopyrite.

II. 1. Introduction

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe₂ dans sa structure chalcopyrite est un semi-conducteur promoteur pour les applications photovoltaïques, ce qui dû à ses caractéristiques, notamment son coefficient d'absorption qui est très élevé dans la gamme du spectre solaire et ses propriétés électrique et optique qui sont variables en fonction des conditions de préparation et des techniques d'élaboration. Ceci permet d'utiliser ce semi-conducteur comme matériau de base dans la fabrication des composants électroniques pour satisfaire des besoins industriels spécifiques.

II. 2. Historique

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques CuInSe₂/CdS par S. Wagner et coll. de Bell Téléphone en 1974-1975 [10]. S. Wagner et coll. Avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n CuInSe₂/CdS à partir d'un monocristal CuInSe₂, dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la couche fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (>70%) uniformes entre 0,55 et 1,25 μm. Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5%. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement : CuGaSe₂, CuInS₂, Cu(In, Al) Se₂ et Cu(In, Ga)Se₂.

Matériau	a(nm)	c(nm)	Eg(eV)	Rendement (%)
CuGaSe ₂	0.560	1.099	1.67	8.3
CuInS ₂	0.551	1.106	1.53	11.4
Cu(InAl)Se ₂	0.575	1.145	1.16	16.9
CuInSe ₂	0.577	1.155	1.02	15.4
Cu(InGa)Se ₂	0,572	1.143	1.12	18.8

Tableau.II.1. Les caractéristiques structurales, optiques et le rendement de chaque couche mince

Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1,5 à 2 μm est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire (contre 300 μm pour le silicium).

II.3. Chalcopyrite

Actuellement la recherche est orientée vers l'utilisation des matériaux ternaires ou quaternaires dans ces applications, il s'agit des composés type *I-III-VI₂* de structure chalcopyrite. Des avancées remarquables ont été obtenues sur ces matériaux, avec comme référence le diséléniure de cuivre et d'indium *CuInSe₂* ou (*CISe*), la première étude est celle de S. Wagner, qui avait produit la première photopile de *CuInSe₂* avec un rendement de 12,5%.

Cette filière est donc devenue rapidement la filière couche mince de référence. Ces couches minces polycristallines de *CuInSe₂* ont été largement étudiées, les résultats de recherche ont permis d'obtenir un rendement de conversion au-dessus de 17% [12]. Un rendement théorique de l'hétérojonction (*n*) *CdS*-(*p*) *CuInSe₂* se situe autour de 25%. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires de type *Cu* (*Ga*, *In*) (*Se*, *S*)₂ ont récemment atteint des rendements de conversion record de 20 % en laboratoire [13].

II.3.. Propriétés générales des composés chalcopyrites

II.3.1 Le choix du matériau

Pour qu'un semi conducteur soit efficace en cellule photovoltaïque, sa bande interdite doit être optimale pour utiliser la majorité des rayonnements. Un grand nombre de matériaux ont été investigués dans la littérature. Certains éléments ont des bandes interdites élevées ($> 2,5$ eV) et ne peuvent absorber que les photons ayant des basses longueurs d'ondes; et il y aura donc une perte d'une quantité importante du rayonnement solaire

Les composés ternaires forment une partie de cette étude, en particulier les composés chalcopyrites, parmi ces composés le *CuInSe₂* apparaît comme un candidat prometteur.

L'intérêt de ce matériau repose sur des facteurs principaux :

- Une valeur suffisante d'énergie de gap directe ($E_g=1,04$) [14] pour la réalisation des hétérojonctions et un coefficient d'absorption de 10^5 cm^{-1} pour le visible.
- Une bonne affinité électronique compatible avec la plupart des fenêtres optiques.
- La possibilité d'obtenir un matériau de type n ou p, permettant la fabrication de

L'homojonction ou hétérojonction.

- Une bonne accommodation du réseau avec CdS et $(CdZn)S$, permet de réduire les états d'interface.

II.3.2. Structure des composés Cu-III-VI₂

Les composés étudiés dans ce travail font partie de la famille des composés $I-III-VI_2$ qui peuvent être considérés comme dérivés d'un élément monoatomique de la colonne IV du tableau périodique, la figure (I-5) nous permet d'exprimer cette dérivation. L'élément IV de structure diamant possède des liaisons tétraédriques, à partir de cette structure on dérive les binaires $(II-VI)$ et $(III-V)$ qui ont la structure zinc blende. La substitution successive des cations de la blende, en conservant le nombre de valence, nous permet d'atteindre les structures appropriées aux composés ternaires. Avec le mélange des atomes des deux colonnes I et III sur les positions des cations, il se produit un changement de groupe d'espace de caractérisant les composés à structure blende au groupe qui caractérise la structure quadratique. La structure sphalérite, appartenant au système cubique, est caractérisée par une séquence d'empilement des cations et des anions. Les cations I et III se répartissent aléatoirement sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions de valence VI occupent les centres des tétraèdres qui forment à leur tour un réseau (cfc). Quand à la structure chalcopyrite, de forme plus ordonnée que celle de la sphalérite, son réseau est décrit par une maille ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de cotés a , a et c . La maille est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Un réseau est composé de l'anion VI et l'autre constitue une rangée ordonnée de cuivre et d'un autre cation, il en découle alors que chaque atome de Se du composé $Cu-III-VI_2$ est entouré de deux atomes des autres espèces. L'alternance des cations dans la structure quadratique introduit deux modifications structurales importantes: une compression quadratique et un déplacement anionique.

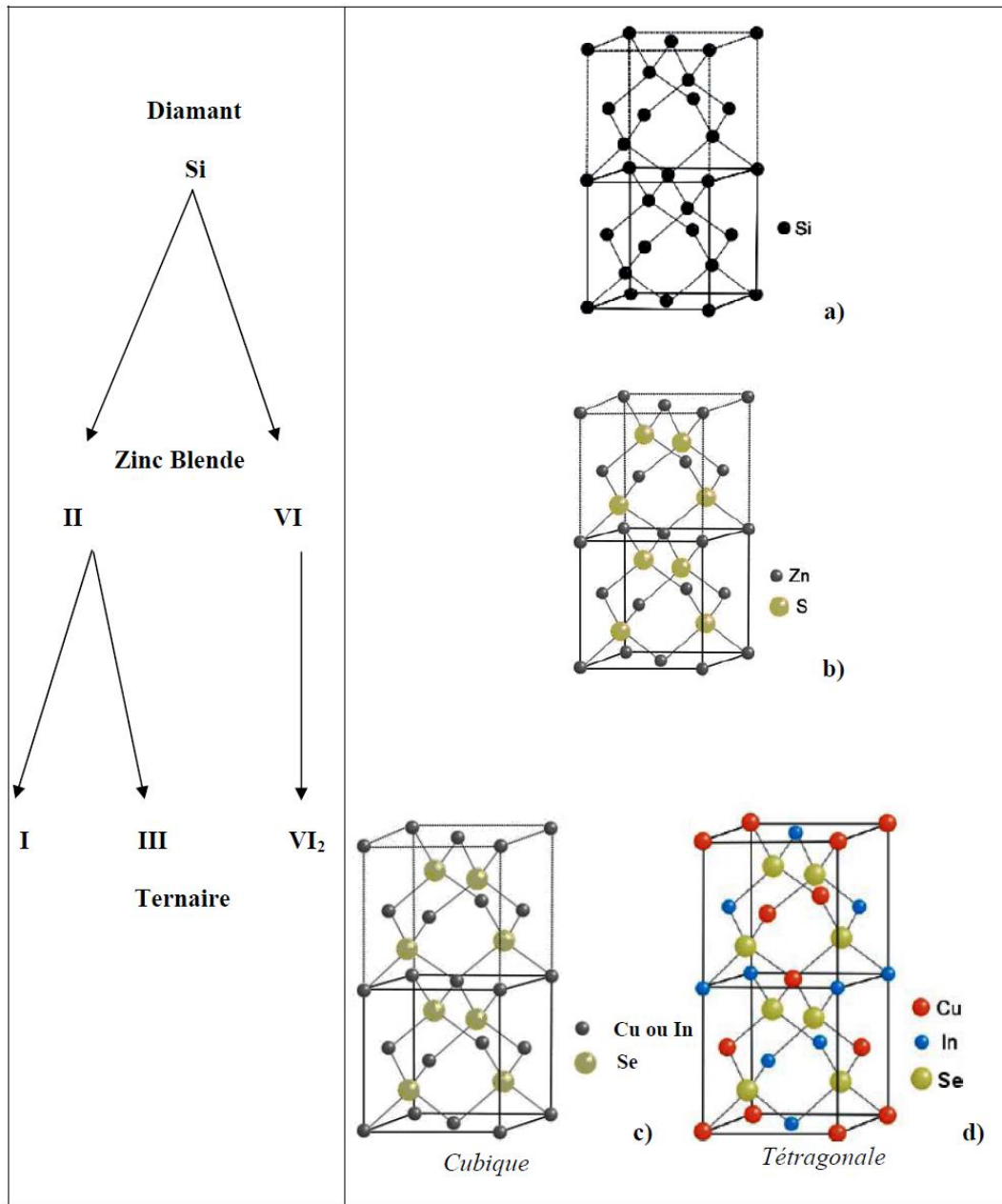


Figure II.1 Dérivation de la chalcopyrite a) Structure diamant
 b) Structure zinc blende
 c) Structure sphalérite
 d) Structure chalcopyrite

II.4. Propriétés structurales

Avec un gap optique direct de 1.02 eV, un peu en deçà de la valeur optimale pour une cellule à deux niveaux, ce matériau a une absorptivité optique remarquable de 105cm^{-1} entre 1.1 et 2.6 eV.

Sa conductivité électrique, comme celle de nombreux composés I-III-VI de structure chalcopyrite est contrôlée par les écarts de stœchiométrie, en particulier par le rapport Cu/In. Ainsi on peut obtenir un matériau de type P ou N, de résistivité faible ou élevée.

Les propriétés électriques sont directement liées à la présence de défauts natifs.

Des mobilités d'électrons de 1000 cm²/Vs et de trous de 20 cm²/Vs ont été mesurées dans le monocristal. Les niveaux accepteurs dominants dans le cristal seraient liés aux lacunes de cuivre, et les niveaux donneurs aux lacunes de sélénium. Cependant cette influence des défauts intrinsèques est loin d'être claire. On sait cependant que les films minces, riches en cuivre (Cu/In >1) sont toujours de type P et de faible résistivité, quelque soit le rapport Se/Métal, supérieur ou inférieur à 1, les interstitiels de Cu joueraient donc le rôle d'accepteurs dans les films minces.

