

Thèse de doctorat de l'Université Paris Sud-Orsay (Paris XI)

ED MIPEGE - Modélisation et Instrumentation en Physique, Energies, Géosciences et Environnement

Présentée par

Zacharie Jehl

pour l'obtention du grade de docteur de l'Université Paris XI

Réalisation de cellules solaires à base d'absorbeurs ultraminces de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGSe)

Présenté, le devant le jury composé de :

Nicolas Barreau	Rapporteur		
Abdelilah Slaoui	Rapporteur		
Michael Powalla	Examinateur		
Marc Brugelman	Examinateur		
Jean-Paul Kleider	Examinateur		
Isabelle Gérard	Examinatrice		
Daniel Lincot	Directeur de thèse		
Négar Naghavi	Co-Directrice de thèse		

tel-00697615, version 1 - 15 May 2012

Introduction

Les cellules solaires à base de cuivre, indium, gallium et di-sélénium (CIGSe) sont la technologie en couches minces présentant les plus hauts rendements de conversion, avec une valeur record de 20.3% récemment obtenue par ZSW en Allemagne¹. Ces impressionnantes performances ont permis le rapide essor de la filière industrielle dite CIGSe, et un nombre croissant de compagnies produisent aujourd'hui des modules photovoltaïques CIGSe avec des rendements de conversion supérieurs à 12%²⁻⁴. L'important développement de la technologie s'accompagne cependant d'un nouveau problème, celui de la disponibilité des ressources, qui pourrait s'avérer être une dramatique limitation dans la perspective d'une production de modules CIGSe au niveau Tera-Watt. Dans un article de 2009⁵, Fthenakis démontre que la limitation des ressources en indium pourraient fortement ralentir l'essor de la technologie CIGSe si des solutions ne sont pas trouvées. En effet, l'indium, sous produit des mines de Zinc, est déjà très largement utilisé dans l'industrie de l'électronique pour la production d'ITO (oxyde d'étain dopé indium) et différents scénarios prévoient un « indium peak » comparable au fameux « oil peak » pour le pétrole. L'une des voies de réduction de la consommation d'indium dans la production de modules CIGSe est la réduction de l'épaisseur de la couche absorbante de CIGSe. C'est l'objet de cette thèse, dont le but est de réaliser des cellules CIGSe à haut rendement de conversion tout en réduisant l'épaisseur de la couche absorbante d'un facteur 10, voir 25 (de 2.5 µm par défaut vers 0.1 µm). Dans cette étude, l'approche choisie consiste à réduire l'épaisseur d'une couche de CIGSe industrielle de 2.5 µm jusqu'à l'épaisseur voulue par gravure chimique dans une solution de HBr/Br₂.

CHAPITRE I

Etat de l'art

La réduction d'épaisseur de la couche absorbante dans une cellules photovoltaïque est un problème qui a déjà été largement traité par l'industrie du silicium amorphe où des couches très minces sont nécessaires au bon fonctionnement du dispositif, et dont le coefficient d'absorption optique est relativement faible comparativement au CIGSe. Ainsi, différentes méthodes de confinement optique de la lumière dans des couches ultraminces ont été développées ^{6–8} permettant de maximiser l'absorption de la lumière et donc le courant des cellules photovoltaïques. La problématique de la réduction d'épaisseur des absorbeurs CIGSe a été en premier lieu abordée dans les travaux de Shafarman⁹ et Negami¹⁰, mais ce sont surtout les travaux du NREL¹¹ et de l'Université de Uppsala¹² qui ont permis d'étudier en détail l'effet de la réduction d'épaisseur de la couche de CIGSe sur les propriétés photovoltaïques des cellules solaires. La baisse du courant de court-circuit est identifiée dans chaque étude comme étant la principale cause de la dégradation du rendement de conversion lorsque l'épaisseur de l'absorbeur est réduite. La figure 1 présente les différents paramètres photovoltaïques de cellules CIGSe en fonction de l'épaisseur de l'absorbeur . Deux méthodes sont comparées : la croissance directe de l'absorbeur, et la réduction d'épaisseur par gravure chimique. On voit que dans les deux cas, le Facteur de Forme (FF) et la tension de circuit ouvert (Voc) restent relativement stable lors de la réduction d'épaisseur de l'absorbeur, alors que le courant de court circuit (J_{sc}) est fortement impacté, ce qui a pour effet de réduire le rendement de conversion (ŋ) qui passe de 15.5% pour la cellule épaisse de référence à moins de 7% pour la cellule de 400 nm d'absorbeur. Ainsi, les deux approches semblent donner des résultats relativement similaires ; cependant, la gravure chimique d'un absorbeur épais offre un meilleur contrôle sur l'épaisseur finale de la couche ainsi qu'une meilleur reproductibilité dans la qualité des cellules. La figure 2 présente les courbes d'absorption (ligne pleine) et de réponse spectrale (ligne pointillées) de cellules CIGSe pour différente épaisseur d'absorbeur. On remarque que les photons de faible énergie (grande longueur d'onde) sont les plus impactés par la réduction d'épaisseur de l'absorbeur, ce qui s'explique à la fois par la non absorption de ces photons en raison de la baisse du coefficient d'absorption du matériaux à ces longueurs d'onde, ainsi que par l'augmentation du taux de recombinaison en face arrière lorsque la couche de CIGSe est affinée.

