

ED SMAER

Sujet de thèses 2013

Laboratoire : LGEP - Laboratoire de Génie Électrique de Paris - UMR CNRS 8507

Equipe : Semiconducteurs en Couches Minces (SCM) - www.lgep.supelec.fr/scm

Etablissement de rattachement : UPMC

Directeur de thèse et section CNU ou CNRS : Denis MENCARAGLIA, DR, CNRS 08

Codirection et section CNU et CNRS : Arouna DARGA, MCF, CNU 63

Titre de la thèse : Modélisation et caractérisation de matériaux et dispositifs photovoltaïques ultra minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe)

Collaborations dans le cadre de la thèse : Nicolas Barreau, Institut Jean Rouxel (IMN) ; Negar Naghavi, IRDEP (UMR CNRS/EDF/ENSCP) ; Pavel Zabierowski, WTU (Warsaw Technical University)

Rattachement à un programme : ANR UltraCIS-M 2013-2017 (AAP Progelec 2012)

Le sujet peut être publié sur le site web de l'ED SMAER : OUI

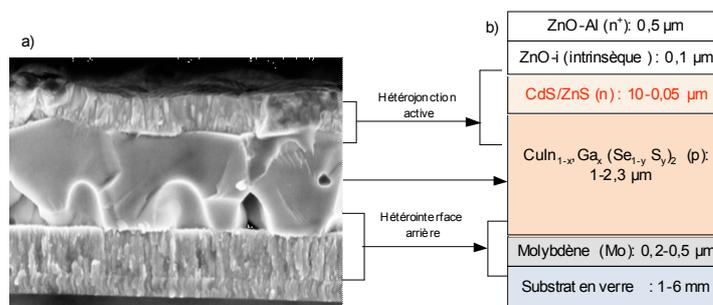
Résumé du sujet :

Cette demande de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR ULTRACIS_M (Vers l'industrialisation des cellules ultraminces à base de CIGSe, début : 03-2013, fin : 03-2017). Ce projet regroupe un consortium composé de quatre laboratoires de la Fédération de Recherche Photovoltaïque (FedPV), du Laboratoire Charles Fabry (Institut d'Optique), de l'Université Technologique de Varsovie (Warsaw Technological University), de deux entreprises spécialisées dans la technologie CIGSe (Nexcis, 44Solar), d'EDF et de Jobin-Yvon. Il consiste à développer une technologie de cellule photovoltaïque (PV) à base d'un absorbeur de lumière ultra-mince réalisé à partir d'une couche du composé chalcopyrite CIGSe (Cu (In, Ga) Se₂). Ce projet vise une réduction de l'épaisseur de l'absorbeur CIGSe de 2 µm actuellement à 0,1 µm, tout en maintenant, voire en augmentant, l'efficacité des cellules et des modules et, en gardant le bénéfice de la qualité photovoltaïque exceptionnelle atteinte par la technologie CIGSe. Ceci devrait permettre une baisse significative des coûts de production à travers une diminution très importante de la quantité d'indium, peu abondant et donc relativement coûteux, ainsi qu'à travers la réduction du temps de réalisation de la cellule. La stratégie définie pour atteindre cet objectif ambitieux se concentre sur deux axes principaux : i/ la synthèse directe de couches ultra-minces de CIGSe avec des méthodes de fabrication industriellement prouvées (co-évaporation par voie sèche, sous vide ; électrodéposition, voie humide à pression atmosphérique; ALCVD, Atomic Layer Chemical Vapor Deposition) et ii/ l'intégration et l'optimisation de nouvelles architectures de cellules PV adaptées aux couches ultra-minces de CIGSe basées sur l'ingénierie chimique, optique et électrique des deux interfaces de l'absorbeur aussi bien à l'avant qu'à l'arrière de la cellule. La qualité électronique des matériaux et des dispositifs (réalisés à partir de l'empilement ZnO/CdS/CIGSe/Mo/Verre) est contrôlée par les défauts électriquement actifs présents dans les différentes couches de l'empilement et aux interfaces. Le caractère quaternaire de l'absorbeur entraîne l'existence de différents types de défauts. Par ailleurs un gradient de composition doit être réalisé dans l'axe de croissance de l'absorbeur pour un fonctionnement optimal de la cellule. Cette complexité fait qu'il existe encore à l'heure actuelle des controverses sur les origines précises de ces défauts alors que cette connaissance est indispensable pour l'optimisation du dispositif. Ce projet de thèse vise donc à développer des outils de caractérisation et modélisation qui permettront de caractériser finement les propriétés électroniques des cellules et couches ultra-minces à base de CIGSe. En particulier, nous visons le développement ou l'adaptation des techniques basées sur les mesures de photocourant, d'admittance et de photoluminescence. Notre stratégie est de confronter les résultats de techniques développées au LGEP pour caractériser soit l'absorbeur seul sur verre (structure à électrodes coplanaires), soit l'absorbeur dans l'empilement complet de la cellule (structure transverse), en collaboration avec le laboratoire polonais partenaire du projet qui possède une expertise complémentaire sur la caractérisation électrique des défauts du composé quaternaire CIGSe.

