

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2010

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Mécanismes de croissance des couches minces de  
Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> co-évaporées : vers des synthèses rapides et  
à basse température

---

THÈSE DE DOCTORAT  
Discipline : Science des Matériaux  
Spécialité : Composant pour l'électronique

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Thomas PAINCHAUD**

*Le 22 octobre 2010, devant le jury ci-dessous*

Président	M.Daniel LINCOT, Directeur de Recherche, CNRS, IRDEP
Rapporteurs	M.Pere ROCA i CABARROCAS, Directeur de Recherche, CNRS, Ecole Polytechnique M.Abdelilah SLAOUI, Directeur de Recherche, CNRS, InESS
Examineurs	M.Marie-Paule BESLAND, Chargée de Recherche, CNRS, IMN M.John KESSLER, Professeur, Université de Nantes M.Nicolas BARREAU, Maître de conférences, Université de Nantes

*Directeur de thèse:* M.John KESSLER, Professeur, Université de Nantes



## Remerciements

3 ans déjà sont passés. Ma thèse a commencé au sein du LAMP (Laboratoire des Matériaux Photovoltaïques). Finalement, le laboratoire est depuis janvier 2009 rattaché à l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel). Que d'évolutions au sein du labo depuis ces 3 ans. Je me rappelle que lors de mon entretien, j'avais eu le droit à une visite du laboratoire. Lors de celui-ci :

1-la salle de chimie était consacrée au nettoyage des différentes pièces de la "BAK 550". Cette dernière qui a été d'une certaine façon "ma compagne" durant ces trois ans n'était pas encore "compétitive".

2-le bureau de lionel consistait en un amoncèlement de pièces en tous genres.

3-le bureau de ludovic était le bureau des doctorants.

4-le bureau de john kessler était le bureau de ludovic.

5-le bureau des doctorants était le bureau de john kessler.

6-le QE n'était pas en service.

7-le bati de ZnO n'était pas présent.

8-le bati "BAK 750" pour les couches tampons n'était également pas présent.

9-hakim et francois n'étaient pas docteur en sciences.

10-nicolas n'avait pas obtenu son HDR.

11-john n'était pas directeur de l'entreprise "44 Solar".

L'ensemble de ces évolutions qu'elles soient mineures ou majeures montrent à quel point le labo est dynamique sans oublier les nouvelles évolutions à venir (bati Mo, J(V)T).

Je tiens à remercier, John Kessler "Le faisou par excellence", pour son expertise dans le domaine photovoltaïque, pour ses précieux conseils scientifiques et techniques et pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du laboratoire. Je te souhaite plein de réussite dans le nouveau défi que tu t'es lancé. "Que ton entreprise se pérennise".

Je tiens à remercier également Nicolas Barreau "Le fils du père" pour sa très grande disponibilité, pour m'avoir fait part de son expérience dans le domaine. Ma thèse n'aurait pas eu la même saveur sans sa totale implication.

De plus, le labo ne serait pas où il en est sans l'association "john-nicolas" qui forme au quotidien un duo scientifique de choc au sein de la communauté du CIGSe.

A ce duo de choc, je tiens également à associer Ludovic Arzel avec qui j'ai partagé de nombreux moments au sein d'une "salle obscure".







# TABLE DES MATIERES

<i>Introduction Générale</i>	<i>1</i>
<b>I. Cellules solaires à base de <math>Cu(In,Ga)Se_2</math></b>	<b>9</b>
<b>I.1. Jonction p-n</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGSe/couche tampon</b>	<b>11</b>
I.2.1. Substrat de Verre	12
I.2.2. Molybdène	12
I.2.3. Couche absorbante de $Cu(In,Ga)Se_2$	12
I.2.4. Couche tampon de CdS	13
I.2.5. Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) à base de ZnO	13
I.2.6. Grille métallique à base de Ni/Al/Ni	14
<b>I.3. Propriétés de la couche absorbante de <math>Cu(In,Ga)Se_2</math></b>	<b>14</b>
I.3.1. Propriétés structurales	14
I.3.2. Propriétés opto-électroniques	16
<b>I.4. Propriétés de la phase <math>Cu_xSe</math></b>	<b>17</b>
<b>I.5. Hétérojonction CIGSe/(CdS/ZnO)</b>	<b>18</b>
<b>I.6. Hétérojonction CIGSe/ Surface</b>	<b>19</b>
<b>II. Procédés de croissance du CIGSe</b>	<b>23</b>
<b>II.1. Procédés à pression atmosphérique</b>	<b>24</b>
<b>II.2. Procédés sous vide</b>	<b>25</b>
II.2.1. Sélénisation de précurseurs métalliques	26
II.2.2. Croissance par co-évaporation	26
<b>II.3. Suivi in-situ de la croissance</b>	<b>33</b>
<b>III. Mécanismes de croissance par procédé en 3 étapes</b>	<b>37</b>
<b>III.1. Recristallisation d'une couche mince de <math>CuInSe_2</math></b>	<b>37</b>

III.1.1. Influence de la composition initiale $y_i$	41
III.1.2. Influence de la température du substrat	47
<b>III.2. Recristallisation d'une couche mince de <math>\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2</math></b>	<b>51</b>
III.2.1. Influence de la température du substrat	55
III.2.2. Influence de la température du substrat durant la 1 <sup>ère</sup> étape	59
<b>III.3. Modèle de recristallisation du <math>\text{Cu(In,Ga)Se}_2</math></b>	<b>65</b>
III.3.1. Croissance de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ par procédé en 2 ou 3 étapes	65
III.3.2. La migration des joints de grains : théorie	66
III.3.3. Application du modèle au CIGSe déposé par un procédé en 3 étapes	68
<b>IV. Synthèse rapide et à basse température d'absorbeurs de CIGSe</b>	<b>71</b>
<b>IV.1. Réduction du temps de dépôt du <math>\text{Cu(In,Ga)Se}_2</math></b>	<b>71</b>
IV.1.1. Diminution du temps de dépôt de la 1 <sup>ère</sup> étape	71
IV.1.2. Diminution du temps de dépôt de la 2 <sup>ème</sup> étape	75
IV.1.3. Diminution du temps de dépôt de la 3 <sup>ème</sup> étape	80
IV.1.4. Croissance rapide d'une couche de CIGSe	84
<b>IV.2. Etude de l'influence du molybdène sur la synthèse à basse température de couches minces de CIGSe</b>	<b>90</b>
IV.2.1. Influence de la pression d'argon sur les couches minces de molybdène	91
IV.2.2. Influence de la porosité sur la croissance des couches minces de CIGSe	96
IV.2.3. Influence de la porosité sur les performances photovoltaïques des couches minces de CIGSe	99
<b>Références bibliographiques</b>	<b>107</b>
<b>Annexes</b>	<b>117</b>

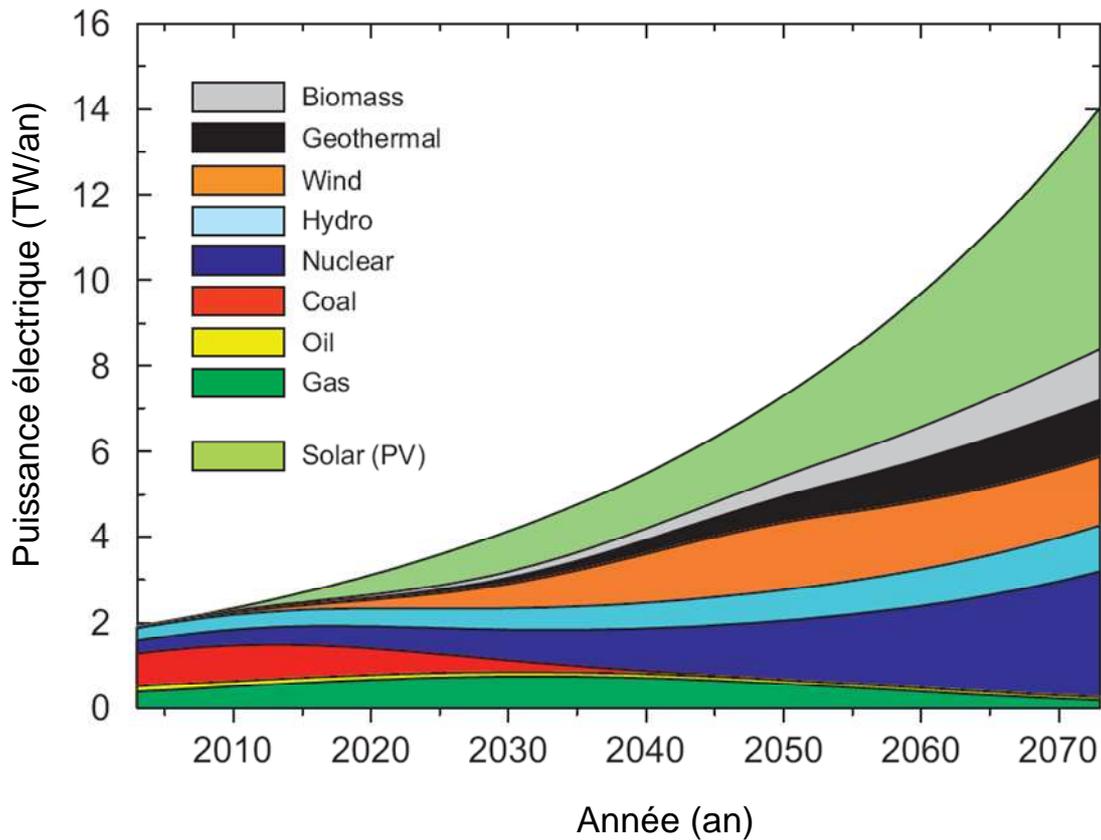
## Introduction Générale

Le sommet de Rio de 1992 ainsi que le protocole de Kyoto de 1998 ont permis de prendre conscience que les émissions de gaz à effet de serre issues de la consommation des matières premières engagent, à moyen et long terme, l'équilibre de la planète et l'avenir de l'humanité. Le climat de la planète dépend de nombreux facteurs tels que la quantité d'énergie provenant du soleil, mais aussi de la teneur en gaz à effet de serre et en aérosols dans l'atmosphère. Les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>) et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) ont augmenté de façon notable depuis le début de la révolution industrielle. Ces augmentations sont principalement dues aux activités humaines (utilisation abusive de combustibles fossiles, agriculture intensive) et résultent en des fortunes diverses.

En 2008, les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> générées par les combustibles fossiles étaient en hausse d'environ 40 % par rapport aux émissions de 1990 [1]. Au cours des 25 dernières années, les températures ont augmenté à un taux de 0,19 °C par décennie. Le niveau moyen des mers a augmenté de 17 cm au cours du XX<sup>ème</sup> siècle principalement en raison de la fonte des neiges [2].

Afin d'éviter, d'atténuer ou de retarder le dérèglement climatique, la Conférence de Copenhague (15<sup>ème</sup> conférence des parties de la convention climat) a au moins abouti à un accord évoquant que le réchauffement de la planète doit être limité à un maximum de 2 °C au dessus des valeurs pré-industrielles.

En conséquence, des mesures afin de réduire nos émissions doivent être prises. Dans ce cadre, les pays européens se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 20 % par rapport au niveau de 1990 à l'horizon 2020. Les énergies renouvelables devront représenter 20 % des énergies utilisées dans l'Union et les Etats membres devront avoir réalisé 20 % d'économie d'énergie [3]. Les économies d'énergies impliquent la réduction de la consommation d'électricité ainsi que le développement de moyens de production alternatifs.

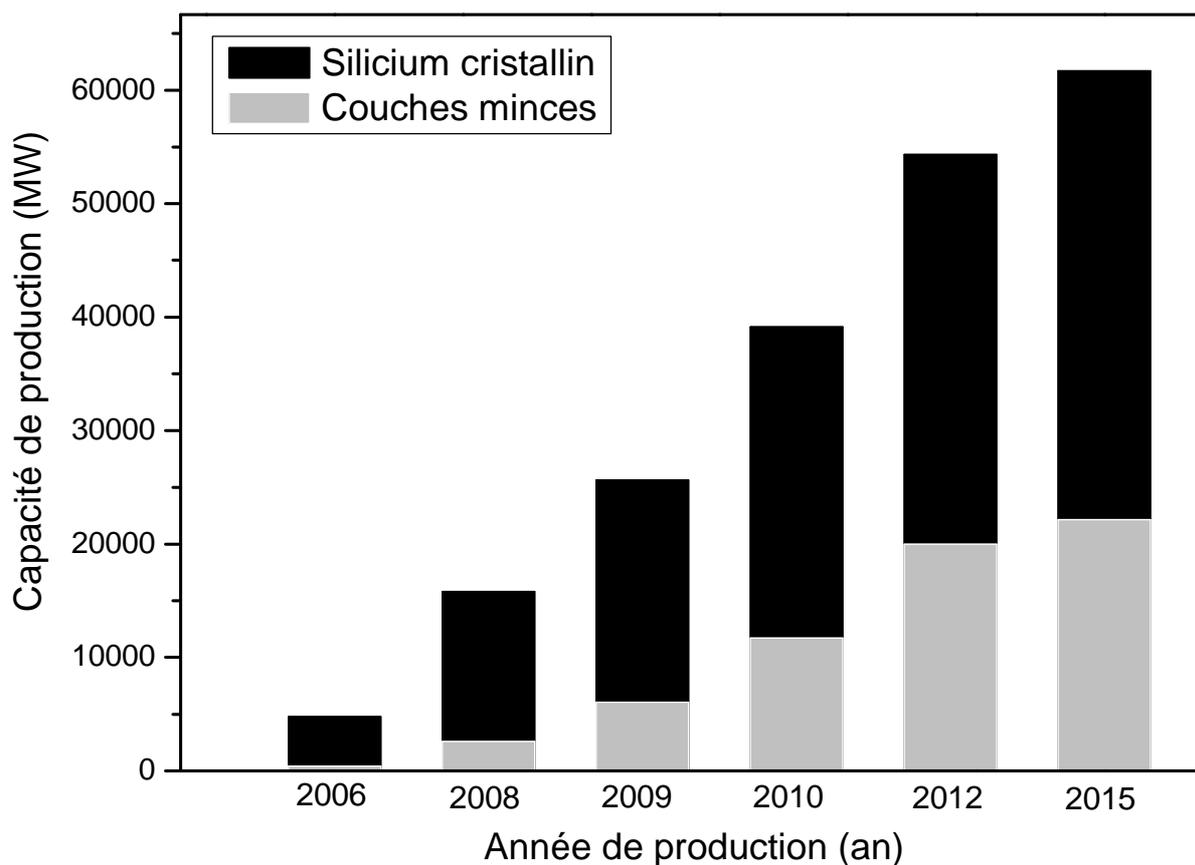


**Figure 1:** Projection des besoins en électricité à l'horizon 2070 produit par diverses énergies [5].

Durant le siècle qui nous attend, afin de maintenir les émissions de CO<sub>2</sub> en dessous d'un seuil critique de 450 ppm (soit une concentration de 61 % supérieure à celle de l'ère pré-industrielle mais de seulement 17 % supérieure au niveau actuel de 385 ppm), l'utilisation d'énergies renouvelables (solaire photovoltaïque, biomasse (méthanisation), éolien et hydraulique) deviendra primordiale. Le développement d'énergies alternatives s'avère nécessaire à moins d'entrer dans une politique de décroissance peu probable.

L'énergie primaire est utilisée à hauteur de 20-30 % pour générer de l'énergie thermique alors que l'énergie primaire est utilisée à hauteur de 10 % pour l'énergie électrique [4]. Actuellement, l'énergie photovoltaïque est employée à hauteur de 0,5 % pour produire de l'énergie électrique. Cependant d'après Feltrin *et al.* [5], celle-ci représentera près de 6 TW/an d'ici 2070 (Fig.1) soit près de 50 % de la production d'énergie électrique.

Ainsi, l'intensification de la recherche et le développement du marché photovoltaïque figurent être des éléments clés. La croissance du marché photovoltaïque est attendue pour tripler d'ici à 2015 et réside en la capacité de production des différentes entreprises provenant de la filière silicium cristallin (mono et poly) ou de la filière couches minces ((Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> appelée CIGSe), CdTe, a-Si:H).



**Figure 2:** Croissance du marché photovoltaïque actuelle et envisagée pour les technologies de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nd</sup>e génération [8].

L'augmentation récente du marché photovoltaïque [6] est d'une part due à l'expansion du marché allemand, japonais et plus récemment espagnol (2,5 GW en 2008 [3]) ainsi qu'à un intérêt croissant envers les énergies renouvelables. Cependant, la politique fiscale "trop" incitative engagée par l'Etat espagnol lui a coûté un effondrement de ses finances publiques. Ainsi, les décideurs espagnols ont fortement diminué le tarif d'achat de l'électricité solaire. Désormais, la puissance installée espagnol est plafonnée à près de 500 MW/an depuis 2009. Le développement sur le marché photovoltaïque de la 2<sup>ème</sup> génération de modules photovoltaïques à base de couches minces est de l'ordre de 20 à 30 % par an et a pour principale origine le succès de la société First Solar (1<sup>er</sup> producteur en 2009 [7]) qui commercialise des panneaux photovoltaïques à base de CdTe annoncés à 1 €/Wc (Watt-crête). De plus, il est attendu que d'ici 2014, la part de marché de la filière couches minces représente 25 % de la capacité de production mondiale de panneaux photovoltaïques [8].

Le marché du photovoltaïque à base de couches minces se divise de la manière suivante:

<u>Technologie couches minces</u>	<u>Pourcentage de marché (%)</u>	<u>Prix (€/Wc) 2008</u>	<u>Prix (€/Wc) 2013</u>
a-Si	24	1,1-1,9	0,55-1,1
CdTe	73	0,7-1,4	0,5-1,05
CIGSe	3	1,35-2,0	0,7-1,3

**Tableau 1:** Pourcentage de marché des technologies couches minces incluant leurs coûts actuels et envisagés [9].

Les rendements respectifs de 20,3 % [10] des cellules à base de CIGSe obtenus en laboratoire par ZSW et de 13,8 % [11] pour des modules fabriqués par l'entreprise Miasolé sont très encourageants. La production de modules à base de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  est en plein développement via les entreprises telles que :

<u>Entreprise</u>	<u>Capacité de production en 2009 (MW)</u>
Solar Frontier	43
Solyndra	30
Wurth Solar	30
Honda Soltec	27,5
Global Solar	20
Solibro	14
Miasolé	>1

**Tableau 2 :** Capacité de production de panneaux solaires de CIGSe [12].

(La liste des entreprises n'est pas exhaustive.)

Solibro annonce des objectifs de production de l'ordre de 90 MW/an [13] avec des modules dont le rendement atteindra 14 % d'ici à 2011 dans le meilleur des cas. Les coûts de production sont attendus pour être de l'ordre de 0,8 €/Wc. Cet objectif passe par l'amélioration du rendement des dispositifs sachant que l'augmentation de 1 % du rendement du module est équivalente à la diminution par un facteur 2 des coûts liés à l'équipement nécessaire à la production de modules [13].

L'augmentation des rendements passe par la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui se déroulent au sein de la structure CIGSe. Les défis [14] de la filière couches minces de CIGSe sont les suivants:

- 1- Développement de couches tampons (cf.I.2.4.) alternatives exemptes de cadmium (problème de toxicité),
- 2- Développement de couches minces de CIGSe à plus larges bandes interdites ( $E_g = 1,3$  eV-1,5 eV) qui théoriquement présentent des meilleures caractéristiques que le CIGSe dont  $E_g = 1,2$  eV équivalent au taux de gallium suivant :  $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = 0,3$ ,

- 3- Contrôle des propriétés électroniques du dispositif,
- 4- Meilleure compréhension de la croissance du CIGSe,
- 5- Réduction des coûts de fabrication par une simplification et une optimisation des procédés de synthèse (réduction du temps de dépôt et de la température de substrat).

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à répondre aux problématiques 4 et 5. En effet, la diminution du temps de dépôt des couches minces de CIGSe de qualité photovoltaïque ainsi que leur synthèse à basse température constituent des enjeux importants pour la croissance de la filière industrielle du CIGSe et requiert une compréhension de la croissance du CIGSe.

### 1-Synthèse rapide d'absorbeurs de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Afin que le CIGSe devienne un acteur majeur au sein de la filière industrielle photovoltaïque, les trois conditions suivantes devront être remplies :

- 1- Production de modules à hauts rendements,
- 2- Production de modules à bas coût,
- 3- Longue durée de vie des modules.

Les coûts de production sont directement liés aux performances des modules. Cependant, un module est constitué de nombreux éléments supplémentaires par rapport à une cellule (Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/i-ZnO/ZnO:Al) qui représentent plus de 50 % des coûts de production. Parmi ceux-ci, on dénombre les parties suivantes qui sont classées par ordre d'importance en termes de coût :

<u>Elément</u>	<u>Coût (%)</u>
1- Le verre en face avant du module (encapsulation)	20,3
2- Substrat de verre	13,8
3- Composants électriques nécessaires à la connexion sur le réseau électrique	12,5
4- Matériaux de protection du module (polymères, thermoplastiques) résistants aux moisissures, UV et humidité	11,9

**Tableau 3:** Récapitulatif des éléments supplémentaires constituant un module [13].

D'après l'étude réalisée par Stolt et ce classement, il apparait donc que la production de modules dépend fortement de la capacité à déposer des couches de CIGSe à haut rendement. La production annuelle de CIGSe dépend elle-même de plusieurs facteurs qui sont résumés dans la formule suivante: **Production annuelle = ( $\eta * r * T_f * S$ )/ $T_d$**  où :

$\eta$	rendement du module
r	rendement de production (nombre de panneaux produits en état de fonctionnement / nombre total de panneaux produits) estimée à 80-85 % dans l'industrie du CIGSe
$T_f$	temps de fonctionnement des bâtis (pulvérisation, co-évaporation, bain chimique,...) sur une année comprenant leur entretien programmé ou non (pannes techniques, réparation)
S	surface de dépôt
$T_d$	temps de dépôt

**Tableau 4:** Facteurs déterminant la production annuelle de CIGSe.

La production annuelle dépend ainsi du temps de dépôt d'une couche de CIGSe. Ce facteur temps correspond au rapport entre l'épaisseur de la couche désirée et les flux d'évaporation des éléments entrant en jeu dans la fabrication d'une couche de CIGSe.

Donc, plus le temps de dépôt ( $T_d$ ) sera court, plus la production annuelle sera importante.

## **2-Synthèse à basse température d'absorbeurs de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>**

La minimisation de la température du substrat est un paramètre primordial pour permettre à la filière Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> d'obtenir un niveau de maturité industrielle équivalente à celle du silicium. Les températures usuelles de substrat sont de l'ordre de 600 °C pour le procédé 3-stage (cf.II.2.2.5) permettant d'obtenir des cellules à hauts rendements. Cependant, cette température de substrat se situe près du point dit de déformation ou de "ramollissement" du verre. De plus, à l'échelle industrielle, étant donné la grande aire du substrat ( $A_{sub} \approx 1m^2$ ), la température de substrat est limitée aux environs de 500 °C.

Dans un souci de réduction des coûts de fabrication, la température de substrat doit être réduite à des températures plus basses de l'ordre de 500 °C tout en gardant des rendements de conversion équivalents à ceux obtenus à haute température. La réduction de la température peut avoir plusieurs avantages :

- 1- Une réduction du coût énergétique,
- 2- Une augmentation de la cadence de production due à un temps de chauffage et de refroidissement du substrat moins long,
- 3- Une reproductibilité accrue due à une augmentation de la tolérance du substrat vis-à-vis des contraintes mécaniques.
- 4- L'utilisation de substrats autres que le verre sodé tels que des substrats à base de polyimides si toutefois la température de substrat est réduite de l'ordre de  $T_{sub} = 450$  °C.

## **Plan**

Après avoir décrit, durant les deux premiers chapitres, les propriétés (structurales, optiques et électroniques) d'un dispositif photovoltaïque à base de CIGSe en y détaillant les différents procédés de fabrication qui peuvent intervenir lors de la synthèse d'une couche mince de CIGSe, nous articulerons ce manuscrit autour de deux axes principaux:

### **1- Mécanismes de croissance du CIGSe**

La croissance du  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  par co-évaporation est influencée par de nombreux paramètres. Les rôles prépondérants que jouent le pourcentage de cuivre ( $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ ) et la température de dépôt sur la croissance du CIGSe ont été analysés pour  $x \leq 0,3$ . Les conclusions de cette étude nous ont amené à établir un nouveau modèle de croissance.

### **2- Synthèse rapide et à basse température**

La compréhension des mécanismes de croissance a permis d'aboutir à la synthèse rapide d'absorbeurs de CIGSe. En parallèle à ces études sur la diminution du temps de croissance, nous avons examiné les possibilités de minimiser la température du substrat. Pour ce faire, l'influence du contact arrière composé de molybdène au sein du dispositif photovoltaïque a été étudiée pour différentes températures de substrat via l'utilisation de couches de molybdènes de porosités différentes.



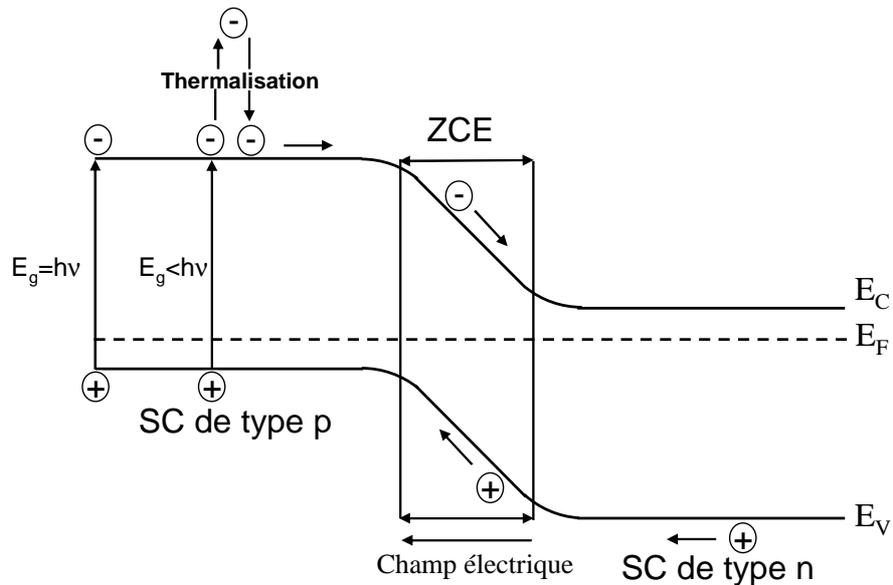
**I. Cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>**

**I.1. Jonction p-n**

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire consiste en la séparation des porteurs photogénérés qui se situent entre un contact avant et un contact arrière. Ainsi, l'absorption du matériau se mesure par la capacité du matériau à absorber l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ). Selon la valeur de cette dernière, les deux cas de figure suivants se présentent :

1- Si l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) est supérieure ou égale à la largeur de bande interdite ( $E_g$ ) du matériau, l'électron peut être excité de la bande de valence vers la bande de conduction laissant derrière lui un trou au niveau de la bande de valence.

2- Si  $E_g < h\nu$ , l'électron sera excité au dessus du minimum de la bande de conduction et se relaxera par thermalisation afin d'atteindre la bande de conduction.



**Figure 3:** Jonction p-n à l'équilibre thermodynamique pour une homojonction où  $E_C$ ,  $E_V$  et  $E_F$  représentent respectivement les énergies du minimum de la bande de conduction, du maximum de la bande de valence et du niveau de Fermi.

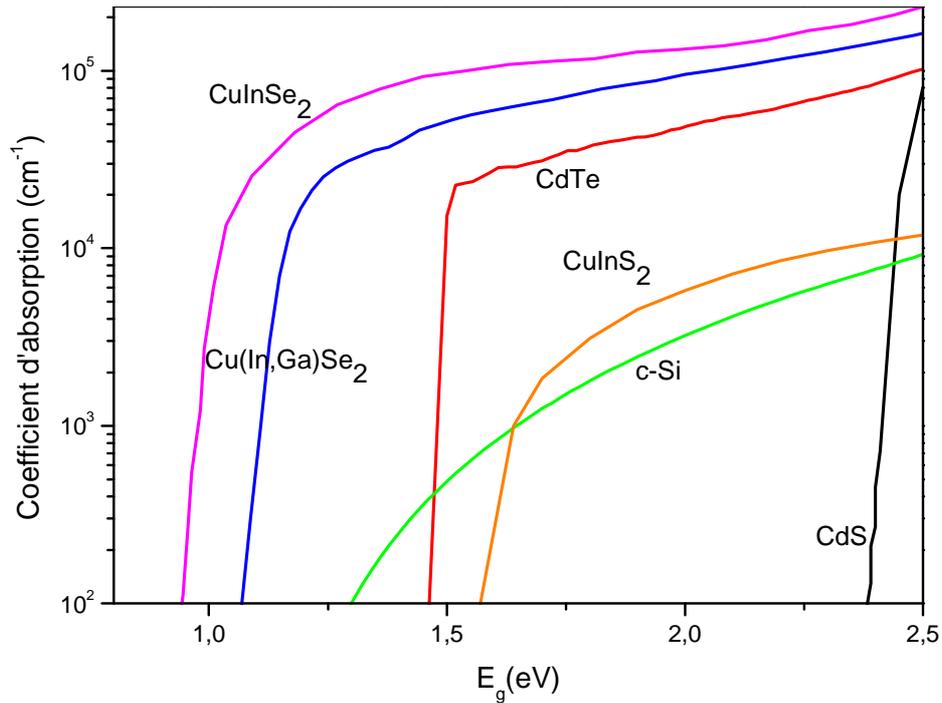
La formation du courant nécessite la séparation des porteurs de charge. Afin de permettre cette séparation de charges, la création d'une jonction p-n est nécessaire [15]. Un semi-conducteur de type p (n) possède une haute densité de trous (électrons) comparée aux électrons (trous). Quand un semi-conducteur de type p est mis en contact avec un semi-conducteur de type n, les porteurs (électron :  $e^-$ , trou :  $h^+$ ) par gradient de concentration se déplacent respectivement d'une région avec une haute densité de porteurs vers une région avec une faible densité de porteurs. Ce phénomène est appelé diffusion.

Quand les électrons diffusent vers le côté p, ils laissent derrière eux des ions chargés positivement du côté n. Similairement, les trous laissent derrière eux des ions chargés négativement du côté p. Les ions fixes créés de part et d'autre de la jonction engendrent la création d'un champ électrique qui s'oppose à la diffusion. Le déplacement des porteurs libres dans le champ électrique est appelé courant de conduction. A l'équilibre, les courants de diffusion et de conduction sont égaux. Le champ électrique introduit au sein de la cellule solaire par la jonction p-n fournit la force nécessaire pour la séparation des charges de telle sorte que les électrons se déplacent de la zone p vers la zone n et les trous en sens inverse.

De chaque côté de la jonction, les matériaux déplétés en porteurs libres créent par la même occasion une zone de charge espace (ZCE). La jonction p-n au sein d'une cellule cristalline à base de silicium se caractérise par une homojonction qui est réalisée au sein du même matériau par dopage de type p et de type n de part et d'autre de la jonction. Tandis qu'au sein des cellules solaires à base de CIGSe, une hétérojonction est réalisée entre le CIGSe et une couche tampon de nature différente telle que le sulfure de cadmium (CdS).

La photogénération des porteurs dépend essentiellement de la capacité à absorber la lumière incidente et de leur largeur de bande interdite ou "gap". Les cellules à base de silicium cristallin de 1<sup>ère</sup> génération sont des semi-conducteurs dont le gap est indirect alors que les cellules à base de couches minces de 2<sup>ème</sup> génération sont formées de matériaux semi-conducteurs à gap direct. Pour un matériau à gap indirect, le sommet de la bande de valence est décalée par rapport au minimum de la bande de conduction ce qui nécessite la mise en jeu d'un phonon en plus du photon afin de conserver la quantité de mouvement mis en jeu. Ce décalage minimise la capacité à absorber la lumière incidente et donc son coefficient d'absorption ( $\alpha$ ). Ainsi pour une énergie incidente inférieure à l'énergie de bande interdite, le matériau est "transparent" au rayonnement incident, et le coefficient d'absorption est très faible. Alors qu'à partir d'une valeur proche de l'énergie de bande interdite (seuil d'absorption optique), ce coefficient présente une valeur constante aux alentours de  $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

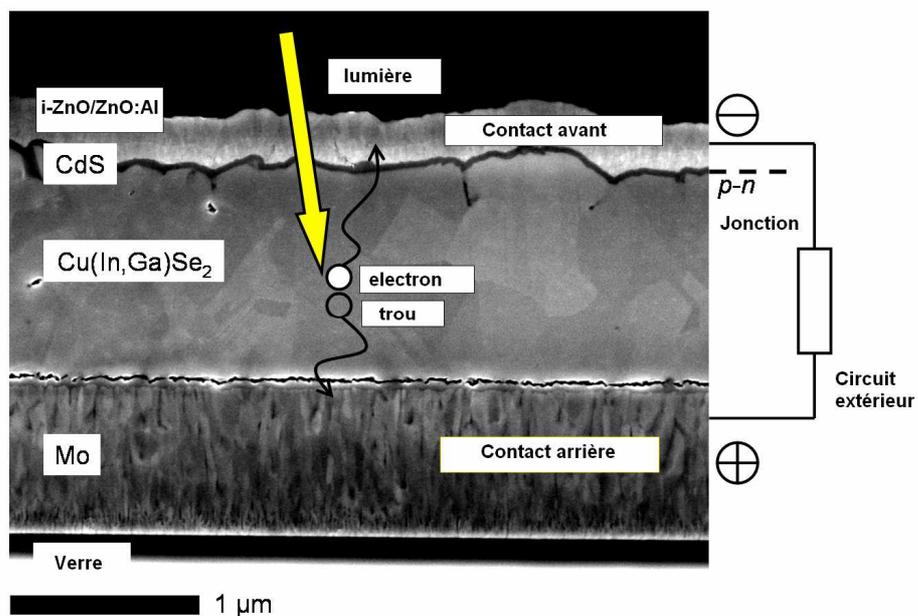
Ainsi, illustré sur la Figure 4, les semi-conducteurs à base de silicium cristallin de 1<sup>ère</sup> génération ont un coefficient d'absorption plus faible que les couches minces de 2<sup>ème</sup> génération. Cela nécessite d'utiliser une épaisseur plus importante (épaisseur de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ ) par rapport aux matériaux à base de couches minces (épaisseur de l'ordre de quelques micromètres).



**Figure 4 :** Spectres d'absorption de différents semi-conducteurs en fonction de leur largeur de bande interdite.

### I.2. Structure d'une cellule solaire à base d'hétérojonction CIGSe/couche tampon

Les dispositifs photovoltaïques à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sont constitués d'un empilement de couches minces :  $\text{Mo/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS/i-ZnO/ZnO:Al}$  déposées le plus souvent sur un substrat de verre sodé comme décrit et illustré ci-dessous:



**Figure 5 :** Micrographie MEB d'une cellule solaire à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  [16].

### I.2.1. Substrat de Verre

Le **substrat de verre sodocalcique** (1-3 mm) a été utilisé originellement pour sa disponibilité, son coût peu onéreux, son coefficient d'expansion thermique adapté à la croissance de couches de CIGSe ainsi que pour sa bonne planarité. De plus, sa bonne tenue mécanique ainsi que sa relative neutralité chimique aux températures de synthèse sont des atouts importants. En effet, la communauté scientifique du CIGSe s'est aperçue que le sodium contenu dans le verre sous forme de  $\text{Na}_2\text{O}$  joue un rôle important tant au niveau de la croissance que des performances photovoltaïques [17,18,19]. Au sein de la couche de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , le sodium se situe principalement aux joints de grains [20]. Il aurait pour conséquence de passiver les joints de grains et d'augmenter la densité d'accepteurs au sein de la couche de CIGSe [21]. Pour contrôler l'apport de sodium au sein de l'absorbeur, l'ajout de couches barrière ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au sodium peut être effectué entre le verre et le molybdène. L'adjonction de précurseurs contenant du Na (e.g. NaF) [22,23] peut être éventuellement ensuite effectuée.

### I.2.2. Molybdène

Afin d'assurer la collecte des porteurs photogénérés, une couche de **molybdène** (0.3-1 $\mu\text{m}$ ), dit contact arrière, est déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur le substrat [24]. Le principal avantage de cette couche est sa grande stabilité à haute température sous atmosphère sélénée, ainsi que la faible résistivité de contact qu'elle forme avec le CIGSe. Le bon comportement électronique de l'interface formée entre le CIGSe et le Mo serait dû à la présence d'une fine couche de  $\text{MoSe}_2$  [25,26]. De plus, la tenue en compression ou en tension de la couche de molybdène joue un rôle important au niveau de la porosité du Mo. Elle a un impact direct sur la perméabilité au Na qui diffuse plus ou moins à travers le molybdène et participe à la croissance du CIGSe.

### I.2.3. Couche absorbante de $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

Dans nos conditions de dépôt, la couche absorbante polycristalline de  **$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$**  est un semi-conducteur de type p. L'absorption des photons qui contribue à la génération de paires électron-trou a lieu en son sein. Elle est déposée par co-évaporation thermique au sein de notre laboratoire. Les propriétés de cet absorbeur seront plus largement détaillées au sein du sous chapitre I.3.

#### I.2.4. Couche tampon de CdS

Une couche mince de **sulfure de cadmium** (CdS) de type n appelée couche tampon est déposée par bain chimique sur l'absorbeur afin de réaliser la jonction p-n avec le CIGSe. Cette fine couche de l'ordre 50 nm est formée par immersion du substrat (Verre/Mo/CIGSe) dans une solution aqueuse contenant de l'acétate de cadmium ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ainsi que de la thiourée ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ). Le mélange de ces divers réactifs à une température avoisinant les 60°C pendant environ 7 min permet d'obtenir la couche de CdS désirée. Cette couche tampon a également pour rôle de passiver les états de surface présents à la surface du CIGSe [27] et de protéger la surface du CIGSe du dépôt de la couche fenêtre qui pourrait endommager la surface en raison de la haute énergie des ions utilisés lors de la pulvérisation. La formation de cette couche par bain chimique entraîne une rupture de la chaîne du vide qui peut s'avérer contraignante à l'échelle industrielle. Malgré son caractère relativement toxique, elle est la couche tampon la plus efficace afin de créer des dispositifs à hauts rendements. Afin de remplacer cette couche tampon de CdS, la communauté du CIGSe travaille sur différentes alternatives telles que l' $\text{In}_2\text{S}_3$  [28] et le  $\text{Zn}(\text{OH},\text{S})$  [29] qui peuvent être respectivement déposés par différentes techniques telles que la co-évaporation, l'ALD (Atomic Layer Deposition), le bain chimique... .