Enfin on peut dire que CuInSe₂ serait excellent comme matériau actif dans la cellule à faible gap d'une structure tandem [15].

Se/M>1		Se/M<1	
Cu/In>1	Cu/In<1	Cu/In>1	Cu/In<1
type p ρ faible	type p ρ faible ou type n ρ élevée	type p ρ faible	type p ρ élevée ou type n ρ faible
M= (Cu+In) métal			

Tableau II. 2 Conductivité électrique des couches minces de (CuInSe₂).

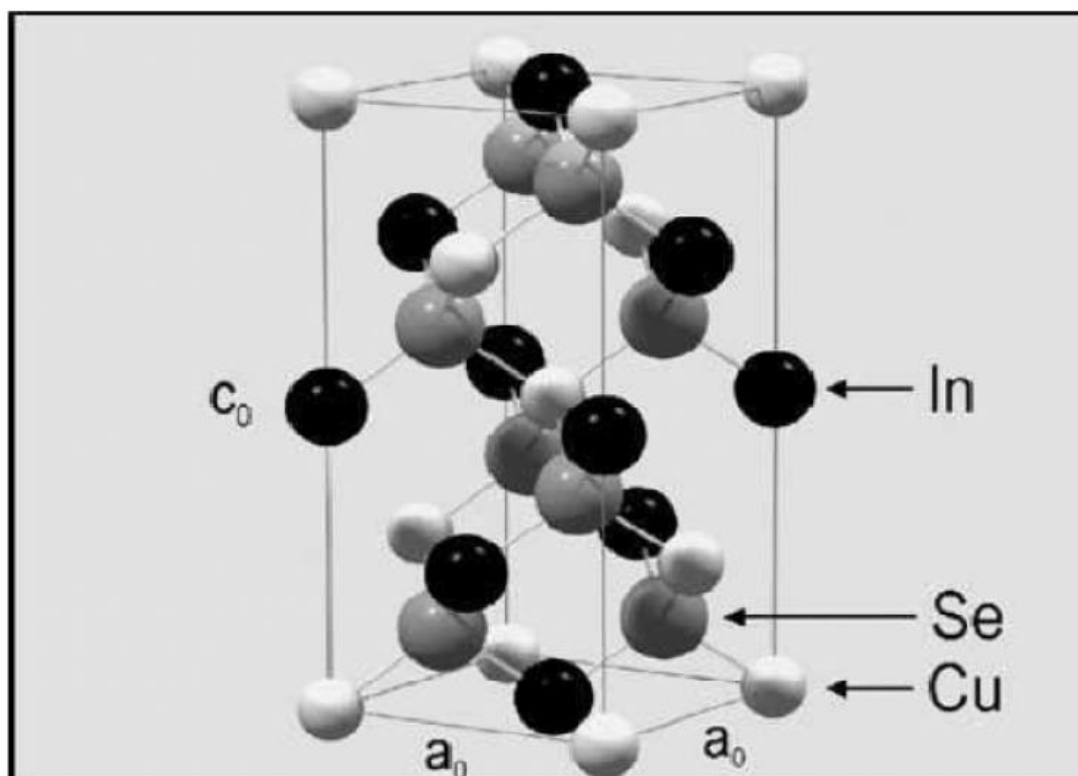


Figure. II. 2 Structure cristalline du matériau CuInSe₂.

II. 5. Propriétés électriques du CuInSe₂

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CuInSe₂, notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau.

Comme nous avons cité auparavant, on peut réaliser avec ce semi-conducteur des homo-jonctions et des hétérojonctions. Autrement dit, ce matériau peut présenter une conductivité de type n ou p et ceci par excès ou manque de sélénium. D'autre part, le CuInSe₂ présente une excellente stabilité électrique dans une large bande de stœchiométrie. Des recherches ont montré qu'en agissant sur les rapports :

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) \quad \text{Et} \quad \left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$$

On peut changer le type de conduction dans le semi-conducteur CuInSe₂.

Le tableau II. 3 rassemble les évolutions des types de conduction du semi-conducteur

$$\left(\frac{Cu}{In}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{Se}{Cu+In}\right)$$

CuInSe₂ en fonction des rapports après dépôt. D'autres travaux ont montré que généralement les atomes de sélénium dans le CuInSe₂ se comportent comme des donneurs et conduisent ainsi à une conduction de type n. Les couches CuInSe₂ qui

présentent un excès d'indium et qui contiennent des lacunes de cuivre sont généralement de type p [15].

$\left(\frac{Se}{Cu+In}\right) > 1$		$\left(\frac{Se}{Cu+In}\right) < 1$	
$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) > 1$	$\left(\frac{Cu}{In}\right) < 1$
Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité moyenne ou type n avec une résistivité forte	Type p avec une résistivité faible	Type p avec une résistivité forte ou type n avec une résistivité faible

Tableau II. 3 Type de conduction dans CuInSe₂ en fonction des rapports.

II.6. Propriétés optiques du CuInSe₂

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

Les propriétés optiques des couches CuInSe₂ ont été largement étudiées par plusieurs groupes de recherche. Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc.) par un coefficient d'absorption très élevé, plus grand que 10⁵ cm⁻¹ dans le domaine du visible et le proche infrarouge (Fig. II.2).

De plus, le CuInSe₂ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV[15].

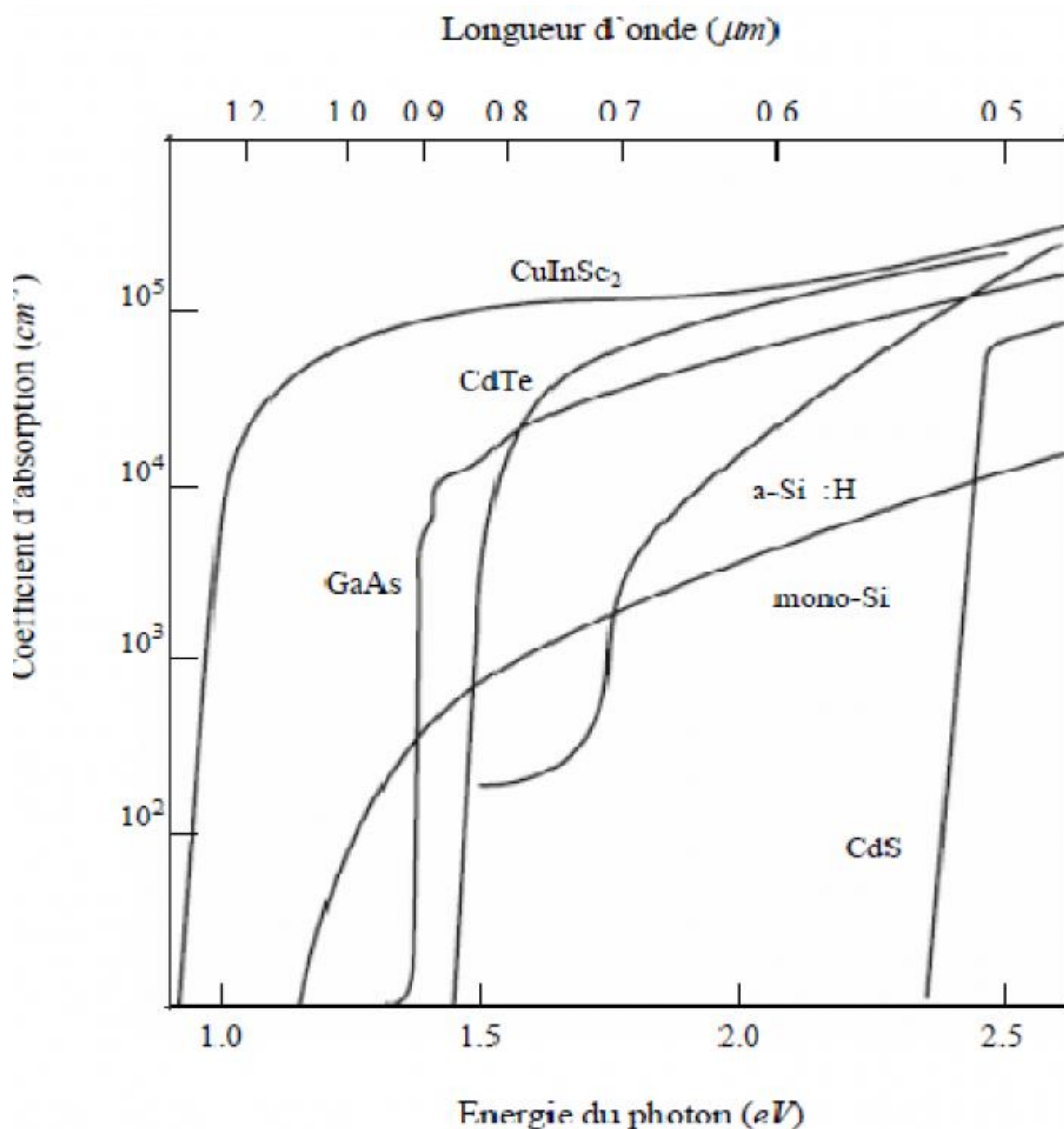


Figure. II.3 Coefficient d'absorption des matériaux (CuInSe₂, CdTe, GaAs, a-Si : H, mono-Si et CdS)

Pour la fabrication des cellules solaires en couches minces dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α pour un semi-conducteur typique est comme suit [16] :

$$\alpha = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II. 1})$$

Avec B, une constante de proportionnalité, qui dépend des densités des états liés à l'absorption de photon et E l'énergie d'irradiation. On peut obtenir un gap optique d'une valeur de : $E_g = 1.02 \pm 0.02 \text{ eV}$.

Le gap optique du CuInSe₂ est une fonction aussi de la température, il peut être décrit approximativement par la relation suivante :

$$E_0 - E_g(T) = \left(\frac{\delta T^2}{T + \beta} \right) \quad (II.2)$$

Où E₀ est le gap à 0 K et β est un paramètre du même ordre que la température

II. 7. Les avantages du CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants [16] :

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet le d'absorber une large gamme du spectre solaire ;
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche infrarouge ; une couche de CuInSe₂ avec une épaisseur de 1 μm permet l'absorption de 99 % des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ de 300 μm ;
- La possibilité de changement de type de conduction (n ou p) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers ;
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat ;
- Il présente des paramètres de maille et une affinité électronique compatibles avec ceux des matériaux utilisés dans la fabrication des autres couches constituant la cellule solaire à savoir le CdS, ITO, ZnO, etc. ;
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations ;
- Excellente résistance aux irradiations.

