

Etude des traitements thermiques sous sélénium à basse pression de précurseurs CuInGa sur Mo/verre préparés par sputtering

J. Posada^{1,2,3*}, G. Savidand^{1,2,3}, A. Bousquet⁴, E. Tomasella⁴, D. Lincot^{1,2,3}

¹ Institut de R&D sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP) 6 Quai Watier, 78401 Chatou, France

² CNRS, UMR 7174, 78401 Chatou, France

³ Chimie ParisTech, 75005 Paris, France

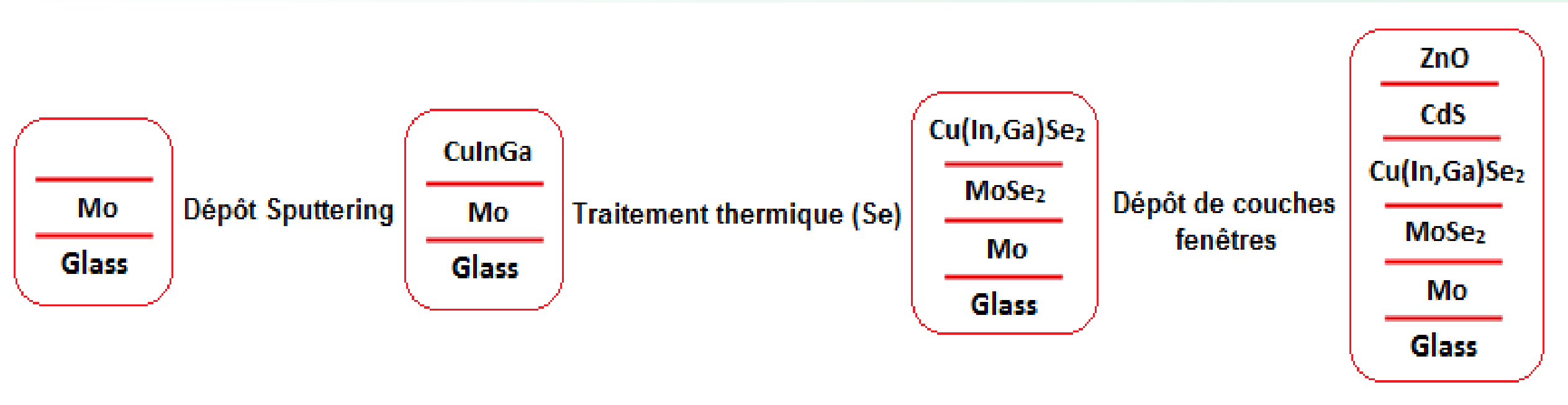
⁴ Institut de Chimie de Clermont - Ferrand (ICCF UMR CNRS 6296 – Université Blaise Pascal)

* E-mail: jorge.posada@edf.fr

CONTEXTE: Les cellules solaires en couches minces de type Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) représentent une technologie d'avenir à haut rendement de conversion d'énergie. Parmi les techniques utilisées pour synthétiser des absorbeurs de CIGS, la pulvérisation cathodique réactive est adaptée aux grandes surfaces, offrant ainsi la possibilité d'effectuer un scale-up industriel. Cette technique conduit aussi à une meilleure utilisation des matériaux sources, et sa stabilité est attribuée au contrôle d'un seul gaz réactif (vapeurs de sélénium). En particulier, l'entreprise Miasol a obtenu des modules de rendements record à 17,3%. Dans ce travail l'absorbeur est préparé en 2 étapes: sputtering de CuInGa suivi d'un recuit dans un four sous atmosphère de sélénium. Cette étude préliminaire prépare la synthèse de CIGS complète dans un réacteur de sputtering réactif.

Conditions expérimentales

Les précurseurs de CuInGa sont déposés par pulvérisation cathodique.