Idéalement, la couche tampon doit avoir une densité de porteurs plus importante que l'absorbeur de telle sorte que la zone de charge d'espace s'étende profondément dans l'absorbeur, maximisant ainsi la collecte des porteurs. De plus, la couche tampon doit avoir une largeur de bande interdite plus grande que celle de l'absorbeur ( $E_g(\text{CdS}) = 2,4 \text{ eV} > E_g(\text{CIGSe}) = 1,04\text{-}1,68 \text{ eV}$ ) afin que les photons incidents puissent atteindre l'absorbeur. Cependant, le faible gap du CdS perturbe la transmission de la lumière incidente aux courtes longueurs d'onde.

#### I.2.5. Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) à base de ZnO

Le dépôt des différentes couches minces présentées précédemment est suivie par la pulvérisation cathodique d'une couche d'oxyde optiquement transparente composée d'oxyde de zinc non dopée (**i-ZnO**,  $e = 50 \text{ nm}$ ,  $E_g = 3,3 \text{ eV}$ ) ainsi que par une couche d'oxyde transparent conducteur d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium (**ZnO:Al**,  $e = 300 \text{ nm}$ ,  $E_g = 3,6 \text{ eV}$ ) de type dégénéré n+ dont le taux de dopage est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{20} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ . Ces couches doivent présenter une transparence maximale tout en assurant une résistivité minimale afin de permettre la transmission de la presque totalité de la lumière incidente utile à l'absorbeur. Afin de mesurer la performance de l'OTC, Kessler *et al.* [30] ont proposé une figure de mérite définie par la densité de courant perdue due à l'absorption optique pour une résistance carrée donnée.

### I.2.6. Grille métallique à base de Ni/Al/Ni

Enfin, une grille métallique est finalement déposée afin d'améliorer l'extraction des porteurs de charge photogénérés. Ces grilles sont composées d'une succession de 3 couches à base de **nickel** (e = 50 nm), d'**aluminium** (e = 2000 nm) et de **nickel** (e = 50 nm). La première couche de Ni empêche l'oxydation de l'aluminium contenue dans l'OTC. La couche d'aluminium représente le contact ohmique avant du dispositif. Finalement, au même titre que la première couche de Ni, la seconde couche de Ni empêche l'oxydation de l'aluminium qui pourrait créer un contact direct avec la couche fenêtre de ZnO.

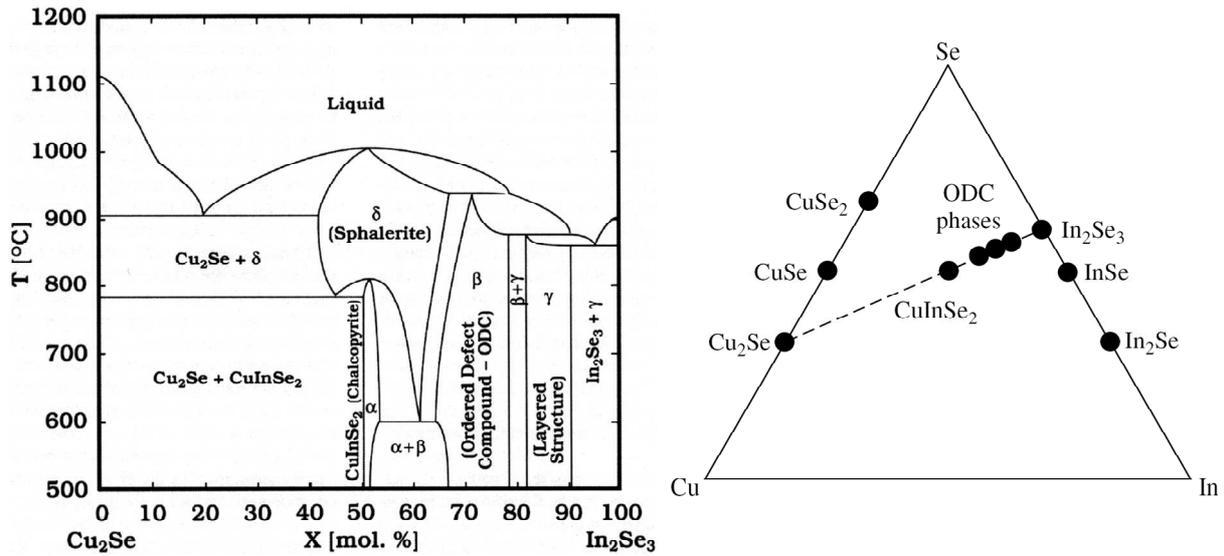
## I.3. Propriétés de la couche absorbante de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

### I.3.1. Propriétés structurales

Dans la littérature, les données cristallines du système quaternaire Cu-In-Ga-Se sont basées sur les systèmes ternaires Cu-In-Se et Cu-Ga-Se.

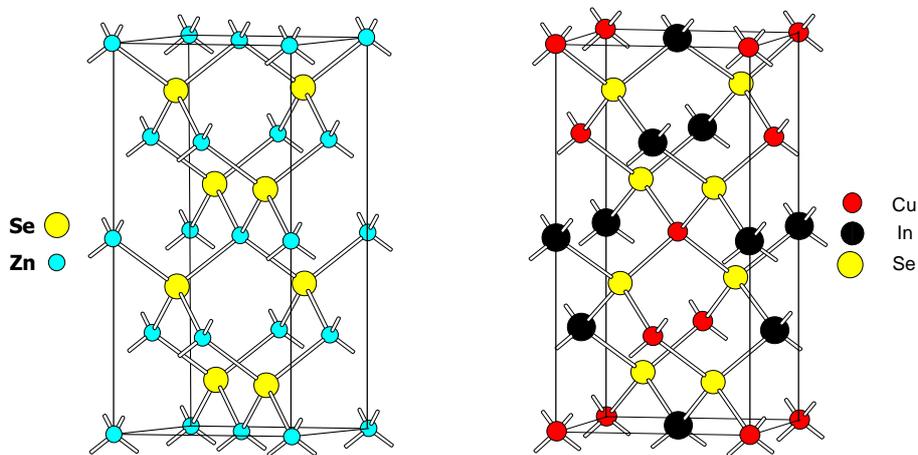
Dans le cadre du CISe, le diagramme de phase pseudo-binaire Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [31] en Figure 6 permet de mettre en évidence les différentes phases qui peuvent être présentes. Premièrement, nous pouvons remarquer que la phase chalcopyrite  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> existe pour des concentrations de cuivre comprises entre 24 % et 24,5 % jusqu'à des températures élevées d'environ 780 °C. Ce domaine d'existence se trouve élargi d'environ 2 % vers le composé In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> par l'ajout d'environ 0,1-0,2 % de Na [32]. Le composé stœchiométrique CuInSe<sub>2</sub> se trouve en réalité être un mélange des phases Cu<sub>2</sub>Se et  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> légèrement déficitaire en cuivre pour des températures  $\geq 500$  °C. De plus, nous pouvons noter que pour une composition excédentaire en cuivre au sein de l'absorbeur, les deux phases précédemment décrites co-existent. Concernant les phases déficientes en cuivre, elles sont plus nombreuses et se dénomment généralement de la façon suivante:  $\beta$ -CISe (CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>),  $\gamma$ -CIS (CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>) et finalement In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

La phase  $\beta$ -CISe est parfois aussi appelée composé à lacunes ordonnées (OVC(Ordered Vacancy Compound)) ou composé à défauts ordonnés (ODC(Ordered Defect Compound)). De plus, les phases qui se situent hors de la stœchiométrie connaissent des domaines d'existence plus larges.



**Figure 6 :** Diagramme de phase pseudo-binaire Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et diagramme ternaire Cu-In-Se [33].

La phase  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> est une structure chalcopyrite correspondant à une structure tétragonale et à un empilement de structure ZnSe (zincblende) où les atomes de cuivre et d'indium sont distribués de manière régulière et ordonnée (Fig.7). Chaque atome de sélénium est lié tétraédriquement à deux atomes de Cu et deux atomes d'In, et chaque atome de Cu et d'In à 4 atomes de sélénium. Son groupe d'espace est I-42d et ses paramètres de maille sont les suivants:  $a = 5,76 \text{ \AA}$  et  $c = 11,59 \text{ \AA}$  [34]. La distorsion tétragonale du matériau s'évalue par le paramètre  $c/2a$ .



**Figure 7 :** Structure cristalline du ZnSe et du CuInSe<sub>2</sub> [35].

Tous les composés qui suivent la ligne de composition Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Fig.6) sont basés sur un réseau compact d'atomes de sélénium [36]. Les couches d'atomes de sélénium sont empilées le long de la direction tétragonale [112] [37]. La structure chalcopyrite résulte en un empilement périodique triple d'atomes de Se (ABCABC) résultant en une structure cubique à faces centrées. L'In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est caractérisé par un empilement périodique double de type ABABAB qui lui confère sa structure hexagonale. De plus, pour l'In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, une coordination octaédrique des atomes d'In a été reportée tandis qu'une coordination tétraédrique a lieu pour

le composé CuInSe<sub>2</sub> [36]. Ainsi, des changements structuraux sont attendus pour des compositions qui se situent entre l'In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> et le CuInSe<sub>2</sub>. Les phases β-CISE et γ-CISE sont ainsi formées à partir de la phase α-CuInSe<sub>2</sub> par la création de lacunes de cuivre (V<sub>Cu</sub>) et par le placement de l'indium dans les sites de cuivre (In<sub>Cu</sub>). Due à une diffusion dans le volume des atomes de cuivre et une diffusion vers la surface des atomes d'indium, une transition à partir de l'In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> vers le CuInSe<sub>2</sub> par ajout de Cu et de Se pourrait avoir lieu. La structure basique du réseau ayant besoin d'être modifiée lors de la formation du composé γ-CISE.

D'autres phases au sein du système Cu-In-Se existent telles que la phase δ-CISE et les phases métastables CuAu et CuPt. La phase δ-CISE résulte de la transformation de la phase α-CuInSe<sub>2</sub> à hautes températures ( $T \geq 780$  °C) et est instable à température ambiante. Sa structure est de type sphalérite et diffère de celle de la chalcopyrite par une distribution aléatoire des atomes d'In et de Cu sur les sites cationiques. Cette transformation solide(δ) – solide(α) est une transformation cristallographique dite désordre-ordre. La structure CuAu ordonnée est supposée avoir une énergie de formation légèrement plus grande que la structure chalcopyrite. La phase CuPt (cf.II.2.2.2) ordonnée jouerait un rôle important dans des conditions excédentaires en cuivre lors de la croissance [38].

De plus, pour du CIGSe, la substitution de l'indium par le gallium permet d'élargir la région d'existence de la phase α-CuInSe<sub>2</sub>. L'ajout de gallium dans la structure cristalline se ferait par substitution aléatoire de l'indium. Etant données les différences de taille entre les atomes d'indium et de gallium (rapport des rayons atomiques  $r_{Ga}/r_{In} \approx 0,75$ ), la distorsion de maille est dépendante du taux de gallium [39]. Les conséquences supposées sur les propriétés opto-électroniques des dispositifs seront abordées dans le sous chapitre suivant.

### **I.3.2. Propriétés opto-électroniques**

La largeur de bande interdite du CuInSe<sub>2</sub> égale à 1,04 eV lui permet d'accéder à une large portion du spectre solaire. Son gap direct associé à la grande valeur de son coefficient d'absorption ( $\alpha = 10^5$  cm<sup>-1</sup>) (Fig.4) lui permettent d'absorber la quasi-totalité de cette portion de spectre solaire sur une épaisseur de matériau de l'ordre de 2 μm. De plus, la modulation du gap peut s'effectuer par substitution de l'In par le Ga. Ainsi, le gap du matériau peut évoluer de 1,04 eV pour du CuInSe<sub>2</sub> à 1,68 eV pour du CuGaSe<sub>2</sub> selon la formule suivante [40]:

$$E_g(x_{Ga}) = 1,04 + 0,61 \cdot x_{Ga} - b \cdot x_{Ga} (1 - x_{Ga})$$

Avec b : Constante généralement comprise entre 0,15 et 0,24 eV.

Les rendements de conversion maximums théoriques sont attendus pour  $E_g = 1,4-1,5$  eV [41]. Cependant, les meilleurs rendements sont obtenus expérimentalement pour  $E_g = 1,2$  eV, équivalent à 30 % de gallium [42].

Le contrôle des propriétés électroniques du CIGSe dépend de la chimie des défauts intrinsèques aux matériaux. Les origines cristallographiques possibles de ces défauts dans les matériaux chalcopyrites sont les anti-sites, les atomes interstitiels ainsi que les lacunes atomiques. Les propriétés électriques diffèrent lorsque le matériau se trouve plus ou moins proche de la stœchiométrie ( $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = [\text{Cu}]/[\text{III}] = 1$ ).

Pour  $y > 1$ , les matériaux polycristallins sont conducteurs due à la présence d'un précipité de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  à la surface du CIGSe qui provoque des courts-circuits. Des défauts de type accepteur  $\text{Cu}_{\text{In}}^-$  et  $V_{\text{In}}^-$  sont alors mis en jeu [43]. Ces défauts étant chargés négativement, il est attendu que des défauts de type donneur  $V_{\text{Se}}^{++}$  se forment afin de maintenir l'électroneutralité.

Dans les couches minces légèrement déficitaires en cuivre ( $0,85 < y < 0,95$ ), ce qui correspond à la composition finale du matériau, des défauts intrinsèques tels que  $V_{\text{Se}}^{++}$  et  $V_{\text{Cu}}^-$  sont attendus [44].

Dans nos conditions de dépôt, ces deux types de matériaux ont une conductivité de type p et une résistivité inférieure à  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ . En effet, en fonction du type de croissance, le type et la valeur de conductivité du CIGSe peuvent varier. Par exemple, lorsqu'un matériau de type n déficitaire en cuivre est amené à une température élevée en présence d'une surpression de sélénium, il devient de type p. Dans le cas contraire, lorsqu'un matériau de type p est amené à une température élevée en l'absence de Se ou en la présence d'une basse pression de Se, il peut être converti en un matériau de type n [45,46]. Cet effet aurait pour origine le comportement donneur des lacunes de sélénium.

Dans le cas de matériaux très déficitaires en cuivre ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ), des défauts de type donneur  $\text{In}_{\text{Cu}}^{++}$  et de type accepteur  $V_{\text{Cu}}^-$  sont formés. Ces défauts forment un complexe  $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{++})$  [44] d'énergie de formation faible qui jouerait un rôle important au sein du dispositif et permettrait d'expliquer la tolérance généralement observée du matériau par rapport à la valeur sous-stœchiométrique en cuivre. Ces deux défauts sont de charges opposées et tendent à se compenser électriquement. Ces matériaux sont de type n et ont une résistivité qui varie entre  $0,1$  et  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

#### **I.4. Propriétés de la phase Cu<sub>x</sub>Se**

Pour les couches minces ayant une composition excédentaire en cuivre, les phases  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  du système binaire Cu-Se sont souvent présentes. Dans le cas du  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , tous

les sites octaédriques ainsi que la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de cuivre. La phase Cu<sub>2</sub>Se a le même réseau de sélénium que la phase CuInSe<sub>2</sub> et un réseau cristallin similaire ( $a_{\text{Cu}_2\text{Se}} \approx 2a_{\text{CuInSe}_2}$ ,  $c_{\text{Cu}_2\text{Se}} \approx c_{\text{CuInSe}_2}$ ) [38]. De plus, différentes phases Cu<sub>x</sub>Se ont été observées dans les mêmes absorbeurs. Pour exemple, pour des couches minces élaborées via le procédé "3-Stage"(cf.II.2.2.5), la présence d'une phase cubique Cu<sub>2-x</sub>Se a été suggérée à la surface des grains tandis qu'une phase tétragonale existerait aux joints de grains [47]. En outre, l'existence de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se liquide à des températures supérieures à 523 °C améliorerait la croissance des grains.

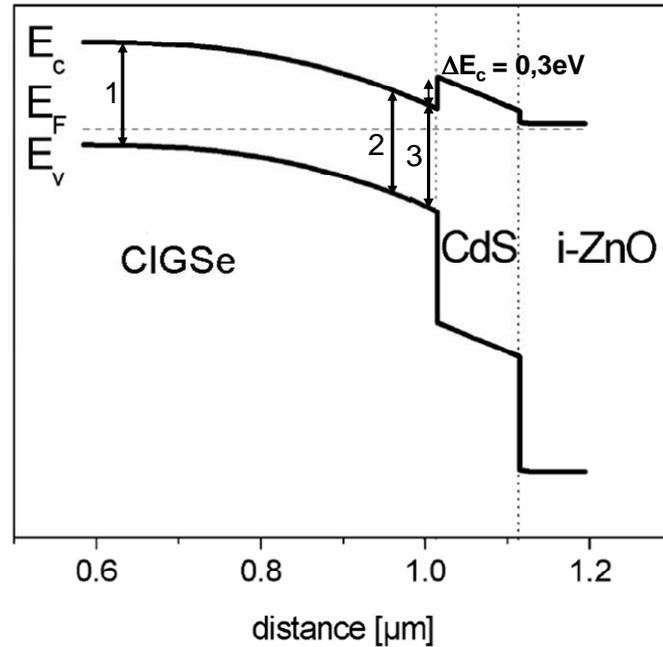
Alors que les diagrammes de phase représentent les conditions d'équilibre où les différentes phases sont obtenues par refroidissement lent d'un mélange avec une composition spécifique, les absorbeurs de CIGSe croissent généralement dans des conditions dits "hors-équilibre" où le sélénium est en surpression et en présence d'In, de Ga et de Na. Dans ce dernier cas de figure et dû aux temps de préparation relativement courts, le système n'est sans doute pas capable de subir les mêmes changements de phase qu'à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, la croissance de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se ne s'inscrit plus dans les conditions décrites par le diagramme binaire Cu-Se. Cependant, la haute diffusion des espèces présentes durant les réactions pourrait permettre d'envisager la présence de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se à l'état liquide [48].

Pour des températures inférieures au point de fusion des phases du type Cu<sub>x</sub>Se, un impact bénéfique du cuivre sur la croissance des grains a été observé [49].

Donc, il semblerait que la croissance des grains soit améliorée par la présence de Cu<sub>x</sub>Se à la surface, tandis que le caractère solide ou liquide aux températures de substrat généralement utilisées n'est pas certain. Ainsi, un compromis résulterait en l'hypothèse de phases de type Cu<sub>x</sub>Se de caractère "quasi-liquide" ou "semi-liquide".

### **I.5. Hétérojonction CIGSe/(CdS/ZnO)**

Contrairement aux cellules à base de silicium (homojonction p-n), au sein de la structure CIGSe, une hétérojonction est réalisée entre la couche absorbante de CIGSe de type p et la fenêtre optique CdS/ZnO de type n, ces dernières étant de nature opto-électronique différente (affinités électroniques ( $\chi_{\text{CIGSe}} > \chi_{\text{CdS/ZnO}}$ ),  $E_{\text{gCdS/ZnO}} > E_{\text{gCIGSe}}$ ) (Fig.8). Cette hétérojonction se traduit par l'existence de discontinuités de bandes entre le CdS/ZnO et le CIGSe. Cette discontinuité de bandes peut être positive ( $\Delta E_c = \chi_{\text{CIGSe}} - \chi_{\text{CdS/ZnO}} > 0$ ) ou négative ( $\Delta E_c < 0$ ). Pour des dispositifs standards ( $x = [\text{Ga}]/([\text{In}] + [\text{Ga}]) = 0,3$ ) permettant d'atteindre de hauts rendements, une barrière énergétique ( $\Delta E_c = 0,3$  eV) est généralement observée [50,51,52,53].

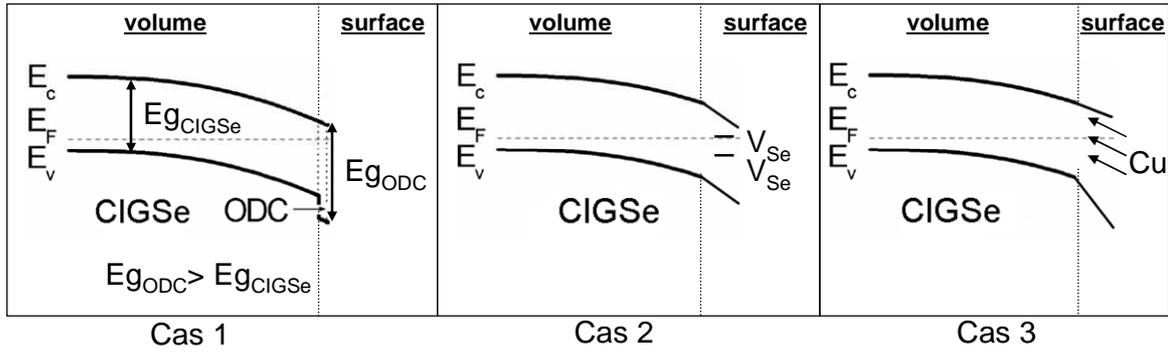


**Figure 8** : Diagramme de bandes électroniques d'une structure de type CIGSe/CdS/ZnO pour une discontinuité de bandes de conduction positives où 1, 2 et 3 représentent les zones de recombinaisons majoritaires.

De part sa nature polycristalline, le CIGSe contient une densité importante de défauts cristallins. Ceux-ci peuvent devenir des centres de recombinaisons et altérer la collecte des porteurs photogénérés. Les mécanismes de recombinaison qui existent au sein d'une cellule solaire sont de type radiatifs, par effet Auger et de type SRH (Shockley Read-Hall). Ces derniers s'avèrent être prépondérants au sein de l'hétérojonction et peuvent se manifester à divers endroits. Des recombinaisons au sein du volume (1), à la surface (2) ainsi qu'à l'interface entre le CIGSe et la couche tampon de CdS (3) peuvent avoir lieu. Ces recombinaisons étant directement reliées à la densité de porteurs libres ( $e^-$ ,  $h^+$ ) présents ainsi qu'à la durée de vie des porteurs minoritaires.

### I.6. Hétérojonction CIGSe/ Surface

Le rôle de la surface du CIGSe a été largement discuté au sein de la communauté et fait toujours débat. Trois modèles ont été développés :



**Cas 1** : Il a été montré expérimentalement que la composition en surface du CIGSe diffère de la composition en volume. Une des raisons probables est que la surface du CIGSe se reconstruirait par elle-même pour être énergétiquement plus favorable [54].

Pour du CIGSe, Schmid *et al.* [55] ont trouvé que lorsque la composition en volume est légèrement sous-stoechiométrique ( $y < 1$ ), ceci résulte en une surface déplétée en cuivre avec une composition proche du composé  $CuIn_3Se_5$ . Dans ce cas, la distance entre le niveau de Fermi et le haut de la bande de valence à la surface du  $CuInSe_2$  est plus importante. Ainsi, le volume du CIGSe possède une largeur de bande interdite égale à 1,04 eV, différente de celle de la surface du CIGSe avec une largeur de bande interdite plus élevée et égale à 1,3 eV [56].

La modification de l'interface due à la présence d'une surface déplétée en cuivre aurait pour rôle de minimiser les recombinaisons interfaciales par la séparation des jonctions physique (riche en défauts) et électronique. L'existence de ce composé à défauts ordonnés entraîne une inversion du type p à la surface du CIGSe qui contribue à l'enterrement de la jonction et donc à l'élargissement de la zone de charge espace et au renforcement de la courbure de bandes.

De plus, l'ajout de gallium affecte l'inversion de la surface. Contreras et al. [57] ont montré que l'inversion de type n se réduit avec l'augmentation du taux de gallium, i.e. la distance du niveau de fermi par rapport à la bande conduction augmente. Pour  $x > 0,8$ , l'inversion de type n disparaîtrait.

**Cas 2** : En contraste avec le modèle précédent de l'ODC, Cahen et Noufi [58] ont suggéré que les états de surface comme les lacunes de sélénium  $V_{Se}$  jouent un rôle important au niveau de l'inversion de la surface. Due à une désorption surfacique de sélénium, la bande de conduction se retrouverait fortement courbée proche du niveau de fermi, i.e. la surface serait inversée.

Par la suite, quand l'absorbeur de CIGSe est exposé à l'air, l'oxygène peut recevoir des électrons via la bande de conduction. Alors, une réduction s'opèrerait ( $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ) et l'oxygène serait chargé négativement et se lierait aux lacunes de sélénium ( $V_{Se}^{++}$ ) présentes à la surface. Ainsi, les états de surface seraient passivés et la courbure de la bande de conduction diminuerait.

Durant le bain chimique de CdS qui suit le dépôt de la couche de CISE, les oxydes formés à la surface se dissoudraient due à la présence d'ammoniaque. Les lacunes de sélénium ainsi que la forte courbure de bandes seraient restaurées.

**Cas 3** : Le modèle proposé par Herberholz et al. [59] est un compromis entre les deux modèles précédents. Dans ce modèle, l'inversion de surface ne serait pas causée par la ségrégation en surface de la phase  $\beta$  mais par un champ électrique provoqué par des états donneurs chargés positivement à la surface du CISE. Ceci entraînerait une électro-migration des ions  $\text{Cu}^+$  au sein du volume. Une couche surfacique avec une haute concentration de défauts chargés négativement serait formée. Ceci combiné à une courbure de bande provoquée par des états de surface due aux lacunes de sélénium, résulterait en une haute barrière énergétique pour les trous à l'interface CdS/CISE et empêcherait ainsi leurs recombinaisons à l'interface.

### Conclusion

Les problématiques au sein de la structure Verre/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO sont nombreuses. D'une part, les multiples hétérointerfaces demandent une compréhension accrue des interfaces. D'autre part, les différentes couches sont déposées par des procédés physique ou chimique qui font intervenir divers modes de croissance.

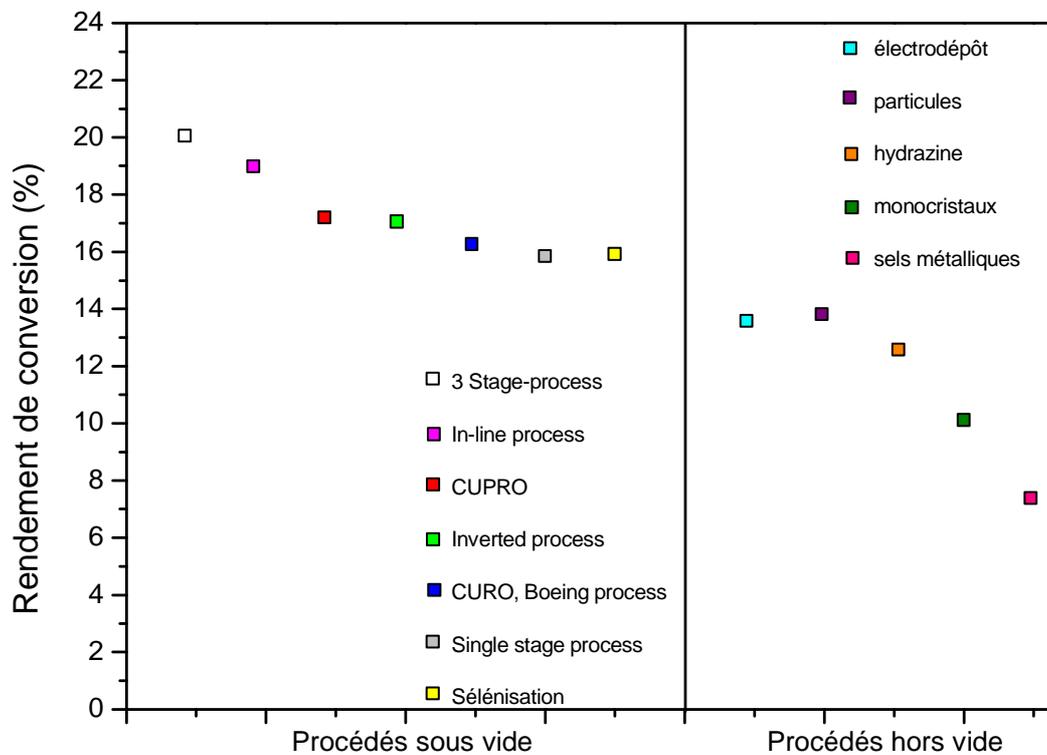
Au cours de cette thèse, nous avons concentré nos efforts sur la compréhension de la croissance de la couche absorbante déposée par co-évaporation. Cependant, avant d'aborder la partie expérimentale, il paraît essentiel d'établir un état de l'art des divers procédés de croissance utilisés pour la seule couche absorbante afin de se rendre compte du cheminement parcouru jusqu'à présent par la communauté scientifique pour comprendre les mécanismes de croissance.



**II. Procédés de croissance du CIGSe**

Au sein de la structure Verre/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO, le CIGSe représente la couche absorbante et le composé clé. Les propriétés optiques, structurales et électroniques sont fortement reliées aux conditions de croissance et dépendent de la composition des composés à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Le choix du procédé de dépôt s'avère être primordial afin d'obtenir des composés qui permettent d'atteindre de hauts rendements. Nous pouvons dissocier les différentes techniques de dépôt en deux catégories que sont les procédés sous vide (3-stage process [41], CUPRO [60], Inverted process [61], Boeing process [62,63], CURO [64], In-line process [65], Single Stage process [66], Sélénisation [67]) et les procédés "hors-vide" ou à pression atmosphérique (électrodépôt [68], nanoparticules [69,70], hydrazine [71]).

Parmi toutes ces techniques (Fig.9), celles qui ont à ce jour permis de commercialiser des cellules photovoltaïques à base de CIGSe sont des techniques de dépôt sous vide par voie physique telles que la sélénisation de précurseurs métalliques [72] et la co-évaporation thermique d'éléments [73] constituant l'absorbeur. Ainsi, dans un premier temps, nous aborderons succinctement les techniques de dépôt à pression atmosphérique incluant les réactions mises en jeu lors de la formation de la couche de CIGSe. Puis, dans un deuxième temps, une large partie sera consacrée aux différents procédés sous vide utilisés lors du dépôt de couches minces de CIGSe par sélénisation et par co-évaporation en accordant une attention particulière aux mécanismes de recristallisation.



**Figure 9** : Rendements de conversion de cellules à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> synthétisés par différentes techniques de dépôt incluant les procédés sous-vide et les procédés hors-vide.

### II.1. Procédés à pression atmosphérique

Les procédés à pression atmosphérique sont basés sur un procédé à deux étapes caractérisé par le dépôt initial d'un précurseur (généralement à basse température) à pression atmosphérique suivi par un recuit à haute température (400-550 °C). Ces procédés peuvent être divisés en trois catégories :

1-Dépôt réalisé par voie électrochimique. Différentes techniques sont en cours de développement telles que la co-électrodéposition [68] de Cu, In, Ga, S et de Se à partir d'un simple électrolyte, l'électrodéposition d'un empilement de couches métalliques et le dépôt électrochimique. Les réactions électrochimiques provoquent la dissolution d'une contre-électrode réactive et ainsi la réduction des espèces électro-actives sur le substrat. Ces réactions mettent en jeu des chalcogénures métalliques tels que le  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et l' $\text{In}_2\text{Se}_3$  comparables aux réactions qui ont lieu à la surface du substrat lors de la co-évaporation de CIGSe.

2-Procédé de dépôt reposant sur des particules solides dispersées dans un solvant afin de former une encre. Basées sur cette technique, deux approches différentes ont permis d'atteindre des rendements de 13,6 % [69] et de 14 % [70]. Elles utilisent des précurseurs à base d'oxydes ou de séléniures métalliques. La première technique, développée par l'ISET (International Solar Electric Technology), suppose que les particules soient d'abord réduites dans une atmosphère à base d'un mélange gazeux  $\text{H}_2/\text{N}_2$  pour former une couche métallique de Cu, In et Ga puis sélénées dans une atmosphère à base de  $\text{H}_2\text{Se}/\text{N}_2$ . L'autre approche, utilisée par la société Nanosolar, est d'utiliser un mélange de nanoparticules de CuSe, d'InSe et de GaSe suivi par un recuit. Comme pour la méthode développée par l'ISET, la ségrégation de Ga près du contact arrière a été observée et reliée à la présence de Na comme pour les couches déposées par co-évaporation.

3-Dépôts par voie mécanique tels que par "spin coating" ou par "spray" de solutions moléculaires constituant les précurseurs, i.e. sels métalliques, précurseurs organométalliques, chalcogénures métalliques ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) dans une solution d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) anhydre [71]. Parmi ces trois variantes, cette dernière a permis d'atteindre des rendements supérieurs à 12 %. L'avantage de la solution d'hydrazine est l'absence d'impuretés telles que le carbone, le chlore et l'oxygène. Lors du chauffage de la solution ( $T = 290$  °C) et due à la petite taille des molécules d'hydrazine, la solution d'hydrazine s'évapore en se décomposant en gaz  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2$  sans créer de perturbation au sein de la couche absorbante de CIGSe ainsi formée. Il est tout de même nécessaire d'effectuer un recuit final à  $T_{\text{sub}} = 525$  °C. Malgré son efficacité pour obtenir de larges grains, cette solution d'hydrazine est hautement toxique et ne permet donc pas une intégration aisée au niveau industriel.

Ces procédés à bas coût réalisés à pression atmosphérique permettent d'obtenir une couche absorbante de CIGSe par des réactions équivalentes à celles qui ont lieu dans les procédés sous vide. De plus, quelle que soit la technique utilisée, un recuit est nécessaire afin que la recristallisation s'opère. Nous pouvons noter que les températures de recuit utilisées sont comparables aux températures généralement imposées aux substrats lors des procédés sous vide. Ainsi, une activation thermique est nécessaire afin d'obtenir des absorbeurs avec de larges grains. Des rendements compris entre 11 et 14 % ont été atteints par les procédés décrits précédemment.

Cependant, aucun ne parvient à atteindre les performances des procédés sous-vide comme nous pouvons le voir sur la Figure 9. Vis à vis de la conversion du précurseur employé au sein des techniques de dépôt à pression atmosphérique, l'approche par la solution d'hydrazine nécessite seulement un léger recuit cependant le dépôt d'hydrazine toxique requiert une atmosphère inerte qui peut s'avérer restrictive à l'échelle industrielle. Les techniques de dépôts basées sur le jet d'encre ou l'électrodépôt ont le désavantage de recourir à une étape de recuit sous atmosphère de chalcogénures.

Les problématiques relatives aux procédés réalisés à pression atmosphérique sont les suivantes:

- Diminution de la concentration en impuretés résiduelles (C, O et Cl) au sein des couches, excepté avec l'hydrazine,
- Des recherches sur d'autres solvants que l'hydrazine sont en cours comme l'éthanolamine qui est moins toxique que l'hydrazine,
- Contrôle du profil de gallium au sein de la couche.

## **II.2. Procédés sous vide**

Les procédés sous vides peuvent s'identifier à travers leurs modes de croissance :

1-Procédés à 1, 2 ou 3 étapes,

2-Cristallisation ou recristallisation de couches minces de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . La différence essentielle entre ces procédés de croissance résulte respectivement en la présence d'une phase excédentaire en cuivre durant la 1<sup>ère</sup> étape ou la 2<sup>ème</sup> étape.

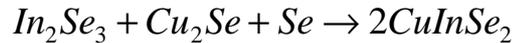
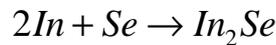
Ci-après, après avoir décrit le procédé de dépôt par sélénisation de précurseurs métalliques qui permet d'obtenir de hauts rendements, nous aborderons les méthodes de dépôt basées sur la co-évaporation élémentaire.

### II.2.1. Sélénisation de précurseurs métalliques

La sélénisation de précurseurs métalliques consiste en un procédé dit à 2 étapes et permet d'atteindre des rendements de l'ordre de 16 % [67]. Trois approches peuvent être considérées :

1- Des précurseurs métalliques à base de Cu, In sont déposés par pulvérisation cathodique suivie par un recuit sous atmosphère d'H<sub>2</sub>Se. Le substrat est typiquement porté à des températures allant de 400 à 500 °C pendant 30 à 60 min. Le sélénium provenant du gaz H<sub>2</sub>Se peut être déposé sous pression atmosphérique ce qui en fait un avantage malgré sa toxicité.

Le chemin réactionnel étant le suivant:



2- Les précurseurs métalliques peuvent aussi réagir avec du Se provenant d'une source d'évaporation thermique afin de former la couche absorbante [74].

3- La troisième approche consiste en un recuit rapide (RTP : Rapid Thermal Processing) de couches élémentaires à base de Cu-In-Se [75].

Pour les couches minces de CIGSe réalisées par sélénisation, l'ajout de gallium au sein de la structure ne permet pas d'obtenir un film uniforme car le gallium s'accumule près du contact arrière. Ceci résulte en une structure CuInSe<sub>2</sub>/CuGaSe<sub>2</sub>. Cette dernière s'avère être restrictive pour l'obtention de V<sub>oc</sub> (tensions de circuit-ouvert) équivalents au Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> co-évaporée. Cependant, l'ajout de soufre peut être réalisé près du contact avant [76] permettant d'obtenir un gradient de composition. Ce dernier permet d'accéder à des V<sub>oc</sub> plus importants pour une couche absorbante de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>.