II. 8. Fabrication d'une cellule à base de CuInSe₂

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semiconductrices avec une épaisseur totale de 5 μm (Figure II. 4). Le substrat de ce composant électronique est en verre.

La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1 μm d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou pulvérisation cathodique. Cette couche est le contact

ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, car, elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).

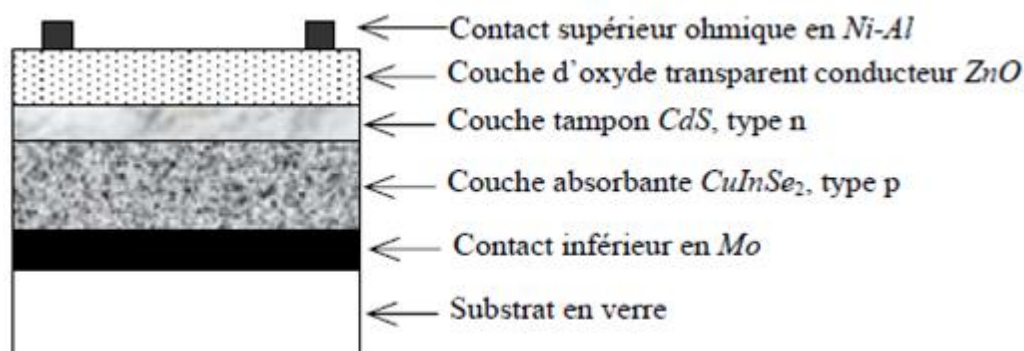


Figure. II. 4. Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de CuInSe₂

II. 9. Les couches constituantes d'une cellule solaire à base de CuInSe₂

Généralement il existe six couches principales dans une cellule solaire à couches minces (Figure II. 4) [16] :

- **Le substrat** : Généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métallique ;
 - **Le contact inférieur** : C'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
 - **La couche absorbante** : Avec une conduction type p, souvent en Si, CdTe, CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, etc.
 - **La couche tampon** : Avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, etc. ou bien du CuInSe₂ pour la fabrication des homojonctions .
 - **Une couche d'oxyde transparent conducteur** : En ITO (indium tin oxyde) ou ZnO
 - **Le contact supérieur** : Sous forme de grille métallique en Ni-Al.
- Notons que, dans des cas particuliers, une couche dite anti-réfléchissante en MgF₂ est ajoutée.

1.11 Conclusion

Une cellule en CIS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés générales des semi-conducteurs en CIS, CdS et ZnO qui constituent la cellule solaire en CIS. Ces propriétés concernent les propriétés structurales, électroniques, électriques et optiques. La bonne compréhension des propriétés de ces matériaux est nécessaire dans le but d'optimiser un dispositif à base de CIS.

III.1 Introduction

Le logiciel TCAD (Technology Computer Aided Design)-SILVACO (SiliconValley Corporation) permet la modélisation du comportement physique et électrique d'un composant électronique, dans le but d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs.

Dans ce chapitre, nous allons présenter le logiciel de simulation TCAD-SILVACO, son principe de fonctionnement, et ces modules de simulation : ATHENA pour la simulation des processus technologiques [17], et ATLAS pour la simulation du comportement électrique des composants [18]. Nous allons aussi donner les différentes commandes (instructions) et les bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur ATLAS.

III.2 Présentation du logiciel TCAD-SILVACO

Le logiciel TCAD-SILVACO est un ensemble d'outils permettant la simulation physique des dispositifs et des systèmes électroniques. L'outil de calcul de ce logiciel résout des équations différentielles issues de la physique du composant comme celles de la diffusion ou de transport pour des géométries discrètes. Deux principaux simulateurs composent cet ensemble d'outils, à savoir le simulateur du procédé de fabrication ATHENA et le simulateur de composant ATLAS. Le premier permet de simuler les étapes d'implantation d'ions, de dépôt, de gravure, de recuit et d'oxydation. Le second permet la simulation du comportement électrique d'un composant créé comme par exemple une diode ou un transistor. Le composant est représenté par une structure discrétisée en plusieurs noeuds où chaque noeud a des propriétés qui lui sont associées telles que le type de matériau, la concentration en dopants, etc. Ainsi, pour chaque noeud, la concentration de porteurs de charges, le champ électrique, le potentiel et le courant peuvent être calculés.

III.2.1 Logiciel ATHENA

Le logiciel de simulation ATHENA de TCAD-SILVACO fournit des possibilités générales, pour la simulation des processus utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs tels que la diffusion, l'oxydation, l'implantation ionique, la gravure, la lithographie et les procédés de dépôt. Il permet des simulations rapides et précises de toutes les étapes de fabrication utilisées dans la technologie CMOS, bipolaire, SOI, optoélectronique, MEMS, et les composants de puissances. Là aussi, le logiciel permet de fournir des informations importantes pour la conception et l'optimisation

des procédés technologiques telles que les concentrations des porteurs, les profondeurs de jonctions, etc. Le programme de simulation (défini comme entrée) des différentes étapes technologiques et les phénomènes physiques, s'établit avec le module DECKBUILD de TCAD-SILVACO, puis la visualisation de la structure de sortie s'effectue avec le module TONYPLOT [1] (figure III.1).

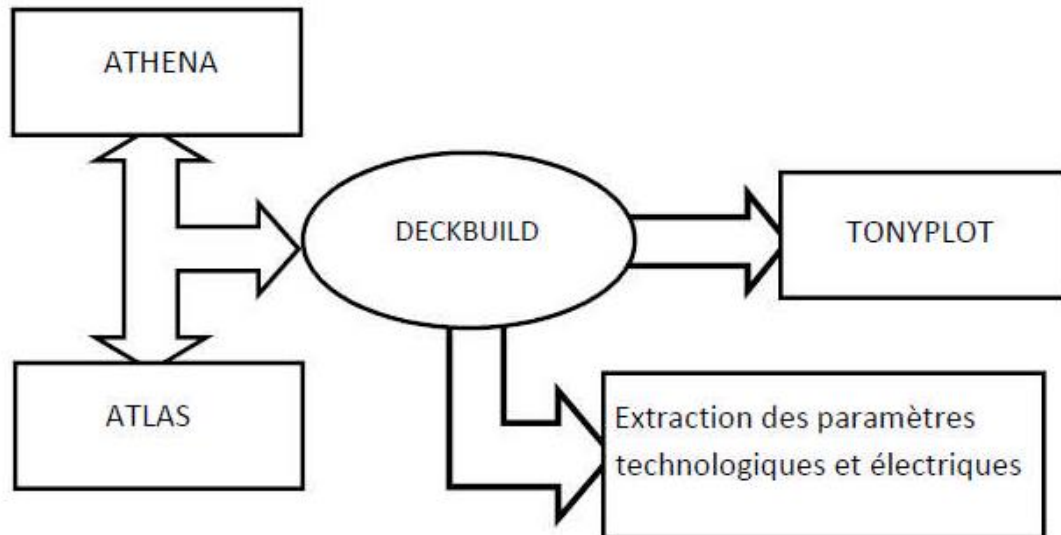


Figure III.1 Schéma synoptique des modules utilisés dans la simulation par TCAD-SILVACO

• DECKBUILD

C'est l'environnement où est défini le programme de simulation à travers des commandes spécifiques. De multiples simulateurs considérés comme des entrées peuvent être utilisés avec DECKBUILD : ATHENA, ATLAS, SSUPREM3, etc. L'affichage des résultats de simulation tels que les paramètres technologiques (profondeur de jonction, concentration des porteurs) et même les paramètres électriques (tension de seuil, courant, etc.) est effectué à l'aide d'une fenêtre d'information (output Windows) (figure III.2).

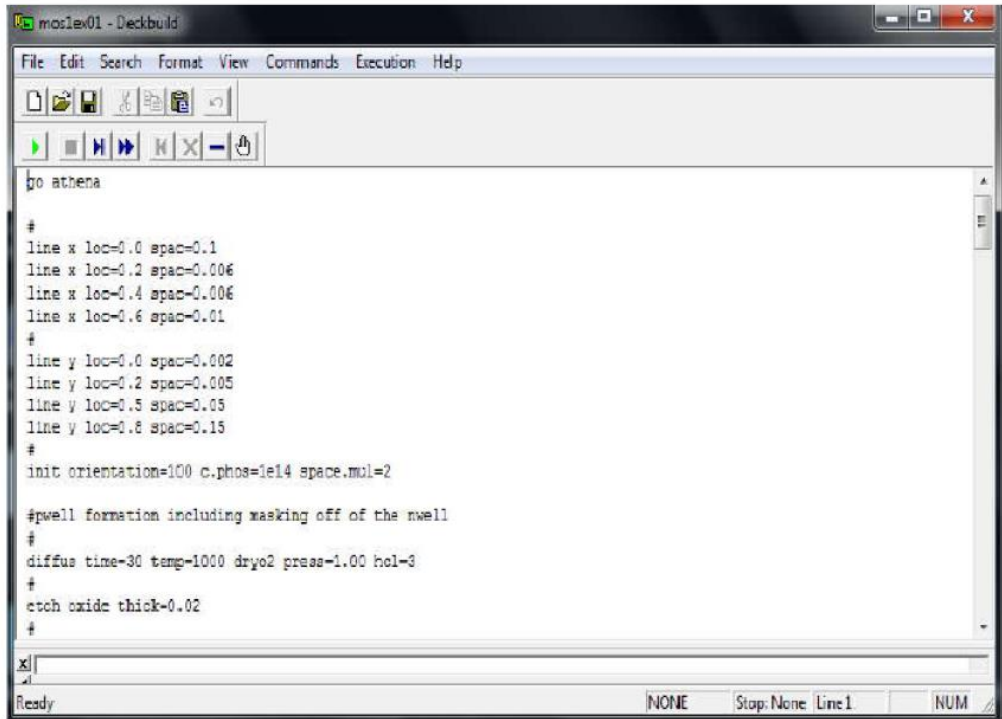


Figure III.2 Editeur DECKBUILD du Logiciel TCAD-SILVACO.

•TONYPLOT

C'est l'environnement où sont visualisés les résultats des simulations. Il donne des possibilités complètes pour la visualisation et l'analyse des caractéristiques de sortie (structure du composant électronique, profil de dopage, et caractéristiques électriques). Selon le programme de simulation, TONYPLOT peut donner des caractéristiques de sortie en une dimension (1D), deux dimensions (2D), ou trois dimensions (3D).

