

# Analyse des mécanismes de conversion photovoltaïque dans les cellules à base de $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ électrodéposé (Projet CISEL)

J.P. Connolly, M. Benosman, N. Bodereau, P. Colin, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, S. Taunier, J. Kurdi, O. Kerrec, Zakaria Djebbour, et al.

## ► To cite this version:

J.P. Connolly, M. Benosman, N. Bodereau, P. Colin, J.-F. Guillemoles, et al.. Analyse des mécanismes de conversion photovoltaïque dans les cellules à base de  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  électrodéposé (Projet CISEL). Séminaire RDT photovoltaïque CNRS-ADEME, Matériaux et procédés pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, Nov 2004, Sophia-Antipolis, France. hal-00321080

HAL Id: hal-00321080

<https://hal-supelec.archives-ouvertes.fr/hal-00321080>

Submitted on 28 Sep 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Analyse des mécanismes de conversion photovoltaïque dans les cellules à base de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> électrodéposé (Projet CISEL)

J.P. Connolly<sup>1</sup>, M. Benosman<sup>1</sup>, N. Bodereau<sup>1</sup>, P. Colin<sup>1</sup>, JF Guillemoles<sup>1</sup>, D. Lincot<sup>1</sup>,  
S. Taunier<sup>1</sup>, J. Kurdi<sup>1</sup>, O. Kerrec<sup>1</sup>, Z. Djebbour<sup>2</sup>, A. Dubois<sup>2</sup>, D. Mencaraglia<sup>2</sup>

1 Laboratoire commun EDF/CNRS « Cellules Solaires en Couches Minces », Chatou

2 Laboratoire de Génie Electrique de Paris, Orsay

*Abstract – Thin film electrodeposited Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells with efficiencies of 11.4% have been demonstrated by the CISEL project, a record for this technology. We analyse the performance of these cells, with emphasis on identifying dominant photoconversion and loss mechanisms. The current voltage characteristics of samples with a range of structures are analysed over a range of temperatures to provide understanding of mechanisms. Further identical samples with varying efficiencies are analysed in order to pinpoint loss mechanisms and means of improving the cells. We find that photocurrent losses dominate, whereas dark current parameters are less responsible for efficiency variations observed. This is confirmed by studies of the crystallinity of the devices.*

## Introduction

Les cellules en couches minces représentent une filière de conversion photovoltaïque à bas coût. Ces cellules sont plus intéressantes lorsqu'elles sont produites par des méthodes qui évitent des étapes de dépôt sous vide [1], ce qui est le cas de la recette de production par électrodépôt développée dans le cadre du projet CISEL [2].

Cependant cette méthode bas coût montre une variabilité dans le procédé de fabrication qui se traduit par une variabilité dans les rendements obtenus. Ceci demande une meilleure compréhension des mécanismes de pertes de rendement, afin d'une part d'identifier les étapes responsables pour ces variations, et d'autre part de permettre une augmentation des rendements.