### II.2.2. Croissance par co-évaporation

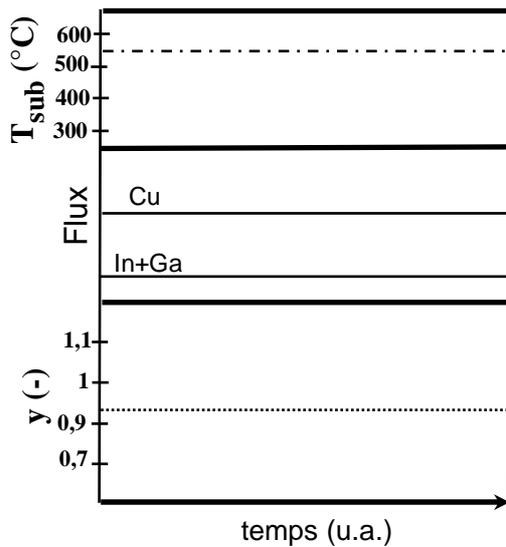
La co-évaporation est la technique de dépôt la plus couramment utilisée pour le dépôt de couches minces à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Celle-ci consiste en une évaporation simultanée des éléments formant l'absorbeur à partir de différentes sources d'évaporation. L'enchaînement de plusieurs étapes, chacune caractérisée par des taux d'évaporation fixes des différents éléments pendant un certain temps, forme le procédé de dépôt. Les meilleures performances photovoltaïques sont généralement atteintes pour des composés finaux dont les caractéristiques sont les suivantes:

- $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$  est légèrement sous-stœchiométrique, i.e.  $0,90 < y < 0,95$ ,
- $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \sim 0,3$ ,
- $T_{\text{substrat}} = 500\text{-}600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

- Présence d'une surpression de sélénium afin d'éviter que le composé soit lacunaire en sélénium (Note: tout le sélénium évaporé n'est pas incorporé au sein de la couche mais se ré-évapore de la surface). De plus, pour empêcher les pertes de sélénium aux températures élevées, le sélénium reste fourni durant le refroidissement du substrat jusqu'à des températures comprises entre  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les différents procédés de co-évaporation sont détaillés par la suite et sont classés selon leurs modes de croissance. Les détails de chaque procédé comprennent les températures de substrat, les flux élémentaires au sein de la phase vapeur ( $\Phi_{\text{Cu}}$ , ( $\Phi_{\text{In}} + \Phi_{\text{Ga}}$ )) et l'évolution du rapport  $y$  au sein de la couche.

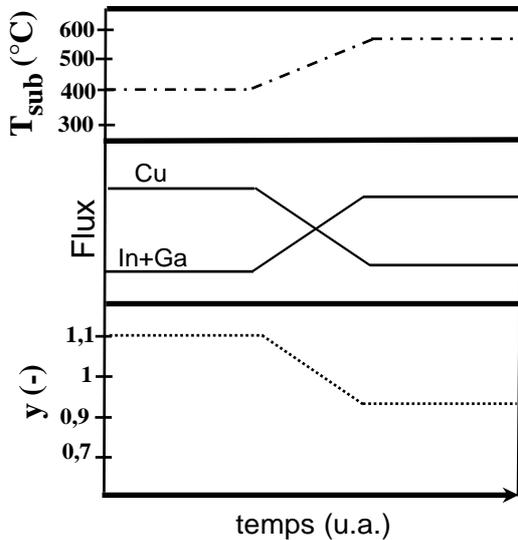
### II.2.2.1. Procédé à une étape



**Figure 10** : Procédé à une étape

L'approche simple proposée par Shafarman *et al.* [66] pour la préparation des absorbeurs qui respecte les critères évoqués ci-dessus est d'évaporer simultanément tous les éléments à des taux d'évaporation constants ainsi qu'à une température de substrat constante. Les couches minces de CIGSe déposées par cette méthode consistent typiquement en des grains colonnaires de largeur inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . De plus, la taille des grains diminue à mesure que l'on se rapproche du contact arrière [60].

**II.2.2.2. Procédé bi-couche ou "Boeing Process"**



**Figure 11 :** Procédé bi-couche ou "Boeing Process"

L'utilisation d'un procédé à 2 étapes généralement appelé "Bilayer process" ou "Boeing process" a été mis en place originellement par Mickelsen et Chen [62,63]. Durant ce procédé, dans un premier temps, une couche excédentaire en cuivre ( $y > 1$ ) est déposée à une température de substrat entre 350 et 450 °C. Dans un deuxième temps, le flux de cuivre est diminué afin de permettre l'abaissement du taux de cuivre au sein de la couche jusqu'à ce que la composition globale soit légèrement sous-stœchiométrique en cuivre. ( $T_{sub} = 550-620$  °C) [77].

L'apport d'un excès de cuivre durant la première étape de ce procédé a une influence sur la croissance. Plus l'excès de cuivre (caractérisé par l'apparition de phases  $Cu_{2-x}Se$  au sein de la couche) est important, plus la surface est rugueuse et moins la couche absorbante est dense, pouvant donner lieu à l'apparition de courts-circuits pour des excès de cuivre très importants [78]. Ce procédé permet d'obtenir de larges grains comparé au "single stage-process".

**Modèle de croissance**

Klenk *et al.* [79] et Tuttle *et al.* [80] ont proposé qu'une phase liquide interviendrait durant cette croissance ce qui expliquerait l'obtention de larges grains. Lorsque la couche mince est excédentaire en cuivre, sa surface est recouverte par une couche de  $Cu_{2-x}Se$  qui d'après le diagramme de phase  $Cu_2Se-In_2Se_3$  est liquide pour des températures de substrat supérieures à 523 °C. La croissance s'effectue donc par un mécanisme appelé VLS (Vapeur-Liquide-Solide) où la mobilité accrue des atomes au sein de cette phase liquide permet d'accroître la taille des grains.

Une modification de ce modèle de croissance a été apportée par Wada *et al.* [38] à l'aide d'observations réalisées par microscopie électronique à transmission à haute résolution sur des couches de CIGSe excédentaires en cuivre. Cela a permis de démontrer la co-existence d'une phase CuSe liquide et d'une phase  $Cu_2Se$  solide à des températures de substrat égales à 530 °C.

Ainsi, au lieu d'une croissance de grains issue directement d'une phase  $Cu_{2-x}Se$  liquide, une réaction topotactique est proposée. Les phases  $Cu_2Se$  et CIGSe étant

structurellement très similaires, une transformation solide-solide apparaît probable. Le modèle proposé considère la réaction suivante: les atomes d'In dissous dans la phase liquide CuSe réagissent avec le Cu<sub>2</sub>Se solide vers le CuInSe<sub>2</sub> tandis qu'une part des atomes de cuivre est remplacée par des atomes d'indium et que l'autre part est dissoute dans la phase CuSe liquide. Ceci résulte en une distribution irrégulière d'indium et de cuivre au sein de la maille CuInSe<sub>2</sub> correspondant à une phase sphalérite δ-CIGSe ou/et une structure CIGSe de type Cu/Pt ordonnée. Ces phases métastables peuvent alors se transformer vers une phase chalcopyrite plus stable où un arrangement régulier des atomes de Cu et d'In intervient.

### Phénomènes de diffusion

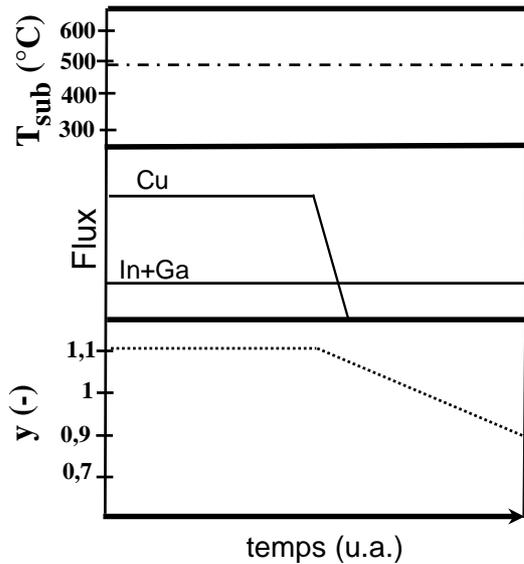
De manière générale, lorsque le Cu<sub>2</sub>Se et l'(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sont amenés à réagir pour former une couche homogène de CIGSe, une interdiffusion des atomes de Cuivre d'In et de Ga intervient. Cette interdiffusion à l'état solide provoque généralement des vides entre les grains.

La diffusion à l'état solide peut survenir via différents mécanismes que sont le changement interatomique où un atome prend la place d'un autre et la migration des atomes via des sites interstitiels ou lacunaires. Ce dernier est le mécanisme le plus probable au sein du CIGSe [81,82]. Quand un atome prend la place d'une lacune, une lacune est formée en sens opposé. Ainsi, les lacunes, se déplaçant en sens opposé, s'accumuleraient au sein du solide au-delà du seuil de solubilité du solide et précipiteraient sous forme de vides dits de "Kirkendall"[83].

Les vitesses de diffusion du cuivre, de l'indium et du gallium sont différentes. Des études récentes ont montré que la vitesse de diffusion du cuivre est supérieure (de l'ordre de 3 ordres de grandeur) par rapport à celles des atomes d'indium et de gallium. Par exemple, pour des températures de substrat de 400 °C, le coefficient de diffusion du cuivre est d'environ 10<sup>-9</sup>cm<sup>2</sup>/s [84] tandis que ceux de l'indium et du gallium sont de l'ordre de 10<sup>-12</sup>cm<sup>2</sup>/s [82,85,86]. Ainsi, le mécanisme le plus rapide afin de former la couche absorbante de CIGSe résulte en la diffusion du cuivre au sein de la matrice d'(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> accompagné par un contre-flux lacunaire au sein du Cu<sub>2</sub>Se.

Un mécanisme supplémentaire qui contribuerait à la distribution des vides pourrait être la variation des taux de diffusion des différentes espèces qui serait fonction de la composition. La principale conséquence attendue serait la présence de vides de Kirkendall dispersés dans le volume au lieu de la formation de ces vides sur un même plan ce qui induirait des variations compositionnelles locales.

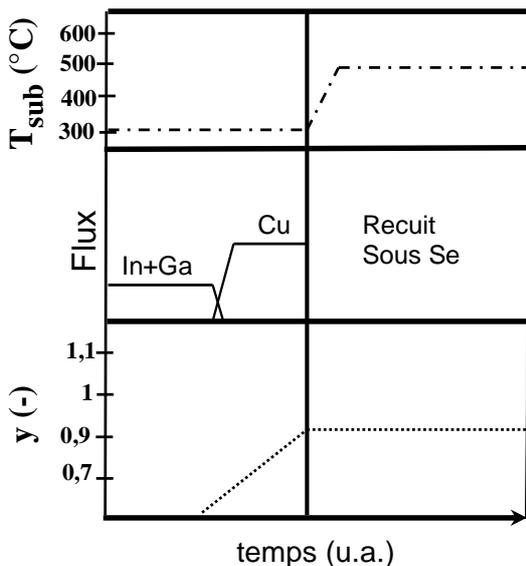
**II.2.2.3. Procédé CURO**



**Figure 12** : Procédé CURO

Kessler *et al.* ont mis en place un procédé appelé CURO (Cu-Rich/Off) [64,87] qui consiste en une simplification du procédé Boeing. La température du substrat et les flux d'In et de Ga sont constants, la seule variable au sein du procédé CURO étant le flux de cuivre [60].

**II.2.2.4. Procédé inversé ou Inverted Process**



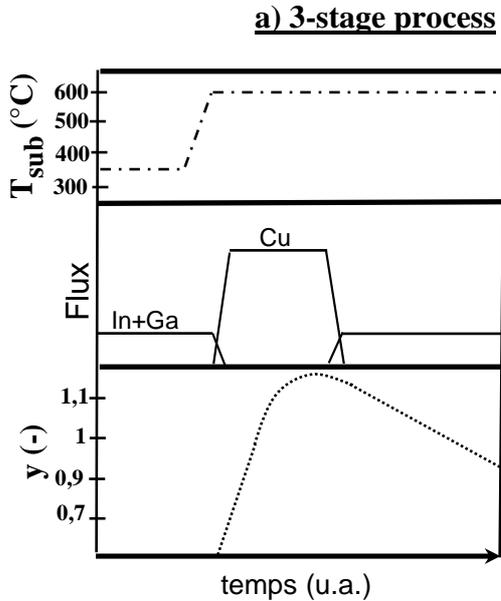
**Figure 13** : Procédé inversé

L'autre approche du procédé à deux étapes s'apparente à l'inverse du procédé bicouche à un début de procédé avec une couche plus déficitaire en cuivre ( $y < 0,9$ ) que la couche finale. Le cas extrême étant le dépôt d'une première couche d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  suivi par la co-évaporation de Cu et de Se sans toutefois que la composition globale soit excédentaire en cuivre [88,89]. Ce procédé de dépôt qui a été proposé par Kessler *et al.* [61] donnera par la suite lieu au "3-stage process".

Des variations de ce procédé incluant le dépôt de précurseurs  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  à des températures de substrat faibles ( $T_{\text{sub}} \leq 350$  °C) suivi par la co-évaporation de Cu et de Se dans les mêmes conditions et terminé par un recuit sous flux de sélénium à des températures supérieures à 500 °C ont permis d'atteindre des rendements supérieurs à 17 % [90].

**II.2.2.5. Procédé à 3 étapes**

Les procédés à 3 étapes ("3 stage-process" et CUPRO) sont aujourd'hui les procédés de croissance qui permettent d'atteindre les plus hauts rendements. Au sein de notre laboratoire, les 2 procédés de dépôt sont utilisés.



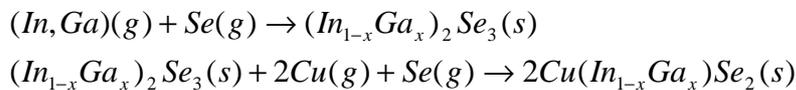
**Figure 14** : 3-Stage process

Les cellules solaires à base de CIGSe ayant obtenu les meilleurs rendements de conversion ont été synthétisés via le "3-stage process"[71,91]. Premièrement, un précurseur d'(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est déposé à des températures de substrat comprises entre 250 °C et 400 °C. Durant la deuxième étape, une co-évaporation de Cu et de Se survient à des températures de substrat de l'ordre de 550 °C jusqu'à ce que la composition globale soit excédentaire en cuivre (y > 1).

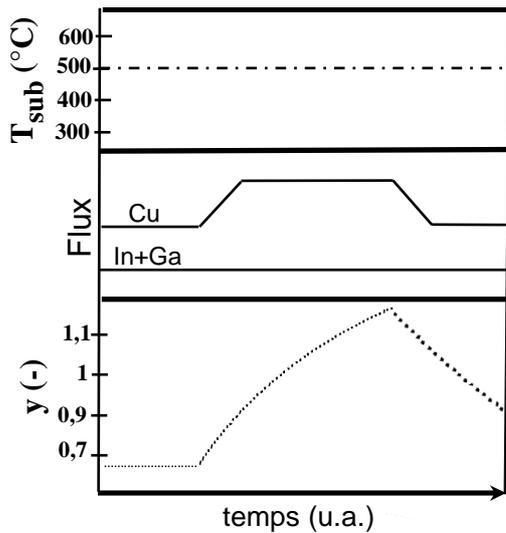
Finalement, afin que la couche absorbante atteigne une composition légèrement déficitaire en cuivre, de l'indium, du gallium et du sélénium sont évaporés durant la troisième étape. Les couches minces préparées par ce procédé ont une surface plus lisse comparativement aux autres procédés ce qui permet de réduire l'aire de la jonction et de minimiser le nombre de défauts à la jonction [91]. De plus, les surfaces rugueuses sont plus difficiles à recouvrir de façon homogène par la couche tampon et seraient plus assujetties aux dommages qui auraient lieu lors du dépôt de la couche fenêtre par pulvérisation cathodique.

Les résultats de Scheer *et al.* [92] suggèrent que la rugosité de surface est minimale pour un excès de cuivre d'environ 10 % à la fin de la 2<sup>ème</sup> étape.

Durant le "3-stage process", le CIGSe subit de nombreuses transformations de phase durant la 2<sup>ème</sup> étape. La couche d'(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> est ainsi convertie via  $\gamma$ -Cu(In,Ga)<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> [91] vers la phase  $\beta$ -Cu(In,Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> pour atteindre la phase stœchiométrique  $\alpha$ -Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Nishiwaki *et al.* ont montré que la taille des grains augmente lors de la 2<sup>ème</sup> étape résultant en des grains plus larges [93] que ceux obtenus par le "single-stage process". Les réactions [94] mises en jeu lors de ce procédé sont:



**b) Procédé CUPRO**



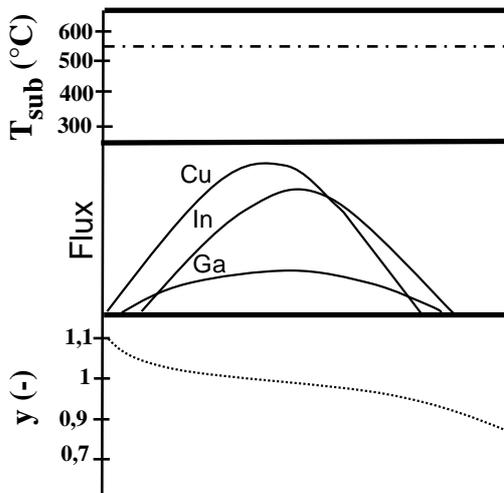
**Figure 15** : Procédé CUPRO

Kessler *et al.* [60] ont développé un procédé différent du "3-stage process" dénommé "CUPRO (Poor/Rich/Off) process" qui trouve son originalité durant la 1<sup>ère</sup> étape. Contrairement au "3-stage process", il débute avec un précurseur qui contient un pourcentage de cuivre de telle sorte que la couche sous-stœchiométrique en cuivre ( $y \approx 0,7$ ) soit suivie à son tour durant la 2<sup>ème</sup> étape par l'augmentation du flux d'évaporation de la source de cuivre.

Ce dépôt est ensuite terminé par une phase "Cu-off" où la source de cuivre est éteinte afin que la composition finale légèrement sous-stœchiométrique en cuivre désirée soit atteinte [60].

De plus, au cours de ce procédé, les flux d'indium et de gallium sont constants ainsi que la température de substrat. La seule variable durant ce procédé est le flux de cuivre. Durant ce procédé, la couche absorbante subit moins de changement de phases vis-à-vis du "3-stage process". De plus, ils ont noté que la diffusion du cuivre [60] induite par le gradient de cuivre durant la 2<sup>ème</sup> étape serait une force conductrice pour la croissance de larges grains. En outre, la formation de crevasses a été observée entre les grains et est dépendante du pourcentage de cuivre durant la 2<sup>ème</sup> étape. Ce résultat [95] est en accord avec les résultats obtenus via le "3 stage-process".

**c) Procédé In-line**



**Figure 16** : Procédé in-line

Basé sur le même principe que le procédé CUPRO, un procédé in-line [65] a été développé à l'université d'Uppsala où la distribution des flux résulte du mouvement du substrat qui traverse la chambre de dépôt en passant au dessus de chaque source (Cu,In,Ga) séquentiellement. Ce dernier a permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 19 %.

## Conclusion

Afin d'obtenir une couche absorbante de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , de multiples procédés de croissance existent avec plus ou moins de succès. Cependant, une règle commune à l'ensemble de ces techniques est de respecter une teneur en cuivre finale:  $0,90 < y < 0,95$  au sein de la couche absorbante finale.

Donc, il est important de connaître, au cours du dépôt, l'évolution de cette teneur en cuivre. Pour ce faire, pour les procédés sous vides, différentes techniques de suivi in-situ sont utilisées et sont décrites ci-dessous.

### II.3. Suivi in-situ de la croissance

Afin de contrôler la composition en cuivre de la couche absorbante et de détecter la transition d'une composition sous-stœchiométrique en cuivre vers une composition sur-stœchiométrique ou vice et versa, plusieurs méthodes de suivi in-situ ont déjà été mises au point:

1-mesure de la transmission infra-rouge (IR) à travers la couche mince via l'utilisation d'une cellule de PbS comme détecteur IR [96] puis via un pyromètre [97],

2-mesure de la réflectance IR de la surface de l'absorbeur [98],

3-suivi du signal par mesure de la diffusion de la lumière [99, 100],

4-mesure de la température du substrat [101]. Cette dernière est basée sur les changements d'émissivité qui surviennent lors des transitions pendant le dépôt ce qui modifie l'échange radiatif du substrat avec son environnement. L'émissivité correspondant à une mesure de la capacité d'un matériau à absorber et à réémettre l'énergie rayonnée. Durant la croissance, le changement d'émissivité peut se traduire de deux manières:

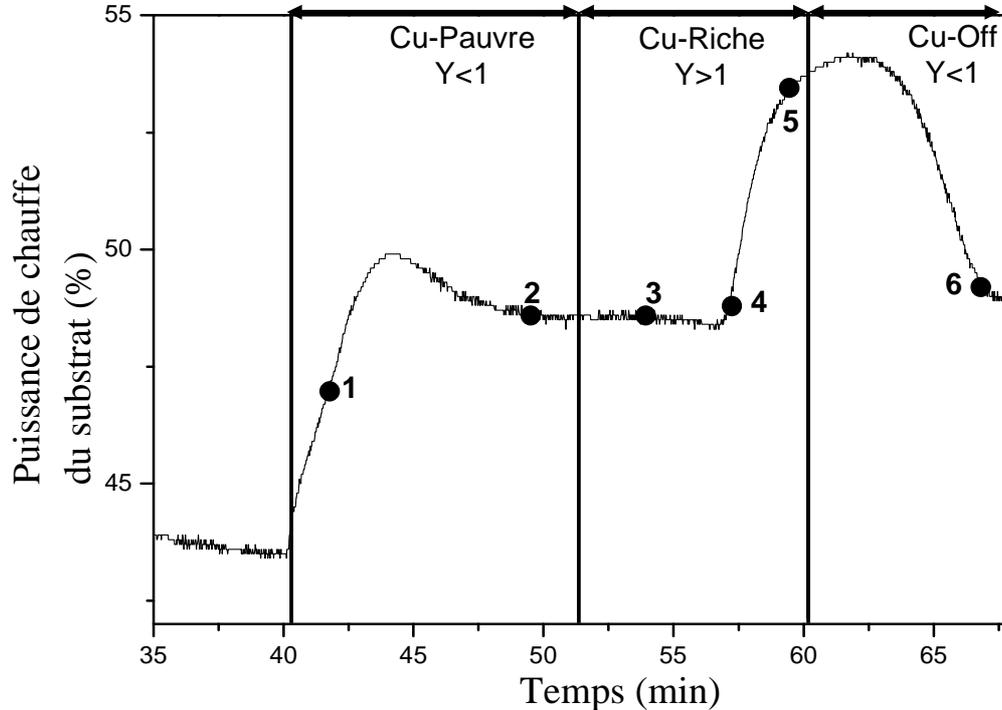
a-soit par une variation de la puissance de chauffe du substrat à température fixe,

b-soit par une variation de la température du substrat à puissance de chauffe fixe.

Au sein de notre laboratoire, la technique de suivi in-situ 4a) est utilisée. Nous présentons, ci-dessous, un signal typique de suivi in-situ au cours du procédé de croissance CUPRO. Ce dernier a été utilisé au cours de cette thèse pour effectuer l'ensemble des expériences.

L'émissivité de la phase excédentaire en cuivre est plus importante que l'émissivité des phases stœchiométriques ou déficitaires en cuivre. Pour exemple, la ségrégation en surface d'une phase excédentaire en cuivre se traduit par une légère chute de la température; ainsi, afin que la température soit constante lors du dépôt, la puissance de chauffe augmente. Cette

méthode de suivi de la composition s'avère précise, peu coûteuse et simple à mettre en place. De plus, les variations de puissance donnent des indications sur les cinétiques [102] de croissance qui varient en fonction du pourcentage d'éléments qui s'adsorbent sur la surface du substrat.



**Figure 17** : Signal "End Point Detection" pour un procédé CUPRO où Y représente le rapport entre le flux d'atomes de Cu et le flux d'atomes d'In et de Ga . Chaque point qui suit le signal correspond à des étapes clés de la croissance et sera détaillée par la suite.

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 17 ci-dessus correspondant à un dépôt en 3 étapes dénommé CUPRO, des variations de puissance de chauffe du substrat surviennent à chaque étape du procédé. Durant la 1<sup>ère</sup> étape où l'on dépose sur le substrat des éléments dont la composition est sous-stœchiométrique ( $y < 1$ ), l'adsorption des éléments à la surface du substrat se traduit par une augmentation de la puissance de chauffe nécessaire pour maintenir une température constante et donc par une augmentation de l'émissivité du substrat (1). Cette puissance de chauffe augmente jusqu'à ce que la surface du substrat trouve son équilibre (2) à travers la formation d'une phase sous-stœchiométrique en cuivre, i.e.  $\text{Cu(In,Ga)}_3\text{Se}_5$ . D'après Kessler *et al.* [64], la stabilisation rapide du signal serait due à un arrangement rapide entre les atomes d'In et de Ga; la surface étant rapidement à l'équilibre et donc ceci indiquerait qu'il n'existe pas de limitation cinétique à la formation de l'absorbeur. Le changement d'émissivité serait lié à une évolution de la structure de l'absorbeur.

Lors de la 2<sup>nde</sup> étape où le taux d'évaporation du cuivre augmente jusqu'à ce que la composition globale de la couche devienne sur-stœchiométrique, nous remarquons que la puissance de chauffe reste stable jusqu'à une composition  $y \approx 0,9$  avant d'augmenter. Durant cette transition où  $0,7 < y < 0,9$  (3), l'apport de cuivre est insuffisant pour provoquer un changement d'émissivité du substrat.

## Chapitre II : Procédés de croissance du CIGSe

Ainsi, lorsque la quantité de cuivre au sein de la couche se rapproche de la stoechiométrie ( $y \approx 1$ ), l'augmentation du signal de puissance (4) est due à la formation d'une couche de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  surfacique. Une fois que cette couche excédentaire en cuivre a totalement recouverte la surface de la couche en cours de croissance, le signal tend à se stabiliser (5).

Afin d'obtenir une couche légèrement sous-stoechiométrique, l'apport d'In et de Ga se traduit par une diminution du signal de puissance. La stabilisation du signal (6) marque la fin du dépôt et révèle la formation de l'absorbeur final.

Pour effectuer un tel suivi in-situ précis de la croissance, il est nécessaire d'avoir à sa disposition un équipement de dépôt (bâti de co-évaporation, sources d'évaporation, chauffe-substrat, régulation électronique) qui est décrit en annexe 1.

### Conclusion

Au cours de cette introduction, nous avons rappelé les caractéristiques structurales et électroniques des cellules solaires à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ainsi que les divers procédés de croissance associés au dépôt d'une couche mince de CIGSe. Il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble de ces informations afin de se rendre compte de la complexité de la structure et des différents paramètres clefs. Dans la prochaine partie, nous étudierons la croissance d'une couche mince de CIGSe et de  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}$  par le procédé CUPRO en examinant l'influence de la température du substrat afin de mettre en évidence les mécanismes de croissance.



**III. Mécanismes de croissance par procédé en 3 étapes**

Afin de parvenir aux objectifs définis précédemment, la compréhension des mécanismes de croissance de la couche absorbante est essentielle. Pour ce faire, au sein de ce chapitre, une étude détaillée de la croissance d'une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$  déposée par co-évaporation selon le procédé de croissance CUPRO a été effectuée. De plus, l'influence de la température de substrat ainsi que du pourcentage de gallium pour  $x \leq 0,3$  sur la croissance a été analysée. Au sein du procédé CUPRO, une évolution de la composition intervient due à la variation du taux de cuivre durant la croissance que nous définissons comme suit:

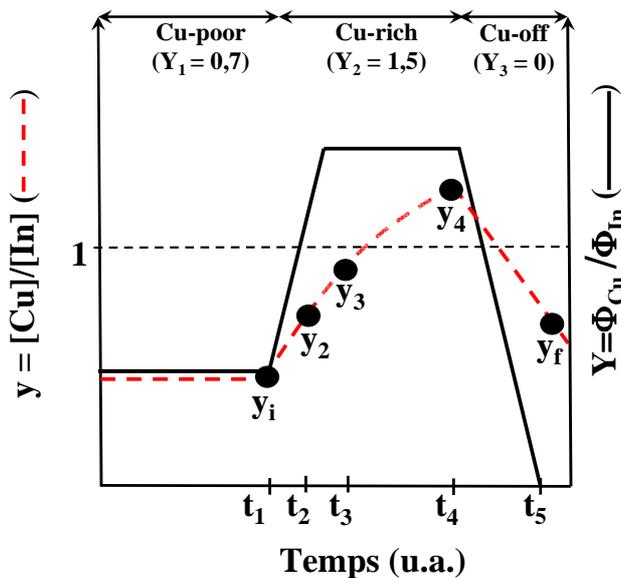
$y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) < 1$  : composition sous-stœchiométrique en cuivre,

$y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) > 1$  : composition sur-stœchiométrique en cuivre.

**III.1. Recristallisation d'une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$**

Les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  déposées par co-évaporation ont atteint jusqu'à présent des rendements de l'ordre de 15 % [103,104]. Pour atteindre de telles performances, durant la croissance, il est nécessaire que  $y > 1$  tandis qu'au sein la couche finale  $y \approx 0,9$ . Les couches minces réalisées pour cette étude ont été déposées à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dans le but d'étudier l'évolution des propriétés structurales et morphologiques au cours du dépôt d'une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$ , la croissance de la couche mince a été interrompue à différentes étapes du dépôt correspondant respectivement au rapport  $y$  défini dans la Figure 18 suivante. Celui-ci représente le rapport ( $y = [\text{Cu}]/[\text{In}]$ ) au sein de la couche en cours de croissance en fonction du temps tandis que le rapport  $Y$  représente le flux de cuivre sur le flux d'indium au sein de la phase vapeur. Les différents rapports  $y$  représentés ont été mesurés par microanalyse X (EDX) et sont définis comme suit :



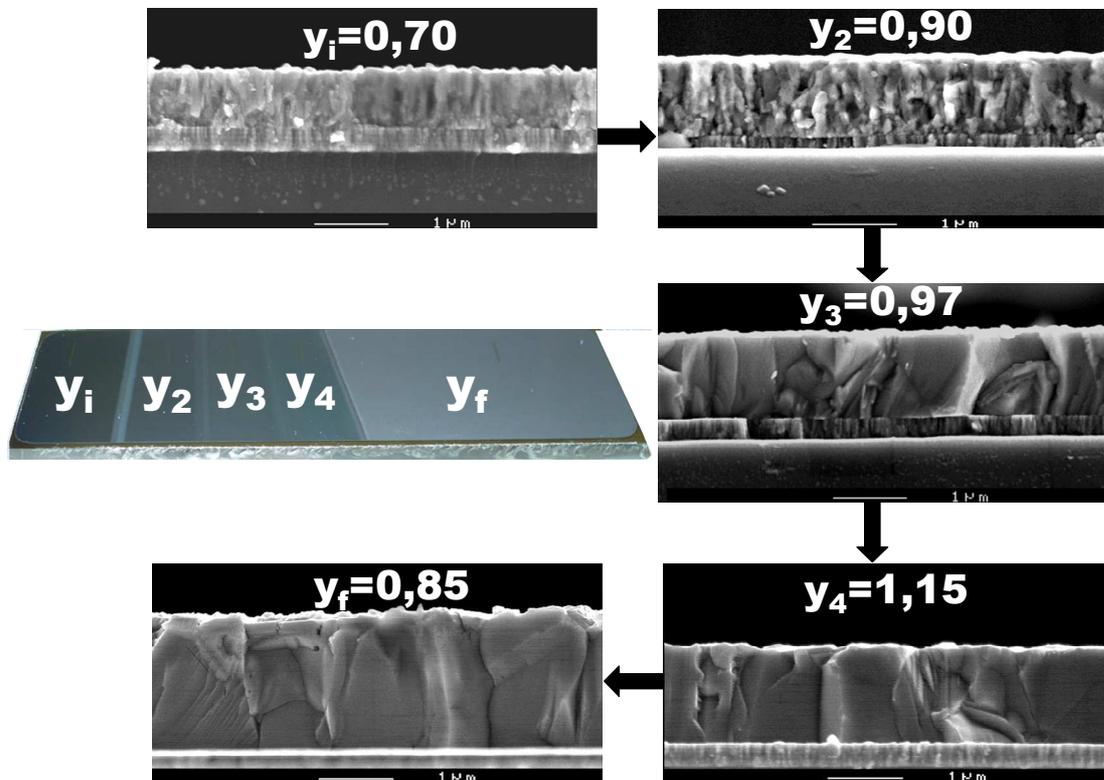
**Figure 18** : Evolution du rapport Cu/In au sein de la phase vapeur ainsi qu'au sein de la couche en cours de croissance pour un procédé CUPRO.

$y_i$  : rapport [Cu]/[In] correspondant au flux de métaux évaporés durant la première étape sous-stœchiométrique en cuivre ( $Y_1 = y_i < 1$ ).

$y_2, y_3, y_4$  : évolution du rapport [Cu]/[In] correspondant à l'augmentation du flux de cuivre au cours de la 2<sup>ème</sup> étape sur-stœchiométrique en cuivre ( $Y_2 > 1$ ) durant laquelle  $0,7 < y_2 < y_3 < y_4 < 1,2$ .

$y_f$  : rapport [Cu]/[In]  $< 1$  correspondant à la composition globale finale au sein de l'absorbeur atteinte grâce à une dernière étape au cours de laquelle le flux de cuivre est nul.

La photographie de la couche mince déposée sur un substrat Verre/Mo révèle clairement les 5 zones définies qui seront analysées par la suite. La morphologie des couches minces a été étudiée grâce à l'utilisation de micrographies MEB (Microscope Electronique à Balayage). La Figure 19 montre des coupes transversales de la couche mince à différents instants de la croissance ( $t_1, t_2, t_3, t_4, t_5$ ).

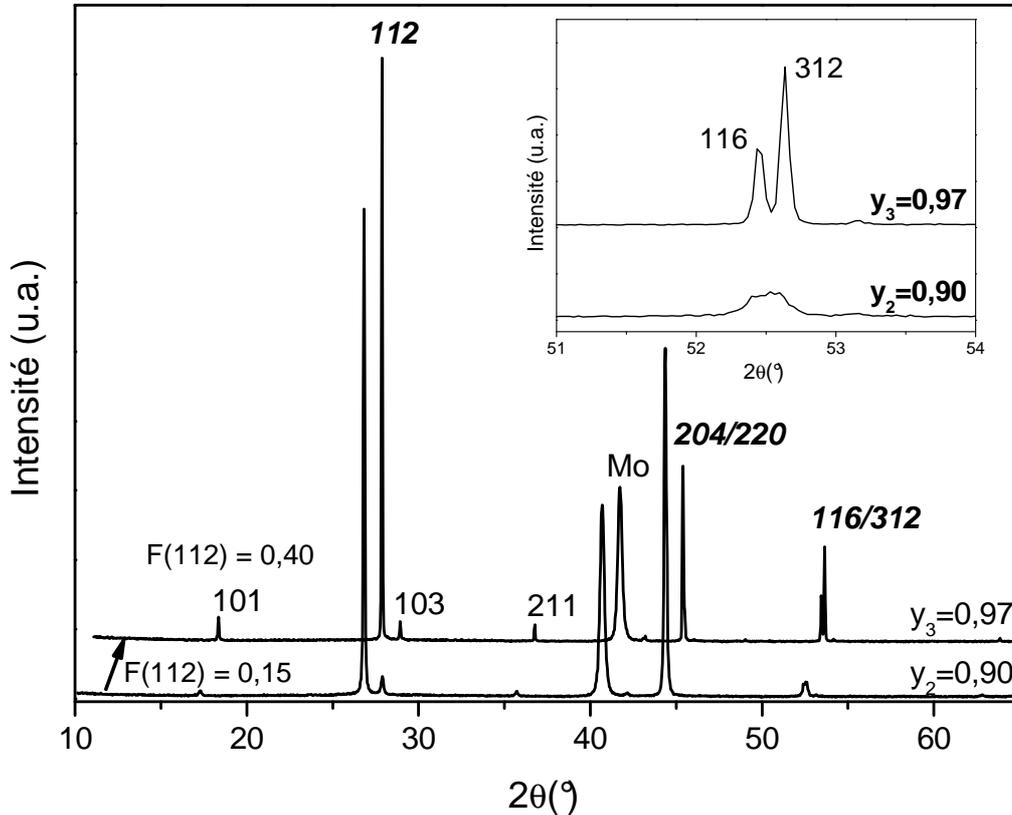


**Figure 19** : Evolution de la morphologie d'une couche mince de CuInSe<sub>2</sub> en fonction du rapport  $y = [Cu]/[In]$  au cours du dépôt de celle-ci.

Il apparait clairement deux types de morphologies : (i) de  $t \leq t_1$  à  $t = t_2$ , les couches minces sont composées de petits grains colonnaires; (ii) lorsque  $t \geq t_3$ , les grains sont plus larges et leur hauteur correspond à l'épaisseur de la couche. Ainsi, l'augmentation de la taille des grains a lieu lorsque  $y_2 < y < y_3$ . La morphologie des couches reste inchangée jusqu'à la fin du dépôt ( $y_4 \rightarrow y_f$ ). La recristallisation qui caractérise cette transition de petits grains à gros grains semble être abrupte et soudaine. Elle s'accompagne également de changements du

point de vue cristallographique. Nous remarquons, de plus, que la densité de joints de grains diminue lors de la recristallisation.

La Figure 20 présente les diagrammes DRX (Diffraction des Rayons X) des couches minces ( $y_2$  et  $y_3$ ) représentatives de l'évolution morphologique observée ci-dessus. Les diagrammes DRX ont été indexés selon la fiche JCPDS 40-1487 relative au  $\text{CuInSe}_2$ .



**Figure 20** : Diagrammes DRX pour deux compositions  $y_2$  et  $y_3$  correspondant respectivement à une composition avant la recristallisation et après la recristallisation.

La comparaison de ces deux diagrammes DRX met en évidence une évolution du doublet 116/312 qui est caractéristique d'un meilleur ordonnancement des atomes au sein de la phase chalcopyrite [105]. De plus, comme nous le verrons plus tard, la transition compositionnelle s'accompagne d'une augmentation de l'orientation préférentielle selon l'axe 112 ainsi que d'une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic 112. Cette dernière étant inversement proportionnelle à la taille des cristallites. En outre, la légère séparation du doublet 204/220 rend compte de la distorsion tétragonale qui existe pour une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$  ( $c/a = 2,01$ ).

