

Cellules solaires en couches minces à base de CuInSe_2

Daniel Lincot (daniel-lincot@enscp.fr) et Jean-François Guillemoles
Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque
(IRDEP, UMR 7174 CNRS-EDF-ENSCP), 11 Quai Watier, 78401 Chatou cedex

La filière photovoltaïque à base de couches minces de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2 noté CIS) et de ses alliages avec du gallium ou/et du soufre (Cu(In,Ga)(S,Se)_2) prend aujourd'hui son envol industriel. Celui-ci est porté par des performances très élevées en matière de rendement de conversion, atteignant 19,5 % pour les cellules et 11 à 13 % pour les premiers modules. Elles sont la conséquence de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, dont la compréhension constitue un *challenge* scientifique de premier ordre.

On assiste ces dernières années à l'apparition sur le marché de modules photovoltaïques basés sur d'autres matériaux que le silicium : le diséléniure de cuivre et d'indium, CuInSe_2 , noté CIS, et ses combinaisons avec du gallium (CIGS) ou du soufre, ainsi que le tellurure de cadmium, CdTe [1]. Les rendements de conversion actuels records de ces cellules sont de 19,5 % pour le CIGS et de 16,5 % pour le CdTe . Les modules, dont la commercialisation vient de commencer, atteignent des rendements de 11 à 13 % pour le CIGS et d'environ 9 % pour le CdTe . L'attente envers ces nouvelles filières est de permettre d'importantes réductions des coûts de l'électricité photovoltaïque, en associant des technologies en couches minces (économie de matière car absence de découpe de lingots, épaisseurs de quelques microns, températures d'élaboration inférieures à 600 °C) et des performances élevées. L'objectif est un temps de retour en énergie de moins d'un an, significativement inférieur à celui du silicium (3 ans actuellement), et un coût de module inférieur à 1 € par watt-crête (les modules au CdTe commencent d'ailleurs à percer sur ce plan avec des prix de vente annoncés de l'ordre de 2 €/Wc).

Comment un matériau quaternaire aussi complexe que le CIGS, pouvant comporter de très importantes concentrations de défauts, peut-il avoir des performances aussi voisines de celles du silicium polycristallin ultra-pur dans des applications, comme le PV, très sensibles à la durée de vie des porteurs photogénérés ? C'est là un des éléments centraux du « mystère CIGS ». L'incrédulité des débuts a disparu et a ouvert un nouveau champ d'études basé sur ces propriétés surprenantes [2].

Les propriétés physiques du CIS

La structure cristalline du CIS est dérivée de la structure cubique du diamant (encadré 1, p. 18). Le CIS possède une bande interdite de 1,04 eV, proche de celle du silicium. Mais elle est associée à un mécanisme d'absorption des photons de type direct entre les niveaux occupés de la bande de valence et les niveaux inoccupés de la bande de conduction, sans faire intervenir le

couplage avec les phonons du réseau (mécanisme indirect), comme c'est nécessaire pour le silicium cristallin. Il en résulte un processus d'absorption très efficace, conduisant à des coefficients d'absorption très élevés (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) dans le domaine du visible, compatibles avec l'utilisation d'une épaisseur de 1 à 2 microns, environ 100 fois plus faible que dans le cas du silicium cristallin. Le CIS est donc un semi-conducteur dont les caractéristiques optiques intrinsèques sont mieux adaptées que celles du silicium cristallin à la conversion photovoltaïque, en particulier sous forme de couches minces.

Les cellules photovoltaïques à base de CIS utilisent actuellement des couches de type p, avec des concentrations de trous majoritaires comprises entre 10^{16} et 10^{17} cm^{-3} et des longueurs de diffusion des électrons minoritaires de l'ordre du micron. Le contrôle de ces concentrations de porteurs, qui dépendent des écarts à la composition stœchiométrique (voir encadré 1), comporte encore une part d'empirisme.