III.2.2 Logiciel ATLAS

Le logiciel de simulation ATLAS est un simulateur de modélisation bidimensionnelle de composants capable de prédire les caractéristiques électriques de la plupart des composants semi-conducteurs en régime continu, transitoire ou fréquentiel. En plus du comportement électrique "externe", il fournit des informations sur la distribution interne de variables telles que les concentrations des porteurs, les lignes de courant, le champ électrique ou le potentiel, etc, autant de données importantes pour la conception et l'optimisation des procédés technologiques. Ceci est réalisé en résolvant numériquement l'équation de Poisson et les équations de continuité des électrons et

des trous en deux dimensions en un nombre fini de points formant le maillage de la structure [18].

Ce simulateur est composé de deux parties :

- Une partie traitement numérique (méthode d'intégration, de discretisation...),
- Une partie formée des modèles physiques des composants semiconducteurs les plus récents : modèles de recombinaisons, d'ionisation par impact, de mobilités en fonction de la température et statistiques de Fermi-Dirac et de Boltzmann notamment.

ATLAS a été conçu de façon à pouvoir utiliser d'autres outils qui facilitent son utilisation. Ces outils sont les suivants :

- DEVEDIT : environnement où est dessinée la structure (dimension, dopage, ...) et son maillage,
- DECKBUILD : environnement où est défini le programme de simulation. La structure et son maillage peuvent également être définis dans Deckbuild,
- TONYPLOT : environnement où sont visualisés les résultats des simulations (structure du composant, distributions de grandeurs diverses dans celui-ci, caractéristiques électriques...),
- MASKVIEW : éditeur de layout,
- OPTIMIZER : optimise les paramètres de la structure de façon à obtenir en final la valeur du paramètre que nous lui avons définie au préalable.

Dans la figure III.3 sont représentés les types d'informations qui circulent en entrée et en sortie d'ATLAS.

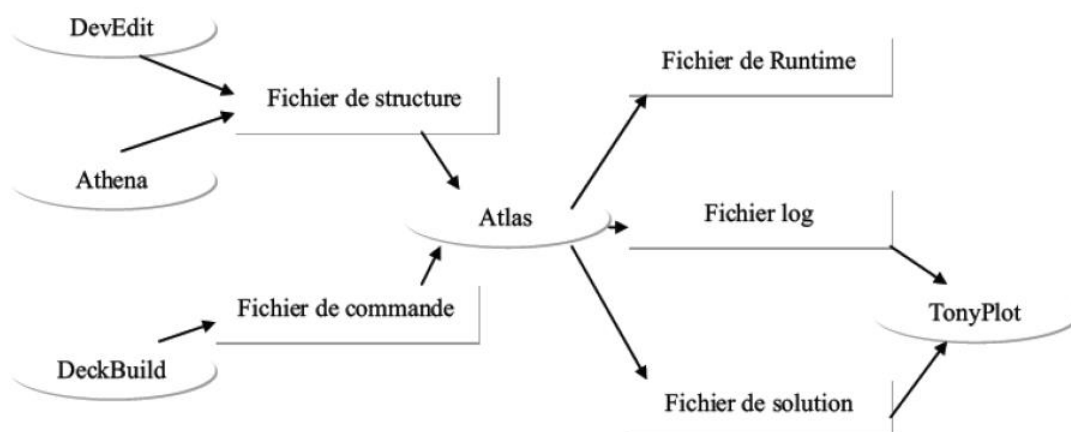


Figure III.3 Entrées et sorties d'ATLAS.

III.3 Logique de programmation

Après la présentation du logiciel TCAD-SILVACO, sa composition interne et le fonctionnement d'ATHENA et ATLAS, nous allons maintenant présenter l'ordre des commandes propres à la logique de programmation d'ATLAS. Il existe cinq groupes de commandes, ces groupes doivent être organisés correctement (voir figure III.4). Si l'ordre n'est pas respecté, un message d'erreur apparaît et le programme ne s'exécute pas d'une façon correcte. Par exemple, si les paramètres ou les modèles de matériaux ne sont pas placés dans l'ordre approprié, le simulateur ne les prend pas en considération [18].

<i>Group</i>		<i>Statements</i>
1. Structure Specification	————	MESH REGION ELECTRODE DOPING
2. Material Models Specification	————	MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE
3. Numerical Method Selection	————	METHOD
4. Solution Specification	————	LOG SOLVE LOAD SAVE
5. Results Analysis	————	EXTRACT TONYPLOT

Figure III.4 Ordre des groupes de commandes fondamentales dans le logiciel Atlas.

Les commandes fondamentales sont :

- MESH : cette commande sert à générer un maillage de la structure à étudier.

Le format général de définition de maillage est:

X.MESH LOCATION = <VALUE> SPACING = <VALUE>

Y.MESH LOCATION = <VALUE> SPACING = <VALUE>

La figure III.5 est un exemple qui illustre le maillage d'une structure par le logiciel ATLAS.

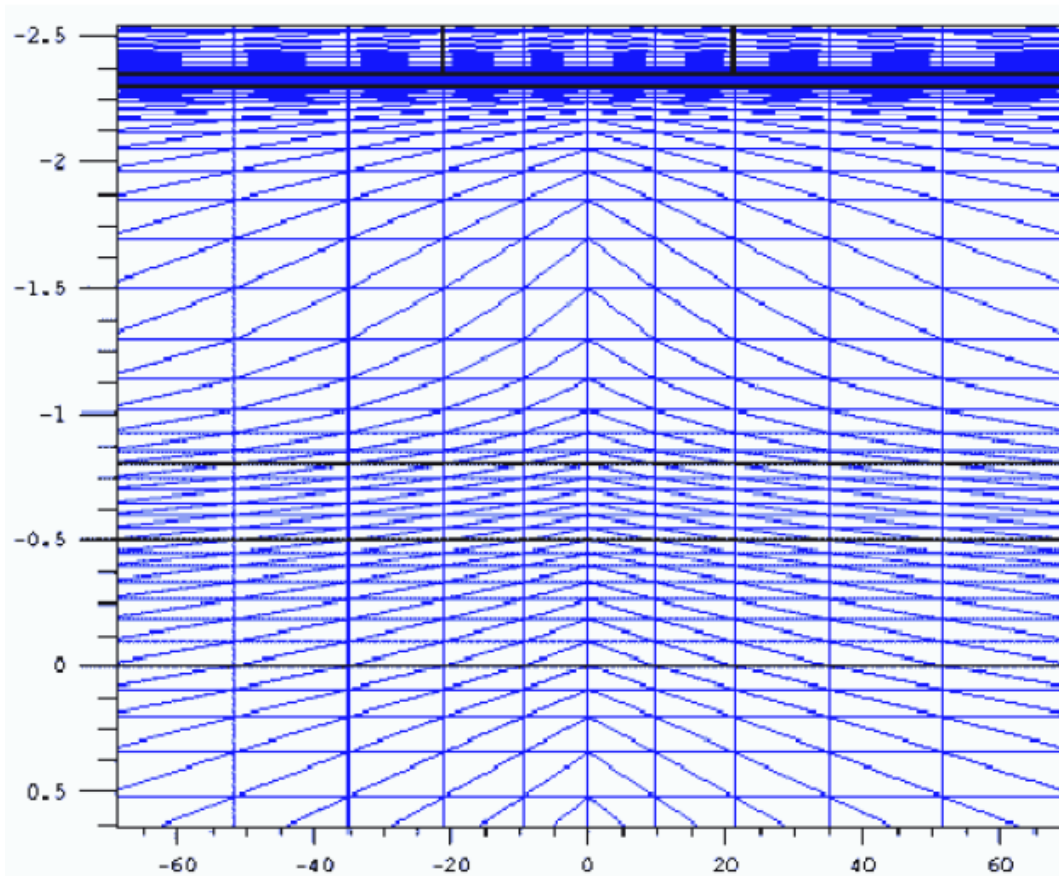


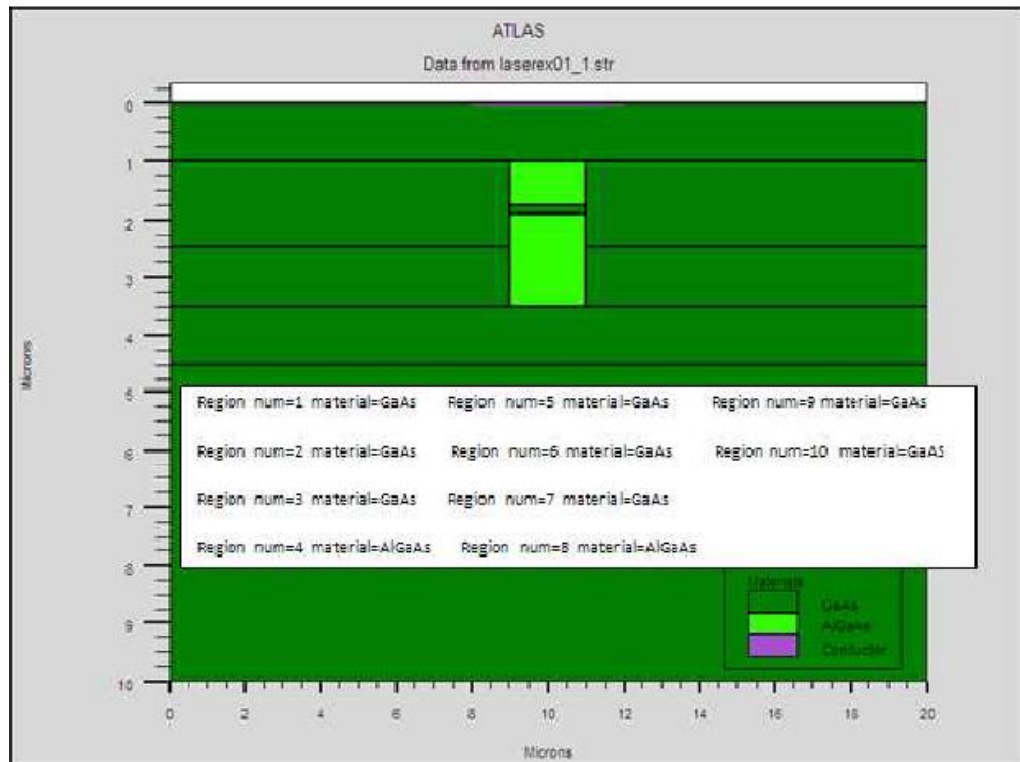
Figure III.5 Maillage d'une structure par le logiciel Atlas.

La précision de la simulation dépend de l'état de la maille. Un maillage épais produit une rapide simulation, mais les résultats sont moins précis. Tandis qu'un maillage fin produit un ralentissement de la simulation, mais des résultats plus précis.