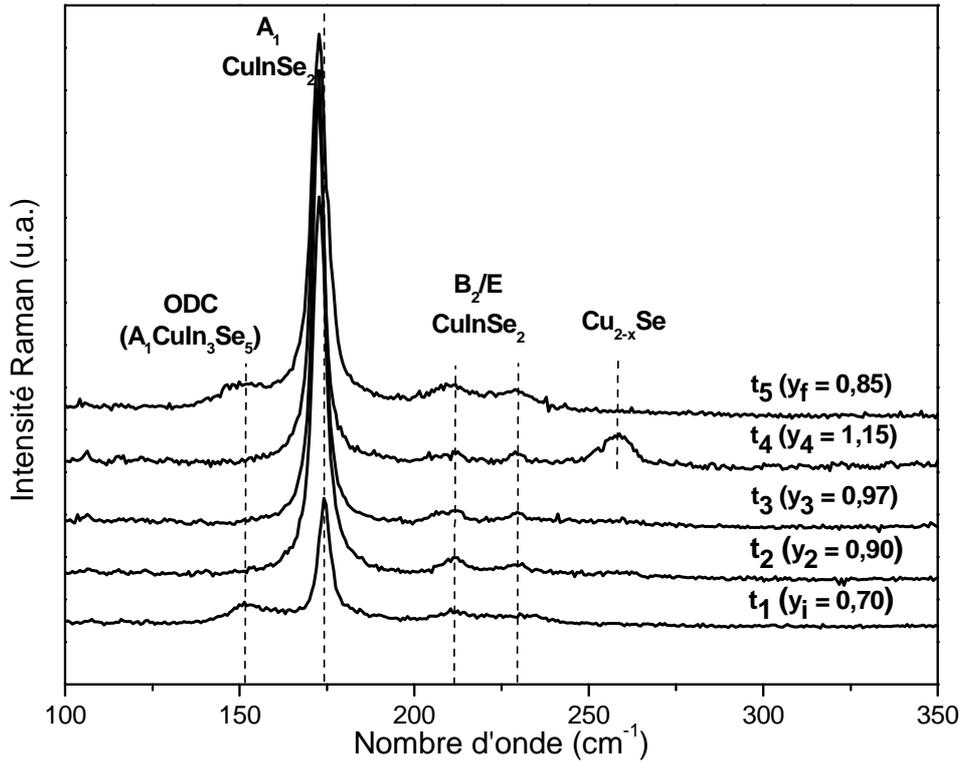
Afin d'étudier la structure des matériaux pour une composition allant de  $y_i$  à  $y_f$ , une analyse DRX a été effectuée mais n'a pas permis de mettre en évidence la présence ou non de plusieurs phases. Les composés  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuInSe}_2$  se différencient généralement par 3 pics situés à  $2\theta = 21,8^\circ$ ,  $38,1^\circ$  et  $50^\circ$  [106]. Cependant, étant donné les caractéristiques structurales très proches de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $a = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,54 \text{ \AA}$ ) et de la phase chalcopyrite  $\text{CuInSe}_2$  ( $a = 5,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,62 \text{ \AA}$ ), les pics caractéristiques (112, 204/220 et 116/312) de ces

2 phases se chevauchent. Ainsi, la microspectroscopie par diffusion Raman a été utilisée comme outil de caractérisation. En effet, cette analyse dynamique de la structure contrairement à l'analyse statique effectuée par DRX met en jeu des fréquences de vibration différentes pour les composés  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et  $\text{CuInSe}_2$  sous excitation lumineuse qui permettent de distinguer les phases présentes.

La longueur de pénétration du faisceau optique ( $\lambda_{\text{vert}} = 514 \text{ nm}$ ) est de l'ordre de 100 nm et nous permet ainsi de sonder la surface de l'échantillon sachant que l'épaisseur de chaque couche mince varie entre 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$  en fonction de l'avancement du procédé. La Figure 21 montre des spectres Raman pour les compositions allant de  $y_i$  à  $y_f$ .

Premièrement, pour  $y_i = 0,70$ , cette méthode révèle la présence de modes de vibrations localisés à  $153 \text{ cm}^{-1}$  et  $174 \text{ cm}^{-1}$  qui sont respectivement caractéristiques de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  et de la phase  $\text{CuInSe}_2$ . Pour  $y_2 = 0,90$ , le pic associé au mode de vibration de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est absent tandis que la phase  $\text{CuInSe}_2$  est de plus en plus présente à mesure que la composition de la couche mince se rapproche de la stœchiométrie ( $y_3 = 0,97$ ).

Pour  $y_4$ , le pic situé à  $260 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la présence de la phase secondaire  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  due à l'excès de cuivre au sein de la couche mince de  $\text{CuInSe}_2$ . Cependant, l'analyse de multiples régions à la surface de l'absorbeur n'a pas révélé la présence systématique de ce pic. Cette inhomogénéité de surface est due à la présence du  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  sous forme d'îlots à la surface de l'absorbeur à température ambiante [38,107,108]. Concernant le spectre Raman réalisé à  $y_f = 0,90$ , la présence du mode de vibration  $A_1$  de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  à  $153 \text{ cm}^{-1}$  confirme la présence du composé à défauts ordonnés (ODC) en surface. Par comparaison des spectres pour  $y_2$  et  $y_f$  qui ont la même composition globale, nous remarquons que la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est seulement présente pour  $y_f$ . Ceci peut premièrement s'expliquer par le fait que la croissance durant la dernière étape du procédé est effectuée dans des conditions Cu-pauvre qui favorisent l'émergence de la phase déficitaire en cuivre. Deuxièmement, le composé lacunaire  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  est plus stable thermodynamiquement que le composé stœchiométrique  $\text{CuInSe}_2$  à température ambiante [109,110].

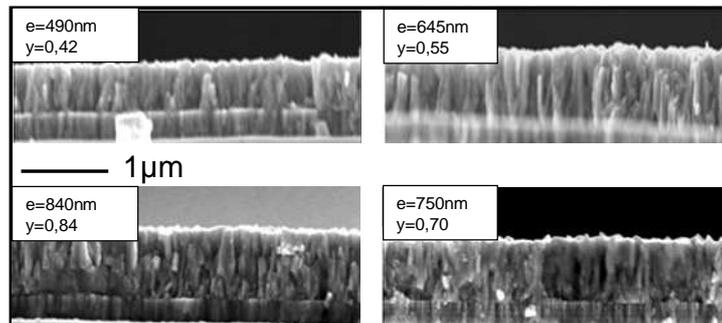


**Figure 21** : Evolution du signal Raman en fonction du rapport  $y$  pour une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$  déposée au cours du même dépôt.

La composition seuil observée précédemment pour laquelle a lieu la recristallisation se situe proche de la stœchiométrie. Dans le cadre du procédé CUPRO qui commence par une étape où  $y < 1$ , nous avons étudié l'influence de la composition initiale ( $y_i$ ) sur la recristallisation.

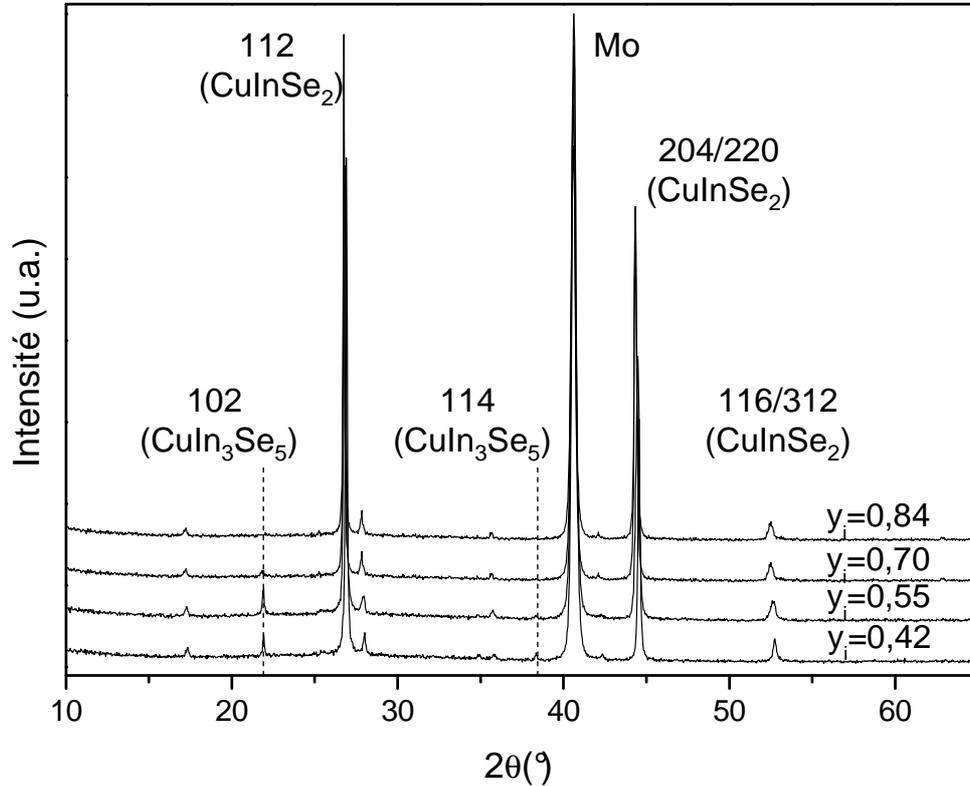
### III.1.1. Influence de la composition initiale $y_i$

Afin de faire varier la composition initiale lors de la première étape du procédé, le flux de cuivre a été modulé de telle sorte que  $y_i$  soit respectivement égale à 0,42 - 0,55 - 0,70 et 0,84. Ainsi, l'ensemble de ces valeurs de composition se situe au dessus de la composition  $y$  équivalente à la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ( $y_{\text{CuIn}_3\text{Se}_5} = 0,33$ ).



**Figure 22** : Evolution de la morphologie pour différents précurseurs dont la composition  $y_i$  varie entre 0,42 et 0,84.

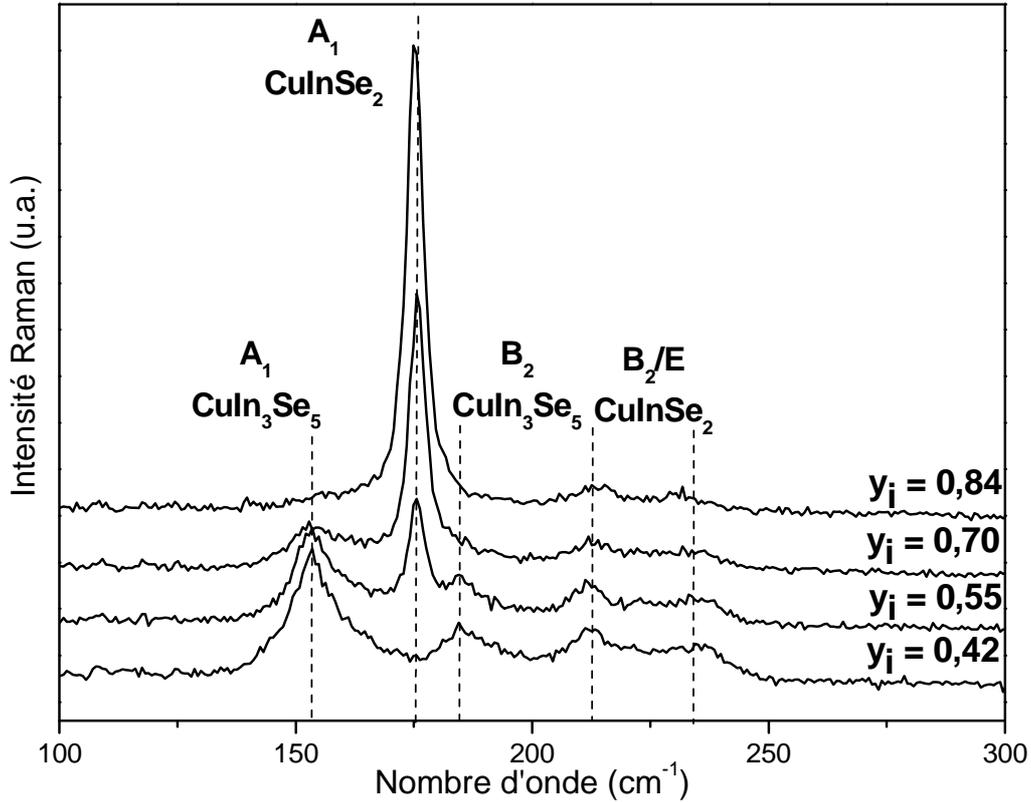
Pour  $y_i \leq 0,84$ , la croissance des grains s'effectue dans des conditions sous-stoechiométriques en cuivre. Les micrographies MEB (Fig.22) révèlent une structure à petits grains dont la croissance est imposée par les nombreux joints de grains du Mo. Ainsi, il existe une corrélation directe entre la structure du Mo et la croissance de la couche mince de  $\text{CuInSe}_2$ . Afin de vérifier les phases présentes pour une composition  $y_i$  donnée, une analyse DRX (Fig.23) a été effectuée.



**Figure 23** : Evolution du diagramme DRX pour différents précurseurs dont la composition  $y_i$  varie entre 0,42 et 0,84.

Les diagrammes DRX diffèrent par la présence de deux pics situés à  $2\theta = 21,8^\circ$  et  $2\theta = 38,2^\circ$  caractéristiques de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (JCPDS 51-1221) au sein du matériau. Afin de comparer les différents diagrammes DRX, nous nous appuyerons sur le pic situé à  $2\theta = 21,8^\circ$  qui est plus intense que le pic situé à  $2\theta = 38,1^\circ$ . La présence de ce pic révèle l'existence de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  jusqu'à  $y_i = 0,70$ . L'intensité de celui-ci diminue lorsque la composition du matériau se rapproche de la stoechiométrie. La disparition de ce pic pour  $y_i = 0,84$  suppose la présence seule de la phase  $\text{CuInSe}_2$ .

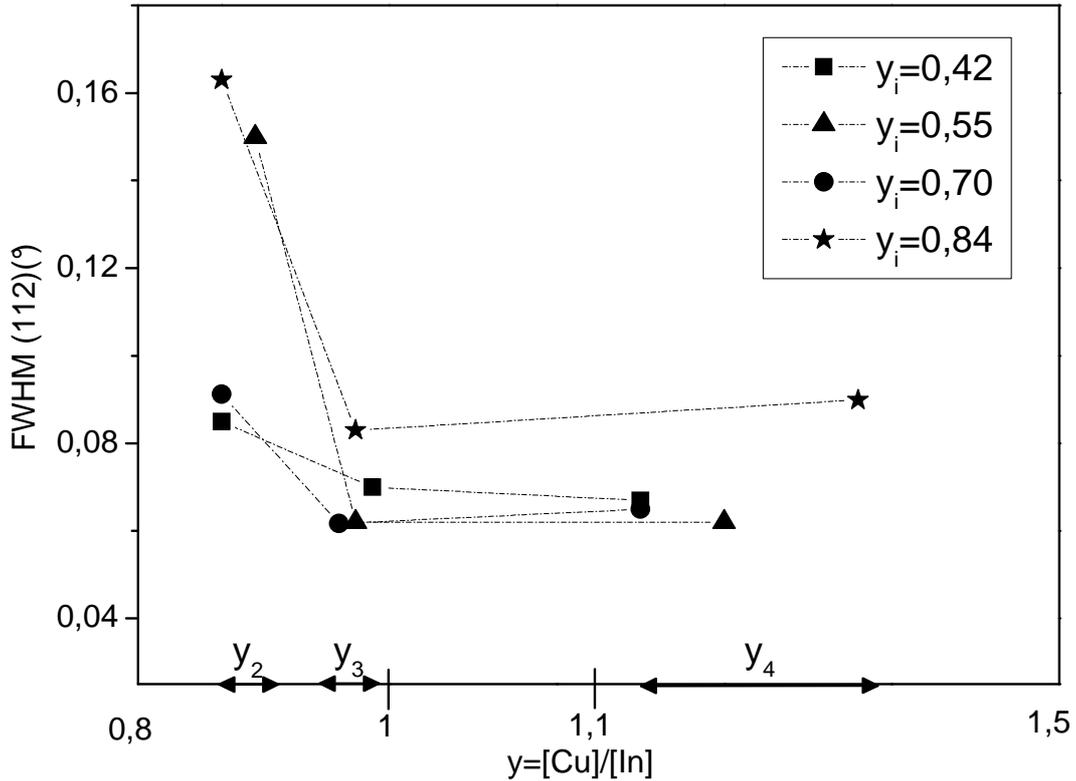
Au même titre que la précédente étude Raman et afin d'étudier plus précisément les phases présentes au sein des matériaux pour une composition allant de  $y_i = 0,42$  à  $y_i = 0,84$ , la microspectroscopie diffusion Raman a été utilisée. Les spectres Raman représentés sur la Figure 24 correspondent respectivement aux compositions initiales définies précédemment.



**Figure 24** : Evolution du signal Raman pour différents précurseurs dont la composition  $y_i$  varie entre 0,42 et 0,84.

Pour  $y_i = 0,42$ , le spectre Raman présente deux larges pics positionnés à  $153 \text{ cm}^{-1}$  et  $183 \text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux modes de vibrations  $A_1$  et  $B_2$  de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ce qui est en accord avec l'étude réalisée par Xu *et al.* [111] et le diagramme de phase établi par Stanbery *et al.* [31]. Pour toutes les couches minces, les modes de vibration mixtes  $B_2/E$  sont observés approximativement à  $210 \text{ cm}^{-1}$  et  $235 \text{ cm}^{-1}$  comme décrit par Witte *et al.* [107]. Pour  $y_i = 0,55 - 0,70$  et  $0,84$ , la présence du mode  $A_1$  localisé à  $174 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la phase  $\text{CuInSe}_2$  [112]. Lorsque le pourcentage de cuivre augmente au sein du matériau, la phase  $\text{CuInSe}_2$  est de plus en plus présente alors que les modes de vibration de la phase  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  diminuent. Grâce à cette analyse, nous avons pu déterminer les phases présentes pour une composition  $y_i$  donnée.

Afin d'évaluer l'influence de cette composition ( $y_i$ ) sur la recristallisation, nous avons procédé à des dépôts similairement à l'étude précédente ( $y_i \rightarrow y_f$ ). L'ensemble de ces couches minces a été analysée par DRX en s'attachant plus particulièrement à l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic 112 ainsi qu'à l'évolution de l'orientation cristalline.



**Figure 25** : Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic 112 en fonction de l'évolution du rapport  $y$  au cours d'un même dépôt pour différentes compositions initiales  $y_i$ .

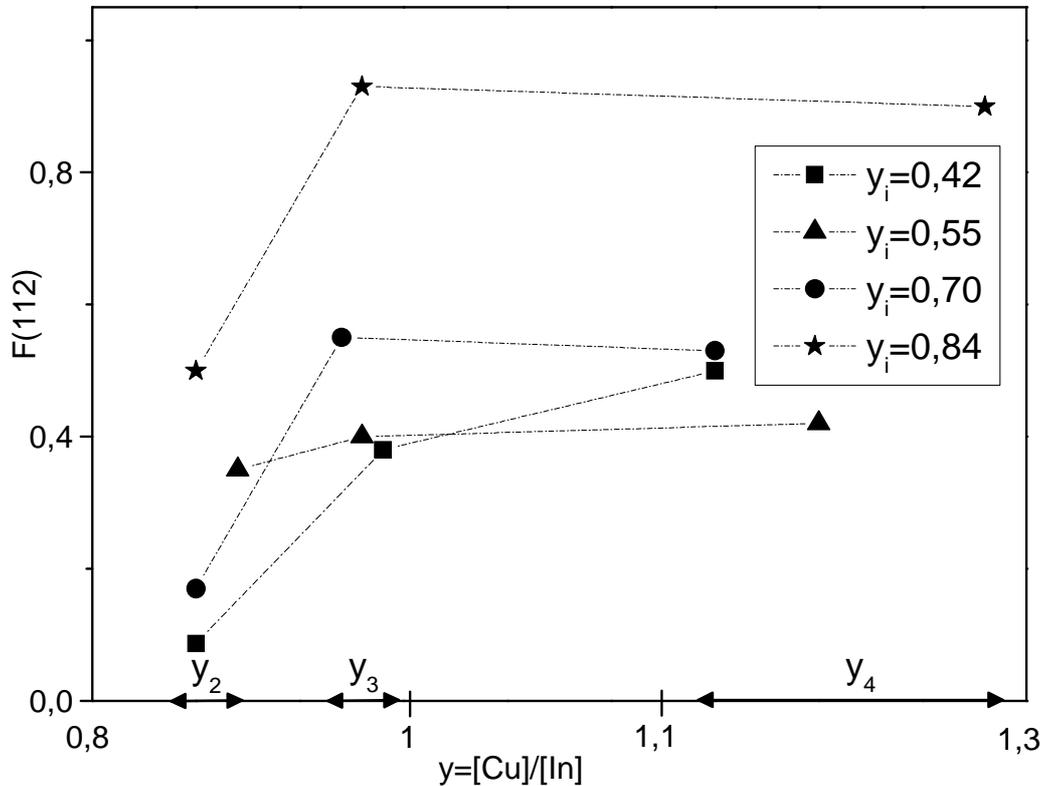
Premièrement, la largeur à mi-hauteur des pics a été déterminée pour les compositions  $y_2$ ,  $y_3$ ,  $y_4$  pour une composition  $y_i$  donnée. D'après la Figure 25, quelle que soit  $y_i$ , la taille des cristallites augmente entre  $y_2$  et  $y_3$ . De plus, les micrographies MEB ont révélé que pour les compositions initiales étudiées, la recristallisation s'opère proche de la stoechiométrie.

En outre, il apparaît important de noter que le doublet 116/312 suit la même évolution quelle que soit  $y_i$  (non présentée ici). Sachant que chaque composition initiale  $y_i$  comprise entre 0,42 et 0,84 révèle la présence d'une ou plusieurs phases, la comparaison des largeurs à mi-hauteur pour  $y_i$  n'a pas été effectuée. De plus, dans un souci de clarté sachant que  $y_f \approx 0,9$ , la largeur à mi-hauteur pour le pic 112 pour une composition  $y_f$  donnée n'est pas mentionnée sur la Figure 18 cependant pour chaque  $y_i$ ,  $FWHM(112)$  à  $y_4 \approx FWHM(112)$  à  $y_f$ . Ces résultats montrent que la recristallisation s'opère pour une composition proche de la stoechiométrie indépendamment des phases composant la couche mince initiale sous-stoechiométrique en cuivre.

Afin de juger de l'influence de la recristallisation sur l'orientation cristalline, le facteur de Lotgering [113,114] a été utilisé en tant que coefficient de texturation et est défini comme suit:

$$F(hkl) = \frac{P(hkl) - P_0(hkl)}{1 - P_0(hkl)}$$

Où  $P(hkl)$  représente le rapport des intensités intégrées des réflexions  $(hkl)$  sur la somme des intensités intégrées de toutes les réflexions.  $P_0(hkl)$  représente le rapport équivalent pour une poudre orientée aléatoirement. Ainsi, pour  $F(hkl) \leq |0,2|$ , la couche mince est orientée aléatoirement alors que pour  $F(hkl) = 1$ , elle est orientée préférentiellement.



**Figure 26** : Evolution du facteur de Lotgering du pic 112 en fonction de l'évolution du rapport  $y$  au cours d'un même dépôt pour différentes compositions initiales.

L'utilisation de cet indice de texturation (Fig.26) permet de mettre en évidence que l'orientation préférentielle évolue selon la direction 112 entre  $y_2(t_2)$  et  $y_3(t_3)$  durant la recristallisation quelle que soit la composition initiale. De plus, il apparait que, dans la plupart des cas, plus la couche mince est fortement orientée selon l'axe 112 avant la recristallisation, plus l'orientation selon la direction 112 sera favorisée. Tuttle *et al.* [115] ont reporté le même phénomène.

### Conclusion

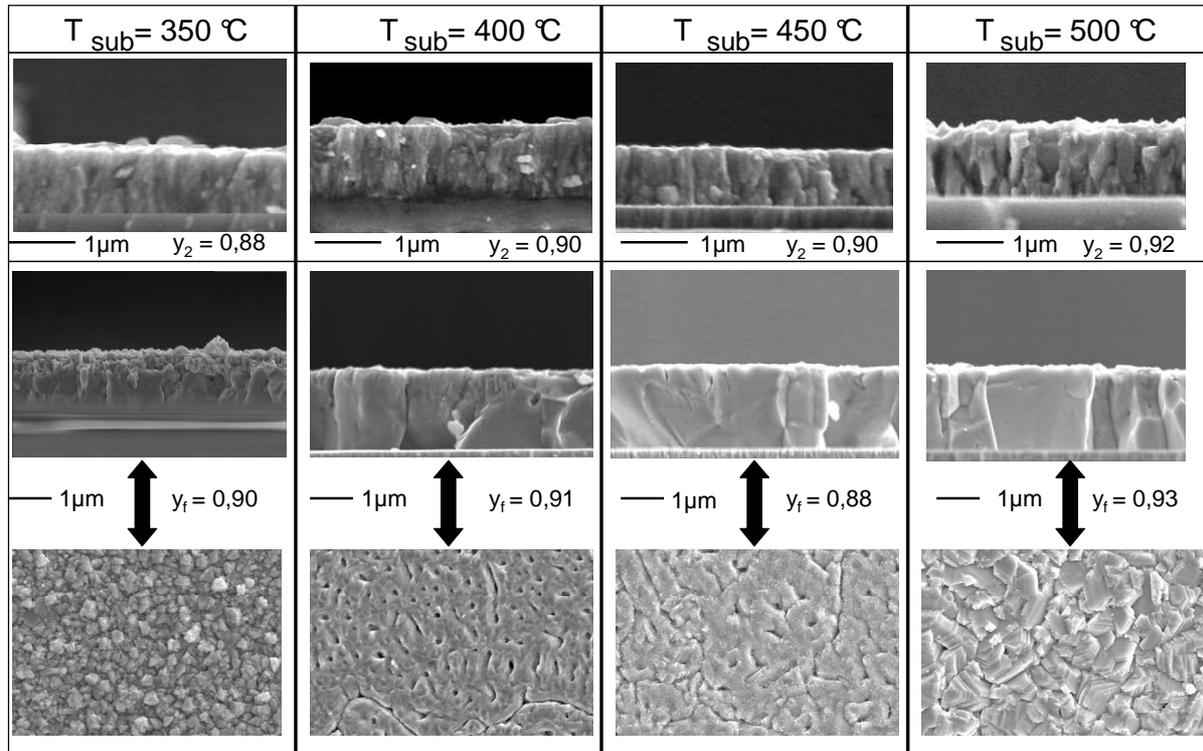
Le phénomène de recristallisation a été étudié pour une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$  qui a été déposée à une température de substrat de  $500^\circ\text{C}$ . L'étude de la transition de  $y < 1$  vers  $y > 1$  a permis de mettre en évidence que la recristallisation résulte en la formation de larges grains à partir de petits grains. De plus, elle intervient entre  $t_2$  ( $y_2$ ) et  $t_3$  ( $y_3$ ) à une composition seuil proche de la stœchiométrie, indépendamment de la composition initiale. L'évolution de

la morphologie et des propriétés structurales (orientation préférentielle, largeur à mi-hauteur, doublet 116/312) tout au long de la croissance a permis de mettre en évidence le phénomène de recristallisation. Les études Raman réalisées ont permis de caractériser distinctement les phases présentes  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  tout au long du procédé grâce à une analyse dynamique des différents échantillons contrairement à l'analyse statique effectuée par DRX.

Cependant, la recristallisation est un phénomène physico-chimique qui peut être influencé par différents paramètres au cours d'un dépôt. Par la suite, nous évaluerons l'influence de ces paramètres que sont la température du substrat ainsi que le rapport  $x = [\text{In}]/[\text{Ga}]$ .

**III.1.2. Influence de la température du substrat**

Afin d'étudier l'influence de la réduction de la température sur la recristallisation, les absorbeurs ont été déposés à plusieurs températures de substrat : 350, 400, 450, 500 °C. Sur la Figure 27 ci-dessous sont présentées différentes micrographies MEB qui rendent compte de la morphologie des couches minces avant et après recristallisation.



**Figure 27** : Images MEB de coupes transversales de couches minces déposées à  $T_{\text{sub}} = 350, 400, 450$  et  $500 \text{ °C}$  pour des compositions  $y_2 \approx 0,90$  et  $y_f \approx 0,90$  ainsi que des surfaces correspondant respectivement aux différentes compositions  $y_f$ .

Les quatre images MEB supérieures représentent les coupes transversales des couches minces avant recristallisation ( $y_2$ ) déposées à  $T_{\text{sub}} = 350, 400, 450$  et  $500 \text{ °C}$  et sont accompagnées respectivement d'images MEB (coupes transversales et surface) des différentes couches minces après la recristallisation ( $y_f$ ) correspondant aux absorbeurs finaux. Les couches minces déposées avant recristallisation sont composées de petits grains; la taille des grains augmente lorsque la température augmente de  $350 \text{ °C}$  à  $500 \text{ °C}$ . Malgré une structure granulaire avant recristallisation différente, les absorbeurs finaux sont constitués de larges grains colonnaires pour une température de substrat comprise en  $400 \text{ °C}$  et  $500 \text{ °C}$ .

La coupe transversale de l'absorbeur final déposé à  $350 \text{ °C}$  montre une structure bi-couche. Tandis que le 1<sup>er</sup> tiers supérieur de la couche est composé de petits grains, le reste de la couche est composé de larges grains comparables aux dépôts effectués à des températures de substrats supérieures. La surface de chaque absorbeur est très dépendante de la température. Pour  $T_{\text{sub}} = 350 \text{ °C}$ , celle-ci est composée de petits grains alors que la couche

mince déposée à 400 °C est composée de larges grains au sein desquels résident des vides, i.e. structure poreuse. Alors que la surface de la couche mince déposée à 500 °C révèle des plans facettés caractéristiques d'une surface chalcopyrite de CuInSe<sub>2</sub> [116], la structure de la couche mince déposée à T<sub>sub</sub> = 450 °C présente une structure composée de larges grains sans vides comparativement à T<sub>sub</sub> = 400 °C.

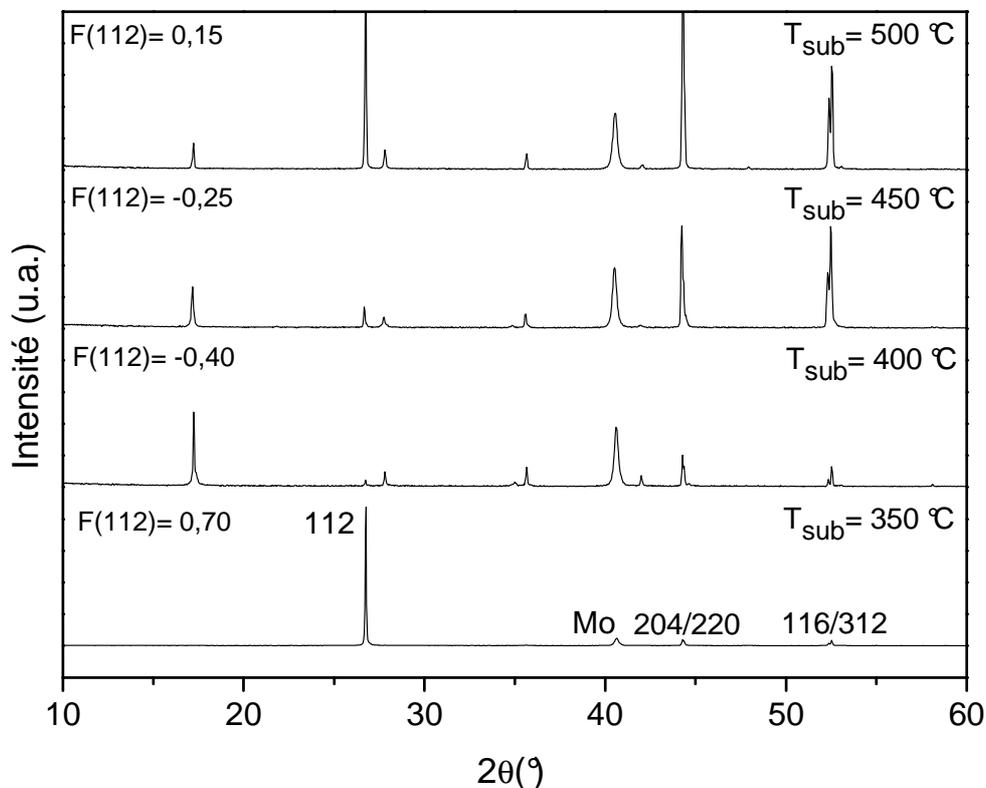
La présence d'une bi-couche à T<sub>sub</sub> = 350 °C peut s'expliquer par la présence d'une phase binaire en surface comme le suggère Tuttle *et al.* [115]. De plus, nous pouvons évoquer qu'à basse température, l'interdiffusion des éléments est limitée amenant à des domaines bi-phasés.

En outre, la recristallisation nécessite le passage de  $y < 1$  vers  $y > 1$  qui se réaliserait grâce au caractère semi-liquide de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se. Cependant, durant la dernière étape, seuls l'In et le Ga sont évaporés afin de convertir cette phase Cu<sub>2-x</sub>Se en une phase chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub>. Cette dernière étape serait problématique lorsque l'apport énergétique thermique est insuffisant. En effet, Chirila *et al.* [117] ont montré que la conversion de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se en une phase Cu<sub>0,85</sub>(In,Ga)Se<sub>2</sub> serait limitée due à une cinétique de réaction faible.

### **Conclusion**

La recristallisation opère donc pour des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> dont la température de substrat est comprise entre 350 °C et 500 °C. Cependant, la conversion de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se durant la dernière étape de croissance semble limitée pour T<sub>sub</sub> = 350 °C. La 3<sup>ème</sup> étape demande un apport énergétique conséquent (température) afin d'obtenir la seule phase chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub>.

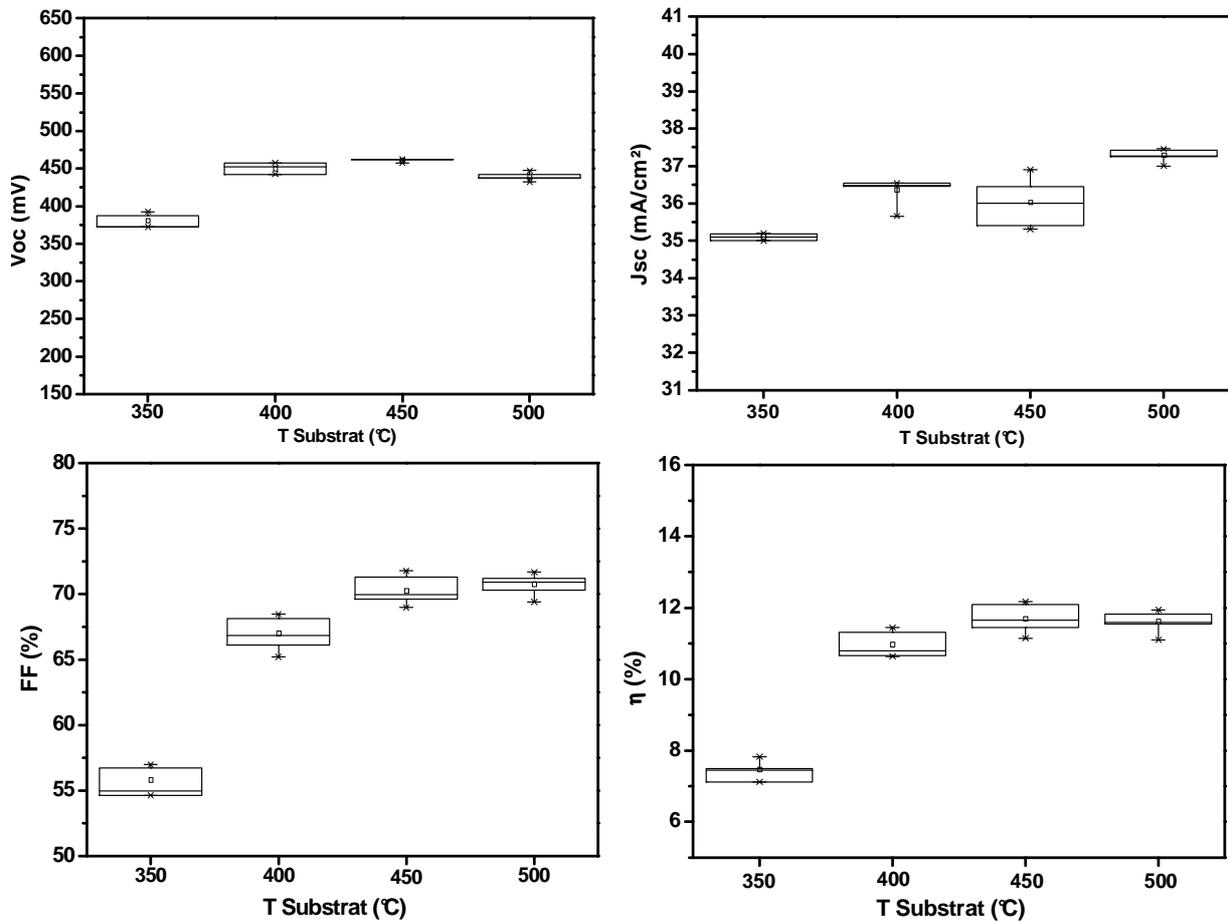
Afin de poursuivre l'analyse des différentes couches minces après la recristallisation, une analyse DRX (Fig.28) a été effectuée. Comme observé au sous-chapitre III.1, le doublet 116/312 caractéristique de l'ordonnancement atomique au sein de la phase chalcopyrite est présent pour toutes les températures de substrat étudiées. Ces différents diagrammes mettent en évidence l'évolution de l'orientation préférentielle des couches minces en fonction de la température du substrat. Grâce à l'utilisation du facteur de Lotgering, nous observons que la couche déposée à  $T_{\text{sub}} = 350 \text{ °C}$  est orientée préférentiellement selon l'axe 112 tandis que la couche déposée à  $T_{\text{sub}} = 400 \text{ °C}$  affiche une orientation préférentielle selon l'axe 204/220. L'absorbeur déposé à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$  est préférentiellement orienté selon l'axe 112. Cette évolution de l'orientation préférentielle de l'axe 204/220 vers l'axe 112 est en accord avec les observations effectuées par J.R.Tuttle [115] pour des températures comprises entre  $400 \text{ °C}$  et  $500 \text{ °C}$ .



**Figure 28** : Diagrammes DRX pour des absorbeurs finaux déposés à des températures de substrat respectives de 350, 400, 450, 500 °C comprenant l'évolution de l'orientation préférentielle.