Mode opératoire

- 3 cibles: 1 cible de CuGa en (DC), 1 cible de Cu en (DC) et 1 cible d'In en (RF)
- Pressions de travail: 5x10⁻³ mbar
- Taille du précurseur: 2,5 cm x 2,5 cm
- Rapports [Cu]/[In+Ga] entre 0,80 et 1,0
- Rapports [Ga]/[In+Ga] ~ 0,42

Traitement thermique

- Pression de travail: 980 mbar et 25 mbar
- Température: 550 °C

Influence de la composition et de la pression de travail sur les propriétés optoélectroniques

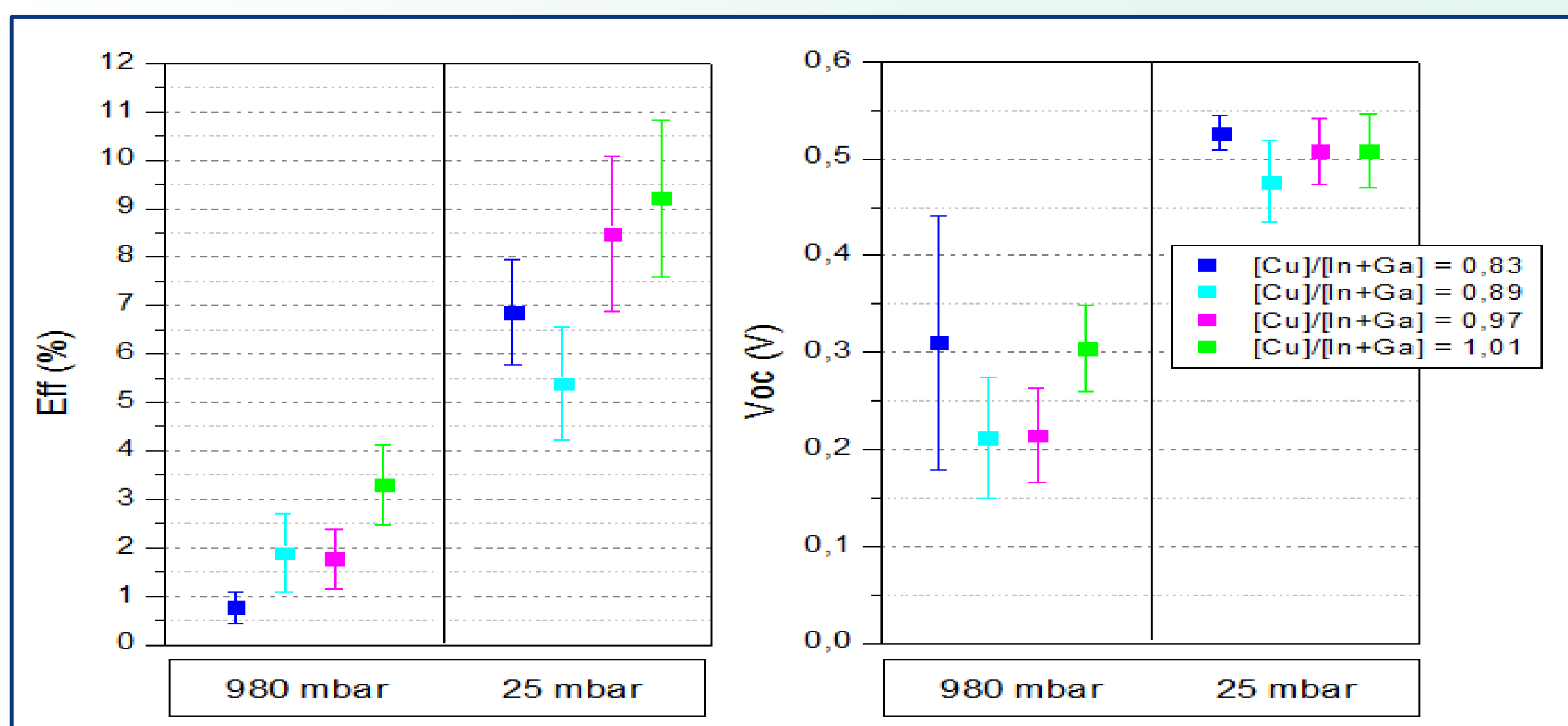


Fig 1. Evolution des propriétés optoélectroniques des cellules en fonction de la composition et de la pression de sélénisation.