-REGION : Après avoir défini le maillage, il est nécessaire de définir les régions dont le format de définition des régions est le suivant:

REGION nombre = <integer><material_type>< position des paramètres >

La figure III.6 montre la façon de définition des matériaux pour chaque région. Notons que le code de couleur indique le matériau. Les régions ont des lignes verticales et horizontales pour marquer leurs limites.



Figures III.6 Définition des régions et des matériaux par le logiciel ATLAS.

-ELECTRODE : Atlas a une limite de 50 électrodes qui peuvent être définies. Le format de définition d'électrodes est comme suit:

ELECTRODE NAME = < nom de l'électrode >< position des paramètres >

La figure III.7 montre la position de l'anode et la cathode dans la structure.

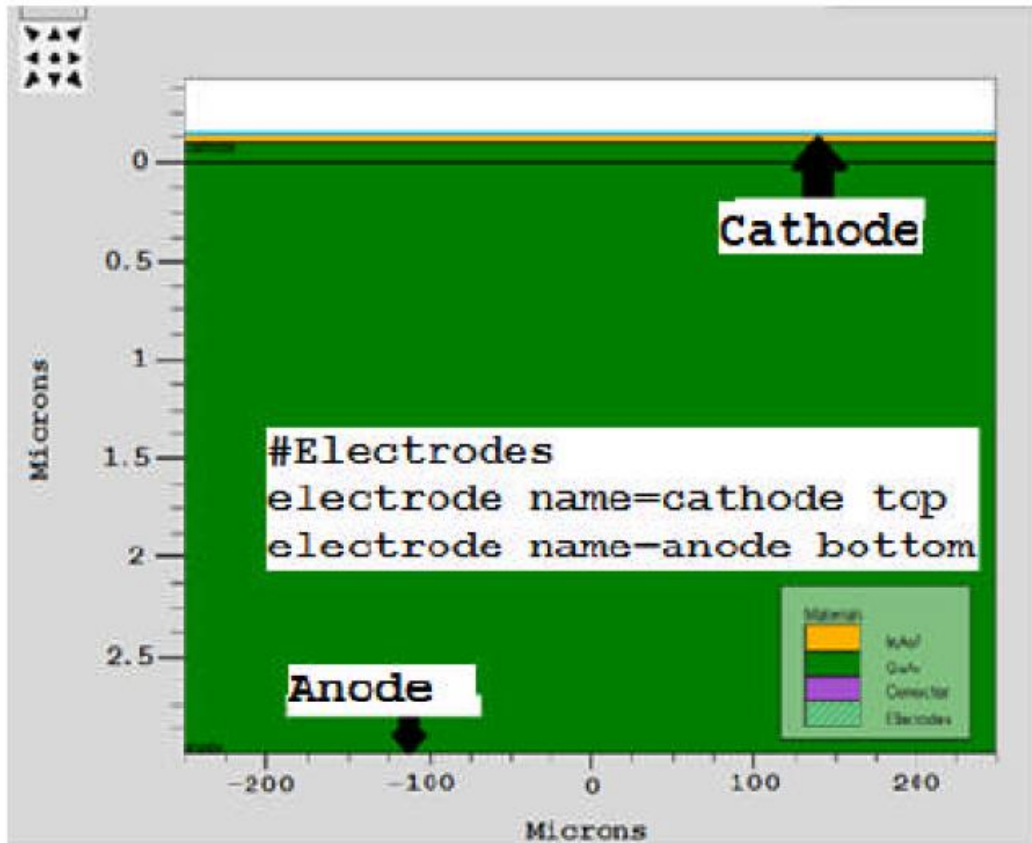


Figure III.7 Définition des électrodes par le logiciel ATLAS.

- DOPING : sert à spécifier le type de dopage des régions.

Le format de la déclaration de dopage dans ATLAS est comme suit:

DOPING< type de distribution >< type de dopant >< position des paramètres >

Dans la figure 3.8, les types de distribution et du dopage ainsi que les régions sont définis. Le dopage peut être de type N ou P, le type de distribution peut être uniforme ou gaussien.

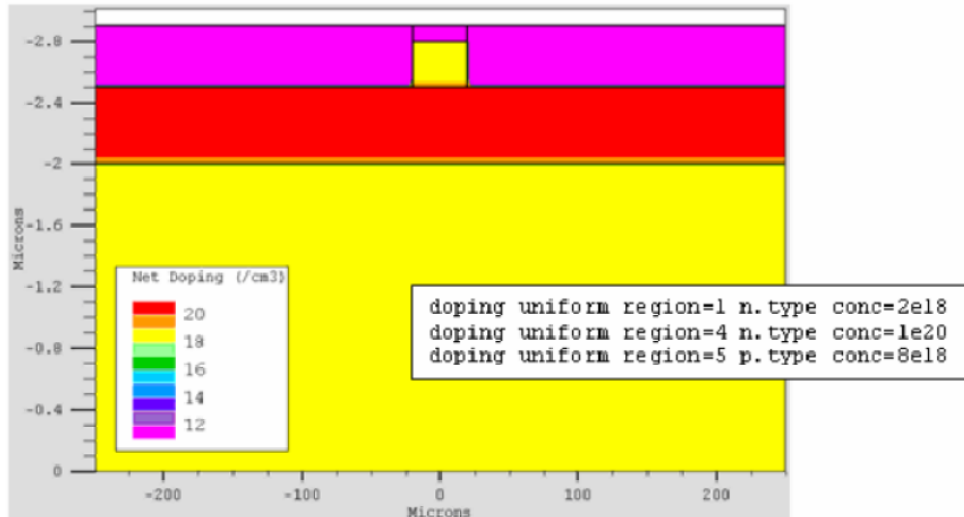


Figure III.8 Distribution du dopage dans une structure par le logiciel ATLAS.

-MATERIAL : Le format de la déclaration du matériau est le suivant :

MATERIAL < localisation >< définition du matériau >

Exemple :

```
MATERIAL MATERIAL=CdS EG300=2.4 PERMITTIVITY=10 \
AFFINITY=3.75 MUN=10 MUP=1 NC300=2.2e18 NV300=1.8e19.
```

Plusieurs autres paramètres peuvent être définis par la déclaration MATERIAL, comme exemples de ces paramètres : l'énergie du gap (EG300), la permittivité (PERMITTIVITY), l'affinité (AFFINITY), la mobilité d'électrons (MUN), la mobilité de trous (MUP), la densité d'états en E_c (NC300) et la densité d'états en E_v (NV300).

-MODELS : sert à spécifier les modèles physiques à employer dans la simulation.

La syntaxe de la déclaration du modèle est la suivante:

MODEL< paramètres générales >< paramètres du modèle >

Le choix du modèle dépend des matériaux choisis pour la simulation.

Exemple : SRH FLDMOB CONMOB

SRH est le modèle de Shockley-Read-Hall. CONMOB est le modèle de la mobilité dépendante de la concentration du dopage. FLDMOB est le modèle de la mobilité dépendante du champ électrique.

- CONTACT : Le contact détermine les attributions des électrodes. La syntaxe du contact est la suivante :

CONTACT NAME = < name >

Exemple :

CONTACT NAME = anode current

- INTERFACE : Les limites du semi-conducteur ou de l'isolant sont déterminées dans la déclaration d'interface. La syntaxe est la suivante:

INTERFACE <parameters>

-BEAM: la lumière est modélisée dans ATLAS par la déclaration :

BEAM <parameters>

L'origine du faisceau lumineux est défini par parameters en indiquant ces paramètres X.ORIGIN et Y.ORIGIN, le paramètre ANGLE spécifie la direction de propagation du faisceau relativement à l'axe x tandis que ANGLE=90 décrit que l'illumination est verticale à partir de la surface supérieure de la cellule solaire.

- METHOD : la sélection de la méthode numérique doit être indiquée. Parmi les différentes méthodes numériques de résolution des systèmes d'équation, trois types de techniques sont utilisées dans SILVACO-ATLAS:

- Méthode de GUMMEL
- Méthode de NEWTON
- Méthode des blocs

L'exemple suivant illustre l'utilisation de la déclaration de méthode :

METHOD NEWTON

Dans cet exemple, les équations sont résolues par la méthode NEWTON.

- LOG : sert pour enregistrer des données dans un fichier.

L'exemple suivant montre un exemple d'utilisation de l'instruction LOG.

LOG OUTFILE = myoutputfile.log

L'exemple montre l'enregistrement de données dans le fichier myoutputfile.log.

- SOLVE : L'instruction SOLVE suit l'instruction LOG. Elle effectue une solution pour un ou plusieurs points de polarisation. Ce qui suit est un exemple de l'instruction SOLVE.

SOLVE V2 = 0.8

SOLVE V2 = 0.9

- LOAD : L'instruction LOAD permet d'extraire des données à partir d'un fichier existant.

-SAVE : L'instruction SAVE permet l'enregistrement de toutes les informations obtenues dans un fichier.

- EXTRACT : cette commande est utilisée pour extraire des valeurs de paramètres bien précis du fichier log et du fichier solution.

- TONYPLOT : Les résultats et les informations obtenues par la simulation peuvent être affichés graphiquement avec " TONYPLOT " (exemple fig. III.9).

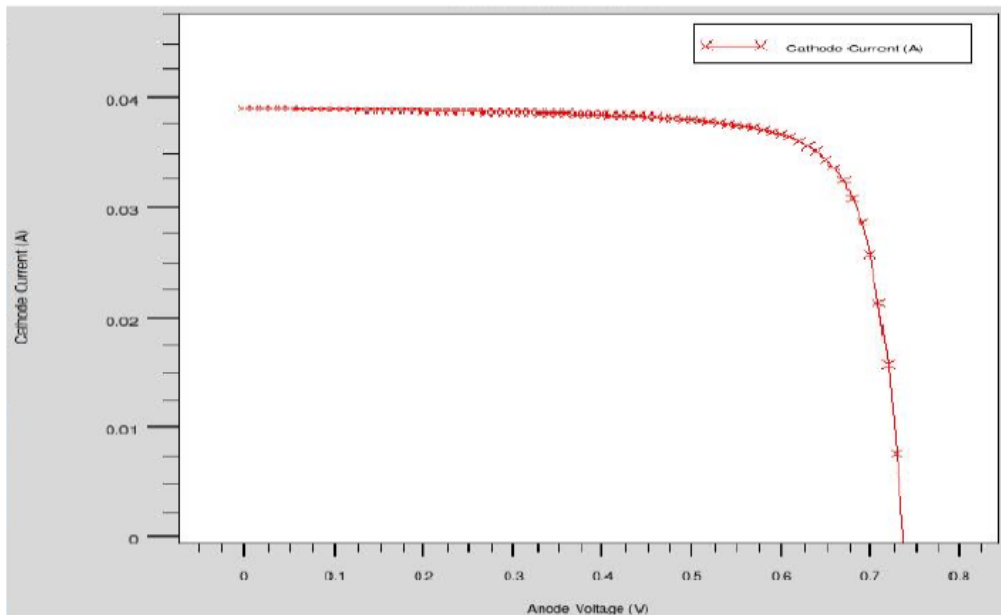


Figure III.9 Courbe I(V) d'une cellule solaire obtenue par TONYPLOT du logiciel ATLAS.