Des cellules ont été préparées à partir de ces couches minces de CIGSe. Les performances des cellules solaires sont présentées ci-dessous (Fig.29); 28 cellules de  $0,5 \text{ cm}^2$  pour chaque température de substrat ont été étudiées. Les meilleures cellules solaires à base de  $\text{CuInSe}_2$  atteignent des rendements de 12 % pour une densité de courant de court circuit ( $J_{\text{sc}}$ ) de  $37 \text{ mA/cm}^2$ , une tension de circuit ouvert ( $V_{\text{oc}}$ ) de 455 mV et un facteur de forme (FF) de 72 % pour une température de substrat de  $450 \text{ °C}$ . Les caractéristiques des cellules solaires pour  $400 \text{ °C} \leq T_{\text{sub}} \leq 500 \text{ °C}$  sont assez similaires; cependant plus la température de substrat

augmente, plus le facteur de forme est élevé. Pour une température de substrat inférieure à 400 °C, les performances des cellules solaires diminuent considérablement.



**Figure 29** : Caractéristiques des cellules solaires pour des absorbeurs déposés à des températures de substrat respectives de 350, 400, 450, 500 °C.

L'ensemble des caractéristiques J(V) a donné lieu à une analyse des différents paramètres constituant l'équation d'une diode définie en annexe 2. Ci-dessous sont présentés les résultats obtenus. Premièrement, plus la température de substrat est importante et plus les paramètres que sont  $J_0$  (densité de courant de saturation),  $R_s$  (résistance série),  $R_p$  (résistance parallèle) et A (facteur d'idéalité) s'améliorent. La densité de courant de saturation augmente de 3 trois décades lorsque  $T_{sub}$  diminue de 500 à 350 °C tandis que la résistance parallèle diminue d'un facteur 10.

La densité de courant de saturation de la diode est directement reliée à la densité d'accepteurs ( $N_A$ ) ainsi qu'à la longueur de diffusion (L) des porteurs minoritaires. Ainsi, plus  $J_0$  est important, plus la densité d'accepteurs est faible ou/et plus L est réduite.

**1<sup>ère</sup> hypothèse:** A basse température, la diffusion du sodium est réduite au sein de la couche de CIGSe et donc la densité d'accepteurs ce qui entraîne une diminution de  $J_0$ .

**2<sup>ème</sup> hypothèse:** La présence de la couche supérieure composée de petits grains à  $T_{\text{sub}} = 350$  °C représente une source de recombinaison due à l'augmentation de la densité de joints de grains et donc peut entraîner une diminution de la longueur de diffusion.

$T_{\text{sub}}(\text{°C})$	$J_0(\text{A/cm}^2)$	$R_s(\Omega.\text{cm}^2)$	$R_p(\Omega.\text{cm}^2)$	A
350	$6,1.10^{-5}$	0,70	143	2,1
400	$3,6.10^{-7}$	0,59	431	1,5
450	$8,4.10^{-8}$	0,43	802	1,4
500	$9,5.10^{-8}$	0,42	1222	1,3

**Tableau 5:** Paramètres J(V)

### Conclusion

Cette analyse de l'influence de la température sur la recristallisation des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  indique que la transition de petits grains à gros grains est identique pour des températures de substrats comprises entre 350 et 500 °C. Cependant, les performances photovoltaïques diminuent lorsque la température de substrat diminue. Dans le procédé CUPRO, l'apport d'énergie thermique pour une température de 350 °C semble insuffisant. La conversion du  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en  $\text{CuInSe}_2$  durant la 3<sup>ème</sup> étape est limitée à basse température et ne permet pas d'aboutir à un matériau homogène sur toute l'épaisseur de la couche. La morphologie de cette dernière serait à l'origine de la dégradation des performances photovoltaïques.

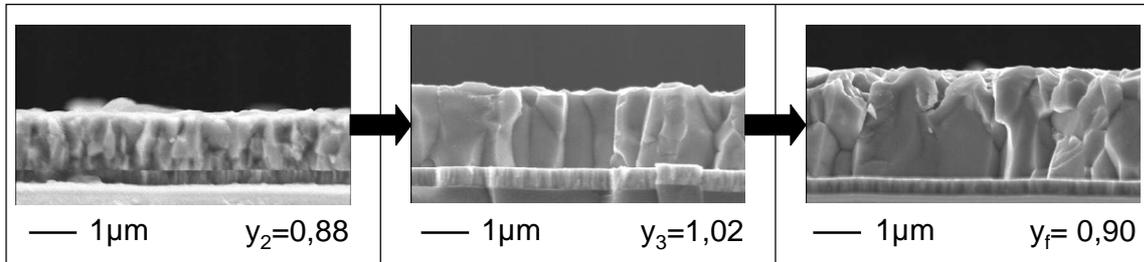
Nous avons poursuivi cette étude en s'intéressant maintenant aux couches minces de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  afin d'évaluer l'influence de l'insertion de gallium ( $0,25 < x < 0,3$ ) au sein de la structure chalcopyrite sur la recristallisation.

### III.2. Recristallisation d'une couche mince de $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

Les performances photovoltaïques des couches minces à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  atteignent des rendements de l'ordre de 20,3 % [10] ( $x = 0,30$ ;  $y = 0,90$ ) tandis que les rendements des absorbeurs à base de  $\text{CuInSe}_2$  sont de l'ordre de 15 % ( $x = 0$ ;  $y = 0,90$ ). Le phénomène de recristallisation a été étudié pour des absorbeurs dont ( $0,25 < x < 0,3$ ). De plus, afin de s'intéresser à la seule influence du taux de gallium, la température du substrat a été délibérément choisie pour être de l'ordre de 600 °C qui correspond à la température de substrat utilisée au sein de notre laboratoire pour le procédé standard "3-stage" isotherme.

Parallèlement à la première étude réalisée sur la recristallisation des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ , un cache substrat a été utilisé afin d'analyser de manière séquentielle la couche

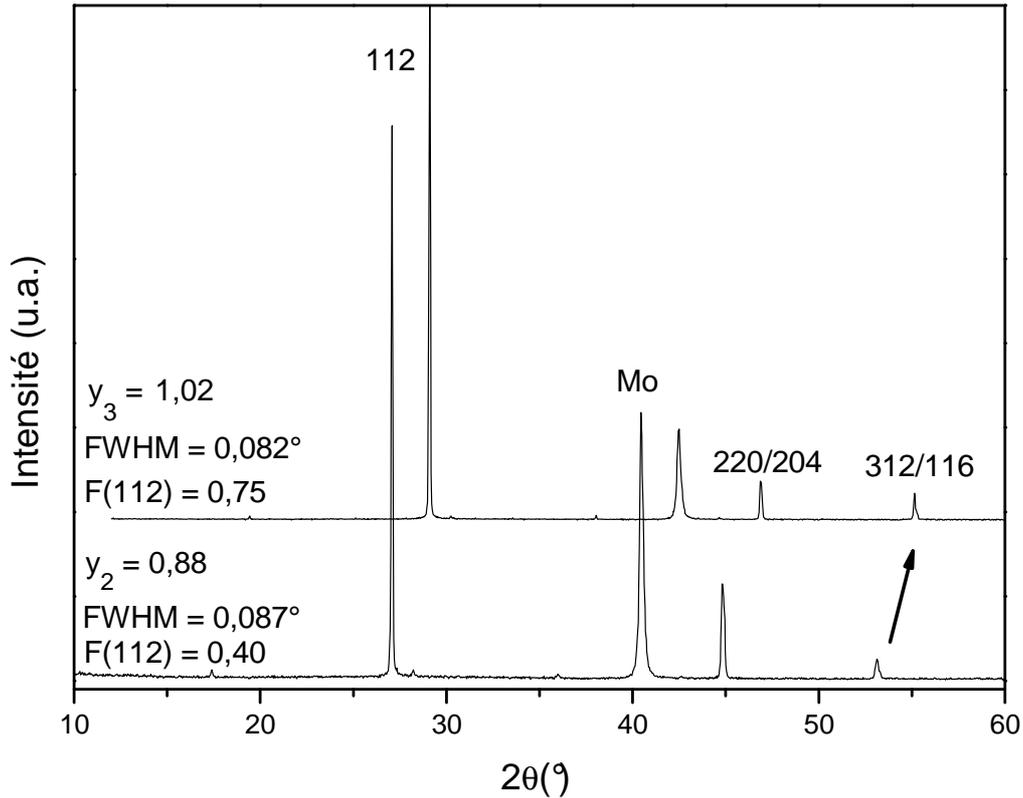
mince de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  au cours du dépôt. D'après nos précédents résultats (cf.III.1), nous avons choisi de caractériser cette couche mince pour des pourcentages de cuivre au sein du matériau caractéristiques du phénomène de recristallisation. Les images MEB présentées ci-dessous (Fig.30) représentent les zones précédemment définies  $y_2$ ,  $y_3$  et  $y_f$  qui correspondent respectivement au pourcentage de cuivre avant la recristallisation, après la recristallisation et au sein de l'absorbeur final.



**Figure 30** : Images MEB de coupes transversales pour des compositions  $y$  avant recristallisation, après recristallisation et au sein de l'absorbeur final de CIGSe.

Pour une composition  $y_2 = 0,88$  avant recristallisation, la couche mince est composée de petits grains denses tandis que pour une composition  $y_3 = 1,02$  après recristallisation, les grains sont larges sur toute l'épaisseur de l'absorbeur. L'absorbeur final est quant à lui composé de larges grains similairement à la composition  $y_3$ . Comme dans le cadre des absorbeurs à base de  $\text{CuInSe}_2$ , la transition de  $y < 1$  vers  $y > 1$  permet une recristallisation de la couche mince de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  pour une composition globale proche de la stoechiométrie.

Les diagrammes DRX (Fig.31) présentés ci-dessous correspondant respectivement aux compositions  $y_2$  et  $y_3$  ont été normalisés sur le pic 112. Malgré une évolution de la taille des grains clairement remarquée lors de l'analyse MEB, les couches minces avant et après recristallisation ont des largeurs à mi-hauteur qui sont similaires marquant une taille de cristallite similaire. Cette observation sera discutée lors du chap.IV après que le modèle sur la recristallisation aura été présenté.



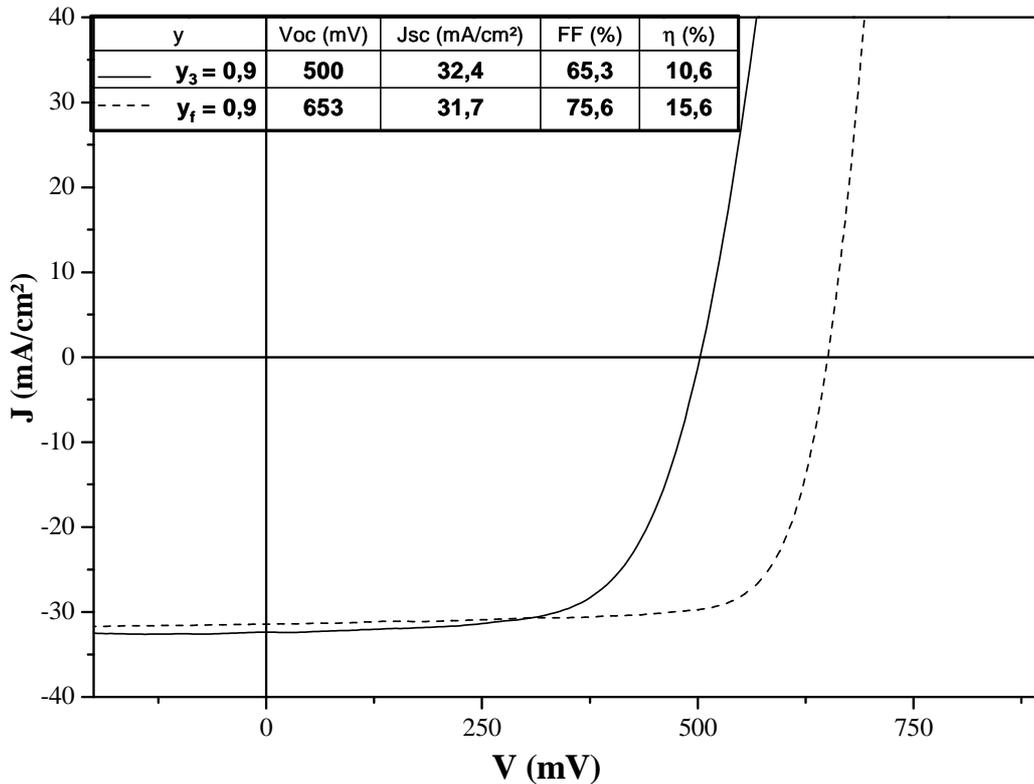
**Figure 31** : Diagrammes DRX pour deux compositions  $y_2$  et  $y_3$  correspondant respectivement à une composition avant la recristallisation et après la recristallisation. La flèche située à droite du spectre indique qu'un décalage ( $2\theta = 2^\circ$ ) a été effectué délibérément afin d'avoir accès à l'ensemble des pics.

Pour une couche mince de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  dont  $x = 0,3$ , ce qui est notre cas, la distorsion tétragonale est minimale ( $c/a = 2$ ). De plus, la séparation observée des pics 116 et 312 dans le cadre des couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$  caractéristique d'une meilleure organisation atomique n'est plus présente pour les couches minces à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Ceci a également été observé dans les travaux de thèse de Souilah [35] par étude cristallographique sur poudre.

En effet, lorsque le taux de gallium augmente au sein de la maille tétragonale chalcopyrite, les doublets (204/220) et (116/312) deviennent (220/204) et (312/116) et la distorsion tétragonale est de plus en plus intense pour atteindre  $c/a = 1,96$  pour une couche mince de  $\text{CuGaSe}_2$ . Cependant, comme dans le cadre des couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$ , la recristallisation s'accompagne d'une évolution de l'orientation préférentielle. La couche mince initiale de composition  $y_2 = 0,88$  est préférentiellement orientée selon l'axe 112 tandis que la couche mince issue de la recristallisation révèle un renforcement de cette orientation préférentielle.

De plus, afin de se rendre compte de l'effet de la recristallisation sur les performances photovoltaïques, des couches minces de CIGSe avant recristallisation ( $y_i$ ) et après recristallisation ( $y_f$ ) de même épaisseur et de même composition  $y$  ont été analysées par mesures sous éclaircissement (Fig.32). Nous remarquons que la recristallisation a une influence considérable sur les performances photovoltaïques des dispositifs. La recristallisation permet

une nette augmentation du  $V_{oc}$  (+ 150 mV) ainsi que du FF (+ 10 %) ce qui se traduit par une augmentation du rendement de 5 %. La perte de courant du dispositif après recristallisation par rapport au dispositif photovoltaïque avant recristallisation s'explique par une légère variation du taux de gallium (x) d'une couche mince à l'autre. Ceci a été confirmé par des mesures de rendements quantiques externes (RQE). Les mesures RQE permettent de mettre en évidence les pertes de courant de collecte (cf. annexe 3).



**Figure 32** : Caractéristiques J(V) des cellules solaires pour des couches minces de CIGSe avant ( $y_3$ ) et après ( $y_f$ ) recristallisation.

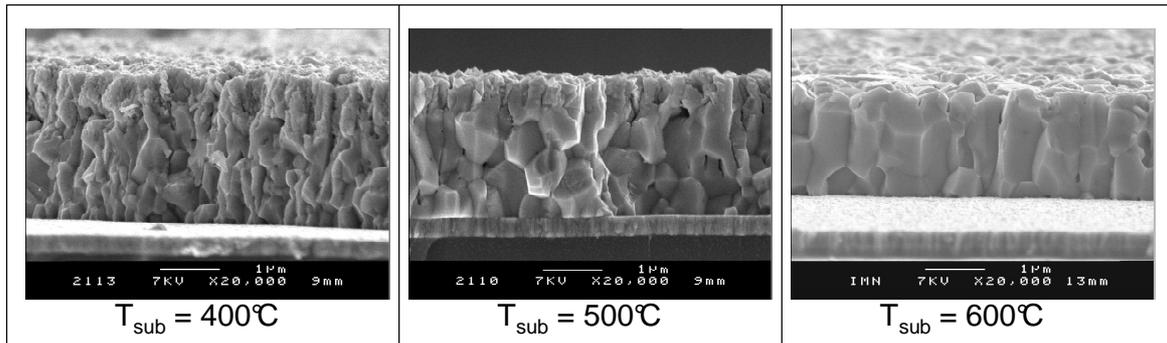
### Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que le phénomène de recristallisation pour  $x = 0,3$  est identique à celui observé pour les couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$ . Cette recristallisation s'opère également proche de la stoechiométrie. Ainsi, la recristallisation dépend de la variation du pourcentage de cuivre au sein de la couche mince. A travers cette étude, la taille des cristallites a été étudiée et contrairement à ce que nous avons analysé pour les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ , nous avons vu que la recristallisation dans notre cas d'étude pour  $x = 0,3$  et une température de substrat de 600 °C ne s'accompagne pas d'une augmentation de la taille des cristallites au sein des grains. De plus, le phénomène de recristallisation est nécessaire afin d'obtenir des cellules à haut rendement.

Ainsi, par la suite, l'influence de la température du substrat pendant le dépôt des couches minces à base de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sera étudiée tant au niveau morphologique et structurale qu'au niveau des performances photovoltaïques.

### III.2.1. Influence de la température du substrat

Comme évoqué lors de l'introduction, la diminution de la température du substrat est un paramètre critique pour le développement industriel de la filière Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par co-évaporation. Ainsi, afin d'étudier l'influence de cette température, des couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ont été réalisées à des températures de substrat de 400, 500 et 600 °C pour une composition finale identique ( $x = 0,3$  et  $y_f = 0,9$ ).



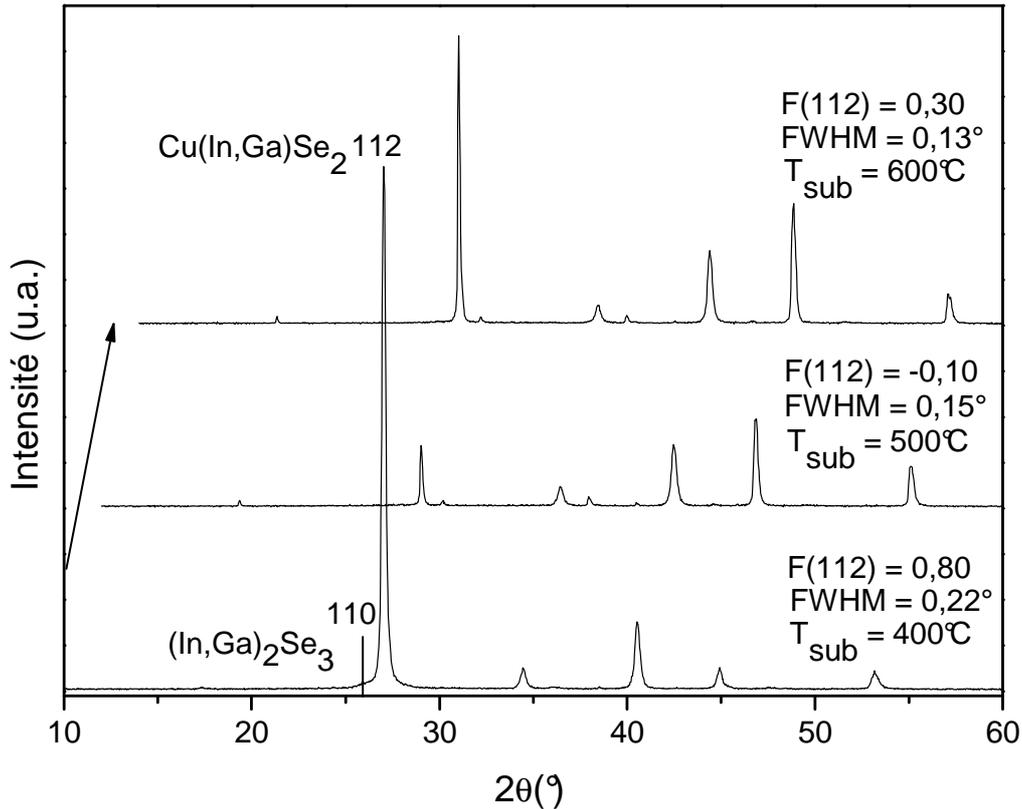
**Figure 33** : Images MEB de coupes transversales pour des absorbeurs déposés respectivement à  $T_{\text{sub}} = 400$  °C, 500 °C et 600 °C.

D'un point de vue morphologique (Fig.33), plus la température de substrat est élevée, plus la taille des grains augmente. Alors que l'absorbeur déposé à  $T_{\text{sub}} = 600$  °C est composé de larges grains colonnaires, l'absorbeur déposé à  $T_{\text{sub}} = 500$  °C est composé de larges grains mais avec une densité apparente de joints de grains plus importante. L'absorbeur déposé à  $T_{\text{sub}} = 400$  °C révèle des petits grains par rapport aux deux autres absorbeurs. Celui-ci est composé d'une couche en surface (200 nm) qui est différente de celle en volume. De plus, pour ce même absorbeur et par comparaison avec l'absorbeur de CuInSe<sub>2</sub> (cf.Fig.27), la couche de CIGSe est composée de grains plus petits.

L'image MEB réalisée à  $T_{\text{sub}} = 500$  °C est en accord avec les observations effectuées par Kessler *et al.* [118]. Ils ont remarqué que pour une température de substrat comprise entre 475 °C et 550 °C, la taille des grains est similaire. Par le biais d'une analyse de surface par AFM, Shafarman *et al.* [66] a cependant noté que dans le cadre d'un procédé comparable au procédé CUPRO, la taille des grains augmente d'un facteur 2 pour une température évoluant de 480 °C à 550 °C.

D'un point de vue structural, les diagrammes DRX (Fig.34) révèlent des structures chalcopyrites correspondant au  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  quelle que soit la température choisie.

De plus, pour le diagramme de diffraction de la couche déposée à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , nous remarquons une légère contribution à une position  $2\theta = 25,9^\circ$ . Cette contribution peut être associée à la présence de la phase d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ . Ainsi, la présence de cette phase binaire montre qu'une trop grande diminution de la température du substrat empêche l'interdiffusion nécessaire des éléments afin d'aboutir à la seule phase chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . L'orientation préférentielle selon l'axe 112 varie en fonction de la température de substrat.



**Figure 34** : Diagrammes DRX d'absorbeurs de CIGSe réalisés à  $T_{\text{sub}} = 400, 500$  et  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

La diminution de la température s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites tandis que dans le cas des couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$ , la diminution de la température n'influe pas sur la largeur à mi-hauteur des pics 112 pour de telles températures de substrat. La présence de cette phase binaire sous la forme  $\text{In}_2\text{Se}_3$  n'a pas été observée dans le cadre des couches minces à base de  $\text{CuInSe}_2$ .

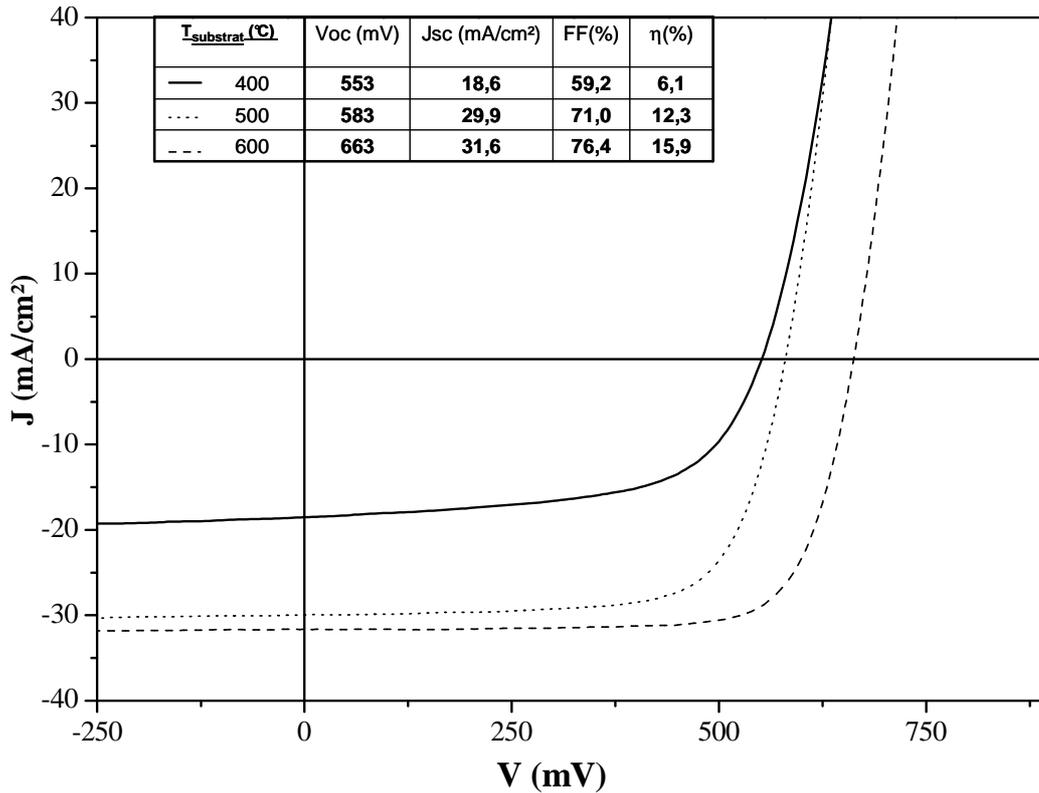
Pour  $T_{\text{sub}} = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , la couche mince est préférentiellement orientée selon l'axe 112 contrairement aux observations réalisées par Zang *et al.* [119]. La couche mince déposée à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  contient des cristallites distribuées aléatoirement tandis que celle déposée à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  est orientée préférentiellement selon l'axe 112. Ces observations sont en accord avec Kessler *et al.* [118]. L'orientation préférentielle est généralement associée à la présence de Na au sein de l'absorbeur qui est de plus en plus présent lorsque la température de substrat augmente ce qui

est le cas pour des températures de substrat supérieures à 500 °C. Cependant la présence de la phase  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  peut perturber l'orientation préférentielle de la couche mince déposée à 400 °C.

Ci-dessous sont présentées les caractéristiques  $J(V)$  ainsi que les performances photovoltaïques des cellules réalisées à partir des absorbeurs pour les températures de substrat étudiées (Fig.35). Nous remarquons qu'une température de substrat de 600 °C permet de réaliser dans le cadre du CUPRO des dispositifs photovoltaïques à base de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  qui atteignent des rendements de l'ordre de 16 %. Les performances photovoltaïques diminuent considérablement lorsque la température de substrat diminue pour atteindre près de 6 % lorsque la température de substrat est de 400 °C. Alors que dans le cadre des cellules à base de  $\text{CuInSe}_2$  pour  $T_{\text{sub}} = 400$  °C, les rendements ont atteint environ 11 %.

La diminution de tension de circuit-ouvert ( $V_{\text{oc}}$ ) est remarquée lorsque la température de substrat baisse de 600 °C à 500 °C alors que la densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{sc}}$ ) est largement affectée lorsque la température diminue entre 500 °C et 400 °C. Cependant, Kessler *et al.* [118] ont atteint des rendements de 15 % pour des températures de substrats comprises entre 475 °C et 550 °C.

La diminution du  $V_{\text{oc}}$  peut être expliquée par une augmentation des recombinaisons qui ont lieu aux joints de grains lorsque la température baisse et par une diffusion réduite du sodium. La forte diminution du courant peut être attribuée à une qualité cristalline amoindrie à  $T_{\text{sub}} = 400$  °C ce qui expliquerait la réduction de collecte des porteurs. Ceci a été confirmé par des mesures de rendement quantique externe. De plus, la forte dégradation du FF peut être expliquée par la haute résistivité de la phase  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  [119] ainsi que par une augmentation des recombinaisons qui provoquerait une diminution de la résistance parallèle.



**Figure 35** : Caractéristiques J(V) des cellules solaires pour des absorbeurs de CIGSe déposés à des températures de substrat respectives de 400, 500 et 600 °C.

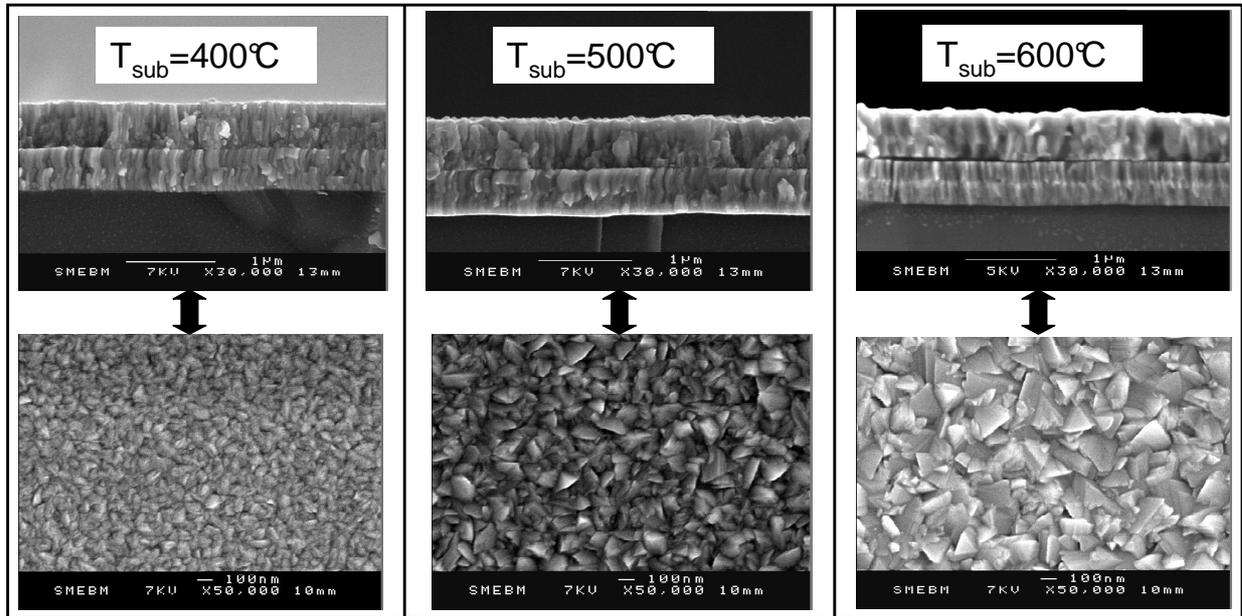
### Conclusion

A travers cette étude de l'influence de la température de substrat sur la morphologie ainsi que sur les caractéristiques électriques des couches minces de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , nous avons remarqué que plus la température de substrat est faible, plus les couches minces sont constituées de petits grains. La présence importante de joints de grains à  $T_{\text{sub}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  résulte en une dégradation des performances photovoltaïques. De plus, malgré une augmentation des performances par la présence de gallium au sein de la structure photovoltaïque, nous avons pu noter qu'une couche mince de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  est moins tolérante à la diminution de la température qu'une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$ . Une diminution trop importante de la température ( $T_{\text{sub}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) résulte en l'apparition au sein de la structure d'une phase binaire alors que celle-ci n'est présente au sein d'une couche mince de  $\text{CuInSe}_2$  que pour  $T_{\text{sub}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . De plus, Contreras *et al.* [120] ont noté qu'une température de substrat de  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  permettait d'obtenir des absorbeurs de  $\text{CuGaSe}_2$  avec de gros grains et de meilleures caractéristiques photovoltaïques. Ainsi, l'apport d'énergie thermique dans le cadre des couches minces de CIGSe doit être supérieure à  $T_{\text{sub}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  afin de permettre une meilleure interdiffusion des éléments au sein de la structure.

Afin de dissocier les effets de la température tout au long du dépôt, l'influence de la température au cours de la 1<sup>ère</sup> étape ainsi que l'utilisation de procédés bithermes seront examinées.

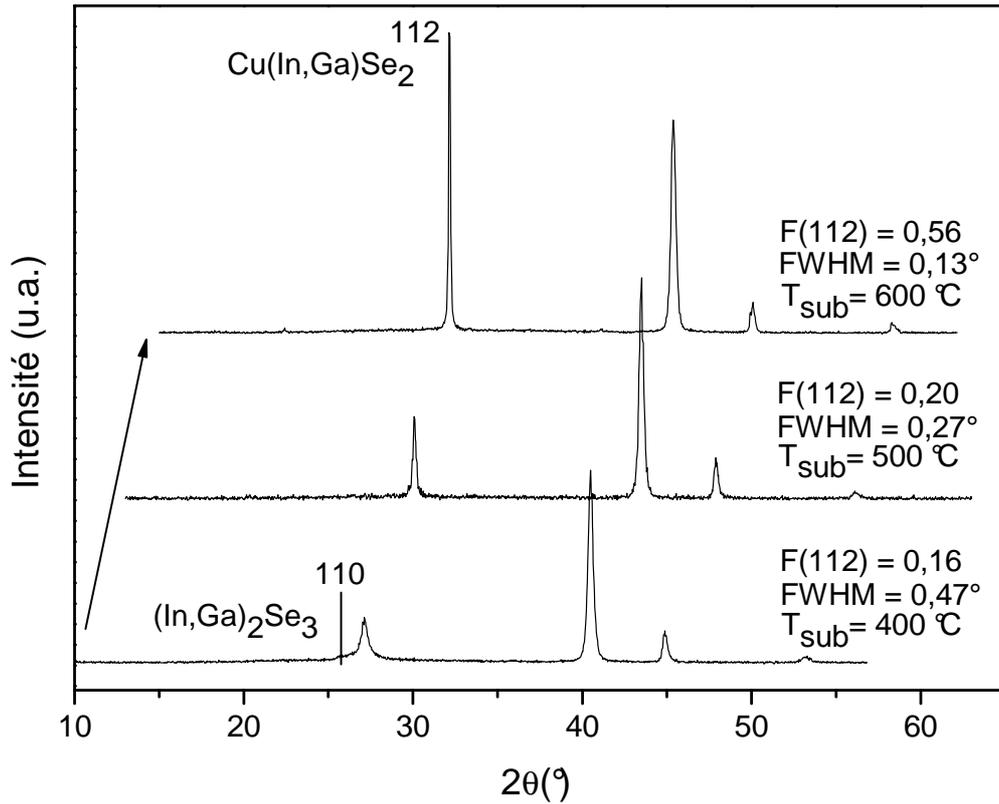
**III.2.2. Influence de la température du substrat durant la 1<sup>ère</sup> étape**

Afin d'étudier plus précisément l'effet de la température, nous avons choisi de caractériser la couche mince déposée durant la première étape où  $y < 1$ . Le dépôt de ces précurseurs a donc été réalisé pour des températures de sources constantes permettant d'atteindre la composition suivante ( $y_1 = 0,75$  et  $x = 0,3$ ) à des températures de substrat respectives de 400 °C, 500 °C et 600 °C. D'un point de vue morphologique, plus la température de substrat durant la première étape est élevée, plus la taille des grains est importante. De plus, les images MEB (Fig.36) de surface révèlent une morphologie de surface caractéristique d'une croissance déficitaire en cuivre constituée de plans triangulaires [116]. De plus, la quantité de grains diminue lorsque la température du substrat augmente. Ainsi, l'énergie thermique apportée par une augmentation de la température influe sur la taille des grains durant la 1<sup>ère</sup> étape pour  $y_1 = 0,75$ .



**Figure 36** : Images MEB de coupes transversales et de surfaces pour des précurseurs déposés à  $T_{sub} = 400, 500$  et  $600$  °C.

Par l'analyse DRX présentée ci-dessous (Fig.37), nous remarquons que plus la température est importante, plus la taille des cristallites augmente. De plus, les couches minces déposées sont de plus en plus orientées préférentiellement selon l'axe 112 quand la température du substrat augmente. Une comparaison des diagrammes DRX réalisés pour les absorbeurs finaux précédents montre que la phase  $(In,Ga)_2Se_3$  est présente au sein du précurseur déposé à  $T_{sub} = 400$  °C.



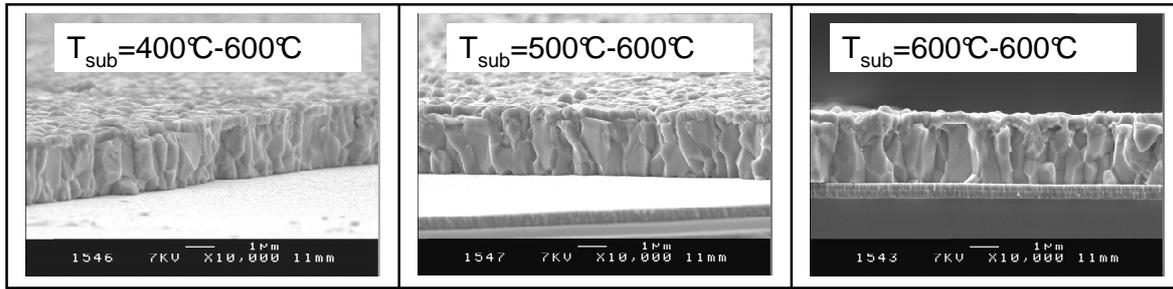
**Figure 37** : Diagrammes DRX de précurseurs réalisés à  $T_{sub} = 400, 500$  et  $600$  °C.

En corrélation avec les observations effectuées sur les absorbeurs de CIGSe à différents  $T_{sub}$  et cette dernière observation, nous montrons que l'interdiffusion nécessaire entre les éléments n'est pas améliorée par la présence de la phase  $Cu_{2-x}Se$  supposée présente lorsque  $y > 1$ .

Par comparaison des précurseurs et des absorbeurs finaux, nous remarquons que la taille des cristallites augmente fortement pour des températures de substrat de  $400$  °C et  $500$  °C alors qu'elle reste constante pour une température de substrat de  $600$  °C. Pour cette dernière, ceci dénote que l'énergie thermique apportée est suffisante pour permettre une organisation structurale initiale de la phase chalcopyrite.

