

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

Reçu le 21/10/2000 - Accepté le 03/12/2001

Résumé

Des couches minces de $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ ont été préparées par évaporation flash sous vide, sur des substrats de verre et de molybdène portés à une température de 300°C. Par la suite les films ont subi des recuits à 350°C, durant 30mn sous atmosphère de sélénium.

L'examen des spectres de diffraction de RX, montre une bonne cristallinités des couches et une orientation préférentielle selon le plan (112). Les propriétés des couches ont fait également l'objet d'une étude. Les analyses des spectres de transmission montrent un front d'absorption net. A partir des courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$, nous avons déterminé le gap optique (E_g) qui est égal à 1.00 eV. Cette valeur a augmentée à 1.18 eV (énergie de transition du matériau) sous l'influence d'un recuit sélénisant à 350°C. Des cellules solaires à base de ces couches ont été réalisées en donnant des résultats encourageants.

Mots clés: Couches minces, Chalcopyrite, Evaporation flash, Cellules solaires.

Abstract

Thin films of $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ have been deposited at vacuum on coming glass and molybdenum substrates heated at 300°C. Some of these films were annealed at 350°C in selenium atmosphere during 30 mn.

X-ray diffraction of layers show a good crystallinity and have a preferred orientation along the (112) plane. The analysis of the transmittance spectra show a well defined edge near the forbidden gap. From the plots of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, the energy band gap (E_g) was calculated equal to 1.00 eV. After analysis of the optical properties of the films selenised we found that the absorption edge values increase to 1.18 eV (energy transition of material). First results obtained on solar cells based on $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ are encouraging.

Key words: Thin films, Chalcopyrite, Flash evaporation, solar cells.

N. BENSLIM

L. BECHIRI

M. BENABDESLEM

L. MAHDJOUBI

Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (L.E.S.I.M.S) Département de Physique Université Badji Mokhtar BP 12 Annaba 23200 (Algérie)

ملخص

حضرت طبقات رقيقة من $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ بطريقة التبخير البرقي في الفراغ على حوامل من الزجاج و الموليبيدينوم (MO) عند درجة الحرارة 300°C. بعد ذلك عولجت هذه الطبقات حراريا عند 350°C لمدة 30د تحت جو من السيلينيوم (Se).

تبين أطيايف انعراج أشعة X تبلورا جيدا و توجيهها اختياريا حسب المستوى (112). فكانت كذلك الخصائص الضوئية محل دراسة. لقد أظهرت التحاليل لأطيايف النفوذ حدا واضحا للامتصاص من منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ تمكنا من تعيين فجوة الطاقة (E_g) التي تساوي 1.00 eV. إن هذه القيمة ارتفعت إلى 1.18 eV (طاقة الإنتقال للمادة) تحت تأثير معالجة في جو من السليونيوم عند درجة الحرارة 350°C. فحصلنا على نتائج مقبولة من خلايا شمسية تم إنتاجها من مادة $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$.

الكلمات المفتاحية: طبقات رقيقة، كلكوبيريت، التبخير البرقي، الخلايا الشمسية.

Le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 appelé communément CIS et ses alliages $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) sont des matériaux semi conducteurs qui présentent des caractéristiques intéressantes pour leurs utilisations en tant qu'absorbteurs de lumière dans des photopiles solaires [1,2]. Si le marché du photovoltaïque reste gouverné à 80% par le silicium, les recherches actuelles se tournent de plus en plus vers de nouveaux matériaux absorbteurs susceptibles de réduire le coût total des cellules.

Les matériaux qui apparaissent comme de bons candidats pour cette perspective sont nombreux: Si-H amorphe, CdTe, CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, etc. En effet des rendements de l'ordre de 17% ont récemment été obtenus sur des cellules à base de CIGSe préparé par co-évaporation [3].

Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en couches minces a été réalisé par plusieurs techniques, parmi lesquelles, l'évaporation flash, l'évaporation un, deux et trois sources, la pulvérisation cathodique (sputtering), la pulvérisation chimique réactive (spray), l'électrodépôt cathodique et l'MOCVD. Toutes ces méthodes donnent des matériaux dont les propriétés sont fortement dépendantes des paramètres technologiques de réalisation si bien qu'on constate que les résultats bibliographiques sont difficilement reproductibles et varient d'une méthode de préparation à une autre.

L'objectif de cette étude est d'abord d'optimiser les paramètres de croissance des couches de $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ reproductible et ayant les

propriétés requises pour une application photovoltaïque. Les caractéristiques, ainsi que l'influence des diverses parties qui constituent la cellule, sont brièvement énoncées.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Une poudre de $CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se_2$, de taille de grain d'environ 100 μm , est obtenue par broyage d'un lingot polycristallin synthétisé par fusion d'un mélange stoechiométrique de Cu, In, Ga et Se dans un tube de quartz scellé sous vide secondaire. Après un maintien de plusieurs heures à 1100°C (température de fusion du matériau), le lingot est refroidi lentement de manière à éviter la formation de tensions internes.

La poudre est ensuite projetée par un vibreur électromagnétique sur une nacelle de tungstène portée à 1300°C. La tension d'alimentation des bobines du vibreur permet de contrôler le débit de projection de la poudre et de là, le taux de dépôt. Une valeur moyenne de ce paramètre est d'environ 2 μm /heure. La poudre ainsi évaporée est déposée sur des substrats portés à une température T_s que l'on peut varier entre l'ambiante et 500°C grâce à un régulateur de température d'une précision de $\pm 5^\circ C$. Des couches minces de $CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se_2$ d'épaisseur entre 0.5 et 2 μm sont ainsi produites par la technique flash, sur des substrats de verre ordinaire ou de molybdène.

Les recuits des couches ont été menés dans une ampoule de quartz fermée sous vide, contenant à un bout les substrats et à l'autre un morceau de Se massif, introduite dans un four à deux enroulements. La température de substrat a été maintenue à 350°C.

Ces couches ont servi par la suite à la préparation des hétérojonctions de type ZnO/CdS/CIGSe. Le film de CdS d'épaisseur de 200nm est déposé par voie humide (Chemical Bath Deposition) suivi de deux couches de ZnO évaporées par sputtering RF. Le premier dépôt de ZnO d'épaisseur de 0.5 μm suivi d'une autre couche de ZnO dopée par de l'aluminium (3%) de même épaisseur. Sur chaque échantillon, des cellules de surface 0.04 mm^2 ont été définies et isolées électriquement les unes des autres par gravure mécanique.

Pour les mesures électriques, les contacts ont été pris sur le contact arrière de Mo et sur le ZnO par des pointes fines de tungstène enduites d'eutectique In-Ga pour limiter les pertes par résistance série. L'éclairage simulant le rayonnement solaire est fourni par une lampe ELH de puissance 87 mW/cm^2 .

Les propriétés structurales des couches ont été étudiées par diffraction des RX. Les mesures optiques des films ont été enregistrées à température ambiante sur un spectrophotomètre HITASHI de longueur d'onde (400-2600 nm).

RESULTATS

Les diffractogrammes montrent que les couches cristallisent suivant la structure chalcopyrite caractérisée par une forte orientation selon le plan (112) parallèle au plan du substrat (Fig.1). Cependant, l'orientation est plus marquée pour les couches sélénisées à une température de 350°C et nous remarquons aussi l'apparition de trois pics de faibles intensités à 15.43°, 22.2° et 26.25° correspondant

respectivement aux plans (200), (204)/(220) et (116)/(312) (Fig. 2).

