

THESE DE DOCTORAT DE JUSTINE LORTHIOIR

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *physique*

Par **Justine LORTHIOIR**

**Architecture alternative de modules photovoltaïques à base de
couches minces de Cu(In,Ga)Se_2**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 01/10/2019

Unité de recherche : MIOPS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière 44322,
Nantes cedex 3

Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

M. Pere Roca i Cabarrocas Directeur de recherche, Polytechnique, Paris
M. Sébastien Dubois Chercheur, CEA, Le Bourget du Lac

Composition du Jury :

Président :	M. Jean-Paul Kleider,	Directeur de recherche, Centrale Supélec
Examineurs :	M. Nicolas Barreau,	Maitre de conférences HDR, Université de Nantes
	M. Ludovic Arzel,	Maitre de conférences, Université de Nantes
	Mme. Agnès Granier,	Directeur de recherche, Université de Nantes
	M. Pere Roca i Cabarrocas	Directeur de recherche, Polytechnique, Paris
	M. Sébastien Dubois	Chercheur, CEA, Le Bourget du Lac
	M. Jean-Paul Kleider,	Directeur de recherche, Centrale Supélec

Dir. de thèse : M. Nicolas Barreau, Maitre de conférences HDR, Université de Nantes
Co-dir. de thèse : M. Ludovic Arzel, Maitre de conférences, Université de Nantes

Invité(s)

Céline Mehl, Ingénieure, ADEME
John Kessler, Professeur, B Plan

Table des matières

Remerciements	1
Introduction générale.....	4
Chapitre 1. Dispositifs solaires à base de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂.....	7
1.1. Etat de l'art	8
1.1.1. Energie disponible	8
1.1.2. Effet photovoltaïque	8
1.1.2.1. Semi-conducteur.....	9
1.1.2.2. Jonction p-n	9
1.1.2.3. Recombinaisons	9
1.1.3. Caractérisation d'une cellule photovoltaïque	10
1.2. Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂.....	11
1.2.1. Structure.....	12
1.2.1.1. Substrat.....	12
1.2.1.2. Contact arrière de molybdène.....	13
1.2.1.3. Couche absorbante de Cu(In,Ga)Se ₂	13
1.2.1.4. Couche tampon de CdS	18
1.2.1.5. Couche fenêtre de ZnO	18
1.2.1.6. Grille métallique de Ni/Al/Ni	18
1.2.2. Pertes de puissance dans la cellule solaire	18
1.2.2.1. Pertes optiques.....	18
1.2.2.2. Pertes électriques	19
1.3. Modules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂	20
1.3.1. Principe.....	20
1.3.2. Mise en série	21
1.3.2.1. Module standard P1P2P3	21
1.3.2.2. Types de gravure.....	23
1.3.2.3. Architectures de modules dérivées du modèle standard P1P2P3.....	23
1.3.2.4. Module grillé.....	25
1.3.3. Propriétés électroniques du module.....	27
1.4. Positionnement de la thèse	27
Chapitre 2. Réalisation des modules solaires à base de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂.....	30
2.1. Réalisation des modules solaires	31
2.1.1. Cellule solaire	31
2.1.2. Module standard	32
2.1.3. Module alternatif	32
2.2. Gravures	34
2.2.1. Mécanique.....	34
2.2.2. Photolithographie	37
2.2.2.1. Procédé.....	37
2.2.2.2. Possibilités offertes par ce procédé.....	39
2.3. Conclusion	41
Chapitre 3. Comparaison des modules solaires à base de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ standard et alternatif.....	43

3.1. Optimisation du module standard	44
3.1.1. Gravure P2.....	44
3.1.2. Diminution de la taille des cellules.....	45
3.1.3. Dépôt du contact métallique	48
3.2. Comparaison avec les modules solaires alternatifs	50
3.2.1. Simulation numérique	50
3.2.1.1. Pertes optiques.....	50
3.2.1.2. Pertes résistives	51
3.2.1.3. Résultats de la simulation numérique	53
3.2.2. Sous concentration.....	54
3.2.2.1. Etude expérimentale	54
3.2.2.2. Etude théorique	57
3.2.2.3. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux	59
3.3. Conclusion	60
Chapitre 4. Module solaire alternatif à base de $Cu(In,Ga)Se_2$.....	62
4.1. Optimisation du module alternatif à base de CIGSe	63
4.1.1. Couches minces de ZnO:Al	63
4.1.1.1. Propriétés cristallines	63
4.1.1.2. Propriétés optiques	65
4.1.1.3. Propriétés électroniques	67
4.1.1.4. Simulation numérique	69
4.1.1.5. Application photovoltaïque	71
4.1.1.6. Discussions.....	74
4.1.2. Gravures P1	75
4.1.3. Vieillessement de modules alternatifs	77
4.2. Comparaison entre la croissance de CIGSe dans les cellules et dans les modules solaires	80
4.2.1. Echantillons étudiés	83
4.2.2. Analyse EDX.....	83
4.2.3. DRX	84
4.2.4. Analyse par spectroscopie Raman	86
4.2.5. Analyse par imagerie MEB	86
4.3. Dépôts alternatifs entièrement sous vide : vers une approche industrielle.....	88
4.3.1. Remplacement de la couche tampon et de la couche fenêtre	89
4.3.2. Dépôt « <i>in-line</i> »	92
4.4. Conclusion	95
Conclusion générale et perspectives.....	97
Références	100
Annexe 1.....	106
Annexe 2.....	107
Table des figures	109
Liste des tables.....	113

Remerciements

A l'issue de ces trois années, il est maintenant temps pour moi de remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué au travail réalisé pour aboutir à ce manuscrit, de près ou de loin.

Je souhaiterais commencer par remercier celui qui m'a répété de nombreuses fois « Toi, tu vas pas soutenir ! ». Désolée, Ludo, j'ai finalement soutenu ! Merci à toi, pour ton soutien sans faille envers nous, petits doctorants. Merci d'avoir toujours fait passer mes diverses questions avant tes autres obligations. Tu m'as beaucoup appris scientifiquement, et humainement.

Je voudrais ensuite remercier mon directeur de thèse, Nico. Tu as su m'accorder ta confiance et me permettre de travailler en toute autonomie pendant ces années de thèse.

Continuons avec les autres permanents de l'équipe, mais pas moins importants : merci Sylvie, la maman de l'équipe, pour ta bonne humeur et tes conseils. Merci Lionel d'avoir toujours été réactif dès qu'il y avait besoin et toujours heureux de rendre service.

Puis, les non-permanents. D'abord, merci à Xenia, ma co-bureau durant ces trois années : pour ta bonne humeur, pour tout le temps que tu as pris pour trouver des réponses à mes questions et pour toutes nos conversations en tête à tête dans le bureau. . .

Ensuite, je voudrais évidemment écrire un grand merci à Adrien : pour ton soutien à toute épreuve (et y en a eu), d'avoir passé des heures à relire ce manuscrit, d'avoir passé des heures à m'écouter répéter la soutenance, d'avoir partagé mon quotidien pour cette dernière année de thèse qui était pas toujours facile (et désolée de pas être là pour la tienne).

Enfin, je n'oublie pas les anciens qui sont passés plus ou moins longtemps dans l'équipe du bâtiment physique : Léo, Pablo, Tim, Jean-Charles : merci pour toutes les discussions intéressantes qu'on a pu avoir.

Je voudrais maintenant remercier les différentes collaborations qui ont pu être réalisées durant cette thèse : merci Sascha Sadewasser de m'avoir accueillie une semaine dans ton équipe à Braga pour faire de la photolitho. Et merci à Pedro Anacleto de m'avoir accompagnée pendant cette semaine. Merci aussi à Marek Pawłowski pour tout le temps qu'il a passé pour faire les mesures d'électroluminescence à Varsovie. Un grand merci à Stéphane Ginestar pour les heures passées avec moi à caler la photolitho pour nos couches. Et merci à Julien de m'avoir ouvert des fois la salle et d'avoir répondu à mes questions quand j'en avais. Puis, merci à Pascal Paillard pour le temps passé à faire les mesures avec la caméra thermique et pour l'accueil à la Chantrerie.

N'oublions pas les aides techniques : merci à Nicolas Stephant pour son expertise sur le MEB et d'avoir répondu à mes questions et pour sa bonne humeur ! Merci aussi à Jean Yves Mevellec pour son expertise sur la spectro Raman.

Et les différentes aides administratives dont tout projet a besoin : Mauricette, Muriel, Richard, Christophe... Et un grand merci Guylaine, pour ton sourire, ta bonne humeur à toutes épreuves, pour ta gentillesse et le rayon de soleil qui tu pouvais apporter au quotidien.

Je voudrais également remercier les rapporteurs d'avoir passé du temps à relire ce manuscrit et l'ensemble des jurys pour la discussion intéressante d'après soutenance.

Merci à Guy Ouvrard puis à Florent Boucher de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans leur laboratoire, dans les meilleures conditions. Merci à l'ADEME et à la région pour le financement de ces trois années de thèse.

Enfin, ces trois années ne sont pas passées qu'entre les quatre murs du laboratoire, et donc je souhaiterais à présent remercier tous les copains de l'IMN pour les apéros à la Scène, les restos les midis, les barbecues en été : Adrien, Virgile, Sandra, Angelica, Adrien, Romain, Raquel, Maria, William, Victor, Thibaud, Feodor, Julien, Isabelle, Guillaume...

Merci aussi à Isabelle pour le coup de main que tu m'as donné pour l'après-thèse.

Merci à Pauline et Seb et à David et Ju d'être venus à la soutenance et pour la préparation du pot !

Et enfin, je tiens à terminer ces remerciements par ma famille qui m'a épaulée et soutenue tout du long et qui, je le sais, continuera à le faire coûte que coûte.

Bonne lecture à tous.

Introduction générale

« On estime que les activités humaines ont provoqué un réchauffement planétaire d'environ 1,0 °C au-dessus des niveaux préindustriels. [...] Il est probable que le réchauffement climatique atteigne 1,5 °C entre 2030 et 2052 s'il continue d'augmenter au rythme actuel. » annonce le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) dans son rapport d'octobre 2018.

Cette élévation de la température provoquerait des impacts environnementaux majeurs : la montée du niveau des océans, l'acidification de l'eau, la disparition des espèces... Or, pour limiter ce réchauffement, le GIEC préconise de généraliser les énergies renouvelables, qui devraient alors fournir 70 à 85 % de l'électricité en 2050. Cependant, en 2018, elles ne correspondaient qu'à 26% de l'électricité produite [1] (cf Figure 0-1). Un long chemin est donc encore nécessaire pour atteindre ces recommandations.

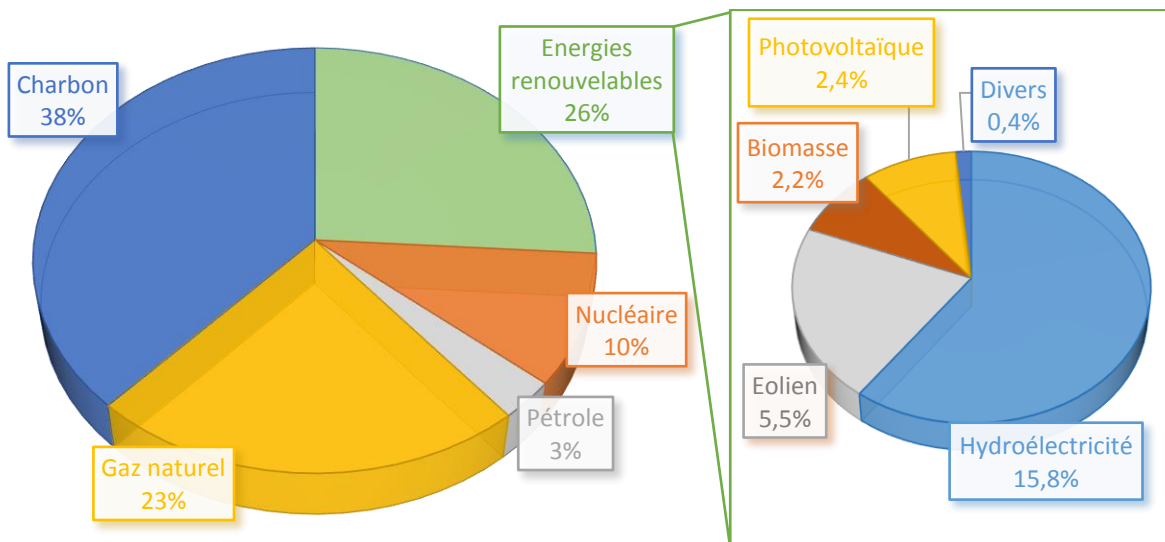


Figure 0-1 : Part des énergies dans la production d'électricité mondiale en 2018 [1]

Parmi ces énergies renouvelables, la troisième énergie la plus utilisée est l'énergie photovoltaïque (derrière l'hydroélectricité avec 1 132GW et l'éolien avec 591GW de puissance cumulée en 2018). De nombreux appels d'offres sont régulièrement lancés dans le but d'augmenter la production d'énergie photovoltaïque. C'est le cas d'EDF, par exemple, qui a annoncé l'installation de 30 GW en France entre 2020 et 2035. Cet engouement provoque une évolution exponentielle de la puissance photovoltaïque installée : 15GW installés dans le monde en 2008 contre 505GW en 2018 (cf Figure 0-2).

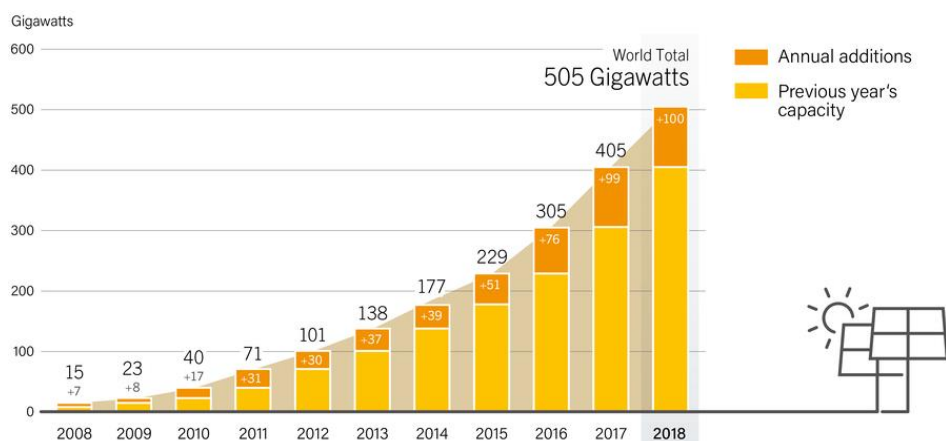


Figure 0-2 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée (Sources : Becquerel Institute et IEA PVPS)

Cet essor est le fruit du travail fourni par la recherche qui a permis de diminuer les coûts (de 76\$/W en 1977 à 0,3\$/W aujourd'hui) tout en améliorant les rendements électriques des cellules solaires (de 14% en 1977 à 26,7% aujourd'hui pour la technologie de silicium monocristallin). Cet effort bien que conséquent a besoin d'être maintenu afin de rendre cette énergie encore plus attractive. En effet, l'énergie photovoltaïque étant intermittente, elle soulève la question de son stockage, ce qui limite son expansion et explique qu'elle ne représente que 2,4% de l'énergie mondiale produite. Ce marché est dominé notamment par la technologie de silicium cristallin qui, bien qu'elle atteigne de très bons rendements, reste très énergivore dans son procédé de fabrication. C'est dans ce contexte que des matériaux capables d'absorber la lumière sur une épaisseur bien plus faible ont été développés. Parmi ces matériaux, le Cu(In,Ga)Se_2 constitue une des filières les plus avancées avec des cellules atteignant un rendement électrique record de 23,35% [2]. Cependant, cette valeur n'est pas représentative de la réalité de l'industrie qui travaille avec des modules photovoltaïques. Ceux-ci peuvent voir leurs rendements chuter de 30% relatif ($\%_{\text{rel}}$) par rapport aux cellules solaires. De plus, le passage de cellules à modules entraîne une augmentation du prix du dispositif de 40% [3]. C'est dans le cadre de ces problématiques que viennent se positionner ces travaux de thèse.

Une première partie de ce manuscrit est consacrée aux rappels des notions élémentaires de conversion photovoltaïque. Le but sera surtout de rappeler les mécanismes complexes qui contrôlent les propriétés des cellules et des modules solaires. Nous nous focaliserons ensuite sur la mise en place de la réalisation des modules qui ont été entièrement fabriqués au sein du laboratoire. Dans une troisième partie, les modules réalisés seront caractérisés, optimisés puis comparés à une nouvelle architecture proposée dans cette thèse. Une étude sous flux lumineux concentré permettra de valider l'intérêt de ce procédé. Le dernier chapitre sera dédié à cette nouvelle architecture de module. Son optimisation permettra d'obtenir des modules à hauts rendements. Puis, l'étude se concentrera sur la compréhension des causes des différences obtenues entre modules et cellules. En dernier lieu, des essais proches des conditions industrielles ont été effectués, en particulier une fabrication des modules entièrement sous vide.

**Chapitre 1. Dispositifs solaires à base de couches minces de
Cu(In,Ga)Se₂**

1.1. Etat de l'art

1.1.1. Energie disponible

L'énergie solaire possède l'avantage d'être une ressource inépuisable et d'être accessible sur l'ensemble de la Terre. Le soleil pouvant être considéré comme un corps noir, la puissance solaire émise est :

$$P = \sigma T^4 \text{ (W/m}^2\text{)} \quad (1-1)$$

Avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($=5,67 \cdot 10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$) et T la température du soleil ($=5600\text{K}$).

La puissance reçue au niveau de la Terre avant l'atmosphère se calcule comme suit :

$$I_0 = \frac{P \cdot S_{\text{Soleil}}}{4 \pi \cdot d_{\text{Terre-Soleil}}^2} \text{ (W/m}^2\text{)} \quad (1-2)$$

Avec S_{Soleil} la surface du soleil et $d_{\text{Terre-soleil}}$ la distance entre la Terre et le soleil.

Ainsi la constante solaire I_0 vaut 1370W/m^2 .

L'intégrale du spectre hors atmosphère correspond au spectre AM0 représenté ci-dessous. Cependant, l'atmosphère de la Terre absorbe une partie de ce rayonnement. Il résulte à la surface de la Terre, un spectre solaire moins intense et une puissance reçue de 1000W/m^2 , correspondant au spectre AM1.5G (cf Figure 1-1). Cette valeur est utilisée pour effectuer les caractérisations électriques des cellules solaires.

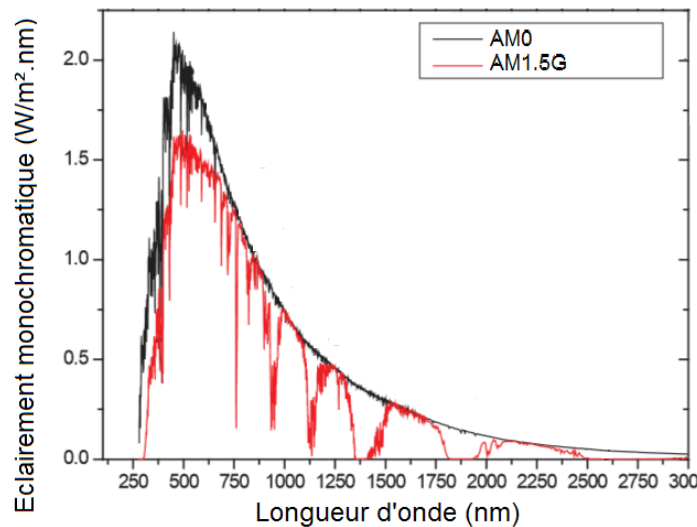


Figure 1-1 : Spectre des radiations solaires AM0 et AM1.5G

L'effet photovoltaïque permet de convertir directement cette énergie radiative en énergie électrique.

1.1.2. Effet photovoltaïque

Pour qu'il y ait conversion photovoltaïque de la lumière, une cellule solaire doit pouvoir : absorber des photons, générer des paires électron-trou, séparer les porteurs et collecter ces charges aux électrodes.

1.1.2.1. Semi-conducteur

L'effet photovoltaïque repose sur les matériaux semi-conducteurs. Ils sont capables de photogénérer des paires électron-trou par l'absorption de photons.

En effet, ils disposent d'une largeur de bande interdite (gap en anglais) correspondant à l'énergie minimale E_G requise pour permettre à un électron de passer du niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence (noté E_V), au niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction (noté E_C) où l'électron est considéré comme excité.

Lorsqu'un photon entre en interaction avec le semi-conducteur, trois cas de figure peuvent se présenter, comme illustré sur le diagramme énergétique dans la Figure 1-2.

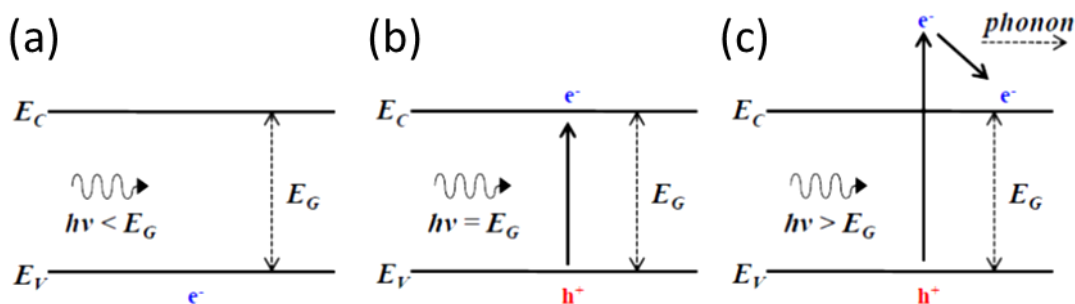


Figure 1-2 : Absorption d'un photon dans un semi-conducteur [4]

Si l'énergie du photon est inférieure à l'énergie du gap (a), le photon est transmis à travers le matériau. Si l'énergie du photon est égale à l'énergie du gap (b), le photon est absorbé par le semi-conducteur et une paire électron-trou est générée. Enfin si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie du gap du matériau (c), il y a génération d'une paire électron-trou, mais il y a également thermalisation de l'électron dans la bande de conduction par émission d'un phonon.

Le semi-conducteur le plus utilisé pour les applications photovoltaïques est le silicium cristallin dont le gap est de 1,1eV.

1.1.2.2. Jonction p-n

Une fois que ces charges sont générées, il est nécessaire de les séparer à l'aide d'une jonction p-n avant qu'elles ne se recombinent (voir paragraphe 1.1.2.3). Une jonction p-n consiste en la juxtaposition d'un semi-conducteur de type p et d'un semi-conducteur de type n. Cette mise en contact va induire la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser localement la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Lorsque l'équilibre est atteint, il apparaît une zone de charge d'espace (ZCE), dépourvue de charges mobiles au sein de laquelle règne un champ électrique. Ce champ électrostatique permanent va permettre de séparer les charges et de les collecter au sein des contacts avant et arrière de la cellule.

1.1.2.3. Recombinaisons

Lorsque la paire électron-trou est générée, il faut que les charges diffusent jusqu'aux électrodes pour être collectées. Néanmoins, il est possible que celles-ci se recombinent avant

d'atteindre les contacts et ne participent pas à la génération de tension et de courant. Il existe plusieurs types de recombinaisons possibles :

- Les recombinaisons Shockley-Read-Hall (SRH) : les défauts dans le matériau vont causer l'apparition d'états électroniques permis dans le gap, jouant le rôle de piège à électron ou à trou,
- Les recombinaisons Auger : l'énergie libérée lors d'une recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence est transférée à un autre porteur. Elle sera d'autant plus importante que la concentration de porteurs dans le matériau sera grande.
- Les recombinaisons radiatives sont importantes pour les matériaux à gap direct. Elles correspondent à la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence, donnant lieu à l'émission d'un photon.
- Les recombinaisons surfaciques sont liées aux liaisons pendantes et considérées comme des recombinaisons SRH.

1.1.3. Caractérisation d'une cellule photovoltaïque

En considérant le cas d'une cellule photovoltaïque idéale, son courant correspond à la superposition du courant de diode et d'un photo-courant comme suit :

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \left(\exp \left[\frac{qV}{kT} \right] - 1 \right) \quad (1-3)$$

Avec J_{ph} le photo-courant, J_0 le courant de saturation, q la charge élémentaire d'un électron, V la tension appliquée, k la constante de Boltzmann et T la température.

La caractéristique densité de courant-tension de la cellule solaire est mesurée dans les conditions dites STC (Standard Test Conditions) : sous un spectre AM1.5G, à 1000W/m^2 et à 25°C . De cette caractéristique, il est possible de déduire la tension de circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant de court-circuit J_{sc} ainsi que le facteur de forme FF .

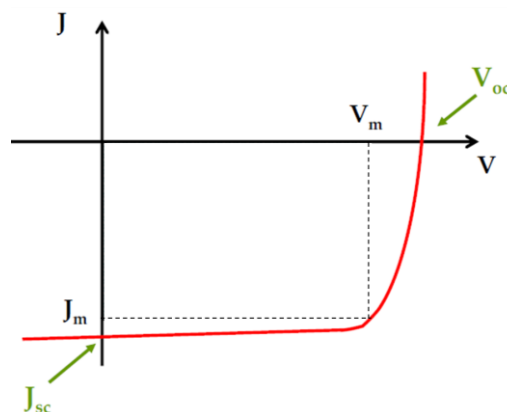


Figure 1-3 : Caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque sous éclairage

Le facteur de forme est égal à :

$$FF = \frac{V_m \cdot J_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (1-4)$$

Avec V_m et J_m la tension et la densité de courant du point de puissance maximale du dispositif, P_m la puissance maximale du dispositif, V_{OC} la tension de circuit ouvert et J_{SC} la densité de courant de court-circuit.

Il est alors possible de déduire de ces mesures le rendement de conversion qui est le rapport de la puissance électrique délivrée par la cellule sur la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_{fournie}}{P_{incidente}} = \frac{V_m \cdot J_m}{P_{incidente}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{incidente}} \quad (1-5)$$

Ce rendement peut être complété par la mesure du rendement quantique. Il s'agit du rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents.

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q \Phi_{ph}(\lambda)} \quad (1-6)$$

Avec J_{ph} la densité de courant photo-généré, q la charge élémentaire et Φ_{ph} le flux de photons incidents.

Cette mesure permet de connaître la capacité de la cellule solaire à convertir la lumière en électricité et de comprendre les pertes en J_{SC} pour chaque longueur d'onde. (cf Figure 1-4) Ces pertes seront discutées dans le paragraphe 1.2.2.

La densité de courant J_{SC} peut ainsi être calculée comme l'intégrale sur la longueur d'onde du produit du QE par le spectre incident.

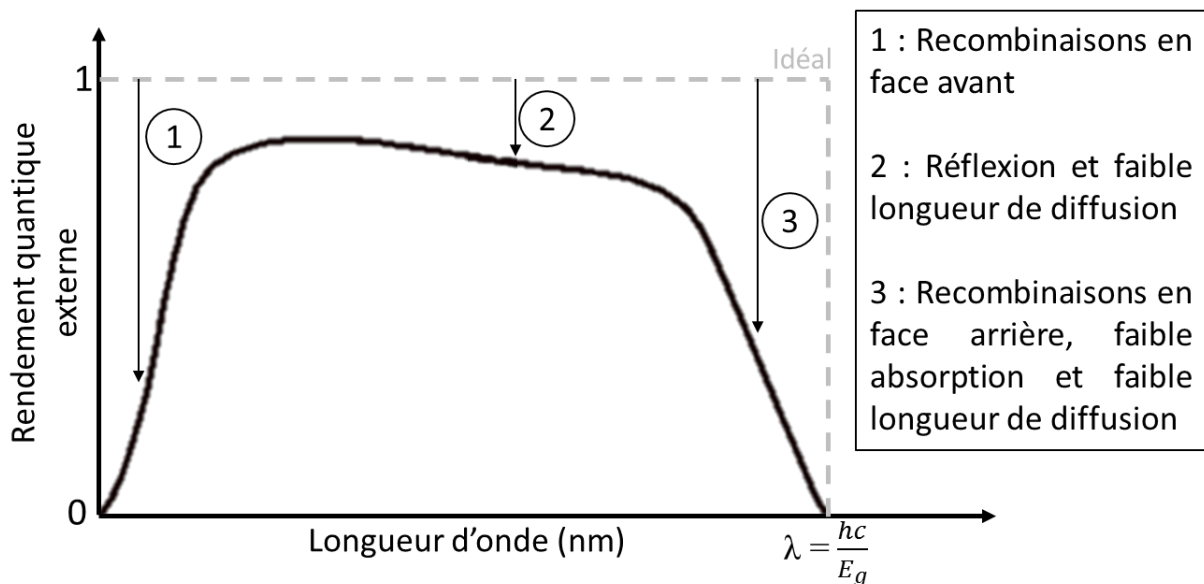


Figure 1-4 : Rendement quantique externe d'une cellule solaire et pertes associées

1.2. Cellules solaires à base de $Cu(In,Ga)Se_2$

La technologie du photovoltaïque a connu plusieurs évolutions depuis ses débuts. La première génération est à base de silicium monocristallin ou polycristallin et correspond aux cellules les plus largement commercialisées actuellement, en effet, elle constitue 90% du marché mondial. Cette technologie est très bien développée et leur rendement peut atteindre 26,6% [5]. Néanmoins, la méthode de purification du silicium combinée à l'épaisseur de 200µm nécessaire pour former ce type de cellule implique un temps de retour énergétique d'environ un an et demi en 2016 [6]. Ce temps correspond au ratio entre l'énergie totale consommée au cours de la vie de la cellule et l'énergie produite par cette cellule. Ainsi, ont été développées les cellules de deuxième génération à base de couches minces. Ces cellules possèdent l'avantage d'être constituées de matériaux à fort coefficient d'absorption tels que le Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe), le CdTe, les matériaux III-V (GaAs, InGaP) ou le silicium amorphe (a-Si). Elles permettent d'utiliser cent fois moins de matériau que pour les cellules à base de silicium. Ceci peut permettre d'obtenir des cellules plus fines, plus légères et plus souples et augmente les applications possibles. Pour la technologie à base de couches minces de CIGSe, celle qui nous intéresse dans ce manuscrit, le rendement record atteint par Solar Frontier pour une cellule solaire dont l'absorbeur est du CIG(S,Se) atteint 23,35% [2].

1.2.1. Structure

Une cellule photovoltaïque à base de Cu(In,Ga)Se₂ est composée d'un empilement de différentes couches minces, comme illustré dans la Figure 1-5 :

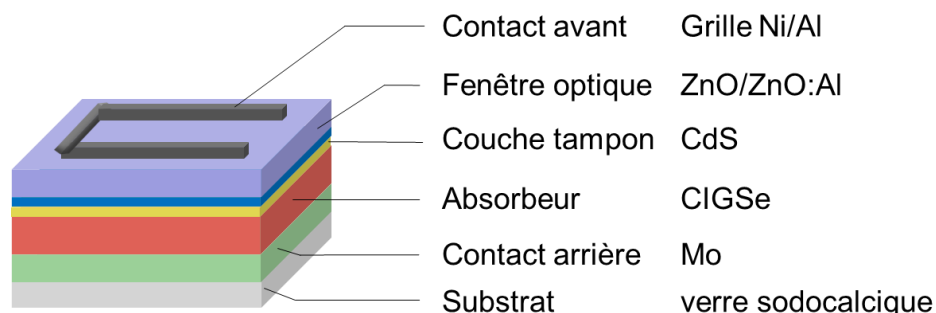


Figure 1-5 : Schéma d'une cellule CIGSe standard

1.2.1.1. Substrat

Le substrat doit répondre à plusieurs fonctions : celui de support mécanique des couches minces, il ne doit pas être trop rugueux pour permettre une bonne couverture des couches et enfin il faut qu'il soit adapté aux conditions de dépôt (pression, température, atmosphère chalcogène).

Le verre sodocalcique (Soda Lime Glass, SLG) est désormais le substrat le plus largement utilisé, remplissant ces différents critères. Celui-ci a été introduit par Hedström *et al* [7] en 1993 qui a montré l'amélioration des performances du dispositif lors de l'utilisation de ce support. Le substrat joue en effet un rôle très important sur la composition de la couche de CIGSe [8] [9] ou sur l'orientation cristallographique préférentielle des grains [7]. L'amélioration du dispositif solaire provient de l'apport d'hydroxyde de sodium provenant du verre sodocalcique contrairement au verre borosilicate utilisé auparavant. Cela met en lumière l'intérêt de l'ajout d'alcalins. (voir paragraphe 1.2.1.3.6) [9]–[12]

D'autres substrats tels que l'acier inoxydable ou des polymères peuvent être utilisés [13]–[15]. Ceux-ci permettent de réaliser des cellules photovoltaïques souples et légères. Le substrat en acier inoxydable, par exemple, présente un coefficient de dilatation thermique bas. Ainsi, même soumise à des procédés à haute température, sa structure ne sera pas modifiée. Il est cependant nécessaire de déposer une couche barrière afin d'empêcher la diffusion d'éléments nuisibles du substrat et également d'apporter une source de sodium avant ou pendant la croissance de l'absorbeur afin d'obtenir de bonnes performances du dispositif.

1.2.1.2. Contact arrière de molybdène

Le contact arrière utilisé est du molybdène, déposé par pulvérisation cathodique, d'environ 500 nm d'épaisseur.

Celui-ci répond à l'ensemble du cahier des charges : il est stable dans une atmosphère séléniée, il est un bon conducteur électrique ($10^{-7} \Omega.m$) et thermique ($138 W.m^{-1}.K^{-1}$ à $20^{\circ}C$), sa résistance de contact avec l'absorbeur est faible et enfin il est polycristallin donc perméable aux impuretés, telles que l'hydroxyde de sodium par exemple, provenant du substrat. Lors du dépôt de la couche absorbante de CIGSe, le molybdène soumis à un flux de sélénium, formera en surface une couche de $MoSe_2$ qui peut être bénéfique pour la conduction électrique lorsque son épaisseur est de l'ordre du nanomètre [16].

1.2.1.3. Couche absorbante de $Cu(In,Ga)Se_2$

1.2.1.3.1. Structure cristalline

Le CIGSe est un semi-conducteur possédant une structure cristalline de type chalcopyrite. (Figure 1-6) Sa structure tétragonale est composée d'un empilement de deux structures zinc blende dont les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de sélénium [17]. Le rapport des paramètres de maille c/a est légèrement différent de deux.

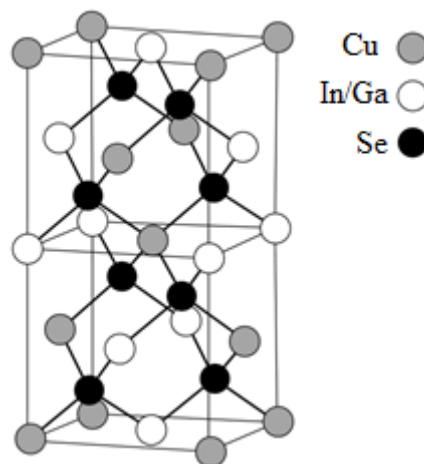


Figure 1-6 : Maille cristalline du CIGSe [18]

Comme illustré dans la Figure 1-6, il est possible de substituer des atomes d'indium par des atomes de même valence comme le gallium. Il est également possible de réaliser la substitution isovalente du sélénium par le soufre. Ces substitutions vont permettre de faire varier la

largeur de la bande interdite ainsi que les paramètres de maille du CIGSe. En effet, l'énergie du gap peut s'écrire comme [19] :

$$E_{g \text{ CIGSe}}(x) = E_{g \text{ CIS}} + 0,626x - b x (1-x) \quad (1-7)$$

Avec b , une constante optique qui varie entre 0,11 et 0,26 et x la quantité de gallium substituée à l'indium dans la structure :

$$x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}]+[\text{In}]} \quad (1-8)$$

La valeur du gap varie entre 1,04eV (CIS pur) et 1,67eV (CGS pur) suivant la valeur de x . La densité de courant de court-circuit de la cellule sera d'autant plus importante que la valeur de l'énergie du gap du CIGSe sera faible. Cependant, la tension de circuit ouvert étant proportionnelle à l'énergie du gap, il est nécessaire que E_g soit grand pour obtenir un grand V_{OC} . Trouver un compromis apparaît donc nécessaire. En théorie, le rendement maximum est atteint pour une énergie de gap de 1,4eV [20]. En pratique, ce maximum est atteint pour une valeur de gap de 1,2eV ce qui correspond à $x \approx 0,3$ [21].

Les plans cristallins préférentiels parallèles à la surface pour le matériau CIGSe sont généralement des plans (112) et (220/204), et plus rarement des plans (116/312) [17].

Le CIGSe déposé en couches minces est un matériau polycristallin, il possède donc des joints de grains. A ces interfaces, le CIGSe présente des défauts structuraux, principalement des lacunes de sélénium V_{Se} . Ces défauts, présents également dans le volume, peuvent devenir une source de recombinaisons des charges et sont donc à éviter, c'est pourquoi les dépôts de CIGSe sont réalisés dans une atmosphère saturée en sélénium.

De plus, la présence de phases du type $Cu_{2-x}Se$ conductrices aux joints de grain du CIGSe peut être la source de recombinaisons et de « shunt ». On définit le taux y :

$$y = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Ga}]+[\text{In}]} \quad (1-9)$$

Il correspond à la teneur relative en cuivre, s'il est supérieur à 1, il y a présence de la phase de $Cu_{2-x}Se$ dans le matériau. Idéalement, y est compris entre 0,7 et 1.

1.1.3.1.1. Propriétés optiques

Le CIGSe possédant un gap direct et un coefficient d'absorption optique élevé ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$), il est capable d'absorber une grande partie du spectre solaire sur quelques micromètres d'épaisseur.

1.1.3.1.2. Propriétés électroniques

La présence de sodium et de lacunes de cuivre dans la couche de CIGSe favorise son type p [22].

De plus, la couche de CIGSe est déposée selon un procédé qui permet de former un double gradient de Ga. (cf Figure 1-7 c)) Comme vu précédemment, un plus fort taux de gallium va avoir pour effet d'augmenter l'énergie du gap du CIGSe. En Figure 1-7 a), on peut voir que

l'augmentation du taux de gallium a pour conséquence une élévation de l'énergie de la bande de conduction [23], [24].

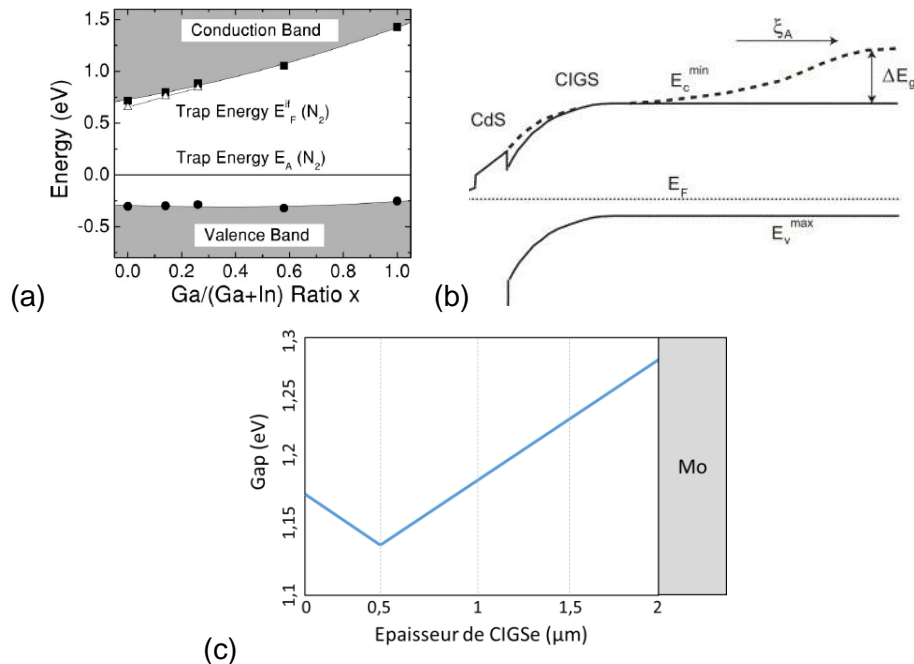


Figure 1-7 : (a) Influence du ratio de Ga sur les énergies des bandes de valence et de conduction du CIGSe [23]
(b) Diagramme de bande du CIGSe. En pointillé est illustrée l'influence du double gradient de Ga sur la bande de conduction [25]
(c) Gradient de composition du CIGSe

Par conséquent, le gradient de Ga plus important au contact arrière va faciliter le transport des électrons vers la zone de charge d'espace [26] et augmenter la longueur de diffusion des porteurs, ce qui va avoir pour effet de diminuer le nombre de recombinaisons en face arrière et d'augmenter le J_{SC} du dispositif. Le gradient à l'avant va quant à lui permettre un meilleur alignement de bande à l'hétérojonction avec la couche tampon (cf Figure 1-7 b)) et ainsi limiter les recombinaisons à cette interface [27], le V_{OC} de la cellule en sera amélioré.

1.2.1.3.5. Techniques de dépôt

Il existe différentes techniques de dépôt en couches minces du matériau CIGSe : la co-évaporation, la pulvérisation, l'électrodéposition ou encore le dépôt par bain chimique [28]. Nous ne détaillerons que le procédé de co-évaporation par la suite.

Il existe deux approches pour ce procédé : la co-évaporation de précurseurs métalliques suivie d'une sélénisation ou la formation directe du matériau de CIGSe par la co-évaporation de l'ensemble des éléments.

- Sélénisation de précurseurs métalliques

Ce procédé est constitué de deux étapes. D'abord, les précurseurs métalliques (Cu-In-Ga) sont déposés par évaporation ou par pulvérisation cathodique. Puis, ils sont soumis à un recuit à haute température (environ 500°C) sous sélénium.

- Formation directe

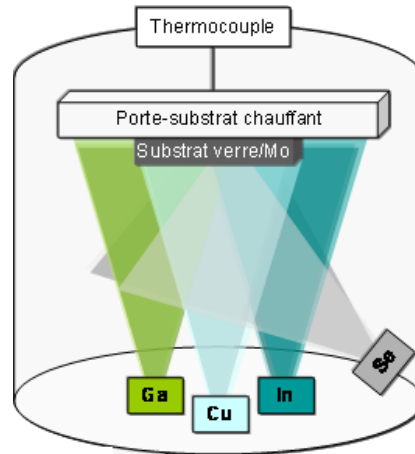


Figure 1-8 : Bâti de dépôt du CIGSe

Cette technique est la plus utilisée actuellement pour le CIGSe. Le bâti de dépôt utilisé pour ce procédé est composé d'un porte substrat qui est chauffé par des lampes infrarouge et de sources contenant les différents matériaux. (cf Figure 1-8) Ces sources sont chauffées afin de permettre l'évaporation des éléments qui se condensent sur le substrat pour former le CIGSe. Chaque flux formé dépend de la pression de vapeur saturante de la source et de la température de fusion de l'élément considéré.

Il est nécessaire de maintenir la chambre à une pression très basse, de l'ordre de 10^{-9} bar, afin que la probabilité de rencontre avec un atome résiduel soit faible et que le libre parcours moyen des atomes soit de l'ordre des dimensions de l'enceinte. Ainsi l'atome évaporé ne sera pas dévié par cette rencontre.