Les composés de la famille du CIS

On peut faire varier les propriétés du CIS par substitution isovalente de tout ou partie des atomes d'indium et/ou de sélénium par des atomes de même valence (Ga ou Al pour In, S pour Se). Ceci conduit à une famille très riche de composés, notée I-III-VI₂, de largeur de bande interdite et de paramètres de maille ajustables. Les meilleurs résultats ont été obtenus en substituant une partie des atomes d'indium par des atomes de gallium, conduisant à des matériaux de formule $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, notés CIGS, dont la largeur de bande interdite E_g varie entre 1,04 et 1,68 eV : un rendement optimum de

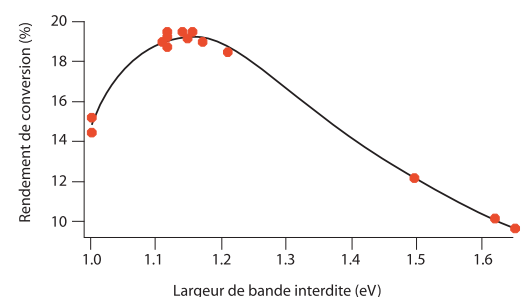


Figure 1 : Dépendance du rendement de conversion avec la largeur de bande interdite dans la famille Cu(In,Ga)Se_2 [4].

19,5 % est observé pour $x = 0,3$, avec $E_g = 1,15$ eV (fig. 1) [4]. Une autre voie consiste à jouer sur la substitution Se/S (entre 1,04 eV et 1,57 eV).

Caractéristiques de base des dispositifs

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules au CIGS sont du type « hétérojonction », c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de matériaux différents. La figure 2 montre une coupe transverse vue en microscopie électronique à balayage d'un dispositif réel. Celui-ci comporte cinq couches minces (voir la figure de l'encadré 2, p. 19). La première, en molybdène (0,5 μm), joue le rôle de contact métallique arrière. La seconde est la couche de CIGS, épaisse d'environ 2 microns. La troisième, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de 50 nm) déposée à la surface du CIGS, et constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou, de plus en plus souvent, d'oxysulfure de zinc Zn(O,S). Elle se situe à l'interface avec les couches suivantes à base de ZnO (50 nm de ZnO intrinsèque, puis 0,5 à 1 μm de ZnO dopé Al). La couche de ZnO:Al est dégénérée de type n (10^{20} cm^{-3}), ce qui permet d'atteindre une conductivité élevée (voisine de 10^4 S. cm^{-1}). Elle sert donc, avec le CdS, de partenaire avec le CIS (de type p) pour établir la jonction p-n. Elle sert également d'électrode avant pour le dispositif final. La couche tampon joue un rôle très important vis-à-vis des performances du dispositif, en assurant la transition électrique et structurale entre le CIGS et le ZnO. Sa présence permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux mécanismes de recombinaison à l'interface.

La figure 3 montre le diagramme de bandes associé aux cellules CIGS. Au voisinage de l'interface CIGS/CdS, les bandes d'énergie sont courbées par la variation du potentiel électrostatique à travers la jonction p-n. L'interface entre CIGS et couche tampon présente une discontinuité d'énergie positive (appelée *spike*) au niveau de la bande de conduction du CIGS. Cette discontinuité doit posséder une hauteur optimale pour les performances des dispositifs : trop haute, elle s'oppose au passage des électrons photogénérés, réduisant le photocourant ; trop basse, voire négative, elle augmente le courant d'obscurité et les pertes par recombinaison. La couche de ZnO intrinsèque complète la couche tampon sur

le plan électrique, en évitant le contact direct avec le ZnO:Al électriquement dégénéré. Du fait de largeurs de bande interdite élevées, les couches de ZnO et tampon laissent passer le rayonnement visible (d'où leur nom de couches fenêtre), qui est ensuite absorbé dans la couche de CIGS.

Les caractéristiques des cellules vont donc, au final, dépendre étroitement de celles des couches individuelles et de leurs interfaces. L'augmentation, par exemple, de la largeur de bande interdite du CIGS va s'accompagner d'une augmentation de la tension de circuit ouvert au détriment du photocourant.

Le passage de la cellule élémentaire, de quelques cm^2 de surface ou moins, à la réalisation de modules s'approchant du m^2 , s'effectue grâce à des opérations de gravure sélective, conduisant à un mode de connexion très performant appelé connexion monolithique (voir encadré 2, p. 19).

L'état des recherches

Les recherches de base sur les matériaux et les dispositifs

Une première catégorie de recherches vise à l'amélioration des connaissances fondamentales sur le fonctionnement de ces dispositifs. L'étude très détaillée des caractéristiques courant-tension (I-V) montre, par exemple, la sensibilité des paramètres de diode à l'obscurité avec la bande interdite du CIGS et explique l'optimum obtenu à 1,15 eV (voir fig. 1) [4].