En conclusion, nous voyons qu'il est nécessaire de travailler à la fois sur le confinement optique de la lumière dans une couche ultra-mince (« light-trapping »), mais également sur les propriétés électriques du contact arrière si l'on souhaite réaliser des cellules à absorbeur affinés présentant des rendements de conversion équivalent aux cellules épaisses de références. Des travaux allant dans ce sens ont déjà été réalisés, avec notamment l'utilisation de miroirs arrière de Nitrure de Zirconium (ZrN)^{13,14} ou de gradient de bandgap sur la face arrière de la cellule (gradient de Gallium)¹⁵, cependant l'amélioration des performances des cellules amincis est restée très limitée jusqu'à présent.



Figure 1. Paramètres photovoltaïques comparés de cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeur. Deux méthodes sont comparées: dépôt direct du CIGSe (points bleus) et gravure chimique (points rouges) ¹⁶



Figure 2. Absorption (ligne pleines) et réponse spectrale (ligne pointillée) calculées pour différente épaisseurs de CIGSe (1.8, 0.8 and 0.36 μ m)¹²

CHAPITRE II

Analyse théorique : réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe, et améliorations potentielles

Afin de simuler le comportement d'une cellule CIGSe lors de la réduction d'épaisseur de la couche absorbante, nous utilisons le programme SCAPS 2.905. La caractéristique couranttension (J-V) et la réponse spectrale (External Quantum Efficiency, EQE) de la cellule solaire sont simulées. Ce programme requiert une connaissance précise des propriétés des matériaux, qui doivent être issues autant que possibles de caractérisations faites sur des cellules expérimentales. Après définition d'une cellule de référence à absorbeur épais simulée présentant une caractéristique J-V et une EQE la plus proche possible de celle d'une cellule de référence expérimentale, nous procédons à la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe tout en gardant les autres paramètres de la cellule inchangés. La figure 3 présente la courbe J-V simulée de cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeurs, ainsi que les paramètres photovoltaïques extrait de ces courbes. Nous identifions deux régimes distincts en fonction de l'épaisseur de la couche de CIGSe : dans le premier régime, de 2500 nm à 500 nm, seul le J_{sc} est affecté par la réduction d'épaisseur alors que le Voc et le FF restent constant. Ainsi le rendement décroît modérément d'environ 14% (2500 nm CIGSe) à environ 11% (500 nm CIGSe). Après 500 nm d'épaisseur d'absorbeur, la chute du J_{sc} se fait plus brutale, et elle est accompagnée également d'une chute du Voc. Cette dernière s'explique par le fait que l'absorbeur étant complètement déplété, la séparation des quasi-niveaux de Fermi se trouve limitée ce qui mène à une limitation de la tension de la cellule. Ainsi, la baisse du rendement de conversion se fait plus importante (η = 4% pour 100 nm de CIGSe). La figure 4 présente les courbes EQE simulées des cellules correspondant à la figure 3. Comme observé dans la littérature, on voit que les photons de faible énergie (Infra Rouge) sont les plus impactés par la réduction d'épaisseur de l'absorbeur, bien qu'aux plus faibles épaisseurs, la diminution de EQE se fasse également sentir dans la partie visible du spectre. Ces diminutions sont attribuées à l'effet conjoint des recombinaisons en face arrière, et à la non-absorption des photons incidents.