Différents procédés peuvent être utilisés [29] :

- One stage

Dans ce premier procédé en une étape, tous les flux d'éléments ainsi que la température du substrat sont maintenus constants.

- Two stage (Boeing) [30], [31]

Dans le procédé Boeing, une phase riche en cuivre est d'abord déposée à faible température de substrat. Il y a notamment la formation de la phase Cu_xSe durant cette étape. Puis, en deuxième étape, l'apport de cuivre est arrêté, les flux d'indium, de gallium et la température du substrat sont augmentés dans le but de former la phase chalcopyrite. Ce procédé permet d'obtenir des tailles de grains plus importantes que le procédé en une étape.

- Three stage [32]

Dans ce dernier procédé, durant la première étape la phase $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ est d'abord déposée à une température de substrat faible. Puis, la température du substrat et le flux de cuivre sont augmentés lors de la deuxième étape afin d'atteindre une composition légèrement riche en cuivre. Enfin, lors de la troisième étape, le flux de cuivre est arrêté. A la fin de cette étape, la composition globale de la couche est proche de la stœchiométrie. La morphologie des films obtenus est plus lisse avec ce procédé, ce qui permet de réduire le nombre de défauts à l'interface.

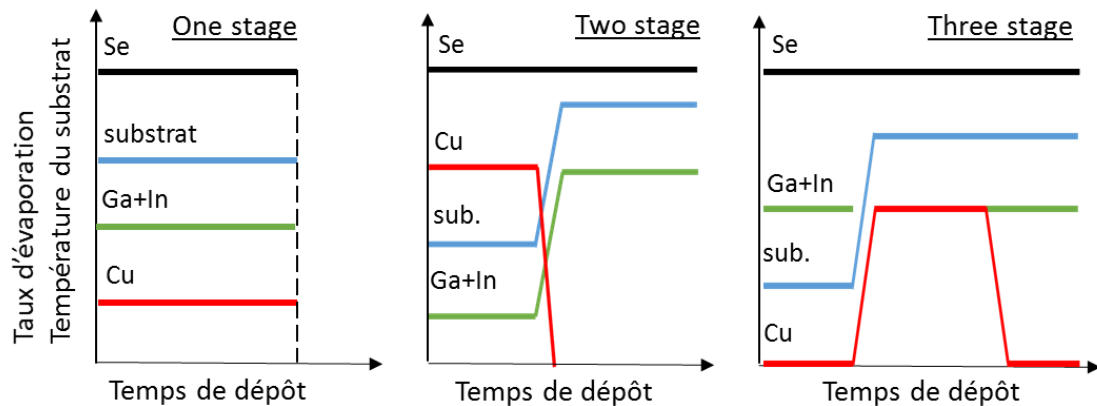


Figure 1-9 : Procédés de co-évaporation du CIGSe

1.2.1.3.6. *Traitement alcalins*

Comme vu dans le paragraphe 1.2.1.1, en 1993, un verre sodocalcique est utilisé à la place du verre borosilicaté [7], les performances du dispositif en sont améliorées. Cela est dû à la présence de sodium dans le substrat utilisé. En effet, il a été montré [12], [33] que l'utilisation d'alcalins permettait d'augmenter la tension de circuit ouvert et le facteur de forme et augmente donc l'efficacité du dispositif.

Cadel *et al* ont réalisé une étude par Atom Probe Tomography [34] et montré que le sodium était situé dans les joints de grains et dans le volume du CIGSe. Ainsi, les améliorations observées pourraient être expliquées par une passivation des défauts de surface du CIGSe ou une passivation des joints de grains [35]. Après un traitement par alcalin de l'absorbeur, le dépôt de la couche tampon (voir paragraphe suivant) serait plus uniforme [36] ce qui permettrait d'en déposer une plus fine couche. Par conséquent, moins de photons seront absorbés par la couche tampon, ce qui augmentera la quantité de photons atteignant la couche de CIGSe, augmentant ainsi le nombre de charges photo-générées et le J_{SC} de la cellule. Une seconde explication aux améliorations engendrées par l'utilisation d'alcalins serait l'augmentation de la concentration de défauts accepteurs [37].

Enfin, il existe plusieurs procédés pour incorporer les alcalins :

- lorsque celui-ci est déjà présent dans le substrat utilisé pour le dépôt de CIGSe,
- par évaporation avant le dépôt de CIGSe,
- après le dépôt de CIGSe lorsque celui-ci est 'recuit' c'est-à-dire placé à chauffer dans une étuve avec un flux de sélénium.

Les effets engendrés sont sensiblement les mêmes quelle que soit la méthode de dépôt [38].

1.2.1.4. Couche tampon de CdS

La couche tampon de sulfure de cadmium, d'environ 60 nm, possède un gap direct de 2,4eV, ce qui est relativement faible : elle va absorber une partie du spectre avant qu'il n'atteigne la couche de CIGSe. Cependant, son dépôt par bain chimique va permettre de passiver les défauts de surface du CIGSe [39], [40] et va protéger le CIGSe du dépôt par pulvérisation de la couche fenêtre. De plus, elle va permettre un alignement des bandes entre le CIGSe et le ZnO [26].

Cependant, la présence de cadmium pose des problèmes environnementaux et sanitaires, c'est pourquoi de nombreuses recherches se tournent vers une alternative à cette couche de CdS [41]–[43]. Le rendement record de 23,35% a été atteint avec une couche tampon à base de Zn(O,S,OH) [2].

1.2.1.5. Couche fenêtre de ZnO

La couche fenêtre doit être conductrice et transparente (Transparent Conductive Oxide, TCO) dans le domaine d'absorption du CIGSe. Pour cela, elle est généralement composée de l'oxyde de zinc résistif ($E_g=3,27\text{eV}$), d'environ 50 nm, et de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($E_g=3,67\text{eV}$), d'environ 500 nm d'épaisseur. Elles sont déposées par pulvérisation cathodique RF avec une cible céramique, ce qui peut engendrer des inhomogénéités de la transparence et de la résistivité [44]. En augmentant son épaisseur ou sa densité de porteurs, il est possible de rendre cette couche plus conductrice [26]. Cependant, augmenter son épaisseur diminuerait sa transparence. Il est donc important de trouver un compromis entre les propriétés électriques et optiques de cette couche.

1.2.1.6. Grille métallique de Ni/Al/Ni

La dernière couche déposée est une grille de nickel et d'aluminium, déposée par évaporation par faisceau d'électron à travers un masque. Celle-ci permet d'améliorer la collecte des charges générées par le dispositif. Il est également possible d'avoir une meilleure tolérance aux variations de résistance de la couche fenêtre et de faire des cellules plus larges [45]. Cependant, il sera important d'adapter au mieux les dimensions de la grille afin de limiter les pertes par ombrage.

1.2.2. Pertes de puissance dans la cellule solaire

Nous avons vu en paragraphe 1.1.3, le cas idéal d'une cellule solaire, or c'est un dispositif optoélectronique qui est donc soumis à des pertes optiques et électriques.

1.2.2.1. Pertes optiques

Les pertes optiques dans la cellule solaire sont dues à différents facteurs :

- L'ombrage dû aux grilles métalliques
- La réflectivité à la surface de la cellule
- L'absorption par les couches supérieures au CIGSe
- La mauvaise réflexion du contact arrière

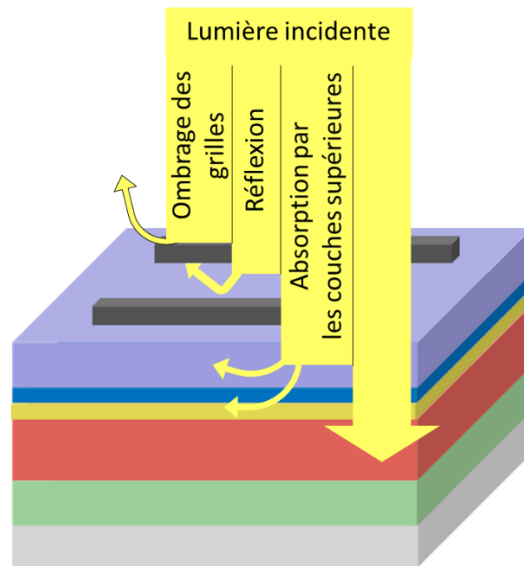


Figure 1-10 : Schéma des pertes optiques dans une cellule à base de CIGSe

Afin de diminuer l'ombrage des grilles, il est possible de travailler avec des largeurs de doigts plus faibles. La réflexion peut être diminuée par l'ajout d'une couche antireflet de MgF_2 . Ensuite, l'absorption par les couches fenêtrées et tampon peut être réduite en augmentant le gap de ces deux matériaux ou en diminuant leurs épaisseurs. Par exemple, pour la couche tampon, il est possible d'utiliser une couche d' In_2S_3 dont le gap peut varier de 2,15eV à 2,9eV en fonction des conditions de croissance [41]. Enfin, une meilleure réflectivité du contact arrière augmenterait la probabilité d'absorption des photons par la couche de CIGSe.

1.2.2.2. Pertes électriques

Les pertes électriques peuvent être de deux natures : des recombinaisons ou des pertes ohmiques.

- Les recombinaisons peuvent se produire aux interfaces ou dans le volume, comme vu dans le paragraphe 1.1.2.3. Celles-ci vont avoir pour effet de diminuer la tension de circuit ouvert via le courant de saturation lorsqu'elles ont lieu dans la ZCE, ainsi que la densité de courant de court-circuit lorsqu'elles ont lieu hors de la ZCE. Cela aura donc pour conséquence de diminuer le facteur de forme. Ainsi, pour les diminuer, il est important d'avoir un matériau avec une grande longueur de diffusion et de passer les interfaces du CIGSe avec la couche tampon et le contact arrière.

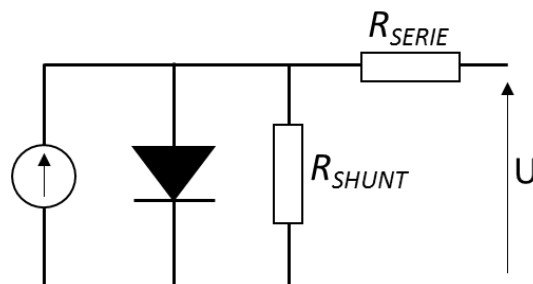


Figure 1-11 Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire

- Les pertes ohmiques se traduisent par des résistances série R_s et parallèle R_{sh} (cf Figure 1-11). Ces résistances sont néfastes pour les performances de la cellule solaire

et vont être la cause d'une réduction de l'efficacité par dissipation de la puissance. Les origines de ces résistances diffèrent.

- La résistance parallèle résulte de la présence de courant de fuite causé par les défauts dans la structure. Une résistance parallèle faible (en-dessous de $200\Omega.\text{cm}^2$) réduira la tension de circuit ouvert de la cellule solaire.
- La résistance série est la somme des résistances au sein des couches et des résistances de contact aux interfaces des différentes couches. (cf Figure 1-12) Elle provoque une diminution du facteur de forme, et lorsque celle-ci est très élevée (supérieure à $20\Omega.\text{cm}^2$), elle fera chuter le courant de court-circuit J_{SC} .

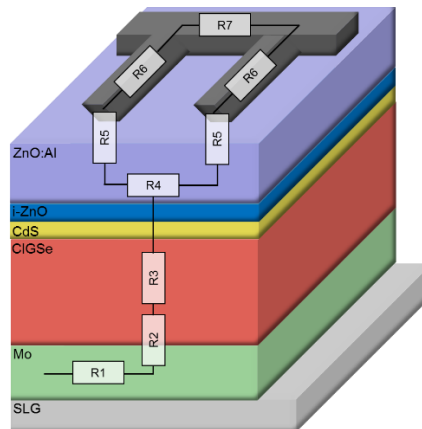


Figure 1-12 : Schéma des résistances série dans une cellule solaire à base de CIGSe

Il advient de ces différentes pertes que le modèle à une diode présenté en (1-3) devient, pour le cas réel :

$$J(V) = J_{ph} - J_0 \left(\exp \left[\frac{q(V + R_S J(V))}{nkT} \right] - 1 \right) - \frac{(V + R_S J(V))}{R_{SH}} \quad (1-10)$$

Avec J_{ph} le photo-courant, J_0 le courant de saturation, q la charge élémentaire d'un électron, V la tension appliquée, R_S la résistance série, J la densité de courant, n le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann, T la température et R_{SH} la résistance parallèle du dispositif.

Dans ce modèle, les résistances série et parallèle influençant le dispositif ainsi que le facteur d'idéalité n sont pris en compte. Le facteur d'idéalité permet de mesurer la déviation du dispositif par rapport au modèle à une diode idéal. Dans ce modèle idéal, les recombinaisons sont supposées négligeables et le facteur d'idéalité est égal à 1. Dans le cas réel, il est compris entre 1 et 2.

1.3. Modules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

1.3.1. Principe

Un module photovoltaïque est composé de cellules solaires connectées en série (pour sommer la tension de chaque cellule) ou en parallèle (pour sommer l'intensité de chaque cellule).

La réalisation d'un module photovoltaïque à base de couches minces est différente de celle d'un module à base de silicium. Là où la technologie « classique » sélectionne les meilleures cellules afin de les connecter en série via une étape de soudure, la technologie de mise en série de cellules à base de couches minces se fait de manière monolithique.

Cette technique de fabrication permet d'éviter de nombreuses étapes de fabrications mais mène à de nombreux défauts dans la structure du module photovoltaïque, engendrant ainsi une perte importante de rendement entre les cellules et les modules. C'est pourquoi les rendements de modules photovoltaïques à base de couches minces correspondent à environ 70% des rendements des cellules solaires, ce qui est illustré dans la Figure 1-13 ci-dessous.

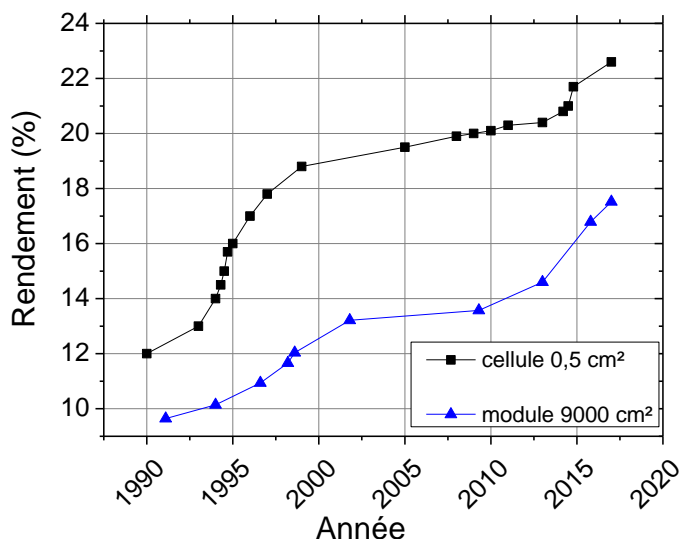


Figure 1-13 : Evolution du rendement des cellules et des modules à base de couches minces de CIGSe depuis 1990

1.3.2. Mise en série

1.3.2.1. Module standard P1P2P3

Le procédé de mise en série des cellules solaires CIGSe utilisé de manière standard en industrie est également appelé procédé « P1, P2, P3 ». Ce procédé est composé des étapes de réalisation suivantes [46] (cf Figure 1-15) :

- Le contact arrière du module solaire est divisé par gravure en différentes cellules, il s'agit de l'étape P1.
- La couche de CIGSe puis la couche tampon sont déposées.
- Une gravure dite P2, a alors lieu pour permettre l'interconnexion des cellules.
- La fenêtre optique est ensuite déposée.
- Une dernière gravure, appelée P3, est réalisée pour séparer électriquement les cellules.

Comme expliqué en introduction de ce chapitre, le passage de cellule au module engendre une perte importante de rendement. Cette perte a été calculée [44] et est présentée dans la Figure 1-14. L'ensemble des pertes de puissance a été estimé pour le module standard et pour une cellule solaire de référence. Puis, chaque perte a été associée à une cause : optique ou électrique. Enfin, elles ont été représentées relativement à la perte de puissance totale du module. Les différents facteurs provoquant ces pertes sont :

- Des pertes résistives et optiques inhérentes à l'utilisation d'une couche de ZnO:Al qui doit être épaisse pour permettre une bonne conduction du courant (typiquement, pour

un module commercial dont les cellules mesurent $59,5\text{cm}^2$, $I_{SC} = 1,8\text{A}$). Cette augmentation d'épaisseur va avoir pour effet de diminuer la transmission au sein de la couche [47]–[51] réduisant ainsi le nombre de photons disponibles pour la couche de CIGSe. Une perte résistive va également avoir lieu à cause de la résistance de contact entre le ZnO:Al et le MoSe₂/Mo. Les pertes optiques dues à la couche fenêtre sont de l'ordre de $40\%_{\text{rel.}}$ ($1\text{mW}/\text{cm}^2$ [52]) et les pertes résistives représentent environ $25\%_{\text{rel.}}$ ($0,6\text{mW}/\text{cm}^2$ [52]).

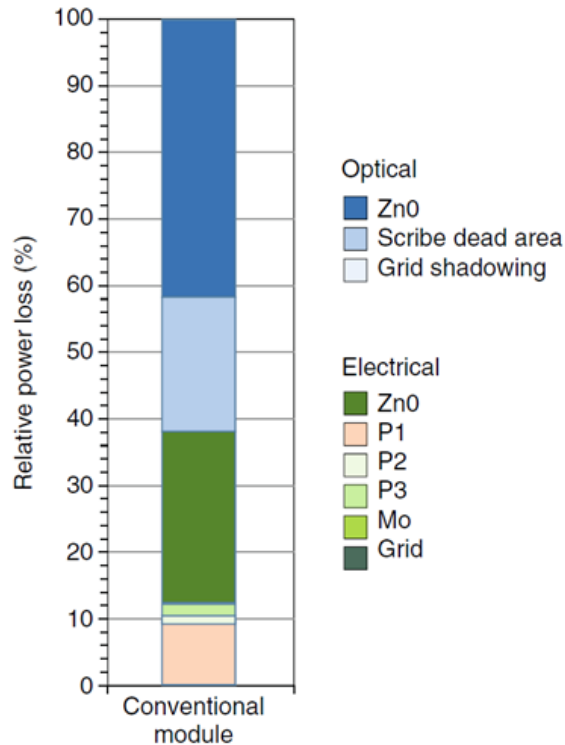


Figure 1-14 : Pertes de puissance relative dans un module standard et dans une cellule solaire à base CIGSe [44]

- Une diminution de la surface active entre le module et la cellule. Cette surface est comprise entre P1 et P3, comme illustré dans la Figure 1-15. Elle engendre des pertes optiques d'environ $20\%_{\text{rel.}}$ ($0,5\text{mW}/\text{cm}^2$ [52]).
- Une perte résistive provenant des défauts engendrés lors des étapes de gravures mécaniques, qui provoque des courts circuits diminuant grandement les performances du dispositif solaire [53], [54], [55]. Elles représentent environ 15% des pertes ($0,3\text{mW}/\text{cm}^2$ [52]).

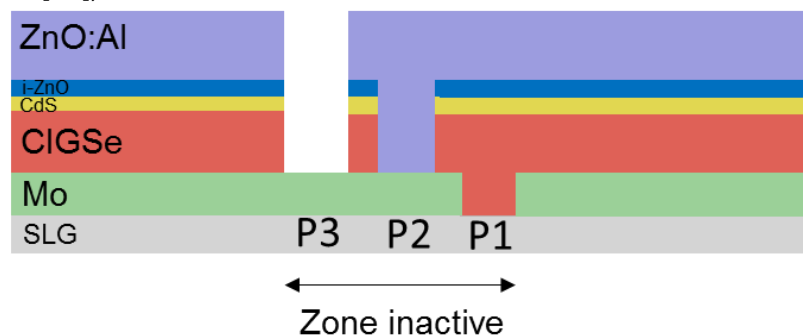


Figure 1-15 : Schéma en coupe d'un module de CIGSe

1.3.2.2. Types de gravure

Afin de réaliser la mise en série des cellules, différentes gravures vont être nécessaires. La largeur de ces gravures est typiquement de l'ordre de 50 μ m. Il est possible de réaliser ce procédé de différentes manières :

- Gravure mécanique

Elle constitue la méthode la moins onéreuse et la plus facile à mettre en place. Seulement, elle ne permet pas d'obtenir des largeurs de gravures très fines et la shunt provoquée peut être élevée. A l'aide d'un stylet ou d'une pointe dure, une force est exercée sur l'échantillon afin d'ôter les couches de matériau souhaitées. Ce procédé est utilisé pour réaliser les gravures dites P2 et P3.

- Gravure laser

Ce procédé, bien que plus onéreux, présente de nombreux avantages : il est sans contact, ce qui permet de ne pas dégrader le dispositif, il est plus précis et permet d'obtenir des largeurs de gravure plus fines que le procédé mécanique. Il possède également des avantages industriels : sa vitesse est plus élevée et la durée de vie du laser est plus importante que celle d'une pointe mécanique (pas de pièces d'usure) [56].

Par ailleurs, les modules gravés par la technologie laser présentent de meilleurs rendements [57]. Une raison possible à cette différence est la résistance de contact entre l'AZO et le Mo. En effet, moins de débris sont générés avec la technologie laser par rapport à la technologie par gravure mécanique, ainsi la connexion en série des cellules est améliorée, il en résultera une résistance série plus faible. J. Kessler *et al.* ont mesuré qu'en moyenne, la résistivité du contact AZO/Mo peut être de 0,61 Ω .cm avec le procédé de gravure mécanique, alors que l'utilisation de la gravure laser permettrait d'atteindre une résistivité de contact AZO/Mo de seulement 0,11 Ω .cm [58].

- Gravure par photolithographie

Une dernière technique possible présentée dans ce manuscrit est la photolithographie. Cette technique sera détaillée dans le point 2.2.2. Elle présente comme avantage majeur son adaptabilité. En effet, il est possible de réaliser des gravures de largeurs différentes mais également d'envisager des gravures non linéaires.

1.3.2.3. Architectures de modules dérivées du modèle standard P1P2P3

Afin de pallier ces différentes pertes, de nombreuses études sont menées pour modifier l'architecture dite « standard ». Cela a notamment été le sujet de plusieurs dépôts de brevets.

1.3.2.3.1. *Ajout d'un isolant*

Solliance propose un design de module basé sur une combinaison de gravures par laser et d'impression par procédé jet d'encre de solutions diélectriques ou conductrices.

La première architecture (cf Figure 1-16 à gauche) consiste, après le dépôt de la couche tampon, à réaliser les gravures par laser de P1 et P2 et de rendre la cavité P1 isolante en déposant

une solution diélectrique. Puis la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO), telle que le ZnO, est déposée pour connecter les cellules en série.

Pour la deuxième architecture (cf Figure 1-16 à droite), les gravures par laser P1, P2 et P3 ont lieu après le dépôt de l'ensemble des couches du module. Ensuite une encre diélectrique rend isolantes les cavités P1 et P3 puis un dépôt d'argent est réalisé dans P2 pour assurer la connexion en série. Cette architecture permet de réaliser l'ensemble des dépôts avant l'étape de gravure, ainsi le procédé peut être réalisé entièrement sous vide et moins de shunt devrait avoir lieu.

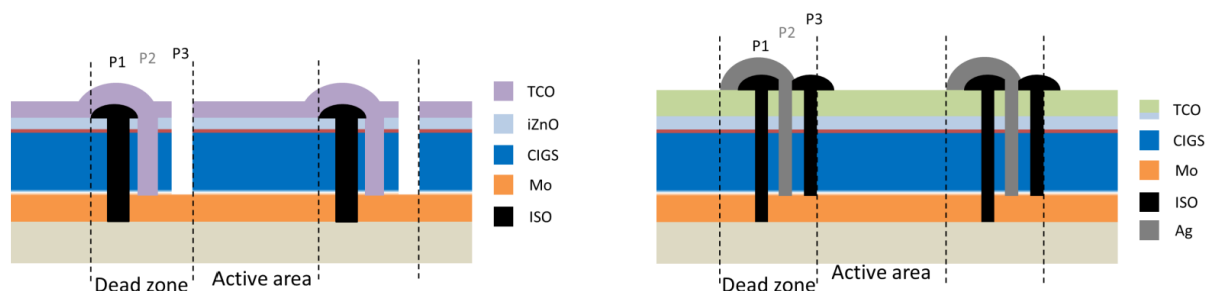


Figure 1-16 : Module CIGSe P1 P2 P3 proposé par Solliance [59]

1.3.2.3.2. *Suppression de la gravure P2*

La suppression de la gravure P2 peut être réalisée en modifiant le dépôt de CIGSe pour que certaines zones deviennent conductrices à l'aide de masques [57], [58], [59] ou de laser [52].

L'exemple illustré en Figure 1-17 (a) [60] provient d'un brevet publié par le CEA en 2013. La première étape de ce procédé est un dépôt de molybdène puis une gravure par laser pour former le motif P1. Ensuite, un dépôt de cuivre, indium et gallium est réalisé, à la suite duquel, le sélénium est déposé à travers un masque. Les couches sont alors soumises à un recuit sous argon afin de former le CIGSe, dans les zones contenant le Se, ou des binaires CuGa ou CuIn conducteurs dans les zones sans Se. Vient ensuite le dépôt de la couche tampon à travers le même masque. Ainsi les binaires CuGa ou CuIn ne seront pas recouverts de CdS, ce qui améliorera le contact avec la fenêtre optique.

La Figure 1-17 (b) est issue d'un brevet déposé par le CEA en 2012 [63]. Sur le substrat, du Se est déposé à travers un masque. Puis, un dépôt de Cu et Se est également réalisé à travers un autre masque. Ensuite, le molybdène puis le cuivre, indium et gallium sont déposés. Un recuit sous sélénium va permettre (i) la formation de MoSe_2 non conducteur, qui remplacera ainsi la gravure P1, et (ii) la diffusion du Cu à travers le Mo et ainsi la création d'une zone conductrice avec la phase Cu_2Se . Il est donc possible de s'affranchir de la gravure P2. Le dispositif est terminé avec les dépôts de CdS, de ZnO et la gravure P3.

Une dernière publication de brevet du CEA de 2013 montre en Figure 1-17 (c) [64], un procédé permettant de s'affranchir de la gravure P1. Après le dépôt du molybdène, le CIGSe est déposé à travers un masque dévoilant des zones de molybdène. Une étape de recuit est réalisée sous Se permettant de former des phases MoSe_2 non conductrices, qui remplaceront ainsi la gravure P1. Le reste du procédé est identique au procédé « standard ».

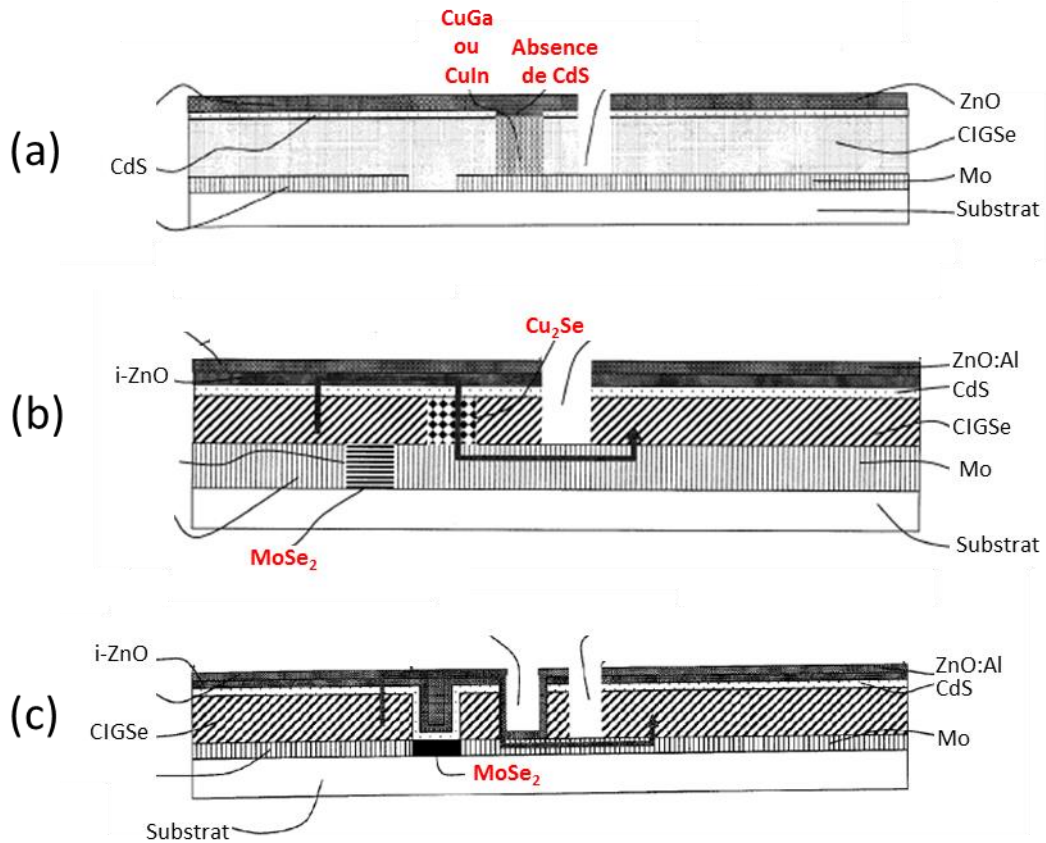


Figure 1-17 : Structures d'un module CIGSe [60], [63], [64]

1.3.2.4. Module grillé

Cette suppression de la gravure P2 peut également être réalisée en modifiant l'architecture du module. Ce nouveau design a fait l'objet d'un brevet publié par Solibro en 2016 [65] (Figure 1-18)

Cette architecture alternative est réalisée de la manière suivante : le contact arrière est déposé sur le substrat et les différentes cellules sont divisées par la gravure P1. Cette gravure peut être linéaire ou présenter un motif (cf Figure 1-18 iii)) qui diminuera le risque de shunt lors de la dernière étape de mise en série.

Ensuite, la couche de CIGSe, la couche tampon et la couche fenêtre sont déposées (Figure 1-18 iv)). Il n'y a donc plus de gravure P2. La gravure P3 est réalisée pour séparer électriquement les cellules (Figure 1-18 v)) avec un motif pour découvrir une partie du contact arrière. Enfin la dernière étape consiste à déposer des grilles métalliques afin d'assurer la connexion en série via le contact entre les grilles et le molybdène. (Figure 1-18 vi))

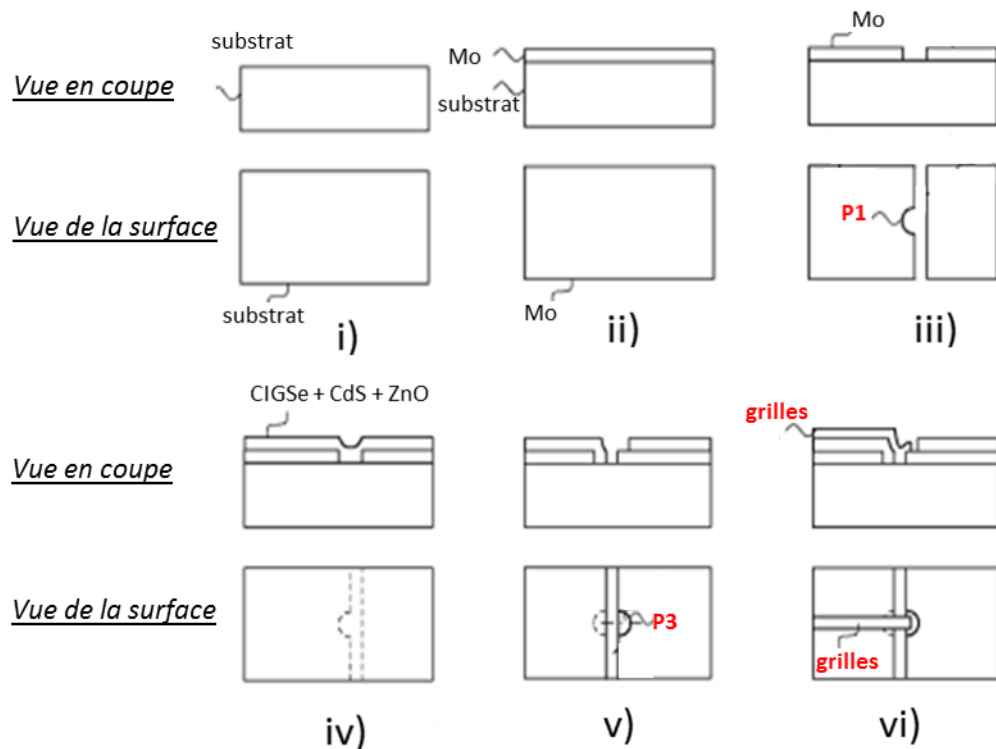


Figure 1-18 : Etapes de réalisation de l'architecture de module alternative [65]

L'utilisation de cette architecture pour les modules de CIGSe a été étudiée par Wennerberg *et al.* [45], [66]. Celle-ci aurait de nombreux avantages : la récupération des charges étant assurée par les grilles, la largeur des cellules peut être augmentée, ainsi la zone inactive est de surcroît diminuée [44].

Leur industrialisation est facilitée par plusieurs facteurs. D'abord, l'utilisation de modules grillés présente une meilleure tolérance aux variations d'épaisseur de la couche de ZnO:Al [67], [68]. Enfin, le dépôt de l'ensemble des couches avant la gravure P3 permet de ne pas casser la chaîne du vide.

Par ailleurs, les performances de ces modules grillés peuvent être supérieures à celles des modules standards [45], [66], [69]. Bien que des pertes soient engendrées dans ce type de modules par l'ombrage des grilles, elles sont compensées par les différents effets bénéfiques de cette architecture :

- Diminution des pertes optiques et résistives de la couche fenêtre,
- Diminution des pertes ohmiques du molybdène,
- Diminution de la zone inactive.

Un dernier avantage est la durée de vie augmentée de ces modules par rapport à des modules standards. Cela serait favorisé par :

- Le contact entre la grille métallique et le molybdène serait plus stable [52].
- L'absence de gravure P2 va permettre de ne pas exposer la couche de molybdène à l'air donc d'en limiter son oxydation. De plus, cela va permettre d'éviter l'ajout de défauts aux interfaces liés aux débris de gravure et donc de limiter les shunts [44].

Grâce à cette nouvelle architecture, l'entreprise Solibro a pu atteindre des rendements de 17,52% [70] avec une surface totale de module de 1 190 mm x 789,5 mm.

1.3.3. Propriétés électroniques du module

En plus des pertes listées en 1.2.2, d'autres pertes relatives à la connexion en série des cellules vont avoir lieu dans les modules. Ces pertes détaillées en 1.3.2.1 pour le cas du module standard peuvent être modélisées suivant le schéma présenté en Figure 1-19.

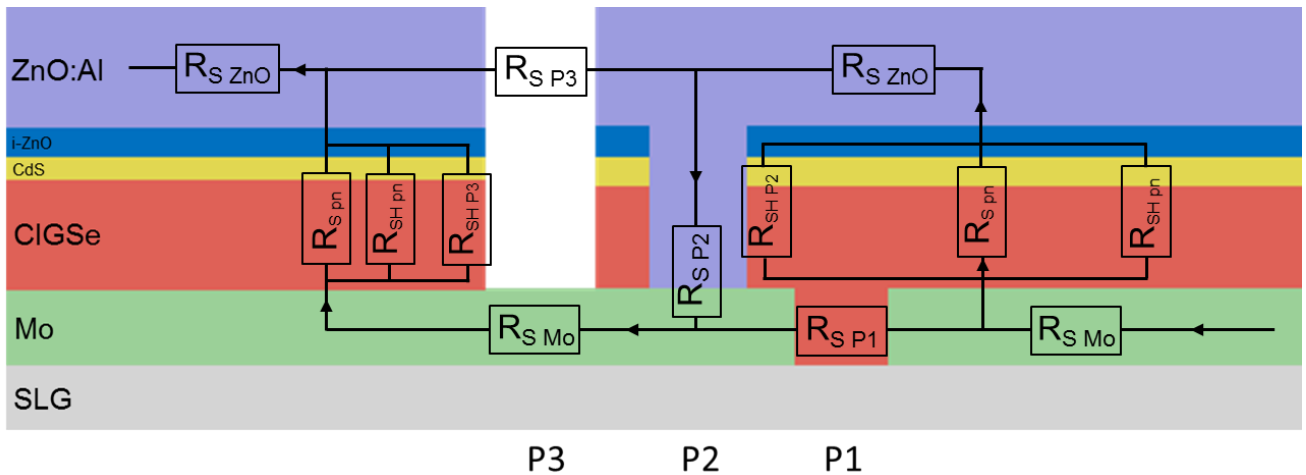


Figure 1-19 : Schéma des résistances dans un module à base de CIGSe

Ce schéma électrique présente des résistances existant au sein de la cellule solaire :

- $R_{S Mo}$: la résistance dans la couche de molybdène
- $R_{S pn}$ et $R_{SH pn}$: les résistances série et parallèle caractéristiques de la jonction pn
- $R_{S ZnO}$: la résistance dans la couche d'oxyde de zinc

Et des résistances caractéristiques d'un module solaire :

- $R_{S P1}$: La gravure P1 peut causer un chemin de shunt entre les deux couches de molybdène. Cette résistance doit donc être la plus élevée possible pour éviter ce court-circuit
- $R_{S P2}$: La résistance de contact entre la couche fenêtre et le contact avant, correspondant à la mise en série des cellules
- $R_{SH P2}$: La résistance caractérisant les chemins de shunt provoqués par la gravure P2
- $R_{S P3}$: Un chemin alternatif est possible si la gravure P3 n'est pas continue ou suffisamment large. Cette résistance est caractéristique de ce chemin et doit donc être la plus élevée possible.
- $R_{SH P3}$: La résistance caractérisant les chemins de shunt provoqués par la gravure P3

1.4. Positionnement de la thèse

Dans ce premier chapitre, nous sommes revenus sur le fonctionnement d'une cellule solaire et sur sa structure. Nous avons notamment rappelé les spécificités des cellules solaires à base de CIGSe qui sont composées de différentes couches déposées par des procédés physique

ou chimique qui font intervenir divers modes de croissance. La couche de CIGSe jouant un rôle primordial sur les caractéristiques structurales et électroniques des cellules solaires, leurs performances sont donc fortement dépendantes de nombreux paramètres dont l'influence et le contrôle sont complexes.

Ensuite nous avons présenté les différentes stratégies de mise en série des cellules au sein d'un module photovoltaïque. Des pertes opto-électroniques additionnelles entrent en jeu dans ce type de dispositif et impactent grandement les performances du module. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser les modules « grillés » ou « alternatifs » dont la mise en série des cellules est réalisée par le contact entre les grilles et le molybdène. En effet, il s'agit du module qui présente le plus d'avantages : peu de pertes résistives, moins de perte de surface active...

Avant de présenter l'étude de ces dispositifs photovoltaïques, il paraît essentiel de présenter les outils utilisés pour la modularisation au cours de cette thèse afin de permettre leurs réalisations.

Chapitre 2.
Réalisation des modules solaires à base de couches minces de
Cu(In,Ga)Se₂

Le but de ce second chapitre sera, dans un premier temps, de détailler la réalisation d'un module photovoltaïque afin de comprendre les différences entre cellule et module. Puis, dans un second temps, de décrire les procédés de gravure utilisés et mis en place pour ces travaux de thèse.

2.1. Réalisation des modules solaires

Trois dispositifs sont étudiés et réalisés en parallèle : des cellules photovoltaïques utilisées comme référence (Figure 2-1 (a)), des modules photovoltaïques standards (Figure 2-1 (b)) et des modules photovoltaïques alternatifs (Figure 2-1 (c)). Les différentes étapes de fabrication sont résumées dans le schéma de la Figure 2-1.

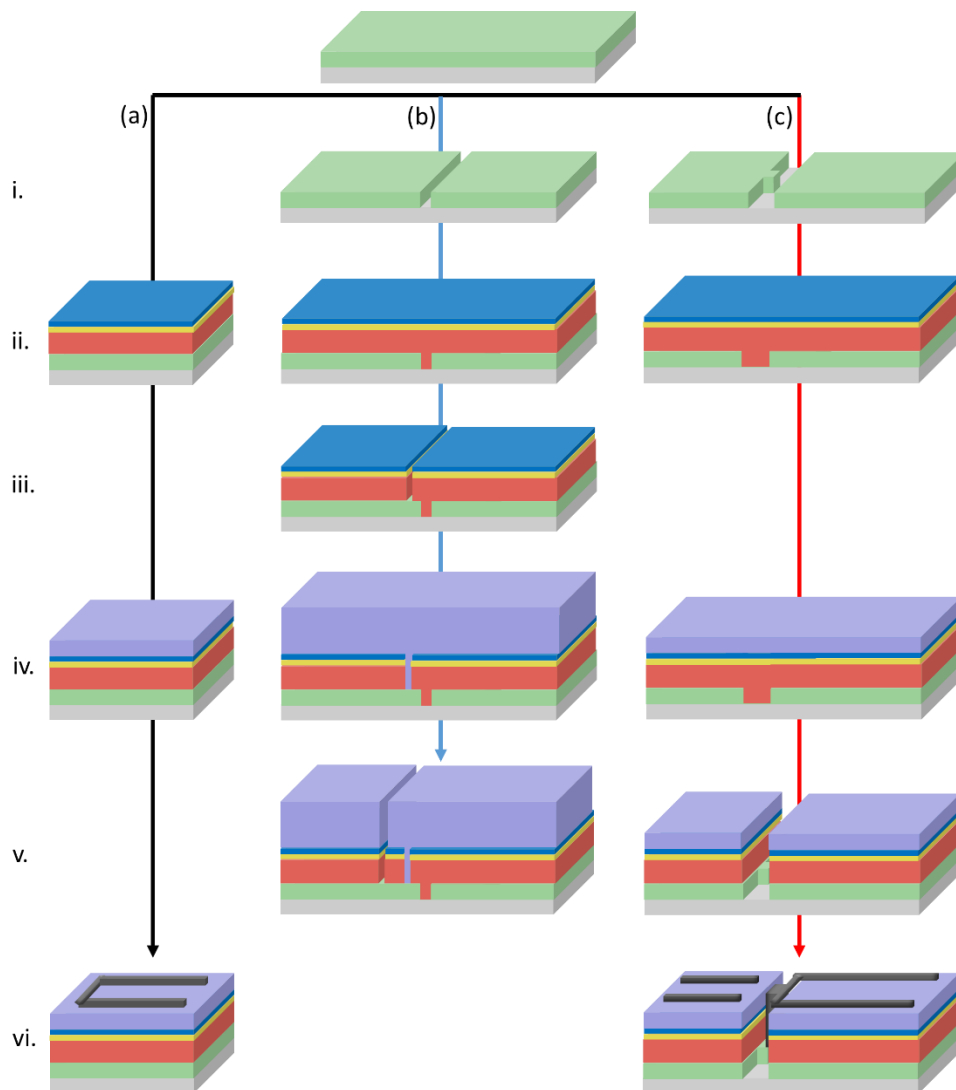


Figure 2-1 : Etapes de fabrication (a) d'une cellule solaire à base CIGSe (b) d'un module standard et (c) d'un module alternatif

2.1.1. Cellule solaire

La réalisation de cellules photovoltaïques se fait communément de la manière suivante :

- Le substrat de verre sodocalcique est nettoyé par ultrasons dans une solution détergente diluée, puis rincé à l'eau déionisée et enfin séché à l'azote.