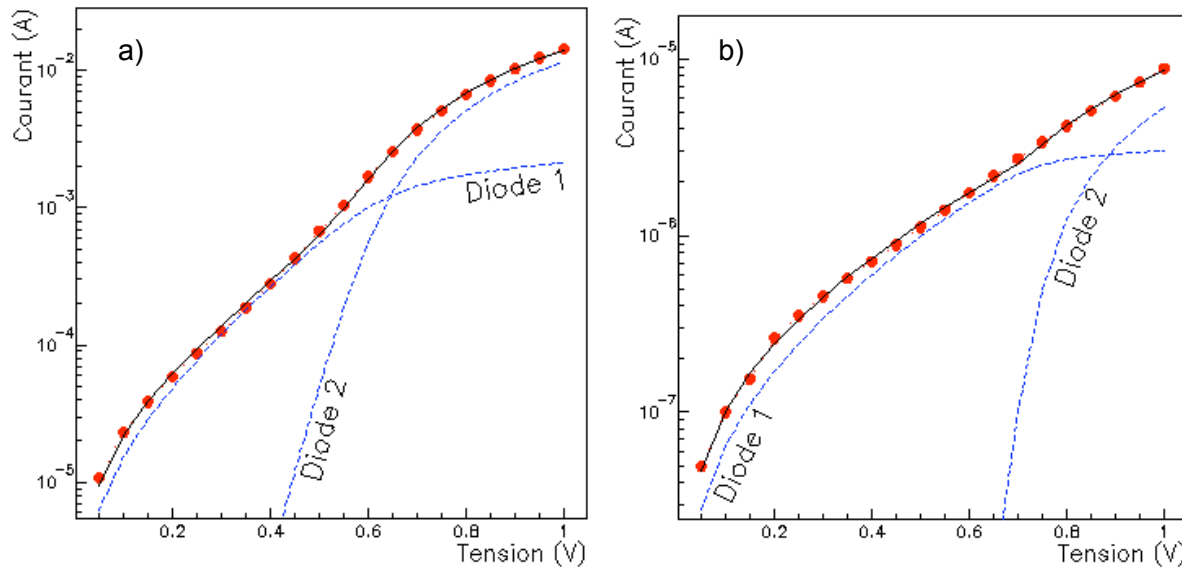
Ce travail présente les résultats d'une analyse classique à deux diodes (eq. 1) en fonction de la température en termes de mécanismes de création des porteurs minoritaires, et de recombinaison des porteurs majoritaires sur des cellules analogues sauf pour une épaisseur de CdS variable. Une fois validée, cette analyse est appliquée à une série de cellules aux caractéristiques identiques mais aux rendements variant de 3% à 10% afin d'identifier les paramètres dominants de photoconversion et de perte de rendement.

## 1 Analyse

Les cellules sont analysées en fonction d'un modèle qui peut être représenté par un circuit équivalent comprenant pertes de résistance série  $R_S$ , résistance parallèle  $R_P$ , et deux diodes parallèles [3]. Les deux diodes représentent deux mécanismes de recombinaison de porteurs caractérisés par idéalités  $n_1$  et  $n_2$ , et courants de saturation  $I_{01}$  et  $I_{02}$ . Le courant  $I_D$  à l'obscurité sous tension  $V$  est décrit par équation 1, où  $K_B$  et  $T$  ont les valeurs habituelles.

$$1) \quad I_D = I_{01} \left[ \exp \left( \frac{q(V - I_D R_S)}{n_1 K_B T} \right) \right] + I_{02} \left[ \exp \left( \frac{q(V - I_D R_S)}{n_2 K_B T} \right) \right] + \frac{(V - I_D R_S)}{R_P}$$

Un programme en FORTRAN d'ajustement minimise la somme des différences des logarithmes, au carré, entre la valeur théorique et la mesure, pour les six paramètres variables d'équation 1. L'ajustement est fonction de tolérances définies par l'utilisateur. Cette



**Figure 1** Ajustements typiques à 360K (a) et 160K (b) (80nm de CdS) montrant les deux courants de diode en (pointillé), courant ajusté total (noir), et données (points).

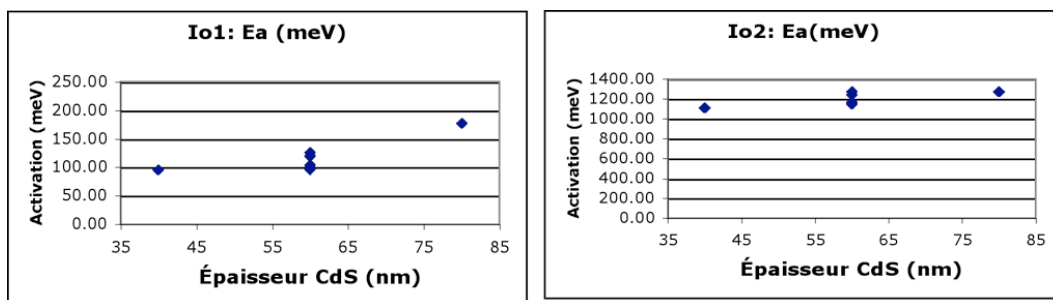
méthode a été validée dans un premier temps par application à des courbes théoriques aux paramètres prédéfinis, et s'avère capable d'extraire les paramètres de façon satisfaisante.