La caractérisation plus précise des défauts impliqués peut être effectuée par des méthodes spectroscopiques (luminescence, admittance électrique) ou par l'analyse des caractéristiques des dispositifs (I-V en fonction de la température, réponses spectrales). On établit ainsi les distributions de défauts dans la bande interdite ou à l'interface pour chaque dispositif particulier [5]. L'analyse de l'interface entre le CIS et la couche tampon/ZnO est complétée par spectroscopie de photoémission directe et inverse et des mesures de composition par XPS ou SIMS. Aux études des dispositifs se rattache également tout un pan de recherche sur le plan théorique, à l'aide notamment de calcul *ab initio* des propriétés du CIGS [6]. L'objectif est de comprendre les mécanismes de dopage, la nature des limitations observées pour les absorbeurs à plus grande bande interdite, et de prévoir des stratégies d'amélioration (voir ci-dessous).

Un autre domaine de recherche très actif concerne les propriétés des joints de grains. En effet, contrairement à la majorité des matériaux photovoltaïques polycristallins (Si, III-V), les cellules de CIGS ne sont pas pénalisées par la présence de joints de grains, ce qui représente un avantage remarquable. L'explication serait une inversion de type, de type p à type n, entre le cœur des grains et les joints de grains. Celle-ci pourrait non seulement expliquer leur passivation, mais également leur donnerait un rôle actif de collecte des porteurs minoritaires.

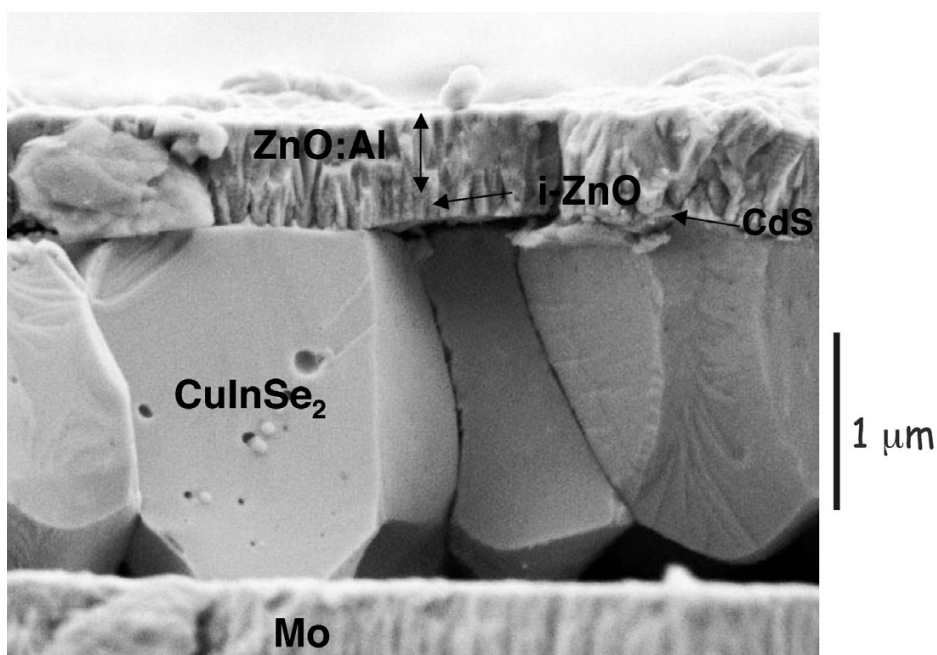
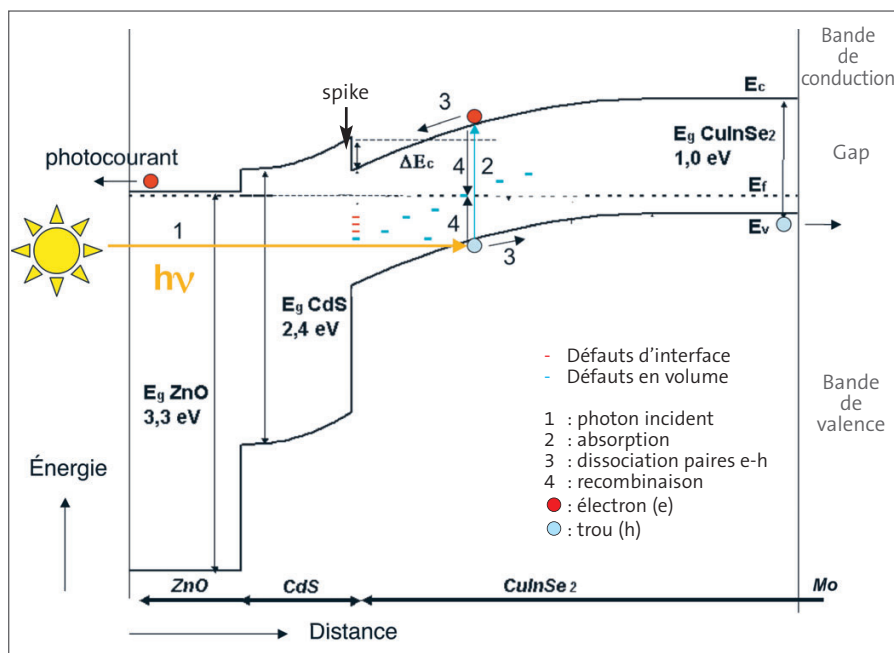