Par la suite, afin d'étudier l'influence de la température de substrat au moment de la recristallisation, des absorbeurs ont été réalisés pour des températures de substrat de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> étapes identiques de  $600$  °C à partir des précurseurs déposés à  $T_{sub} = 400, 500$  et  $600$  °C. Ainsi, ces dépôts peuvent être assimilés à des procédés bitherme ( $400-600$  °C,  $500-600$  °C) et isotherme ( $600-600$  °C). Les micrographies MEB présentées ci-dessous (Fig.38) révèlent des absorbeurs avec de larges grains colonnaires quelle que soit la température de 1<sup>ère</sup> étape. La fine couche de  $400$  nm présente à la surface de l'absorbeur correspond à la couche fenêtre (CdS/i-ZnO/ZnO:Al). Par comparaison avec les procédés isothermes réalisés précédemment à  $T_{sub} = 400$  °C et  $500$  °C, l'augmentation de la température durant la recristallisation a permis

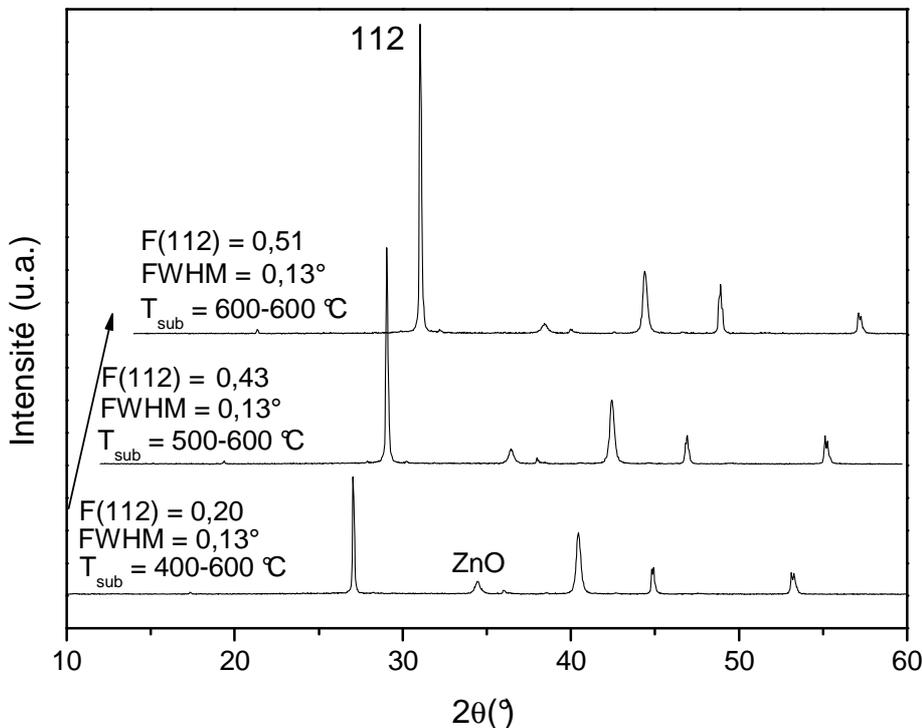
d'obtenir des couches absorbantes similaires. L'apport d'énergie thermique durant la recristallisation joue donc un rôle primordial.



**Figure 38** : Images MEB de coupes transversales de cellules déposées par des procédés bitherme ( $T_{\text{sub}} = 400\text{ °C}-600\text{ °C}$ ,  $500\text{ °C}-600\text{ °C}$ ) et isotherme ( $T_{\text{sub}} = 600\text{ °C}-600\text{ °C}$ ).

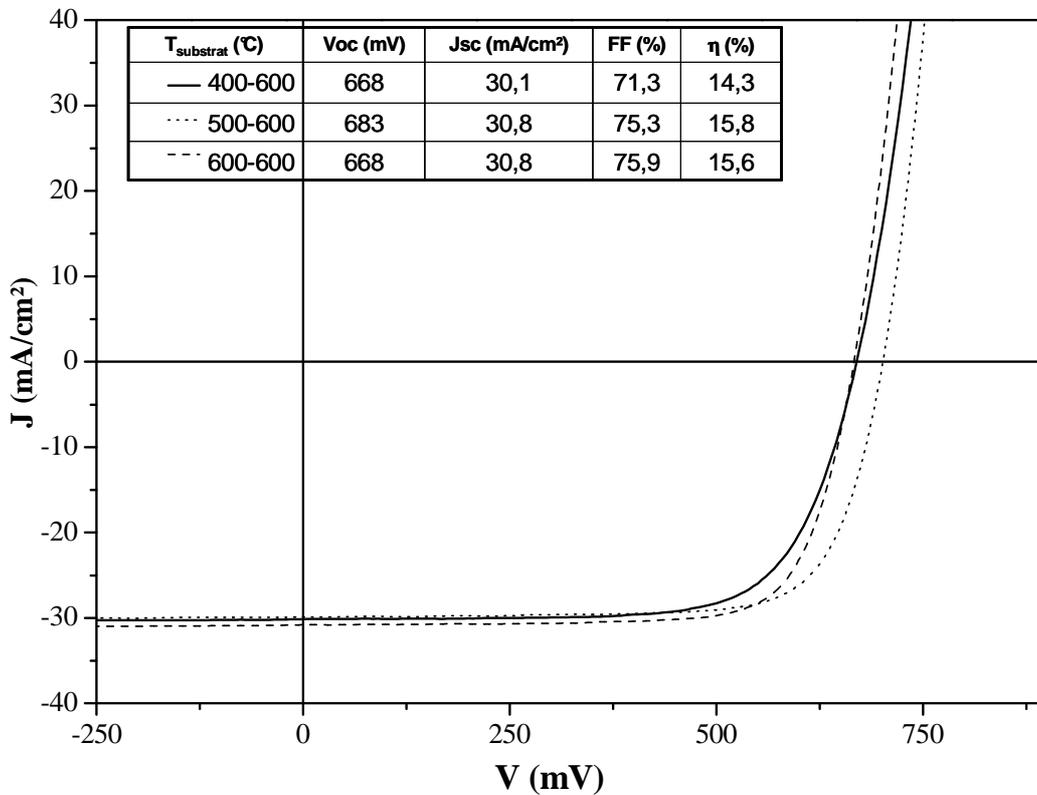
Ces différents absorbeurs ont ensuite été caractérisés par DRX (Fig.39). Le pic de diffraction situé à  $2\theta = 34,9^\circ$  est une signature du ZnO. L'augmentation de la température de substrat durant la 2<sup>ème</sup> étape et 3<sup>ème</sup> étape permet d'atteindre des tailles de cristallites similaires quelle que soit la température de substrat lors du dépôt du précurseur. De plus, plus la température de substrat est importante, plus l'orientation préférentielle selon l'axe 112 est renforcée.

Par comparaison avec les absorbeurs déposés à des températures de substrat constantes, l'augmentation de la température durant la 2<sup>ème</sup> étape permet également d'obtenir des tailles de cristallites plus importantes. En outre, l'augmentation de la température de substrat pour le procédé bitherme (400-600 °C) montre que la phase  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  n'est plus présente.



**Figure 39** : Diagrammes DRX de cellules réalisés par procédé bitherme respectivement pour des températures de substrat :  $T_{\text{sub}} = 400-500$ ,  $500-600$  et  $600-600\text{ °C}$ .

Les dispositifs photovoltaïques réalisés à partir des absorbeurs (Fig.40) déposés par des procédés bitherme (500-600 °C) et isotherme (600-600 °C) permettent d'atteindre des rendements similaires proches de 16 % pour des facteurs de forme compris en 75 et 76 % tandis que pour le procédé bitherme (400-600 °C), les performances photovoltaïques se dégradent et se traduisent par une baisse de courant et de facteur de forme (71 %). La diminution du courant peut s'expliquer par un apport de sodium moins important au sein de la structure (cf.III.1.2.). De plus, le précurseur déposé à 400 °C demanderait une durée de thermalisation à 600 °C plus longue afin de "guérir" le matériau des défauts recombinants encore présents. Toutefois, la mise en place de ce procédé bitherme par comparaison avec les procédés isothermes effectués à 400 °C et 500 °C permet d'obtenir de meilleures caractéristiques.

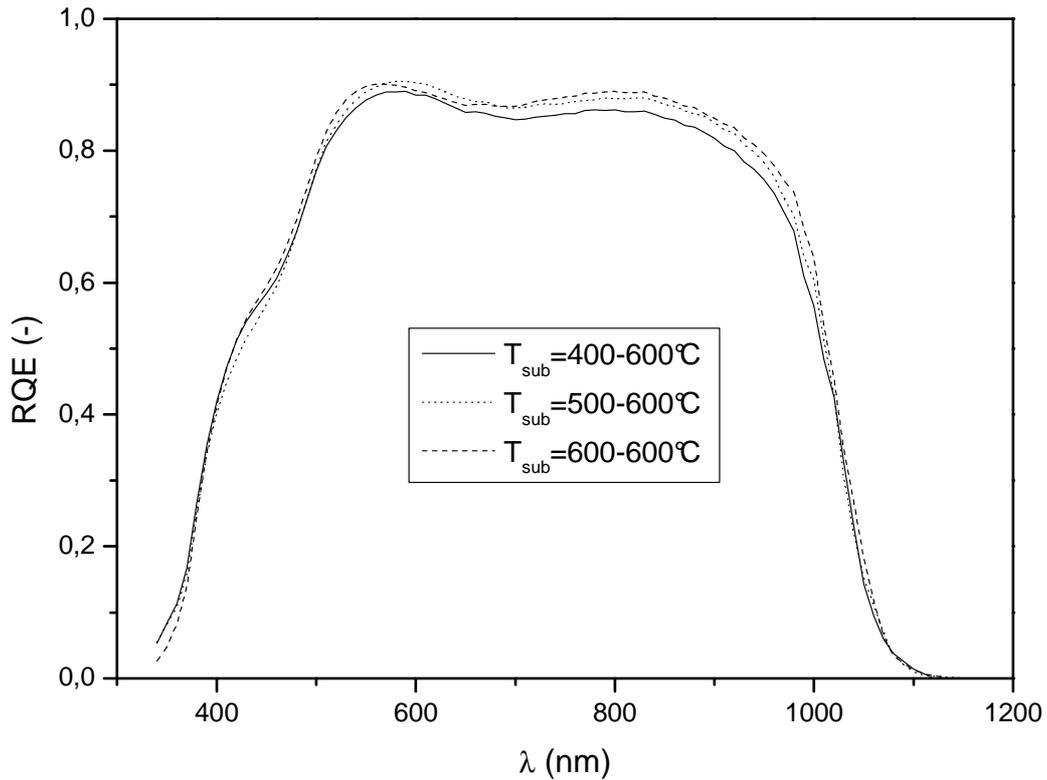


**Figure 40** : Caractéristiques J(V) de cellules solaires pour des absorbeurs de CIGSe réalisés par procédé bitherme respectivement pour des températures de substrat :  $T_{\text{sub}} = 400\text{-}500, 500\text{-}600$  et  $600\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$

Afin de mettre en évidence la perte de courant, des mesures de rendement quantique (Fig.41) ont été réalisées sur les différents absorbeurs.

La perte de collecte de la cellule solaire dont l'absorbeur a été réalisé par le procédé bitherme (400-600 °C) pour des longueurs d'onde supérieures à 650 nm peut être attribuée à un apport de sodium insuffisant ou/et à une réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Malgré une taille de cristallite similaire et une taille de grains apparemment identique d'après les observations MEB, la présence plus importante de joints de grains au

sein de l'absorbeur pour le procédé bitherme (400-600 °C) peut être à l'origine de cette réduction.



**Figure 41** : Rendements Quantiques Externes de cellules solaires pour des absorbeurs de CIGSe réalisés par procédé bitherme respectivement pour des températures de substrat :  $T_{\text{sub}} = 400-500\text{ °C}$ ,  $500-600\text{ °C}$  et  $600-600\text{ °C}$ .

### Conclusion

Les différentes études effectuées précédemment sur les précurseurs ainsi que sur les absorbeurs montrent que la température de croissance de la couche mince de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  a une influence considérable sur les caractéristiques structurales et photovoltaïques. Ainsi, une température de substrat de l'ordre de  $400\text{ °C}$  ne permet pas d'obtenir des performances photovoltaïques à haut rendement très probablement à cause de la phase binaire  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ .

Les meilleures caractéristiques ont été obtenues pour la température de croissance la plus haute de  $600\text{ °C}$ . De plus, la mise en place d'un procédé bitherme a permis de nettement augmenter la taille des grains et des cristallites des absorbeurs ainsi que les performances photovoltaïques des dispositifs.

### Conclusion générale

Ces résultats ont permis de mettre en évidence que la recristallisation résulte en une augmentation de taille de grains et en une diminution de la densité de joints de grains. De plus, ce phénomène intervient proche de la stoechiométrie ( $y \approx 1$ ) pour des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  et est dépendant de la température. En effet, une diminution trop importante de la température du substrat ( $T_{\text{sub}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  pour CIGSe et  $T_{\text{sub}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ ) ne permet d'obtenir des absorbeurs homogènes. La présence de phases binaires de type  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  a été soulignée.

A basse température, pour les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ , la 3<sup>ème</sup> étape semble critique alors que pour les couches minces de  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ , la présence de gallium au sein de la structure initiale freine l'interdiffusion nécessaire des éléments. Ces variations structurales et morphologiques résultent en une dégradation des performances photovoltaïques.

A partir de ces différentes observations, nous proposons par la suite un modèle de recristallisation basé sur la migration des joints de grains qui permet de répondre aux questions suivantes:

- 1- Quels mécanismes sont mis en jeu lors de la recristallisation ?
- 2- Pourquoi la recristallisation est nécessaire afin d'obtenir des composants avec des hauts rendements ?

### III.3. Modèle de recristallisation du Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Après avoir rappelé les différents travaux qui ont été menés jusqu'à présent sur les procédés de dépôt du CIGSe par la communauté du CIGSe, nous nous appuyerons sur un modèle de croissance basé sur la migration des joints de grains qui permet d'expliquer les changements morphologiques et structuraux qui interviennent lors de la croissance de couches minces co-évaporées par un procédé en 3 étapes.

#### III.3.1. Croissance de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> par procédé en 2 ou 3 étapes

Une évolution rapide des rendements des cellules solaires à base de CIGSe est survenue entre 1993 et 1994 [121]. Celle-ci est concomitante avec le passage d'un procédé à 2 étapes à un procédé en 3 étapes proposé par NREL (National Renewable Energy Laboratory). Depuis cette date, le procédé CUPRO in-line proposé par l'ÅSC (Ångstrom Solar Center) a aussi permis d'atteindre des rendements proches de 19 % [122].

Ces deux procédés de croissance décrits précédemment (cf.II.2.2.5) sont basés sur des transitions de composition :  $0 < y < 1 / y > 1 / y < 1$  au sein de la couche. Dans les deux cas, une large fraction de la couche est déposée durant la 1<sup>ère</sup> étape où  $0 < y < 1$ .

Avant ces procédés en 3 étapes, les rendements records des cellules issues d'absorbeurs co-évaporés étaient obtenus à partir d'un procédé en 2 étapes basé sur une simple transition :  $y > 1 / y < 1$ . Ainsi, que le procédé soit en 2 ou 3 étapes, il implique toujours une composition sur-stoechiométrique en cuivre qui permet l'obtention de larges grains de CIGSe.

Dans le procédé à 2 étapes (cf.II.2.2.2), l'architecture des grains composant la couche finale de CIGSe est définie dès que les premières couches atomiques de CIGSe sont déposées due à la composition sur-stoechiométrique en cuivre intervenant durant la première étape. Pour permettre d'expliquer cette croissance de larges grains, des modèles de croissance ont été développés basés sur le transport amélioré des éléments du groupe III (In et Ga) à travers la phase liquide secondaire Cu<sub>2-x</sub>Se qui ségrège quand la couche mince est excédentaire en cuivre [79,80].

Par le procédé CUPRO, les grains formés durant la première étape où  $y < 1$  évoluent au cours du dépôt sont plus petits que ceux présents au sein de la couche finale (cf.III.1). Le phénomène de recristallisation qui intervient durant la 2<sup>ème</sup> étape permet d'obtenir de larges grains à partir de petits grains. Pour expliquer cette recristallisation, nous défendons au sein de ce manuscrit que :

- 1- Cette recristallisation est basée sur une migration des joints de grains au sein du matériau qui nécessite d'atteindre la stoechiométrie ( $y \approx 1$ ).
- 2- La présence de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se n'est pas à l'origine de cette recristallisation.

**III.3.2. La migration des joints de grains : théorie**

La théorie sur la migration des joints de grains a été établie par et pour les métallurgistes [123,124]. Dans le cas de composés multinaires comme le CIGSe, des différences importantes peuvent être attendues. En effet, le caractère ionique des liaisons atomiques mises en jeu peut induire la présence de forces électrostatiques supplémentaires au niveau du joint de grain. Celles-ci peuvent influencer fortement le comportement migratoire des joints de grains. Cependant, il est important de prendre en considération que, dans un matériau polycristallin, lorsqu'une recristallisation opère, celle-ci résulte en une réorganisation de la structure cristalline ainsi qu'en une diminution du volume occupé par les régions intergranulaires (joints de grains, dislocations).

La recristallisation du matériau polycristallin sera plus ou moins favorisée en fonction de la capacité des joints de grains à migrer ( $v$ : vitesse de migration des joints de grains). Ainsi, elle est directement reliée à la mobilité intrinsèque ( $m_{JG}$ ) du joint de grain ainsi qu'à sa force motrice ( $F$ ) :

$$v = m_{JG} \cdot F$$

Cette force motrice peut être imposée de manière extrinsèque (mécanique, électrique ou magnétique) mais aussi peut être intrinsèque au système. En effet, la diminution de l'énergie totale du système peut agir comme force motrice. Différentes forces motrices (tab.6) peuvent être impliquées au sein de ce processus. Elles peuvent favoriser cette migration (forces conductrices) ou la freiner (forces retardatrices):

<b><u>Forces Conductrices</u></b>	<b><u>Forces retardatrices</u></b>
1-Energie liée aux défauts intragranulaires: lacunes, dislocations	1-Impuretés
2-Energie liée aux défauts intergranulaires: joints de grains	2-Ancrage surfacique
3-Energie chimique mise en jeu par des gradients de composition (x ou y)	
4-Energie conservée issue d'une déformation	

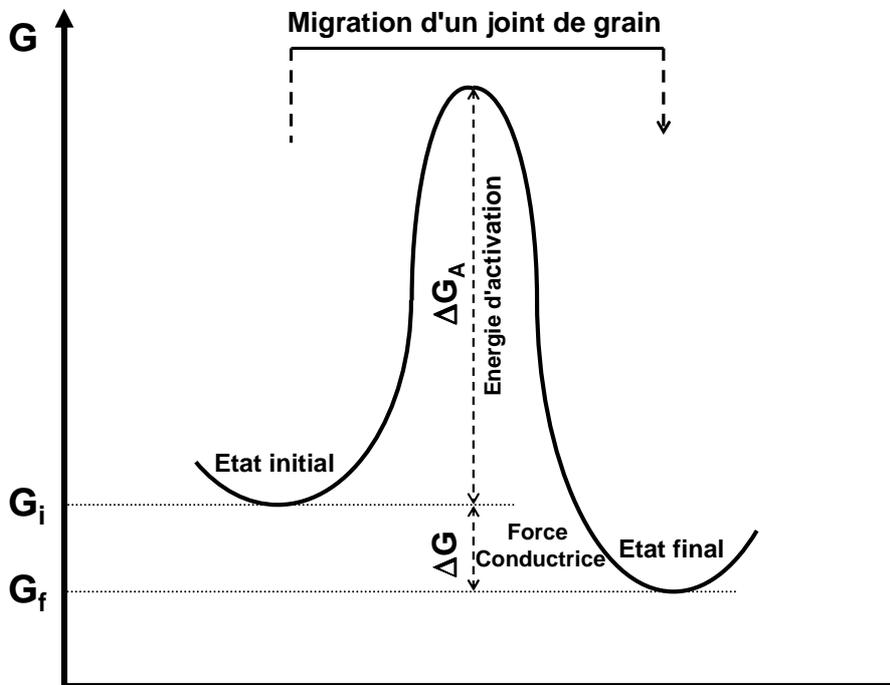
**Tableau 6:** Forces motrices agissant sur la migration des joints de grains.

Comme résumé au sein de ce tableau, la mobilité d'un joint de grain dépend de la densité de défauts intragranulaires, de la nature cristalline du joint de grain (degré de coïncidence ( $\Sigma$ ), chimie du joint), du gradient de composition, de la morphologie de surface de l'échantillon ainsi que des impuretés présentes au sein du matériau.

D'un point de vue énergétique, la vitesse de migration d'un joint de grain se caractérise thermodynamiquement par la différence d'énergie libre entre les deux cristaux adjacents au joint de grain ( $\Delta G$ ) ainsi qu'à l'énergie libre d'activation intrinsèque au joint de grain ( $\Delta G_A$ ) et peut-être décrite comme suit [124,125] :

$$v = m_{JG} \cdot \Delta G = A \cdot \frac{d \cdot \nu_l}{kT} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{kT}\right] \cdot \Delta G$$

Où A est un facteur géométrique, d est la distance de migration d'un atome à travers le joint de grain,  $\nu_l$  est la fréquence de vibration du réseau, T est la température absolue et k la constante de Boltzmann. Cette expression montre clairement que la mobilité du joint de grain est thermiquement activée et dépend de sa structure (A,  $\nu_l$ , d). Cette situation énergétique peut être illustrée de manière générale à travers le diagramme d'énergie suivant :



**Figure 42** : Diagramme d'énergie illustrant l'évolution de l'énergie du système avant et après la migration des joints de grains.

Ce modèle prédit que les joints de grains migrent si les conditions suivantes sont réunies :

- (i) le système résultant de cette migration ( $G_f$ ) est énergétiquement plus stable que le système initial ( $G_i$ ).
- (ii) l'énergie fournie au système (i.e. température de substrat) est suffisante pour permette au système de surpasser la barrière d'énergie de migration ( $\Delta G_A$ ).

De plus, la cinétique globale du phénomène de migration résulte de trois processus thermiquement activés:

- 1- le transfert d'atomes d'un réseau cristallin vers le joint,

- 2- le déplacement des atomes dans le joint,
- 3- la fixation des atomes sur le réseau du cristal adjacent.

Dans le but d'analyser le mécanisme de recristallisation des couches minces de CIGSe, et d'identifier les paramètres influençant la migration des joints de grains, il est premièrement important de considérer le matériau avant la recristallisation correspondant à l'état initial ( $G_i$ ) et après la recristallisation correspondant à l'état final ( $G_f$ ).

### III.3.3. Application du modèle au CIGSe déposé par un procédé en 3 étapes

#### III.3.3.1. Composition avant et après recristallisation

Comme nous avons pu le voir précédemment, la première étape consiste en la croissance d'une couche mince sous-stœchiométrique en cuivre, i.e.  $0 \leq y_i \leq 0,9$ . Ces couches sont composées de grains dont la taille dépend de la température du substrat mais qui sont plus petits qu'après la recristallisation. Dans la 2<sup>ème</sup> étape, les flux d'évaporation sont modulés de telle sorte que la composition du flux soit riche en cuivre, i.e.  $Y_2 > 1$ . En accord avec le diagramme de phase, pour une couche mince correspondant à  $0,75 \leq y_f \leq 1$ , seules les phases chalcopyrite  $Cu(In,Ga)Se_2$  et  $Cu(In,Ga)_3Se_5$  sont présentes (cf.Fig.21).

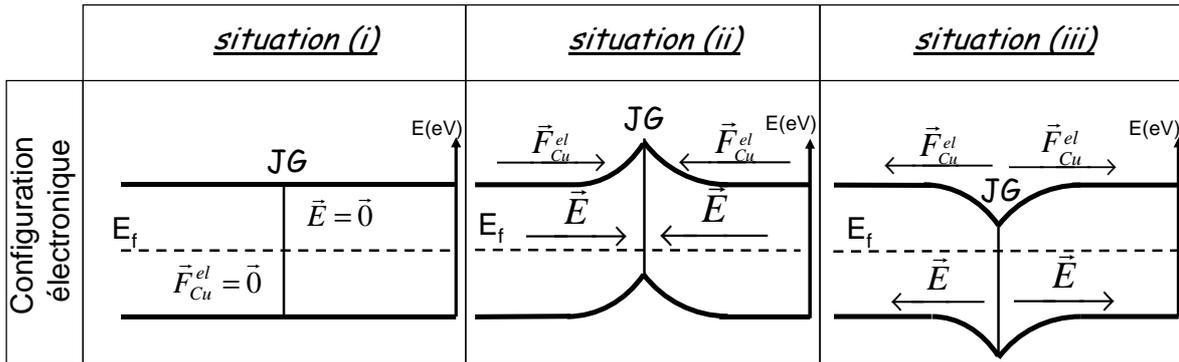
Malheureusement, la distribution spatiale des ces deux phases au sein du matériau (grain ou/et joint de grain) est difficilement déterminable par des méthodes analytiques standard. Néanmoins, la formation de ces couches résulte de la réaction entre la couche initiale sous-stœchiométrique ( $y_i < 1$ ) et l'excès de cuivre ( $Y_2 > 1$ ) provenant de la phase vapeur.

#### III.3.3.2. Diffusion du cuivre

La diffusion du Cu le long des défauts cristallins survient généralement pour de plus basses énergies d'activation qu'au sein du matériau [123]. Ainsi, la diffusion du cuivre au sein des joints de grains est favorisée par rapport à la diffusion au sein du grain. Il est donc très probable que l'excès de cuivre apporté en deuxième étape peut être disponible au sein de la couche autour de chaque grain (joint de grain et surface) de la couche pauvre en cuivre. La forte capacité du cuivre à migrer au sein de la structure chalcopyrite et particulièrement sa sensibilité aux champs électriques a été reportée dans la littérature [58, 59, 126].

L'électro-migration du cuivre au voisinage du joint de grain est contrôlée par la position du niveau de Fermi ( $E_f$ ) au joint de grain qui dépend de la nature du joint de grain. Il est raisonnable d'assumer que la densité de défauts présente au joint de grain est assez importante pour ancrer le niveau de Fermi à la surface du grain. Trois situations peuvent alors être considérées comme suit (Fig. 43) :

- (i) Le niveau de Fermi au joint de grain est à la même position énergétique qu'au sein du matériau, ainsi les bandes de conduction et de valence sont plates.
- (ii) La position énergétique du niveau de Fermi au joint de grain est plus basse qu'au sein du matériau. Dans ce cas, les bandes sont courbées du joint de grain vers le matériau.
- (iii) La position énergétique du niveau de Fermi au joint de grain est plus haute qu'au sein du matériau. Dans ce cas, les bandes sont courbées du matériau vers le joint de grain.



**Figure 43** : Configurations électroniques résultantes de la position du niveau de Fermi au joint de grain et au sein du grain.

Ces configurations de bandes agissent différemment sur la migration du cuivre du joint de grain vers le grain. En effet, s'il n'existe pas de courbures de bandes (i) alors le cuivre peut migrer pour réagir avec les éléments disponibles (In,Ga,Se) pour former la phase cristalline la plus stable. Si les bandes sont courbées comme dans la configuration (ii), alors la migration du cuivre est freinée au sein du grain ce qui entraîne la formation préférentielle de la phase 1:1:2 au voisinage du joint de grain et de la phase 1:3:5 au sein du grain.

Ainsi, au vue des situations (i) et (ii), si l'énergie fournie au système est suffisante (i.e. la température de substrat est assez importante) alors le joint de grain peut migrer jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Alors les joints de grains de type (i) et (ii) peuvent donc être considérées comme métastables.

Dans le cas (iii), la courbure de bandes permet au cuivre de migrer au sein du grain et donc la phase 1:1:2 est formée préférentiellement au sein du grain et la phase 1:3:5 au joint de grain. Ainsi, pour les joints de grains qui se situent dans la configuration (iii), le champ électrostatique interne créé freine la migration du cuivre d'un grain vers un grain voisin ce qui résulte en une barrière énergétique supplémentaire ( $\Delta G_E$ ) qui s'ajoute à l'énergie libre d'activation intrinsèque ( $\Delta G_A$ ) de la mobilité du joint de grain. Celle-ci devient donc:

$$m_{JG} = A \cdot \frac{d \cdot \nu_l}{kT} \cdot \exp \left[ - \frac{\Delta G_A + \Delta G_E}{kT} \right]$$

Cette nouvelle barrière énergétique ( $\Delta G_A + \Delta G_E$ ) est présente au joint de grain tant que  $y_i < 1$ , i.e. petits grains. L'apport d'énergie thermique autorisé par la nature du substrat ( $T_{\text{sub}} = 630 \text{ °C}$ ) est insuffisante pour permettre de surpasser la barrière énergétique et ainsi autoriser la formation de larges grains tant que  $y_i < 1$ .

Pour annuler ce paramètre  $\Delta G_E$  et donc accroître la mobilité des joints de grains, l'augmentation du pourcentage de cuivre au sein de la couche dans le but d'atteindre la composition nominale 1:1:2 apparait primordiale. Cette conclusion est en accord avec les observations expérimentales qui font état que de larges grains sont formés à partir du moment où la couche mince est proche de la stœchiométrie en cuivre.

### **Conclusion générale**

Le mécanisme de croissance du CIGSe résultant en une migration des joints de grains est thermiquement activé et permet d'obtenir une couche formée de larges grains à partir de petits grains. Il peut être assimilé à une croissance épitaxiale de grains de basse énergie à partir de grains hautement énergétiques. Cette croissance s'effectue grâce à l'augmentation du pourcentage de cuivre lors de la 2<sup>ème</sup> étape d'un procédé en 3 étapes en atteignant la stœchiométrie et est indépendante du pourcentage de cuivre durant la 1<sup>ère</sup> étape.

Ainsi, la structure de la couche initiale pour  $x = 0$  et  $x = 0,3$  ne s'avère pas être cruciale vis-à-vis de la structure de l'absorbeur final. Afin de valider cette hypothèse, une étude sur la diminution du temps de dépôt de la 1<sup>ère</sup> étape sur les couches de CIGSe a été entreprise.

**IV. Synthèse rapide et à basse température d'absorbeurs de CIGSe**

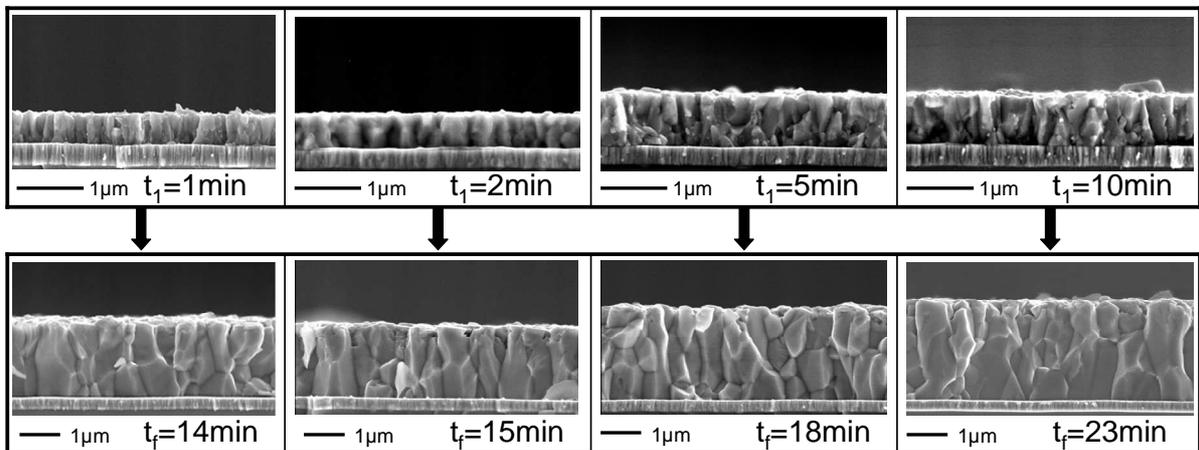
**IV.1. Réduction du temps de dépôt du Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>**

Pour confirmer ou infirmer l'idée selon laquelle ce qui se déroule avant la recristallisation n'a pas d'influence sur l'absorbeur final, une approche séquentielle a été menée. Une réduction du temps de croissance de la 1<sup>ère</sup> étape a été effectuée grâce à une augmentation respective des flux de Cu, In et de Ga tout en gardant des flux de métaux durant les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> étapes de croissance équivalents au procédé standard.

**IV.1.1. Diminution du temps de dépôt de la 1<sup>ère</sup> étape**

Les flux de cuivre, d'indium et de gallium et de sélénium ont été augmentés de telle sorte que la durée de 1<sup>ère</sup> étape varie de 1 min à 10 min. La durée de notre procédé standard CUPRO ( $t_f$ ) qui permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 15 -16 % est de 23 min. Il est défini comme suit : 1<sup>ère</sup> étape :  $t_1 = 10$  min, 2<sup>ème</sup> étape:  $t_2 = 8$  min et 3<sup>ème</sup> étape:  $t_3 = 5$  min.

D'après les résultats du chapitre III, lorsque le ratio  $y_i = [Cu]/([In]+[Ga])$  varie entre 0,40 et 0,90, la recristallisation n'est pas affectée. Ainsi, afin de réduire le temps de l'ensemble du procédé et d'atteindre la recristallisation ( $y \approx 1$ ) rapidement, il a été déposé des précurseurs dont  $y_i = 0,90$ .



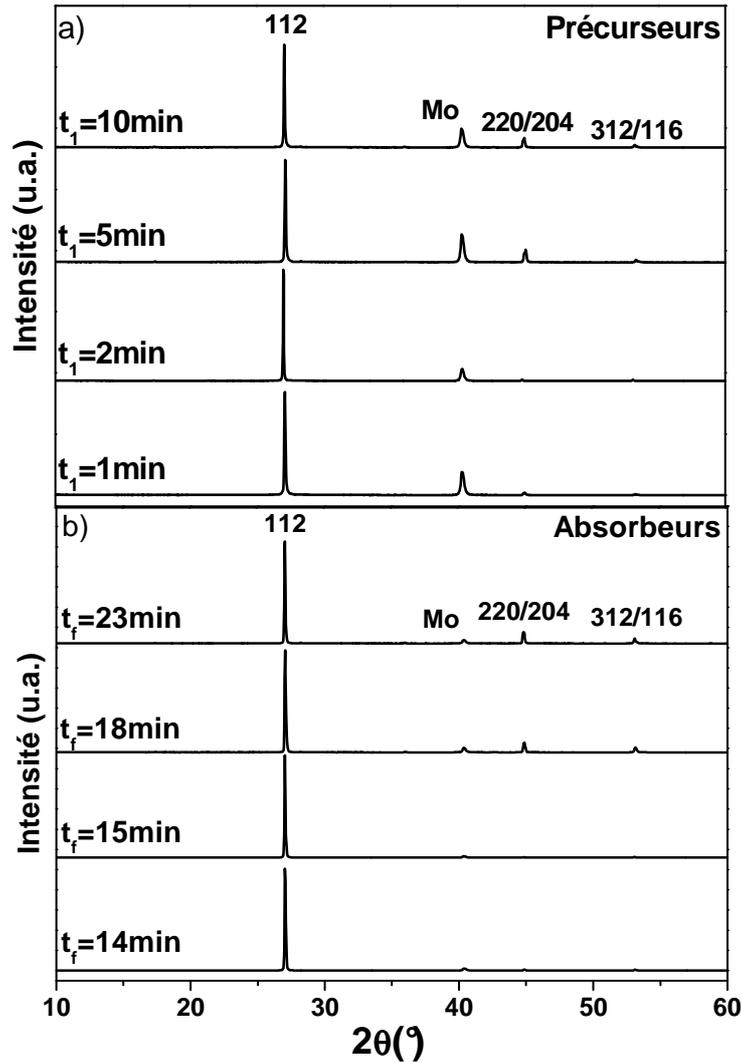
**Figure 44** : Images MEB de coupes transversales des différents précurseurs (en haut) déposés en 1 - 2 - 5 et 10 min associées respectivement aux différents absorbeurs finaux (en bas).

Les quatre micrographies supérieures représentent les différents précurseurs qui ont été déposés en  $t_1 = 1 - 2 - 5$  et 10 min à  $T_{sub} = 600$  °C durant la première étape avant la recristallisation tandis que les quatre autres coupes transversales correspondent aux absorbeurs finaux de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Comme attendu, les précurseurs sont composés de petits grains dont la taille varie entre 150 et 250 nm. La morphologie des absorbeurs finaux apparaît

similaire pour les différents  $t_1$  étudiés; ils sont denses et constitués de larges grains colonnaires.

Pour les différents  $t_1$  étudiés, les flux d'évaporation ont été empiriquement ajustés pour atteindre une vitesse de croissance de  $1\mu\text{m}/\text{min}$  pour  $t_1 = 1 \text{ min}$ . Ainsi, la morphologie du précurseur ainsi que de l'absorbeur final ne semble pas être affectée par la durée de la 1<sup>ère</sup> étape.

Afin d'étudier les propriétés structurales des différents précurseurs (Fig.45a)) et absorbeurs (Fig.45b)), une analyse DRX a été effectuée.



**Figure 45** : Diagrammes DRX des différents précurseurs (a) déposés en  $t_1 = 1 - 2 - 5$  et  $10 \text{ min}$  associés respectivement aux différents absorbeurs finaux  $t_f$  (b).

L'ensemble des couches minces est composé uniquement de la phase chalcopyrite. De plus, les précurseurs sont préférentiellement orientés selon la direction [112] pour les différents  $t_1$  étudiés.

Dans le but de comparer la taille des cristallites des précurseurs, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic 112 a été évaluée. La faible valeur de  $\text{FWHM}(112) = 0,09^\circ$  calculée pour l'ensemble des précurseurs (Fig.45a)) montre que les caractéristiques cristallines sont

indépendantes du temps de dépôt du précurseur dans les conditions utilisées ( $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_i = 0,9$ ).

En Fig.45b sont représentés les diagrammes DRX des différents absorbeurs finaux. Ces résultats révèlent que plus la vitesse de croissance du précurseur est rapide, plus l'orientation préférentielle [112] est renforcée. De plus, la taille des cristallites des absorbeurs finaux est similaire et n'évolue pas par rapport aux précurseurs. L'analyse MEB nous informe sur la taille de grains alors que l'analyse DRX nous donne des indications sur la taille des cristallites ou domaine de cohérence cristallin pour une orientation préférentielle choisie au sein d'un matériau. Cette similarité prouve que les précurseurs contiennent peu de défauts par rapport aux absorbeurs finaux. Ainsi, la barrière énergétique existant entre les précurseurs et les absorbeurs est faible.

De plus, la recristallisation est un phénomène qui permet de diminuer la densité de joints de grains et ainsi la densité de défauts qui peuvent être recombinants. Ainsi, un grain peut contenir plusieurs cristallites séparées par des joints de grains qui avant recristallisation sont de haute énergie et donc hautement recombinants alors qu'après recristallisation ces joints de grains migrent dans une position énergétique plus stable sans changement de taille de cristallite. Donc, la taille des cristallites initiale peut être égale à la taille des cristallites finale.