III.4 Bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur TCAD-SILVACO

Ce simulateur de dispositifs est basé sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et des équations de continuité pour les électrons et les trous. Il calcule à chaque instant et en tout point de l'espace en une suite d'éléments finis, la concentration des électrons et des trous et la valeur du potentiel électrostatique.

L'équation de Poisson montre une relation entre le potentiel et la densité des porteurs [18]:

$$\Delta v = -\frac{q}{\epsilon}[p-n+N_A^-+N_D^+] \tag{III.1}$$

Où V le potentiel, q la charge élémentaire d'électrons, ε la constante diélectrique, N_D^+ N_A^- les concentrations des dopants donneurs ionisées, et n et p les densités des électrons et des trous.

Les équations de continuité pour les électrons et les trous sont [18]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = +\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \tag{III.2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \quad (\text{III.3})$$

Où J_n et J_p sont les densités de courant des électrons et des trous, G_n et G_p les taux de génération pour les électrons et les trous, R_n et R_p les taux de recombinaisons pour les électrons et les trous.

Les dérivations basées sur la théorie de transport de Boltzmann ont prouvé que la densité des courants dans les équations de continuité peut être définie par le modèle d'entraînement diffusion.

Les densités de courants sont exprimées en deux termes. Le premier correspond à l'entraînement des charges par le champ électrique, le second correspond à la diffusion des porteurs [18]

$$\vec{J}_n = qn\mu_n\vec{E} + qD_n\overrightarrow{\operatorname{grad}n} \quad (\text{III.4})$$

$$\vec{J}_p = qp\mu_p\vec{E} - qD_p\overrightarrow{\operatorname{grad}p} \quad (\text{III.5})$$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}V} \quad (\text{III.6})$$

Où D_n et D_p sont les coefficients de diffusion. Ils sont directement reliés aux mobilités des porteurs par la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (\text{III.7})$$

$$D_p = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (\text{III.8})$$

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le logiciel de simulation TCAD-SILVACO, son mode de fonctionnement et ces modules de simulation ATHENA et ATLAS utilisés pour la simulation des procédés technologiques et du comportement électrique des composants électroniques. Nous avons aussi donné les différentes commandes (instructions) et les bases physiques du principe de fonctionnement du simulateur TCAD-SILVACO.

IV.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats de la simulation numérique par l'outil Atlas d'une cellule solaire en CIS et leurs interprétations. Au début, nous allons présenter la structure de la cellule solaire et les modèles physiques employés dans la simulation numérique. Après cela, nous allons présenter les résultats de la simulation électrique de cette structure et la comparaison entre les résultats obtenus avec ceux trouvés expérimentalement. Nous allons aussi étudier par simulation, l'influence de deux couches en CdS (dopage, épaisseur) et CIS (dopage, épaisseur, fraction molaire x) sur les paramètres photovoltaïques (V_{co} , J_{cc} , FF, \square) de la cellule solaire. Nous allons également, étudier l'influence de la couche en ZnO : Al, la couche double en ZnO+ZnO : Al sur les performances de la cellule solaire en CIS.

IV.2 Modélisation de la cellule solaire dans ATLAS

La cellule à étudier a une structure p-n à hétérojonctions avec deux électrodes (l'anode et la cathode). La construction de cette structure dans le simulateur Atlas [17] consiste en quatre étapes : définitions du maillage, des régions, des électrodes et du dopage.

IV.2.1 Maillage

Pour procéder à la simulation numérique, il est nécessaire de définir le maillage de la structure. Le maillage divise la structure à simuler en petites cellules pour permettre la résolution numérique des équations fondamentales des semi-conducteurs (équations de continuité et de Poisson pour les électrons et pour les trous) afin de trouver la distribution des porteurs de charges, du potentiel électrique et du courant. Le maillage doit être le plus fin possible pour l'obtention de bons résultats de simulation. Dans notre travail, nous avons utilisé le maillage représenté sur la figure IV.1

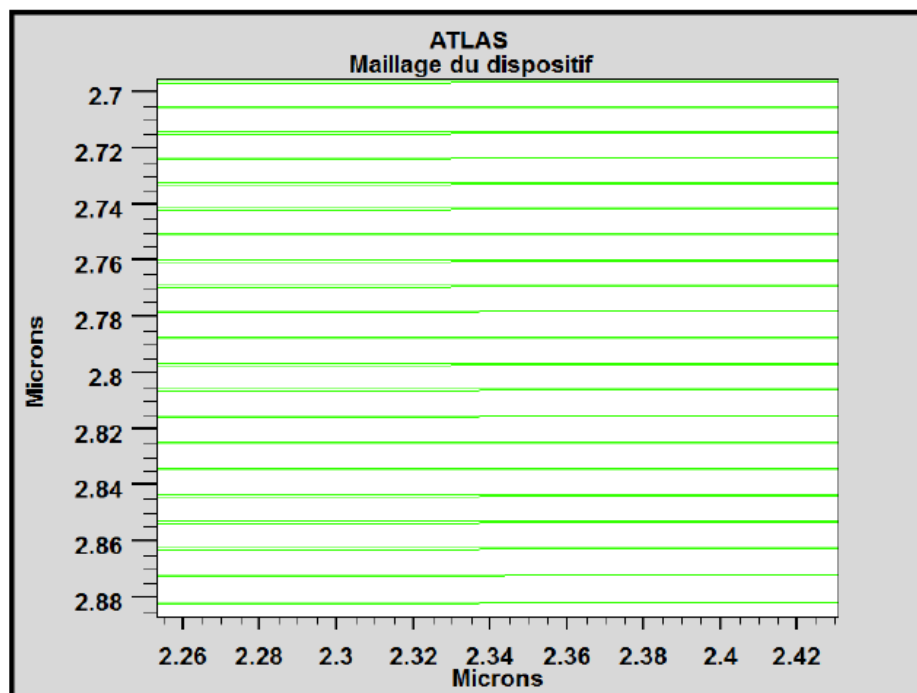


Figure IV. 1 : Maillage de la structure de la cellule solaire en CIS

IV.2.2 Régions

Après l'opération du maillage, vient l'étape de définition des régions. Ces dernières déterminent les différentes couches formant la cellule solaire. Nous avons utilisé des régions rectangulaires tout en définissant le matériau de chacune d'elles. La couche de type n est en CdS et la couche de type p est en CIS.

IV.2.3 Électrodes

Une fois les régions et les matériaux spécifiés viennent l'étape de la définition des électrodes. La cathode en ZnO est située sur la couche en CdS et l'anode en molybdène (Mo) est réalisée sur toute la surface inférieure de la couche en CIS de la cellule solaire.

IV.4. Les paramètres de la cellule utilisée, (ZnO/CdS/CuInSe₂) [19]:

On se propose de simuler les propriétés essentielles d'une cellule à base de CuInSe₂ ayant une structure composée d'un oxyde transparent conducteur (OTC) de type n-ZnO, une couche tampon n-CdS et d'une couche absorbante de type p-CuInSe₂.

Les paramètres donnés sur le tableau 4.1 sont propre aux cellules qui ont atteint les plus hauts rendements de conversion [20].

L'alignement des bandes sur les interfaces CdS/CIS et ZnO/CIS sont choisis de manière à avoir $|\Delta E_c|$ et $|\Delta E_v|$ inférieur à la différence entre les deux bandes de gap avec $\Delta E_c=0.3$ eV et $\Delta E_v=-0.2$ eV, ce qui a été démontré par plusieurs études théoriques et expérimentales.

Les valeurs des mobilités des trous posées pour le CIS sont aux environs des valeurs les plus récentes mesurées sur des films minces de CuInSe₂ avec $\mu_e = 100$ cm²/Vs et $\mu_h=3-22$ cm²/Vs.

Les valeurs des masses effectives sont posées par default égale à 0.2m et 0.8m pour chaque couche ce qui est en concordance avec les valeurs reportées dans les publications déjà faites sur le CIS.

Le tableau IV.1 montre les paramètres utilisées pour la simulation avec : ϕ_{bn} et ϕ_{bp} sont les hauteurs des barrières $E_c - E_f$ et $E_f - E_v$ respectivement est la vitesse de recombinaison en surface, W est l'épaisseur de la couche, μ_h et μ_e les mobilités des trous et des électrons, N_D et N_A les densités des dopants légers, E_g est la bande de gap, N_c et N_v sont les densités d'états effectives, ΔE_c est la variation de la bande de gap entre deux couche adjacentes, N_{DG} et N_{AG} les densités de défauts donneurs et accepteurs et σ la section efficace électronique.

Tableau IV.1: Les paramètres de la cellule ZnO/CdS/CuInSe ₂ .			
Propriétés générales de la cellule	Contact avant		contact arrière
	ϕ_b (eV)	$\phi_{bn}=0$	
Se (cm/s)	107		107
Sh (cm/s)	107		107
Réfectivité	0.05		0.8
Propriétés des couches	ZnO	CdS	CuInSe₂
W (nm)	200	50	3000
ϵ/ϵ_0	9	10	13.6
μ_e (cm ² /s)	100	100	100
μ_h (cm ² /s)	25	25	25
ND/A (cm ⁻³)	ND=10 ¹⁸		ND=1.1.10 ¹⁸
NA	NA=2.10 ¹⁶		
E_g (eV)	3.3	2.4	1.15
N_c (cm ⁻³)	2.2 .10 ¹⁸		2.2 .10 ¹⁸
N_v (cm ⁻³)	2.2 .10 ¹⁸		
ΔE_c (eV)	1.8 .10 ¹⁹		1.8 .10 ¹⁹
	1.8 .10 ¹⁹		
	-0.2		+0.3
Les états liés aux défauts	ZnO	CdS	CuInSe₂
NDG, NAG (cm ⁻³)	D=10 ¹⁷	A=10 ¹⁸	D=10 ¹⁴
EA, ED (eV)	Mid-gap	mid gap	mid gap
WG (eV)	0.1	0.1	0.1
σ_e (cm ²)	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁷	5.10 ⁻¹³
σ_h (cm ²)	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵

IV.5. Simulation, résultats et discussions

Les figures IV.2.a et IV.2.b montrent les résultats de la simulation des caractéristiques I(V) sur la cellule ZnO /CdS/CIS à l'obscurité et sous éclaircissement respectivement.