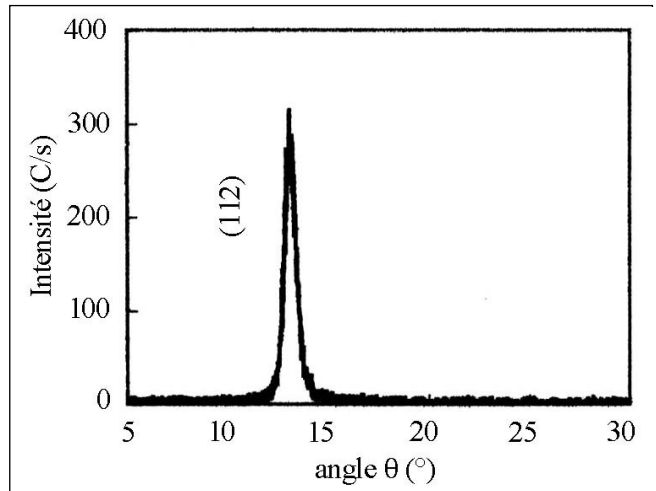


Figure 1: Spectre RX relatif à un échantillon déposé à 300°C.

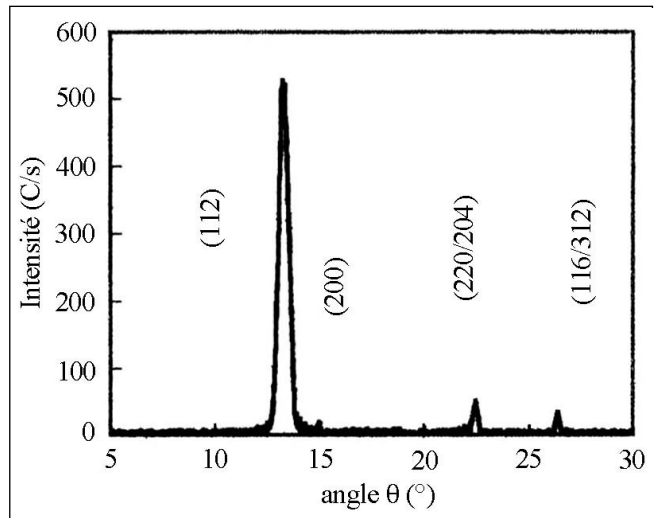


Figure 2: Diffractogramme d'une couche sélénisée.

Parallèlement à l'étude cristallographique, nous avons étudié les propriétés optiques des couches de GIGSe. Les mesures de transmission et réflexion optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre HITASHI. Le coefficient d'absorption, dans la zone du front d'absorption est déduit de ces mesures par la formule suivante [4]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\}$$

où d est l'épaisseur de la couche, T et R sont les coefficients de transmission et de réflexion. Les spectres de transmission $T(\lambda)$ relatifs à une couche de $CuIn_{0.75}Ga_{0.25}Se_2$ déposée à 300°C sont présentés sur la figure 3, courbe 1. On remarque une augmentation de la transmission lorsque les couches subissent un recuit à 350°C pendant 30 mn sous atmosphère de sélénium (figure 3, courbe 2). Les coefficients d'absorption α calculés d'après les mesures de

transmission et de réflexion sont représentés sur la figure 4 en fonction de l'énergie de rayonnement incidente. Les résultats montrent que dans la région de forte absorption ($E > 1$ eV); les valeurs de α sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1} .