Sujet développé

1. Contexte

Les performances de conversion photovoltaïque des cellules PV à base de CIGSe ne cessent d'augmenter depuis leur découverte dans les années 1970 [1], tant au niveau laboratoire qu'industriel. Concernant les cellules PV de laboratoires (environ 1cm^2), les performances sont passées de 10% en 1990 (Boeing, US), à plus de 20% en 2011 (ZSW, Allemagne) [2]. Au niveau modules (1m^2), les meilleures performances sont entre 15% [Miasolé-USA, Avancis-France/Allemagne] et 17% [Solar Frontier/Japon] [3]. Par ailleurs, d'autres compagnies industrielles comme Nexcis-France et Solopower, utilisant le procédé de dépôt par voie liquide (électrodéposition) annoncent des performances de conversion qui se situent entre 13 et 15%. Tout récemment, en janvier 2013, le laboratoire suisse Empa (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) vient de battre le record mondial de rendement de conversion PV, toute filière couches minces confondues, en fabriquant une cellule PV flexible à base de CIGSe avec un rendement de 20,4% [4]. Par ailleurs, on peut noter que la plupart des compagnies et laboratoires leaders dans la technologie CIGSe sont localisés en Europe, montrant ainsi un avantage par rapport à la Chine, dans cette technologie. Les meilleures performances sont obtenues avec des cellules possédant une configuration de type Verre/Mo/CIGSe/CdS/ZnO. Dans cette configuration le CIGSe est l'absorbeur de lumière avec une épaisseur standard $2\ \mu\text{m}$.



a) Image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'une coupe transversale d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$,
b) Coupe schématique correspondante (les épaisseurs relatives ne sont pas respectées).

Toutefois, afin de rendre la technologie CIGSe plus compétitive, il convient de réduire la pression sur la disponibilité des éléments peu abondants comme l'Indium. C'est l'objectif du projet ULTRACIS_M (projet ANR 2013 – 2017) qui vise à développer une technologie de cellule photovoltaïque (PV) à base d'absorbeur de lumière ultra-mince ($< 0,5\ \mu\text{m}$) de CIGSe et dans le cadre duquel s'inscrit le sujet proposé ici.

2. Description et objectifs scientifiques du projet de thèse

Deux verrous scientifiques et technologiques seront analysés : la synthèse directe de couches ultra-minces de CIGSe et la conception de nouvelles architectures de cellules PV adaptées aux couches ultra-minces de CIGSe, basée sur l'ingénierie chimique, optique et électrique des deux hétéro-interfaces de l'absorbeur, à l'avant et à l'arrière de la cellule. Ce projet de thèse ambitionne de contribuer à lever ces verrous technologiques par le développement d'outils de caractérisation et modélisation qui devront permettre de caractériser finement les propriétés électroniques des cellules et couches ultra-minces à base de CIGSe, en identifiant les défauts qui les limitent afin de pouvoir optimiser leurs performances.