## 2 Validation

Des cellules avec des épaisseurs de CdS variant de 40nm à 80nm ont été analysées entre 100K et 360K. Figures 1a) et 1b) montrent les ajustements correspondants. La deuxième diode possède une idéalité d'environ 1, tandis que la première a une idéalité qui tend vers 2 à température ambiante. La diode d'idéalité 1 augmente avec température, suggérant une diffusion croissante de porteurs à travers la jonction avec température croissante. En contrepartie, nous pouvons identifier à la deuxième diode des processus de recombinaison non radiative [4] et d'effets tunnel. Cependant des contacts non ohmiques expliquent en partie les idéalités importantes mesurées pour celles-ci, qui est sujet d'une étude parallèle.

Nous pouvons estimer des énergies d'activation des processus correspondants aux deux chemins de recombinaison identifiés. La méthode consiste à supposer que l'énergie d'activation  $E_a$  définit la dépendance en température des courants de saturation  $I_0$  comme  $I_0 = A \exp(qE_a / K_B T)$  où  $A$  est une constante.

Dans ce modèle simple, l'énergie d'activation est extraite d'un graphique Arrhenius de courant de saturation en fonction de température (figure 2). Cette approche confirme que  $I_{02}$



**Figure 2** Énergies d'activation extraites de la variation de  $I_{01}$  et  $I_{02}$  sur une gamme de température de 100K à 360K pour 6 cellules étudiées.

correspond à des phénomènes liés au gap [1] tels que décrits par l'analyse Shockley idéale [3], avec une énergie d'activation proche du potentiel intrinsèque de la cellule. La saturation  $I_{01}$  caractérisée par une  $EA \approx 100\text{meV}$  correspond à une recombinaison à travers des défauts dont les plus dominants se situent proche des bandes.

Cell	$I_{01}$ (A)	n1	$I_{02}$ (A)	n2	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$I_{cc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
1	2,9e-7	3,5	4,4e-16	0,99	3,42	1e15	0,73	63	19,5	9,4
2	1,4e-8	2,3	1,1e-15	1,0	3,51	1,4e6	0,68	67	16,0	7,6
3	1,1e-7	2,9	1,9e-16	1	2,0	2,7e15	0,65	50	11,1	3,4

**Tableau 1** Paramètres sous illumination et à l'obscurité de trois cellules de fabrication identique aux rendements variables

### 3 Analyses variabilité

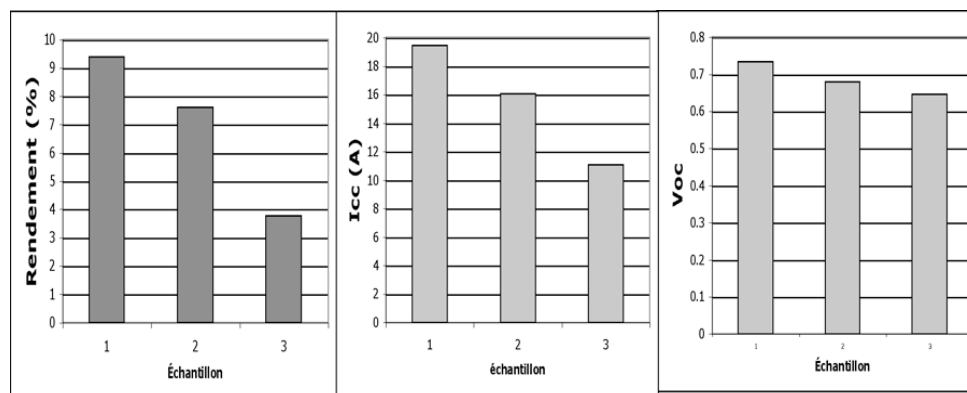
Trois cellules aux mêmes spécifications produites dans des conditions identiques en principe montrent des rendements variables. Ces cellules sont identifiées par numéro, la cellule 1 étant la meilleure, et la cellule 3 la moins bonne (tableau 1).

Les mesures de courant à l'obscurité sont analysées. On cherche à examiner la variation du rendement (figure 3a) avec les paramètres sous illumination et à l'obscurité.