Des cellules solaires ont été préparées à partir des absorbeurs finaux. L'ensemble des dispositifs montre des paramètres photovoltaïques similaires; les rendements étant compris entre 15 et 16 % sont comparables au dispositif standard. Malgré l'augmentation des différents flux durant la 1<sup>ère</sup> étape, nous remarquons que les tensions de circuit ouvert ne varient pas. Cette analyse J(V) montre que la durée de la 1<sup>ère</sup> étape n'influe pas sur les paramètres photovoltaïques. Ainsi, à partir de ces travaux, nous avons pu réduire le temps du dépôt de 23 à 14 min sans pertes de performances.

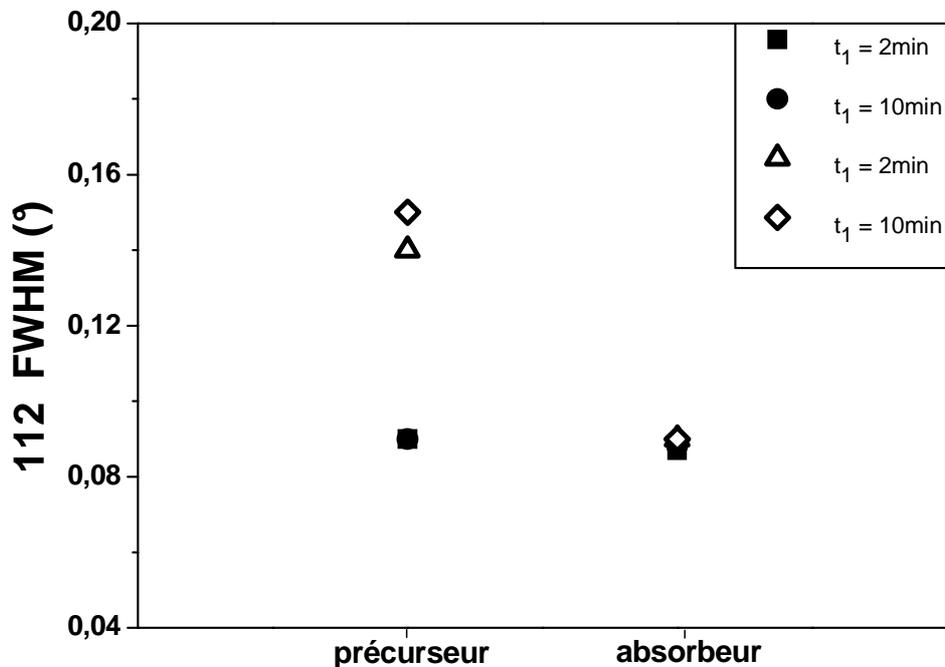
<u><math>T_{\text{sub}}</math> (°C)</u>	<u>1<sup>ère</sup> étape (min)</u>	$V_{\text{oc}}$ (mV)	$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF(%)	$\eta$ (%)
<b>600</b>	<b>1</b>	<b>653</b>	<b>31,2</b>	<b>75,0</b>	<b>15,3</b>
	<b>2</b>	<b>653</b>	<b>31,7</b>	<b>73,2</b>	<b>15,2</b>
	<b>5</b>	<b>658</b>	<b>32,0</b>	<b>74,3</b>	<b>15,6</b>
	<b>10</b>	<b>653</b>	<b>31,7</b>	<b>75,6</b>	<b>15,6</b>
<b>500</b>	<b>2</b>	<b>608</b>	<b>31,9</b>	<b>73,8</b>	<b>14,3</b>
	<b>10</b>	<b>618</b>	<b>31,5</b>	<b>73,3</b>	<b>14,3</b>

**Tableau 7:** Caractéristiques J(V) des différents dispositifs photovoltaïques des absorbeurs finaux correspondant respectivement aux précurseurs déposés en 1 - 2 - 5 et 10 min à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  et aux précurseurs déposés en 2 et 10 min à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dans le but d'étudier l'influence de la température de substrat sur la taille des cristallites en fonction du temps de dépôt du précurseur, ces derniers ont été déposés en 2 min et 10 min à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Similairement à l'étude réalisée à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , les absorbeurs ont aussi été réalisés. L'ensemble de ces couches minces a été analysé par DRX, les FWHM extraites du pic 112 sont reportées dans la Figure 46 ci-dessous. La première observation est que la taille des cristallites des précurseurs déposés en 2 ou en 10 min est plus petite à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  qu'à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  due probablement à un moindre apport d'énergie thermique qui réduirait la diffusion des atomes à la surface du substrat.

Cependant, la réduction du temps de dépôt du précurseur pour une température donnée n'a pas d'influence sur la taille des cristallites des absorbeurs finaux. La seconde observation est que la largeur à mi-hauteur des absorbeurs finaux de CIGSe est similaire. Ceci signifie que la recristallisation permet d'atteindre des tailles de cristallites équivalentes à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour une température de substrat comprise entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , les absorbeurs ont une même taille de cristallite. Ainsi pour un apport thermique suffisant, les joints de grains migreraient pour atteindre un même état énergétique final ( $G_f$ ) stable.

De plus, les caractéristiques  $J(V)$  listées dans le tableau 7 ci-dessus pour  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  montrent que les cellules solaires déposées à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  ont des rendements moins élevés que celles à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ceci se traduit particulièrement par une diminution du  $V_{\text{oc}}$  qui serait due à une moindre diffusion du sodium au sein de la couche de CIGSe à travers le molybdène. Néanmoins, elles atteignent tout de même 14 % indépendamment de la vitesse de dépôt du précurseur.



**Figure 46** : Evolution de la largeur à mi-hauteur pour des précurseurs ainsi que pour les absorbeurs respectifs finaux pour des températures de substrat ( $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  (symboles ouverts)) et ( $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  (symboles fermés))

Dans un premier temps, dans le but de réduire la durée totale du procédé, une approche séquentielle a été préférée tandis que la littérature reporte des procédés rapides qui consistent en une augmentation des flux tout au long du procédé. Grâce et à travers la compréhension des mécanismes de croissance et de recristallisation, nous montrons que la durée de la première étape peut être diminuée jusqu'à 1 min sans changement de morphologie et de pertes électroniques.

Par le biais de ce travail, nous montrons que, dans le procédé CUPRO en 3 étapes, la durée de la 1<sup>ère</sup> étape ainsi que la composition sous-stoechiométrique en cuivre ( $y_i < 1$ ) avant la recristallisation n'a pas d'influence sur les absorbeurs finaux et va dans le sens du modèle établi sur la migration des joints de grains.

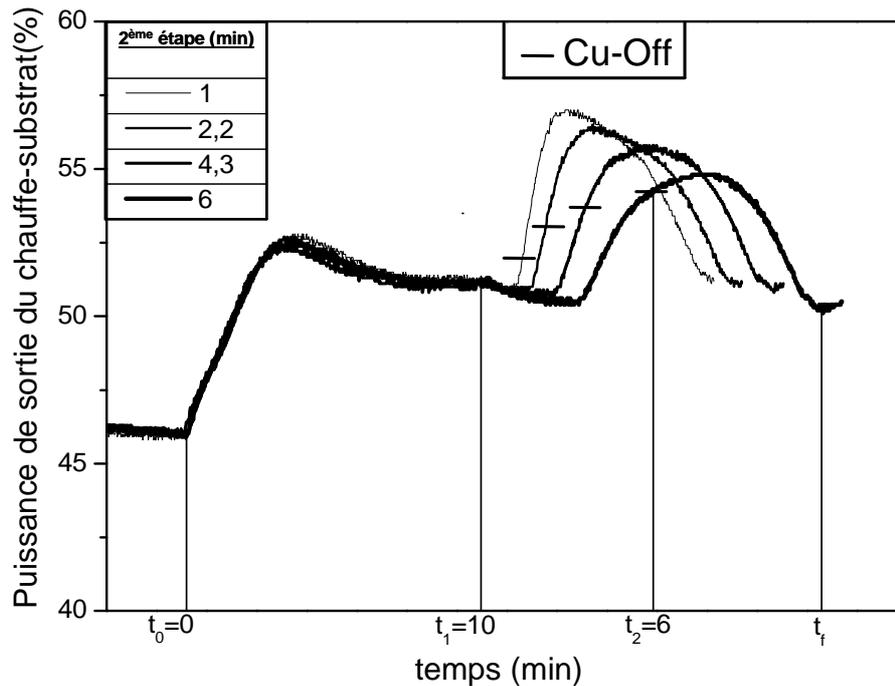
A présent, afin de juger de l'influence de l'augmentation des flux durant les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> étapes, une étude similaire a été menée.

#### **IV.1.2. Diminution du temps de dépôt de la 2<sup>ème</sup> étape**

Nous nous sommes intéressés à la réduction du temps de la 2<sup>ème</sup> étape ( $t_2$ ). Ainsi, par une augmentation du flux de cuivre durant la 2<sup>ème</sup> étape, nous avons pu réduire la durée de la 2<sup>ème</sup> étape de 6 min pour un procédé standard à 1 min. Afin d'évaluer l'impact de ce paramètre, nous nous appuyerons d'abord sur une comparaison des signaux EPD ainsi que sur une étude morphologique et structurale. Les dispositifs photovoltaïques seront ensuite analysés. Les différentes couches minces ont été déposées comme dans le cadre de la réduction de la 1<sup>ère</sup> étape à une température de substrat de 600 °C.

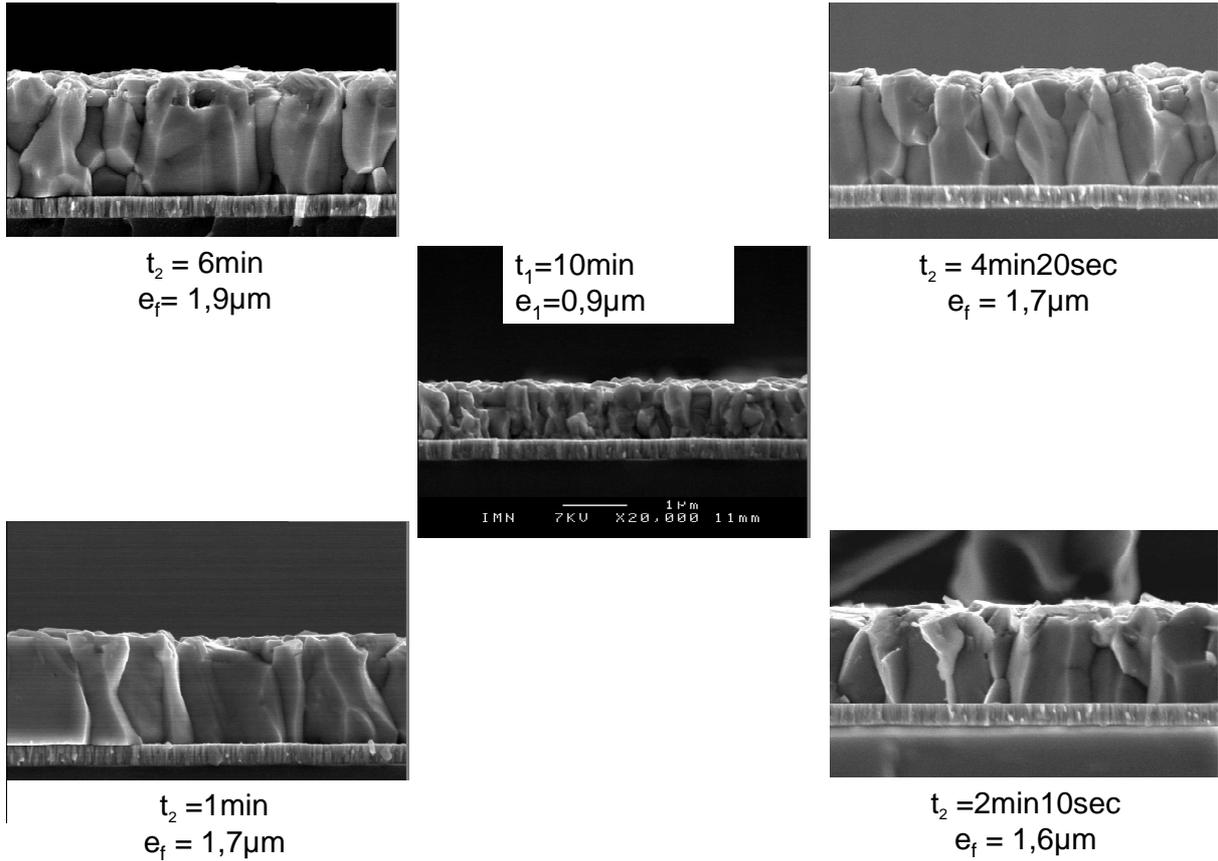
Nous présentons ci-dessous (Fig.47) l'influence de ce paramètre sur le signal de puissance qui nous permet de suivre les transitions de compositions (cf.II.3). Sur la Figure 47 sont représentés les différents signaux de puissance correspondant à l'augmentation respective du flux de cuivre durant la 2<sup>ème</sup> étape. Les différents dépôts ont été réalisés pour des temps de 1<sup>ère</sup> étape de 10 min pour  $y_i = 0,9$ . L'indication supplémentaire représentée par un trait noir sur chaque signal marque l'arrêt de la source du cuivre et ainsi du flux de cuivre qui arrive à la surface de l'échantillon.

Nous remarquons que plus le flux de cuivre est important, plus l'émissivité du substrat est importante. Par la superposition de ces signaux, nous mettons en évidence que le signal EPD est une technique de suivi précise. Afin de comparer les absorbeurs finaux, la quantité de cuivre mise en jeu durant les différents dépôts est quasiment similaire. Pour ce faire, la couche en cours de croissance pour des flux de cuivre importants reste proportionnellement moins longtemps exposée qu'une couche dont le flux de cuivre est plus faible.



**Figure 47** : Signaux "EPD" correspondant aux dépôts de différentes couches minces dont la durée de 2<sup>ème</sup> étape est respectivement de 1 – 2,2 – 4,3 et 6 min. Le trait plein présent sur chaque courbe correspond à l'arrêt du flux de cuivre pour chaque dépôt.

La Figure 41 montre 5 images MEB dont le précurseur au centre. Cette couche mince est représentative de l'ensemble des précurseurs utilisés pour les différents dépôts sachant que ceux-ci sont déposés dans des conditions similaires. Les quatre images restantes représentent respectivement les absorbeurs finaux pour des durées de 2<sup>ème</sup> étape égales à 1- 2,2 - 4,3 et 6 min. Cette étude révèle que, pour une couche initiale constituée de petits grains, la morphologie des différents absorbeurs finaux est composée de larges grains colonnaires et est similaire. Par analyse DRX, les différents absorbeurs révèlent des tailles de cristallites équivalentes et sont préférentiellement orientés selon l'axe 112.

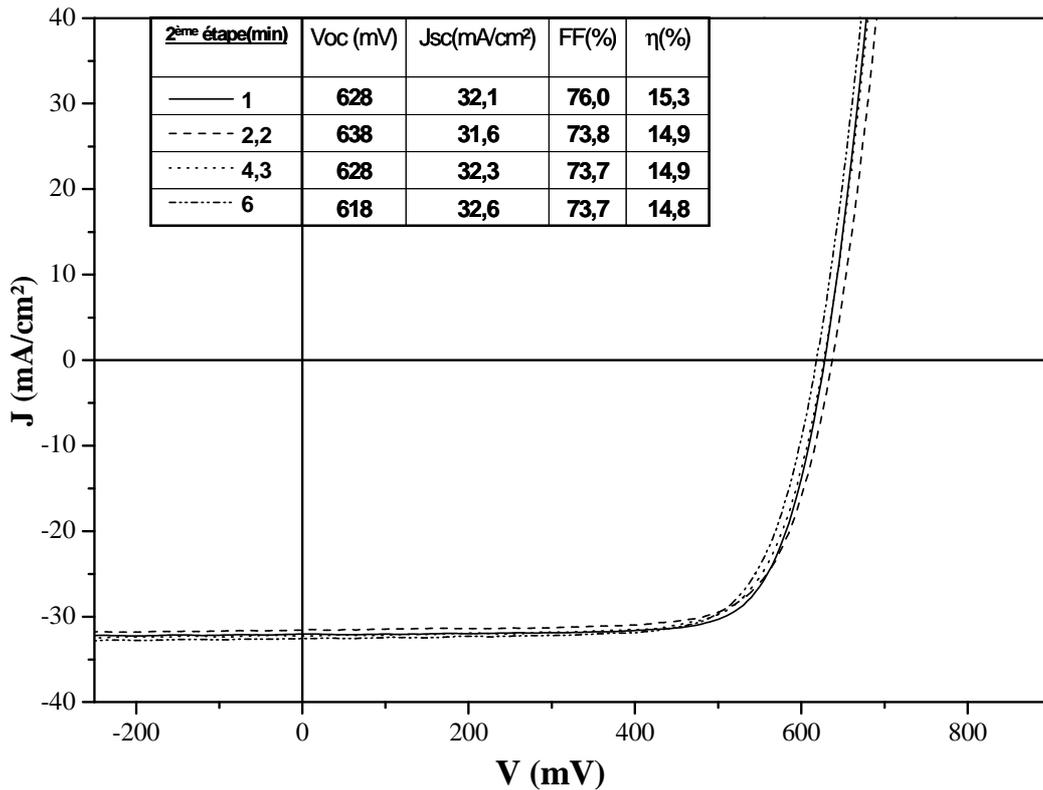


**Figure 48** : Micrographies MEB d'un précurseur (centre) déposé en 10 min ainsi que des différents absorbeurs finaux pour des durées de 2<sup>ème</sup> étape de 1- 2,2 - 4,3 et 6 min.

Comme remarqué par Chirila *et al.* [117] dans le cadre du 3-stage process, cette démarche entreprise nous montre qu'une interdiffusion rapide des éléments intervient, permettant d'obtenir des couches minces de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  morphologiquement similaires.

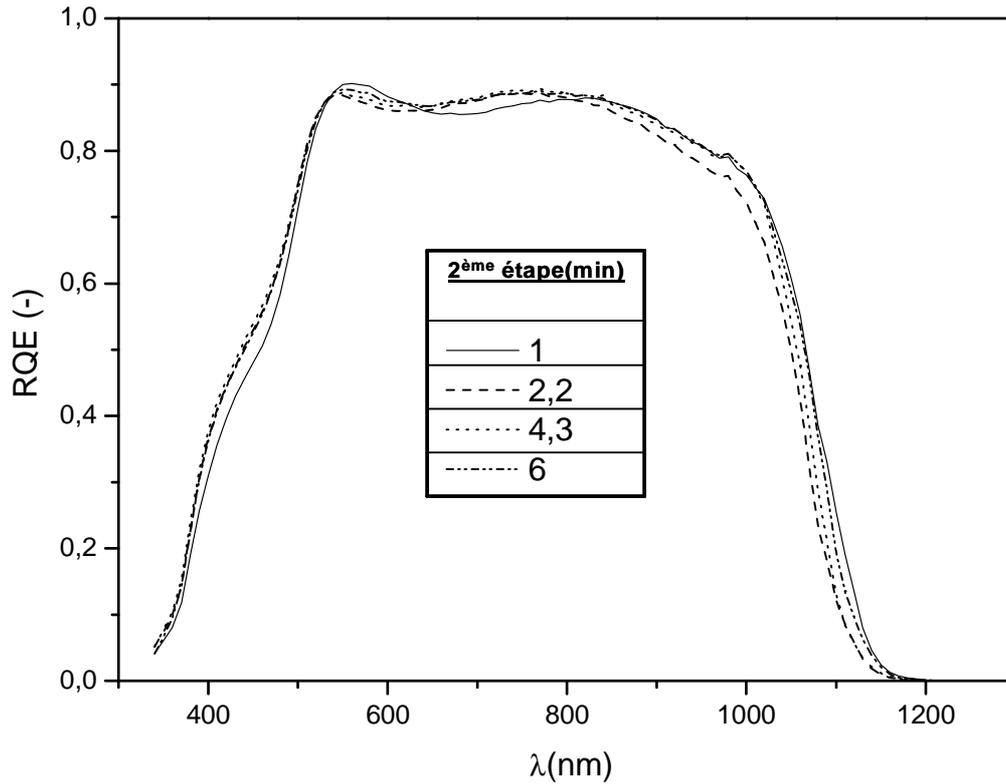
Durant cette 2<sup>ème</sup> étape, la quantité de cuivre mise en jeu a été délibérément similaire. Kessler *et al.* [60] dans le cadre d'un procédé CUPRO ont constaté qu'au-delà d'une certaine quantité de cuivre l'apparition de crevasses au sein du matériau. Celles-ci sont responsables de court-circuits au sein du matériau. De plus, Barreau *et al.* [127] ont observé que l'augmentation de la quantité de cuivre en excès due probablement à une présence accrue de la phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  quasi-liquide a un impact direct sur la rugosité de surface.

A partir de l'ensemble de ces absorbeurs, des dispositifs photovoltaïques ont été conçus. Sur la Figure 49 sont représentées les courbes J(V) correspondant respectivement aux absorbeurs dont la durée de 2<sup>ème</sup> étape a été énoncée précédemment. Les rendements des cellules solaires atteignent 15 % pour des facteurs de forme compris entre 74 % et 76 %. Pour des absorbeurs dont la durée minimale de 2<sup>ème</sup> étape est d'1 min, nous obtenons des dispositifs dont les performances sont similaires au procédé standard. Par cette étude, nous avons pu ainsi diminuer la durée totale du procédé de 23 min à 18 min.



**Figure 49** : Caractéristiques J(V) des différents dispositifs photovoltaïques des absorbeurs finaux correspondant respectivement aux différentes durées de 2<sup>ème</sup> étape.

Au sein de la Figure 43 sont représentées les courbes de rendement quantique externe des différents dispositifs, nous pouvons noter la similitude entre les différentes courbes. La plus faible densité de court-circuit observée égale à 31,6 mA/cm<sup>2</sup> pour le dépôt dont la durée de 2<sup>ème</sup> étape est de 2,2 min est due une perte d'absorption pour  $\lambda > 900$  nm. Cette perte d'absorption résulte probablement d'une épaisseur plus faible pour cet absorbeur (cf.Fig.48).



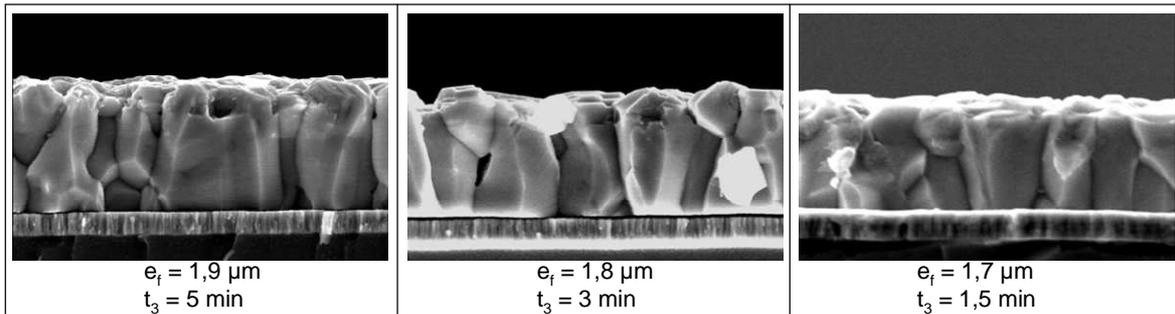
**Figure 50** : Rendements Quantiques Externes (RQE) des différents dispositifs photovoltaïques correspondant respectivement aux différentes durées de 2<sup>ème</sup> étape.

Au cours du procédé 3-stage, Chirila *et al.* [117] ont aussi démontré que la durée de la 2<sup>ème</sup> étape n'influe pas sur les performances photovoltaïques pour des flux globaux de Cu et de Se pouvant aller jusqu'à 500 nm/min pour une température de substrat 450 °C.

Cette diminution de la durée de la 2<sup>ème</sup> étape du procédé CUPRO de 6 min à 1 min a permis premièrement de mettre en évidence que pour une forte augmentation du flux de cuivre, les absorbeurs finaux révèlent des caractéristiques similaires tant au point de vue morphologique que photovoltaïque. La réactivité du cuivre permet une interdiffusion ainsi qu'une recristallisation rapide.

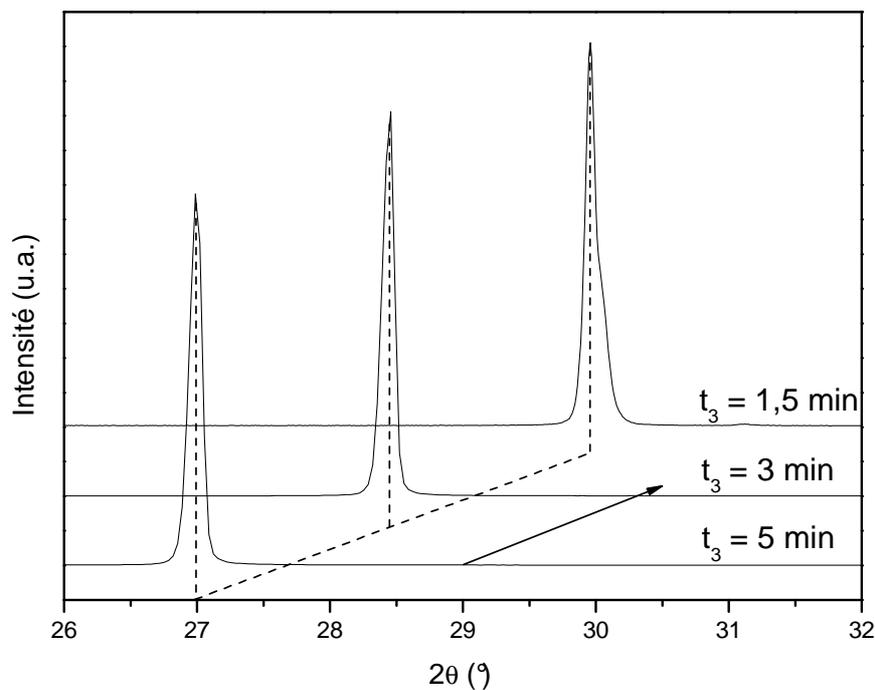
**IV.1.3. Diminution du temps de dépôt de la 3<sup>ème</sup> étape**

Nous nous sommes intéressés à la réduction du temps de la 3<sup>ème</sup> étape. Par une augmentation respective des flux d'indium et de gallium et de sélénium durant la 3<sup>ème</sup> étape, nous avons pu réduire la durée de la 3<sup>ème</sup> étape de 5 min pour un procédé standard à 1,5 min. Afin d'évaluer l'impact de ce paramètre, nous nous appuyerons sur une étude morphologique (Fig.51) et structurale. Les différentes couches minces ont été déposées comme dans le cadre de la réduction de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> étape à une température de substrat de 600 °C.



**Figure 51** : Micrographies MEB de différents absorbeurs fins pour des durées de 3<sup>ème</sup> étape de 3, 4 et 5 min.

Nous remarquons d'après les différentes micrographies MEB que l'augmentation des flux respectifs d'In, Ga et Se ne révèle pas de changement morphologique. Ci-dessous (Fig.52) sont présentés les diagrammes DRX des différents absorbeurs normalisés et centrés sur le pic 112.

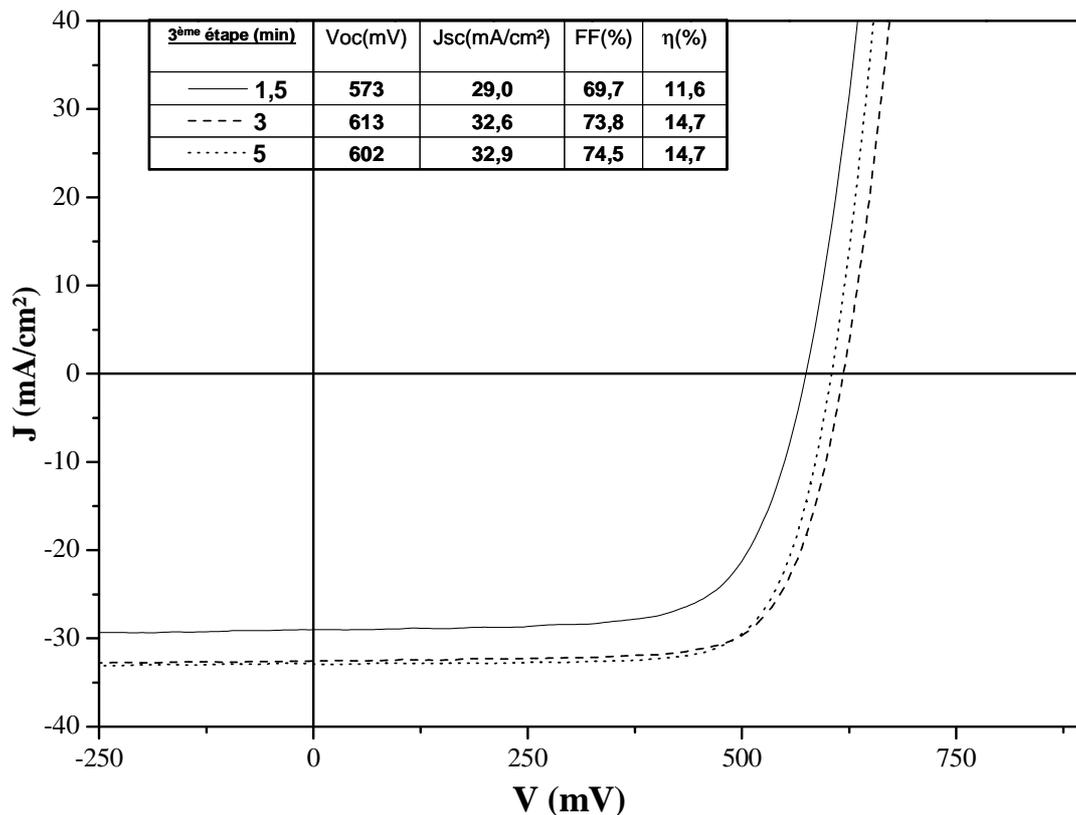


**Figure 52** : Diagrammes DRX d'absorbeurs de CIGSe pour des  $t_3 = 1,5 - 3 - 5$  min.

L'ensemble des absorbeurs sont préférentiellement orientés selon la direction [112]. Cependant, lorsque la durée de l'étape 3 diminue pour des flux élevés de gallium et d'indium, une dissymétrie au niveau du pic 112 est présente. La présence de cette dissymétrie est révélatrice d'un gradient de composition au sein du matériau due probablement à un composé en surface différent de celui au sein du matériau.

Contrairement à nos observations, Chirila *et al.* [117] ont remarqué que l'augmentation des flux d'In et de Ga durant la 3<sup>ème</sup> étape a une influence sur la qualité cristalline des absorbeurs finaux; cependant, leur synthèse était effectuée à basse température. La diminution de la 3<sup>ème</sup> étape aurait pour conséquence d'obtenir des surfaces lisses et favoriserait l'émergence de composés à défauts ordonnés (Cu(In,Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>) en surface due à une interdiffusion réduite lors de la conversion de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se en CIGSe.

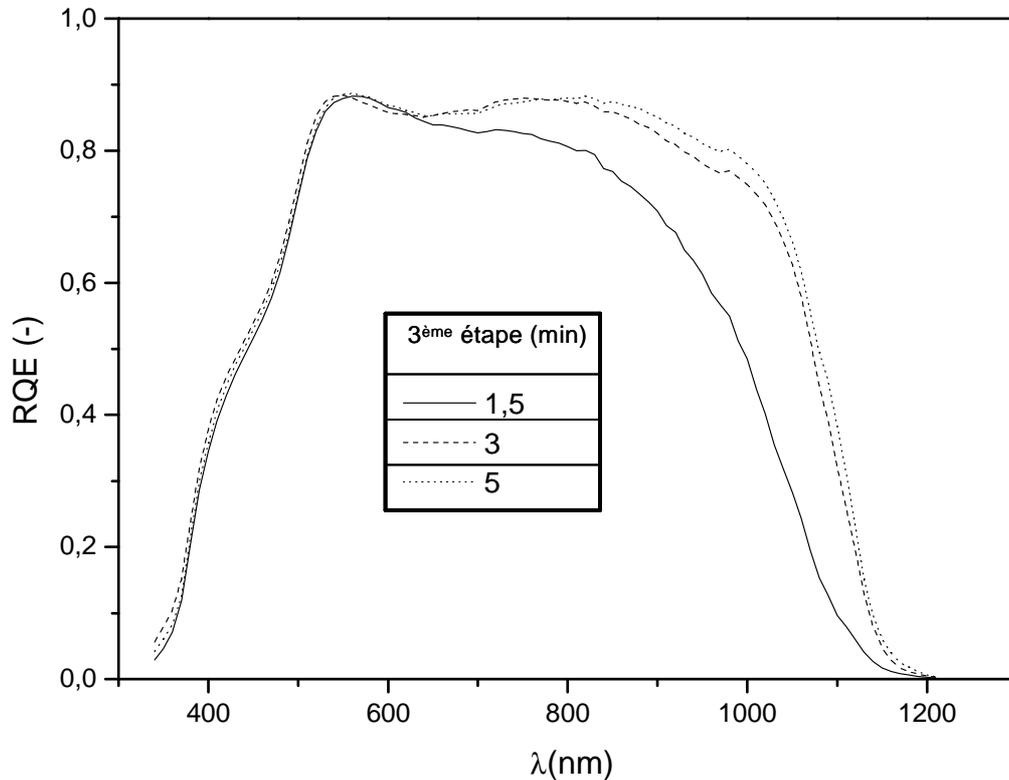
Les différentes mesures J(V) des dispositifs photovoltaïques (Fig.53) correspondant aux absorbeurs dont la durée de 3<sup>ème</sup> étape est respectivement de 5 - 3 et 1,5 min sont présentées ci-dessous.



**Figure 53** : Caractéristiques J(V) des différents dispositifs photovoltaïques des absorbeurs finaux correspondant respectivement aux différentes durées de 3<sup>ème</sup> étape.

Nous remarquons que plus la 3<sup>ème</sup> étape est courte et plus les tensions de circuit ouvert diminuent. De plus, lorsque les flux de gallium et d'indium sont élevés, le facteur de forme ainsi que la densité de courant de court-circuit sont affectés. Ainsi, la conversion de la phase Cu<sub>2-x</sub>Se en Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> est limitée. Lors de cette 3<sup>ème</sup> étape, il est attendu que le cuivre

diffuse du volume vers la surface ("outdiffusion") alors que l'indium et le gallium diffusent de la surface vers le volume ("indiffusion"). Cependant, une diffusion préférentielle de l'In par rapport au Ga peut intervenir [128]. Ainsi, au lieu de résulter en une couche de CIGSe homogène, la surface serait constituée d'un matériau hétérogène de type CGSe/CISe lorsque les flux d'indium et de gallium sont importants. Afin d'analyser la perte de courant, des mesures de rendement quantique (Fig.54) ont été réalisées.



**Figure 54** : Rendements Quantiques Externes (RQE) des différents dispositifs photovoltaïques correspondant respectivement aux différentes durées de 3<sup>ème</sup> étape.

Pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm, une perte de collecte est observée lorsque les flux d'indium et de gallium sont élevés. Malgré une taille de grains apparente identique, la dissymétrie observée en DRX met en avant que le composé n'est pas homogène sur toute son épaisseur. La conversion limitée du  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  en CIGSe amènerait à une surface (CGSe/CISe) différente du volume. Ainsi, une interface différente entre la couche de CdS et le CIGSe serait créée et ne permettrait pas de collecter les porteurs photogénérés.

### Conclusion

Cette diminution de la durée de la 3<sup>ème</sup> étape du procédé CUPRO de 5 min à 1,5 min a permis de mettre en évidence que l'augmentation respective des flux d'indium, de gallium et de sélénium n'a pas d'influence sur les caractéristiques morphologiques. Cependant, l'analyse structurale a révélé qu'un gradient de composition existait au sein de la couche absorbante.

Celle-ci entraînerait une diminution des performances photovoltaïques lorsque les flux d'indium et de gallium sont trop élevés.

### Conclusion Générale

Premièrement, les travaux présentés dans cette partie ont montré que la 1<sup>ère</sup> étape du procédé CUPRO peut être réduite par un facteur 10 sans changement notable vis-à-vis de la qualité structurale, morphologique et photovoltaïque de l'absorbeur final. Ces observations, de plus, permettent de conforter le modèle de recristallisation basé sur la migration des joints de grains. Comme évoqué précédemment, au sein d'un procédé à 3 étapes, l'étape clé concerne la transition d'une composition sous-stœchiométrique vers une composition sur-stœchiométrique. Ainsi, il apparaît logique que les événements (augmentation des flux métalliques) se déroulant avant la recristallisation n'ont pas d'influence sur l'absorbeur final.

Deuxièmement, il peut apparaître plus surprenant que la réduction de la 2<sup>ème</sup> étape ne résulte pas en des modifications tant au niveau de l'absorbeur que du dispositif. Durant cette 2<sup>ème</sup> étape où survient la recristallisation, l'interdiffusion rapide nécessaire entre la phase sous-stœchiométrique et la phase  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  a lieu malgré des flux importants ( $\Phi_{\text{Cu}} \times 6$ ).

Troisièmement, une augmentation trop élevée respective des flux d'indium et de gallium ( $\Phi_{\text{In}} \times 3$  et  $\Phi_{\text{Ga}} \times 3$ ) pendant la 3<sup>ème</sup> étape influe sur la structure des absorbeurs finaux. De plus, l'interdiffusion entre la phase sur-stœchiométrique et les éléments In, Ga et Se génèrerait une interface différente entre le CIGSe et le CdS qui diminuerait les performances photovoltaïques. Il semble donc que la diminution du temps de croissance de la 3<sup>ème</sup> étape soit le facteur limitant. Ceci avait déjà été suggéré lors de l'analyse du CIGSe à  $T_{\text{sub}} = 350 \text{ °C}$  (cf.III.1.2.).

En fonction de ces résultats, une analyse a été portée sur la possibilité de réaliser une couche mince de CIGSe de manière rapide cette fois-ci tout au long du dépôt.