- La couche de molybdène est ensuite déposée par pulvérisation cathodique magnétron.
- Des films de Cu(In,Ga)Se_2 d'une épaisseur typique de 1,5 μm sont déposés en utilisant un procédé de co-évaporation en trois étapes. La température du substrat en première étape du processus de co-évaporation a été maintenue constante à 380 °C puis portée à 580 °C pour les 2^{ème} et 3^{ème} étapes. ((Figure 2-1 (a) ii.)
- La fabrication du dispositif est complétée par le dépôt chimique de la couche tampon CdS (~ 50 nm) dans un réacteur ouvert chauffé à 60 °C contenant de l'ammoniaque (20 mL, 1 mol/L), de l'acétate de cadmium dihydraté (12 mL, $2,6 \times 10^{-3}$ mol/L) et de la thiourée (12 mL, $9,5 \times 10^{-2}$ mol/L). (Figure 2-1 (a) ii.)
- Sur le CdS, une couche d'i-ZnO de 50 nm est déposée par pulvérisation RF cathodique magnétron à partir d'une cible en céramique à une puissance de 1,2W/cm². Les substrats sont maintenus fixes pendant le processus et aucun chauffage intentionnel n'est effectué. Avant le dépôt, la chambre de pulvérisation a été évacuée à une pression de base de 2×10^{-7} mbar. Le gaz utilisé pour le plasma est de l'argon. (Figure 2-1 (a) ii.)
- Des couches minces de ZnO:Al (AZO) (~ 200 nm) sont ensuite déposées dans la même chambre que le dépôt de couches minces de ZnO. La cible en céramique utilisée est constituée de 98% massique de ZnO et de 2% massique d'Al₂O₃. La puissance de pulvérisation est de 1,6W/cm². (Figure 2-1 (a) iv.)
- Enfin, le dépôt par évaporation par faisceau d'électrons d'une grille métallique de nickel et aluminium est réalisé à travers un masque. (Figure 2-1 (a) vi.)

2.1.2. Module standard

Le procédé actuellement utilisé de manière standard pour la réalisation de modules photovoltaïques est le suivant :

- Après le dépôt de la couche mince de molybdène, la première gravure dite P1 est réalisée par photolithographie afin de définir les différentes cellules solaires. (Figure 2-1 (b) i.)
- Ensuite, les dépôts de CIGSe, CdS et i-ZnO sont réalisés.
- Le dispositif est gravé mécaniquement une première fois afin de permettre la future mise en série des cellules. Il s'agit de la gravure dite P2. (Figure 2-1 (b) iii.)
- Les couches minces d'environ 400nm de ZnO:Al sont ensuite déposées. Celles-ci sont plus épaisses que pour les cellules afin de faciliter le transport des charges.
- Enfin, une dernière gravure mécanique est réalisée, appelée P3, qui permet d'isoler électriquement les cellules entre elles. (Figure 2-1 (b) v.)

2.1.3. Module alternatif

Afin de réaliser la nouvelle architecture décrite en 1.3.2.4, il est nécessaire qu'une partie de la couche de molybdène de la cellule n-1 soit découverte afin de permettre au contact métallique de la cellule n de réaliser la connexion en série. De simples gravures linéaires pourraient être réalisées comme pour l'architecture standard, or, une grande surface de molybdène serait en contact avec l'air ce qui provoquerait son oxydation. En effet, en présence d'oxygène une couche de MoO₃ se forme rapidement à la surface du Mo [71]. Or, lorsque le Mo est découvert ponctuellement, sa surface est recouverte par la grille métallique et ne s'oxydera donc pas (cf Figure 2-2 en haut). Au contraire, si le Mo n'est pas recouvert par la grille, une oxydation aura

lieu et pourra diffuser jusqu'au contact grilles/Mo (cf Figure 2-2 en bas). Cette couche non-conductrice engendrera une augmentation de la résistance série du module [72] et diminuera donc le facteur de forme du dispositif [73].

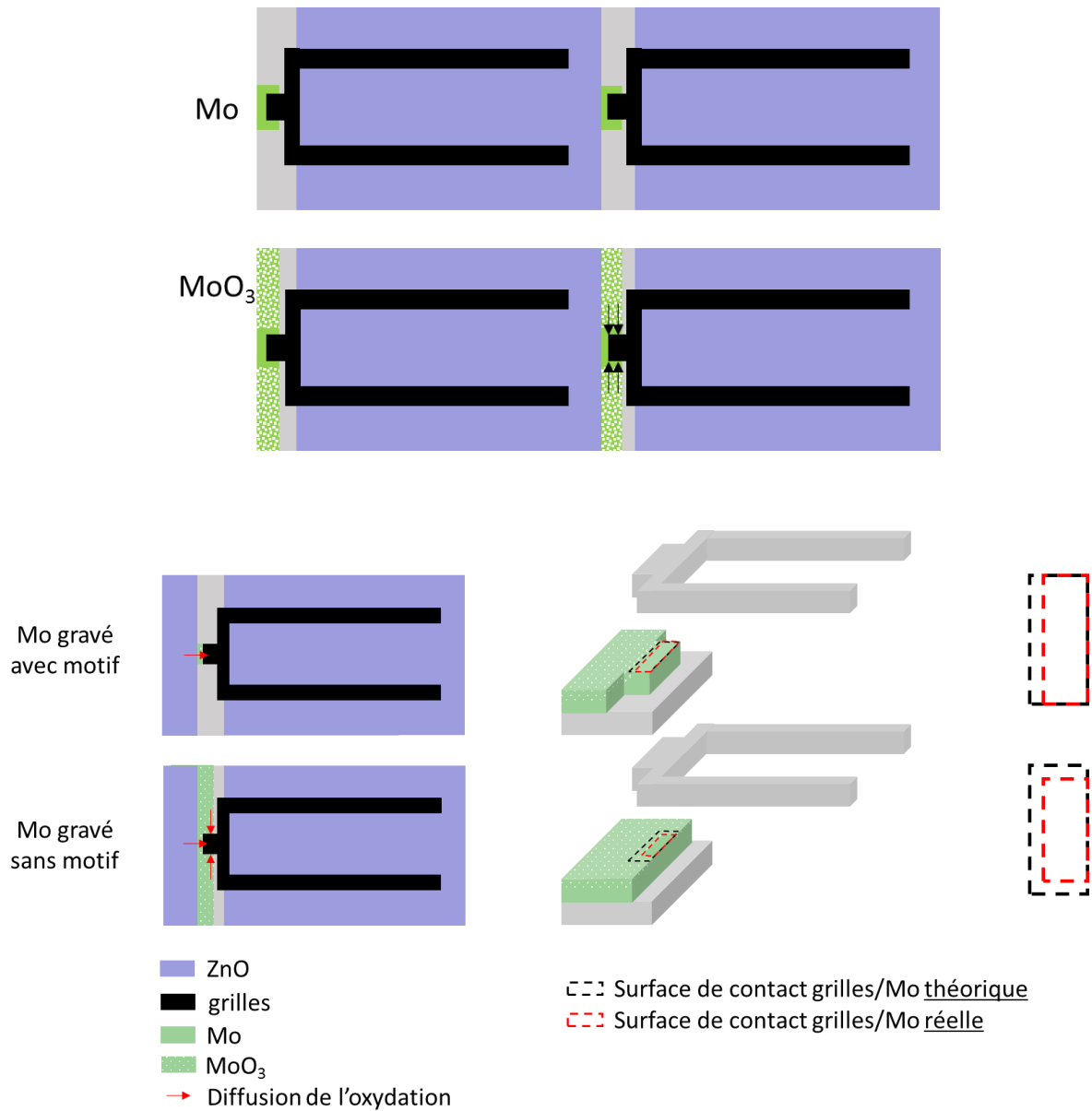


Figure 2-2 : Schéma du contact entre les grilles et le molybdène pour une surface de Mo punctuelle (en haut) ou étendue (en bas)

Pour limiter cette oxydation, il a été décidé de réaliser des contacts ponctuels entre le contact arrière et le contact avant du module. Le choix actuel s'est porté sur un motif carré et dont l'espacement correspond au motif du masque des grilles que l'on dépose de manière standard au laboratoire.

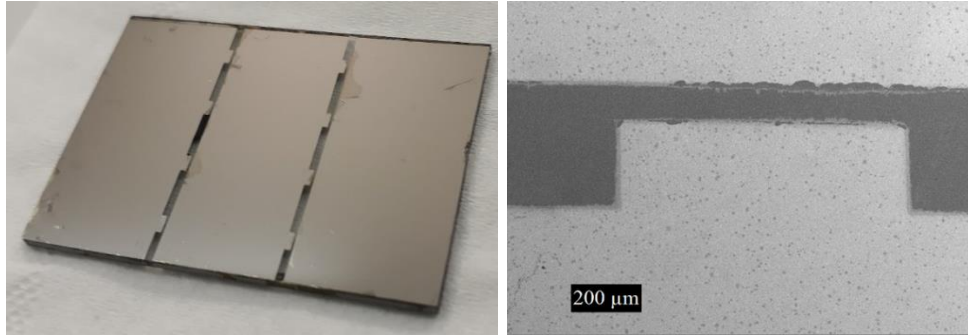


Figure 2-3 : Photo et image par microscopie à balayage de la tranchée de molybdène réalisée par la gravure P1 pour une architecture alternative

Il sera par la suite possible de modifier différents paramètres de cette gravure tels que la forme du motif, la largeur de la gravure, la largeur des cellules. (Voir 2.2.2.2)

Les étapes de ce nouveau procédé diffèrent du procédé standard sur plusieurs points :

- La gravure du molybdène, P1, est réalisée avec le procédé de photolithographie utilisé pour le module standard mais un motif différent est utilisé pour le masque. Ainsi les paramètres de gravure ont dû être adaptés. (Figure 2-1 (c) i.)
- L'ensemble des couches est déposé sans interruption, notamment entre le ZnO et le ZnO:Al (Figure 2-1 (c) ii. et iv.)
- La gravure P3, réalisée mécaniquement, est alignée avec la gravure P1 (Figure 2-1 (c) v.)
- Enfin, le dépôt d'une grille métallique de nickel et aluminium est réalisé à travers un masque et aligné afin que les motifs de la grille correspondent aux motifs de la gravure P1. (Figure 2-1 (c) vi. et Figure 2-4)

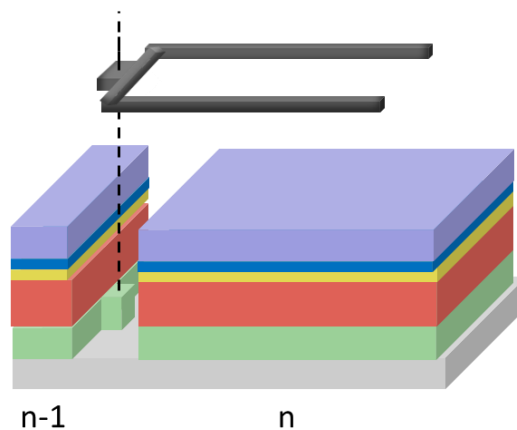


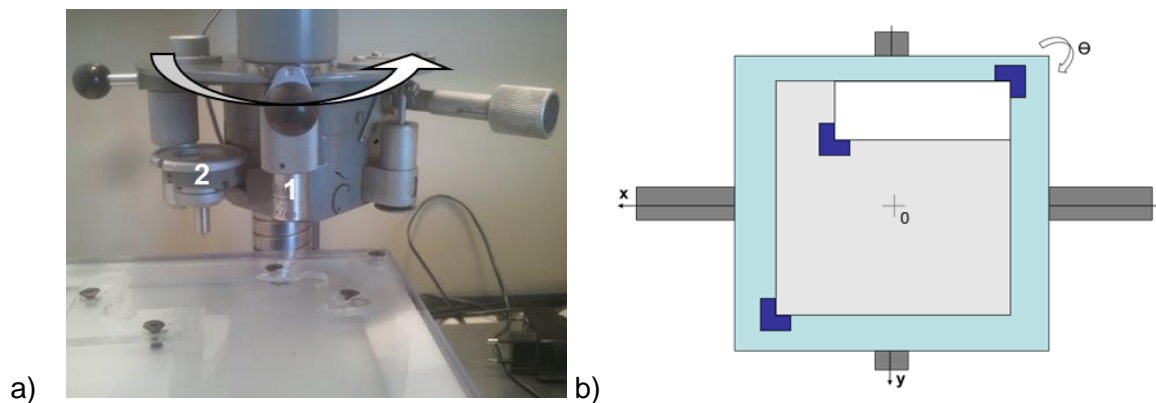
Figure 2-4 : Alignement de la grille métallique de la cellule n sur le Mo de la cellule n-1

2.2. Gravures

2.2.1. Mécanique

Pour effectuer les gravures P2 (pour l'architecture standard) et P3 des modules CIGSe, nous utilisons un graveur mécanique fabriqué au sein du laboratoire. Ce graveur est composé d'une

platine adaptée pour accueillir des substrats de surface comprise entre 4cm^2 et 100cm^2 . Cette platine peut se déplacer latéralement selon deux axes et effectuer une rotation autour de l'axe perpendiculaire à la platine. (cf Figure 2-5 b)). Au-dessus de cette platine est positionné un microscope optique (cf Figure 2-5 a) 1) ainsi qu'un porte-pointe de gravure (cf Figure 2-5 a) 2). Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour faire varier la largeur de la gravure mécanique exercée : l'apex de la pointe utilisée (30° ou 60°) (cf Figure 2-6 (b)), et la force exercée par la pointe sur le substrat à graver qui peut être ajustée en ajoutant des masses au-dessus du porte-pointe.



**Figure 2-5 : a) Photo du graveur mécanique composé d'un microscope optique (1) et d'un porte-pointe de gravure (2)
b) schéma de la platine**

Le positionnement de l'échantillon se fait à l'aide du microscope optique, se trouvant au-dessus de la plateforme en position 1. Une fois l'échantillon positionné, il est nécessaire de faire pivoter la plateforme en position 2 pour pouvoir le graver (cf Figure 2-5 a)). Il résulte de cette caractéristique un décalage entre l'observation réalisée au microscope et la position de la gravure réellement effectuée. Ce décalage pouvant varier de $-500\mu\text{m}$ à $+500\mu\text{m}$, l'ordre P1-P2-P3 souhaité n'était pas garanti avec cette technique. Pour y remédier, la gravure est à présent contrôlée en direct à l'aide d'une caméra.

Des photos prises avec la caméra lors de la gravure P3 sont visibles en Figure 2-6 (b) et (c).

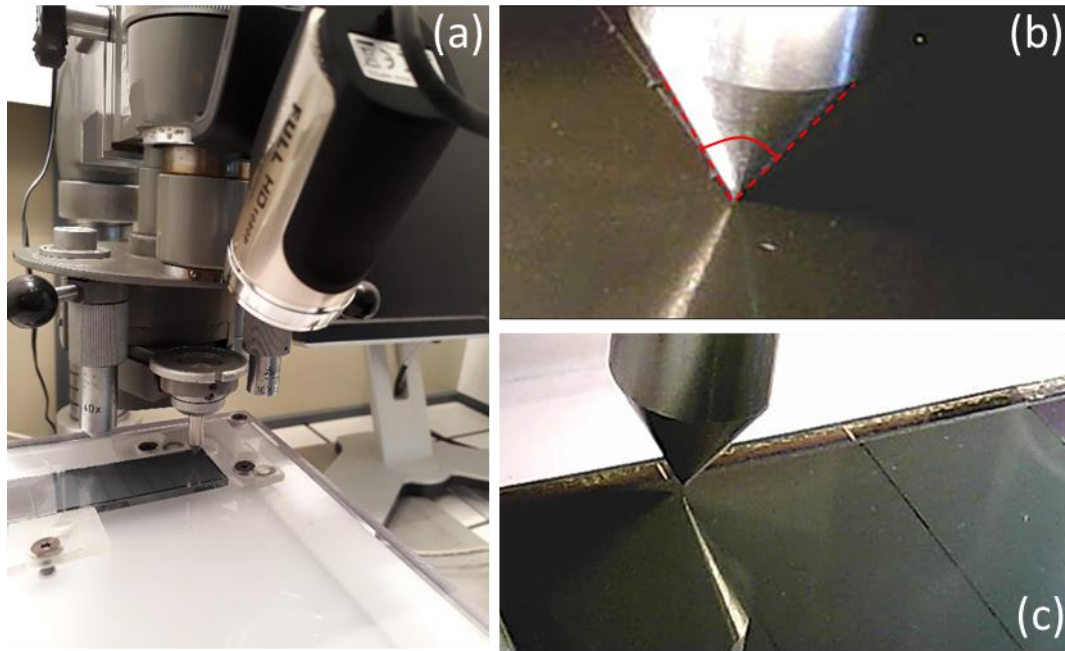


Figure 2-6 : (a) Photo de la caméra de contrôle et (b), (c) des images prises par la caméra lors de la gravure P3. En rouge est représenté l'apex de la pointe.

Une étude a été réalisée pour connaître la profondeur et la largeur des gravures ainsi que leurs reproductibilités. Les gravures P2 et P3 sont typiquement de l'ordre de $2\mu\text{m}$ de profondeur et $50\mu\text{m}$ de largeur. Comme vu précédemment, deux paramètres importants peuvent être modifiés afin de varier les caractéristiques de la gravure : la masse appliquée sur la pointe de gravure et l'apex de cette pointe.

L'étude a été réalisée sur un échantillon composé d'un substrat de verre sodocalcique, sur lequel ont été déposés environ 400nm de molybdène, $2\mu\text{m}$ de Cu(In,Ga)Se_2 puis 50nm de CdS. Deux pointes de gravure ont été utilisées pour réaliser la gravure P2 avec un apex de 30° ou 60° , de plus la masse additionnelle qui lui était appliquée variait de 0g à $17,6\text{g}$. Les résultats sont présentés en Figure 2-7 (a). Les largeurs et profondeurs ont été mesurées au profilomètre DEKTAK 8 BRUKER. Une photo de certaines gravures réalisées est montrée en Figure 2-7 (b).

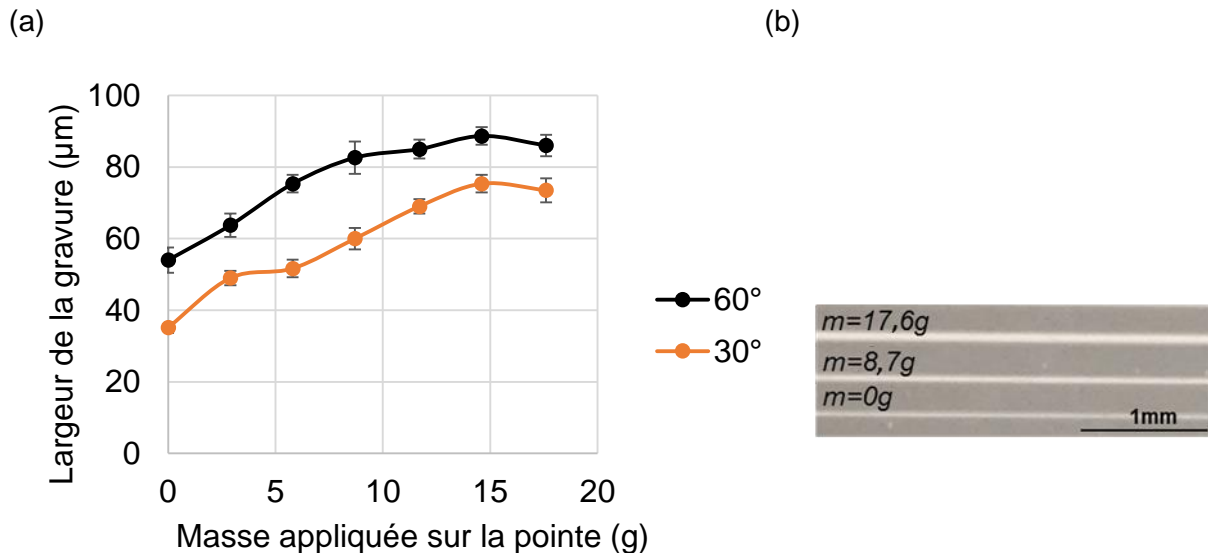


Figure 2-7 (a) Effet de la masse appliquée sur la largeur de la gravure (b) Photo des gravures réalisées pour différentes masses appliquées et pour une pointe de 30° d'apex

Un premier constat porte sur l'influence de la masse appliquée sur la pointe de gravure : la largeur de la gravure augmente avec l'augmentation de la masse. Elle passe de 35µm à 75µm pour une pointe de 30° et de 55µm à 85µm pour une pointe de 60°. Par ailleurs, la largeur de la gravure reste constante par rapport à la longueur de la gravure. Quant à la profondeur de la gravure, celle-ci n'est pas influencée et demeure aux environs de 2µm, même lorsqu'aucune masse n'est appliquée.

Un second résultat porte sur l'angle de la pointe de gravure. Comme attendu, l'augmentation de l'angle de la pointe de gravure entraîne une augmentation de la largeur de gravure. Pour une même masse appliquée, on observe une gravure plus large d'environ 20µm.

Afin d'obtenir une zone inactive la plus petite possible, nous réaliserons par la suite les gravures P2 et P3 avec une pointe de gravure de 30° et sans masse additionnelle.

2.2.2. Photolithographie

2.2.2.1. Procédé

La gravure P1 de la couche de molybdène, ayant un motif plus complexe (cf Figure 2-3), est réalisée par le procédé de photolithographie.

Les étapes de ce procédé réalisé à l'institut d'électronique et de télécommunications de Rennes (IETR) sont schématisées dans la Figure 2-8 et ont été optimisées pour correspondre à notre application.

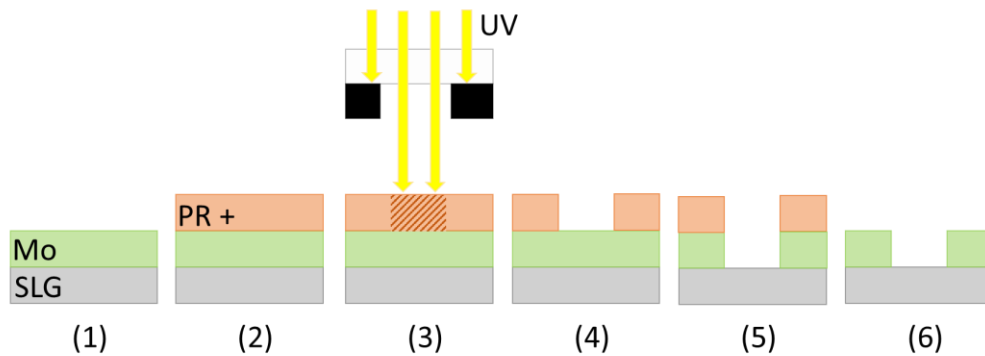


Figure 2-8 : Etapes de réalisation de la gravure de la couche mince de molybdène par photolithographie

(2) Sur le substrat de verre/molybdène est d'abord déposé, à l'aide d'un spin coater, 300 μ L d'hexaméthylsiloxane (HMDS) dont le rôle est de permettre une meilleure adhésion de la photorésine. Ensuite, le dépôt de 500 μ L de photorésine (environ 3 μ m d'épaisseur finale) est réalisé avec le même procédé. Une photorésine positive (négative) réagit lors du développement : la partie de la résine exposée à la lumière devient soluble (insoluble). Notre choix s'est porté sur une photorésine positive car elle est moins onéreuse qu'une résine négative, elle nécessite moins d'étapes de procédé et la résolution obtenue avec la gravure est suffisante pour nos applications.

Le substrat est ensuite placé sur une plaque chauffante pendant 3 minutes à 100°C.

(3) Un masque est positionné sous un rayonnement UV dont la densité de puissance est de 6,5mW/cm², le substrat est insolé pendant 43 secondes.

La réalisation des masques utilisés pour l'étape d'insolation est faite grâce au logiciel KLayout. (cf Figure 2-9) Chaque paramètre peut ainsi être maîtrisé : la largeur de la gravure, la forme du motif, la taille du motif, la largeur de la cellule...

(4) La plaque est ensuite placée dans un bain de développeur Microposit 351. S'agissant d'une résine positive, les zones qui auront été insolées vont être éliminées lors de cette étape de développement.

(5) Enfin, l'échantillon est gravé chimiquement dans un bain de K₃[Fe(CN)₆] à 90g/L à température ambiante. Les zones non recouvertes de la photorésine vont être gravées.

(6) Pour finir, la photorésine restante est éliminée à l'aide d'acétone.

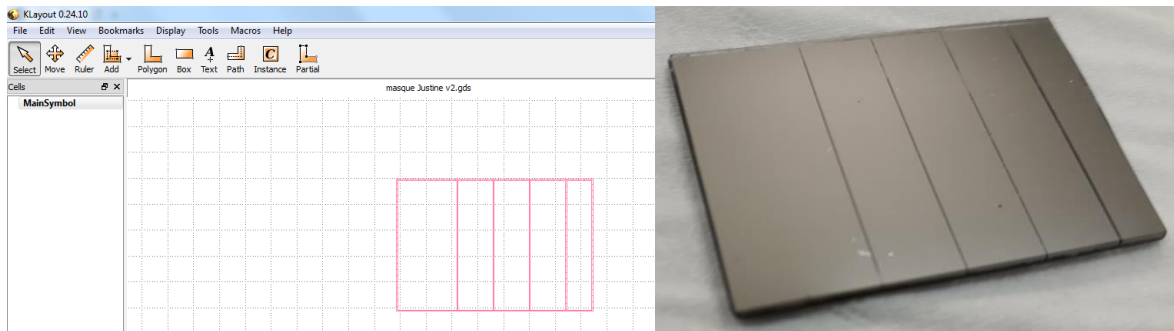


Figure 2-9 : Gravure standard P1 programmée sur KLayout (à gauche)

Photo de la gravure P1 réalisée (à droite)

Les gravures sont réalisées sur des substrats de 9 cm² correspondant à la zone maximale d'insolation disponible sur la machine utilisée. Cette contrainte technique impose à nos modules d'être limités sur leur nombre de cellules en série. De plus, le module alternatif est également limité par les grilles métalliques qui sont les mêmes que les cellules solaires. Ces grilles mesurant 1cm de long, le module alternatif est limité à 3 cellules en série. Le module standard, quant à lui, dispose de moins de contraintes. Le compromis entre pertes de courant et pertes résistives nous a mené à choisir des cellules de 0,7cm de largeur et donc à limiter le module standard à 4 cellules en série.

2.2.2.2. Possibilités offertes par ce procédé

Le procédé de photolithographie permet une grande souplesse dans la réalisation des gravures : modification de la forme du motif, de la taille des cellules, de la largeur du motif de la gravure... La seule limitation est à la surface insolée lors de l'étape 3 (cf Figure 2-8), comme dit précédemment, et ainsi la surface des échantillons utilisés.

Durant ces travaux, nous avons étudié deux facteurs (cf Figure 2-10) : la forme du motif (triangle ou carré) et la largeur de la gravure (de 500 à 150µm).

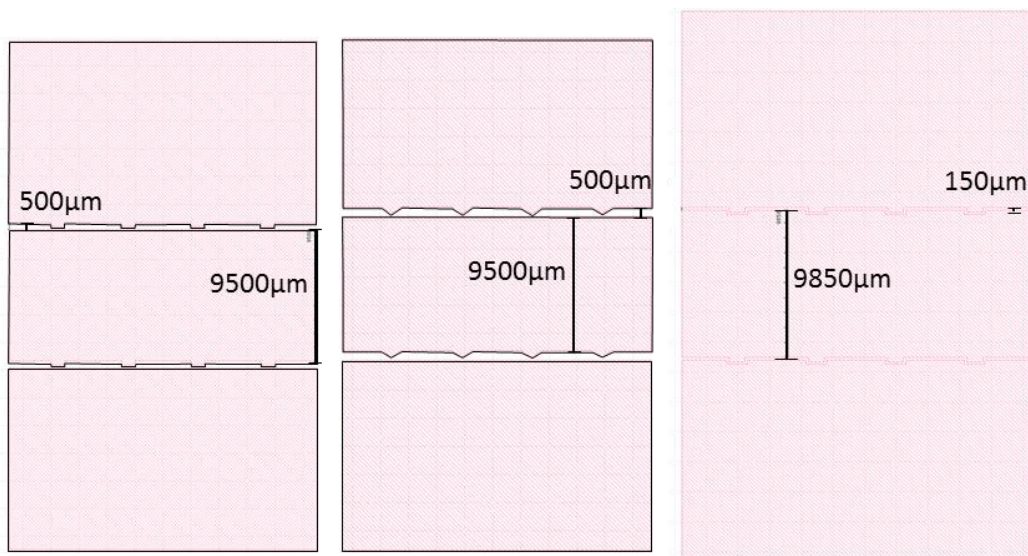


Figure 2-10 : Schématisation des motifs de gravure de la couche mince de molybdène : motif carré, motif triangle ou motif carré et largeur de gravure plus fine

Afin de pouvoir travailler sur des surfaces d'échantillons plus importantes, j'ai eu l'opportunité d'aller réaliser des gravures à l'International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL) sur des substrats de 10x10cm².

L'objectif était de graver des substrats de surface 100cm² avec des largeurs de gravure de 20µm de large. Le procédé a été adapté pour correspondre aux équipements et aux matériels présents sur place. La résine étant différente, la gravure dans un bain de K₃[Fe(CN)₆] n'était pas possible. Les gravures ont donc été réalisées dans un bain d'hypochlorite de sodium.

Un premier test en déposant le substrat à graver tel quel dans le bain d'hypochlorite de sodium a montré qu'il était possible de graver la couche mince de molybdène sur toute son épaisseur. Cependant l'analyse par microscope optique (cf Figure 2-11 a)) a montré que, si dans la zone à graver, le molybdène avait été correctement retiré (sur environ 50µm), un effet de bord avait également entraîné une autre gravure non désirée (sur environ 20 autres microns de largeur). Le temps de gravure très long (15 minutes) aurait permis à la solution de passer sous la résine et de graver le molybdène. Afin de diminuer ce temps de gravure, un deuxième essai a été réalisé avec une agitation manuelle. Le résultat visible en Figure 2-11 b) montre que le même effet s'est produit. Le profil de la gravure réalisé au profilomètre (cf encart Figure 2-11 b)) nous permet de voir qu'une épaisseur d'environ 60nm de molybdène sur 40µm de largeur sont gravés en plus de la largeur visée. Enfin, un dernier essai dans un bain à ultrason a permis d'obtenir les meilleurs résultats avec une gravure très précise de 20µm de largeur.

Le résultat final obtenu par ces gravures est visible en Figure 2-12.

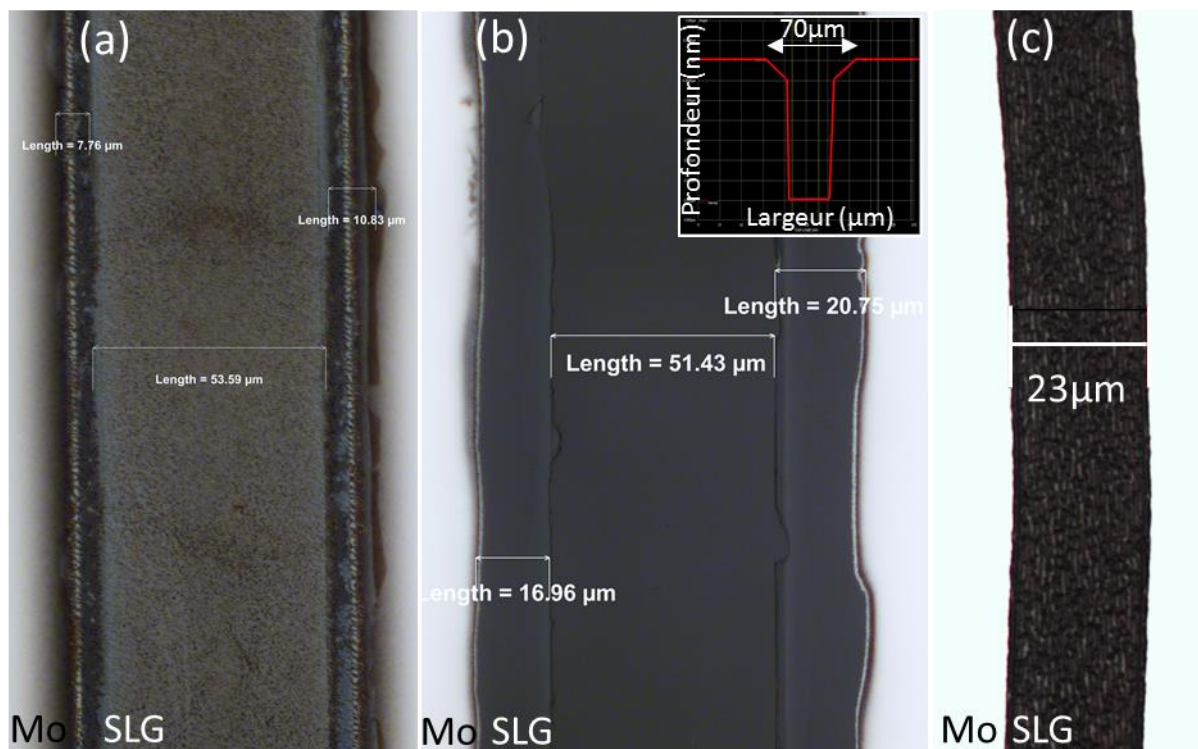


Figure 2-11 : Images obtenues par microscope optique de gravures P1 par photolithographie avec un procédé gravure (a) sans agitation (b) avec agitation manuelle (c) dans un bain à ultrasons. Encart : Profil obtenu de la gravure b) par profilomètre

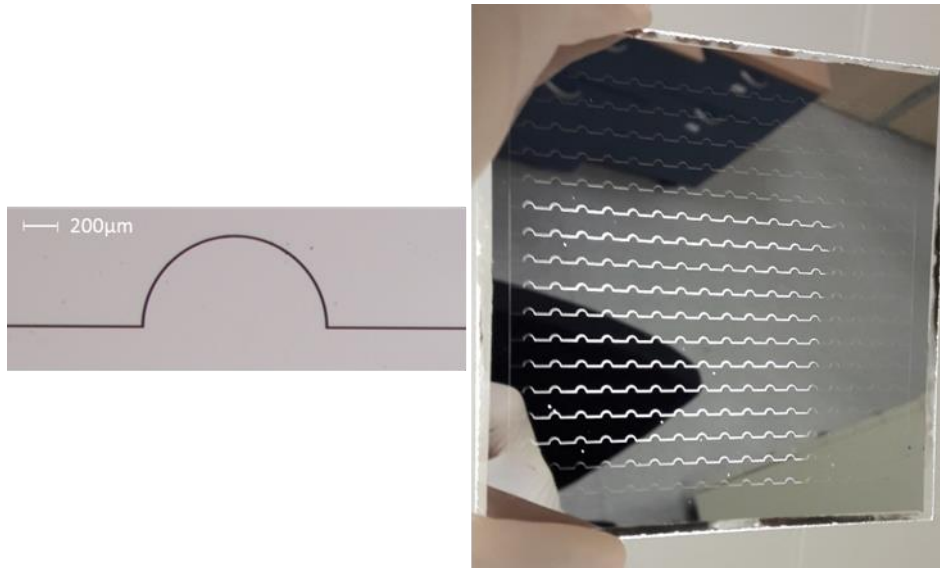


Figure 2-12 : Image par microscopie optique et photographie du substrat de molybdène gravé de 100cm² avec une largeur de gravure de 20µm

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu quels procédés sont utilisés pour fabriquer les cellules solaires ainsi que les modules standards et alternatifs qui seront étudiés dans ce manuscrit. Les procédés de gravures mécanique et par photolithographie ont également été optimisés pour permettre d'obtenir les largeurs de gravure les plus fines et les procédés les plus reproductibles possibles.

Chapitre 3.

**Comparaison des modules solaires à base de couches minces de
Cu(In,Ga)Se₂ standard et alternatif**

Nous allons étudier dans ce chapitre les deux types de modules photovoltaïques présentés dans le paragraphe 1.3., à savoir, un module avec une architecture standard (cf Figure 3-1 a)) et un module grillé alternatif (cf Figure 3-1 b)). Tout d'abord, nous nous intéresserons à l'optimisation du module standard et à la compréhension des mécanismes entrant en jeu. Puis, nous le comparerons au module alternatif grillé afin de comprendre l'origine des pertes occasionnées.

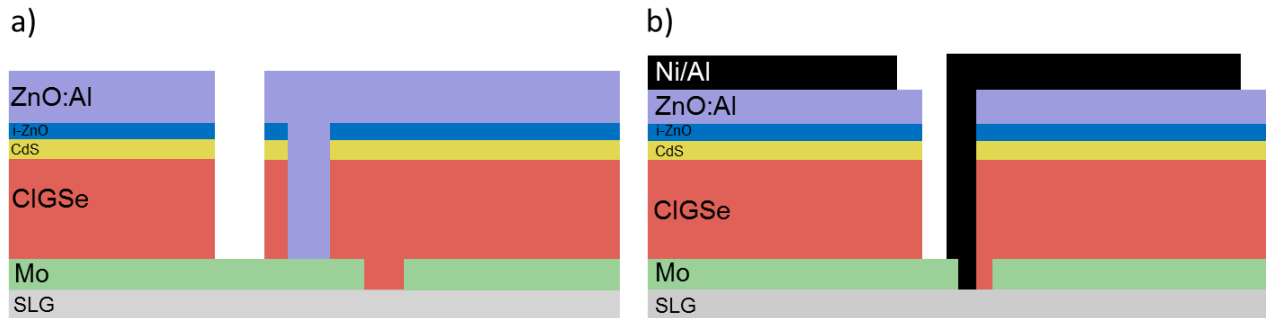


Figure 3-1 : Schémas (a) d'une architecture standard de module à base de CIGSe et (b) d'une architecture alternative de module grillé à base de CIGSe

3.1. Optimisation du module standard

Pour rappel, les modules standards étudiés sont composés de 4 cellules solaires en série. Le substrat utilisé mesure 9cm², les cellules ont une largeur de 0,7cm et une longueur de 2,1cm (cf Figure 3-2). Le module standard a été optimisé afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

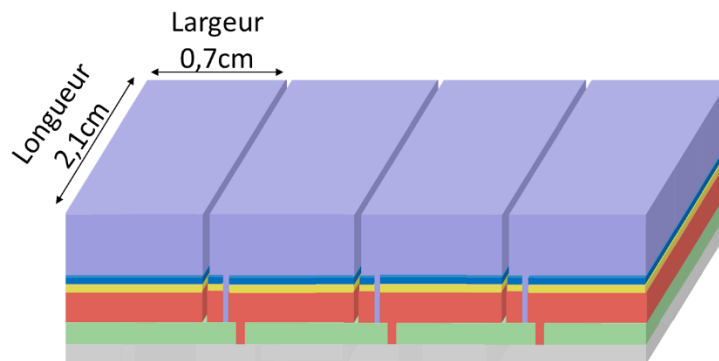


Figure 3-2 : Schéma des 4 cellules mises en série dans un module standard

3.1.1. Gravure P2

La gravure P2 est habituellement réalisée après le dépôt d'i-ZnO car le contact ZnO:Al/Mo est supposé meilleur électriquement que le contact i-ZnO/Mo. Nous avons testé les deux configurations : une gravure P2 réalisée avant le dépôt d'i-ZnO menant à une connexion en série des cellules via le contact i-ZnO/Mo et une gravure réalisée après le dépôt d'i-ZnO menant à une connexion en série par le contact ZnO:Al/Mo. Les deux types de modules ont été mesurés et les résultats électriques du dispositif complet sont présentés avec les courbes J(V) en Figure 3-3. Contrairement à ce qui était présupposé, les modules sont assez similaires, le module

avec le contact i-ZnO/Mo est même légèrement meilleur : V_{OC} , FF et rendement sont améliorés. Pour la suite, il a été décidé de réaliser la gravure P2 avant le dépôt de i-ZnO, car ce dépôt se réalise dans le même bâti que le dépôt de ZnO:Al, il est alors possible de ne pas rompre le vide entre ces deux procédés.

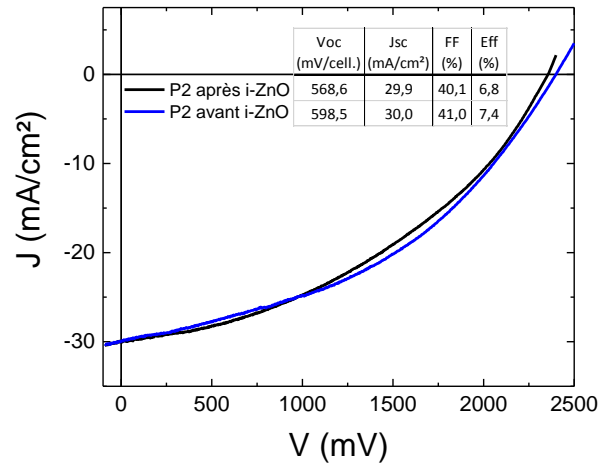


Figure 3-3 : Courbes J(V) d'un module standard de CIGSe dont la gravure P2 a été réalisée avant ou après le dépôt de la couche d'i-ZnO

3.1.2. Diminution de la taille des cellules

Les résultats obtenus ici montrent un facteur de forme faible avec notamment une résistance série élevée, qui pourrait être due à des défauts aux interfaces des couches minces. Afin de diminuer la probabilité de présence de ces défauts, la surface des cellules dans le module standard a été réduite à 0,5cm² en effectuant une gravure mécanique dans le sens de la largeur (cf

Figure 3-5 (a)).

Le module standard composé de cellules de 1,5cm² et celui obtenu avec des cellules de 0,5cm² ont été mesurés par J(V). Les courbes correspondantes sont données en Figure 3-4 et les paramètres électriques extraits, en Tableau 1.

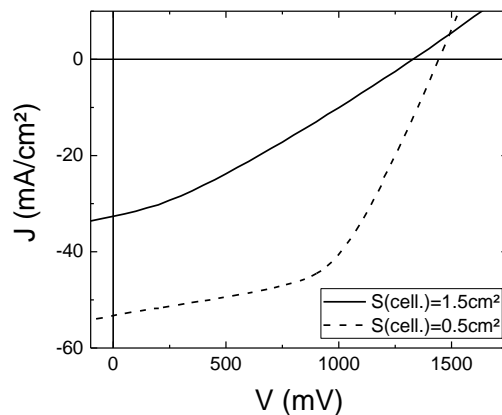


Figure 3-4 : Courbes J(V) de modules CIGSe standards avec des cellules de surfaces différentes

S (cm²)	V_{OC} (mV/cell.)	J_{SC} (mA/cm²)	FF (%)	Eff (%)	R_S (Ω.cm²)	R_{SH} (Ω.cm²)
1,5	340,3	33,6	29,8	3,0*	27	300
0,5	360,9	53,3	53,1	5,7*	8	100

Tableau 1 : Paramètres électriques calculés à partir des courbes J(V) (cf Figure 3-4) pour des modules CIGSe standard avec des cellules de 0,5cm² ou 1,5cm².