On note que les valeurs de courants de saturation ne sont pas corrélées au rendement (tableau 1). En effet, les plus faibles valeurs de saturation correspondent usuellement aux meilleurs rendements correspondent ici au faible rendement. Le même comportement est visible pour les facteurs d'idéalité lesquels montrent des valeurs qui ne diffèrent guère dans la limite de l'incertitude de l'analyse. Les résistances série et parallèle également sont homogènes étant donné l'incertitude.

Cependant, une nette corrélation apparaît entre le rendement, le courant court circuit  $I_{cc}$ , la tension circuit ouvert  $V_{oc}$ , et en moindre mesure le facteur de forme FF. La figure 3 montre graphiquement les tendances observées.

La variation de  $V_{oc}$  est relativement faible par rapport à la diminution de  $I_{cc}$ , et on note que  $V_{oc}$  dépend du logarithme de  $I_{cc}$  [3]. On peut donc déduire que la variation de  $V_{oc}$  est dominée par la baisse de  $I_{cc}$ .



**Figure 3** Variation de rendement, courant court circuit  $I_{cc}$  et tension circuit ouvert  $V_{oc}$  pour les trois cellules de fabrication identique

En somme, cette analyse indique que les mécanismes de recombinaison varient peu pour les trois échantillons, et ne montrent pas de tendance. Le courant de court circuit et par conséquent la tension de circuit ouvert sont bien corrélés. Des mesures microstructurales (FEG) non présentées pour des raisons de place confirment que la cellule 1 montre une bonne cristallinité avec des grains de l'ordre du micron et une géométrie plutôt symétrique. La cellule 2 montre également de bons grains, mais ceux-ci sont mal définis et ont l'aspect « fondu ». La troisième cellule montre une microstructure nettement moins bonne et de symétrie inégale. Les grains de cette dernière ne semblent pas avoir un bon contact avec le substrat.

---

## 4 Conclusions

Le modèle de courant d'obscurité s'applique bien aux cellules CiGS étudiées. Le modèle se résume en une analyse fondée sur deux processus de recombinaison [4,5] et inclut les effets de résistances série et parallèle.

Cette analyse décrit bien les courants d'obscurité des échantillons ayant des épaisseurs de couche tampon CdS variables. Cette même série de cellules étudiées en fonction d'une gamme de températures importante confirme l'analyse, et indique qu'à basses températures les mécanismes de transport idéaux [4] sont limités, et que le transport est dominé par des effets non radiatifs [5] qui présentent une composante de transport par effet tunnel indiqué par des facteurs d'idéalité supérieurs à 2. On ne peut toutefois écarter la possibilité que cette déviation est due à des contacts non ohmiques, ce qui est l'objet de travaux en cours.

Une analyse de la variation des courants de saturation permet d'extraire des énergies d'activation de ces mécanismes de transport. La composante Shockley idéale montre une activation proche du gap du CIS. La même analyse indique que le transport non radiatif est lié à une énergie située à d'une centaine de meV des bandes, en accord avec la littérature [1] pour ce type de cellule.

Une analyse de cellules de fabrication identique mais de caractéristiques variables ne fait pas apparaître de différences marquées pour ce qui est des mécanismes de recombinaison. L'analyse par la suite du courant sous illumination indique que la variation est dominée par une perte de photocourant. Ceci semble dû à des problèmes géométriques liés à la cristallisation variable dans les trois cellules mis en évidence par des études FEG et EBIC non présentées ici.

**Remerciements** : Le programme cadre européen FP6 pour une bourse Marie Curie individuelle permettant ce travail ainsi que le soutien de l'ADEME au projet CISEL.

### REFERENCES :

[1] U. Rau and H. W. Schock, in *Clean Electricity From Photovoltaics*, Imperial College Press, Editors Mary D. Archer, Robert Hill, 322 (2001).

[2] D. Guimard *et al.* « Efficient CIGS solar cells prepared by electrodeposition », Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003.

[3] SM Sze, « *Physics of Semiconductor Devices* », Wiley, 1981

[4] W. Shockley, « *Electrons and Holes in Semiconductors* », D. Van Nostrand, Princeton N. J., 1950

[5] W.Shockley and W.T.Read, *Phys. Rev.* **87**, 835, (1952), R.N.Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387, (1952).