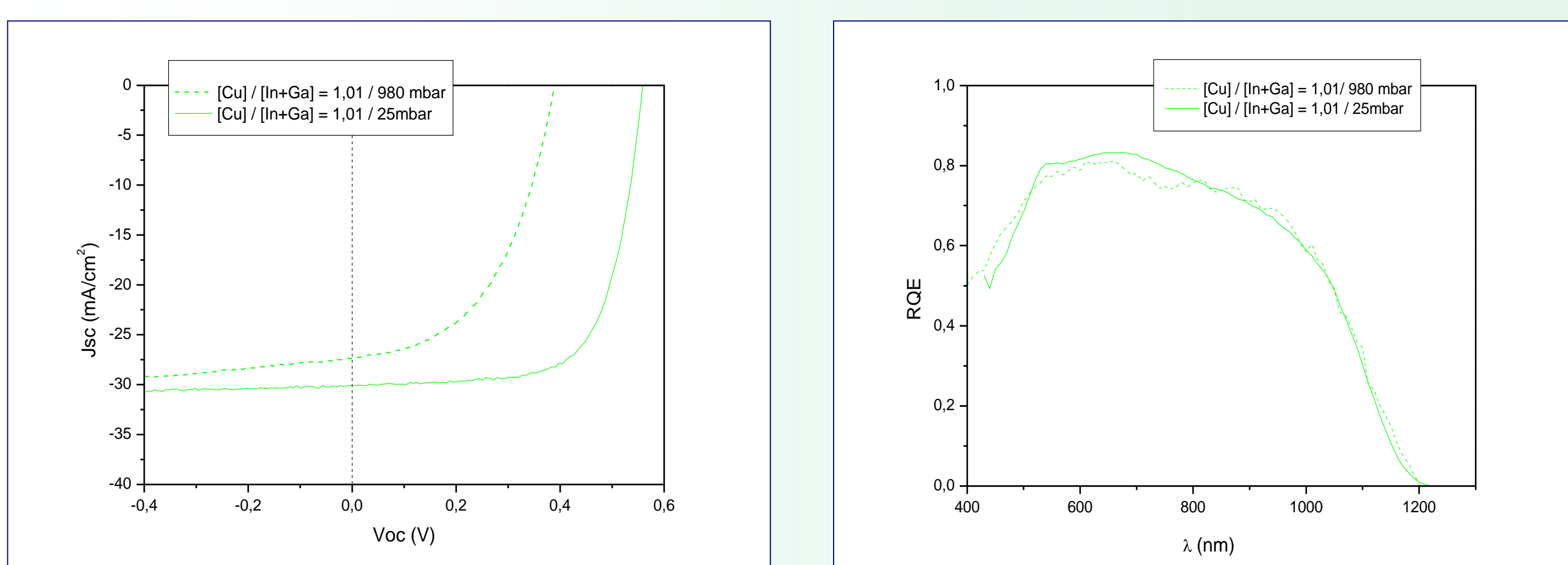


Fig 2. Caractéristiques J(V) de la cellule la plus riche en cuivre à 980 mbar (en pointillés) à 25 mbar (en traits pleins) (droite). Réponse spectral externe de la cellule la plus riche en cuivre en fonction de la pression de sélénisation (gauche).

- 980 mbar → Eff-max 5,3 %
Voc = 0,38 V Jsc = 28 mA/cm² FF = 49,7 %
- 25 mbar ⇒ Eff-max 12,1 %
Voc = 0,56 V Jsc = 31,2 mA/cm² FF = 68,5 %

Une diminution de la pression de sélénisation provoque une augmentation du Voc et du rendement.