*** Les rendements ont été recalculés pour un dispositif avec un J_{SC} de 30mA/cm²**

Les mesures réalisées montrent bien que le facteur de forme est amélioré lorsque les cellules ne mesurent que 0,5cm², il passe de 29,8% pour des cellules de 1,5cm² à 53,1% pour des cellules de 0,5cm². En effet la résistance série mesurée est plus faible pour la cellule de 0,5cm² car les charges photo-générées ont besoin de parcourir une distance plus faible avant d'être collectées et auront donc une probabilité plus faible de se recombiner. De plus, la résistance parallèle est plus faible. Or, les calculs réalisés dans l'Annexe montrent que le facteur de forme est davantage influencé par la résistance série que par la résistance shunt. On en conclut que le FF est plus élevé lorsque la cellule est de plus petite taille.

Par ailleurs, la densité de courant de court-circuit est nettement plus élevée lorsque la cellule mesure 0,5cm² que lorsqu'elle a une surface de 1,5cm². Ce résultat peut être expliqué comme suit : lorsqu'une cellule de 1,5cm² est séparée en trois cellules de 0,5cm², une mise en parallèle de ces cellules est opérée de manière involontaire. Dans la

Figure 3-5 (a), le schéma montre les trois modules composés ici de deux cellules en série. Il est à noter également dans ce schéma l'absence de couche mince de molybdène sous la prise de contact avant (à gauche). Cette particularité a été réalisée afin de réduire le risque de court-circuit lors du dépôt de la couche fenêtre entre ce contact avant et le molybdène de la dernière cellule en série. Dans la

Figure 3-5 (b) est illustrée une gravure incomplète entre les modules, aboutissant à un chemin alternatif pour les électrons et à la mise en parallèle des modules. Cette gravure incomplète pourrait être causée par l'absence de molybdène sur une partie du substrat. En effet, le comportement mécanique de la couche de CIGSe sur une couche de molybdène n'est pas le même que sur le verre. Une couche de MoSe₂ s'est formée durant le dépôt du CIGSe entre

celui-ci et le molybdène entraînant des plans glissants et diminuant ainsi l'adhérence de la couche de CIGSe au molybdène. La gravure mécanique de l'empilement est donc facilitée.

Ainsi, la densité de courant de court-circuit du module résultant de cette mise en parallèle involontaire des cellules correspondra à la somme (effet de la mise en parallèle) des densités de courant minimum (effet de la mise en série) des modules mis en parallèle.

Afin de vérifier ces hypothèses, une étude à l'aide d'une caméra infrarouge a été réalisée. Le module standard a été placé sous la caméra à un faible éclairage et a été polarisé par une tension égale à $2 \cdot V_{OC}$ du module. Une vidéo a ensuite été enregistrée afin de visualiser les effets de cette tension au sein du dispositif, mettant en lumière les chemins des charges ainsi que les zones de forte dissipation de chaleur et donc de résistance très élevée grâce à l'effet Joule ($P=RI^2$). Une photo de cet enregistrement est montrée en Figure 3-6. L'échantillon y est visible avec différentes variations de couleurs représentant la température enregistrée à chaque point. Deux zones rouges apparaissent signalant une température localisée de l'échantillon d'environ 42°C alors que le reste du module atteint des températures d'environ 28°C seulement. Il est à noter que le point rouge localisé sur cet échantillon correspond à un des défauts mentionnés plus tôt.

La tension était appliquée sur le module 2 de cet échantillon, correspondant au module central. Or, des échauffements sont visibles sur l'ensemble de l'échantillon, notamment sur les zones des gravures P1, P2 et P3, correspondant aux résistances décrites dans 1.3.3. Une mise en parallèle additionnelle à la mise en série des cellules semble donc bien avoir lieu.

De plus, il apparaît ici une augmentation localisée importante de la résistance du dispositif au niveau de la prise de contact d'indium, avec un échauffement de 42°C . Ce contact est appliqué à chaud sur la couche de ZnO:Al et pourrait être source de recombinaisons, nous avons donc cherché à le remplacer.

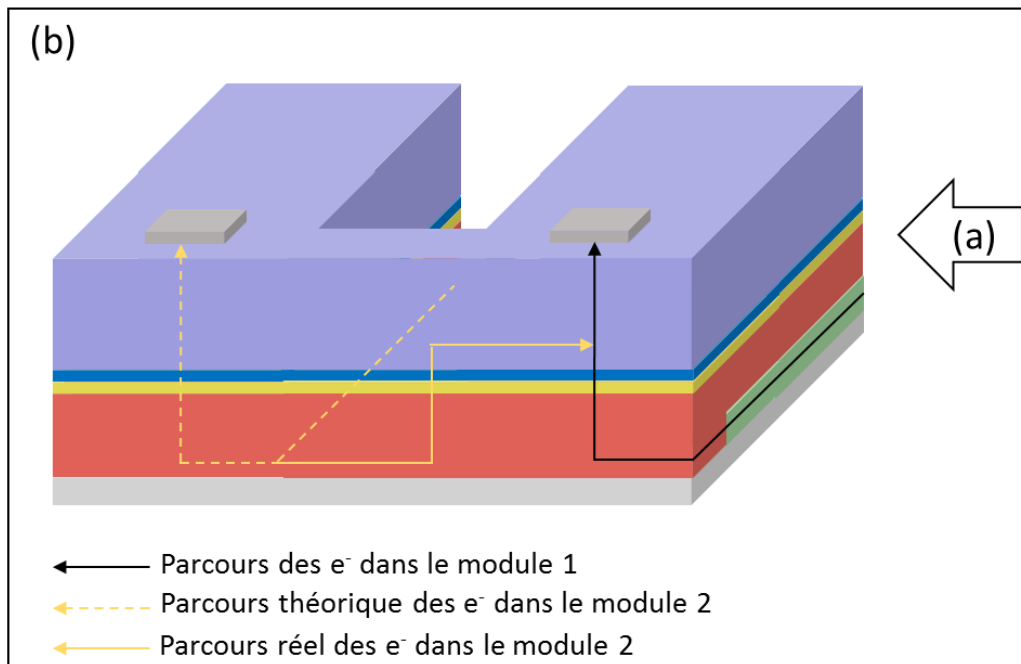
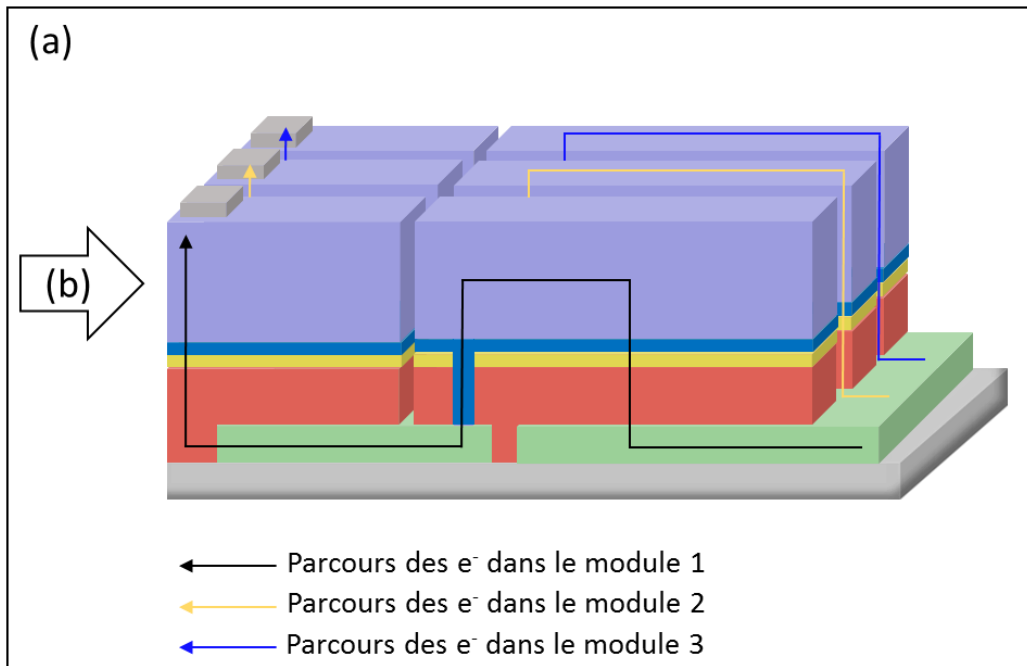


Figure 3-5 : (a) Schéma en coupe de trois modules standards et parcours des électrons dans chaque module (b) Autre vue du schéma en coupe de deux modules standard et parcours théorique et réel des électrons dans chaque module

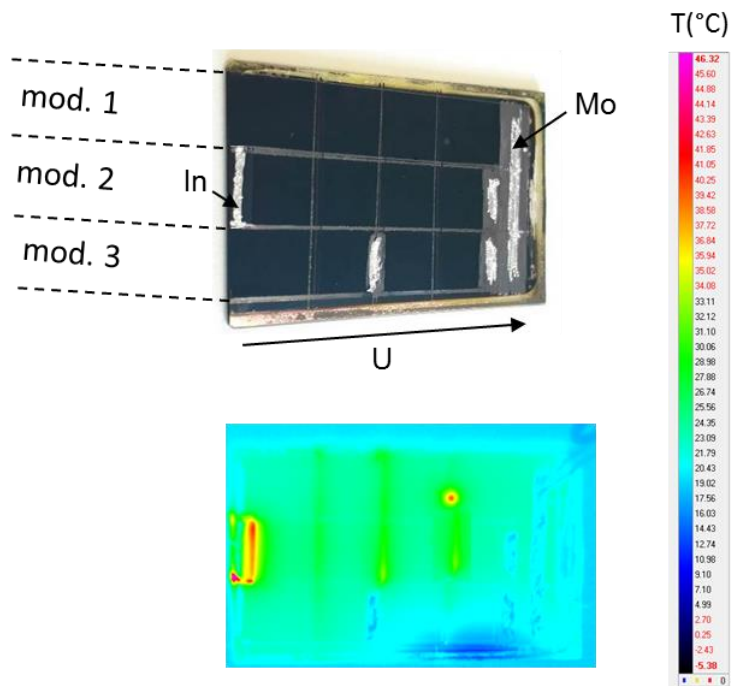


Figure 3-6 : Photo et image infrarouge associée d'un module standard avec des cellules de 0,5cm² et un contact avant d'In appliqué à chaud

3.1.3. Dépôt du contact métallique

Un dépôt par évaporation de nickel et d'aluminium a été réalisé pour le contact avant du module standard, comme cela est utilisé pour les cellules solaires. L'étude par caméra thermique est montrée en Figure 3-7 ainsi que la photo de l'échantillon. Les résultats montrent ici des variations de températures bien plus homogènes avec des zones correspondant au maximum à 35°C. Le dépôt du contact avant par évaporation semble meilleur que celui appliqué à chaud.

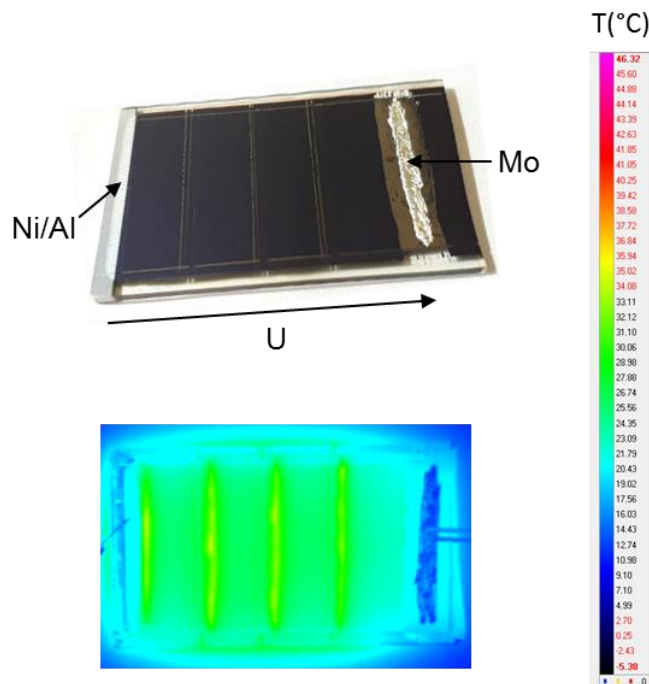


Figure 3-7 : Photo et image infrarouge associée d'un module standard avec des cellules de 0,5cm² et un contact avant de Ni/Al déposé par évaporation

Afin de vérifier l'influence du dépôt du contact métallique sur les propriétés électriques du module, des mesures $J(V)$ ont été réalisées sur des échantillons dont le contact avant a été appliqué à chaud ou par évaporation. Les courbes correspondantes sont données en Figure 3-8, les paramètres électriques extraits sont donnés en Tableau 2.

La tension de circuit ouvert est plus importante lorsque le contact métallique est déposé par évaporation que lorsqu'il est appliqué à chaud.

Par ailleurs, le dépôt du contact métallique par évaporation va permettre de diminuer les recombinaisons à l'interface avant et ainsi d'augmenter la tension de circuit ouvert du dispositif. Le contact par évaporation va également permettre d'obtenir un meilleur facteur de forme. C'est le cas lorsque la cellule mesure $1,5\text{cm}^2$, mais le contraire est observé lorsque la cellule est divisée en $3 \times 0,5\text{cm}^2$: la gravure réalisée afin de diminuer la surface des cellules a dégradé le dispositif.

En conclusion, le contact déposé par évaporation permet d'augmenter le V_{OC} du module standard tandis que l'utilisation de cellule de $0,5\text{cm}^2$ permet de limiter les pertes en résistance série mais ajoute des pertes en résistance shunt. Notre choix s'est donc porté sur un contact métallique évaporé et des cellules en série de $0,5\text{cm}^2$.

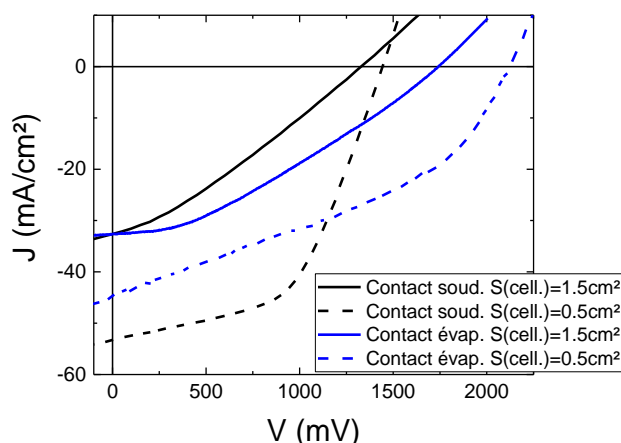


Figure 3-8 : Courbes $J(V)$ de modules CIGSe standards avec différents procédés de dépôts du contact avant et des cellules de surfaces différentes

Type de contact avant	S (cm ²)	V_{oc} (mV/cell.)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Application à chaud	1,5	340,3	33,6	29,8	3,0*	27	300
	0,5	360,9	53,3	53,1	5,7*	8	100
Evaporation	1,5	435,4	32,5	35,9	4,7*	30	546
	0,5	542,1	82,1	40,8	6,6*	12	65

Tableau 2 : Paramètres électriques calculés à partir des courbes $J(V)$ (cf Figure 3-8) pour des modules CIGSe avec un contact avant déposé par application à chaud ou par évaporation et des cellules de $0,5\text{cm}^2$ ou $1,5\text{cm}^2$.

* Les rendements ont été recalculés pour un dispositif avec un J_{sc} de 30mA/cm^2

3.2. Comparaison avec les modules solaires alternatifs

3.2.1. Simulation numérique

Afin d'évaluer les différences entre les trois dispositifs, à savoir une cellule, un module standard et un module alternatif, des calculs ont été réalisés avec la plateforme Matlab en partant du modèle à une diode vu dans l'équation (1-10).

Deux critères ont été pris en compte afin de calculer la différence de performances électriques entre modules et cellule :

- les pertes optiques via l'absorption de la couche mince de ZnO:Al et la perte de surface active engendrée par le procédé de modularisation.
- les pertes résistives (en série ou en parallèle).

3.2.1.1. Pertes optiques

L'absorption du ZnO:Al sera différente entre la cellule et le module alternatif d'un côté et le module standard de l'autre. En effet, l'épaisseur de la couche de ZnO:Al est plus importante dans le cas d'un module standard, elle absorbera donc davantage les photons. Ce paramètre est pris en compte par le calcul du courant photogénéré :

$$J_{ph} = \int \Phi \cdot QE_{ext} d\lambda \quad (3-1)$$

Avec Φ le flux de photons incidents et QE_{ext} le rendement quantique externe de la cellule.

- Le rendement quantique externe peut être défini ainsi :

$$QE_{ext} = [1 - R_{eff}][1 - A_{ZnO:Al}][1 - A_{CdS}] \cdot QE_{int} \quad (3-2)$$

Avec R_{eff} la réflexion de la cellule, $A_{ZnO:Al}$ l'absorption dans le ZnO:Al, A_{CdS} l'absorption dans le CdS et QE_{int} le rendement quantique interne de la cellule.

Dans nos calculs, la variation de la réflexion avec l'épaisseur de ZnO:Al n'a pas été prise en compte. Un rendement quantique externe de référence est utilisé pour réaliser ces calculs dont l'épaisseur de ZnO:Al est connue.

$$A_{ZnO:Al} = 1 - T_{ZnO:Al} = 1 - e^{-\alpha t_{ZnO:Al}} \quad (3-3)$$

Où $T_{ZnO:Al}$ est la transmittance du ZnO:Al, α le coefficient d'absorption et $t_{ZnO:Al}$ l'épaisseur de la couche de ZnO:Al.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3-4)$$

Où k est le coefficient d'extinction et λ est la longueur d'onde de la radiation incidente. α a été calculé au sein du laboratoire par E. Léonard [74].

- Le flux de photons incidents peut être calculé :

$$\phi(\lambda) = \frac{H(\lambda)}{q E} \quad (3-5)$$

Avec H la densité de puissance lumineuse par unité de longueur d'onde du spectre AM1.5G, q la charge d'un électron et E l'énergie d'un photon.

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (3-6)$$

Où h est la constante de Planck, c la célérité, λ la longueur d'onde d'un photon.

De plus, les surfaces totales et inactives ont été mesurées sur nos échantillons. La surface inactive correspond à la somme de la surface ombrée par les grilles et de la surface utilisée pour réaliser les gravures. De plus, la perte de surface active a été estimée en mesurant le ratio $\frac{S_{inactive}}{S_{totale}}$. Les résultats obtenus sont donnés ici :

	Cellule	Module alternatif	Module standard
Surface totale (mm ²)	50	47,5	30
Ombre par les grilles (mm ²)	1	0,8	0
Surface gravures (mm ²)	0	2,5	4
Surface inactive (mm ²) (= ombre + gravures)	1	3,3	4
Perte de surface active (= $\frac{S_{inactive}}{S_{totale}}$)	2 %	7 %	13,3 %

Le module standard présente une perte de surface active presque deux fois plus importante que le module alternatif. La mise en série des cellules dans le module alternatif augmente de 5% absolu les pertes de surface active par rapport à une cellule solaire.

3.2.1.2. Pertes résistives

Afin de prendre en compte les pertes résistives, la résistance série a été calculée. Elle correspond à la somme de l'ensemble des résistances présentes au sein du dispositif solaire et représentées dans la Figure 3-9. Le calcul de chacune de ces résistances est détaillé ci-dessous [75] :

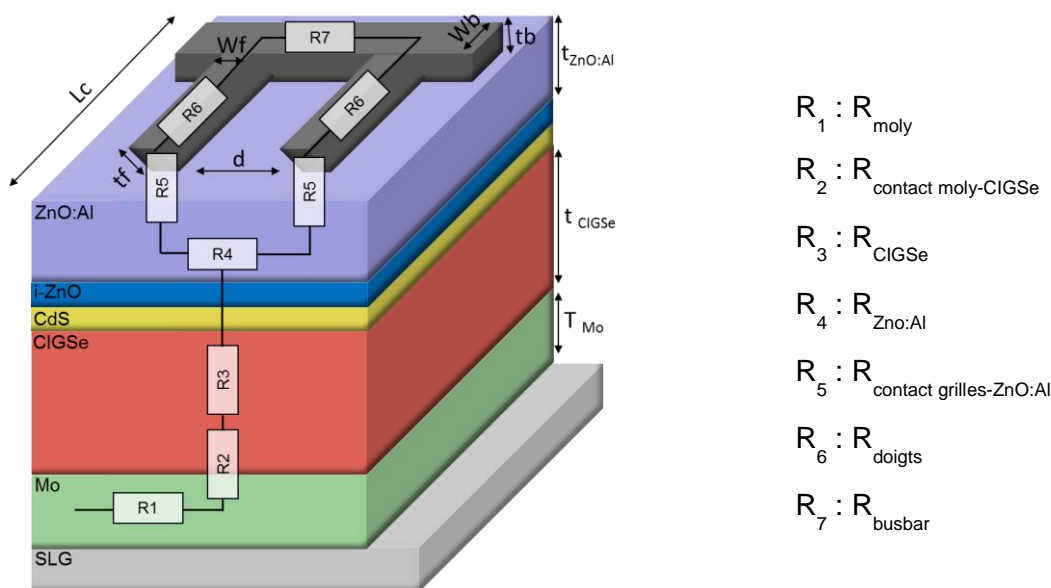


Figure 3-9 : Schéma des pertes résistives dans une cellule solaire à base de CIGSe

Les résistances des couches de CdS, i-ZnO et aux interfaces Mo/CIGSe, CIGSe/CdS et CdS/ZnO sont considérées comme négligeables.

$$R_{\text{moly}} = R_{\text{sheet moly}} \frac{Lc^2}{3} \quad (3-7)$$

Où $R_{\text{sheet moly}}$ est la résistance dans la couche de molybdène et Lc est la longueur de la cellule

$$R_{\text{CIGSe}} = \rho_{\text{CIGSe}} \cdot t_{\text{CIGSe}} \quad (3-8)$$

Où ρ_{CIGSe} est la résistivité du CIGSe et t_{CIGSe} est l'épaisseur de CIGSe.

$$R_{\text{ZnO:Al}} = \frac{R_{\text{sheet ZnO:Al}} \cdot d^2}{12} = \frac{\rho_{\text{ZnO:Al}} \cdot d^2}{t_{\text{ZnO:Al}} \cdot 12} \quad (3-9)$$

Où $R_{\text{sheet ZnO:Al}}$ est la résistance de la couche de ZnO:Al, d est la distance entre deux doigts de la grille métallique, $\rho_{\text{ZnO:Al}}$ la résistivité de la couche mince de ZnO:Al et $t_{\text{ZnO:Al}}$ son épaisseur.

$$R_{\text{contact grilles-ZnO:Al}} = \frac{d}{2} \sqrt{\rho_{\text{contact GZ}} \cdot R_{\text{sheet ZnO:Al}}} \coth Wf \cdot \sqrt{\frac{R_{\text{sheet ZnO:Al}}}{\rho_{\text{contact GZ}}}} \quad (3-10)$$

Où d est la distance entre deux doigts de la grille métallique, $\rho_{\text{contact GZ}}$ est la résistivité de contact entre les grilles et le ZnO:Al, $R_{\text{sheet ZnO:Al}}$ est la résistance dans la couche de ZnO:Al et Wf est la largeur du doigt.

$$R_{\text{doigts}} = \frac{\rho_{\text{metal}} \cdot d \cdot Lf^2}{3 \cdot Wf \cdot tf} \quad (3-11)$$

Où ρ_{metal} est la résistivité du métal, Lf est la longueur du doigt, Wf est la largeur du doigt et tf l'épaisseur du doigt.

$$R_{\text{busbar}} = \frac{m^2 \cdot Lf \cdot \rho_{\text{metal}} \cdot d^2}{12 \cdot Wb \cdot t_{\text{bus}}} \quad (3-12)$$

Où m le nombre de doigts, Lf est la longueur du doigt, ρ_{metal} est la résistivité du métal, d est la distance entre deux doigts de la grille métallique, Wb est la largeur du busbar et t_{bus} est l'épaisseur du busbar.

Pour les modules, il a été ajouté les résistances de contact nécessaires pour la mise en série des cellules : résistance entre le ZnO:Al et le Mo pour le module standard et la résistance entre les grilles et le Mo pour le module alternatif.

$$R_{\text{contact grilles - Mo}} = 0 \quad (3-13)$$

La résistance de contact entre deux métaux est considérée comme nulle.

$$R_{\text{contact ZnO:Al - Mo}} = 0 \quad (3-14)$$

Wennerberg *et al* [73] ont mesuré une résistance de contact entre le ZnO:Al et le Mo de $0,8\text{m}\Omega.\text{cm}^2$. Nous considérerons cette résistance comme étant négligeable devant les autres résistances.

Le calcul des résistances série totales est résumé ci-dessous :

	$R_{\text{Série}} =$
<i>Cellule</i>	$R_{\text{Mo}} + R_{\text{CIGSe}} + R_{\text{ZnO:Al}} + R_{\text{contact grilles-ZnO:Al}} + R_{\text{finger}} + R_{\text{busbar}}$
<i>Module alternatif</i>	$R_{\text{Mo}} + R_{\text{CIGSe}} + R_{\text{ZnO:Al}} + R_{\text{contact grilles-ZnO:Al}} + R_{\text{finger}} + R_{\text{busbar}} + R_{\text{contact Mo- grilles}}$
<i>Module standard</i>	$R_{\text{Mo}} + R_{\text{CIGSe}} + R_{\text{ZnO:Al}} + R_{\text{contact Mo-ZnO:Al}}$

Les différentes valeurs choisies pour réaliser cette simulation sont listées dans l'

3.2.1.3. Résultats de la simulation numérique

Les différentes résistances ont été calculées et sont résumées dans le Tableau 3..

Les résistances série de la cellule et du module alternatif sont équivalentes car la résistance de contact entre les grilles métalliques et le molybdène est faible. De plus, la résistance du module standard est plus élevée et vaut 2,48 $\Omega.cm^2$. Cette différence s'explique par la perte résistive de la couche de ZnO:Al qui doit transporter les charges sur une distance plus grande dans le cas du module standard. En effet, le transport des charges dans les cellules et les modules alternatifs doit se faire jusqu'aux grilles sur une distance de 0,15cm alors que cette distance est de 0,7cm pour les modules standards.

($\Omega.cm^2$)	Cellule	Mod. alt.	Mod. std.
R_{Mo}	0,03	0,03	0,02
R_{CIGSe}	0,01	0,01	0,01
$R_{ZnO:Al}$	0,30	0,30	2,45
$R_{contact\ grilles-ZnO:Al}$	0,11	0,11	
R_{finger}	0,21	0,21	
R_{busbar}	0,03	0,03	
$R_{série}$	0,69	0,69	2,48

Tableau 3 : Calculs des résistances dans une cellule, un module alternatif et un module standard

Les différents paramètres électriques pour la cellule solaire, le module alternatif et le module standard ont été calculés comme décrit précédemment et sont représentés en fonction de la résistance shunt du dispositif (Figure 3-10) qui pourra varier et être assez faible dans le cas des modules à cause des procédés de gravure (cf schéma équivalent proposé en 1.3.3).

La densité de courant de court-circuit ainsi que la tension de circuit ouvert apparaissent ici meilleures pour la cellule puis le module alternatif et enfin le module standard, ces différences sont dues à la perte de surface active dans les modules et donc à la diminution du courant photogénéré. Par ailleurs, le facteur de forme est équivalent pour la cellule et pour le module alternatif car les résistances série utilisées pour les calculs sont identiques. Le facteur de forme du module standard par contre est bien inférieur. Les tensions de circuit ouvert des trois dispositifs sont équivalentes, d'après les calculs. Enfin, le rendement de la cellule solaire apparaît plus élevé que celui des modules.

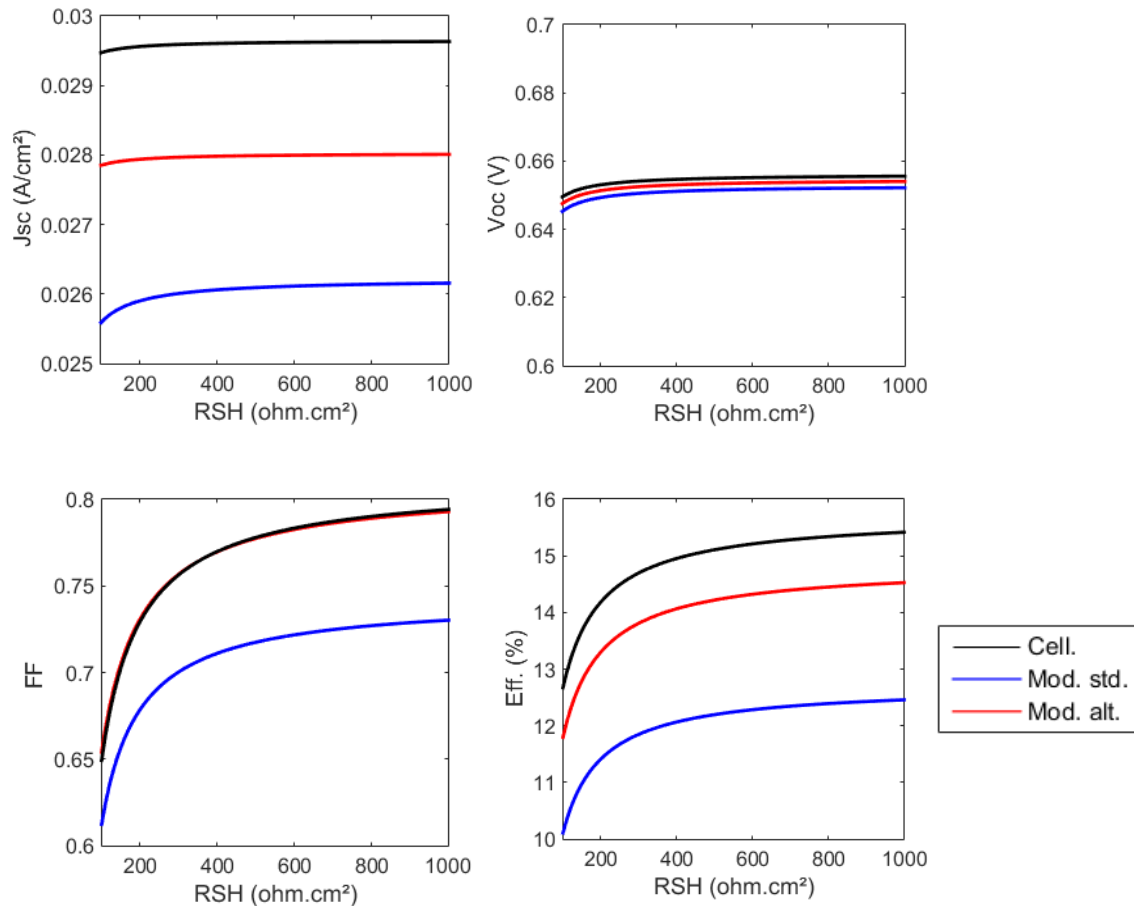


Figure 3-10 : Calculs des paramètres électriques d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif de CIGSe en fonction de la résistance shunt du dispositif

3.2.2. Sous concentration

Les pertes résistives dans la couche mince d'AZO semblent plus faibles pour le module alternatif que le module standard. Ainsi, nous avons souhaité augmenter l'éclairement appliqué à nos dispositifs, i.e. le courant photogénéré, afin de vérifier cette hypothèse.

3.2.2.1. Etude expérimentale

Les trois dispositifs présentés ici ont été réalisés comme décrit en 2.1 : l'ensemble des dépôts a été fait simultanément. Le module standard est composé de 4 cellules en série et le module alternatif de 3 cellules en série, pour les raisons évoquées en 2.2.2.1.

Ces dispositifs ont été soumis à un système composé de filtres optiques ou de lentilles optiques afin de concentrer le flux lumineux. Des mesures $J(V)$ ont été réalisées et les valeurs des J_{SC} ont été extraites de ces courbes. La mesure sous un faisceau incident de 1000W/m^2 (i.e. 1 soleil) sera considérée comme notre référence et utilisée afin de calculer la concentration lumineuse des autres mesures.

$$\frac{G}{G_{ref}} = \frac{J_{SC}}{J_{SCref}} \quad (3-15)$$

Avec G l'éclairement du dispositif, G_{ref} l'éclairement de référence (i.e. 1 soleil), J_{SC} la densité de courant de court-circuit du dispositif et J_{SCref} la densité de courant de court-circuit du dispositif mesuré à 1 soleil.

L'ensemble des courbes correspondant à la cellule, au module standard et au module alternatif est visible en Figure 3-11. Les paramètres électriques ont été extraits de ces courbes et sont présentés en Figure 3-12 (à gauche) pour chaque dispositif.

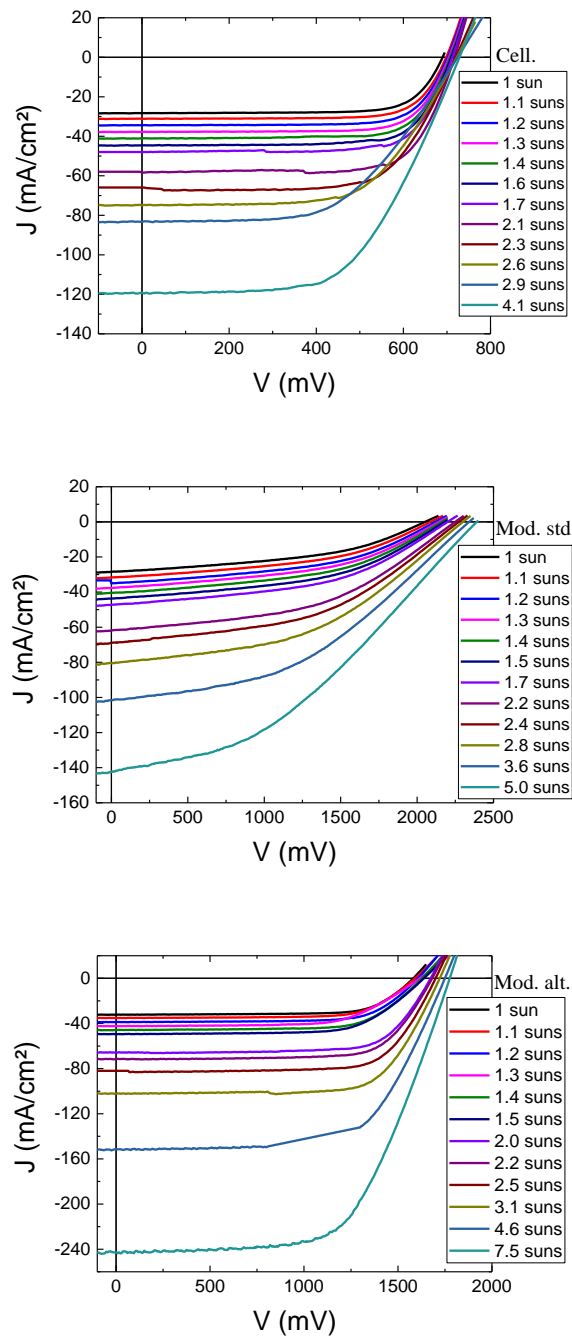


Figure 3-11 : Mesures J(V) d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif CIGSe soumis à une concentration variant de 1 soleil à 7,5 soleils

Discussions sur les résultats :

- *Densité de courant de court-circuit*

Tout d'abord, on remarque que les trois dispositifs étudiés ici présentent la même tendance, à savoir une proportionnalité de la densité de courant de court-circuit avec l'intensité lumineuse comme prévue par la théorie :

$$J_{SC}(G) = J_{SC\ STC} \frac{G}{G_{STC}} \quad (3-16)$$

Avec J_{SC} la densité de courant de court-circuit, G l'éclairement reçu par le dispositif, et STC les conditions de mesure standard (cf 1.1.3)

- *Tension de circuit ouvert*

Ces mesures montrent que le V_{OC} augmente également avec l'éclairement, mais cette fois-ci de manière logarithmique Ce résultat est vérifié par la théorie :

$$V_{OC}(G) = V_{OC\ STC} + \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{G}{G_{STC}} \right) \quad (3-17)$$

Avec V_{OC} la tension de circuit ouvert, G l'éclairement reçu par le dispositif, STC les conditions de mesure standard (cf 1.1.3), n le facteur d'idéalité, k la constante de Boltzmann, T la température et q la charge élémentaire d'un électron.

Par ailleurs, le V_{OC} de la cellule solaire est supérieur à celui des modules standard et alternatif.

- *Facteur de forme*

Les mesures effectuées montrent une valeur de concentration lumineuse optimale pour le facteur de forme qui est différent suivant les dispositifs. On remarque que les facteurs de forme de la cellule et du module alternatif atteignent tous deux un maximum vers 76% alors que le module standard que nous avons fabriqué n'atteint que 47% de facteur de forme. De plus, le module alternatif atteint son optimum pour une illumination de 2,5 soleils, le module standard l'atteint vers 2 soleils et la cellule solaire possède le meilleur facteur de forme pour une illumination d'environ 1,5 soleil. Ainsi, le module alternatif semble être plus tolérant aux fortes concentrations lumineuses.

- *Rendement*

Enfin, le rendement présente les mêmes variations que le facteur de forme. A savoir : il présente également un optimum, différent pour chaque dispositif. La cellule obtient des rendements de 15% pour une concentration lumineuse de 2 soleils et le module alternatif atteint 13,7% à 3 soleils, alors que le module standard n'atteint que 7,4% à 2 soleils.

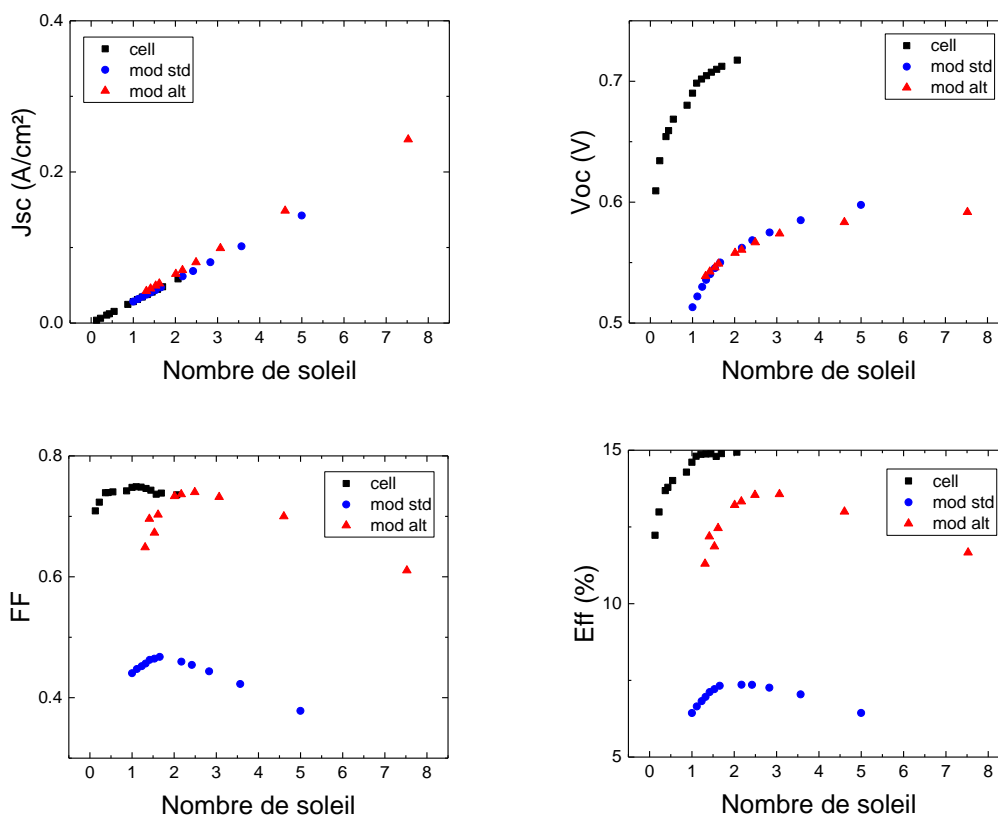


Figure 3-12 : Paramètres électriques expérimentaux d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif de CIGSe en fonction de la concentration lumineuse

3.2.2.2. Etude théorique

Afin d'interpréter ces mesures expérimentales, des calculs théoriques ont été réalisés. Le modèle utilisé est le même que celui décrit au paragraphe 3.2., seulement la concentration lumineuse a été modifiée en multipliant la densité lumineuse H :

$$\phi = \frac{a \cdot H}{q E} \quad (3-18)$$

Avec a un coefficient multiplicateur, H la densité de puissance lumineuse, q la charge d'un électron et E l'énergie d'un photon.

Différentes valeurs de résistance série et parallèle ont été choisies afin de modéliser les pertes résistives des modules solaires. Les calculs réalisés en 3.2.1.3 ont permis de déterminer les résistances série des dispositifs, ainsi pour une cellule solaire : $R_{SH} = 1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_S = 0,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et pour un module standard : $R_{SH} = 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_S = 2,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Un troisième cas de figure a été également modélisé afin de decorréler l'effet de la résistance série et de la résistance shunt sur les performances électriques de nos dispositifs. Ce troisième cas de figure correspond à : $R_{SH} = 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_S = 0,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Les résultats correspondants pour une concentration lumineuse comprise entre 1 et 10 soleils sont donnés en Figure 3-13.

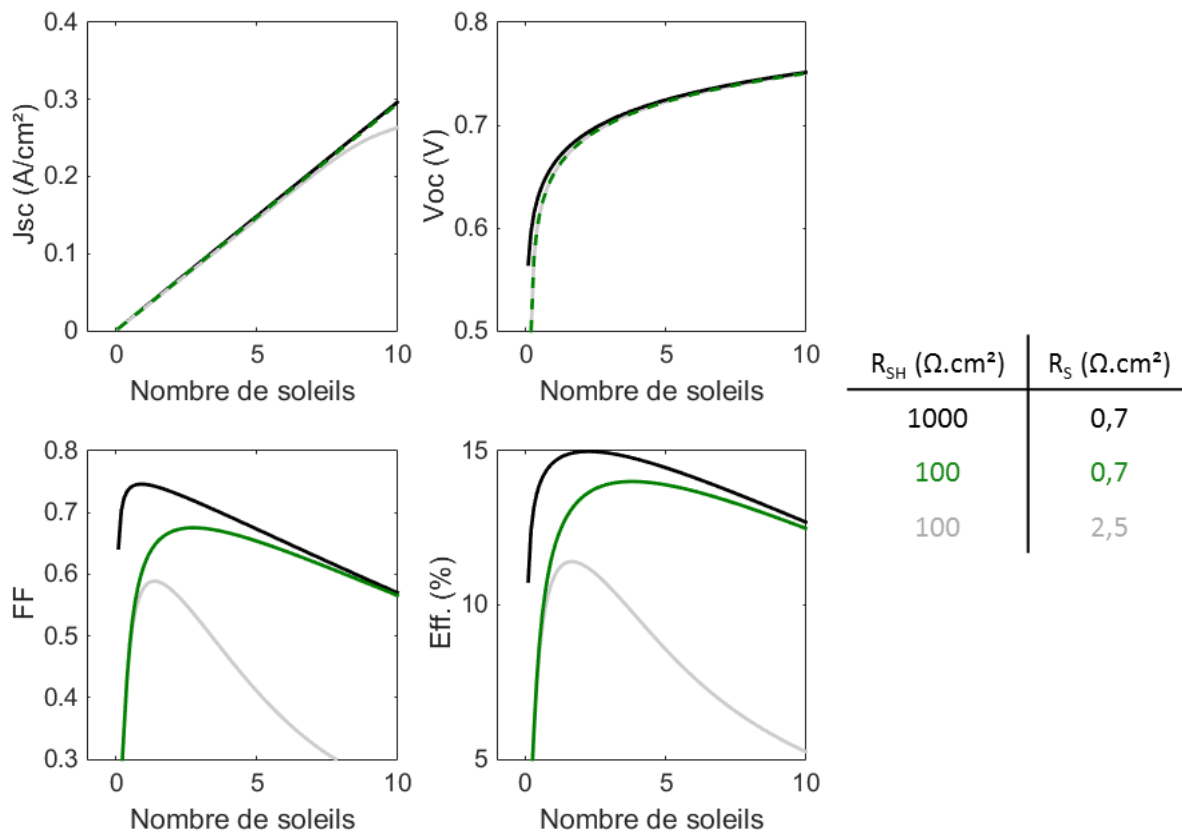


Figure 3-13 : Calculs des paramètres électriques pour un dispositif photovoltaïque à base de CIGSe en fonction de la concentration lumineuse pour différentes valeurs de résistance

- *Densité de courant de court-circuit*

Les calculs montrent que la densité de courant croît proportionnellement avec l'éclairement et qu'elle est légèrement diminuée aux forts éclaircements lorsque la résistance série est importante.

