

Le CuInSe_2 en couches minces est une structure de base pour une application photovoltaïque.

GHALMI Leila ¹, BENSMAINE Souhila ²

Département de Physique, Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen, Algérie.

^{1,2} Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER). Université de Tlemcen (UABT). BP n°119. Tlemcen. 13000. Algérie.

¹ Ghalmileila2017@gmail.com

² s_bensmaine@yahoo.fr

Résumé — Le CIS (CuInSe_2) est l'un des matériaux semi-conducteurs les plus prometteurs pour la production des piles solaires en couches minces, efficaces et moins coûteuse. Des instituts de recherches ont annoncé leurs plans pour les chaînes de production de celles-ci. Mais la technologie CIS requière encore davantage d'attention concernant l'industrialisation et la stabilité à long terme. Dans ce travail nous nous intéressons à l'étude des couches minces du composé ternaire CuInSe_2 , qui ont révélé récemment beaucoup d'intérêt dans la communauté des sciences des matériaux et leurs utilisations pour la fabrication des cellules photovoltaïques. En effet, dans notre étude nous avons donné les principales caractéristiques des matériaux les plus utilisés en couche minces en guise de comparaison avec le CuInSe_2 , en suite nous nous sommes intéressés aux types de cellules qui ont été élaboré à base de ce semi-conducteur et les améliorations qui sont apportées à celles-ci en illustrant leurs performances. Par ailleurs, nous avons pris le soin de présenter les méthodes et techniques d'élaboration de ce dernier. Finalement, nous présentons les résultats de simulation d'une cellule typique à base de CIS en utilisant le logiciel de calcul SCAP-1D tout en variant les deux paramètres suivants :

- ❖ La variation de la température de 300°C à 350°C
- ❖ La variation de l'épaisseur de la couche CIS de 0,5µm à 3,0µm

Mots clés — CuInSe_2 , couches minces, SCAPS-1D, Application photovoltaïque.

I. INTRODUCTION

L'un des principaux obstacles rencontrés pour que le photovoltaïque devienne plus populaire est le coût du watt produit [1]. Il n'est pas encore concurrentiel à celui de l'électricité produite par les méthodes conventionnelles. Durant les dernières décennies, la course des différents groupes de recherches et de sociétés vers la diminution du prix du watt d'électricité produite par le photovoltaïque, conduit au développement de nouveaux semi-conducteurs considérés actuellement comme matériaux promoteurs pour les applications photovoltaïques. Parmi ces candidats, les couches minces de di-séléniure de Cuivre et d'Indium (CuInSe_2). Par rapport au silicium, les cellules solaires à base de ce semi-conducteur présenteraient une efficacité élevée, une excellente stabilité, une résistance aux irradiations et une durée de vie plus longue. Cependant, après plus de trente années de recherches et de développement les cellules à base de CIS viennent tout récemment de passer au stade industriel et commercial, avec

par exemple, la mise au point en 2007 d'une unité de production avoisinant les 100 MW annuelle [2]. La question qui se pose, qu'est ce qui doit être fait pour que la technologie CIS atteigne une grande échelle de production d'électricité photovoltaïque?

II. LE MATÉRIAU CIS

Le diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau composé de type I-III-VI, de structure chalcopyrite très prometteur, puisque le rendement théorique de l'hétérojonction (n) CdS-(p) CuInSe_2 se situe autour de 25 % [3]. Les cellules à base de composés chalcopyrites quaternaires du type Cu (Ga, In) (Se, S)₂ ont récemment atteint des rendements de 17 % [4]. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 ($E_g = 1.02$ eV) par l'utilisation d'alliages du type CuGaSe_2 et CuInS_2 .