Figure 3. (a) courbes J-V simulées par SCAPS pour différentes épaisseurs de CIGSe ; (b) et (c) paramètres photovoltaïques correspondant



Figure 4. Réponse Spectrale simulées par SCAPS pour différentes épaisseurs de CIGSe

Afin de surmonter ces problèmes, nous proposons différentes solutions permettant de maximiser l'absorption dans une couche de CIGSe amincie. Des simulations optiques de l'absorption de la lumière dans un empilement de matériaux correspondant à une cellule CIGSe avec un absorbeur de 500 nm sont réalisées et présentées figure 5. On voit clairement que dans la configuration de base (figure 5.a), avec couche tampon de CdS et contact arrière de Mo, une grande partie des photons ne sont pas absorbés par la couche de CIGSe. Le remplacement du CdS par une couche de ZnS (figure 5.b), dont le gap est plus large, permet de récupérer une importante partie de l'absorption dans le CIGSe. De même, l'utilisation d'un réflecteur arrière d'or (Au) permet de quasimment complètement supprimer l'absorption parasite due au contact arrière (figure 5.c), et d'en récupérer une bonne partie dans le CIGSe, ce qui contribuera donc au photocourant. Enfin, l'utilisation d'une couche antireflet sur la cellule maximise l'absorption (figure 5.d), qui se monte alors à 77% dans le CIGSe. Ces simulations montrent donc qu'avec une ingénierie relativement simple, il est possible de maximiser l'absorption d'une cellule CIGSe de 50 nm d'absorbeur à un niveau proche de celle d'une cellule épaisse de référence.



Figure 5. Absorption simulée dans les différentes couches d'une cellule CIGSe, pour différentes configurations

Pour des épaisseurs de CIGSe inférieur, le problème est cependant bien plus compliqué. A la très faible absorption des photons incident s'ajoutent le problème de limitation du V_{oc}. On voit sur le tableau 1 qu'une cellule simulée de CIGSe avec un absorbeur de 100 nm présente de très faibles performances, avec un rendement de conversion proche de 4%. L'addition d'un réflecteur d'électrons (back surface field BSF) permet de remonter le V_{oc} de la cellule, cependant, même un reflecteur de lumière parfait (R = 100 %) ne permet pas de retrouver une bonne valeur pour le J_{sc}, qui reste inférieur à 20 mA.cm⁻². Afin de piéger efficacement la lumière dans une couche ultramince, il a été proposé par Malmström dans sa thèse de doctorat ¹⁷ d'utiliser un reflecteur de lambert, dont la propriété est d'offrir une diffusion de 100% de la lumière réflechie, avec une répartition angulaire conforme à la loi du cosinus de Lambert (réflexion angulaire isotrope). Il a alors été montré que l'utilisation d'une telle surface réfléchissante sur le contact arrière de la cellule permet en théorie d'obtenir un J_{sc} de 30

mA.cm⁻² pour un absorbeur de CIGSe de 100 nm. Le rendement est alors de 15.4%, soit au dela du niveau de ce qui est atteint dans une cellule de référence à absorbeur épais. Cependant, il ne s'agit là que de simulations optiques et l'extraction des porteurs de charge n'est pas prise en compte.

Configuration	Voc (mV)	FF (%)	Jsc (mA.cm ⁻²)	Eff (%)
no BSF R=0%	480	71.5	12.2	4.2
no BSF R=100%	490	70.3	17.8	6.2
with BSF R=0%	680	76.9	13.3	6.9
with BSF R=100%	672	77.6	19	10
with BSF and Lambertian	670	77	30	15.4

Table 1. Paramètre photovoltaïques simulés pour une cellule solaire CIGSe de 100 nmd'absorbeur dans différentes configurations

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux sur des absorbeurs CIGSe chimiquement gravés ; élaboration de cellules solaires et caractérisations

Afin de réduire l'épaisseur des absorbeurs de CIGSe, nous procédons à une gravure chimique de la couche en solution HBr ([1M])/Br₂ ([0.2M]). Les réactions chimiques suivantes ont lieu :

$$Cu\{In,Ga\}Se_2 + \frac{5}{2}Br_2 \rightarrow Cu(II) + \{In(III) + Ga(III)\} + 2Se^0 + 5Br^-$$
(1)

$$\operatorname{Se}^{0} + 2\operatorname{Br}_{2} \xrightarrow{} \operatorname{Se}(\operatorname{IV}) + 4\operatorname{Br}^{\overline{}}$$
 (2)

La gravure chimique permet de contrôler précisément l'épaisseur de CIGSe gravée grâce à une étude de la cinétique d'attaque. De plus, nous observons que la gravure de la couche mène à une importante réduction de la rugosité de la surface, comme nous pouvons le constater sur les photo MEB de la figure 6. Des mesures AFM montrent que la RMS (root mean square) de la surface décroît de 250 nm pour l'échantillon de référence à environ 50 nm pour un échantillon gravé à 500 nm.