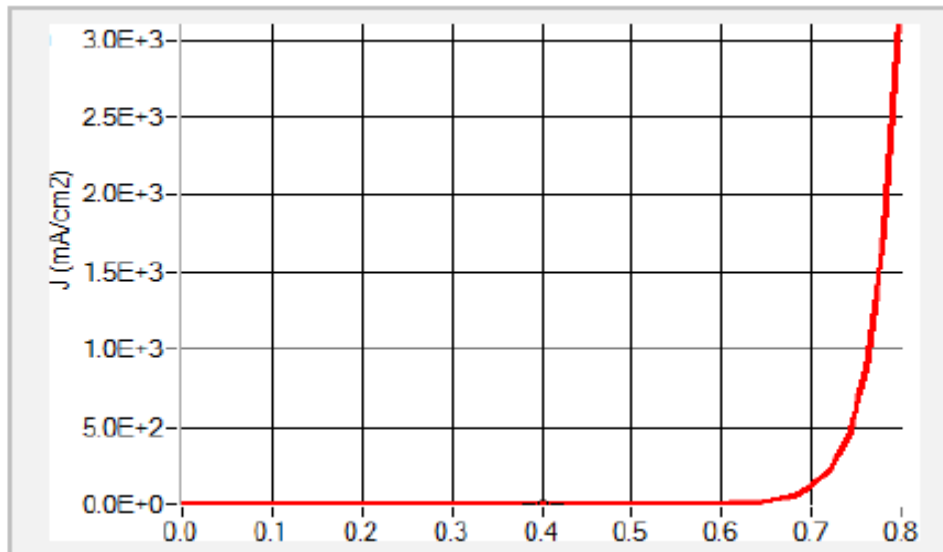


Figure IV.2.a : Caractéristique I-V à l'obscurité.

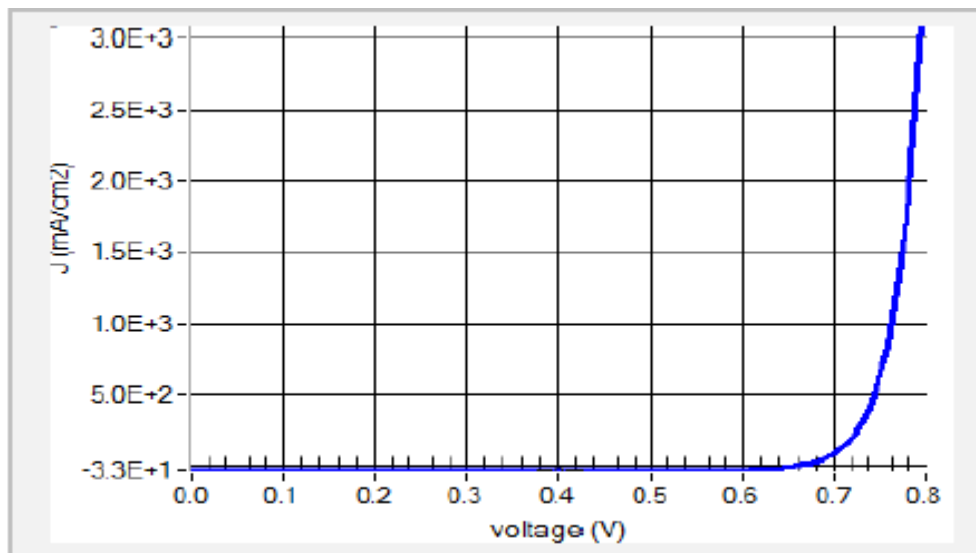


Figure IV.2.b : Caractéristique I-V sous éclaircissement

Une tension à circuit ouvert $V_{co} = 0.6617$ V, un courant de court-circuit $J_{cc} = 32.89 \text{ mA/cm}^2$, un facteur de forme $FF = 81.30$ et un rendement de conversion $\eta = 17.69\%$.

Le rendement quantique de la cellule est donné sur la figure IV.3 montre un pic entre les valeurs 90 -100 % puis une diminution due aux pertes par recombinaison.

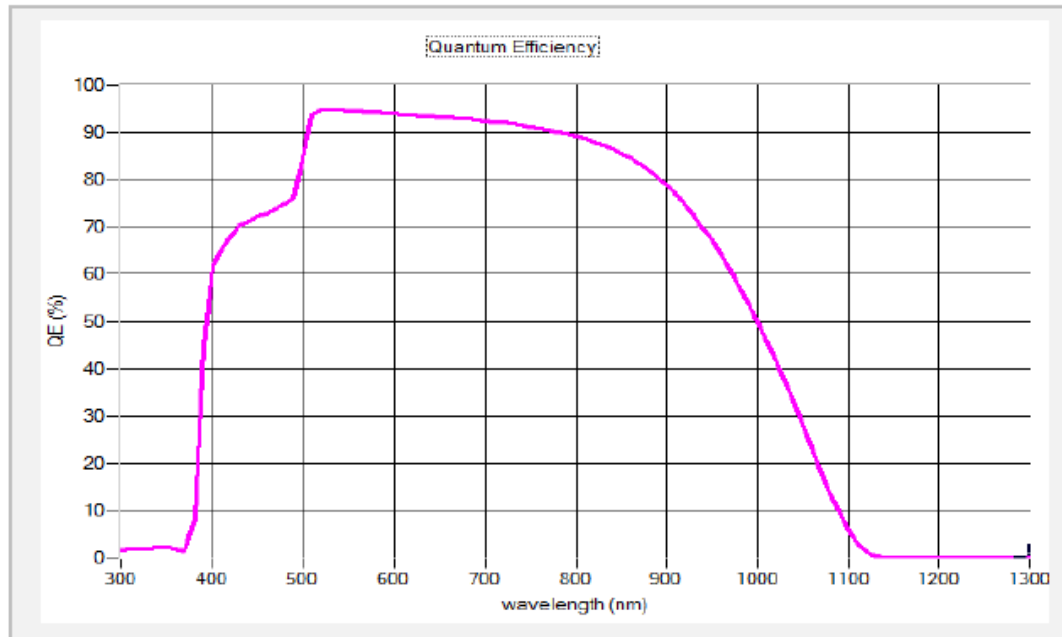


Figure.IV.3: Rendement quantique QE de la cellule ZnO/CdS/CuInSe₂

IV.5.1. Influence de la température de fonctionnement sur les paramètres de la cellule:

La température joue un rôle très important sur les performances de la cellule solaire. La valeur qui correspond à un fonctionnement optimale de la cellule est $T=300$ K. les résultats de la simulation montrent que le paramètre le plus affecté par la variation de la température est la tension de circuit ouvert V_{oc} , son influence sur cette dernière est montrée sur la figure IV.5.

Tableau IV.2 : Simulations I-V pour différentes valeurs de la température.				
T (K)	Voc (V)	Jcc(mA/cm ²)	FF	η (%)
300	0.6617	32.8906	81.30	17.69
310	0.6415	32.9087	80.83	16.98
320	0.6217	32.9266	79.88	16.35
330	0.6013	32.9446	79.05	15.66
340	0.5813	32.9229	78.28	15.00
350	0.5609	32.9816	77.42	14.32

Les valeurs obtenues pour la tension à circuit ouvert et le courant de court-circuit sont portées sur le tableau IV.2.

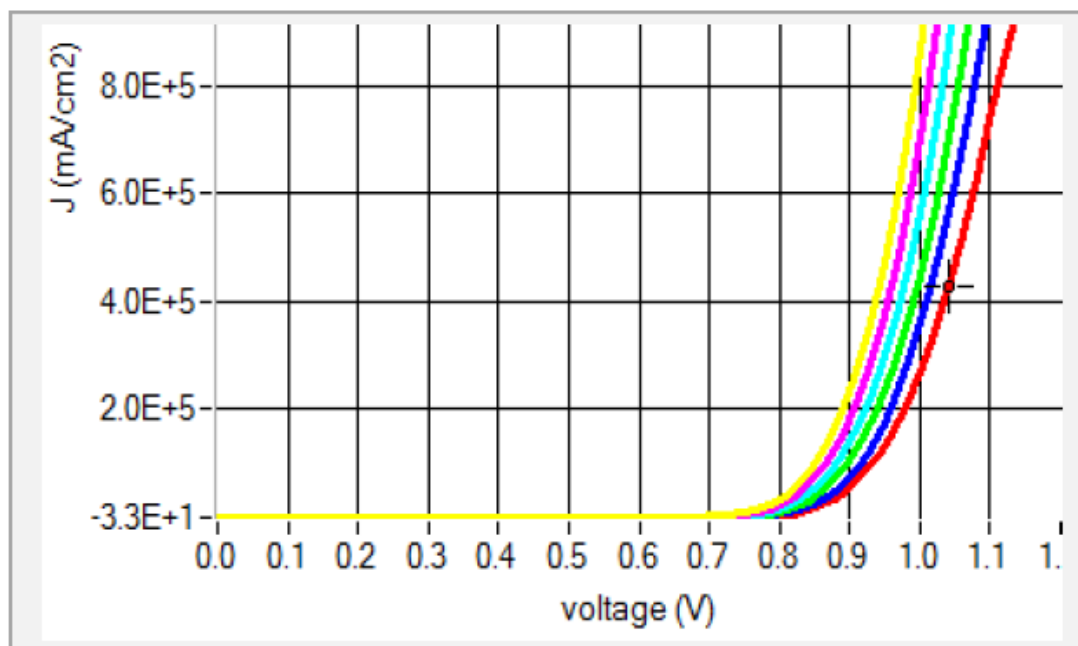


Figure IV.4: Les simulations I-V pour différentes valeurs de la température. T varie de 300K (rouge), à 350K (jaune) par pas de 10K.

En effet, lorsque la température augmente la bande de gap devient plus étroite et ceci accélère le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous entre la bande de conduction et la bande de valence.

La forte réduction de V_{co} conduit à une diminution du facteur de forme FF ainsi que du rendement de conversion η de la cellule solaire.

IV.5.2. Influence de l'épaisseur de la couche absorbante $CuInSe_2$:

L'effet de la variation de l'épaisseur de la couche absorbante CIS et sur les grandeurs $I(V)$ de la cellule est donné par le tableau IV.3.

Les deux valeurs V_{co} et J_{cc} diminuent lorsque l'épaisseur de la couche absorbante diminue car celle-ci absorbe de moins en moins de photons ayant les grand longueurs d'onde, ce qui influence négativement le taux de génération de paires électrons-trous.