- *Tension de circuit ouvert*

La tension de circuit ouvert croît avec le logarithme de l'éclairement, comme cela a été montré par les calculs.

- *Facteur de forme*

Les résultats des calculs montrent que lorsque l'on considère une cellule peu soumise aux effets des résistances parasites (courbe noire), le facteur de forme montre peu de variations avec l'illumination. Lorsque la résistance shunt est dégradée (courbe verte), on observe que le facteur de forme diminue aux faibles éclaircements. Ce résultat peut être rapproché des calculs obtenus pour la puissance maximale (cf Figure 3-14). En effet, cette puissance maximale diminue également légèrement lorsque la résistance shunt diminue. De plus, lorsque la résistance série est augmentée, la puissance maximale ainsi que le facteur de forme sont plus faibles pour des concentrations lumineuses plus importantes.

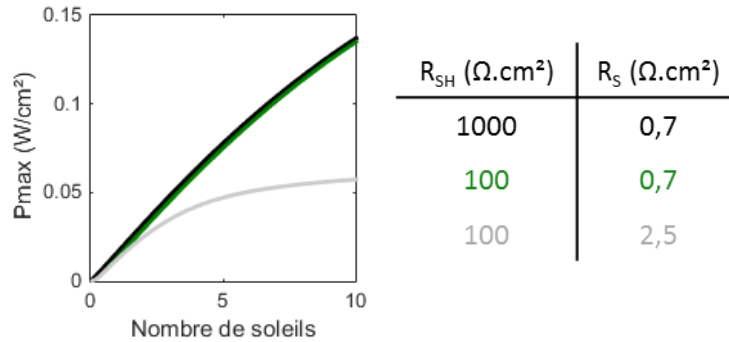


Figure 3-14 : Calculs de la puissance maximale d'une cellule solaire en fonction de l'éclairement et des résistances série et parallèle

- *Rendement*

Les résultats des calculs montrent que le rendement est d'abord peu impacté par la variation d'illumination. Puis, lorsqu'une résistance shunt plus faible est appliquée à la cellule, le rendement est diminué, principalement aux faibles éclaircissements. Enfin, lorsque la résistance série est augmentée, le rendement diminue pour les grandes illuminations.

3.2.2.3. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux

Ces résultats théoriques ne correspondent pas exactement aux résultats expérimentaux obtenus mais ont permis de montrer l'impact des différentes résistances. De nouvelles simulations ont été réalisées afin de correspondre davantage aux mesures effectuées. Celles-ci sont données en Figure 3-15 et comparées avec les valeurs expérimentales présentées plus tôt.

Les paramètres utilisés pour réaliser cette simulation sont les suivants :

	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{SH} ($\Omega.cm^2$)	I_0 (A/cm^2)
<i>Cellule (courbe noire)</i>	0,7	1000	1.10^{-9}
<i>Module alternatif (courbe rouge)</i>	0,7	1000	5.10^{-9}
<i>Module standard (courbe bleue)</i>	2,5	30	5.10^{-9}

On remarque ici que la cellule et le module alternatif présentent très peu de pertes résistives contrairement au module standard. De plus, les courants de saturation inverse I_0 de nos modules sont plus faibles que celui de la cellule : $1.10^{-9}A/cm^2$ pour la cellule contre $5.10^{-9}A/cm^2$ pour les modules. Enfin, les calculs du facteur de forme pour le module alternatif sont décalés vers les plus faibles concentrations lumineuses, ce qui engendre une différence entre théorie et expérimental pour le rendement. Ce décalage n'a pas pu être pris en compte dans les calculs.

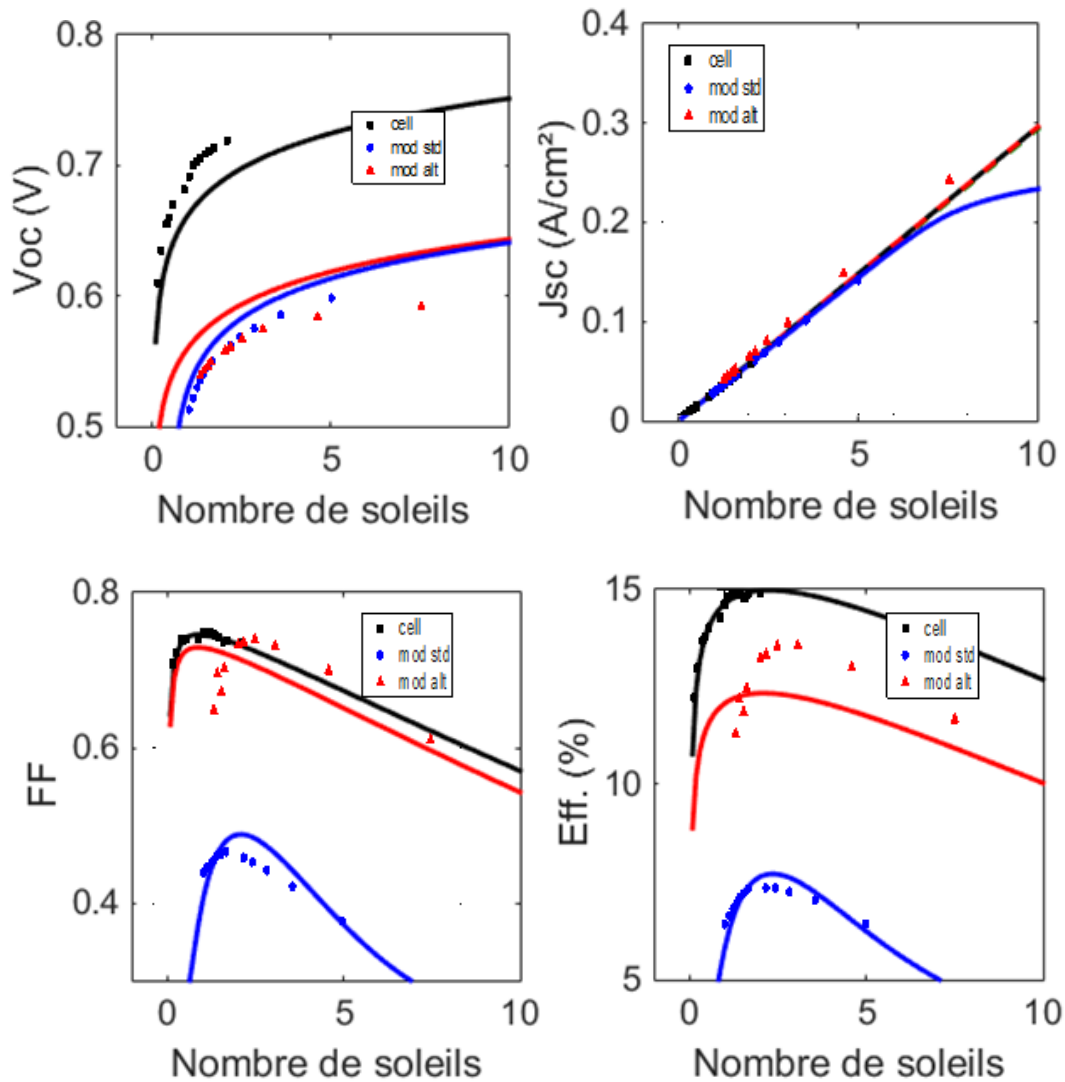


Figure 3-15 : Paramètres électriques expérimentaux (points) et calculés (trait plein) d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif de CIGSe en fonction de la concentration lumineuse

3.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était, dans un premier temps, d'optimiser le module fabriqué de manière standard en industrie. Pour ce faire, différents paramètres ont été étudiés : la gravure P2, la dimension des cellules solaires mises en série et le dépôt du contact métallique.

Ainsi optimisés, les modules standards ont, dans un second temps, été comparés avec les modules alternatifs proposés dans ce manuscrit. Des premiers calculs théoriques ont montré que l'ajout de la grille métallique dans les modules alternatifs leur conférait une meilleure tolérance à la qualité de la couche fenêtre par rapport aux modules standards. Ces résultats préliminaires ont mené à une étude expérimentale où les différents modules ont été soumis à un flux lumineux à différentes concentrations. Il a ainsi été confirmé que les pertes résistives étaient plus faibles avec l'architecture alternative, limitant les pertes entre modules et cellules, prouvant l'intérêt de ce dispositif par rapport aux modules industriels.

Chapitre 4.
Module solaire alternatif à base de Cu(In,Ga)Se_2

Nous allons maintenant nous concentrer sur les modules alternatifs. Dans une première partie, nous nous attarderons sur leurs optimisations afin d'obtenir des dispositifs à hauts rendements. Puis dans une seconde partie, nous donnerons des éléments de réponse afin de comprendre les différences de performances obtenues entre les cellules photovoltaïques et les modules. Enfin, nous concluons avec un dispositif photovoltaïque réalisé entièrement sous vide.

4.1. Optimisation du module alternatif à base de CIGSe

L'objectif de cette partie est d'obtenir le module alternatif à base de CIGSe avec le plus haut rendement possible. Pour ce faire, nous allons étudier l'impact de l'épaisseur d'AZO sur les performances du module ainsi que celui de la gravure P1.

4.1.1. Couches minces de ZnO:Al

Nous allons à présent nous intéresser plus spécifiquement à la couche de ZnO:Al et à son épaisseur. L'objectif de cette partie sera de déterminer l'impact d'une diminution de l'épaisseur de ZnO:Al sur les propriétés de la couche et sur les performances photovoltaïques du dispositif final.

En premier lieu, des dépôts de ZnO:Al ont été réalisés sur verre avec différents temps de procédé puis ils ont été caractérisés. Des dispositifs complets ont ensuite été réalisés et mesurés afin de conclure sur l'épaisseur optimale de ZnO:Al au sein du dispositif photovoltaïque.

Le temps de dépôt étant proportionnel à l'épaisseur de ZnO:Al, comme présenté sur la Figure 4-1, nous parlerons de l'épaisseur d'AZO dans la suite de cette étude.

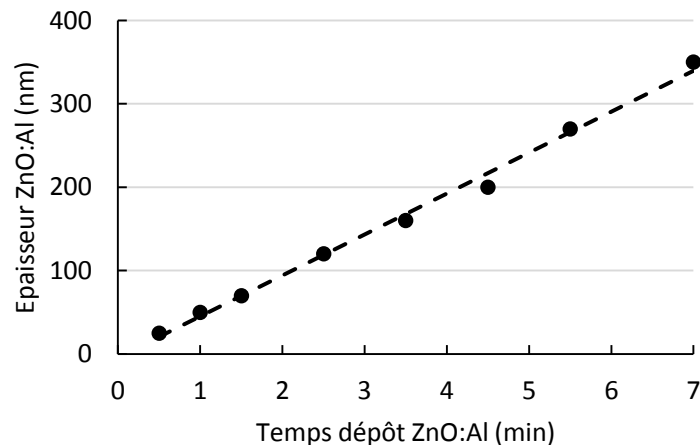


Figure 4-1 : Épaisseur de la couche mince de ZnO:Al en fonction du temps de dépôt

4.1.1.1. Propriétés cristallines

Afin d'étudier les propriétés cristallines des différentes couches minces obtenues, une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) a été réalisée sur des échantillons d'AZO d'épaisseurs 25nm, 70nm, 120nm, 200nm et 350nm déposés sur verre. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 4-2. Les couches obtenues sont toutes cristallisées et présentent une

orientation préférentielle (002) à 34°. L'intensité de ce pic (002) augmente avec l'épaisseur d'AZO.

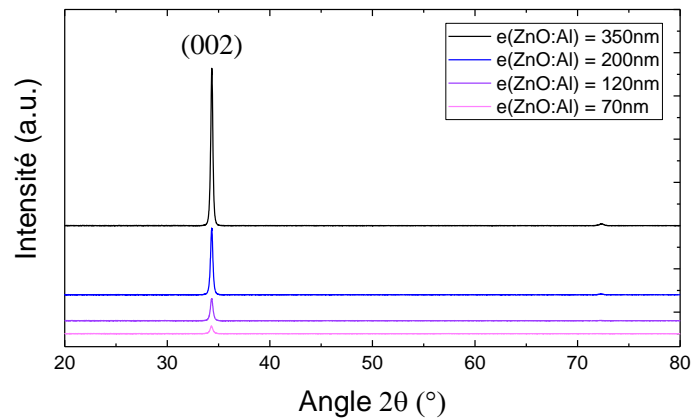


Figure 4-2 : Diffractogramme DRX de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs comprises entre 70 et 350nm

Cette analyse DRX permet d'obtenir la largeur à mi-hauteur du pic des couches déposées. A l'aide de la méthode de Scherrer, celle-ci nous permet d'obtenir le diamètre moyen D des cristallites.

$$D = \frac{k \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (4-1)$$

Avec k un facteur de correction prenant en compte l'élargissement de l'appareil, λ la longueur d'onde du rayonnement X, $FWHM$ la largeur à mi-hauteur du pic, θ l'angle de la position du pic divisé par deux.

Son évolution est donnée en fonction de l'épaisseur de la couche dans la Figure 4-3. L'analyse de la taille des cristallites nous indique qu'une augmentation a lieu : le diamètre moyen des cristallites passe de 9,5nm pour une épaisseur de 25nm de ZnO:Al à 35,2nm pour une couche de 350nm. En effet, la taille moyenne des cristallites va augmenter grâce à l'augmentation de la température du substrat sous l'effet du bombardement ionique prolongé lorsque le dépôt est plus long [48]–[51], [76]. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des films minces de ZnO:Al va permettre d'améliorer la cristallinité des couches.

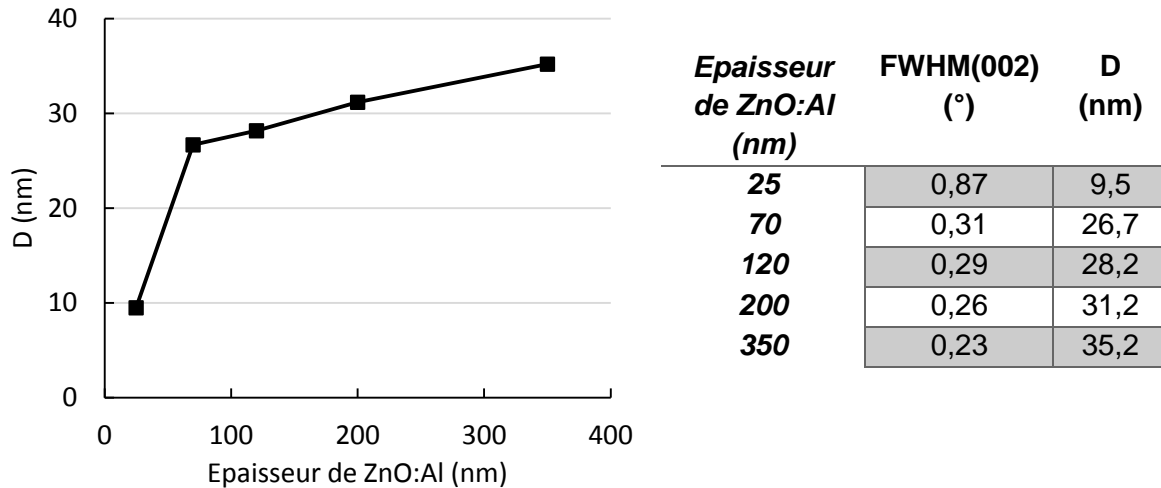


Figure 4-3 : Diamètre moyen des cristallites en fonction de l'épaisseur de la couche mince de ZnO:Al

4.1.1.2. Propriétés optiques

A présent, nous allons étudier les propriétés optiques des différentes couches d'AZO déposées. Des mesures de réflectance et de transmittance optique de plusieurs films de ZnO:Al ont été réalisées. L'absorbance a été déduite de ces mesures par la relation :

$$A = 1 - (R + T) \quad (4-2)$$

Avec A l'absorbance, R la réflectance et T la transmittance.

Les spectres correspondants sont visibles en Figure 4-4 pour une plage de longueurs d'onde comprise entre 400 nm à 1100 nm. Compte tenu de l'énergie de gap du CIGSe, cette plage de valeurs correspond aux longueurs d'onde qui pourraient être absorbées par celui-ci.

La mesure de la réflectance pour les différentes couches minces de ZnO:Al présente des interférences entre 400 et 800nm. Au-delà, il y a peu de variations par rapport à l'épaisseur d'AZO. L'absorbance des couches augmente avec l'épaisseur de ZnO:Al conformément à la loi de Beer-Lambert et augmente d'autant plus aux grandes longueurs d'onde à cause de l'absorption par les porteurs libres. La transmittance, quant à elle, est très élevée dans le domaine du visible, comprise entre 80 et 90%, ce qui signifie que les couches de ZnO:Al sont transparentes dans ce domaine.

Une moyenne de la transmittance a été calculée pour des longueurs d'onde comprises entre 400nm et 1100nm et est donnée en Figure 4-5. La transmittance moyenne diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al. En effet, elle passe de 86% à 77% en moyenne pour une épaisseur de 25nm d'AZO et 350nm d'AZO, respectivement.

Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur d'AZO augmente son absorption, ce qui diminuera la quantité de photons disponibles dans la couche de CIGSe.

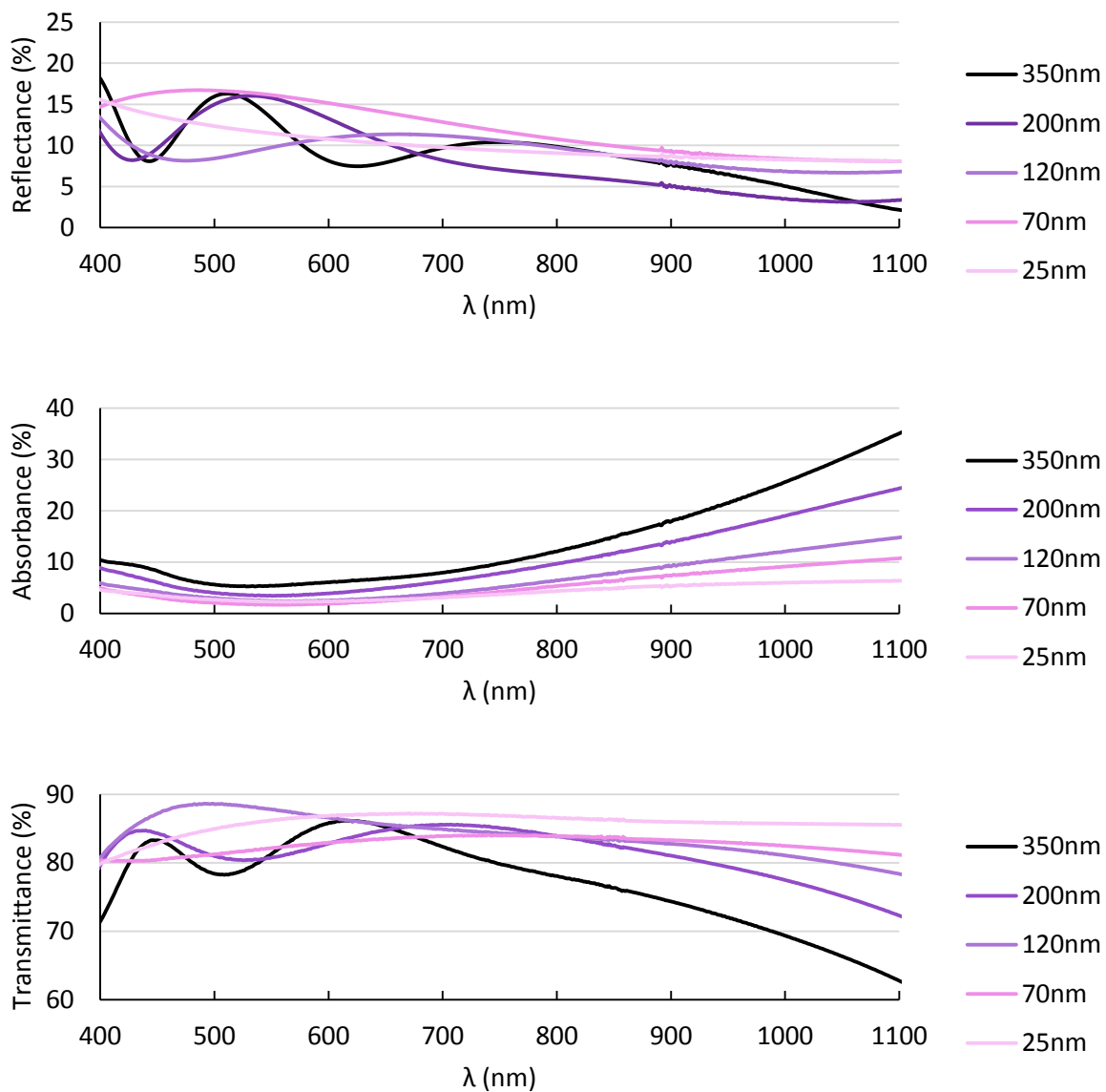


Figure 4-4 : Spectres de réflectance optique, d'absorbance et de transmittance de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes

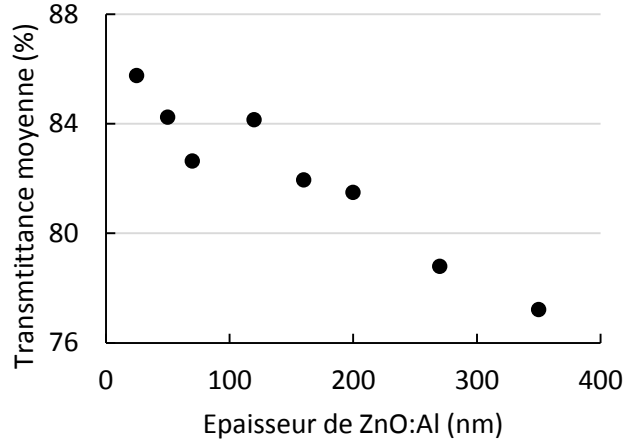


Figure 4-5 : Transmission moyenne du ZnO:Al entre 400 et 1100nm en fonction de son épaisseur

4.1.1.3. Propriétés électroniques

A l'aide d'un traitement analytique avec la plateforme Matlab de ces mesures optiques, différents paramètres électriques de la couche de ZnO:Al ont été extraits. On calcule la constante diélectrique ε de la couche d'AZO. Cette constante diélectrique est également définie en fonction de la fréquence et des constantes optiques de cette couche comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = (n + ik)^2 \quad (4-3)$$

Avec ω la fréquence, n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction.

L'étape suivante est de réaliser un ajustement des courbes de réflectance et de transmittance obtenues expérimentalement. Il est ainsi possible d'en extraire la fréquence plasma ω_p et le facteur d'amortissement Γ_d à l'aide du modèle de Drude [77] :

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_d\omega} \quad (4-4)$$

Enfin, la mobilité μ , la densité de porteurs N_D et la résistivité ρ sont fonction de ces paramètres ω_p et Γ_d :

$$\omega_p^2 = \frac{q^2 N_D}{\varepsilon_0 m^*} \quad (4-5)$$

$$\Gamma_d = \frac{q}{\mu m^*} \quad (4-6)$$

$$\rho = \frac{1}{q N_D \mu} \quad (4-7)$$

Avec q la charge élémentaire d'un électron, ε_0 la permittivité du vide et m^* la masse effective des électrons [78].

Les paramètres ainsi extraits des mesures optiques sont présentés en fonction de l'épaisseur d'AZO dans la Figure 4-6. La densité de porteurs augmente avec l'épaisseur de la couche et atteint rapidement un plateau. Il en est de même pour la mobilité. Ces deux valeurs atteignent leur maximum à 120nm de ZnO:Al. Enfin, la résistivité de la couche diminue très rapidement avec l'épaisseur d'AZO [48]–[50].

Des mesures par effet Hall ont été réalisées afin de compléter ces mesures optiques. La densité de porteurs mesurée par effet Hall, comparée à celle mesurée optiquement, est présentée en Figure 4-7.

Ces deux mesures présentent la même tendance, seulement, les valeurs obtenues par effet Hall sont 4 fois plus grandes que les mesures obtenues optiquement. En effet, les mesures optiques sont sensibles au transport intra-grain alors que les mesures électriques sont sensibles aux transports dans les grains ainsi qu'aux joints de grains.

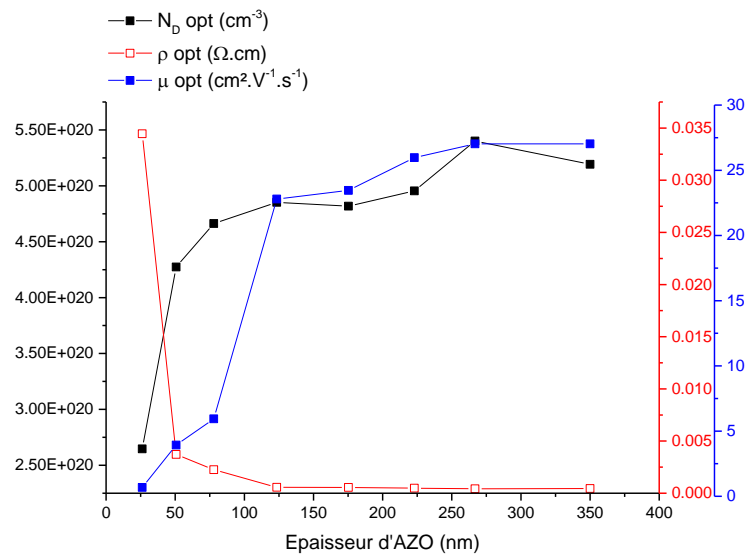


Figure 4-6 : Densité de porteurs, mobilité et résistivité de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes extraits de mesures optiques

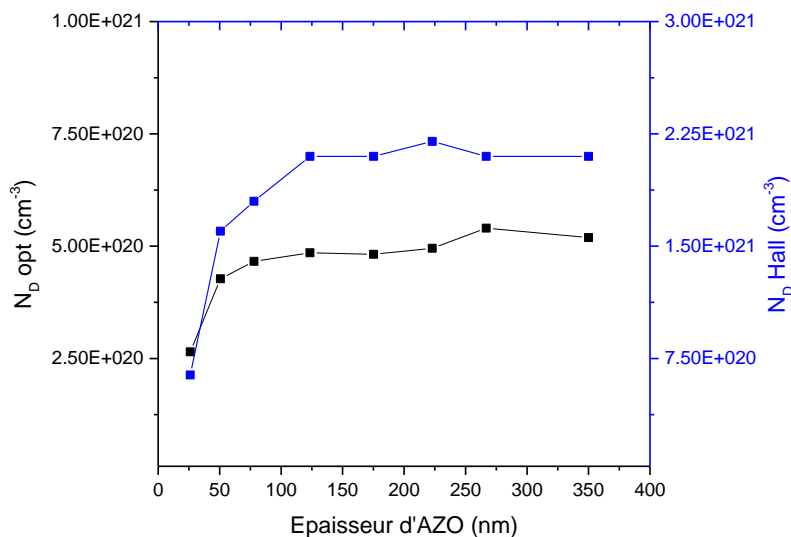


Figure 4-7 : Densité de porteurs obtenue de manière optique et par effet Hall pour des couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes

En conclusion partielle, nous avons vu que l'augmentation de l'épaisseur de ZnO:Al avait pour conséquence :

- Une augmentation de la cristallinité de la couche
- Une augmentation de la mobilité et de la densité de porteurs, et donc une diminution de sa résistivité
- Une augmentation de son absorption et une diminution de sa transmission

Afin de prendre en considération les impacts optiques et électroniques de cette étude, nous avons calculé la figure de mérite [48] comme suit :

$$FOM = \frac{-1}{\rho \ln(\text{Tr})} \quad (4-8)$$

Avec ρ la résistivité du ZnO:Al et Tr la transmittance moyenne de la couche pour des longueurs d'onde comprises entre 400nm et 1100nm.

Les valeurs obtenues sont données en Figure 4-8 par rapport à l'épaisseur d'AZO. Il semble apparaître une valeur optimale d'épaisseur entre 100 et 200nm pour des couches minces d'AZO déposées sur verre, ce qui ne sera pas le cas lors de l'étude de nos dispositifs complets. Cependant cette première étude nous a permis de vérifier les propriétés optoélectroniques de cette couche mince.

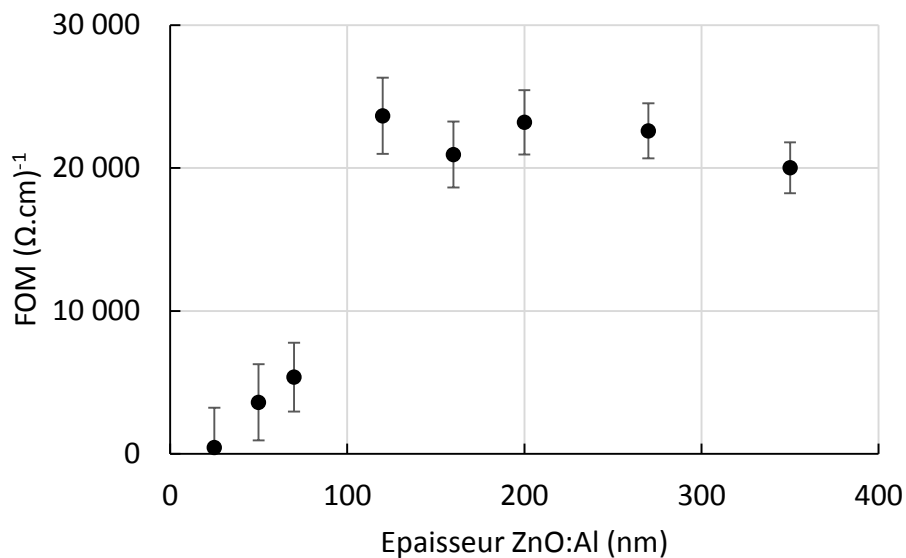


Figure 4-8 : Evolution de la figure de mérite du ZnO:Al en fonction de son épaisseur

4.1.1.4. Simulation numérique

Afin d'appréhender l'impact de l'épaisseur de la couche mince de ZnO:Al sur les propriétés photovoltaïques des dispositifs solaires, une simulation a été réalisée comme décrite au paragraphe 3.2.

Les paramètres faisant intervenir l'épaisseur de ZnO:Al sont :

- D'un point de vue optique, l'absorption du ZnO:Al :

$$A_{\text{ZnO:Al}} = 1 - T_{\text{ZnO:Al}} = 1 - e^{-\alpha t_{\text{ZnO:Al}}} \quad (4-9)$$

Où $T_{ZnO:Al}$ est la transmittance du ZnO:Al, α le coefficient d'absorption et $t_{ZnO:Al}$ l'épaisseur de la couche de ZnO:Al.

- D'un point de vue électronique, la résistance au sein de la couche mince :

$$R_{ZnO:Al} = \frac{R_{sheet\ ZnO:Al} \cdot d^2}{12} \quad (4-10)$$

Et

$$R_{sheet\ ZnO:Al} = \frac{\rho_{ZnO:Al}}{t_{ZnO:Al}} \quad (4-11)$$

Où $R_{sheet\ ZnO:Al}$ est la résistance de la couche de ZnO:Al, d est la distance entre deux doigts de la grille métallique, $\rho_{ZnO:Al}$ la résistivité de la couche mince de ZnO:Al et $t_{ZnO:Al}$ son épaisseur.

La résistivité d'AZO est ici supposée indépendante de l'épaisseur et une référence mesurée à 250nm d'épaisseur est prise.

Les paramètres utilisés pour ces calculs sont listés en

Annexe . Les résultats obtenus à l'aide de cette simulation sont donnés en Figure 4-9.

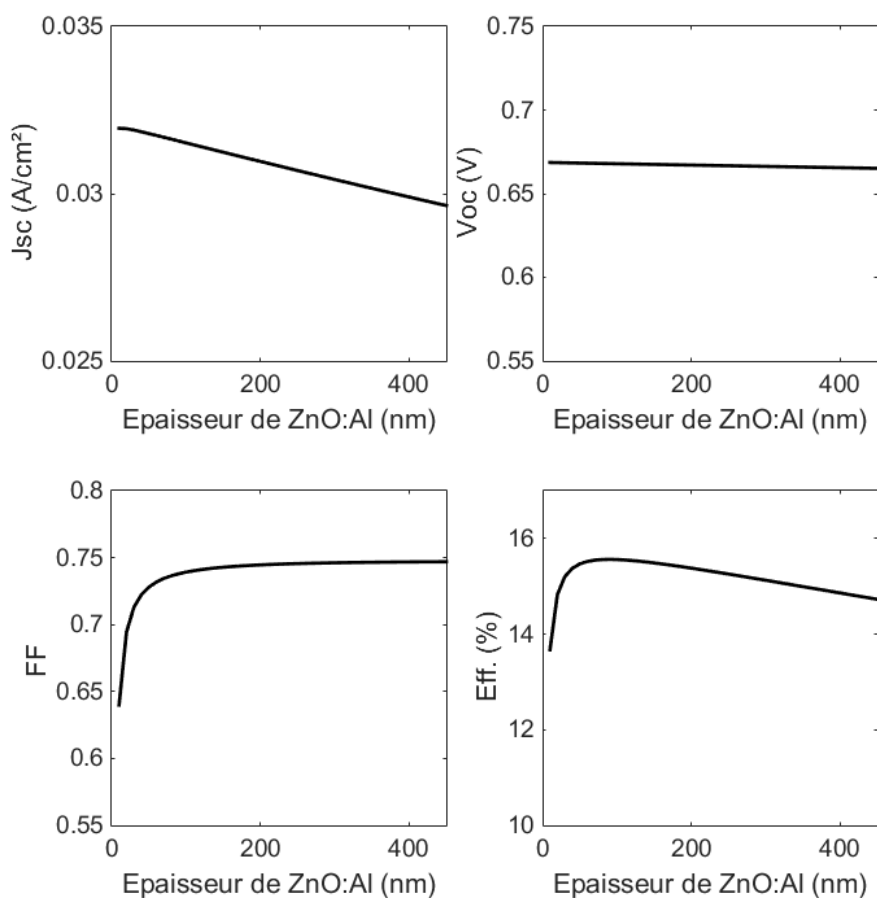


Figure 4-9 : Simulation numérique des paramètres électriques des cellules CIGSe en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al

Il apparaît qu'à faible épaisseur de ZnO:Al, la résistance série au sein de la cellule étant élevée, le facteur de forme et le rendement sont assez faibles. Lorsque l'épaisseur de ZnO:Al est élevée, la conductivité au sein de la couche de ZnO:Al est grande ; le transfert de charges se fait correctement. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de ZnO:Al entraîne également des effets optiques : la transparence de la couche est diminuée aux grandes longueurs d'onde à cause de l'absorption par les porteurs libres. Ainsi, moins de photons sont absorbés, ce qui engendre une diminution de la densité de courant J_{sc} . C'est pourquoi, le rendement est également plus faible à forte épaisseur de ZnO:Al. Il atteint un maximum vers 100nm d'AZO.

4.1.1.5. Application photovoltaïque

4.1.1.5.1. Cellule solaire

Des cellules et des modules alternatifs solaires complets ont été réalisés afin de vérifier l'impact de l'épaisseur de ZnO:Al sur les performances électriques de ces dispositifs solaires.

Les courbes $J(V)$ et EQE correspondant à trois épaisseurs de ZnO:Al sont visibles en Figure 4-10 et Figure 4-11. Les différents paramètres électriques provenant de ces courbes ont été extraits et leur évolution par rapport à l'épaisseur de ZnO:Al ainsi que les résultats de la simulation numérique réalisée au dernier paragraphe ont été détaillés en Figure 4-12.

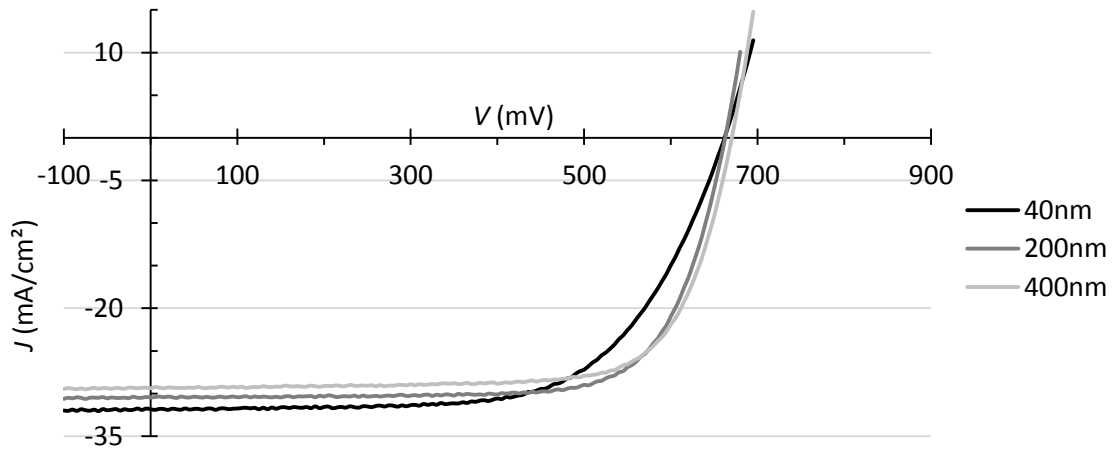


Figure 4-10 : Courbes J(V) pour des cellules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 40nm, 200nm ou 400nm

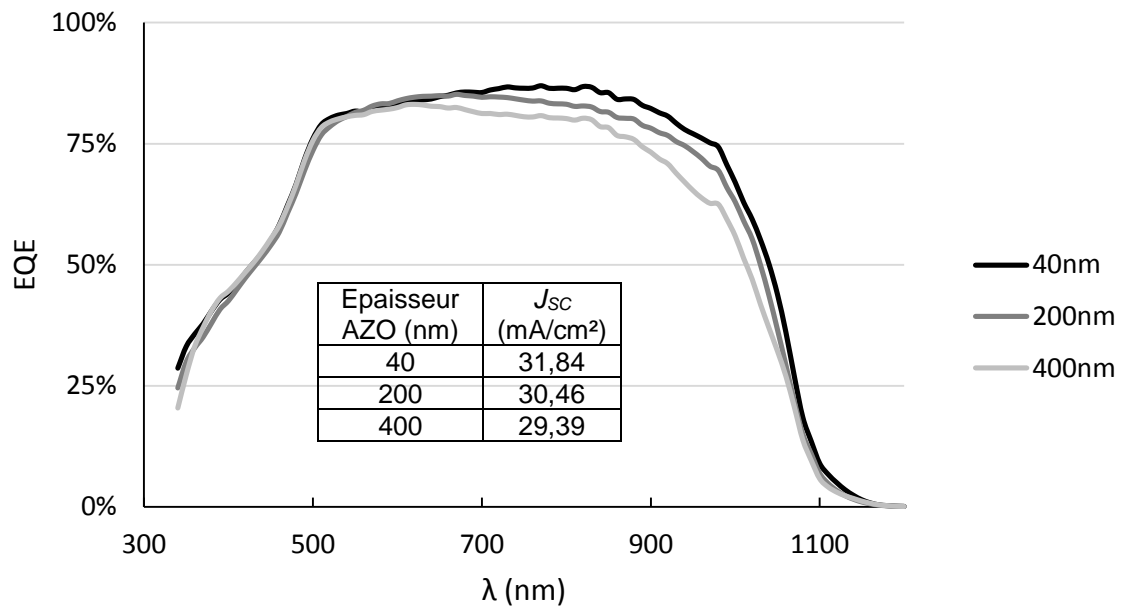


Figure 4-11 : EQE des cellules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 40nm, 200nm ou 400nm

Conformément à la modélisation réalisée, la densité de courant diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de ZnO:Al. Le facteur de forme augmente quant à lui car à forte épaisseur nous avons vu que la résistivité du ZnO:Al est plus faible, la résistance série globale de la cellule en est donc diminuée. La tension de circuit ouvert ne semble pas impactée par l'évolution de l'épaisseur de cette couche. Enfin, le compromis entre gain électrique et pertes optiques conduit à un rendement optimal de la cellule solaire pour une épaisseur de ZnO:Al d'environ 200nm.

La mesure du rendement quantique externe a également été réalisée pour l'ensemble des épaisseurs de ZnO:Al étudiées, ces données corroborent bien les informations obtenues grâce à l'analyse optique des couches individuelles (cf Figure 4-4). En effet, cette mesure nous a montré qu'une augmentation de l'épaisseur de ZnO:Al en diminuait sa transmittance, ainsi, il

était prévisible d'observer une diminution du rendement quantique externe aux grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur de ZnO:Al augmente.