→ **Factor d'idéalité: A=1,875**

Analyse de l'influence de la pression de sélénisation par spectroscopie Raman

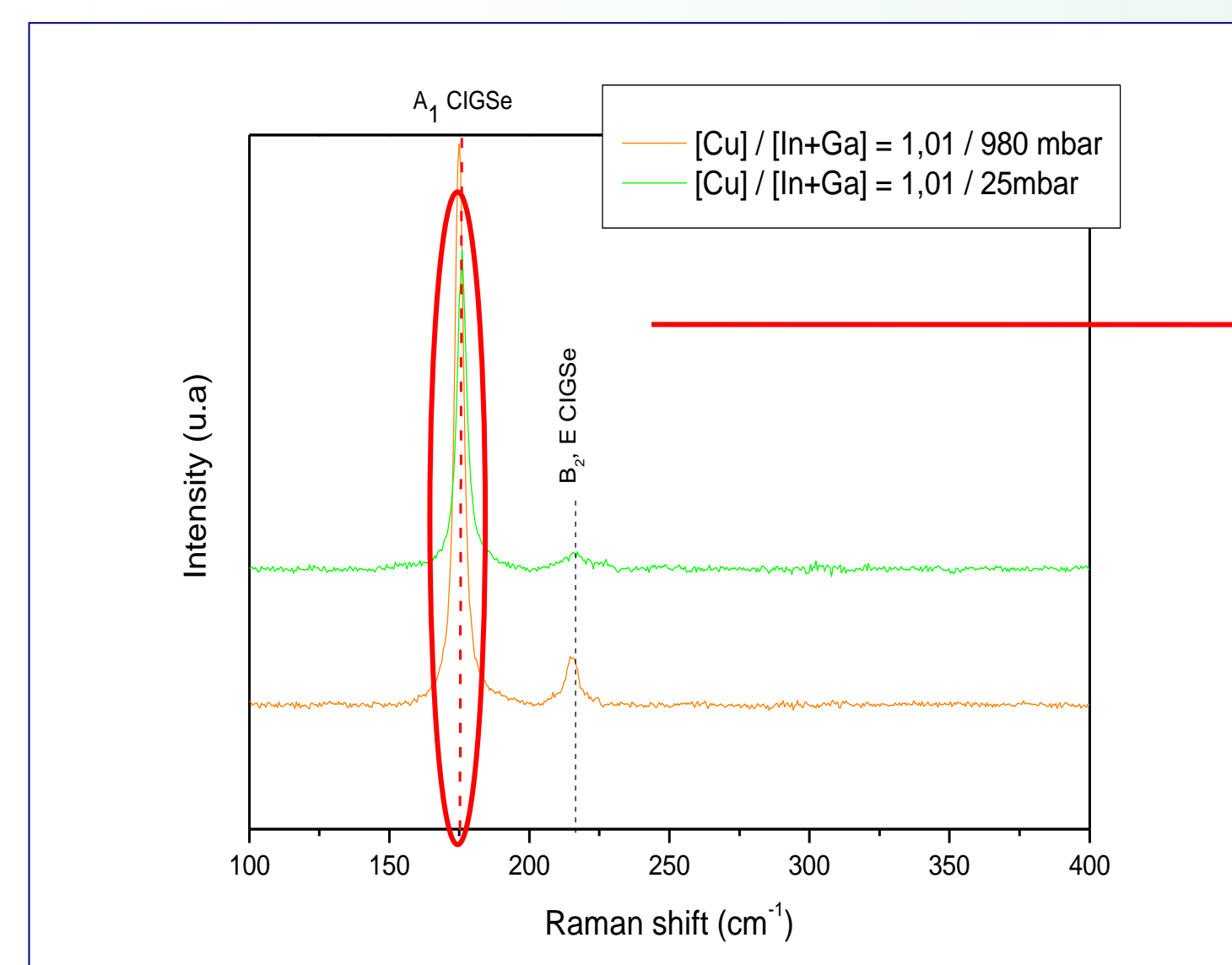


Fig 3. Spectres Raman de la cellule la plus riche en cuivre en fonction de la pression de sélénisation.