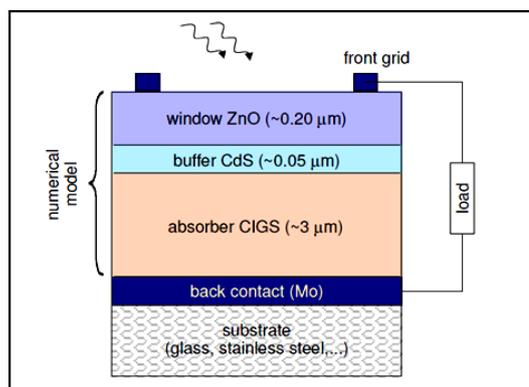


Fig 1 : Schéma d'une coupe transversale d'une hétérojonction CIS /CdS[3].

III. TYPES DES CELLULES SOLAIRES A BASE DE CIS

Toutes les cellules sont créées à partir de matériaux semi-conducteurs. La plupart du temps, c'est le silicium (Si) qui est utilisé mais on rencontre aussi le sulfure de cadmium (CdS), le tellure de cadmium (CdTe), des alliages de cuivre indium et sélénium (CIS), ...

A. Cellule solaire à homojonction:

Dans le domaine des couches minces de CIS, on constate qu'il y a très peu de travaux de recherches pour la réalisation d'homojonction basées sur ces matériaux. Selon S.Kohiki et al [5], la conductivité des couches minces Cu-In-Se, dont la structure est du type chalcopyrite, change du type n vers le type p par implantation d'ions des éléments de la colonne V (N, P, Sb ou Bi) dans la mesure ou ces ions substituent les atomes de Se dans la couche. A titre d'exemple, une diode à homojonction p-n a été fabriquée par implantation ionique d'ions d'azote à 450°C dans une couche CIS (type n), pendant une minute [6]. Un rendement de 0.35 % sous éclairage AM 1.0 (100 mW/cm²), sur une surface de 4 mm², a été obtenu sur cette photodiode. On note également les paramètres suivants : V_{co}=0.098 V, J_{cc} = 9.11 mA/cm² et un facteur de forme FF=39 %.

B. Cellules solaire à heterojunctions

Etant donné que les matériaux en général sélectionnés comme couches minces pour les cellules solaires sont des semi-conducteurs à gap direct et souvent d'un seul type (n ou p), les hétérostructures sont généralement utilisées pour réaliser une barrière de potentiel [7].

1) La photopile primitive (dite Boeing) :

Ceux sont les travaux effectués chez Boeing qui ont défini la structure des hétérojonctions à base de CIS (figure 2) [8]. Au cours des premières recherches l'absorbeur CIS de type p étaient formés de deux couches évaporées sur un contact arrière de Molybdène (le Molybdène étant utilisé à cause de sa non réactivité avec le CIS) le rapport Cu/In dans le film de CIS étant le paramètre clé pour les performances de la cellule, la composition de la couche composite finale était un léger excès de Cu par rapport à In près du contact au Mo et l'inverse c.-à-d. un excès d'In par rapport au Cu sur le dessus (donc près de la jonction).

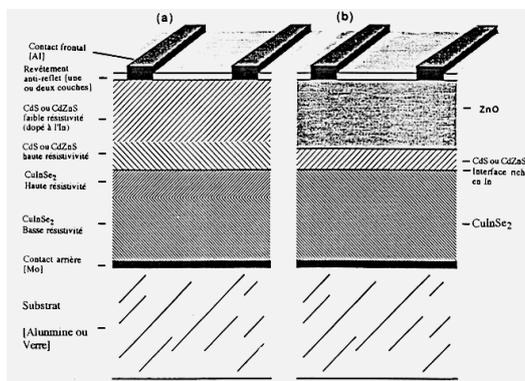


Fig 2 : Coupe transversale d'une cellule type CuInSe₂/(Cd,Zn)S. a) structure conventionnelles avec des couches actives et fenêtres optique en bicouches. b) fenêtre optique ZnO/CdS [7]

2) La cellule améliorée : C'est le groupe Arco Solar (Brevet Choudary et al en 1986) qui eut l'idée de remplacer le CdZnS par deux couches : une couche très fine (50 à 100 Å) de CdS déposée sur le CIS actif par dépôt en bain chimique (CBD : Chemical Bath Déposition), suivie du dépôt par sputtering ou

MOCVD d'une couche conductrice et transparente de ZnO (1.5 µm) dopée en général à l'aluminium.