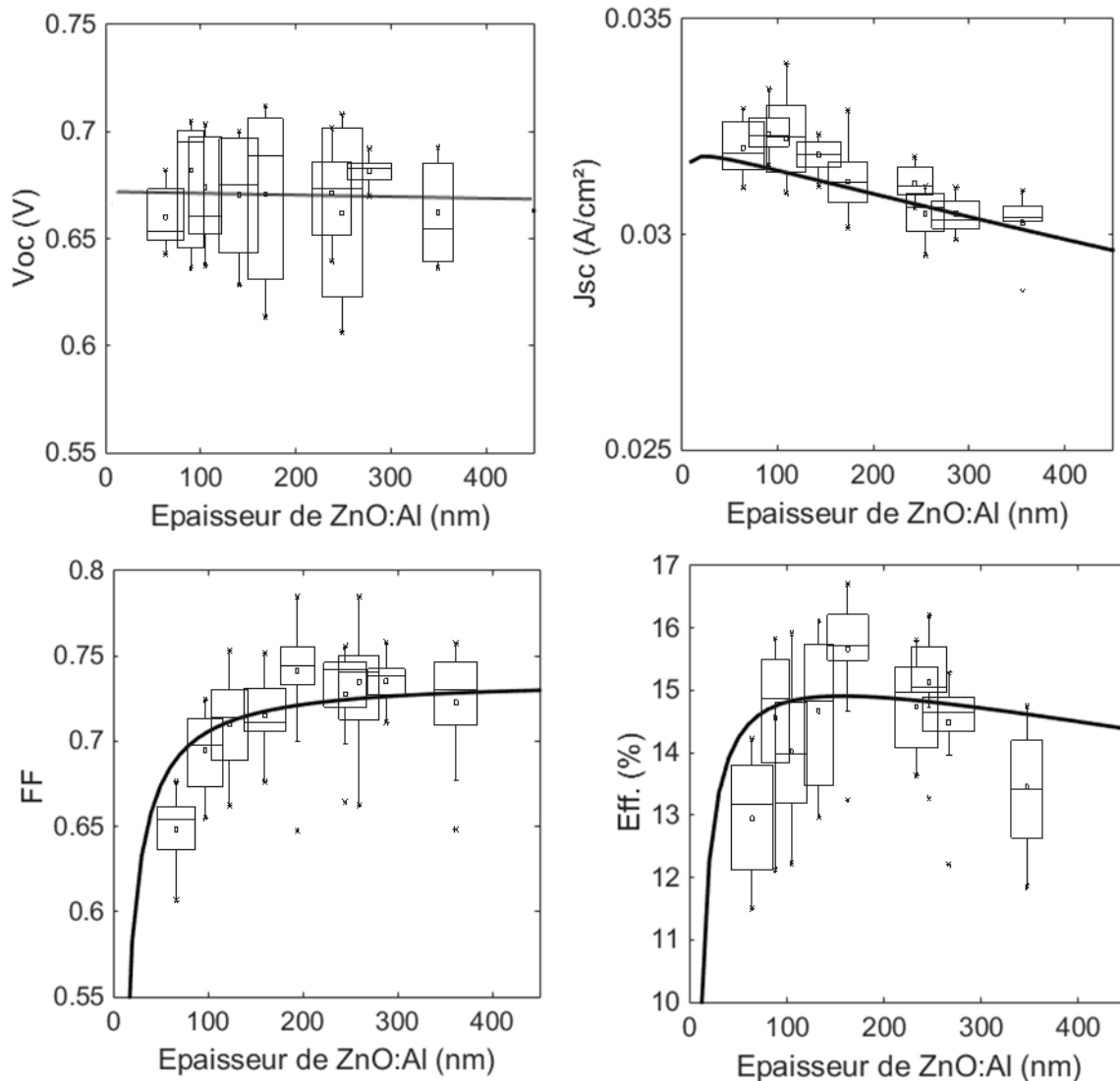


Figure 4-12 : Evolution des paramètres électriques de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al : mesures (boites) et théorie (ligne continue)

4.1.1.5.2. Module alternatif

Le même travail a été réalisé sur des modules alternatifs en ne faisant varier que l'épaisseur de la couche mince de ZnO:Al. Les résultats ont été calculés numériquement et sont donnés en Figure 4-14 en trait plein. Des mesures EQE ont été réalisées sur les modules alternatifs et sont données en Figure 4-13. Les paramètres électriques extraits des mesures J(V) sont donnés en Figure 4-14.

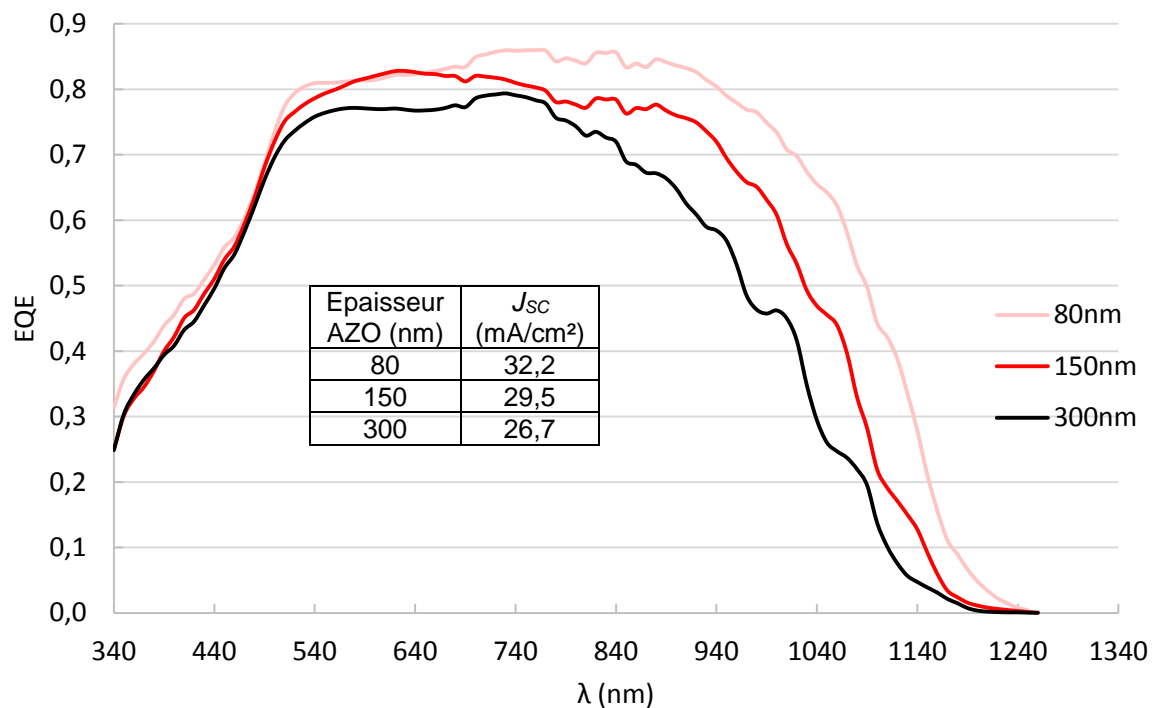


Figure 4-13 : EQE des modules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 80nm, 150nm ou 300nm

Tout d'abord, l'évolution théorique du J_{SC} pour le module alternatif suit la même tendance que pour les cellules, à savoir une diminution avec l'augmentation de l'épaisseur d'AZO. Ici les mesures montrent également la même tendance.

Une bonne corrélation a lieu également pour le facteur de forme qui augmente avec l'épaisseur d'AZO en théorie comme en pratique.

Cependant, les calculs montrent que le V_{OC} n'est pas influencé par l'épaisseur d'AZO alors que les mesures réalisées semblent indiquer qu'il est plus faible pour des grandes épaisseurs d'AZO (supérieures à 150nm). Cette différence pourrait être due au procédé de dépôt de la couche d'AZO. En effet, celui-ci étant réalisé par pulvérisation, la couche de CIGSe pourrait être dégradée par les chocs ioniques. Une analyse par MEB de la couche de CIGSe après le dépôt par exemple nous permettrait de voir s'il y a eu dégradation ou non. Cette dégradation pourrait entraîner une diminution de la longueur de diffusion, comme cela est visible dans la Figure 4-13. Les EQE à différentes épaisseurs d'AZO semblent montrer une diminution de la longueur de diffusion avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince d'AZO. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en appliquant une tension bias négative pendant la mesure du rendement quantique externe.

Enfin, les rendements théoriques et expérimentaux atteignent tous deux un optimum vers 100-150nm d'épaisseur d'AZO. De plus, il est intéressant de remarquer que le rendement ne commence à se dégrader que lorsque la couche d'AZO mesure moins de 100nm (i.e. $250\Omega/\square$).

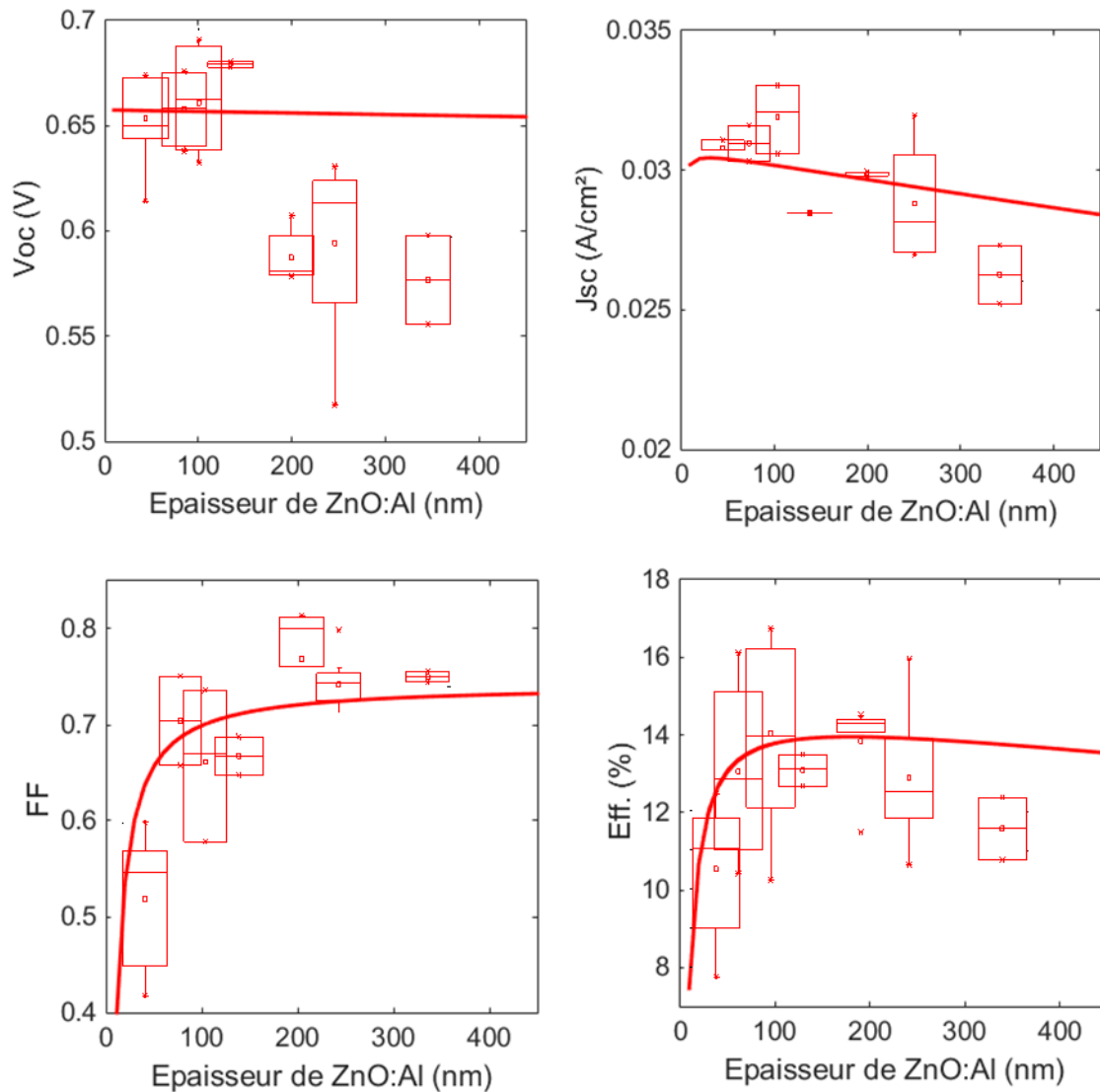


Figure 4-14 : Evolution des paramètres électriques du module alternatif en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al : mesures (boîtes) et théorie (ligne continue)

4.1.1.6. Discussions

Lorsque la couche de ZnO:Al est plus épaisse, l'analyse DRX a montré que sa cristallinité était augmentée avec une taille moyenne des cristallites plus importante. Ainsi, les propriétés électroniques sont également améliorées. Une couche d'AZO plus épaisse possède une mobilité électronique plus élevée ainsi qu'une densité de porteurs plus grande. De ce fait, sa résistivité est plus faible. Ces paramètres expliquent qu'à forte épaisseur d'AZO, la résistance série des dispositifs photovoltaïques est plus faible et donc les facteurs de forme tendent à augmenter.

Les mesures optiques réalisées sur les différentes couches de ZnO:Al ont montré qu'à forte épaisseur, la couche transmettait moins de photons car son absorbance était plus grande. Ainsi, moins de photons atteignent la couche de CIGSe, diminuant le nombre de paires électrons-trous photogénérés et le courant de court-circuit du dispositif.

La figure de mérite calculée montrait une optimisation des paramètres optiques et électroniques de la couche d'AZO pour environ 100-150nm d'épaisseur. Cette plage correspond aux

maximums de rendements observés pour la cellule et pour le module. Cependant, les rendements obtenus par les mesures présentent une diminution plus rapide à fortes épaisseurs d'AZO que les rendements théoriques. On constate la même différence de pente avec le courant de court-circuit. A faibles épaisseurs d'AZO, ce sont les effets résistifs qui dominent les pertes alors qu'à fortes épaisseurs, ce sont les pertes optiques qui sont prédominantes. Ainsi, les calculs pourraient ne pas prendre suffisamment en compte les effets optiques, notamment la réflectance. De plus, les calculs ne tiennent pas compte du fait que l'absorbeur pourrait se détériorer avec l'effet prolongé du bombardement ionique durant le dépôt d'AZO, provoquant une diminution de la tension de circuit ouvert. Enfin, les calculs ne prennent pas en compte la variation de la résistivité de la couche d'AZO avec son épaisseur, ce qui pourrait engendrer des écarts dans le calcul du facteur de forme.

4.1.2. Gravures P1

Une dernière optimisation a été réalisée : la gravure P1. Cette gravure étant réalisée par photolithographie, elle est facilement adaptable. Ainsi nous avons étudié l'influence d'un changement de la forme du motif, d'une diminution de la largeur de P1 et de la taille du substrat (cf 2.2.2.2). Les paramètres étudiés sont :

- Un motif de gravure triangle au lieu du motif carré jusqu'ici utilisé (Figure 4-15) avec une largeur de gravure inchangée de $500\mu\text{m}$ - nommé triangle par la suite
- La largeur de P1 réduite de $500\mu\text{m}$ à $150\mu\text{m}$ avec un motif carré – nommé fin par la suite
- Un substrat de 25cm^2 au lieu de celui de 9cm^2 - nommé grande surface par la suite

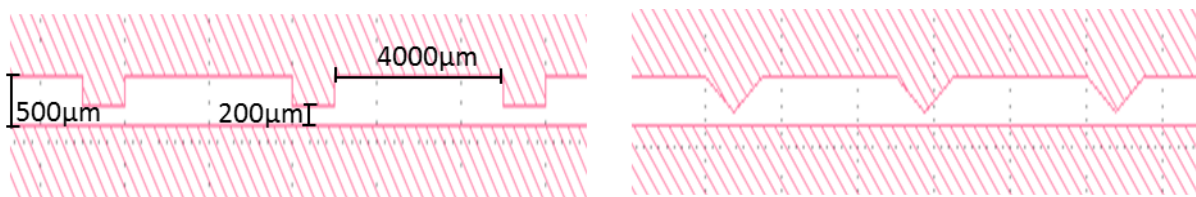


Figure 4-15 : Motifs de gravure P1 carrés (à gauche) et triangles (à droite)

Dans la Figure 4-16 sont donnés les paramètres électriques obtenus pour des cellules, servant de référence, des modules alternatifs dont la largeur de la gravure a été affinée et des modules alternatifs avec un motif de gravure différent. Les modules alternatifs tels que réalisés jusqu'ici étaient peu représentatifs des résultats obtenus jusque maintenant et ne sont donc pas présentés ici.

D'abord, on remarque que le module alternatif fin possède la même densité de courant de court-circuit que la cellule, les pertes optiques dues à la zone inactive deviennent ici négligeables. Les V_{OC} et FF du module alternatif fin sont également légèrement améliorés par rapport au module alternatif avec un motif de gravure triangle. En effet, dans le cas d'une gravure P1 plus large, ici $500\mu\text{m}$, plus de matière doit être retirée lors de la gravure mécanique P3. Ainsi, comme la gravure mécanique retire environ $50\mu\text{m}$ de largeur (cf 2.2.1), plusieurs passages sont nécessaires pour graver les $500\mu\text{m}$ de la gravure P1. La probabilité d'engendrer des défauts dans l'empilement de couches est donc plus grande et pourrait avoir pour conséquence une augmentation des recombinaisons.

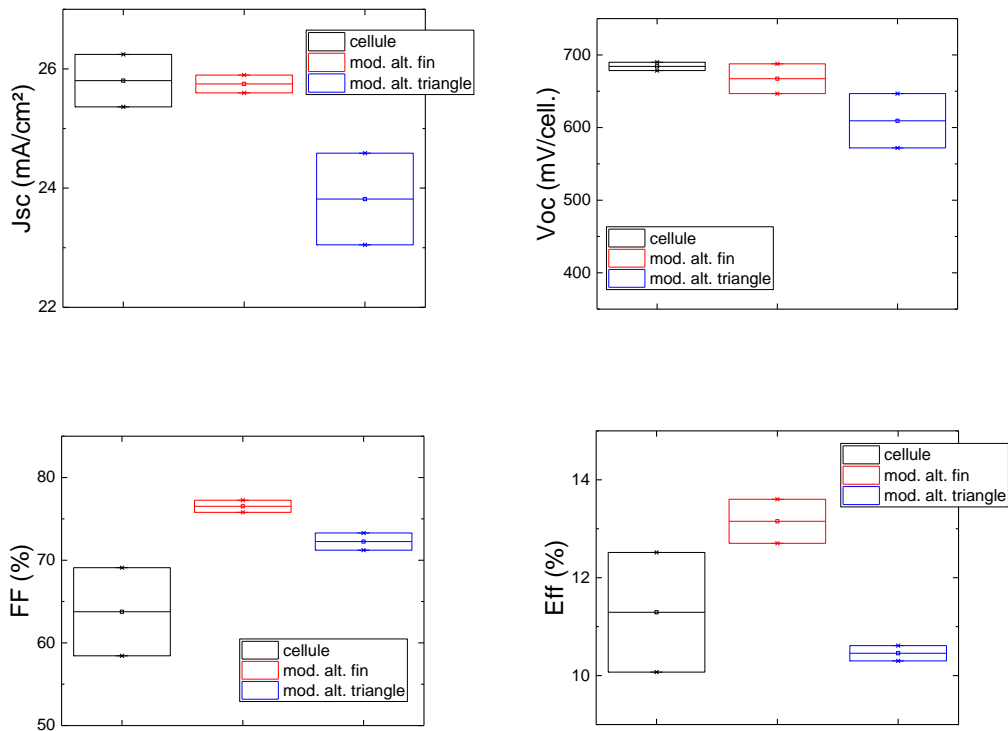


Figure 4-16 : Paramètres électriques de cellules solaires et de modules alternatifs avec une forme de motif triangle ou une largeur de gravure P1 plus fine

La Figure 4-17 présente la courbe $J(V)$ du premier module alternatif réalisé sur un substrat de 25cm^2 . On peut voir sur cette courbe un artefact de mesure. En extrapolant la courbe, les 8 cellules mises en série au sein de ce module atteignent un rendement d'environ 13% avec une tension de circuit ouvert de 4,4V, ce qui constitue un résultat très encourageant.

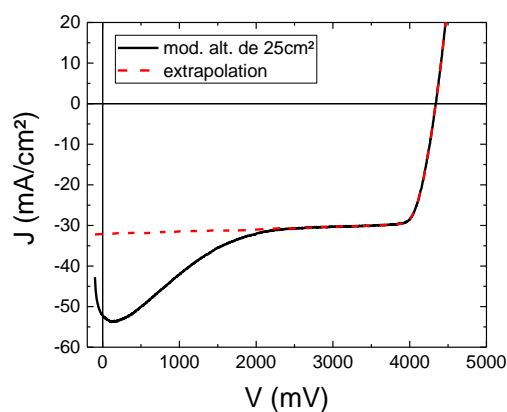


Figure 4-17 : Courbe $J(V)$ de module alternatif de 25cm^2 et extrapolation de la courbe en pointillés rouges

En conclusion, on a vu dans ce paragraphe que l'affinement de la tranchée P1 était possible et améliorait les performances du module alternatif. Une augmentation de la taille du substrat est possible et a permis d'obtenir des résultats intéressants.

4.1.3. Vieillessement de modules alternatifs

A présent que le module alternatif est optimisé, nous avons souhaité connaître sa tenue dans le temps et avons procédé à une étude sur une année. Les mêmes cellules et modules alternatifs ont été caractérisés par $J(V)$ et EQE chaque mois pendant une année en étant stockés à l'abri de la lumière entre chaque mesure mais sans précaution supplémentaire : pas de mise sous vide, pas d'encapsulation... Les résultats sont présentés en Figure 4-19.

Les V_{OC} des cellules et des modules sont améliorés avec le temps, ils passent de 690mV à 720mV pour la cellule et sont légèrement inférieurs pour le module alternatif, passant de 680mV à 700mV. Cette amélioration pourrait être causée par le traitement KF qui permettrait une amélioration de l'interface lorsque les échantillons sont stockés à l'obscurité.

Les J_{SC} varient très peu et restent proches de 30,2mA/cm² pour la cellule et 29mA/cm² pour le module alternatif. Une baisse d'environ 1mA/cm² a cependant eu lieu lors des deux derniers mois de mesure pour les modules alternatifs. Les courbes EQE correspondant aux mesures à 3 mois et à 12 mois de stockage sont données en Figure 4-18. On remarque une diminution entre 500 et 1000nm, et une baisse plus importante pour le module entre 500 et 600nm. Cette dégradation pourrait être due à une diminution de la largeur de la zone de charge d'espace, à une diminution des propriétés optiques des dispositifs (augmentation de la réflectance par exemple) ou bien une diminution de la longueur de diffusion.

Le facteur de forme ne varie pas avec le temps pour la cellule, aux environs de 74%, par contre on observe une diminution pour le module alternatif, passant de 80% à 75%. Cette diminution pourrait être causée par l'oxydation du molybdène (cf Figure 2-2), ce qui engendrerait une résistance de contact plus grande entre le molybdène et les grilles et augmenterait la résistance série du dispositif [73].

Enfin, le rendement des cellules ne se dégrade pas au cours du temps et celui des modules ne perd qu'un point.

Cette étude nous a permis de mettre en lumière le maintien des performances de nos dispositifs sur une année en l'absence de protection.

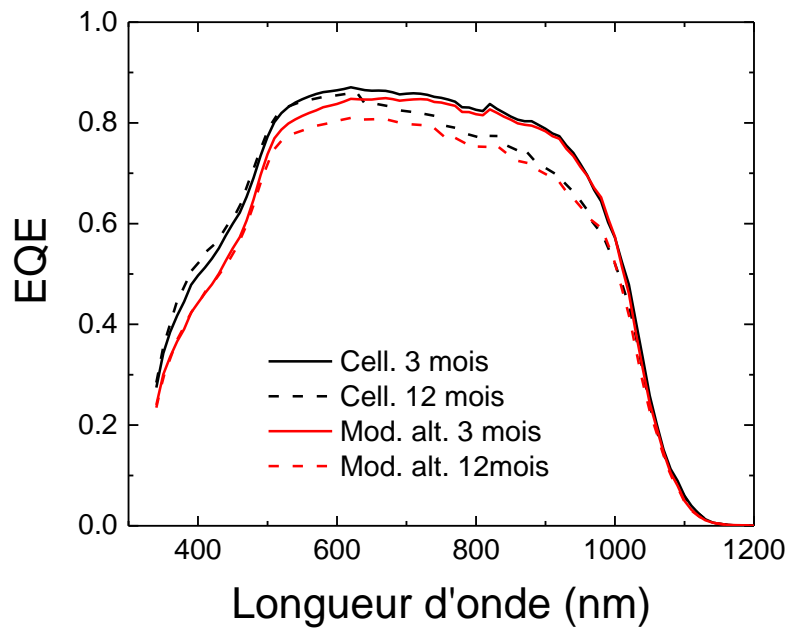


Figure 4-18 : EQE de cellule et module alternatif stocké à l'obscurité 3 mois ou 12 mois

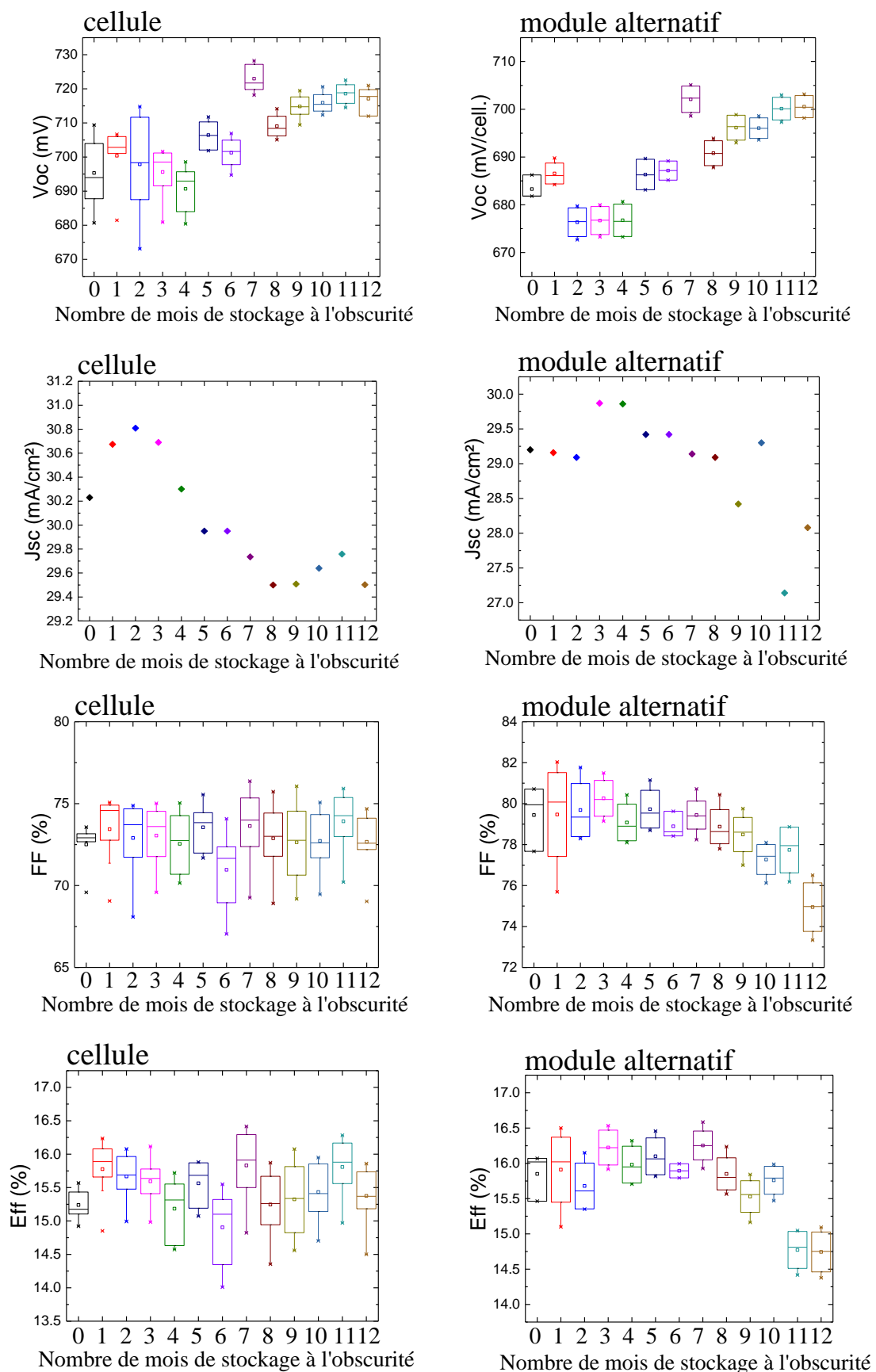


Figure 4-19 : Paramètres électriques de cellule (à gauche) et module alternatif (à droite) stockés à l'obscurité et mesurés sur 12 mois

4.2. Comparaison entre la croissance de CIGSe dans les cellules et dans les modules solaires

Les résultats obtenus avec les modules alternatifs sont très encourageants et permettent de valider l'intérêt de ce procédé comparé au procédé standard. Cependant, la tension de circuit ouvert semble être toujours inférieure dans le module comparée à celle mesurée dans une cellule composée des mêmes couches minces. Le but de ce paragraphe sera d'apporter des éléments de réponse à ce phénomène.

Ci-dessous les courbes $J(V)$ et EQE d'un module alternatif et d'une cellule solaire. Les EQE des deux dispositifs sont similaires, ainsi les J_{SC} mesurés sont identiques, égaux à environ $31,3\text{mA/cm}^2$. Leurs résistances série et parallèle sont bonnes, ce qui permet d'obtenir de très bons facteurs de forme, celui du module alternatif atteint même 81%. Le seul paramètre qui fasse défaut au module alternatif est la tension de circuit ouvert qui est inférieur d'environ 20mV à la cellule.

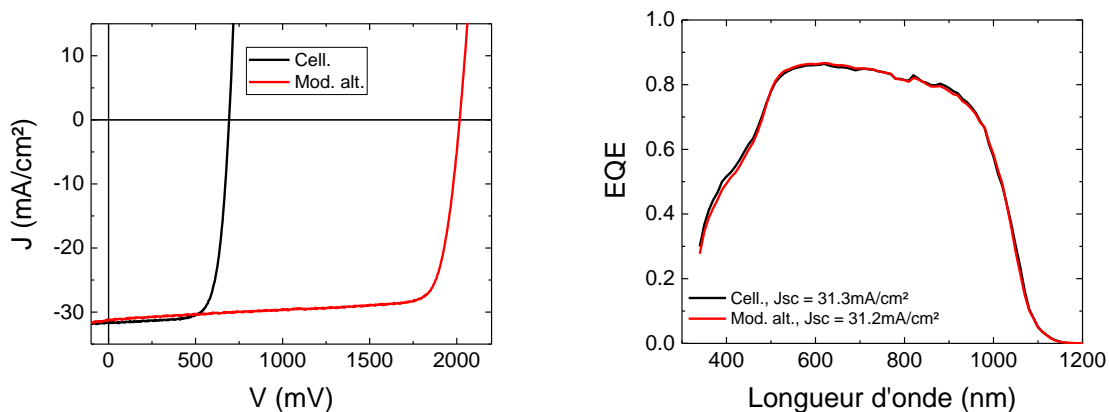


Figure 4-20 : Courbe $J(V)$ d'une cellule et d'un module alternatif (à gauche) et EQE correspondants (à droite) [79]

	Cell.	Module alternatif
V_{OC}/cell (mV)	702	684
J_{SC} (mA/cm ²)	31,3	31,2
FF (%)	75	81
Rendement (%)	16,4	17,2
R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	0,33	0,08
R_{SH} ($\Omega.\text{cm}^2$)	453	316
V_{MP} (mV)	570	1795
J_{MP} (mA/cm ²)	28,7	27,9
P_{max} (mW)	8,2	25,1

Tableau 4 : Paramètres électriques extraits de la Figure 4-20 d'une cellule et d'un module alternatif

Une première hypothèse pour expliquer cette différence s'est portée sur l'inhomogénéité de composition entre les modules et les cellules. En effet, le module mesurant 9cm^2 et la cellule seulement $0,5\text{cm}^2$, la probabilité de défauts est donc plus importante dans le module. Ainsi, pour vérifier cette hypothèse chaque cellule composant le module a été mesurée individuellement, et ce, pour 9 échantillons différents. Les V_{OC} mesurés du module entier, des cellules individuelles ainsi que la moyenne du V_{OC} des cellules sont donnés en Figure 4-21. Il en résulte

des différences importantes de V_{OC} entre les cellules, entre 20 et 40mV, résultat de l'inhomogénéité des échantillons.

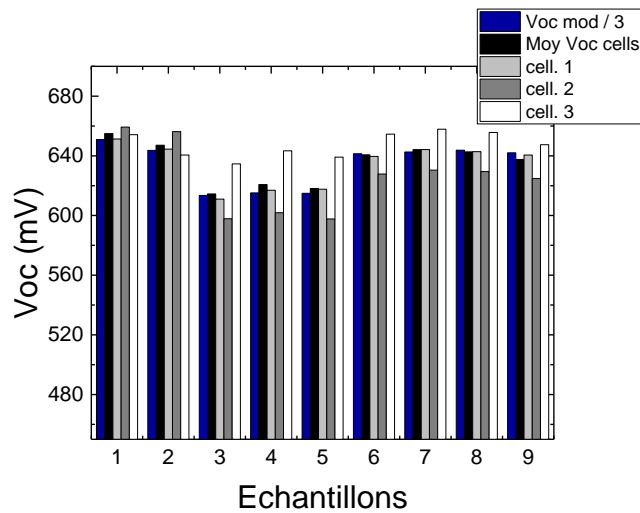


Figure 4-21 : $V_{oc}/3$ de modules alternatifs, V_{oc} des 3 cellules en série les constituant et moyenne des 3 V_{oc} des cellules

Nous avons déjà vu que les couches minces composant le module et la cellule étaient réalisées dans les mêmes conditions et au même moment, alors quelles peuvent être les différences entre ces dispositifs expliquant cette baisse de V_{OC} ? La Figure 4-22 présente un schéma en coupe d'un module alternatif et relève les différences observées avec la cellule. Tout d'abord, un module alternatif possède des grilles métalliques qui seront en contact avec l'ensemble des couches afin de réaliser la connexion en série sur le molybdène de la cellule suivante. Ce contact grilles/empilement est supposé équivalent au contact existant dans les modules standards entre l'AZO et l'empilement de couches minces. Le module possède également une résistance de plus que la cellule car le contact entre les grilles et le molybdène n'existe pas dans la cellule. Cette résistance s'ajoute à la résistance série globale du dispositif, mais est très faible devant les autres résistances mises en jeu. De plus, ces grilles pourraient réaliser un court-circuit dans la cellule en prenant contact avec le molybdène de la même cellule. Afin de vérifier cet effet, une image MEB en coupe d'un module alternatif a été réalisée et est donnée en Figure 4-23. Il est visible sur cette image que les couches de CIGSe et d'AZO protègent suffisamment le molybdène d'un contact avec les grilles, empêchant ainsi à la cellule d'être shuntée. Enfin, la dernière différence estimée se situe au niveau de P1 : une partie de la couche de CIGSe croît directement sur verre contrairement à la cellule où le CIGSe croît entièrement sur molybdène. Cette dernière hypothèse sera vérifiée dans la suite de ce chapitre.

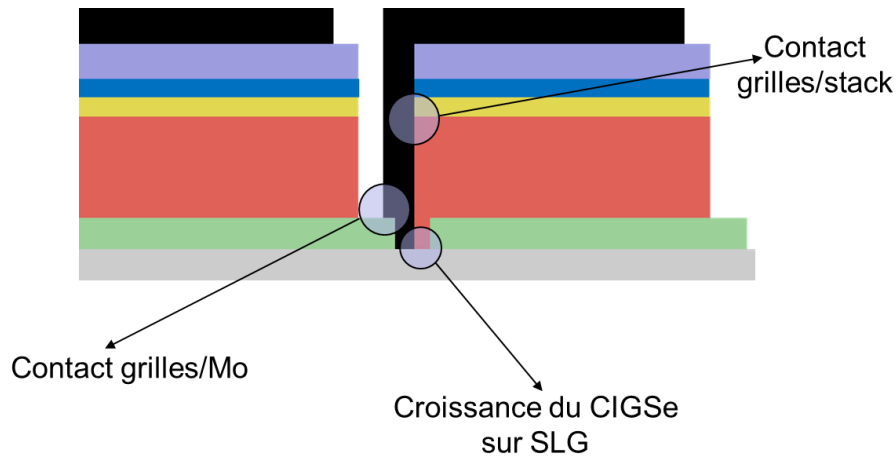


Figure 4-22 : Différences observées entre cellule et module alternatif

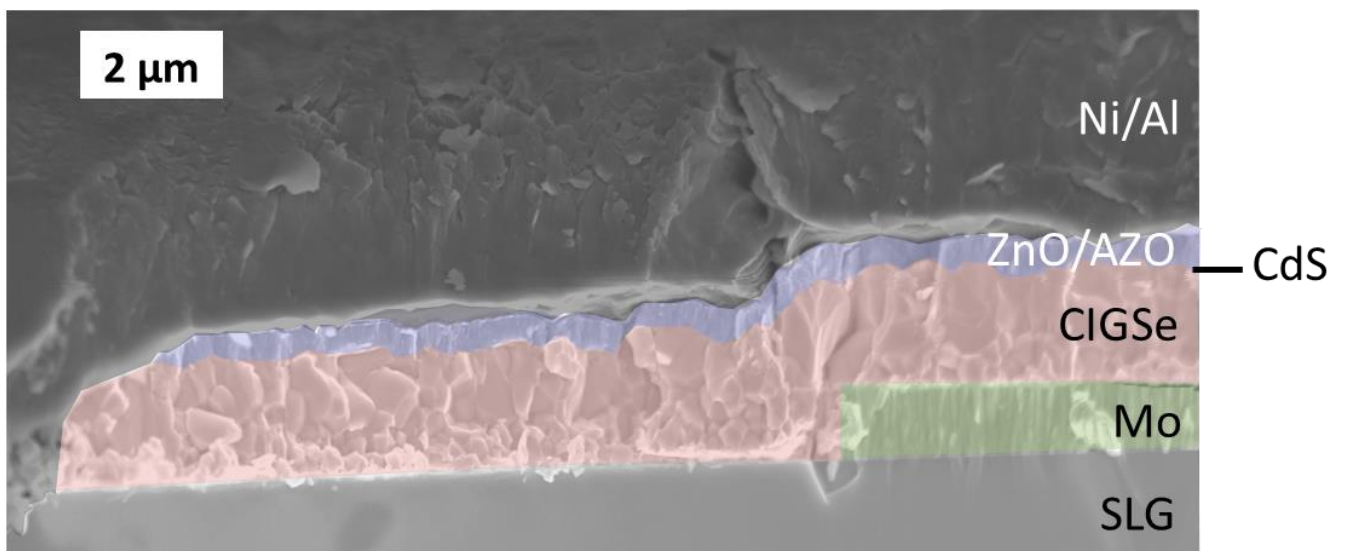


Figure 4-23 : Image MEB en coupe de la gravure P1 d'un module alternatif

Afin de mettre en évidence la cause de la différence existante entre module et cellule, une mesure par EQE a été réalisée. Le faisceau incident pour cette caractérisation ne mesure qu'environ 3mm², il est ainsi aisé de réaliser des mesures sur différentes zones de nos échantillons. Ici, nous avons réalisé une mesure « proche de la gravure » (le point « 1 » sur la Figure 4-24) en orientant le faisceau incident le plus proche possible de la zone que nous suspectons poser problème et une deuxième mesure éloignée de cette zone (le point « 2 » sur la Figure 4-24). Les mêmes mesures ont été réalisées sur une cellule pour référence. Les courbes EQE obtenues sont données en Figure 4-24. Les résultats pour la cellule sur ces deux zones sont identiques, alors que les courbes EQE du module présentent une faible différence. En effet, une légère variation du J_{SC} de 0,5mA/cm² a été mesurée entre la zone proche de la gravure et la zone éloignée. Cette différence pourrait être due à des recombinaisons plus importantes dans la zone proche de la gravure.

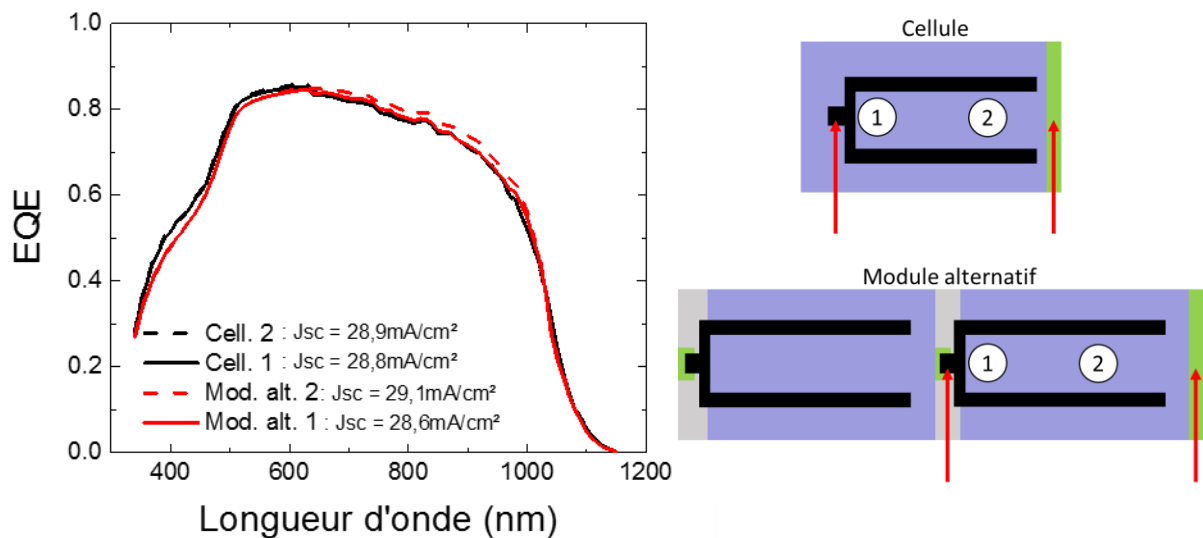


Figure 4-24 : A gauche, courbes EQE d'une cellule et d'un module alternatif avec deux zones illuminées différentes. A droite, schéma d'une cellule (en haut) et d'un module alternatif (en bas) avec prises de contact (flèches rouges) et zones illuminées (ronds blancs)

4.2.1. Echantillons étudiés

Pour vérifier que cette différence observée a bien été causée par la partie de CIGSe crûe sur verre dans le cas du module, nous allons étudier l'impact du sodium présent dans le verre sodocalcique sur la croissance des couches minces de CIGSe. Ainsi nous allons travailler avec deux types de substrat : un verre sodocalcique servant de référence pour l'étude et un verre sodocalcique sur lequel un dépôt de 100nm de film SiN_x a été déposé afin de faire barrière aux impuretés provenant du verre. Sur ces substrats ont été déposés une couche de molybdène d'environ 350nm d'épaisseur et un dépôt de CIGSe d'environ $2\mu\text{m}$ avec post-traitement KF.

Nous considérerons les hypothèses suivantes pour cette étude :

- Les échantillons composés de SLG/ SiN limitent la diffusion du sodium au CIGSe par rapport aux échantillons sans film de SiN
- La couche mince de CIGSe est plus faiblement chauffée lorsque le substrat ne contient pas de molybdène. En effet, le substrat étant chauffé par lampes infrarouge lors du dépôt du CIGSe, le verre seul n'absorbe qu'une petite quantité du rayonnement incident comparé au verre recouvert de molybdène.

4.2.2. Analyse EDX

La composition des différents échantillons a d'abord été vérifiée par analyse EDX. Les ratios $y=\text{Cu}/\text{In}+\text{Ga}$ et $x=\text{Ga}/\text{In}+\text{Ga}$ sont donnés en Figure 4-25 pour les différents substrats utilisés.

Tout d'abord, le ratio y est plus important pour des substrats composés d'une couche mince de molybdène et ce indifféremment de la présence de la barrière de SiN . Une augmentation d'environ 15%_{rel.} est remarquée. Ainsi, la couche mince de CIGSe plus faiblement chauffée limite l'interdiffusion des éléments. De plus, les substrats recouverts d'un film barrière SiN , dont la diffusion de sodium est supposée limitée, présentent des ratios y également plus importants.