Des cellules solaires avec différentes épaisseurs d'absorbeur CIGSe sont réalisées, et leurs performances photovoltaïques sont caractérisées par J-V et Réponse Spectrale. La figure 7 montre les paramètres photovoltaïques des différentes cellules en fonction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. On observe un comportement similaire aux simulations du chapitre précédent, avec deux régimes distincts : de 2500 nm à 500 nm où seul le J_{sc} est affecté, réduisant en conséquence le rendement de conversion, et de 500 nm à 200 nm où alors tout les paramètres sont réduit, ce qui mène à un rendement de conversion très faible pour ces épaisseurs de CIGSe dites « ultraminces ». La mesure de la réponse spectrale des différentes cellules (figure 8.a) montre que tout comme dans les simulations du chapitre II, l'absorption et

la collecte des photons de faible énergie sont les plus affectés par la réduction de l'épaisseur de la couche de CIGSe. La comparaison avec des courbes simulées (figure 8.b) montre un très bon accord entre simulation et expérience. Nous constatons donc qu'afin d'améliorer les performances des cellules CIGSe à couche amincis, il est nécessaire de se focaliser avant tout dans l'optimisation de l'absorption de la cellule dans cette région du spectre.



Figure 6. Photos au microscope électronique à balayage de couche de CIGSe pour différentes épaisseurs gravées (a : non gravé)



Figure 7. Paramètres photovoltaïques de cellules CIGSe pour différentes épaisseurs d'absorbeur



Figure 8. Réponse Spectrale de cellules CIGSe pour différentes épaisseurs d'absorbeur (a : expérimentale ; b : simulation)

CHAPITRE IV

Ingénierie du contact avant de cellules CIGSe à absorbeur aminci

Dans ce chapitre, nous réalisons une ingénierie de la face avant de la cellule dans le but de maximiser l'absorption des photons incident dans une cellule CIGSe dont l'épaisseur d'absorbeur est réduite par gravure chimique. Dans un premier temps, nous nous proposons d'utiliser une approche voisine de ce qui est fait dans le domaine des cellules Silicium en couches minces (amorphe), avec une texturation de la fenêtre avant de ZnO : Al par attaque chimique dans un bain HCl dilué (0.025 %). Une telle attaque chimique a pour propriété de texturer la couche de ZnO :Al en forme de « pyramides » irrégulières (attaque préférentielle au joints de grains du matériau). Le facteur de diffusion de la lumière (« haze ») s'en trouve alors grandement augmenté. La figure 9.b présente la réponse spectrale de cellules CIGSe à différentes épaisseurs d'absorbeur, et dont la fenêtre avant de ZnO :Al a été texturée en bain HCl. On constate à chaque fois une amélioration sensible de l'absorption de la lumière, répartie également sur l'ensemble du spectre. La figure 9.a montre les mêmes épaisseurs de CIGSe avec une couche antireflet de MgF₂, utilisée classiquement pour les cellules solaire CIGSe. On observe un comportement très similaire entre les deux types de cellule, ce qui semble démontrer que la texturation du ZnO :Al ne fait que produire un effet de pseudo-antireflet via la création d'un milieu effectif d'indice optique intermédiaire à l'interface ZnO :Al/air, mais aucun effet spécifique à la diffusion de la lumière n'est observé. Cela s'explique très bien par le fait que l'indice optique du CIGSe étant supérieur à celui du ZnO (2.9 contre 1.9 environ), l'angle de diffusion de la lumière est très fortement réduit à l'interface ZnO/CIGSe et le parcours optique n'est pas fortement modifié comparativement à une couche non texturée de ZnO :Al.