Ainsi c'est l'utilisation de la fenêtre optique ZnO/CdS mince qui, en améliorant la réponse de la photopile dans le bleu (figure 3) a permis d'augmenter considérablement le rendement [9]. C'est donc cette technologie qui a été adoptée par la plupart des équipes travaillant sur les photopiles à base de CIS.

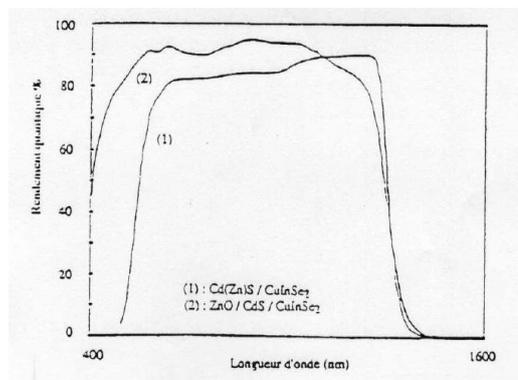


Fig 3 : Comparaison des spectres de rendement quantiques des dispositifs à base de couches minces CuInSe₂ avec :
1) Une fenêtre optique standard (Zn,Cd)S.
2) Une fenêtre multicouches ZnO/CdS.

IV. TECHNIQUES D'ELABORATION DU CIS

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering" [10]. Les méthodes chimiques, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure 4). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [11] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolysis, sol-gel, spin coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [12].

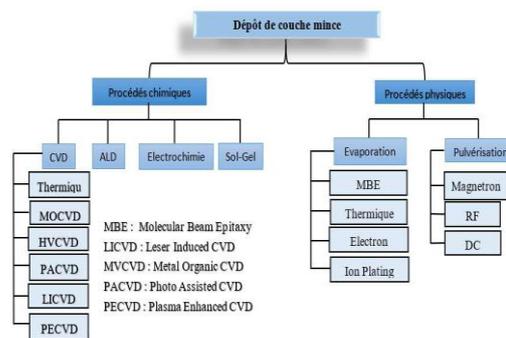


Fig 4 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [13].

V. SIMULATION NUMERIQUE DE LA CELLULE CIS PAR SCAPS-1D.

Nous nous introduisons le concept de simulation numérique des semi-conducteurs, particulièrement l'application sur les cellules solaires du type CuInSe₂ en utilisant le logiciel de calcul SCAPS-1D, développé spécialement pour la simulation des cellules à base de CIS.

A. La cellule utilisée, (ZnO/CdS/CuInSe₂) :

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 (Figure 5).

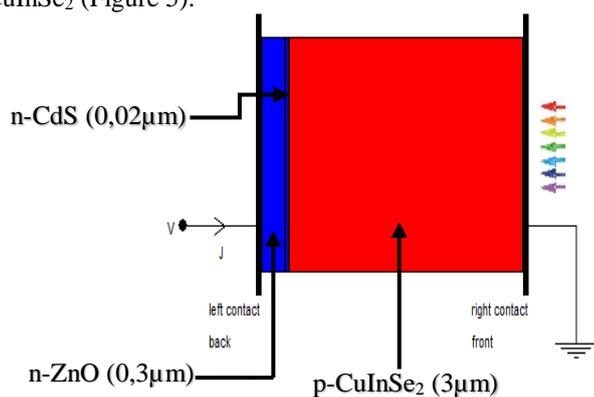


Fig 5 : La cellule ZnO/CdS/ CuInSe₂

B. Les grandeurs technologiques d'une cellule solaire :

La caractéristique I=f(V) noté aussi « I-V » est une fonction qui décrit le comportement de la photopile, et à partir de laquelle plusieurs paramètres relatifs à la cellule peuvent être calculés.