- Problématique de la caractérisation des défauts dans le composé CIGS

Caractériser les défauts électriquement actifs qui limitent le fonctionnement d'un dispositif est indispensable pour son optimisation. Différentes méthodes de caractérisation électrique des défauts ont été mises au point au fil des années, ayant contribué en particulier au développement de l'industrie microélectronique du silicium cristallin. Si les principes

physiques de ces méthodes restent valables pour la caractérisation des semiconducteurs désordonnés ou partiellement cristallisés (c'est le cas du CIGS possédant une structure polycristalline, cf. Fig.a ci-dessus), leur interprétation est plus délicate en raison principalement de l'existence d'un continuum d'états électroniques localisés dans la pseudo bande interdite de ce type de semiconducteurs. De plus, la variété des types de défauts est beaucoup plus grande dans un alliage composé de plusieurs types d'éléments chimiques, comme dans le cas du quaternaire CIGS. Les épaisseurs minces mises en jeu (micrométriques ou sub-micrométriques) dans les cellules PV à base de CIGS, rajoutent encore à la complexité en exacerbant l'influence des interfaces. Ces différences expliquent que les propriétés des défauts d'un composé polycristallin tel le CIGS sont encore mal connues et qu'il existe même encore des controverses sur les types de défauts prédominants.

Compte tenu de la complexité intrinsèque au matériau, une approche pouvant paraître séduisante a priori consisterait à caractériser les défauts, non pas à partir de mesures effectuées sur le dispositif PV, mais sur un dispositif plus simple constitué d'une couche de CIGS déposée uniquement sur un substrat de verre et revêtue de deux électrodes métalliques coplanaires. Cependant, la morphologie d'un dépôt de CIGS effectué sur verre n'est pas du tout la même que celle du CIGS présent dans une cellule PV dont la croissance colonnaire a été induite par le molybdène (contact arrière de la cellule) présent sur le substrat de verre. Par ailleurs, caractériser en géométrie coplanaire l'empilement verre/Mo/CIGS n'est pas possible car la couche conductrice de Mo « court-circuiterait » la couche CIGS à caractériser. Cela a nuit aussi jusqu'à présent à la compréhension des défauts dans l'absorbeur CIGS car il existe des méthodes de caractérisation électriques bien éprouvées applicables à une géométrie coplanaire. Le LGEP a par exemple développé des méthodes basées sur des mesures de photocourant dans différents régimes (dc, ac ou interférométrique) appliquées avec succès au cas du silicium amorphe [5]. Or nos partenaires d'un projet récent (collaborant aussi à ce projet de thèse) ont mis au point une technique permettant de reporter sur un substrat de verre une couche de CIGS dont la croissance a été préalablement effectuée dans les mêmes conditions que dans une cellule PV (i.e. sur Mo/Verre). Cela ouvre donc des perspectives tout à fait nouvelles qui devraient permettre une avancée significative dans la compréhension des défauts du système CIGS. Nos collaborateurs polonais ont aussi développé l'expertise d'une technique applicable en géométrie coplanaire, basée sur la mesure du photocourant mais en régime transitoire (PICTS). Il sera donc intéressant de confronter les résultats issus de ces différentes techniques complémentaires appliquées aux mêmes échantillons.

Nous nous attacherons également à caractériser les films de CIGSe à l'aide des techniques optiques, physico-chimiques ou structurales disponibles au LGEP et à l'IRDEP: spectroscopies UV-Vis, Raman, photo- et électro-luminescence, XPS/UPS, cartographies topographiques et de résistance locale par AFM à pointe conductrice (CP-AFM).

Il est important de développer aussi des modèles permettant de décrire l'influence des défauts sur les phénomènes de transport. Le paramétrage des modèles s'effectuera à l'aide des caractérisations optoélectroniques réalisées. Le logiciel DEOST [6] développé au LGEP et dédié à l'étude des mécanismes de transport dans des semi-conducteurs désordonnés pourra être utilisé comme base de travail.

Le but ultime de ce projet de thèse est cependant de caractériser les défauts et les propriétés de transport du dispositif photovoltaïque complet. Le paragraphe suivant décrit cette deuxième étape du projet de thèse.

- Caractérisation et modélisation des hétéro-interfaces du dispositif photovoltaïque

La présence des différentes hétéro-interfaces (CdS/CIGS et CIGS/Mo) introduisent elles-mêmes d'autres types de défauts dans le dispositif Verre/Mo/CIGSe/CdS/ZnO. L'activité électrique des défauts dans l'absorbeur peut aussi être différente de celle d'une couche uniforme en raison de l'existence du potentiel électrostatique lié aux hétérojonctions du

dispositif. Nous avons déjà étudié des cellules de ce type dans lesquelles l'épaisseur du CIGSe était soit standard (comprise entre 2 et 3 μm) [7]–[9], soit ensuite amincie par décapage chimique (Doctorat UPMC de Boris Morel [10], financement ANR). Les points nouveaux du présent projet sont relatifs à i/ des absorbeurs minces directement déposés avec des épaisseurs variables (et non amincies à partir d'un absorbeur épais standard), ii/ aux confrontations des résultats obtenus soit sur les absorbeurs homogènes, soit sur l'absorbeur dans le dispositif complet, et iii/ au développement des modélisations de l'absorbeur homogène et des dispositifs.