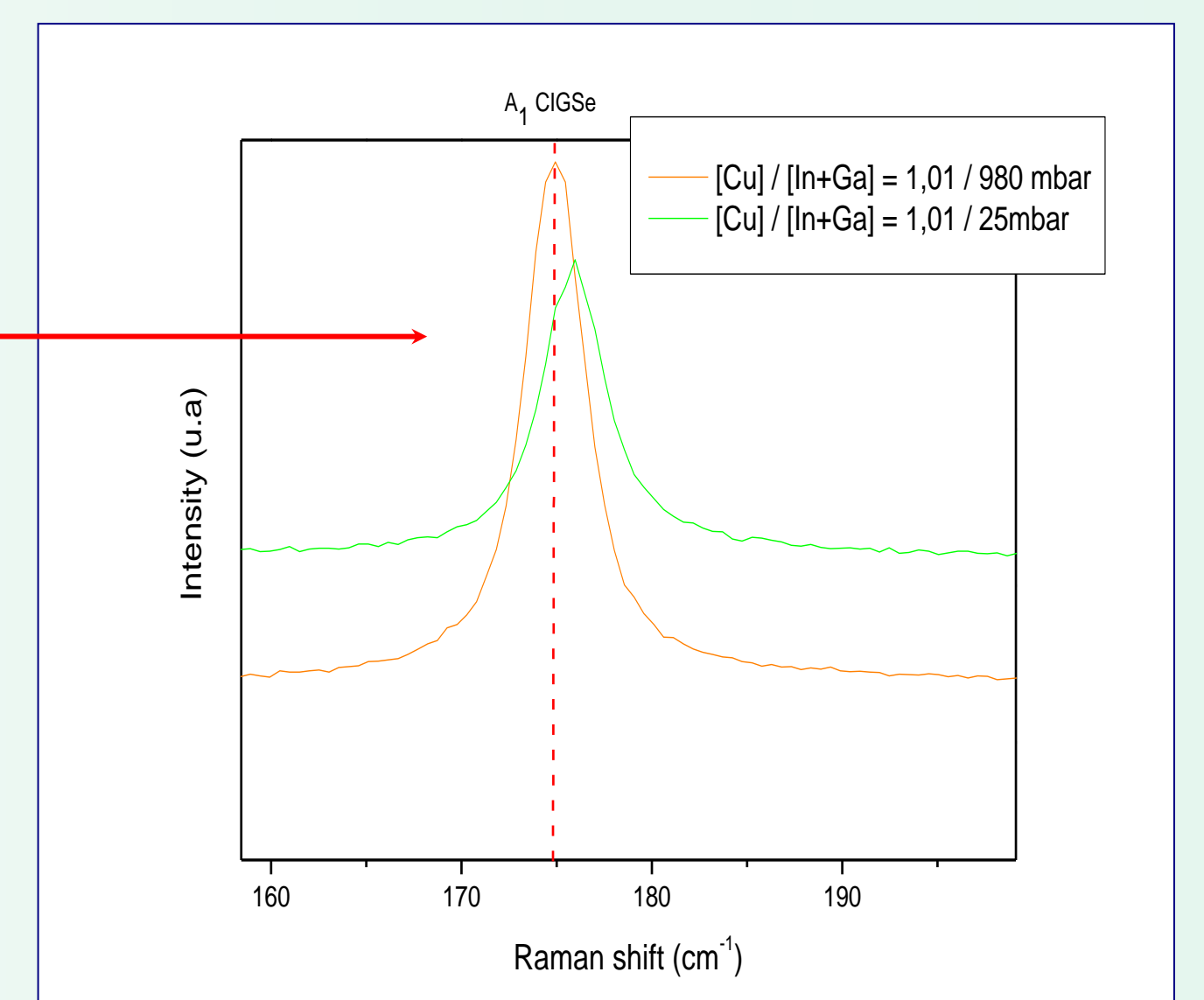


Fig 4. Zoom du pic Raman principal de CIGS de la cellule la plus riche en cuivre en fonction de la pression de sélénisation.

La diminution de la pression de recuit décale le pic de CIGS. Ce décalage confirme la présence du Ga dans la face avant de l'absorbeur dans une matrice de CIGS.