- 1) Le courant de court-circuit I_{cc} : correspond à l'intensité du courant de court-circuit, c.à.d. $V=0$
- 2) La tension à circuit-ouvert V_{co} : correspond à la tension en circuit ouvert c.à.d. $I=0$
- 3) La puissance maximale P_m : C'est la puissance maximale de sortie correspondant au point pour lequel le produit de la tension et de l'intensité du courant soit maximal

$$P_m = V_m \cdot I_m$$

- 4) Le facteur de forme : C'est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et le produit entre I_{cc} et V_{co} correspondant à la puissance maximale idéale

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{co} I_{cc}} = \frac{P_m}{V_{co} I_{cc}}$$

- 5) Le rendement η : mesure le taux de conversion énergétique

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{co} I_{cc}}{P_{in}}$$

- 6) Le rendement quantique QE : C'est le nombre de paires électron-trou photo-générés par le nombre de photons incidents sur la cellule. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde.

Le courant de court-circuit peut être calculé à partir du rendement quantique.

$$I_{cc} = \int_0^{\infty} QE(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) dE$$

VI. SIMULATION, RESULTANTS ET DISCUSSION

Les figures 6.a et 6.b montrent les résultats de la simulation des caractéristiques I-V sur la cellule ZnO/CdS/CIS à l'obscurité et sous éclairciment respectivement, avec :

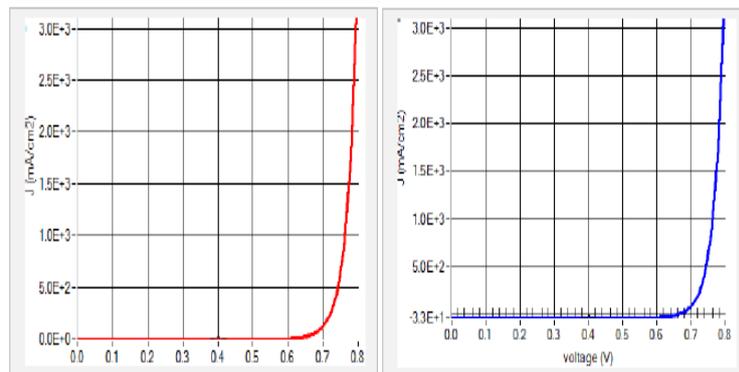


Fig 6.a : Caractéristique I-V à l'obscurité

Fig 6.b : Caractéristique I-V sous éclairciment.

Une tension à circuit ouvert $V_{co}=0.6617$ V, un courant de court-circuit $J_{cc}= 32.89$ mA/cm², 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 7 montre un pic entre les valeurs 90 -100 % puis une diminution due aux pertes par recombinaison.

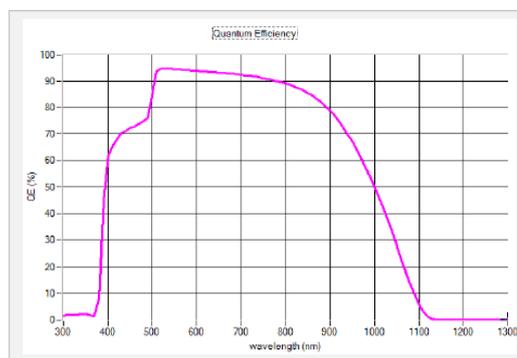


Fig 7 : Rendement quantique QE de la cellule ZnO/CdS/CuInSe₂.

A. 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 optimal 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_{co} , son influence sur cette dernière est montrée sur la figure 8.

Tableau 1: Simulations I-V pour différentes valeurs de la température.

T (K)	V _{oc} (V)	J _{cc} (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 portés sur le tableau 1.