Figure 2 : Vue en coupe transverse au microscope électronique à balayage d'une cellule à base de CuInSe_2 électrodéposé, élaborée à l'IRDEP [6].

Figure 3 : Diagramme de bandes d'une cellule CIGS/CdS/ZnO. E_c : bas de la bande de conduction ; E_v : haut de la bande de valence ; E_g : largeur de bande interdite. La jonction électrique est formée par le contact entre le CIGS de type p et les couches CdS/ZnO de type n. Contrairement aux cellules au silicium, il s'agit d'un dispositif de type hétérojonction. Le photocourant est généré dans le CIGS, puis traverse les couches de CdS/ZnO, contrairement au silicium où la couche n contribue au photocourant. L'avantage de l'hétérojonction est de limiter les pertes optiques dans la zone n d'une homojonction classique.



Les recherches sur l'optimisation des performances des dispositifs

Une part importante des recherches vise à améliorer le rendement record actuel de 19,5 % et à franchir maintenant la « barre » des 20 %. Les perspectives d'amélioration sont nombreuses, concernant la couche fenêtre, la couche tampon et l'absorbeur CIS lui-même. Par exemple, l'amélioration de la transparence de la couche tampon dans l'ultraviolet permettrait de gagner 1,5 mA/cm² sur le photocourant et, à condition de maintenir les autres grandeurs constantes (tension de circuit ouvert, facteur de forme),

permettrait de franchir à elle seule la barre des 20 %. On assiste donc progressivement au remplacement des couches de CdS par des couches à base d'oxysulfure de zinc, dont la bande interdite est beaucoup plus grande (jusqu'à 3,6 eV au lieu de 2,4 eV), et qui permet aussi de se passer de l'utilisation du cadmium toxique dans la filière CIS. De la même façon, des couches de (Zn,Mg)O à plus grande bande interdite sont étudiées à la place de ZnO. Les chercheurs se sont également rendu compte que l'orientation cristallographique de la surface de CIS jouait un rôle.

Une rupture majeure pourrait venir de la constatation que la largeur de bande interdite des cellules actuelles de CIGS, d'environ 1,15 eV (voir fig. 1), n'est pas optimale pour la conversion photovoltaïque, la valeur théorique optimale se situant autour de 1,5 eV, avec des rendements approchant les 30 % (voir l'article de S. Martinuzzi). Ainsi, l'augmentation de la bande interdite des absorbeurs CIGS vers 1,5 eV, par ajout de Ga, d'Al ou de S, pourrait être la clé d'un nouveau saut de rendement.

Les recherches sur les méthodes de synthèse

L'élaboration des couches minces de CIGS est l'autre versant où s'exprime le caractère exceptionnel du CIGS. Classiquement, l'élaboration de couches minces de semi-conducteurs est pensée en considérant les matériaux comme « durs » : leur composition suivrait les consignes imposées au niveau des flux d'évaporation des