Figure 9. Réponse spectrale de cellules CIGSe pour différentes épaisseurs d'absorbeur. a : comparaison avec une couche antireflet (MgF₂); b : comparaison avec ZnO :Al texturé chimiquement

La seconde approche visant à augmenter l'absorption dans la couche de CIGSe est l'utilisation d'une couche tampon alternative en remplacement du CdS. Nous choisissons pour cela le ZnS dont le gap supérieur à celui du CdS (3.6 eV contre 2.4 eV) permet une absorption plus efficace des photons U.V. et bleus. La figure 10 présente les paramètres photovoltaïques comparés entre ZnS et CdS de cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeur. On voit que pour chaque épaisseur, le J_{sc} des cellules avec couche tampon de ZnS est supérieur à celui des cellules avec CdS, d'une valeur d'environ 2 à 4 mA.cm⁻². Cependant, pour certaines épaisseurs de CIGSe, les autres paramètres (V_{oc} et FF) sont inférieurs dans le cas du ZnS comparé au CdS. Cela est dût au relatif manque de reproductibilité que nous avons à l'heure actuelle sur le dépôt

de couche de ZnS sur des absorbeurs de CIGSe gravé, mais ces problèmes font actuellement l'objet d'une étude plus poussée ¹⁸.



Figure 10. Paramètres photovoltaïques comparés entre CdS et ZnS de cellules ClGSe pour différentes épaisseurs d'absorbeur

En conclusion, nous voyons que si l'ingénierie de face avant permet de récupérer une partie du courant perdu dans la réduction d'épaisseur du CIGSe, les résulats sont globalement insuffisant pour espérer retrouver le rendement d'une cellule épaisse de référence. Ainsi, nous nous orientons pour la fin de notre étude vers une ingénierie du contact arrière, bien plus prometteuse en terme d'améliorations.

CHAPITRE V

Ingénierie du contact arrière de cellules CIGSe à absorbeur mince et ultramince

Dans ce dernier chapitre de la thèse, nous proposons une nouvelle approche permettant de remplacer le contact arrière d'une cellule CIGSe à basse température, par un procédé de « lift-off » de la couche de CIGSe selon un procédé schématisé figure 11. La couche de CIGSe est mécaniquement séparée du substrat de Molybdène (Mo), ce qui permet alors d'avoir accès à la fois à la face arrière du CIGSe mais également au substrat, et donc de précisément caractériser l'interface entre les deux par diverse techniques (XPS, XRD, Ellipsomètrie etc...). Grâce à la mesure de l'indice optique complexe par ellispomètrie d'une couche de CIGSe séparée de son substrat par « lift-off », ainsi que de celui du substrat, il nous a été possible de tracer la réflexion de l'interface CIGSe/substrat (figure 11, courbe noire) en utilisant l'équation de Fresnel $R_i = \left| \frac{\tilde{n}_{Metal} - \tilde{n}_{CIGSe}}{\tilde{n}_{Metal} + \tilde{n}_{CIGSe}} \right|$. On voit que cette réflexion est très faible (moins de 15% sur tout le

spectre, en raison de la présence de MoSe₂ à l'interface) ce qui ne permet donc pas à la lumière non absorbée lors du premier passage dans l'absorbeur d'être efficacement renvoyée vers l'absorbeur. La comparaison avec la réflexion d'autres métaux montre que l'or Au, l'argent Ag, le cuivre Cu et l'aluminium Al sont les métaux présentant la plus forte réflexion sur CIGSe et peuvent donc améliorer les performances des cellules photovoltaïques de manière significative. Parmi ces métaux, seul l'or Au a un travail de sortie suffisamment important (5.1 eV) pour établir un contact ohmique avec le CIGSe (dopé P), et c'est donc le métal que nous choisissons comme contact arrière alternatif pour améliorer les performances des cellules à absorbeur aminci.



Figure 11. Schéma du procédé de « lift-off » d'une cellule CIGSe



Figure 12. Réflexions comparées de l'interface entre le CIGSe et différents métaux