Analyse de la composition par diffraction de rayons-X

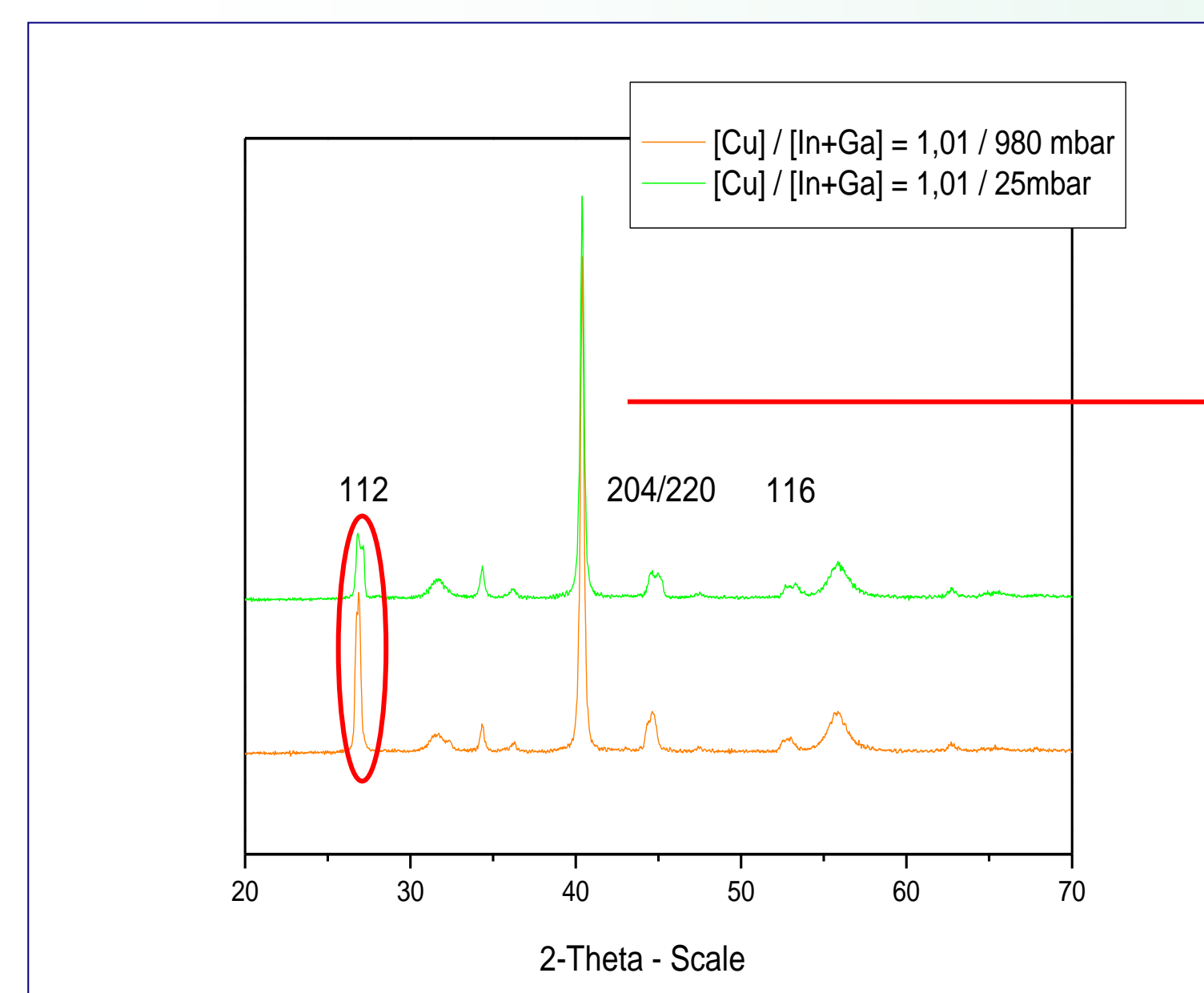
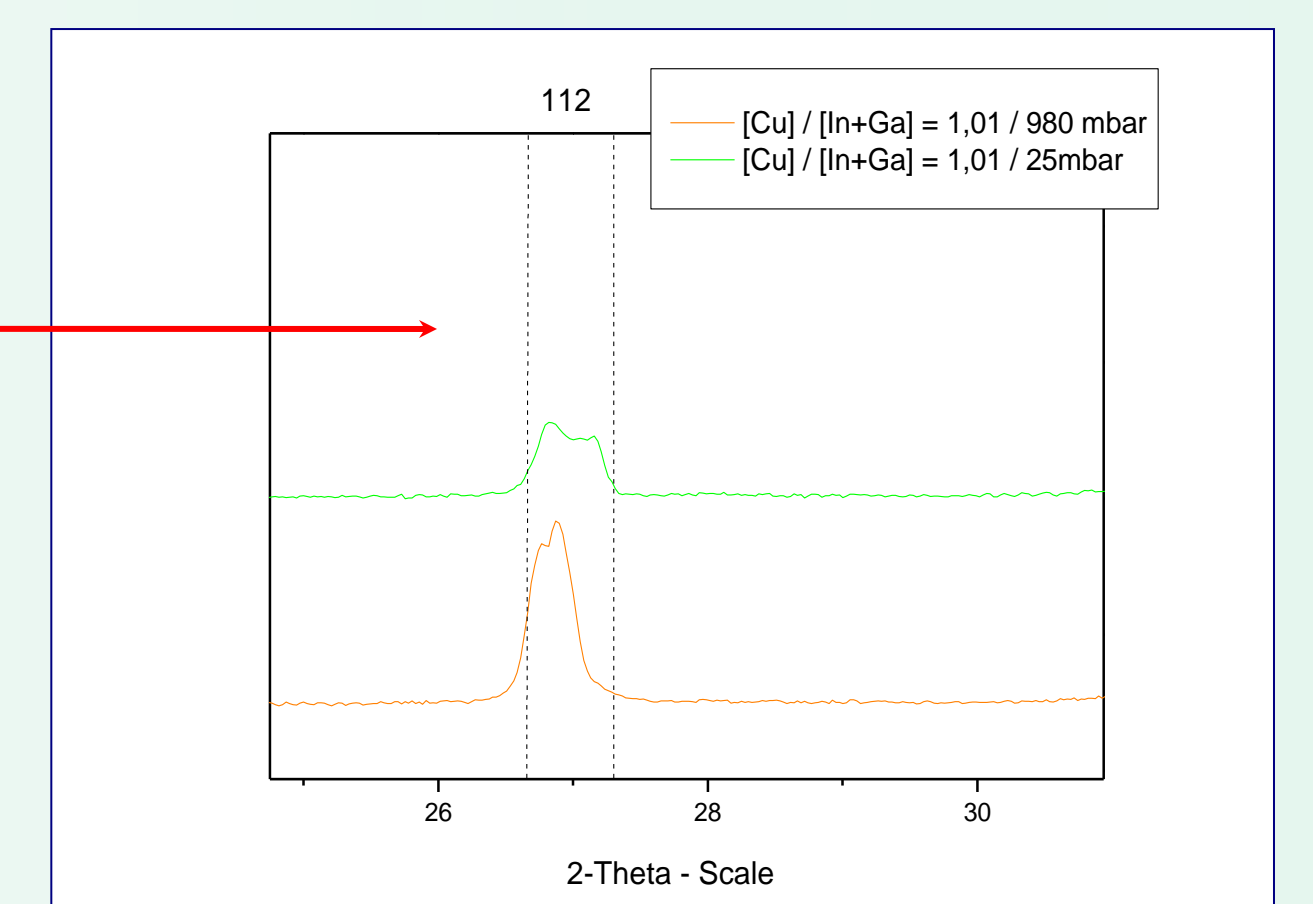