Propriétés structurales et électroniques des matériaux à base de CIS

encadré 1

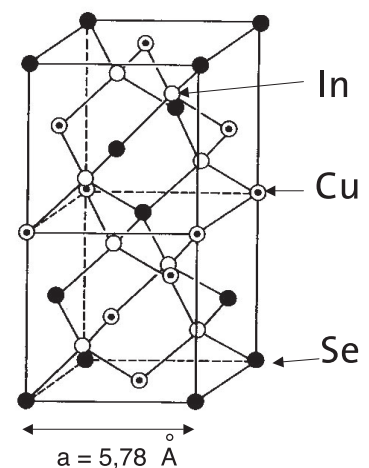
Les composés ternaires I-III-VI₂, de formule ABC₂ (p.e. CuInSe₂), ont une structure cristalline dérivée du réseau cubique du silicium. Comme pour les composés III-V et II-VI, cette structure est constituée d'un sous-réseau anionique (ions C²⁻, p.e. Se²⁻) et d'un sous-réseau cationique (ions A⁺ et B³⁺, p.e. Cu⁺ et In³⁺). La phase chalcopyrite, la seule à posséder de bonnes propriétés pour les applications photovoltaïques, correspond à un agencement ordonné des cations A⁺ et B³⁺ dans leur sous-réseau (voir figure).

Le CIS peut avoir une conductivité électrique de type n ou de type p, dominée par les écarts à la composition stœchiométrique qui se traduisent par la présence de nombreux défauts dans la structure du matériau, dont certains sont électriquement chargés. Un excès de sélénium conduira au type p, un déficit en sélénium conduira au type n. Ceci est très différent du silicium, dont le dopage est obtenu par ajout d'atomes étrangers.

Les semi-conducteurs non-stœchiométriques connus ont généralement un caractère semi-métallique, peu propice à un effet photovoltaïque. Le fait que le CIS soit un matériau extrêmement performant témoigne, selon les découvertes récentes [4], de la formation de défauts complexes électriquement inactifs, comme (2V_{Cu} + In_{Cu}), possédant de faibles énergies de formation, qui accommodent les écarts à la stœchiométrie sans pénaliser les performances*. Le cuivre est de ce fait labile dans ces matériaux, ce qui explique les mécanismes d'autoréparation [4] observés après bombardement électronique, qui en font l'un des semi-conducteurs les plus résistants aux radiations connus actuellement.

* (2V_{Cu} + In_{Cu}) est un défaut complexe associant deux lacunes de cuivre et un atome d'indium substitué sur un site cuivre.

Structure cristalline du CuInSe₂



éléments, les phénomènes de réorganisation interne dans la couche étant négligeables. Mais, pour le CIS, les chercheurs se sont rapidement aperçus que le matériau se réorganisait en permanence lors de variations des paramètres de dépôt, en particulier en fonction des flux relatifs Cu/In, de par l'existence de processus aisés de diffusion en phase solide aux températures utilisées (500–550 °C) (voir encadré 1, p. 18). Ainsi, une phase initialement riche en cuivre peut être complètement transformée en une phase riche en indium au final, simplement en augmentant le flux d'indium dans la dernière phase d'évaporation. Le CIS apparaît en fait comme un matériau « flexible », ouvrant la voie à une conception nouvelle de ses modes d'élaboration. Le protocole optimal met en œuvre trois phases d'évaporation, une première phase riche en élément III (In et Ga), puis une deuxième phase riche en cuivre, formant de gros grains, enfin une troisième phase riche en élément III à nouveau. Ce procédé, appelé "three stage process" conduit aux rendements les plus élevés. Il est utilisé avec des variantes pour la fabrication des modules (Würth Solar).

Cette flexibilité est mise en œuvre dans le développement des procédés multiétapes, où l'on part de couches superposées (Cu/In/Se) déposées séparément, que l'on recuit thermiquement rapidement. Il est aussi possible de partir de couches présentant des mélanges de phases à l'échelle nanométrique. Ces couches peuvent être préparées par des méthodes très simples et peu coûteuses comme la sérigraphie

ou l'électrolyse. La synthèse par électrolyse fait l'objet du procédé CISEL (pour CIS par électrolyse), soutenu par l'ADEME et l'ANR, et mené à l'IRDEP, avec des rendements records de près de 11 % en cellule et de 8 % sur de plus grandes surfaces [7]. Notons que le matériau est alors l'alliage avec le soufre, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$.