Nous réalisons une série de cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeur par gravure chimique (jusqu'à 300 nm) et comparons l'influence d'un contact arrière en Au avec le contact standard de Mo. Les paramètres photovoltaïques des cellules extraits de la caractérisation J-V sont présentés figure 13. On constate que ni le V_{oc} ni le FF des cellules ne sont affectés par le remplacement du contact arrière standard et restent stables lors de la réduction de l'épaisseur de l'absorbeur (hormis pour 300 nm de CIGSe). Comme attendu, le J_{sc} des cellules avec contact arrière en Au est bien plus important qu'avec le contact standard de Mo ; en effet, la réflexion bien meilleure de Au permet à la lumière non absorbée lors du premier passage dans l'absorbeur d'être renvoyé dans la zone active de la cellule, ce qui a pour effet de « doubler » le parcours optique des photons dans la cellule. La caractérisation des cellules par réponse spectrale (figure 14) montre que les photons infra-rouges (faibles énergies) sont ceux qui bénéficient le plus de ce contact alternatif. Ainsi, le J_{sc} augmente de 4.5 mA.cm⁻² pour une cellule de 400 nm de CIGSe avec contact arrière en Au comparativement à une cellule de même épaisseur avec contact arrière en Mo. Ainsi, le rendement de conversion à cette épaisseur est de 10.3 % pour le contact en Au contre 7.9 % pour le contact en Mo. Cette augmentation est largement supérieur à tout les résultats précédemment vus dans la littérature.



Figure 13. Comparaison des paramètres photovoltaïque pour des cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeur et contact arrière Au et Mo



Figure 14. Réponse spectrale comparée pour des cellules CIGSe avec différentes épaisseurs d'absorbeur et contact arrière Au et Mo.

Pour des épaisseurs inférieures de CIGSe, nous avons vu au Chapitre II qu'un reflecteur Lambertien était en théorie capable de permettre un piégeage complet de la lumière dans un absorbeur ultra-mince de CIGSe. Ainsi, nous avons expérimentalement réalisé une structure complète de cellule solaire CIGSe avec un absorbeur de 200 nm d'épaisseur environ, et remplacé le contact arrière par « lift-off » par un oxyde transparent conducteur (ZnO :AI) et un relfecteur lambertien (Spectralon). Une représentation schématique de la structure est présentée figure 15. Nous effectuons alors des mesures de réflexion sur la structure (sans se préoccuper de l'extraction des porteurs de charge pour l'instant) afin d'évaluer le potentiel de la structure à absorber efficacement la lumière.

La figure 16 présente l'absorption totale de la structure (courbe verte trait plein épais) $A_{stack} = 1 - R_{exp}$ comparée à la simulation de l'absorption d'une structure équivalente (courbe rouge trait plein épais) $A_{stack} = 1 - R_{simu}$, en utilisant l'équation de transfert radiatif pour simuler la diffusion de la lumière par le réflecteur lambertien. On constate que les deux courbes suivent la même tendance. Dans la simulation, il est possible de discriminer la fraction de la lumière absorbée spécifiquement par le CIGSe (courbe rouge pointillé) A_{CIGSe} . En divisant cette fraction

par l'absorption simulée totale, on obtient le facteur A_f définie par $A_f = \frac{A_{CIGSe}}{1 - R_{simu}}$. En

multipliant l'absorption totale expérimentale par A_f, on obtient l'absorption expérimentale spécifique que CIGSe (courbe verte pointillée) soit la réponse spectrale de la structure. L'intégration de cette réponse spectrale nous donne un J_{sc} de 25.7 mA.cm⁻², alors que la même structure sans reflecteur lambertien ne donne que 15.5 mA.cm⁻². Ainsi, le ces experiences confirment que le reflecteur arrière lambertien permet de piéger très efficacement la lumière dans un absorbeur de CIGSe ultra-mince. En prenant des valeurs standard de cellule CIGSe (V_{oc} = 650 mV et FF = 70 %), on obtiendrait un rendement de conversion de 11.7%, soit très proche des 12.4% de la cellule de référence de ce lot d'échantillon. Cependant, il ne s'agit là que de mesures purement optiques et l'extraction des porteurs de charge nécéssite de pouvoir extraire les porteurs générés dans le CIGSe, et donc de réaliser un contact ohmique entre le CIGSe et le ZnO :Al. Ce travail est actuellement en cours.



Figure 15. Représentation schématique de la structure expérimentalement réalisée avec une épaisseur de CIGSe de 200 nm et un réflecteur arrière Lambertien



Figure 16. Absorption simulée et exprimentale dans la structure cellule solaire avec absorbeur de 200 nm et reflecteur lambertien

Conclusion

Nous avons au cours de cette thèse étudié la faisabilité de cellules solaires CIGSe à absorbeur minces et ultraminces avec de hauts rendement de conversion. Après une étude théorique faisant appel à la simulation numérique pour évaluer les problèmes et les solutions à apporter pour augmenter les performances des cellules, nous avons procédé à une étude expérimentale de l'influence de l'épaisseur de la couche de CIGSe sur les propriétés des cellules solaires, en utilisant un procédé original de gravure chimique de la couche épaisse de départ. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec la simulation, et nous avons identifié le courant de court circuit (J_{sc}) comme étant le principal facteur limitant le rendement des cellules à absorbeur aminci.