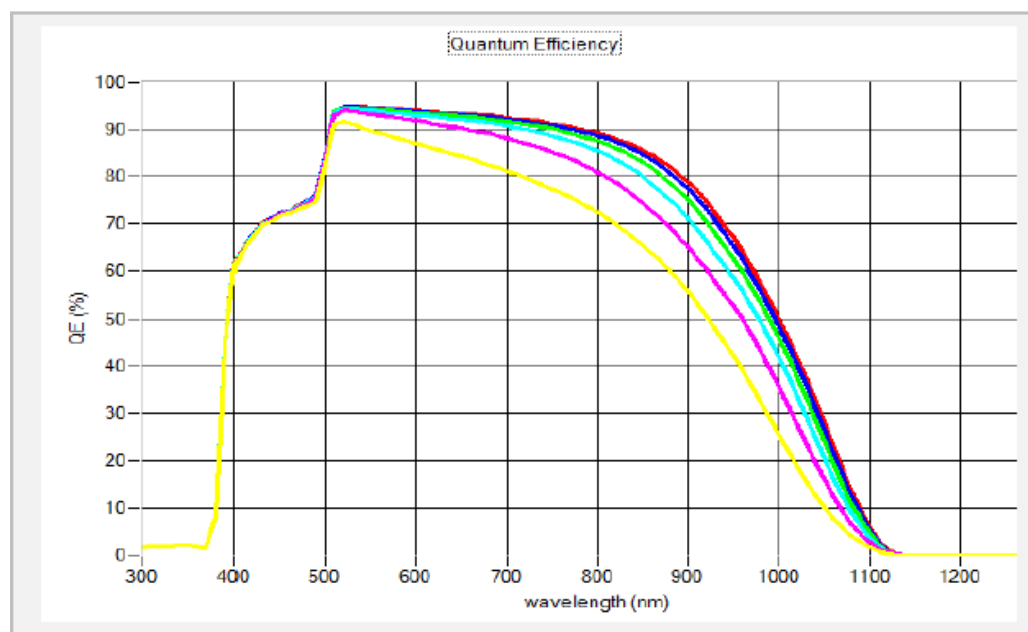


Figure IV.5 Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe₂. L'épaisseur varie de 3.0µm (rouge) jusqu'à 0.5µm (jaune) par pas de 0.5µm.

L'effet de la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante CIS sur le rendement quantique observé dans l'intervalle des longueurs d'onde $\lambda = 450$ à 1100 nm et est montré sur la figure IV.6.

Tableau IV.3 : Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe₂.

Epaisseur de la couche CuInSe ₂ (µm)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF %	η (%)
3.0	0.6617	32.8906	81.30	17.69
2.5	0.6595	32.6243	81.18	17.47
2.0	0.6554	32.1956	80.92	17.07
1.5	0.6488	31.4742	80.76	16.49
1.0	0.6405	30.5196	80.11	15.36
0.5	0.6090	27.6702	79.98	12.97

Pour les petites épaisseurs, le phénomène de générations de paires électrons-trous se passe près des interfaces avec le CdS et le contact arrière (forte densité de défauts

donc de centres de recombinaisons) ce qui réduit le nombre de paires électrons-trous générées et donc du rendement quantique QE.

En revanche, pour des couches plus épaisses la génération se passe loin des interfaces c'est pourquoi on observe une augmentation du rendement. Une épaisseur de 3.0 μm paraît être adéquate pour avoir un rendement optimal (17.69 %).

IV.5.3. Influence de l'épaisseur de la couche tampon CdS :

Le meilleur matériau proposé pour la formation de l'hétérojonction photovoltaïque avec le CIS est le sulfure de Cadmium CdS, lequel est déposé souvent avec la technique CBD (*Chemical Vapor Deposition*), avec une épaisseur d'environ 30 à 60 nm [20].

Ici on fait varier l'épaisseur du CdS de 0.06 à 0.001 μm . On observe une augmentation de V_{co} et J_{cc} à mesure que l'épaisseur du CdS diminue tel que montré sur le tableau 4.4.

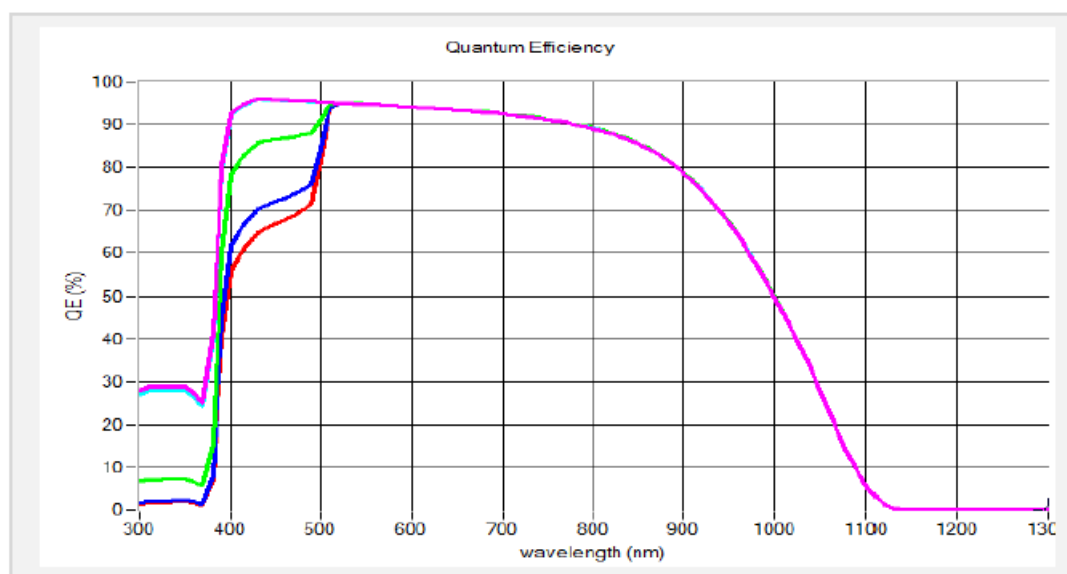


Figure IV.6 Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CdS. De 0.06 μm (rouge) à 0.001 μm (mauve).

Tableau IV.4 : Paramètres I-V pour différentes épaisseurs de la couche CdS

Epaisseur de la couche CdS (nm)	V _{co} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF %	η %
0.06	0.6614	32.6005	81.28	17.53
0.05	0.6617	32.8906	81.30	17.69
0.025	0.6623	33.7256	81.36	18.17
0.005	0.6629	34.4464	81.36	18.58
0.002	0.6630	34.4574	81.38	18.59
0.001	0.6631	34.4597	81.38	18.60

La couche CdS est responsable d'une partie des pertes par absorption dans la cellule. Ainsi, lorsque son épaisseur augmente le taux de photons d'énergie ($h\nu > E_g$ CdS) qui y sont absorbés devient important, ce qui réduit le nombre de photons qui peuvent être absorbés par la couche CIS, d'où l'augmentation du rendement quantique avec la diminution de l'épaisseur de la couche tampon CdS (figure IV.7), particulièrement pour les longueurs d'onde $\lambda=300-400$ nm. Il paraît qu'une épaisseur de 10 nm de CdS donne un rendement optimal ($\eta=18.60$ %).

Conclusion générale

Le travail de notre mémoire a concerné l'étude des propriétés structurales et électriques des cellules solaire à base de CuInSe_2 par simulation numérique TCAD_Silvaco.

En effet, les propriétés intrinsèques de la cellule sont très importantes et influencent largement les performances de celle-ci telle que la température de fonctionnement, les épaisseurs des couches composant la cellule. Ceci est illustré dans les caractéristiques (I-V) et les courbes obtenues pour le rendement quantique, avec un rendement de conversion optimal égal à 17.69% pour une couche absorbante de $3\mu\text{m}$, une épaisseur de la couche absorbante CdS de $0.05\mu\text{m}$ et une température de 300 K.

Finalement, les rendements atteints par les cellules CIS et les performances dont il a fait preuve font de lui l'un des matériaux qui contribueront fortement au potentiel énergétique solaire du futur.

Bibliographie

- [1] Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E, «Applied Photovoltaic», Bridge Printer, Sidney, (1994).
- [2] William N. Shafarman, Susanne Siebentritt, and Lars Stolt. Cu(InGa)Se₂ SolarCells. In Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, page 546. 2011.
- [3] Solar Energy Perspectives. International Energy Agency, 2011.
- [4] A. BOURAIOU, «Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Électrodéposition » ;thèse de doctorat,2009 université mentouri –constantine, PP 15-26 ;43-44.
- [5] Anne Labouret & Pascal Cumuenel & Jean-Paul Braun & Benjamin Faraggi: «Cellules Solaires Les bases de l'énergie photovoltaïque », Dunod 5eme édition, 2005.
- [5] Sana HARIECH, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) ».Mémoire de Magistère de l'université Mentouri–Constantine, 2009.
- [6]: R .Hull, R.M. Osgood, jr, J. Parisi H. Warlimont, WIDE GAP CHALCOPYRITES (1 Cu-Chalcopyrite – Unique Materials For Thin - Films Solar Cells 1, 2). Edition Springer 2006.
- [7] F. Abdo, Thèse de Doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon, France (2007).
- [8] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, Critical Rev. in Sol. Stat. and Mater. Sci., 30 (2005) 1.
- [9] S.M. Zze, "Physics of Semiconductor Devices", Second ed.,John Wiley and Sons, (1981) 807.
- [10] S.Wagner,J.L.Shay,P.Migliorato,H.M.Kasper,CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [11] A. Luque,Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition) – 2012
- [12] N. Kohara and Al., Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, (1997),1274.
- [13] Th. Dénoizou, N. Esser, S.Siebentritt, P. Vogt and H. Hunger, Thin Solid Films.480- 481, (2005), 382.
- [14] J. H. Schon, V. Alberts and E. Bucher, Thin. Solid. Films. 301, (1997), 115.
- [15] B. Equer, [Energie solaire photovoltaïque], Vol.1, (1993). Ellipses
- [16] A. Luque,Practical Handbook of Photovoltaics (Second Edition)-2012
- [17]Atlas User's Manual, device simulation software, 2013.
- [18]A. Bouloufa, K. Djessas, A. Zegadi, Thin Solid Films 515 (2007) 6285–6287
- [19] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, Prog. Photovolt. Res.Appl. 19(2011)894-897.

[20] Puvaneswaran Chelvanathan, Mohammad Istiaque Hossain, Nowshad Amin, Current Applied Physics 10 (2010) S387–S391.