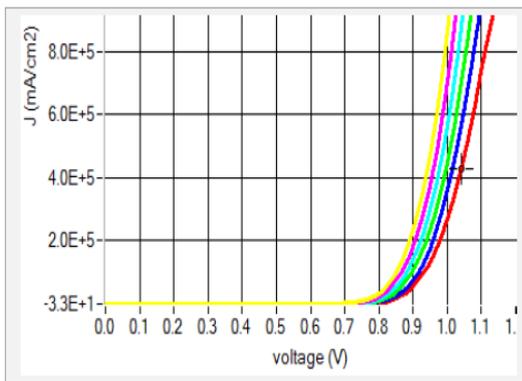


Fig 8 : Les simulations I-V pour différentes valeurs de la température. T varie de 300K (rouge), à 350K (jaune).

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.

B. Influence de l'épaisseur de la couche absorbante CuInSe₂ :

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 2.

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 longues longueurs d'onde, ce qui influence négativement sur le taux de génération de paires électrons-trous.

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 λ= 450 à 1100 nm et est montré sur la figure 9.

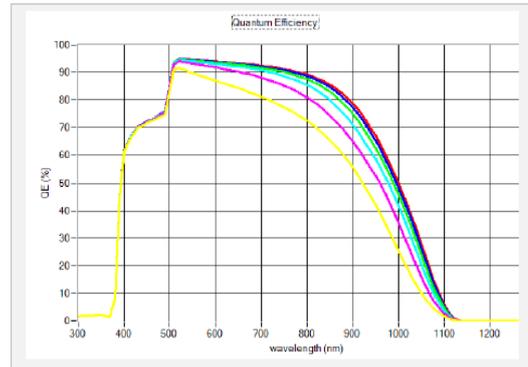


Fig 9 : Rendement quantique QE pour différentes épaisseurs de la couche CuInSe₂. L'épaisseur varie de 3.0μm (rouge) jusqu'à 0.5μm (jaune).

Tableau 2 : 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	76.98	12.97

Pour les petites épaisseurs, le phénomène de générations de paires électrons-trous se passe près des interfaces avec le CIS 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 %).

VII. CONCLUSIONS

Dans le but de pouvoir améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques, ceci nécessite parfois la présentation de modèles théoriques pour la simulation numérique. Dans ce travail nous avons introduit le concept de simulation numérique sur la cellule solaire à base de CIS, en prenant le soin de présenter le logiciel de calcul utilisé (SCAPS-1D).

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 3μm.

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.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont à toute l'équipe de la division I Matériaux Photovoltaïques (MPV) au sein de notre Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER). Tlemcen, Algérie.

REFERENCES

- [1] I. Dehmous, Etude des couches minces de CuInSe₂ pour une application photovoltaïque. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. (2012).
- [2] D. Incot et J. F. Guillemdes, Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque.
- [3] Ingrid Repins ; Miguel A. Contreras , Brian Egaas , Clay DeHart ,John Scharf ,Craig L. Perkins, Bobby To, Rommel Noufi. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. (2008).
- [4] S. Beghdadi. Etude des performances d'une cellule solaire de type Cu (In,Ga)Se₂ (CIGS). Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen. (2016).
- [5] S. Kohiki, M.Nishitani, T. Negami, K. Nishikora and T.Kerao. appl phys letters. (1991).
- [6] M. Nishitani et al. J. app phys. (1993).
- [7] W. H. Bloss and H. W. Schock proc 8th.E.C photovoltaic solar energy conf Florence. (1988).
- [8] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, Proc.16th IEEE photov. SPEC. Conf. (1982).
- [9] K. Mitchell, C. Eberspacher, G. Ermer and D. Pier.proc 20th IEEE Photovoltaic solar energy conf New York. (1988).
- [10] S. Bensmaine. Dépôt de couche minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation magnétron et la réalisation des dispositifs à ondes acoustique de surface SAW. Doctorat. (2008).
- [11] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, Phys. Status Solidi. (1995).
- [12] H. Belkacemi, Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc, Université Mohamed kheider-Biskra. (2011).
- [13] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, Thin Film Technology Handbook, III series McGraw-Hill. (1998).