Par ailleurs, le ratio x semble être plus élevé pour les échantillons dont la diffusion du sodium est restreinte par le film barrière de SiN. De même, lorsque du molybdène est déposé sur le verre, les couches de CIGSe présentent un ratio de Ga plus important.

Rappelons que ces valeurs sont des moyennes sur une paire d'interaction lors de la mesure EDX. Ainsi, le ratio augmente pour la partie considérée par l'analyse. La température de substrat plus élevée et l'apport de sodium plus important lors de la croissance du CIGSe semblent favoriser des gradients de composition plus grands.

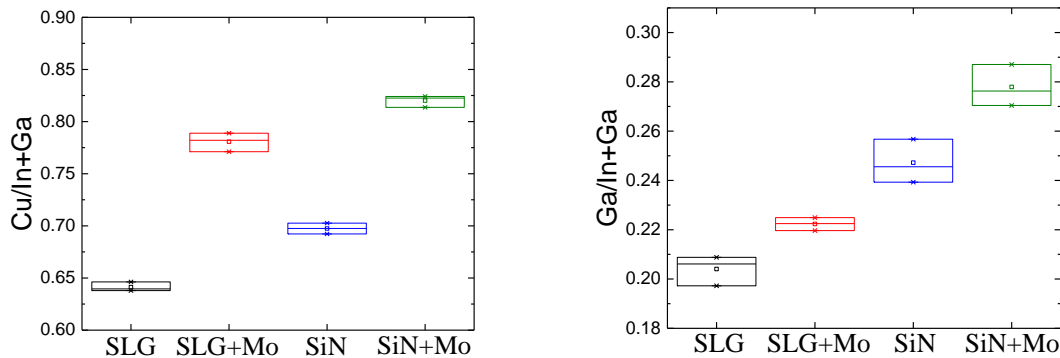


Figure 4-25 : Compositions des échantillons sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo

4.2.3. DRX

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes correspondant à la plage 2θ comprise entre 20° et 60° sont donnés en Figure 4-26, celui centré sur l'angle 2θ à 27° correspondant à l'orientation préférentielle (112) du CIGSe est donné en Figure 4-27.

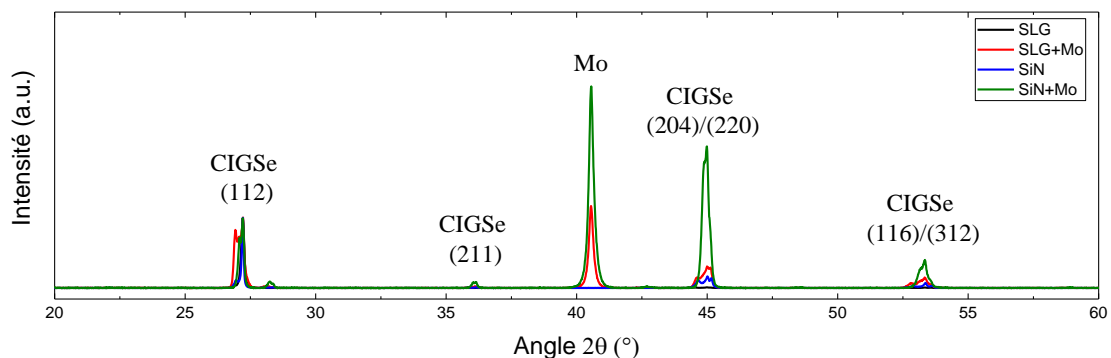


Figure 4-26 : Diffractogrammes DRX des couches de CIGSe sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo

Dans la figure ci-dessous sont présentés les différents échantillons suivant les paramètres étudiés :

- La Figure 4-27 a) montre l'impact de l'utilisation d'une couche de Mo

- La Figure 4-27 b) s'intéresse à l'influence d'un film barrière de SiN
- La Figure 4-27 c) représente les échantillons considérés pour cette étude

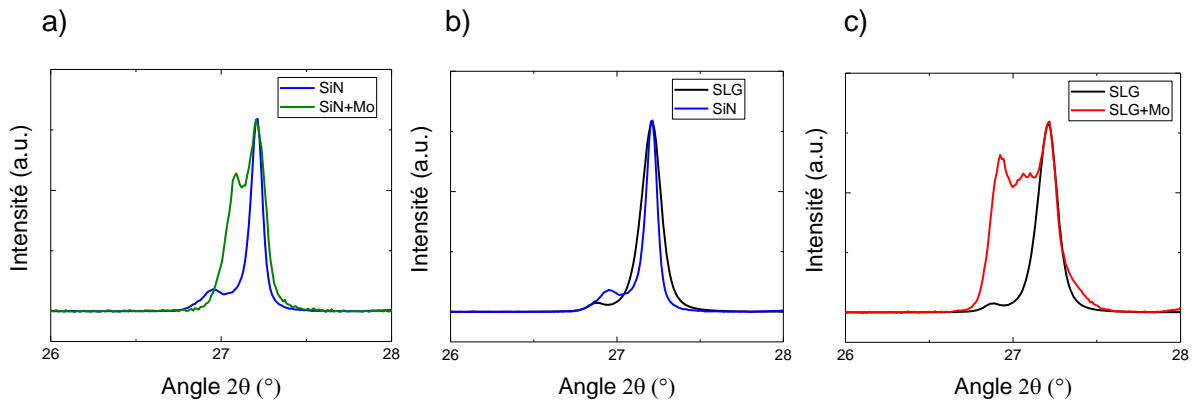


Figure 4-27 : Diffractogrammes DRX des couches minces de CIGSe sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo centré sur 27°

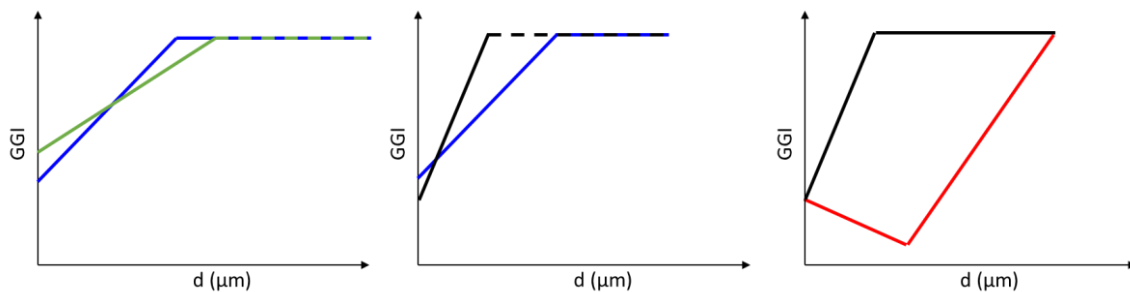


Figure 4-28 : Représentation du gradient de composition des échantillons présentés en Figure 4-27 avec d la profondeur de la couche de CIGSe

Afin de visualiser les résultats présentés ci-dessous, des représentations des gradients de composition sont données en Figure 4-28.

Intéressons-nous d'abord à l'influence de la couche de Mo, que nous supposons permettre un meilleur chauffage du substrat que le verre seul (Figure 4-27 a)). Si l'on compare les échantillons avec et sans couche mince de molybdène, on remarque que l'ajout de cette couche de molybdène entraîne une augmentation du nombre de pics : deux pics différents sont visibles dans ce cas. Ainsi le gradient de composition en x (GGI) de la couche de CIGSe est plus important lorsque la température du substrat est plus grande.

Le film barrière de sodium (Figure 4-27 b)) va également avoir un effet sur le gradient de gallium en le diminuant par rapport aux substrats sans barrière.

Enfin, lorsque l'on s'intéresse aux échantillons concernant notre étude (Figure 4-27 c)), on remarque que le CIGSe crû sur verre et molybdène présente trois pics distincts, reflet d'un double gradient de composition qui n'existe pas pour le CIGSe crû sur verre. Comme discuté en 1.1.3.1.2, ce double gradient est favorable pour les performances des cellules solaires.

Finalement, la croissance des couches minces de CIGSe est réellement impactée par le substrat utilisé. Une température du substrat plus élevée ou une diffusion plus importante du sodium semblent impliquer des gradients de composition plus importants en volume.

4.2.4. Analyse par spectroscopie Raman

Une analyse complémentaire par spectroscopie Raman a été réalisée avec un laser à une longueur d'onde de 514nm. Cette technique permet d'analyser l'échantillon sur environ 100nm de profondeur à l'aide d'un spot de quelques micromètres de diamètre. Les spectres, donnés en Figure 4-29, présentent des signatures Raman correspondant au CIGSe vers 175cm^{-1} (A1), 220cm^{-1} (B2) et 260cm^{-1} (E). De plus, la signature Raman vers 150cm^{-1} correspond à une phase OVC (ordered vacancy compound). Celle-ci correspond à une couche déficitaire en cuivre.

Les échantillons composés d'un film barrière de SiN ne présentent pas de différence entre les mesures effectuées sur couche mince de molybdène et les mesures effectuées sans molybdène. Les deux échantillons semblent similaires.

Les échantillons sans film barrière présentent quant à eux une différence. En effet, la couche de CIGSe qui a directement crû sur verre uniquement montre une signature Raman correspondant à un OVC plus épais que celle crûe sur verre et molybdène, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par EDX.

Cette couche d'OVC est de type n et possède un gap plus important que la couche mince de CIGSe ($E_g=1,3\text{eV}$), ce qui améliore l'alignement de bande entre le CIGSe et le CdS [80]. De plus, proche de la jonction, la densité de porteurs étant plus uniforme, il existe moins de niveaux d'énergie possibles à l'interface pour piéger les électrons [81]. Ainsi les recombinaisons seraient diminuées à l'interface entre le CIGSe et le CdS. Seulement, une épaisseur trop importante de cette phase d'OVC est néfaste pour les performances des cellules et engendre une diminution de la tension de circuit ouvert. [82]

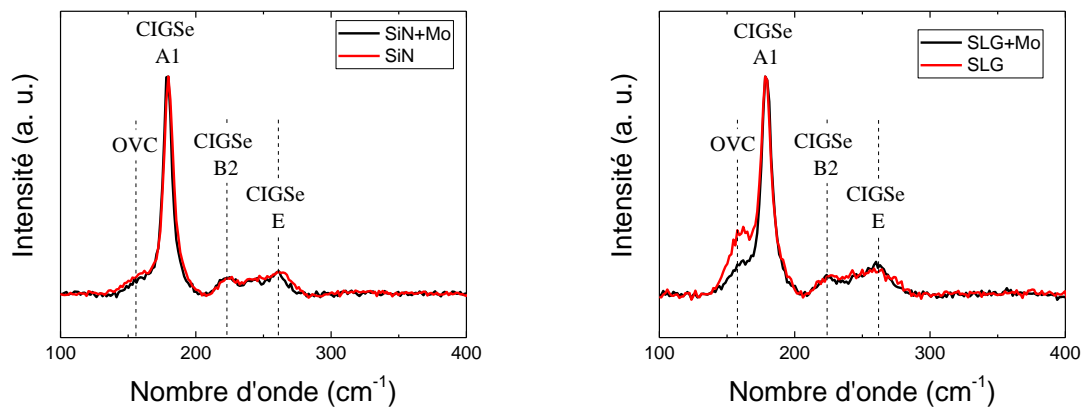


Figure 4-29 : Spectroscopie Raman des couches minces de CIGSe sur un substrat de SiN, SiN+Mo, SLG ou SLG+Mo

4.2.5. Analyse par imagerie MEB

Enfin la morphologie de ces différentes couches a été caractérisée au microscope électronique à balayage. Les images en coupe obtenues sont données en Figure 4-30 et les images des surfaces sont visibles en Figure 4-31.

Les images en coupe montrent une taille de grains plus grande pour les couches crûes sur les substrats avec une barrière de SiN, de l'ordre de $1\text{-}2\mu\text{m}$. Les couches de CIGSe sur des substrats avec molybdène présentent à peu près la même morphologie qu'il y ait un film barrière

ou pas, avec des grains d'environ 1µm de largeur. Par contre, la couche dont la croissance a été réalisée directement sur verre possède les grains les plus petits de l'ordre de 0,5µm. Cette différence est sans doute due à une trop grande quantité de sodium qui s'accumulerait dans les joints de grain et pénaliserait la recristallisation du CIGSe [83].

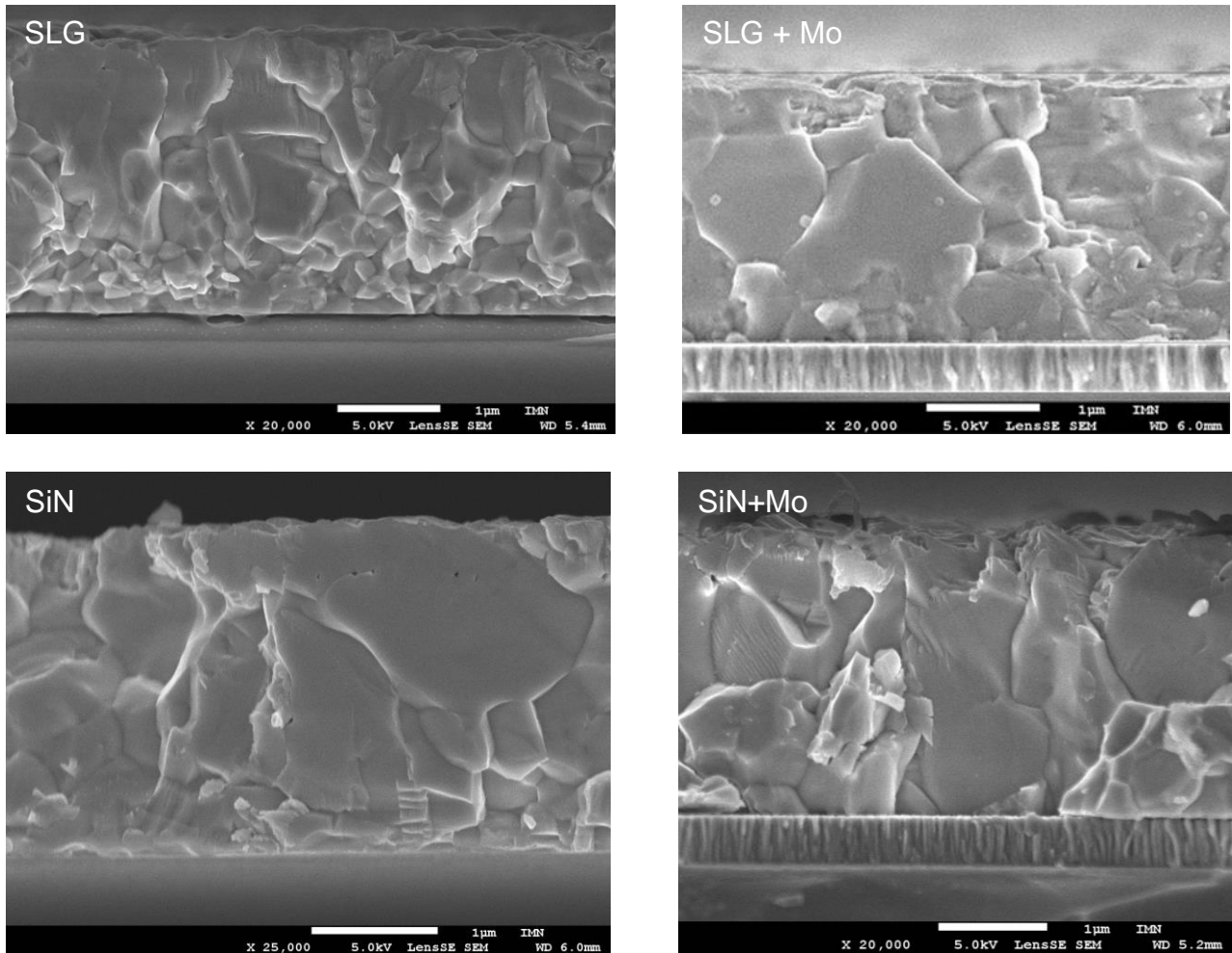


Figure 4-30 : Images en coupe par microscopie électronique à balayage des échantillons de CIGSe déposés sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo

Les images des surfaces des couches CIGSe montrent une morphologie complètement différente entre les échantillons sur verre avec ou sans barrière de sodium et ceux sur verre avec une couche de molybdène. La surface des couches de CIGSe sur molybdène est plus lisse alors que les couches de CIGSe crûes sans molybdène semblent être nano-texturées. Ce phénomène est encore plus important pour le substrat sans barrière de sodium dont les trous mesurent environ 100nm de diamètre, contre 50nm pour le substrat avec barrière de sodium. Cette texturation a été observée par Reinhard *et al*/[84] et est favorisée par deux phénomènes. Le premier facteur favorisant cette texturation est l'utilisation d'un post traitement avec potassium et le deuxième facteur est la température du substrat : plus celle-ci est faible plus la texturation de surface est accentuée. L'équipe a calculé que le V_{OC} du dispositif complet était corrélé au diamètre de ces trous, diminuant lorsque le diamètre augmente.

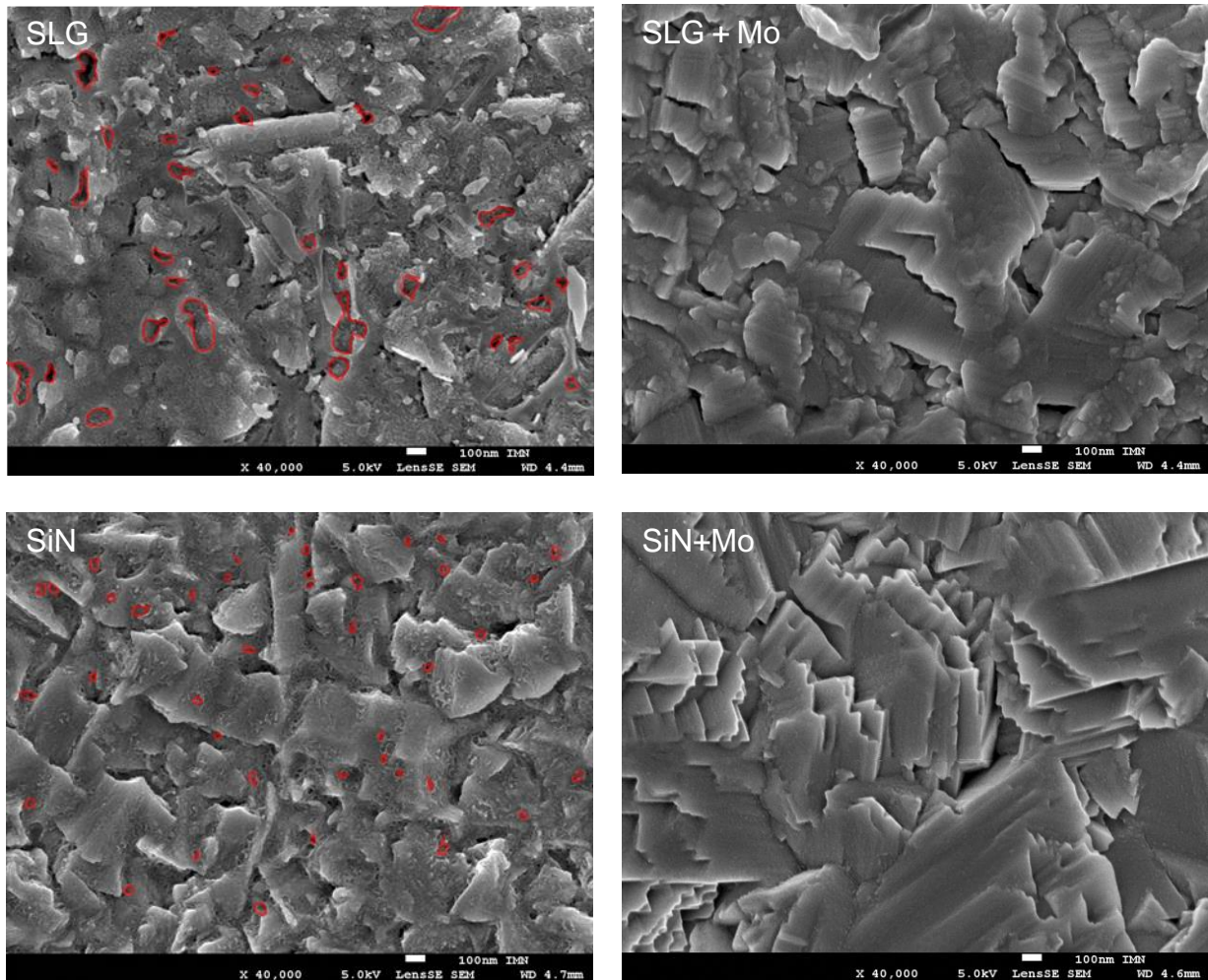


Figure 4-31 : Images en surface par microscopie électronique à balayage des échantillons de CIGSe déposés sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo. En rouge la texturation de surface a été mise en valeur

4.3. Dépôts alternatifs entièrement sous vide : vers une approche industrielle

L'idée ici est double :

- utiliser des matériaux de couche tampon et de couche fenêtre disposant d'une énergie de gap plus élevée afin de diminuer l'absorption des photons et ainsi d'augmenter le courant photogénéré ;
- tendre vers un procédé de fabrication entièrement sous vide pour se rapprocher des conditions industrielles de fabrication des modules.

La couche tampon de CdS sera ici remplacée par une couche de CdIn_2S_4 . Ce matériau, nommé C24 par la suite, possède un gap direct de 2,7eV ($E_{G \text{ CdS}} = 2,4\text{eV}$). Il a été étudié au sein du laboratoire et notamment dans la thèse de T. Lepetit qui a montré que le traitement KF après le dépôt de CIGSe favorisait la formation d'une phase $\text{CdIn}_2(\text{S,Se})_4$ à l'interface entre le CIGSe et le CdS. Il a ensuite été envisagé de déposer cette couche tampon sous vide afin de s'affranchir du traitement alcalin et du dépôt par bain chimique.

Par ailleurs, la couche fenêtre initialement composée de i-ZnO sera ici remplacée par une couche de $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$ (ZMO) dont le gap est 3,7eV ($E_{G\ i-ZnO}=3,3eV$). En effet, l'interface entre le CIGSe et la couche fenêtre possède une discontinuité de la bande de conduction qui peut être ajustée dans le cas du ZMO en contrôlant le taux de Mg. Un rendement de 22,6% a été obtenu avec ce matériau [85] prouvant son intérêt au sein des cellules solaires CIGSe.

4.3.1. Remplacement de la couche tampon et de la couche fenêtre

Pour cette étude, nous utiliserons des références de cellules solaires ainsi que des modules alternatifs composés de Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al qui nous permettront de déterminer l'impact de la modification de la couche tampon et de la couche fenêtre.

La couche de C24 a ici été déposée par co-évaporation dans un bâti dédié aux dépôts sous atmosphère soufrée avec lequel des cellules solaires à base de couches minces de CIGS sont réalisées. Des cellules composées de CIGSe/C24 déposées entièrement sous vide ont obtenu des rendements de 16,2% [86].

L'ensemble des dépôts a été traité par alcalins après le dépôt de CIGSe : un premier traitement KF sous atmosphère sélénisée puis un traitement RbF sous atmosphère soufrée.

Les cellules et modules alternatifs réalisés ont été caractérisés et les courbes J(V) correspondantes sont données en Figure 4-32.

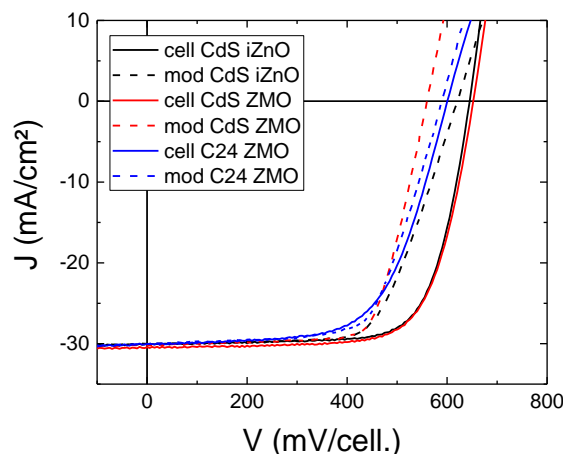


Figure 4-32 : Courbes J(V) de modules alternatifs à base de CIGSe et avec une couche tampon de CdS ou de $CdIn_2S_4$ et une couche fenêtre de i-ZnO ou de $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$

Les différents paramètres électriques ont été extraits de ces courbes et sont donnés en Figure 4-33.

- Comparaison des modules et des cellules

Tout d'abord, lorsque l'on compare les résultats obtenus pour les cellules et pour les modules composés des mêmes empilements de couches minces, on remarque que le V_{OC} est plus faible pour les modules dans tous les cas. Le J_{SC} est déduit des mesures d'EQE qui s'effectue sur la surface active, ainsi il n'y a pas de différence significative entre les modules et les cellules. Le facteur de forme des modules est plus élevé que celui des cellules mis à part pour l'échantillon composé de l'empilement standard avec CdS/ZnO. Finalement, ces différences aboutissent à un rendement de modules un peu plus faible que celui des cellules.

- Comparaison de la couche fenêtre i-ZnO et ZMO

Ensuite, les résultats concernant le remplacement de la couche fenêtre classique composée d'une couche mince de i-ZnO par une couche de $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$ montrent un J_{SC} très légèrement amélioré (de l'ordre de $0,35mA/cm^2$). Si l'on compare les EQE donnés en Figure 4-34, cette amélioration est plus importante pour les faibles longueurs d'onde du fait du plus grand gap de ce matériau comparé au i-ZnO. Elle peut être due à une amélioration des propriétés optiques : diminution de l'absorption de la couche fenêtre et/ou à une diminution de la réflexion de cette même couche. Ces hypothèses pourraient être complétées par des mesures optiques. Les cellules présentent un V_{OC} légèrement amélioré et peu de changement sur le FF , ce qui peut être attribué à un meilleur alignement de bande entre la couche fenêtre et l'absorbant [87], [88]. Cependant, les modules alternatifs montrent un V_{OC} plus faible lorsque la couche fenêtre est composée de $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$ bien que l'amélioration du FF soit très importante. Tanaka *et al* [89] ont montré que les performances obtenues avec une couche d'i-ZnO ou de ZMO étaient dépendantes de l'épaisseur de la couche de CdS : pour 10nm de CdS le V_{OC} de la cellule composée de CIGSe/CdS/ZMO sera meilleure que celle composée de CIGSe/CdS/i-ZnO et à 50nm de CdS l'inverse est obtenu. Ce résultat a également été obtenu par Kato *et al* [24]. Ainsi, notre hypothèse est que le dépôt de CdS n'est pas uniforme entre les cellules et les modules alternatifs. Enfin, les rendements restent inchangés entre ces deux structures, autant pour la cellule que pour le module alternatif.

- Comparaison de la couche tampon CdS et C24

Enfin, on analyse les résultats obtenus lorsque l'on remplace la couche tampon par une couche alternative de $CdIn_2S_4$. Si l'on compare les échantillons avec CdS/ZMO et $CdIn_2S_4$ /ZMO, on constate que l'ensemble des paramètres sont plus faibles avec l'utilisation de $CdIn_2S_4$. Ces différences sont d'autant plus importantes pour la cellule que pour le module. Le dépôt par co-évaporation ne permet pas de passiver la surface du CIGSe comme cela peut être le cas avec le dépôt par bain chimique, ainsi plus de recombinaisons à l'interface entre le CIGSe et la couche tampon peuvent avoir lieu lorsque la couche tampon est déposée sous vide.

En conclusion, la couche de ZMO nous permet d'obtenir des rendements équivalents ou légèrement supérieurs à la couche d'i-ZnO. Par contre, nous n'avons pas réussi à obtenir de rendements équivalents avec la couche tampon alternative de $CdIn_2S_4$ qui nécessite d'être optimisée.

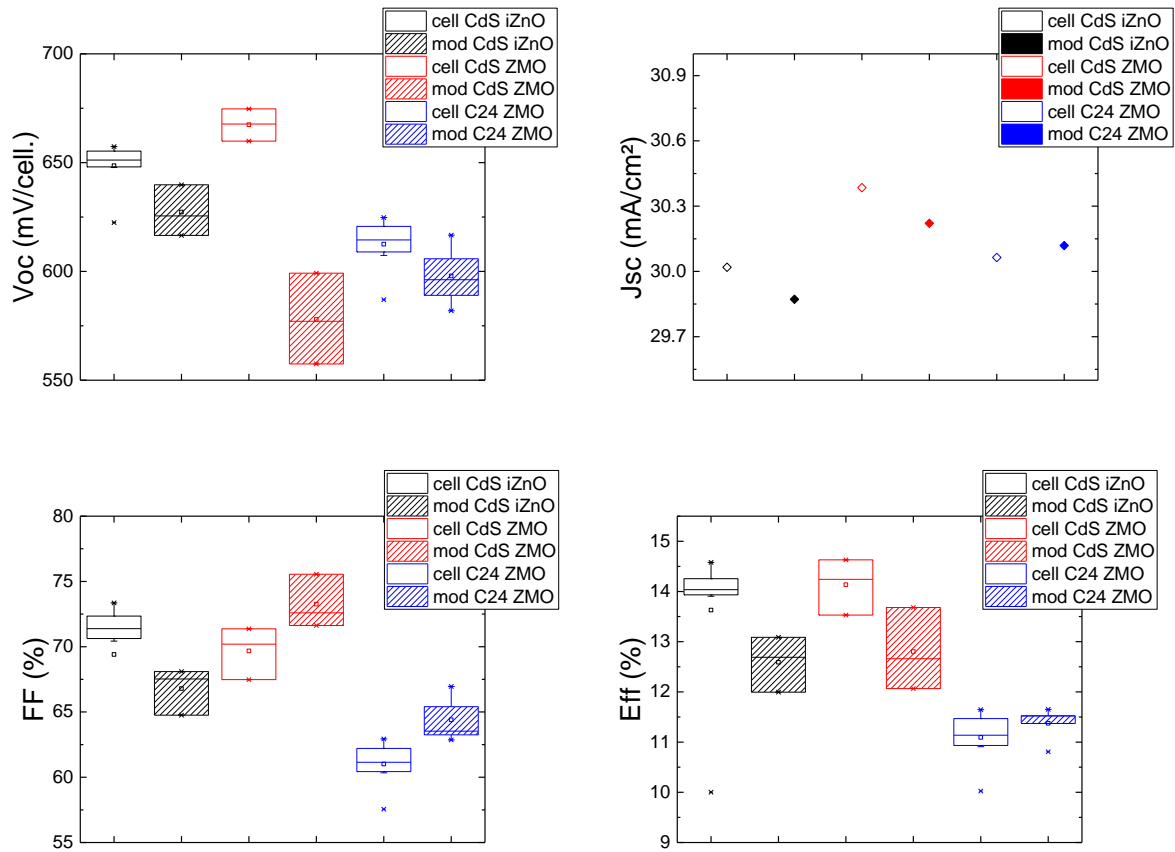


Figure 4-33 : Paramètres électriques extraits de la Figure 4-32 de modules alternatifs et de cellules à base de CIGSe avec une couche tampon de CdS ou de CdIn_2S_4 et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO

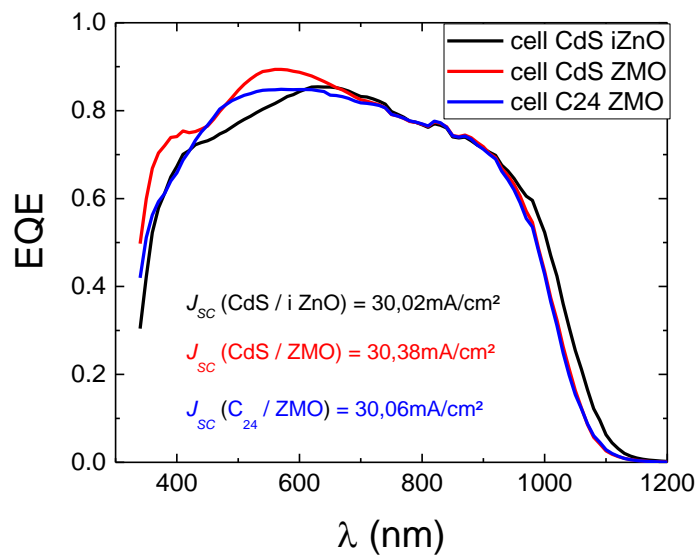


Figure 4-34 : Rendement quantique externe pour des cellules à base de CIGSe et avec une couche tampon de CdS ou de CdIn_2S_4 et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$

4.3.2. Dépôt « *in-line* »

Le laboratoire a mis en place une machine pilote (pré-industrielle) composée de deux chambres de dépôt séparées par une chambre de transfert sous vide (appelée sas dans la Figure 4-35) dans le but de réaliser des dépôts d'absorbeur et de couche tampon sans besoin de remise à l'air entre les dépôts. En effet, la remise sous vide des échantillons est très coûteuse en énergie et en temps et est donc une problématique que le milieu de l'industrie cherche à éviter. C'est pourquoi, dans cette partie, nous présentons les premiers résultats obtenus avec ce procédé dit « *in-line* ».



Figure 4-35 : Photo de la machine de dépôt composée d'une chambre de dépôt du CIGSe et d'une chambre de dépôt du CdIn₂S₄ séparée par un sas sous vide

Les échantillons étudiés ici sont composés d'une couche de CIGSe qui n'a pas été traitée par alcalins et sur laquelle le dépôt de C24 a été directement réalisé sans remise à l'air. Puis, une couche d'i-ZnO ou de ZMO a été déposée et complétée par une couche mince d'AZO. Enfin les dispositifs ont été placés 30 minutes dans une étuve à 200°C. Les paramètres électriques extraits des mesures J(V) de ces échantillons sont donnés en Figure 4-36, les courbes EQE correspondantes sont visibles en Figure 4-37.

Les dépôts réalisés dans la partie 4.3.1 présentent de nombreuses différences, résumées dans le tableau ci-dessous, par rapport aux dépôts effectués pour ce paragraphe. Ainsi, toute comparaison entre les résultats donnés ci-après et les résultats obtenus précédemment doit être réalisée avec précaution et en gardant ces différences en mémoire.

	O ₂	Photons	Traitement alcalins
<i>CIGSe/C24 avec remise à l'air intermédiaire</i>	oui	oui	oui
<i>CIGSe/C24 in-line</i>	non	non	non

Tableau 5 : Différences expérimentales entre les dépôts réalisés « *in-line* » (4.3.2) ou avec remise à l'air (4.3.1)

- Comparaison des modules et des cellules

Les modules présentent une fois encore un V_{OC} plus faible que les cellules solaires. Cependant, les variations du FF et du rendement sont très faibles entre ces deux dispositifs.

- Comparaison de la couche fenêtre i-ZnO et ZMO

Tout d'abord, le V_{OC} est amélioré pour les cellules comme pour les modules du fait du gap plus important de la couche de ZMO par rapport à la couche d'i-ZnO. Cependant, les J_{SC} sont plus faibles pour cette couche fenêtre alternative. Cette diminution pourrait être due à un diagramme de bande moins favorable à la collecte, ce qui impliquerait des défauts à l'interface.

Par ailleurs, les mesures EQE révèlent des longueurs de diffusion très faibles dues à la jonction CIGSe/C24. De plus, celles-ci diminuent encore davantage avec la couche fenêtre de ZMO.

Ces résultats constituent un premier essai sur cette machine de dépôt « in-line » et permettent de montrer la faisabilité d'un tel procédé au sein du laboratoire. Différentes optimisations sont cependant nécessaires. Les différents paramètres de dépôt de la couche tampon tels que la température du substrat, son épaisseur ou encore le recuit effectué sur le dispositif final peuvent permettre de modifier l'interface entre le CIGSe et le C24. Il faudra également travailler sur la couche de CIGSe afin de l'adapter au mieux à cette nouvelle interface CIGSe/C24 « in-line ». Des analyses supplémentaires par XPS ou Raman permettraient d'obtenir des informations sur la chimie de surface de cette interface CIGSe/C24 et de comprendre les effets des différences existantes entre le dépôt in-line et celui avec remise sous air.

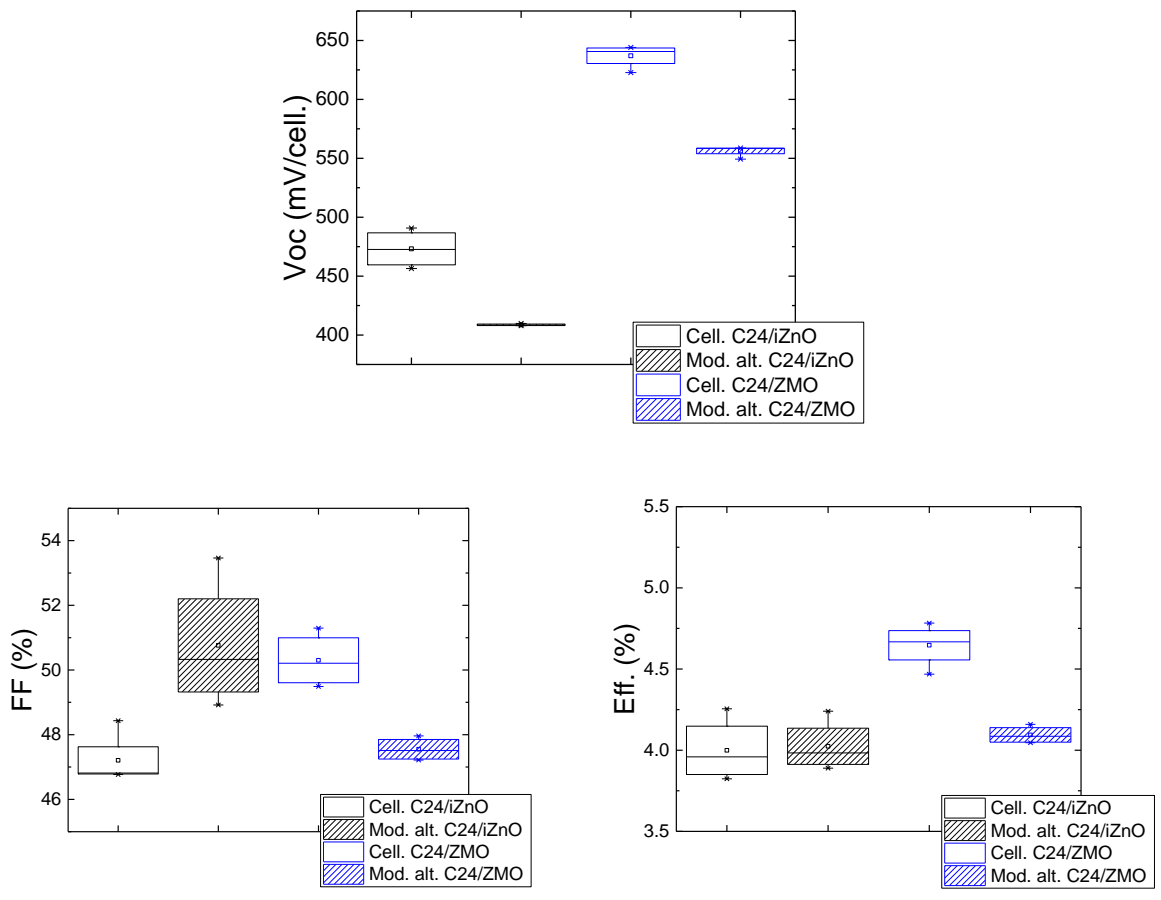


Figure 4-36 : Paramètres électriques de cellules et modules solaires alternatifs à base de CIGSe/C24 et d'une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO

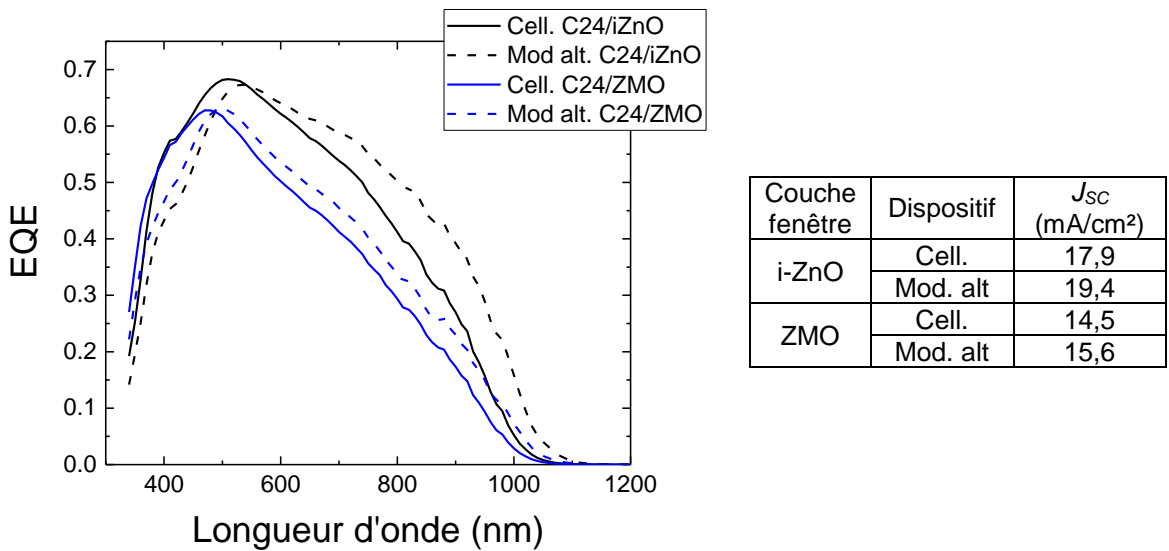


Figure 4-37 : EQE de cellules et modules alternatifs réalisés avec une couche de CIGSe/C24 « in-line » et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO

4.4. Conclusion

Ce dernier chapitre a permis d'approfondir la recherche fondamentale sur l'architecture alternative de module proposée dans ce manuscrit.

Dans une première partie, cette architecture a été optimisée. Une étude sur la couche de fenêtre optique a permis de montrer qu'une plus faible épaisseur était possible permettant de diminuer les pertes optiques tout en conservant ses bonnes propriétés électroniques. Une étude des performances électriques sur une année complète a prouvé la bonne tenue de ces dispositifs.

Une seconde partie a permis de mettre en lumière une différence entre modules et cellules entraînant une diminution de la tension de circuit ouvert du module par rapport à celle de la cellule. La croissance du CIGSe directement sur verre dans le module a été mise en cause et étudiée en comparant un échantillon de CIGSe crû sur verre et un échantillon de CIGSe crû sur verre et molybdène. Les caractérisations combinées d'EDX, DRX, Raman et microscopie électronique à balayage ont permis de montrer que la composition et la morphologie de ces échantillons étaient différentes et pourraient être une cause de la diminution du V_{OC} observé.

Une dernière partie a montré la faisabilité de cette architecture de module entièrement sous vide et sans rupture du vide, la rendant compatible avec les technologies industrielles.

Conclusion générale et perspectives

L'institut des matériaux Jean Rouxel, où se sont déroulés ces travaux de thèse, travaille depuis longtemps sur la fabrication des cellules solaires à base de couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 et détient le rendement record national dans cette technologie. Fort de cette connaissance fondamentale, l'objectif de cette thèse a été de se tourner vers l'étape suivante : la réalisation de modules photovoltaïques à haut rendement.