Fig 5. Diffractogrammes de la cellule la plus riche en cuivre en fonction de la pression de sélénisation (Droite), zoom du pic 112 des cellules les plus riches en cuivre (gauche).



Le pic de CIGS se dédouble lorsque la pression diminue. Il se crée un mélange de phases CuGa_{0,3}In_{0,7}Se₂ et CuGa_{0,5}In_{0,5}Se₂.

Pour le précurseur [Cu]/[In+Ga] = 1,01 recuit à 25 mbar:

- L'analyse DRX en incidence rasante montre une distribution de phase Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ plus large vers le Mo.

- Des phases CIGS avec du Ga peuvent être observées dans la face avant de l'absorbeur.

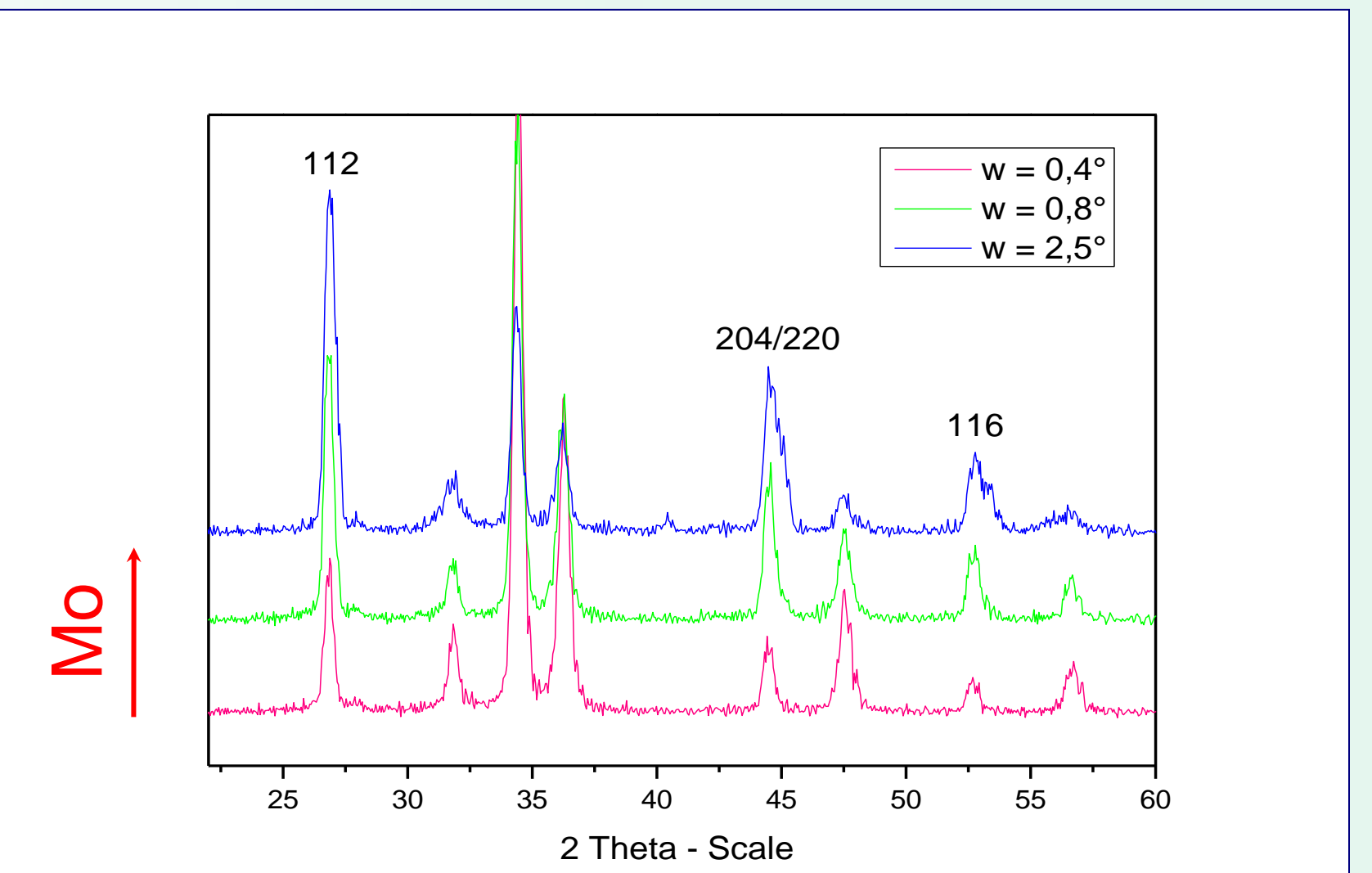


Fig 6. Diffractogrammes en incidence rasante de l'absorbeur les plus riche en cuivre.

Conclusion

Cette étude préliminaire a mis en évidence l'intérêt d'appliquer des traitements thermiques sous vide sur des précurseurs riches en cuivre (Cu/In+Ga > 0,9). Une cellule de rendement 12,1 % avec un Voc de 0,56 V est obtenue. La diminution de la pression provoque la formation de chalcopryrite Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ dans l'épaisseur de l'absorbeur jusqu'en surface.

[1] Witte, W, et al. (2008). "Raman investigations of Cu(In,Ga)Se₂ thin films with various copper contents". Thin Solid Films 517; 867–869.

[2] Painchaud, T. (2010). "Mécanismes de croissance des couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ co-évaporees : vers des synthèses rapides et à base température". Thèse Doctorale.