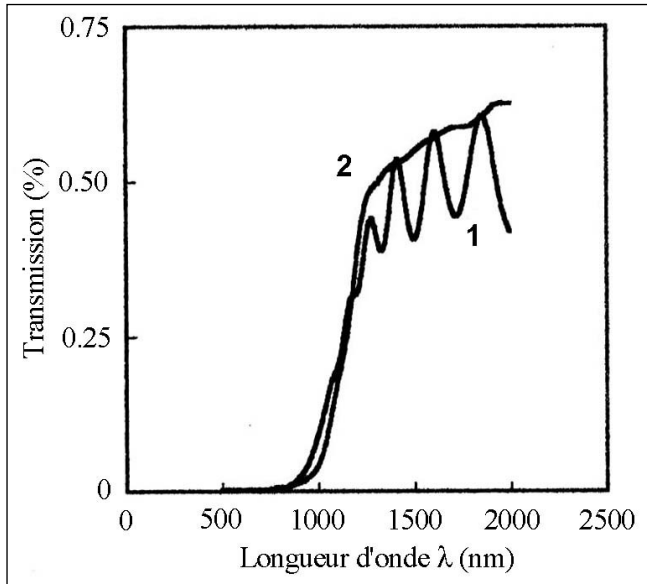


Figure 3: Courbes de transmission.

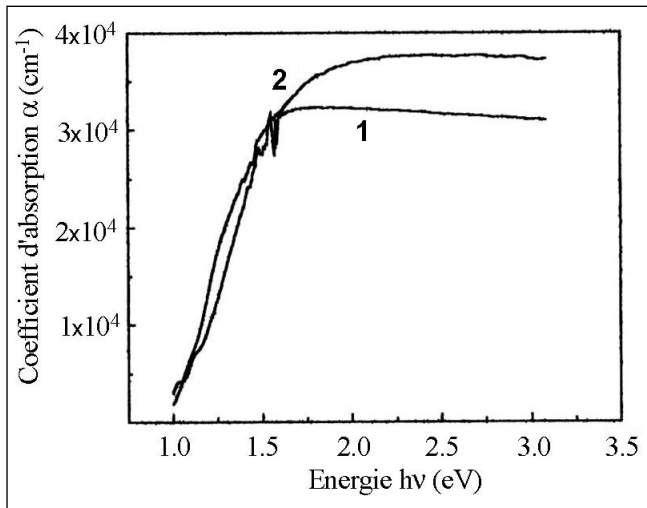


Figure 4: Coefficient d'absorption α en fonction de $h\nu$.

La principale observation concerne l'augmentation du coefficient d'absorption après un recuit des couches à 350°C pendant 30 mn sous atmosphère de sélénium. Cette dépendance de α en fonction de $h\nu$ peut être attribuée en toute probabilité à la composition et à l'épaisseur de la couche.

La représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du rayonnement incidente permet d'estimer le gap optique du matériau. Les résultats expérimentaux illustrés sur la figure 5 révèlent deux variations linéaires de la courbe. L'extrapolation de ces parties permet d'accéder à deux énergies (une transition directe permise de 1.00 eV et une autre directe interdite de 1.28 eV (figure 5, courbe1). Par ailleurs, l'influence d'un recuit sous atmosphère de

sélénium se traduit par une seule transition de 1.18 eV (figure 5, courbe 2). Cette valeur est comparable à celle trouvée par d'autres auteurs [5,6] sur des couches réalisées avec des techniques différentes.

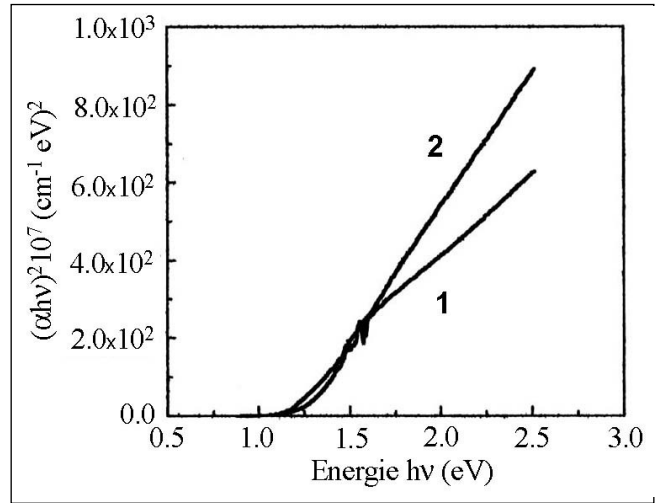


Figure 5: Courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

La figure 6 montre un exemple de la caractéristique I-V des hétérojonctions ZnO/CdS/CIGSe, à l'obscurité et sous éclairage et représente une tension de circuit ouvert (V_{oc}) de 493.6 mV, une densité de courant de court-circuit (J_{cc}) de 15.70 mA/cm^2 et un facteur de forme (FF) de 52%. Ces valeurs conduisent à un rendement η de 4.6%.