Conclusions et perspectives

La filière CIS est basée sur les caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles, passionnantes sur le plan fondamental, de ce matériau et des composés dérivés avec le gallium et le soufre. Avec la mise en place en 2007 de plusieurs unités de production industrielles ultramodernes, avoisinant les 100 MWc de capacité de production annuelle, la filière prend pied dans le paysage du photovoltaïque, avec une dynamique prometteuse. Les perspectives de développement se situent à deux niveaux. D'une part, l'augmentation du rendement, dont le potentiel peut être situé entre 20 et 25 %, nécessitera des efforts importants de caractérisation, de compréhension, d'optimisation et d'innovation. D'autre part, la production de masse de modules verra sans doute l'émergence de filières à bas coût au côté des filières de haut rendement, et l'utilisation de substrats souples et légers, de type plastique ou métal.

Ce sont autant de défis à relever pour les chercheurs sur des bases fortement pluridisciplinaires. ■

Références

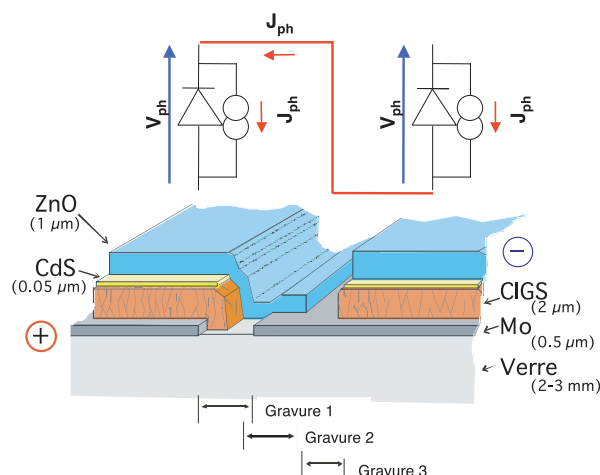
- [1] A. Romeo *et al.*, "Development of thin-film $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ and CdTe solar cells", *Progress in Photovoltaics*, 12 (2004) 93.
- [2] J.F. Guillemoles, "The puzzle of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) solar cells stability", *Thin Solid Films*, 403 (2002) 405.
- [3] J.F. Guillemoles *et al.*, "Stability issues of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell", *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 4849–4862.
- [4] M.A. Contreras *et al.*, "Diode characteristics in state-of-the-art $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells", *Progress in Photovoltaics*, 13 (2005) 209–216.
- [5] Z. Djebbour *et al.*, "Admittance spectroscopy of cadmium free CIGS solar cells heterointerface", *Thin Solid Films*, 511–512 (2006) 320.
- [6] J.M. Raulo *et al.*, *Phys. Rev. B*, 7103 (2005) 317.
- [7] S. Taunier *et al.*, "Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells and modules by electrodeposition", *Thin Solid Films*, 480 (2005) 526. J. Kessler *et al.*, European Photovoltaics Conference, Barcelone (2005).

L'interconnexion monolithique des couches minces photovoltaïques

encadré 2

Les techniques employées pour la fabrication de cellules solaires en couches minces permettent de déposer sur des surfaces allant jusqu'à plusieurs m². Or, une cellule de 1 m² monojonction délivrerait un courant d'une centaine d'ampères sous une tension inférieure au volt. Pour éviter des pertes résistives considérables, ainsi que pour fournir directement une tension adaptée à l'utilisation (15V, 24V), on réalise au cours du processus de dépôt une mise en série par un procédé dont le principe est dérivé des techniques de la microélectronique. La surface est d'abord divisée en bandes, souvent de l'ordre du cm de largeur, et la mise en série est réalisée par le procédé illustré ci-contre dans le cas de cellules CIGS.

Après dépôt de la couche électrode inférieure (Mo), une gravure (1) effectuée au laser ou une rayure délimite les futures cellules. Puis, après dépôt des couches actives (CIGS), une nouvelle gravure (2), décalée par rapport à la précédente, les isole les unes des autres. Enfin, on dépose l'électrode conductrice supérieure (ZnO dopé), qui subit à son tour une troisième gravure (3). On voit sur la figure que l'électrode supérieure bleue de la première cellule se trouve bien connectée avec l'électrode inférieure grise de la cellule suivante, réalisant ainsi la mise en série des deux cellules. Ce procédé est utilisé par la plupart des modules en silicium amorphe, en CdTe ou en CIGS.



Structure des cellules élémentaires à base de CIGS et principe de l'interconnexion en série dans les modules.
 J_{ph} , V_{ph} : courant et tension photovoltaïques.
 Une cellule photovoltaïque est schématisée par une diode (Δ) et une source de courant (\otimes) en parallèle.