L'état de l'art a révélé que de grandes pertes avaient lieu lors de la mise en série des cellules photovoltaïques. De nombreuses solutions sont proposées afin de limiter ce phénomène [59], [60], [63], [64] et cette thèse a été l'occasion d'étudier l'une de ces solutions : les modules grillés.

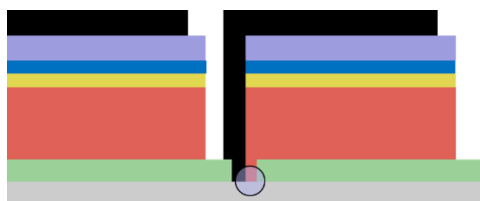
Les différentes étapes de modularisation ont été mises au point au laboratoire.

- Un procédé de photolithographie a été développé en collaboration avec les laboratoires IETR et INL pour réaliser la première gravure P1.
- Les gravures P2 et P3 ont nécessité la mise en place d'un graveur mécanique dans nos locaux.

Ce premier travail de développement a permis de pouvoir maîtriser l'ensemble des étapes de fabrication d'un module photovoltaïque pour mener à bien ce projet de thèse.

Par la suite, une étude comparative a été réalisée entre : les modules actuellement produits en industrie d'une part et la solution de modules alternatifs proposée dans ce manuscrit d'autre part. Elle a permis de mettre en lumière de façon théorique et expérimentale les pertes ayant lieu lors de la modularisation. Notamment, les modules alternatifs ont présenté de faibles pertes résistives et une meilleure tenue aux concentrations lumineuses.

Un travail fondamental a enfin été réalisé sur les modules alternatifs. L'utilisation de grilles permettant d'augmenter leur tolérance aux propriétés de la couche fenêtre, l'épaisseur de cette couche a été étudiée afin d'être optimisée. De très bonnes performances avec ces dispositifs ont ainsi pu être obtenues avec un rendement de 17,2%. Cependant, cette architecture alternative de module n'a pas permis de supprimer l'ensemble des pertes relevées entre cellules et modules. Notamment une diminution de la tension de circuit ouvert a été observée. Une attention particulière a été portée à la compréhension de ce phénomène. Le facteur mis en cause pourrait être une partie de la couche mince de CIGSe qui croît directement sur verre.



Une étude poussée a été menée sur ce matériau en comparant ses propriétés lors de sa croissance sur verre ou de sa croissance sur verre et molybdène :

- Les analyses par EDX et DRX ont révélé que la composition de la couche changeait en fonction du substrat : le CIGSe crû directement sur verre possède un gradient de composition plus faible.

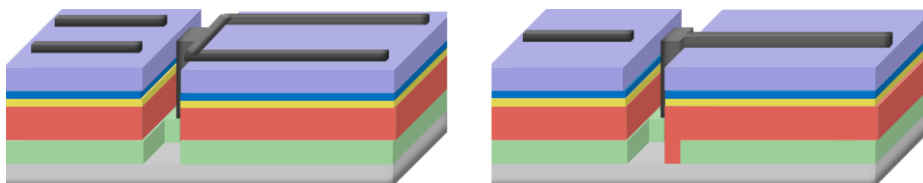
- La spectroscopie Raman a montré que, sur verre, ce matériau possédait une couche d'OVC plus épaisse.
- Enfin l'étude de la morphologie par MEB a révélé une texturation de surface de cette couche sur verre.

Ainsi, cette partie de CIGSe dans le module qui croît sur verre pourrait être à l'origine de la diminution du V_{OC} entre module et cellule.

Finalement, cette thèse a montré la possibilité de réaliser des modules solaires avec une approche quasi industrielle. Des dispositifs ont été réalisés entièrement sous vide et sans rupture de ce vide entre le dépôt de l'absorbeur et de la couche tampon. Ces premiers résultats, encourageants, nécessiteront des études supplémentaires afin de permettre l'amélioration des performances d'un dispositif réalisé dans de telles conditions.

Ces travaux de thèse ont permis de montrer que la réalisation de modules performants sur 10cm^2 était possible au laboratoire. Cependant, des améliorations peuvent encore être apportées :

- D'abord, l'étude menée sur la diminution de la tension de circuit ouvert dans les modules pourrait être vérifiée en affinant la largeur de P1. La réalisation de gravures de $20\mu\text{m}$ de largeur est possible et a été montrée dans ce manuscrit. Néanmoins, il sera nécessaire d'adapter également la largeur de P3. Le procédé mécanique utilisé ne permettant pas d'atteindre de telles valeurs, une gravure par laser en collaboration avec d'autres instituts pourrait être envisagée.
- Ensuite, il serait intéressant de confirmer ces résultats sur une plus grande échelle : le passage à 100cm^2 est possible avec nos techniques de dépôts, permettant ainsi de vérifier la faisabilité industrielle de ce dispositif. Mais il sera encore nécessaire de travailler sur deux points :
 - o Les grilles métalliques utilisées pour la réalisation des modules alternatifs ont été conçues pour des cellules solaires et auraient besoin d'être adaptées aux modules. Ainsi un motif de grilles non plus en « U » mais en trait par exemple (cf figure ci-dessous) permettrait de réduire la perte de surface active du module en diminuant la surface ombrée par la grille.



- o Pour que ces modules soient transposables au milieu industriel, il sera nécessaire d'obtenir de bonnes performances en déposant les couches minces sous vide et sans rupture de ce vide. Ainsi, il sera nécessaire d'optimiser la couche tampon alternative présentée ici et notamment d'optimiser la jonction pn en adaptant la couche de CIGSe à cette couche tampon.

Enfin, la réalisation de ces modules à hauts rendements permettrait d'aider, dans une certaine mesure, la transition énergétique. Le développement du photovoltaïque est actuellement limité par son intermittence, il serait envisageable ici d'utiliser la haute tension dispensée par ces dispositifs pour réaliser l'hydrolyse de l'eau et stocker cette énergie sous forme d'hydrogène.

Références

- [1] *RENEWABLES 2019 GLOBAL STATUS REPORT*. 2019.
- [2] Solar Frontier, “Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency of 23.35%,” Jan-2019. [Online]. Available: http://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117_press.html.
- [3] S. Nanayakkara, K. Horowitz, and A. Kanevce, “Evaluating the economic viability of CdTe/CIS and CIGS/CIS tandem photovoltaic modules,” *NREL*.
- [4] R. Meunier, “Dépôt de couches minces de Cu(In, Ga)Se₂ par pulvérisation magnétron radiofréquence d’une cible quaternaire pour applications photovoltaïques,” Université de Nantes, 2016.
- [5] T. Nozawa, “Kaneka Improves Efficiency of Crystalline Si PV Cell to 26.63%,” 2017. [Online]. Available: https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/atclen/news_en/15mk/101701646/?ST=msbe.
- [6] “Photovoltaics Goes Green,” presented at the Electronics Goes Green, Berlin, Allemagne, 2016.
- [7] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, and D. Hariskos, “ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance,” *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Louisville, KY, USA, pp. 364–371, 1993.
- [8] M. Edoff *et al.*, “High Voc (Cu,Ag)(In,Ga)Se₂ solar cells,” *IEEE Journal of Photovoltaics* 7, 2017.
- [9] A. Rockett *et al.*, “Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances,” *Thin Solid Films*, pp. 212–217, 2000.
- [10] D. Rudmann *et al.*, “Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures,” *Thin Solid Films*, pp. 55–60, 2005.
- [11] M. Bodeg Ard, K. Granath, and L. Stolt, “Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors,” *Thin Solid Films*, pp. 9–16, 2000.
- [12] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, and H. W. Schock, “Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films,” *Thin Solid Films*, pp. 161–166, 2000.
- [13] K.-B. Kim, M. Kim, H.-C. Lee, S.-W. Park, and C.-W. Jeon, “Copper indium gallium selenide (CIGS) solar cell devices on steel substrates coated with thick SiO₂-based insulating material,” *Materials Research Bulletin*, pp. 168–175, 2017.
- [14] W.-S. Liu, H.-C. Hu, N.-W. Pu, and S.-C. Liang, “Developing flexible CIGS solar cells on stainless steel substrates by using Ti/TiN composite structures as the diffusion barrier layer,” *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 146–152, 2015.
- [15] H. Zachmann *et al.*, “Characterisation of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film solar cells on polyimide,” *Thin Solid Films*, pp. 2209–2212, 2009.
- [16] D. Abou-Ras *et al.*, “Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells,” *Thin Solid Films* 480-481, pp. 433–438, 2005.
- [17] C. Roger, “Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques,” Université Grenoble Alpes, 2013.
- [18] W. N. Shafarman and L. Stolt, “Cu(InGa)Se₂ Solar Cells,” *Handbook of photovoltaic science and Engineering*, 2003.
- [19] M. Alonso, M. Garriga, C. Durante Rincon, F. Hernandez, and M. Leon, “Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys,” *Applied Physics*, pp. 659–664, 2002.
- [20] W. Schockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *Journal of Applied Physics* 32, p. 510, 1961.

- [21] S. Jung, S. Ahn, J. H. Yun, K. Donghwan, J. Gwak, and K. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique," *Current Applied Physics*, pp. 990–996, 2010.
- [22] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Wiley, 2003.
- [23] M. Turcu, I. M. Kötschau, and U. Rau, "Composition dependence of defect energies and band alignments in the alloy system," *Journal of Applied Physics* 91, 2002.
- [24] T. Kato, "Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status," *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017.
- [25] O. Lundberg, M. Edoff, and L. Stolt, "The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells," *Thin Solid Films* 480, pp. 520–525, 2005.
- [26] M. Powalla, S. Paetel, E. Ahlswede, R. Wuerz, C. D. Wessendorf, and T. Magorian Friedlmeier, "Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se₂-, and perovskite-based materials," *Applied Physics Reviews*, 2018.
- [27] T. Nakada, "CIGS-based thin film solar cells and modules : Unique material properties," *Electronic Materials Letters*, 8, pp. 179–185, 2012.
- [28] C. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. Mitzi, D. Lincot, and A. Tiwari, "Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film photovoltaic absorbers," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, pp. 434–452, 2009.
- [29] J. Ramanujam and U. P. Singh, "Copper indium gallium selenide based solar cells – Review," *Energy & Environmental Science*, 2017.
- [30] W. N. Shafarman and J. Zhu, "Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices," *Thin Solid Films*, pp. 473–477, 2000.
- [31] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, "High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell," *Applied Physics Letters*, 1980.
- [32] J. R. Tuttle, M. Contreras, A. Tennant, D. Albin, and R. Noufi, "High efficiency thin-film Cu (In, Ga) Se₂-based photovoltaic devices: Progress towards a universal approach to absorber fabrication," *Proceedings of the 12th NREL Photovoltaic Program Review*, Denver, Colo, USA, 1993.
- [33] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedström, "The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications," *Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference*, Amsterdam, the Netherlands, pp. 1743–1746, 1994.
- [34] E. Cadel, N. Barreau, J. Kessler, and P. Pareige, "Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin film," *Acta materialia* 58, pp. 2634–2637, 2010.
- [35] S. Sadewasser, "Different Alkali-Fluoride Post-Deposition Treatments of Cu(In,Ga)Se₂ Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy," presented at the MRS Spring meeting, Phoenix, 2019.
- [36] Paetel S., "Roadmap CIGS towards 25% efficiency," in *7th International Workshop on CIGS Solar Cell Technology*, Munich, Germany, 2016.
- [37] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffer, T. Walter, and H. W. Schock, "Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41, pp. 335–343, 1996.
- [38] J. Holz, F. Karg, and H. von Philipsborn, "The effect of substrate impurities on the electronic conductivity in CIS thin films," *Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference*, Amsterdam, the Netherlands, pp. 1592–1595, 1994.
- [39] A. J. Nelson *et al.*, "X-ray photoemission analysis of chemically treated I–III–VI semiconductor surfaces G. C. Herdt, D. King, M. Contreras, K. Ramanathan, and W. L.

- O'Brien, J. *Vac. Sci. Technol. A* 15, 2058 ~1997!.,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1997.
- [40] A. Kylner, “Effect of impurities in the CdS buffer layer on the performance of the Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell,” *Journal of Applied Physics*, 1999.
- [41] N. Barreau, J. C. Bernède, S. Marsillac, C. Amory, and W. N. Shafarman, “New Cd-free buffer layer deposited by PVD: In₂S₃ containing Na compounds,” *Thin Solid Films*, pp. 326–329, 2003.
- [42] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, “Large-area Cd-free CIGS solar modules with In₂S₃ buffer layer deposited by ALCVD,” *Thin Solid Films*, pp. 562–566, 2004.
- [43] C. H. Huang *et al.*, “Study of Cd-free buffer layers using In_x(OH,S)_y on CIGS solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001.
- [44] V. Bermudez and A. Perez-Rodriguez, “Understanding the cell-to-module efficiency gap in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ photovoltaics scale-up,” *Nature energy*, pp. 466–475, 2018.
- [45] J. Kessler, J. Wennerberg, M. Bodegard, and L. Stolt, “Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ mini-modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75, pp. 35–46, 2003.
- [46] Solibro GmbH, “Production process.” [Online]. Available: <http://solibro-solar.com/en/product/production-prozess00/>.
- [47] R. Bernal-Correa, A. Morales-Acevedo, J. Montes-Monsalve, and A. Pulzara-Mora, “Design of the TCO (ZnO:Al) thickness for glass/TCO/CdS/CIGS/Mo solar cells,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016.
- [48] R. A. Mereu, S. Marchionna, A. Le Donne, L. Ciontea, S. Binetti, and M. Acciarri, “Optical and electrical studies of transparent conductive AZO and ITO sputtered thin films for CIGS photovoltaics,” *Phys. Status Solidi*, pp. 1464–1467, 2014.
- [49] R. A. Mereu, S. Marchionna, A. Le Donne, L. Ciontea, S. Binetti, and M. Acciarri, “ZnO:Al/i-ZnO bi-layers deposited on large substrates by pulsed D.C. magnetron sputtering for chalcogenide photovoltaics,” *Ceramics International*, pp. 14595–14599, 2014.
- [50] M. M. Islam *et al.*, “Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cell,” *Applied Surface Science*, pp. 4026–4030, 2011.
- [51] C. Guillén and J. Herrero, “Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum,” *Vacuum*, pp. 924–929, 2010.
- [52] J. Wennerberg, J. Kessler, and L. Stolt, “Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film photovoltaic modules optimized for long-term performance,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 47–55, 2003.
- [53] J. Palm, V. Probst, and F. H. Karg, “Second generation CIS solar modules,” *Solar Energy*, pp. 757–765, 2004.
- [54] J. Klaer, R. Klenk, and H.-W. Schock, “Progress in the development of CuInS₂ based mini-modules,” *Thin Solid Films*, pp. 5929–5933, 2007.
- [55] F. W. Fecher, A. Pérez Romero, C. J. Brabec, and C. Buerhop-Lutz, “Influence of a shunt on the electrical behavior in thin film photovoltaic modules – A 2D finite element simulation study,” *Solar Energy*, pp. 494–504, 2014.
- [56] P.-O. Westin, U. Zimmermann, M. Ruth, and M. Edoff, “Next generation interconnective laser patterning of CIGS thin film modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 1062–1068, 2011.
- [57] P.-O. Westin, U. Zimmermann, and M. Edoff, “Laser patterning of P2 interconnect via in thin-film CIGS PV modules,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 1230–1235, 2008.
- [58] J. Kessler *et al.*, “Cu(In,Ga)Se₂ based submodule process robustness,” presented at the Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996.

- [59] V. Gevaerts, A. F. K. V. Biezemans, H. Het Manneetje, H. Linden, and J. Bosman, "Back-end Monolithic Interconnection of CIGS using shunt-free laser scribing and inkjet printing of dielectric and conductive inks," presented at the IW-CIGSTech 10 – 10th International Workshop on CIGS Solar Cell Technology, Paris, 2019.
- [60] N. Karst, S. Amtablian, and S. Perraud, "Procédé pour réaliser un module photovoltaïque avec deux étapes de gravure P1 et P3 et module photovoltaïque correspondant," WO 2013/105024 A1.
- [61] N. Karst and C. Roger, "Procédé pour réaliser un module photovoltaïque avec une étape de gravure P3 et une éventuelle étape P2," WO 2013/150440 A1.
- [62] N. Karst and C. Roger, "Procédé pour réaliser un module photovoltaïque avec une étape de gravure P3 et une éventuelle étape P1," WO 2013/150423 A1.
- [63] N. Karst and C. Roger, "Procédé pour réaliser un module photovoltaïque avec une étape de gravure P3 et une éventuelle étape P2," WO2013/150440 A1.
- [64] J. Dufourcq, S. Amtablian, N. Karst, and F. Roux, "Procédé pour réaliser un module photovoltaïque avec deux étapes de gravure P2 et P3 et module photovoltaïque correspondant," WO 2013/105031 A2.
- [65] O. Lundberg, "A photovoltaic module and a method for producing the same," WO 2016/087330 A1.
- [66] J. Wennerberg, J. Kessler, and L. Stolt, "Design of grided Cu(In,Ga)Se₂ thin-film PV modules," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 67, pp. 59–65, 2001.
- [67] J. Wennerberg, "Design and Stability of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cell Modules."
- [68] J. Wennerberg, J. Kessler, J. Hedström, L. Stolt, B. Karlsson, and M. Rönnelid, "Thin film PV modules for low-concentrating systems," *Solar Energy*, pp. 243–255.
- [69] D. Herrmann *et al.*, "CIGS Module Manufacturing with High Deposition Rates and Efficiencies," *IEEE*, 2014.
- [70] Solibro, "17.52 % Efficiency – New world record for Solibro's CIGS thin-film panels," Feb-2018. [Online]. Available: <http://solibro-solar.com/en/news-downloads/news/?platform=hootsuite&cHash=9b81c8f171044bbada56cc06d43db4d0>.
- [71] M. Theelen *et al.*, "Influence of Mo/MoSe₂ microstructure on the damp heat stability of the Cu(In,Ga)Se₂ back contact molybdenum," *Thin Solid Films* 612, pp. 381–392, 2016.
- [72] M. Theelen, K. Beyeler, H. Steijvers, and N. Barreau, "Stability of CIGS solar cells under illumination with damp heat and dry heat: A comparison," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 166, pp. 262–268, 2017.
- [73] J. Wennerberg, J. Kessler, and L. Stolt, "Degradation mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂-based thin film pv modules," *16th european photovoltaic solar energy conference*, pp. 309–312, 2000.
- [74] E. Léonard, "Cellules solaires à base de couche mince de Cu(In,Ga)Se₂ submicrométrique : optimisation des performances par ingénierie optique et électronique," Université de Nantes.
- [75] M. Marinkovic, "Contact resistance effects in thin film solar cells and thin film transistors," Jacobs university, 2013.
- [76] Mengying Wang, Qirong Liu, Guobo Dong, Yingchun He, and Xungang Diao, "Influence of thickness on the structure, electrical, optical and electrochromic properties of AZO thin films and their inorganic all-solid-state devices," *Electrochimica Acta*, pp. 1336–1347, 2017.
- [77] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Annalen der physik* 306, 1900.
- [78] N. Ehrmann and R. Reineke-Koch, "Ellipsometric studies on ZnO:Al thin films: Refinement of dispersion theories," *Thin Solid Films* 519, pp. 1475–1485, 2010.
- [79] J. Lorthioir, "17,2% efficiency CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin-film based mini-module thanks to alternative architecture yielding 81% fill factor," *EPJ Photovoltaics* 10, 2019.

- [80] M. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. W. Schock, "Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂," *Journal of Applied Physics* 73, 1993.
- [81] Y. Cho *et al.*, "Recombination in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells containing ordered vacancy compound phases," *Thin Solid Films* 546, pp. 358–361, 2013.
- [82] C. Insignares-Cuello, C. Broussillou, V. Bermudez, and E. Saucedo, "Raman scattering analysis of electrodeposited Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: impact of ordered vacancy compounds on cell efficiency," *Applied Physics Letters* 105, 2014.
- [83] P. M. P. Salomé, H. Rodriguez-Alvarez, and S. Sadewasser, "Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 143, pp. 9–20, 2015.
- [84] P. Reinhard, B. Bissig, F. Pianezzi, and H. Hagendorfer, "Alkali-templated surface nanopatterning of chalcogenide thin films: a novel approach toward solar cells with enhanced efficiency," *Nanoletters* 15, pp. 3334–3340, 2015.
- [85] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskors, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%," *Phys. Status Solidi RRL*, pp. 583–586, 2016.
- [86] N. Barreau, A. Frelon, T. Lepetit, and E. Gautron, "High Efficiency Solar Cell Based on Full PVD Processed Cu(In,Ga)Se₂/CdIn₂S₄," *Solar RRL*, 2017.
- [87] M. Wang, J. Yi, S. Yang, and Z. Cao, "Electrodeposition of Mg doped ZnO thin film for the window layer of CIGS solar cell," *Applied Surface Science* 382, pp. 217–224, 2016.
- [88] T. Kato, A. Handa, and T. Yagioka, "Enhanced efficiency of Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ minimodule via (Zn,Mg)O second buffer layer and alkali metal post-treatment," *IEEE Journal of Photovoltaics*, pp. 1773–1780, 2017.
- [89] K. Tanaka, T. Minemoto, and H. Takakura, "Analysis of heterointerface recombination by Zn_{1-x}Mg_xO for window layer of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Solar Energy* 83, pp. 477–479, 2009.

Annexe 1

Valeurs utilisées pour la simulation numérique

Les résistivités choisies sont tirées de la littérature

Symbole	Paramètre	Valeur
R_{SH}	résistance parallèle	1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_{sheetmoly}$	résistance dans la couche de molybdène	0,1 Ω/\square
Lc	longueur de la cellule	1 cm
ρ_{CIGSe}	résistivité du CIGSe	2E1 $\Omega \cdot \text{cm}$
t_{CIGSe}	épaisseur de CIGSe	2 μm
d	distance entre deux doigts de la grille métallique	0,3 cm
$\rho_{contact}$	résistivité de contact entre les grilles et le ZnO:Al	4,5E-3 $\Omega \text{ cm}^2$
Wf	largeur du doigt	70 μm
ρ_{metal}	résistivité du métal	3E-6 $\Omega \cdot \text{cm}$
Lf	longueur du doigt	1 cm
tf	épaisseur du doigt	2 μm
m	nombre de doigts	2
Wb	largeur du busbar	140 μm
t_{bus}	épaisseur du busbar	2 μm
J_0	densité de courant de saturation inverse	10 ⁻⁹ A/cm ²
n	facteur d'idéalité	1,4
T	température de la cellule	298 K
k	constante de Boltzmann	1,38e-23

Annexe 2

Calculs réalisés des paramètres J(V) en considérant une variation de la résistance série ou de la résistance shunt

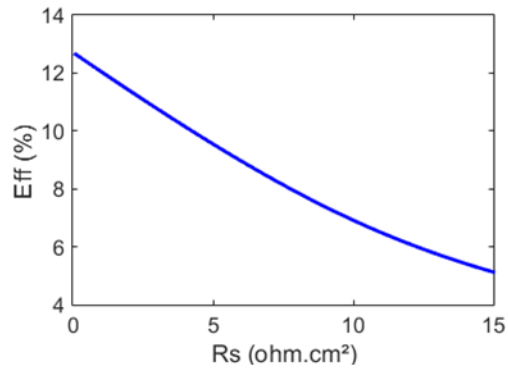
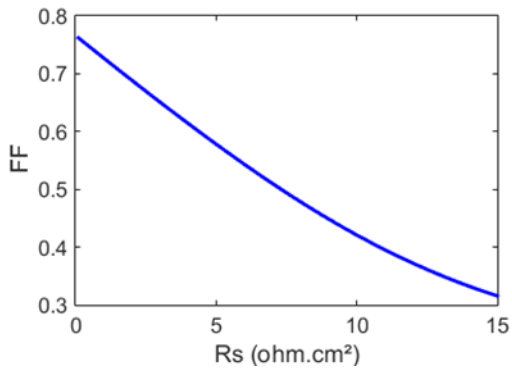
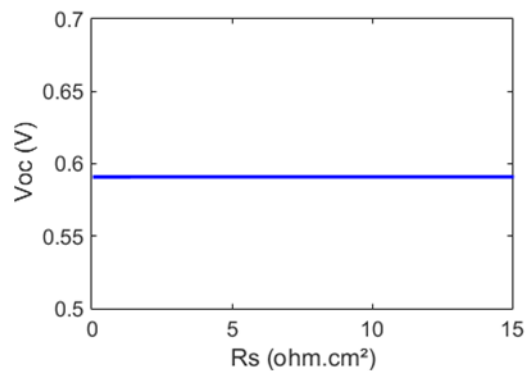
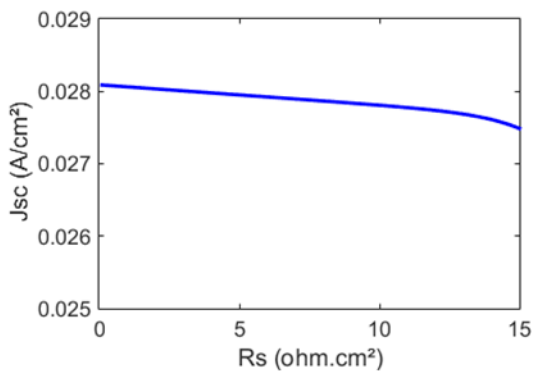
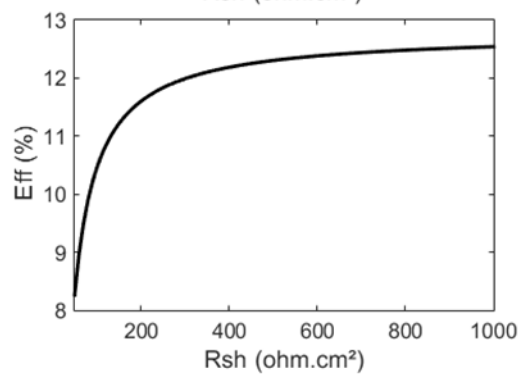
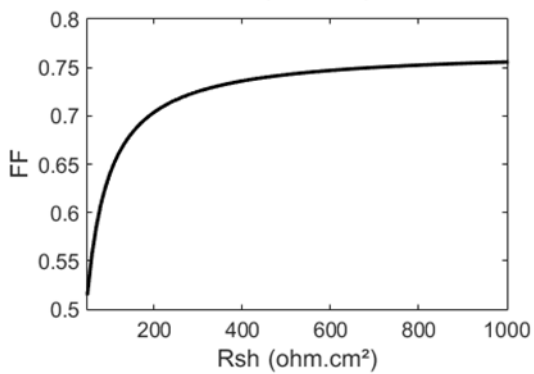
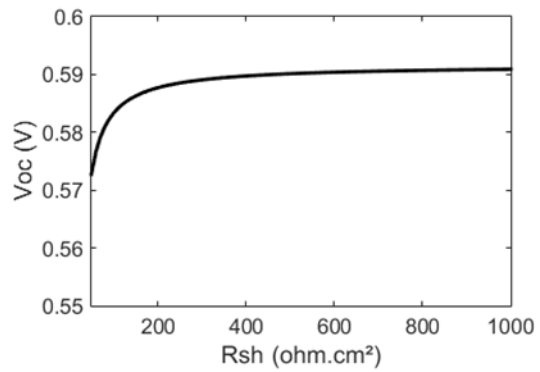
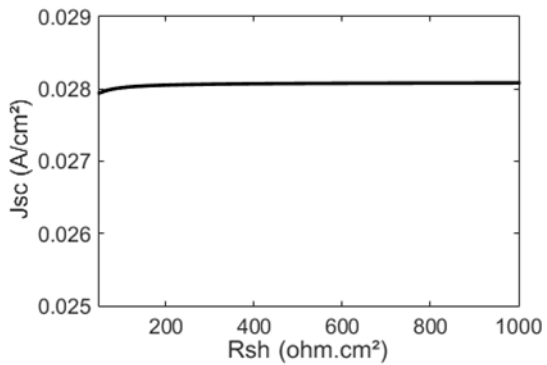


Table des figures

Figure 0-1 : Part des énergies dans la production d'électricité mondiale en 2018 [1].....	4
Figure 0-2 : Evolution de la puissance photovoltaïque mondiale installée (Sources : Becquerel Institute et IEA PVPS)	5
Figure 1-1 : Spectre des radiations solaires AM0 et AM1.5G.....	8
Figure 1-2 : Absorption d'un photon dans un semi-conducteur [4]	9
Figure 1-3 : Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque sous éclaircment	10
Figure 1-4 : Rendement quantique externe d'une cellule solaire et pertes associées	11
Figure 1-5 : Schéma d'une cellule CIGSe standard	12
Figure 1-6 : Maille cristalline du CIGSe [18].....	13
Figure 1-7 : (a) Influence du ratio de Ga sur les énergies des bandes de valence et de conduction du CIGSe [23] (b) Diagramme de bande du CIGSe. En pointillé est illustrée l'influence du double gradient de Ga sur la bande de conduction [25] (c) Gradient de composition du CIGSe.....	15
Figure 1-8 : Bâti de dépôt du CIGSe.....	16
Figure 1-9 : Procédés de co-évaporation du CIGSe	17
Figure 1-10 : Schéma des pertes optiques dans une cellule à base de CIGSe.....	19
Figure 1-11 Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire.....	19
Figure 1-12 : Schéma des résistances série dans une cellule solaire à base de CIGSe.....	20
Figure 1-13 : Evolution du rendement des cellules et des modules à base de couches minces de CIGSe depuis 1990	21
Figure 1-14 : Pertes de puissance relative dans un module standard et dans une cellule solaire à base CIGSe [44].....	22
Figure 1-15 : Schéma en coupe d'un module de CIGSe	22
Figure 1-16 : Module CIGSe P1 P2 P3 proposé par Solliance [59].....	24
Figure 1-17 : Structures d'un module CIGSe [60], [63], [64].....	25
Figure 1-18 : Etapes de réalisation de l'architecture de module alternative [65].....	26
Figure 1-19 : Schéma des résistances dans un module à base de CIGSe	27
Figure 2-1 : Etapes de fabrication (a) d'une cellule solaire à base CIGSe (b) d'un module standard et (c) d'un module alternatif	31
Figure 2-2 : Schéma du contact entre les grilles et le molybdène pour une surface de Mo ponctuelle (en haut) ou étendue (en bas)	33
Figure 2-3 : Photo et image par microscopie à balayage de la tranchée de molybdène réalisée par la gravure P1 pour une architecture alternative	34
Figure 2-4 : Alignement de la grille métallique de la cellule n sur le Mo de la cellule n-1	34
Figure 2-5 : a) Photo du graveur mécanique composé d'un microscope optique (1) et d'un porte-pointe de gravure (2) b) schéma de la platine	35
Figure 2-6 : (a) Photo de la caméra de contrôle et (b), (c) des images prises par la caméra lors de la gravure P3. En rouge est représenté l'apex de la pointe.....	36
Figure 2-7 (a) Effet de la masse appliquée sur la largeur de la gravure (b) Photo des gravures réalisées pour différentes masses appliquées et pour une pointe de 30° d'apex	37
Figure 2-8 : Etapes de réalisation de la gravure de la couche mince de molybdène par photolithographie.....	38
Figure 2-9 : Gravure standard P1 programmée sur KLayout (à gauche)	39
Figure 2-10 : Schématisation des motifs de gravure de la couche mince de molybdène : motif carré, motif triangle ou motif carré et largeur de gravure plus fine	39

Figure 2-11 : Images obtenues par microscope optique de gravures P1 par photolithographie avec un procédé gravure (a) sans agitation (b) avec agitation manuelle (c) dans un bain à ultrasons. Encart : Profil obtenu de la gravure b) par profilomètre	40
Figure 2-12 : Image par microscopie optique et photographie du substrat de molybdène gravé de 100cm ² avec une largeur de gravure de 20µm	41
Figure 3-1 : Schémas (a) d'une architecture standard de module à base de CIGSe et (b) d'une architecture alternative de module grillé à base de CIGSe	44
Figure 3-2 : Schéma des 4 cellules mises en série dans un module standard	44
Figure 3-3 : Courbes J(V) d'un module standard de CIGSe dont la gravure P2 a été réalisée avant ou après le dépôt de la couche d'i-ZnO	45
Figure 3-4 : Courbes J(V) de modules CIGSe standards avec des cellules de surfaces différentes	45
Figure 3-5 : (a) Schéma en coupe de trois modules standards et parcours des électrons dans chaque module (b) Autre vue du schéma en coupe de deux modules standard et parcours théorique et réel des électrons dans chaque module.....	47
Figure 3-6 : Photo et image infrarouge associée d'un module standard avec des cellules de 0,5cm ² et un contact avant d'In appliqué à chaud.....	48
Figure 3-7 : Photo et image infrarouge associée d'un module standard avec des cellules de 0,5cm ² et un contact avant de Ni/Al déposé par évaporation	48
Figure 3-8 : Courbes J(V) de modules CIGSe standards avec différents procédés de dépôts du contact avant et des cellules de surfaces différentes	49
Figure 3-9 : Schéma des pertes résistives dans une cellule solaire à base de CIGSe	51
Figure 3-10 : Calculs des paramètres électriques d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif de CIGSe en fonction de la résistance shunt du dispositif	54
Figure 3-11 : Mesures J(V) d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif CIGSe soumis à une concentration variant de 1 soleil à 7,5 soleils.....	55
Figure 3-12 : Paramètres électriques d'une cellule, d'un module standard et d'un module alternatif de CIGSe expérimentaux (à gauche) et calculés (à droite) en fonction de la concentration lumineuse.....	57
Figure 3-13 : Calculs des paramètres électriques pour un dispositif photovoltaïque à base de CIGSe en fonction de la concentration lumineuse pour différentes valeurs de résistance	58
Figure 3-14 : Calculs de la puissance maximale d'une cellule solaire en fonction de l'éclairement et des résistances série et parallèle.....	59
Figure 4-1 : Epaisseur de la couche mince de ZnO:Al en fonction du temps de dépôt.....	63
Figure 4-2 : Diffractogramme DRX de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs comprises entre 70 et 350nm	64
Figure 4-3 : Diamètre moyen des cristallites en fonction de l'épaisseur de la couche mince de ZnO:Al.....	65
Figure 4-4 : Spectres de réflectance optique, d'absorbance et de transmittance de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes.....	66
Figure 4-5 : Transmission moyenne du ZnO:Al entre 400 et 1100nm en fonction de son épaisseur.....	67
Figure 4-6 : Densité de porteurs, mobilité et résistivité de couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes extraits de mesures optiques.....	68
Figure 4-7 : Densité de porteurs obtenue de manière optique et par effet Hall pour des couches minces de ZnO:Al d'épaisseurs différentes.....	68
Figure 4-8 : Evolution de la figure de mérite du ZnO:Al en fonction de son épaisseur	69

Figure 4-9 : Simulation numérique des paramètres électriques des cellules CIGSe en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al	70
Figure 4-10 : Courbes J(V) pour des cellules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 40nm, 200nm ou 400nm	71
Figure 4-11 : EQE des cellules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 40nm, 200nm ou 400nm	71
Figure 4-12 : Evolution des paramètres électriques de la cellule solaire en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al : mesures (boîtes) et théorie (ligne continue)	72
Figure 4-13 : EQE des modules solaires dont l'épaisseur de ZnO:Al est de 80nm, 150nm ou 300nm	73
Figure 4-14 : Evolution des paramètres électriques du module alternatif en fonction de l'épaisseur de ZnO:Al : mesures (boîtes) et théorie (ligne continue)	74
Figure 4-15 : Motifs de gravure P1 carrés (à gauche) et triangles (à droite)	75
Figure 4-16 : Paramètres électriques de cellules solaires et de modules alternatifs avec une forme de motif triangle ou une largeur de gravure P1 plus fine.....	76
Figure 4-17 : Courbe J(V) de module alternatif de 25cm ² et extrapolation de la courbe en pointillés rouges	77
Figure 4-18 : EQE de cellule et module alternatif stocké à l'obscurité 3 mois ou 12 mois	78
Figure 4-19 : Paramètres électriques de cellule (à gauche) et module alternatif (à droite) stockés à l'obscurité et mesurés sur 12 mois	79
Figure 4-20 : Courbe J(V) d'une cellule et d'un module alternatif (à gauche) et EQE correspondants (à droite) [79].....	80
Figure 4-21 : $V_{OC}/3$ de modules alternatifs, V_{OC} des 3 cellules en série les constituant et moyenne des 3 V_{OC} des cellules	81
Figure 4-22 : Différences observées entre cellule et module alternatif.....	82
Figure 4-23 : Image MEB en coupe de la gravure P1 d'un module alternatif	82
Figure 4-24 : A gauche, courbes EQE d'une cellule et d'un module alternatif avec deux zones illuminées différentes. A droite, schéma d'une cellule (en haut) et d'un module alternatif (en bas) avec prises de contact (flèches rouges) et zones illuminées (ronds blancs)	83
Figure 4-25 : Compositions des échantillons sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo	84
Figure 4-26 : Diffractogrammes DRX des couches de CIGSe sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo.....	84
Figure 4-27 : Diffractogrammes DRX des couches minces de CIGSe sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo centré sur 27°	85
Figure 4-28 : Représentation du gradient de composition des échantillons présentés en Figure 4-27 avec d la profondeur de la couche de CIGSe	85
Figure 4-29 : Spectroscopie Raman des couches minces de CIGSe sur un substrat de SiN, SiN+Mo, SLG ou SLG+Mo	86
Figure 4-30 : Images en coupe par microscopie électronique à balayage des échantillons de CIGSe déposés sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo.....	87
Figure 4-31 : Images en surface par microscopie électronique à balayage des échantillons de CIGSe déposés sur un substrat de SLG, SLG+Mo, SiN ou SiN+Mo. En rouge la texturation de surface a été mise en valeur.....	88
Figure 4-32 : Courbes J(V) de modules alternatifs à base de CIGSe et avec une couche tampon de CdS ou de CdIn ₂ S ₄ et une couche fenêtre de i-ZnO ou de Zn _{0,8} Mg _{0,2} O.....	89

Figure 4-33 : Paramètres électriques extraits de la Figure 4-32 de modules alternatifs et de cellules à base de CIGSe avec une couche tampon de CdS ou de CdIn_2S_4 et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO.....	91
Figure 4-34 : Rendement quantique externe pour des cellules à base de CIGSe et avec une couche tampon de CdS ou de CdIn_2S_4 et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$	91
Figure 4-35 : Photo de la machine de dépôt composée d'une chambre de dépôt du CIGSe et d'une chambre de dépôt du CdIn_2S_4 séparée par un sas sous vide.....	92
Figure 4-36 : Paramètres électriques de cellules et modules solaires alternatifs à base de CIGSe/C24 et d'une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO.....	94
Figure 4-37 : EQE de cellules et modules alternatifs réalisés avec une couche de CIGSe/C24 « in-line » et une couche fenêtre d'i-ZnO ou de ZMO	94

Liste des tables

Tableau 1 : Paramètres électriques calculés à partir des courbes J(V) (cf Figure 3-4) pour des modules CIGSe standard avec des cellules de 0,5cm ² ou 1,5cm ² . * Les rendements ont été recalculés pour un dispositif avec un J_{SC} de 30mA/cm ²	46
Tableau 2 : Paramètres électriques calculés à partir des courbes J(V) (cf Figure 3-8) pour des modules CIGSe avec un contact avant déposé par application à chaud ou par évaporation et des cellules de 0,5cm ² ou 1,5cm ² . * Les rendements ont été recalculés pour un dispositif avec un J_{SC} de 30mA/cm ²	49
Tableau 3 : Calculs des résistances dans une cellule, un module alternatif et un module standard	53
Tableau 4 : Paramètres électriques extraits de la Figure 4-20 d'une cellule et d'un module alternatif	80
Tableau 5 : Différences expérimentales entre les dépôts réalisés « in-line » (4.3.2) ou avec remise à l'air (4.3.1).....	92

Titre : Architecture alternative de modules photovoltaïques à base de couches minces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Mots clés : $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, cellule photovoltaïque en couches minces, module alternatif

Résumé : Un des principaux freins au développement industriel de la filière photovoltaïque à base de couches minces de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) est son manque de maturité technologique, alors que les rendements atteints des cellules n'ont jamais été aussi élevés, à savoir 23,3% à l'échelle du laboratoire. Ce travail de thèse propose de lever un des verrous technologiques identifié à savoir un écart important entre les performances des cellules et celles des modules. Ces pertes sont inhérentes à l'interconnexion monolithique (réalisée à l'aide des gravures P1, P2 et P3 de manière standard) qui induit (i) une réduction de la surface active des panneaux, (ii) des pertes optiques ainsi que (iii) des pertes résistives. Afin de réaliser des mini-modules à hauts rendements, une architecture alternative a été étudiée et comparée à la structure conventionnelle. Dans cette structure, les grilles métalliques utilisées pour le contact avant du dispositif servent également à connecter de manière monolithique les cellules adjacentes. Ces travaux ont permis de prouver de

manière théorique et expérimentale que cette architecture permettait d'obtenir des résultats bien plus intéressants que le design standard. Un des avantages mis en évidence est la réduction de l'épaisseur de la couche fenêtre permettant ainsi la diminution des pertes optiques et résistives. Seulement, une différence subsiste : le module présente une tension de circuit ouvert plus faible que la cellule photovoltaïque. Cette différence peut être due à la croissance de l'absorbeur de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ sur verre qui est découvert lors de la gravure P1. Celle-ci engendrerait des propriétés de CIGSe différentes tant au niveau de sa morphologie, de sa composition que de sa structure cristalline. Enfin, les meilleurs résultats obtenus montrent un rendement de 17,2% pour le module alternatif (avec un facteur de forme de 81%), contre 16,4% (avec un facteur de forme de 75%) pour la cellule. Ce résultat prometteur ouvre de nouvelles voies pour réduire l'écart observé entre les cellules en laboratoire et les modules industriels.

Title: Alternative architecture of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based thin film photovoltaics modules

Keywords: $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, thin-film solar cells, alternative module structure

Abstract: One of the main drawbacks to industrially develop the CIGSe thin-film solar cells in the photovoltaic market is the lack of technological maturity, since the CIGSe lab-scale conversion efficiency has never been higher (23.3%). In this thesis, we address the key problem of the performance gap between the cells and the modules. These losses are due to the monolithic interconnection (carried out using the standard engravings P1, P2 and P3) which induces (i) a reduction of the active surface of the panels, (ii) optical losses as well as (iii) resistive losses. In order to create high-efficiency minimodules, an alternative architecture has been studied and compared to the conventional structure. In this structure, the metal grids, normally used for the front contact, are also used to monolithically connect the adjacent cells. Our work confirms experimentally and theoretically that these alternative modules lead to better photovoltaic

performances that the modules with the standard design. One of the advantages highlighted in this thesis, is the reduction of the window layer thickness which enables to further decrease the optical and resistive losses. The only remaining difference between the photovoltaic cell and the module is the lower open circuit voltage of the module. This difference may be due to the fact that a part of the CIGSe layer grows on glass which is uncovered during the P1 etching. This leads to a different CIGSe morphology, composition and crystal structure. Finally, our results show a 17.2% best lab-scale conversion efficiency for the alternative module (with a fill factor of 81%), against 16.4% for the cells (with a fill factor of 75%). These very promising results open new horizons and ways to further improve the observed performance gap between the solar cells made at the laboratory and the industrial modules.