Les rôles exacts des discontinuités des bandes aux hétéro-interfaces, des états d'interfaces et dans les bandes interdites des différentes couches, sur les propriétés de transport électronique et sur les phénomènes de génération-recombinaison seront ainsi analysés au travers des caractérisations et de la modélisation.

Les principales techniques de caractérisations électriques du dispositif photovoltaïque ont déjà été développées au LGEP : caractéristiques courant-tension en régime continu, spectroscopie d'admittance de jonctions [7-11], spectroscopie de photocourant modulé sous le gap [12]. Elles peuvent toutes être réalisées dans un cryostat sous vide dans une large gamme de température (80 K – 480 K).

- Caractères novateurs du projet

La confrontation et l'analyse des résultats de plusieurs techniques de caractérisations complémentaires avancées et bien maîtrisées, à la fois sur structure coplanaire (absorbeur uniforme) et transverse (dispositif PV complet), n'ont jamais été appliquées à l'étude des défauts et des propriétés de transport dans le système CIGS. Le présent projet pourra immédiatement mettre en œuvre cette stratégie grâce aux compétences déjà développées au LGEP et chez les partenaires de ce projet (IRDEP, IMN, WTU). Nous espérons pouvoir développer ainsi une meilleure compréhension des défauts qui sera appliquée à l'optimisation d'une ingénierie innovante de l'absorbeur et des hétéro-interfaces de la cellule PV à absorbeur ultra-mince afin de compenser les pertes inévitables liées à la réduction de son épaisseur.

Références bibliographiques :

- [1] J. L. Shay, S. Wagner, et H. M. Kasper, , *APL*, vol. 27, n° 2, p. 89-90, juill. 1975.
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, et M. Powalla, *Prog. in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, n° 7, p. 894–897, 2011.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop , *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, n° 5, p. 606–614, 2012.
- [4] « Empa - MM-CIGS-Weltrekord ». [Online]. Available: <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/3/131438/---/l=2>. [Accessed: 30-mars-2013].
- [5] C. Longeaud et J. P. Kleider, *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 20, p. 11672-11684, mai 1992.
- [6] « LABORATOIRE DE GENIE ELECTRIQUE DE PARIS - Logiciels ». [Online]. Available: <http://www.lgep.supelec.fr/index.php?page=scm-logiciels>. [Accessed: 01-avr-2013].
- [7] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, A. Migan Dubois, V. Bermúdez, J. P. Connolly, C. M. Ruiz, et J.-F. Guillemolles, *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 20, p. 6999-7003, août 2008.
- [8] J. Serhan, Z. Djebbour, A. Migan-Dubois, A. Darga, D. Mencaraglia, N. Barreau, J. Kessler, N. Naghavi, D. Lincot, et J.-F. Guillemoles, *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 7, p. 2256-2259, févr. 2009.
- [9] A. Darga, D. Mencaraglia, Z. Djebbour, A. M. Dubois, R. Chouffot, J. Serhan, F. Couzinié-Devy, N. Barreau, et J. Kessler, *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 7, p. 2423-2426, févr. 2009.
- [10] Boris Morel (Thèse de Doctorat, UPMC, 2012), *Caractérisations électriques et modélisation de cellules photovoltaïques à base d'un absorbeur CIGS ultra-mince*
- [11] D. Mencaraglia, S. Ould Saad, Z. Djebbour, *Admittance spectroscopy for non-crystalline thin film devices characterization: comparison of Cu(In,Ga)Se₂ and a-Si:H cases*, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) pp. 135-142
- [12] Z. Djebbour, J. Serhan, A. Migan-Dubois, and D. Mencaraglia, Subgap modulated photocurrent spectroscopy and its application to the study of the solar cell absorber defect distributions, *J. Appl. Phys.* 108, 043707 (2010); doi:10.1063/1.3456004 (12 pages)