Afin d'augmenter ce paramètre, nous avons procédé à une ingénierie de contact avant, par texturation chimique de la fenêtre de ZnO :Al pour la diffusion de la lumière, mais aussi par remplacement de la couche tampon de CdS par un matériaux de plus grand gap (ZnS). Bien qu'une augmentation de Jsc soit observée dans les deux cas, elle reste insuffisante pour espérer retrouver les performances d'une cellule standard sur des cellules CIGSe à absorbeur aminci.

Dans un second temps, nous avons procédé à une ingénierie de contact arrière en introduisant la technique novatrice du « lift-off », qui permet de réaliser le contact arrière à basse température. Le remplacement du contact standard en Mo par un contact réfléchissant en Au permet de significativement augmenter l'absorption de la lumière dans des couches de CIGSe amincis et donc d'augmenter le J_{sc} et le rendement de conversion des cellules (+ 2.4% en valeur absolue pour 400 nm de CIGSe).

Enfin, nous avons démontré l'efficacité d'un réflecteur comme réflecteur arrière pour des cellules CIGSe à absorbeur ultramince ($\geq 200nm$), ou un gain de 10 mA.cm⁻² sur le photocourant est calculé à partir de mesures optique sur un structure de cellule CIGSe avec un absorbeur de 200 nm. Il s'agit cependant d'une étude préliminaire et l'extraction des porteurs de charge généré reste un défi à relever.

Références:

- 1. Jackson, P. *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**, 894–897 (2011).
- 2. Powalla, M. *et al.* Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 3158–3164 (2006).
- 3. Dalibor, T. *et al.* TOWARDS MODULE EFFICIENCIES OF 16% WITH AN IMPROVED CIGSSE DEVICE DESIGN.
- 4. Dhere, N. G. Toward GW/year of CIGS production within the next decade. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1376–1382 (2007).
- 5. Fthenakis, V. Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2746–2750 (2009).
- 6. Schropp, R. E. I. & Zeman, M. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials, and device technology. (Springer: 1998).
- 7. Zeman, M. Advanced amorphous silicon solar cell technologies. *Thin Film Solar Cells* 173–236 (2006).
- Liang, R. R., Santbergen, R. & Zeman, M. Thin-Film Silicon Solar Cells Using Back Reflector with Embedded Metal Nanoparticles. *Advances in Science and Technology* 74, 182–187 (2010).
- Shafarman, W. N. *et al.* Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(InGa)Se2 films and devices. , *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic* Specialists Conference, 1997 331–334 (1997).doi:10.1109/PVSC.1997.654095
- 10. Negami, T., Nishiwaki, S., Hashimoto, Y., Kohara, N. & Wada, T. Effect of the absorber thickness on performance of Cu (In, Ga) Se2 solar cells. *Proceedings of the 2nd WCPEC, Vienna* 1181–1184 (1998).
- K. Ramanathan *et al.* Processing and Properties of Sub-Micron CIGS Solar Cells. *Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 1, 380–383 (2006).
- Lundberg, O., Bodeg\aard, M., Malmstr\öm, J. & Stolt, L. Influence of the Cu (In, Ga) Se2 thickness and Ga grading on solar cell performance. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11, 77–88 (2003).

- 13. Malmström, J., Schleussner, S. & Stolt, L. Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu(In,Ga)Se[sub 2] thin film solar cells with a ZrN back reflector. *Applied Physics Letters* **85**, 2634 (2004).
- 14. Schleussner, S., Kubart, T., Törndahl, T. & Edoff, M. Reactively sputtered ZrN for application as reflecting back contact in Cu(In,Ga)Se2 solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 5548–5552 (2009).
- 15. Lundberg, O., Edoff, M. & Stolt, L. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films* **480-481**, 520–525 (2005).
- 16. Shafarman, B. Thin Cu(InGa)Se2 Solar Cells. (2006).
- 17. Malmström, J. On generation and recombination in Cu (In, Ga) Se2 thin-film solar cells, PhD Thesis. (2005).
- 18. Hildebrandt, T. (2010).