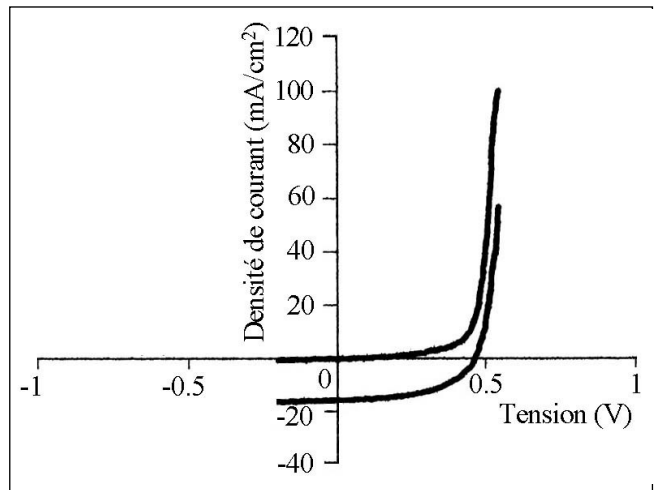


Figure 6: Caractéristique I-V sous éclairage d'une diode avec du CIGSe sélénisé.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous nous sommes assignés d'optimiser les paramètres technologiques afin d'obtenir des couches minces stœchiométriques. A cette effet, l'étude des propriétés structurale et optique a été effectuée sur des couches minces de $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ préparée par évaporation flash. Les propriétés structurales sont améliorées (forte orientation du pic (112) et apparition des

pics caractérisant la phase chalcopyrite) sous l'effet du traitement thermique en présence d'une atmosphère de Se. Les films obtenus présentent un coefficient d'absorption α de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et un gap optique égal à 1.18 eV après un recuit à 350°C pendant 30 mn sous atmosphère de sélénium. Les premières mesures des propriétés photovoltaïques sont encourageantes.

Remerciements:

Nous remercions MM. P. Cowache et D. Lincot du laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique de L'ENSCP de Paris ainsi que Mme C.M. Bernard de Jussieu-Paris, pour leurs aides et discussions scientifiques qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

REFERENCES

- [1]- Merino J.M., Leon M., Rueda F., Diaz R., *Thin solid films*, (2000), pp.361-362; (1994), pp. 22-27.
- [2]- M.A. Contreras, Tuttle J., Leon M., Mahanty S., Castaneda S., Larue J.C. and Rueda F., 1st World Conf. Photovoltaic Energy Conv., Hawai, (1994), pp. 68-75.
- [3]- Calixto M.E., Bhattacharya R.N., Sebastian P.J., Fernandez A.M., Gamboa S.A. and Noufi R.N., *Solar Energy Material and Solar Cells*, 55, (1998), pp. 23-29.
- [4]- Neumann H., Horig W., Reccius R., Moller W. et Kuhn G., *Solid state Commun.* 27, (1978), p. 449.
- [5]- Gremenok V.F., Zaretskaya E.P., Bodnar I.V., Victorov I.V., Kindyak V.V., Kindyak A.S., *Crystal. Res. Technol.*, 31, 5, (1996), pp. 485-488.
- [6]- Merino J.M., Diaz R., Leon M., Mahanty S., Castaneda S., Larue J.C. and Rueda F., 13th European Photovoltaic Solar Energy Conf., (1995), pp. 2031-2034. □