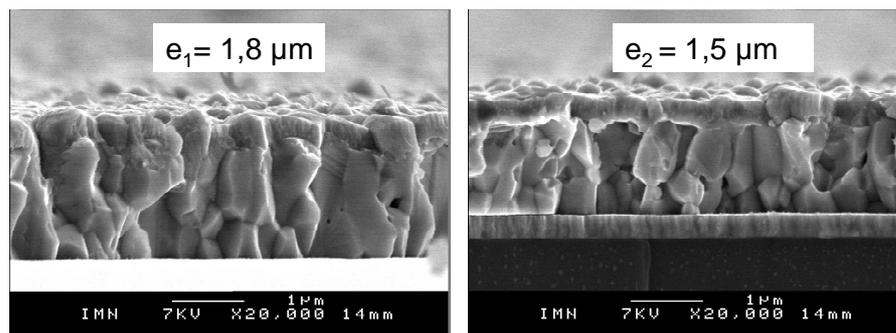
**IV.1.4. Croissance rapide d'une couche de CIGSe**

Afin d'évaluer l'influence d'une croissance rapide d'une couche de CIGSe et en prenant en compte les différentes observations précédentes (i.e. la diminution de  $t_3$  est critique), des absorbeurs ont été déposés pour des temps de dépôts équivalents à  $t_{1f} = 6$  min et à  $t_{2f} = 4$  min qui correspondent aux temps respectifs suivants:

	<b>T<sub>1f</sub> (min)</b>	<b>T<sub>2f</sub> (min)</b>
Etape 1	1,5	1,5
Etape 2	1	1
Etape 3	3,5	1,5

**Tableau 8** : Conditions de dépôt

Par comparaison, les images MEB des dépôts  $t_{1f}$  et  $t_{2f}$  (Fig.55) révèlent des tailles de grains plus petites que celles observées jusqu'à présent résultantes de la diminution de la 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> étape. De plus, les absorbeurs ont une épaisseur différente. Les trois étapes étudiées indépendamment ont aussi montré que chaque augmentation des flux se manifeste par une épaisseur légèrement différente.



**Figure 55** : Micrographies MEB pour les dépôts correspondant à  $t_{1f} = 6$  et  $t_{2f} = 4$  min.

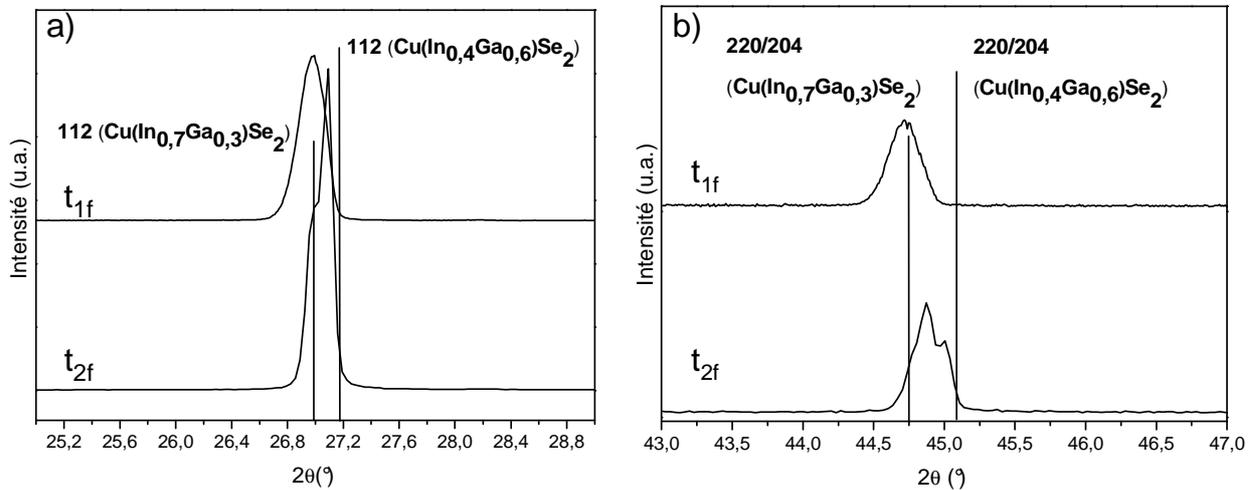
En corrélation avec nos observations, Lundberg *et al.* [129] aussi bien que Kessler *et al.* [130] ont noté qu'une augmentation par plus de 3 de l'ensemble des flux d'évaporation durant la totalité du dépôt mène à une diminution de la taille des grains. De telles observations permettent de mettre en évidence que la rapidité du dépôt est critique vis-à-vis de la formation des grains.

D'après une étude menée sur la croissance de couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  en fonction de la température de formation et des flux de métaux, Shafarman *et al.* [131] ont noté que la cinétique de formation était limitée à 10 min pour  $T_{\text{sub}} = 600$  °C ce qui pourrait expliquer une moindre taille de grains pour des temps de dépôt inférieurs à 10 min.

Ci-dessous sont présentés les diagrammes DRX (Fig.56) des 2 couches minces déposées en 4 et 6 min. Les diagrammes sont centrés sur les pics 112 (Fig.56.a)) et 220/204 (fig.56.b)). De plus, pour chaque diagramme, les positions théoriques des pics 112 et 220/204 pour les composés  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  et  $\text{CuIn}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{Se}_2$  sont indiquées.

L'analyse DRX révèle des comportements différents. En théorie, pour une composition donnée, il en résulte la présence d'un seul pic 112. Or, pour la signature DRX du dépôt  $t_{2f} = 4$  min, le résultat se traduit par une contribution de deux pics situés entre  $26,8^\circ$  et  $27,3^\circ$ . Cette observation est concordante avec l'étude sur la réduction du temps de dépôt de l'étape 3. Nous remarquons, de plus, que les pics sont situés à des valeurs de  $2\theta$  élevées qui révèlent une plus forte teneur en gallium.

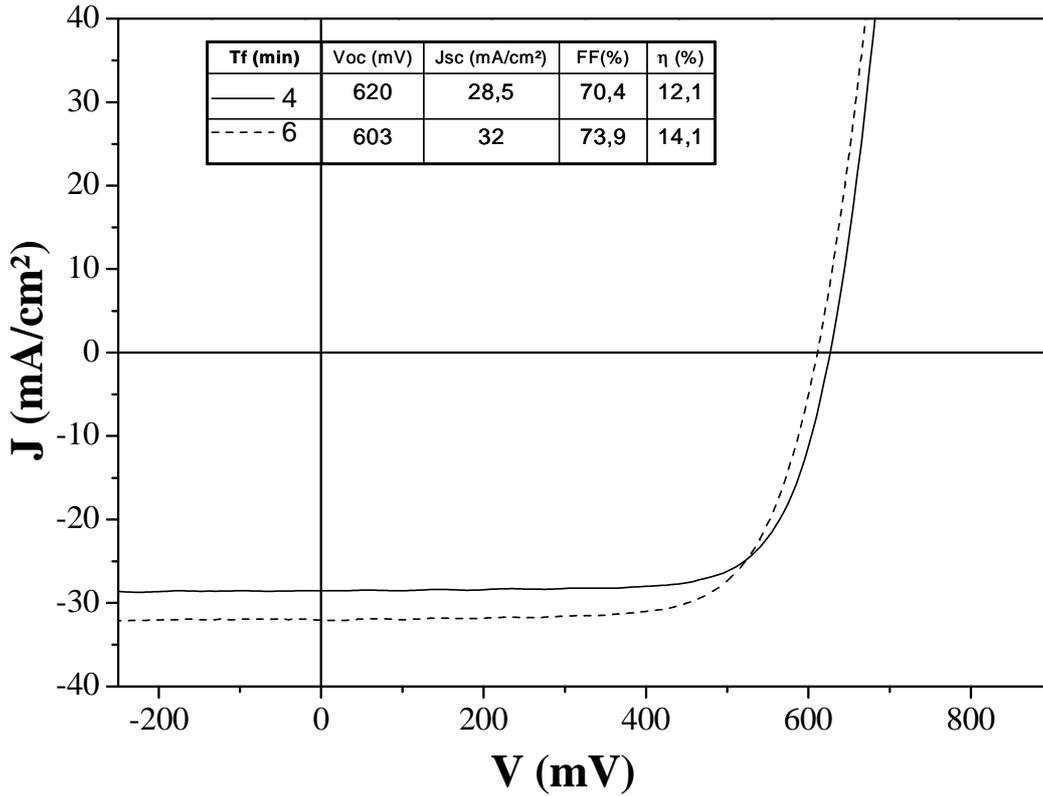
Par le diagramme DRX (Fig.56a)) centré sur le doublet 220/204, et spécialement sur le diagramme pour  $t_{2f} = 4$  min, la contribution apparente de 2 pics montre clairement la présence d'un matériau multi-phasé.



**Figure 56** : Diagrammes DRX des dépôts  $t_{1f}$  et  $t_{2f}$  centrés sur le pic 112 (à gauche) et sur les pics 220 et 204 (à droite).

De telles observations résultent normalement d'un gradient de gallium au sein de la couche résultante du dépôt  $t_{1f}$ . Les travaux de Bodegard *et al.* [132] se rapprochent de nos observations. Cependant, ils consistaient en un dépôt de couches de  $\text{CuInSe}_2$  excédentaires en cuivre sur des couches de  $\text{CuGaSe}_2$  également excédentaires en cuivre. Donc, il semble qu'au sein de la couche correspondante au dépôt  $t_{2f}$ , un fort gradient de gallium existe. Comme observé lors de la seule réduction de la 3<sup>ème</sup> étape, l'interdiffusion entre l'indium et le gallium ne serait pas optimale au sein de la couche (cf.Fig.52). De plus, celle-ci serait accentuée lorsque le dépôt rapide de la 3<sup>ème</sup> étape est associé à une diminution du temps de dépôt des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> étapes.

L'analyse J(V) (Fig.57) montre que les dispositifs réalisés ont permis d'atteindre des rendements de l'ordre de 14 % avec des facteurs de forme de l'ordre de 74 % pour un dépôt  $t_{1f} = 6$  min à une température de substrat de 600 °C. Cependant, lorsque le temps de formation de la couche diminue à  $t_{2f} = 4$  min, les performances photovoltaïques sont moins élevées. De plus, les deux dispositifs révèlent des tensions de circuit-ouvert et des densités de courant de court-circuit différentes. L'analyse DRX qui nous a révélé que la couche absorbante  $t_{2f}$  était multi-phasée peut être à l'origine de ces variations.



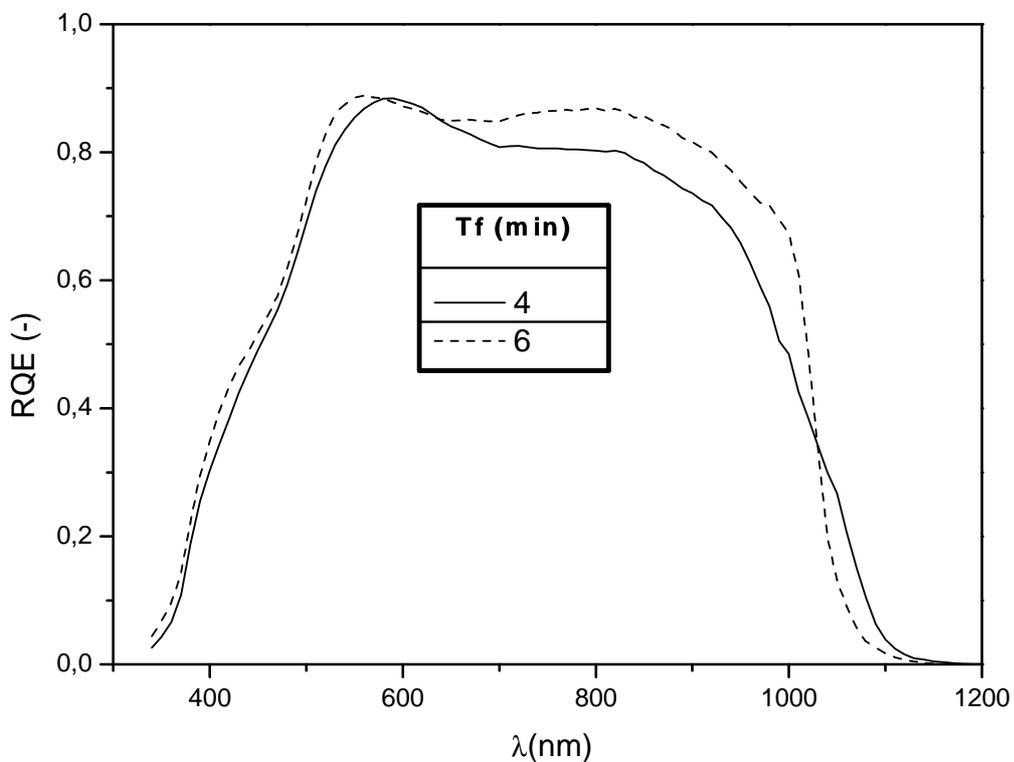
**Figure 57** : Caractéristiques J(V) des dispositifs photovoltaïques correspondant à des  $t_f = 4$  et 6 min.

Par comparaison avec les dispositifs réalisés à  $T_{sub} = 510$  °C ( $\eta = 13$  %,  $FF = 73$  %) par Lundberg *et al.* [129], les cellules photovoltaïques montrent de meilleures performances. Il note, de plus, que celles-ci peuvent être augmentées d'environ 1,5 % par une couche de CIGSe plus fine ainsi que par l'application d'un gradient de gallium.

Les images MEB ont permis de mettre en évidence que nos couches absorbantes étaient plus fines de 0,5 à 0,7  $\mu\text{m}$  que les couches absorbantes réalisées par Lundberg *et al.* [129]. Ainsi dans un premier temps, ce premier facteur pourrait être à l'origine de cette progression. Il faut toutefois noter que la température de substrat utilisée supérieure de 90°C peut-être aussi à l'origine de cette amélioration. De plus, une légère diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme a été décrite par Kessler *et al.* [64] lorsque le temps de dépôt diminue.

Pour permettre d'analyser les différences observées lors des mesures précédentes, des mesures de rendement quantique externe (Fig.58) ont été réalisées pour nos 2 dispositifs. Elles mettent en évidence des différences significatives.

Nous notons que la perte de courant prend effet pour des longueurs d'onde supérieures à 550 nm et est peut être due à une épaisseur moins importante de la couche absorbante  $t_{1f}$  (cf.Fig.54). Nous remarquons, de plus, que pour des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm, la chute du rendement quantique est différente d'un dépôt à l'autre. Tandis que la courbe de rendement quantique liée au dépôt  $t_{1f} = 6$  min chute abruptement, celle associée au dépôt  $t_{2f} = 4$  min révèle des oscillations le long de cette pente. Ces oscillations sont représentatives d'un fort gradient de gallium important au sein de la couche [133].



**Figure 58** : Rendements Quantiques Externes (RQE) des différents dispositifs photovoltaïques correspondant respectivement à des  $t_f$  de 4 et 6 min.

La combinaison d'une forte augmentation des flux associée à des temps de réaction qui sont raccourcis due à des temps de dépôts courts n'ont pas permis d'obtenir une interdiffusion des éléments correcte. L'étude sur la réduction du temps de dépôt de la 3<sup>ème</sup> étape a montré des résultats concordants avec cette étude. En effet, une réduction trop importante de la 3<sup>ème</sup> étape serait à l'origine de la dégradation des performances photovoltaïques pour des procédés de croissance rapides. Malgré cette variation pour des temps de dépôt inférieurs à 6 min, l'obtention de rendements de l'ordre 14 % a été obtenue.

**Conclusion générale**

Le but de cette étude était d'évaluer le potentiel de réduction du temps de dépôt d'une couche de CIGSe par co-évaporation selon un procédé CUPRO en trois étapes. La réduction une à une des étapes 1 (déficitaire en cuivre), 2 (excédentaire en cuivre), 3 (dépourvue de cuivre) a permis de mettre en évidence que les 3 étapes pouvaient être réduites indépendamment sans modification morphologique à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Par contre, les dépôts issus de la combinaison de ces 3 étapes ( $t_f = t_1 + t_2 + t_3$ ) ont une taille de grains plus petite

D'un point de vue structural, la diminution du temps de dépôt des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> étapes n'influe pas tandis qu'une réduction trop importante du temps de dépôt de la 3<sup>ème</sup> étape est critique et résulte en une structure hétérogène. De plus, pour les couches minces résultantes d'un dépôt rapide de la 3<sup>ème</sup> étape associé à un dépôt rapide des 2 premières étapes, cette hétérogénéité est renforcée.

Par le tableau ci-dessous où sont rassemblées les valeurs des cellules photovoltaïques correspondant respectivement aux différentes réductions de temps de dépôt étudiées, nous remarquons que la réduction indépendante du temps de dépôt des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> étapes n'affecte pas les performances photovoltaïques comparée au procédé standard. Cependant, une réduction trop importante de la 3<sup>ème</sup> étape entraîne une dégradation des performances photovoltaïques due probablement au caractère hétérogène de la couche mince. Cette diminution trop importante de la 3<sup>ème</sup> étape s'avère restrictive pour le développement de procédés inférieurs à 5 min. Cependant, les dépôts effectués rapidement pour  $t_f = 6 \text{ min}$  ont tout de même permis d'atteindre des rendements de 14 % (cf.Fig.57) inférieurs de 1 % par rapport aux autres dispositifs ( $t_1$ ,  $t_2$  ou  $t_3$ ).

	<b>Temps total (min)</b>	<b>FF (%)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>Procédé Standard</b>	23	75,6	15,6
<b><math>t_1 = 1 \text{ min}</math></b>	13	75,0	15,3
<b><math>t_2 = 1 \text{ min}</math></b>	18	76,0	15,3
<b><math>t_3 = 1,5 \text{ min}</math></b>	19	69,7	11,6
<b><math>t_f</math></b>	4	70,4	12,1

**Tableau 9:** Evolution du facteur de forme ainsi que du rendement pour des temps de dépôts résultats de la diminution de la 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> étape ou de la réduction du temps de l'ensemble de celles-ci.

Le développement de procédés rapides et à bas coût constitue un enjeu important au sein de la filière CIGSe afin de devenir compétitif par rapport dans un premier temps aux autres technologies couches minces (CdTe, 0,76\$/Wc) et dans un deuxième temps aux technologies silicium.

Dans la partie précédente, nous avons démontré la possibilité de développer des procédés de dépôt inférieurs à 10 min à une température de substrat de 600 °C. De plus,

l'influence de la température de substrat a été étudiée et a montré qu'une température trop basse de substrat ( $T_{\text{sub}} = 400 \text{ °C}$ ) ne permettait pas d'obtenir des résultats similaires aux dispositifs réalisés à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ °C}$ .

Cependant, des études réalisées par Kessler *et al.* [130], Shafarman *et al.* [131] et Lundberg *et al.* [129] ont démontré la possibilité de développer des procédés de dépôt à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$  permettant d'obtenir des caractéristiques similaires à ce que nous avons obtenu à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ °C}$ . Les procédés de dépôt utilisés par Kessler et Shafarman sont similaires à celui utilisé au sein de notre laboratoire.

De plus, la dégradation des performances photovoltaïques à basse température est souvent associée à la diffusion réduite du sodium au sein de la couche absorbante. En effet, pour obtenir une couche mince de CIGSe de qualité photovoltaïque, la présence de Na est requise et dépend de plusieurs paramètres:

- 1-la température de substrat qui permet par son apport d'énergie thermique une diffusion améliorée du Na,
- 2-une couche de molybdène adaptée permettant une diffusion nécessaire du Na au sein de la couche de CIGSe.

Ainsi, dans le cadre de l'amélioration des procédés de dépôt à basse température, une étude de l'influence du Mo sur les propriétés du CIGSe a été menée et sera discutée par la suite.

## IV.2. Etude de l'influence du molybdène sur la synthèse à basse température de couches minces de CIGSe

L'influence du molybdène (Mo) a pu être étudiée grâce à une collaboration entre notre laboratoire et l'entreprise Saint-Gobain Recherche. Les différentes couches de molybdène ont été déposées au sein de l'entreprise Saint-Gobain Recherche.

Le molybdène est déposé par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu. L'emploi de cette technique permet d'atteindre des vitesses de dépôt importantes et de réaliser des dépôts homogènes sur de grandes surfaces de dépôt. Par rapport à un système de pulvérisation cathodique classique, l'utilisation d'une cathode magnétron permet d'augmenter considérablement les chances d'ioniser l'argon au voisinage de la cathode grâce au champ magnétique.

Le couple Verre/Mo au sein de la structure Verre/Mo/CIGSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al représente le substrat sur lequel le CIGSe va être déposé. Ainsi, les propriétés du molybdène (adhésion de la couche de Mo, perméabilité au sodium, contact ohmique avec l'absorbeur) peuvent influencer la croissance du CIGSe.

Afin de respecter ces critères, un contrôle précis des conditions de dépôt doit être assuré. Celles-ci varient en fonction de la densité de courant appliqué à la cathode, de la vitesse de dépôt, de la température du substrat (T) ainsi que de la pression d'argon. Les études réalisées au sein de ce manuscrit portent premièrement sur les effets de la variation de la pression d'argon sur les caractéristiques morphologiques et structurales du Mo. Deuxièmement, les performances photovoltaïques de couches de CIGSe déposées sur différentes couches de Mo en fonction de la température du substrat ( $T_{\text{sub}}$ ) appliquée à la couche absorbante ont été analysées.

Cependant, les conditions de dépôt (pression, distance cible-substrat) varient en fonction du système de pulvérisation utilisé. Ainsi, la pression d'argon ne peut être choisie comme un paramètre physique universel.

Dans le but d'établir un critère de sélection, la porosité de la couche de molybdène en fonction de la pression de pulvérisation a été étudiée.

### Conditions de dépôt et mesure de la porosité

Les couches minces de Mo ont été déposées sur des substrats de verre (30×30 cm<sup>2</sup>) par pulvérisation magnétron en courant continu. Chaque substrat a traversé 4 fois l'aire de dépôt au sein de l'enceinte où règne une pression de base de  $7,5 \cdot 10^{-7}$  Torr; la puissance de pulvérisation est de 3 kW. Les différentes couches de molybdène présentent les caractéristiques suivantes:

<u>P<sub>Ar</sub> (mTorr)</u>	<u>Epaisseur (nm)</u>
0,75	330
1,5	326
4,5	316
7,5	310
11	367

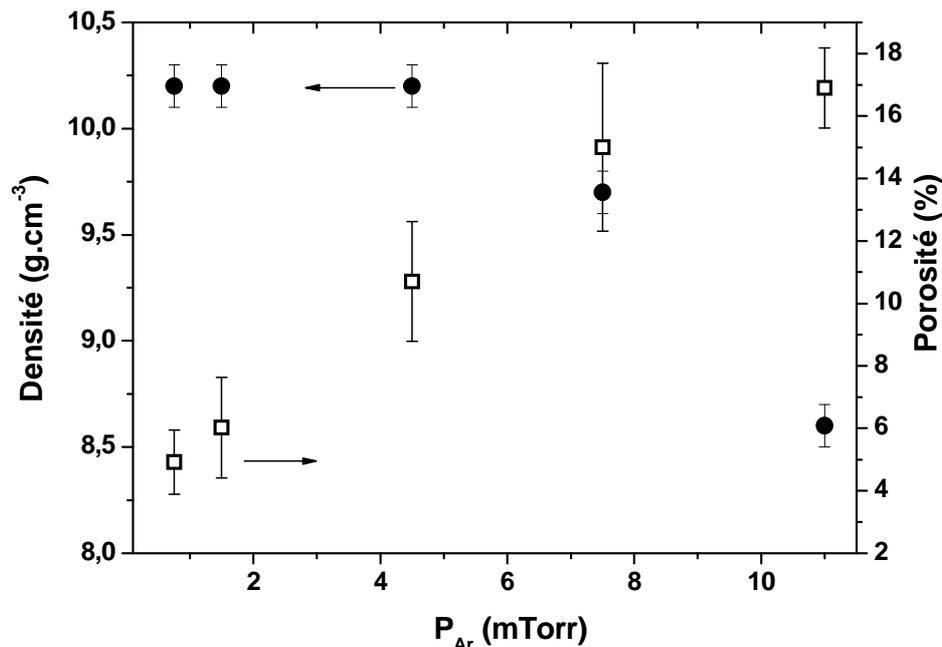
**Tableau 10** : Caractéristiques des couches de Mo

Sur l'ensemble de ces couches de molybdène, des couches de CIGSe ont été déposées à des températures de substrat de 450, 500, 550 et 600 °C. La porosité a ensuite été évaluée au moyen d'un logiciel d'analyse d'images utilisant une technique de seuillage de gris [134].

#### IV.2.1. Influence de la pression d'argon sur les couches minces de molybdène

La pression d'argon au sein de la chambre de pulvérisation détermine le libre parcours moyen des atomes du matériau pulvérisé qui est inversement proportionnel à la pression. Ainsi, pour de basses pressions, l'énergie cinétique des atomes de Mo qui arrive à la surface du substrat est accrue due à la diminution du nombre de collisions tandis qu'à de relatives hautes pressions, la diminution de l'énergie cinétique freine la mobilité des atomes de Mo. Comme nous pouvons le voir sur la Figure ci-dessous (Fig.59), la pression d'argon influe directement sur la densité ainsi que sur la porosité de la couche de Mo.

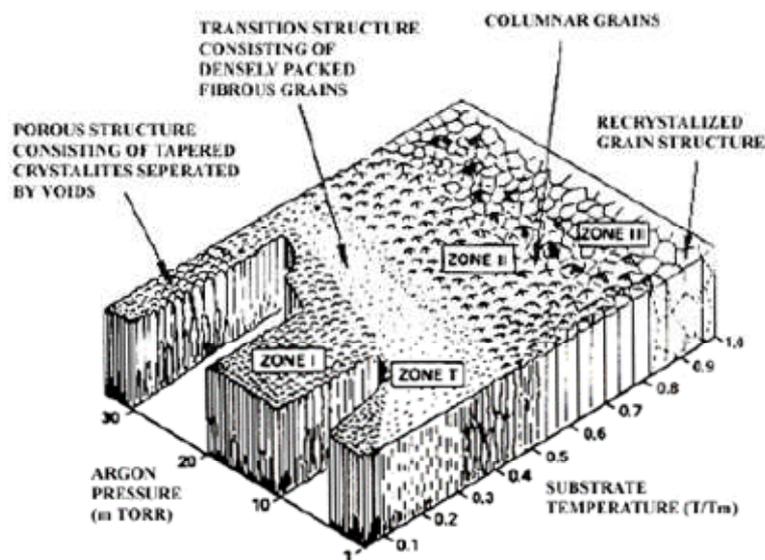
La densité du molybdène diminue lorsque la pression d'argon augmente et est directement liée aux forces attractives des atomes arrivant à la surface du Mo. De plus, la porosité du molybdène augmente linéairement lorsque la pression de travail augmente.



**Figure 59** : Evolution de la densité et de la porosité d'une couche de molybdène en fonction de la pression d'argon lors du dépôt.

De plus, il est important de prendre en compte, lors d'un dépôt par pulvérisation, la température de fusion du matériau ( $T_m$ ) et la température du substrat utilisé ( $T$ ). Movchan et Demichishin [135] ont étudié des structures épaisses déposées par évaporation, et ont montré qu'il existait trois zones de comportement morphologique des espèces adsorbés sur le substrat en fonction du rapport  $T/T_m$  ( $T$  étant la température du substrat et  $T_m$  le point de fusion du matériau, en degrés absolus).

Ce modèle a été étendu aux couches minces en ajoutant un axe supplémentaire qui tient compte de la pression du gaz de pulvérisation (Fig.60). Etant donné le point de fusion élevé du Mo ( $T_m = 2623$  °C) et son dépôt à température ambiante, le rapport  $T/T_m$  est suffisamment bas. Ainsi, nous nous intéresserons à la zone 1. De plus amples détails sur les autres zones peuvent être trouvés dans la littérature [136].

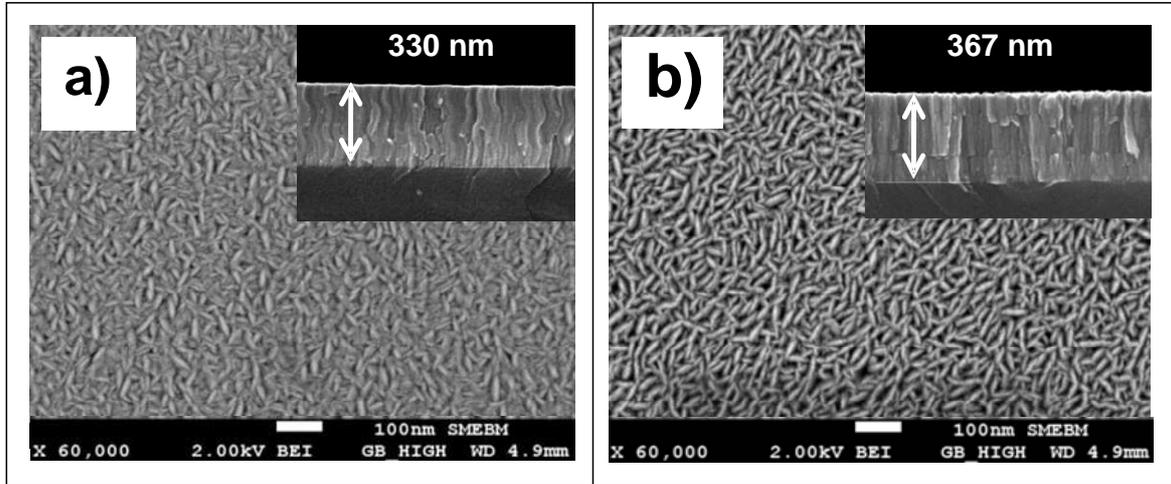


**Figure 60** : Modèle de structure de Thornton [136].

La structure de la zone 1 est une structure de type colonnaire avec des cristaux dont le diamètre diminue du substrat vers la surface et forme des sommets en forme de dôme. Les joints entre les cristaux sont peu solides et présentent de nombreux espaces vides. Si l'on augmente la pression de l'argon pendant le dépôt pour un rapport  $T/T_m$  bas, ce qui est notre cas, les joints de la colonne de la zone 1 sont de moins en moins denses.

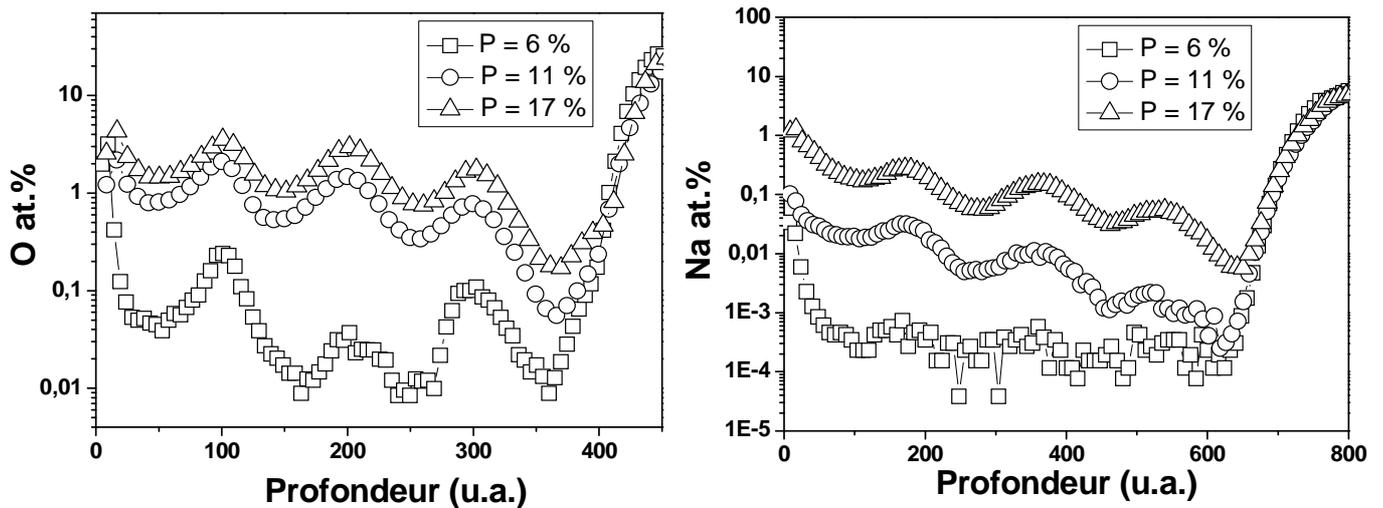
Les images MEB (Fig.61) des dépôts de Mo réalisés pour des pressions respectives de 0,75 mTorr (a) et 11 mTorr (b) sont présentées ci-dessous et révèlent deux structures différentes. Lorsque la couche de molybdène est déposée sous une basse pression d'argon, celle-ci présente des grains colonnaires denses alors qu'à haute pression, la couche de molybdène se caractérise par une structure poreuse avec des grains allongés. La diminution apparente de la densité est en accord avec le modèle de Thornton et les mesures de densité effectuées par Saint-Gobain Recherche. De plus, des mesures par microscope à force atomique ont révélé une rugosité RMS de 9 nm pour la couche mince de molybdène déposée sous  $P(\text{Ar}) = 11$  mTorr alors que celle déposée sous  $P(\text{Ar}) = 0,75$  mTorr a une rugosité moins

élevée de 4 nm. La diminution de la densité ainsi que l'augmentation de la porosité peuvent permettre d'expliquer cette évolution de la rugosité par la présence de vides intercolonnaires lorsque la porosité est élevée.



**Figure 61** : Images MEB de surfaces et de coupes transversales pour des couches de molybdène déposées sous des pressions d'argon respectives de 0,75 mTorr (a) et de 11 mTorr (b).

Comme évoqué en introduction, la couche de molybdène doit être perméable au sodium afin d'obtenir des dispositifs photovoltaïques à hauts rendements. Au sein du verre utilisé dans notre laboratoire, le sodium est sous la forme  $\text{Na}_2\text{O}$  à hauteur de 15% atomique. Afin de connaître la teneur en sodium ainsi que la teneur en oxygène avant dépôt de la couche de CIGSe, des profils de composition par analyse SIMS (Fig.62) ont été effectués sur des couches de Mo dont la porosité respective est de 6, 11 et 17 %.



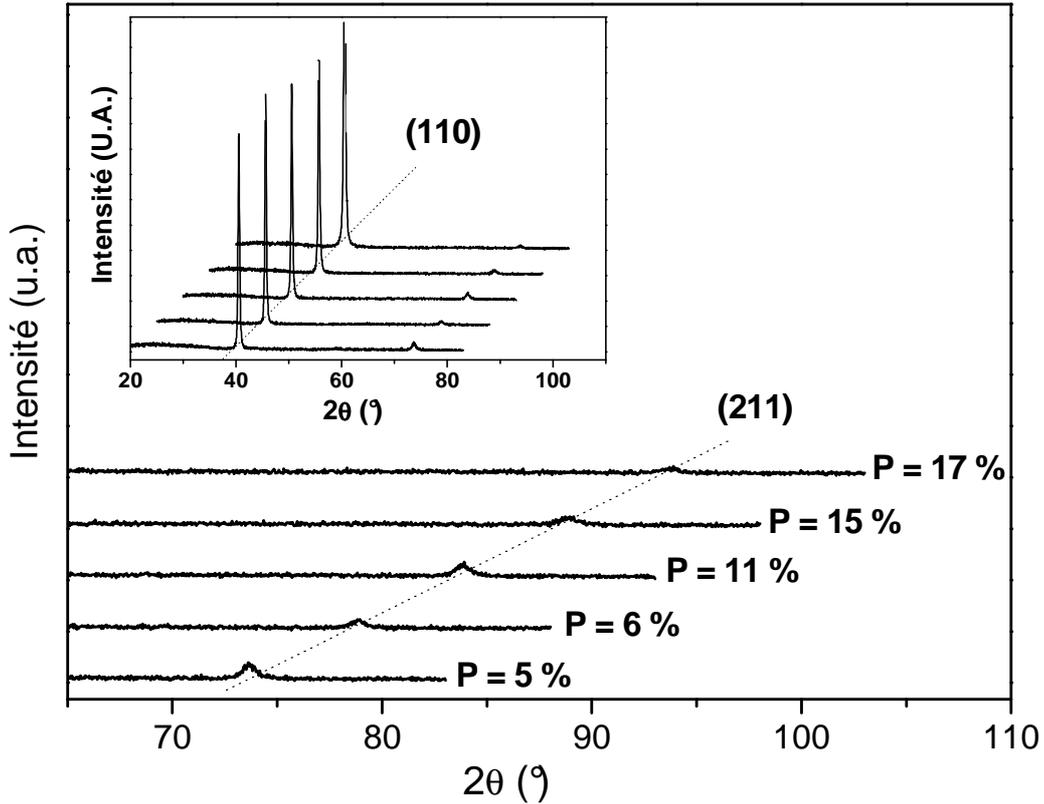
**Figure 62** : Profils de composition en oxygène (à gauche) et en sodium (à droite) dans les couches de molybdène dont les porosités respectives sont de 6, 11 et 17 %.

Par ces différentes analyses SIMS, il apparaît clairement que les teneurs en sodium et en oxygène sont fonction de la porosité du Mo et qu'elles augmentent de quelques ordres de grandeur lorsque la porosité augmente. Il peut paraître surprenant que les couches minces de Mo déposées à température ambiante (i.e. pas de traitement thermique) de porosité différente contiennent du sodium et de l'oxygène. Cependant, il faut rappeler que le Na<sub>2</sub>O contenu dans le verre sodé est une espèce chimiquement active qui peut migrer au sein du Mo. Néanmoins, la teneur en O est plus importante au sein des couches de Mo que celle en sodium d'au moins une décade. Ceci suggère que l'O ne doit pas être exclusivement lié au Na mais aussi aux atomes de Mo comme décrit par Bodegard *et al.* [137] pour former des oxydes de molybdène tels que le MoO<sub>3</sub> ou/et le MoO<sub>2</sub>.

De plus, les profils de composition montrent que les atomes de Na et d'O ne sont pas répartis de manière homogène à travers les différentes couches de Mo mais sont fortement localisés au niveau des joints de grains parallèles au substrat (interfaces entre chaque couche de Mo). Il faut rappeler que les profils observés sont subséquents aux conditions de dépôt, i.e. chaque substrat traverse 4 fois l'aire de dépôt.

La présence moindre du Na et de l'O au sein des vallées représentées sur les profils de concentration correspond très probablement à la teneur en Na et en O au niveau des joints de grains perpendiculaires au substrat.

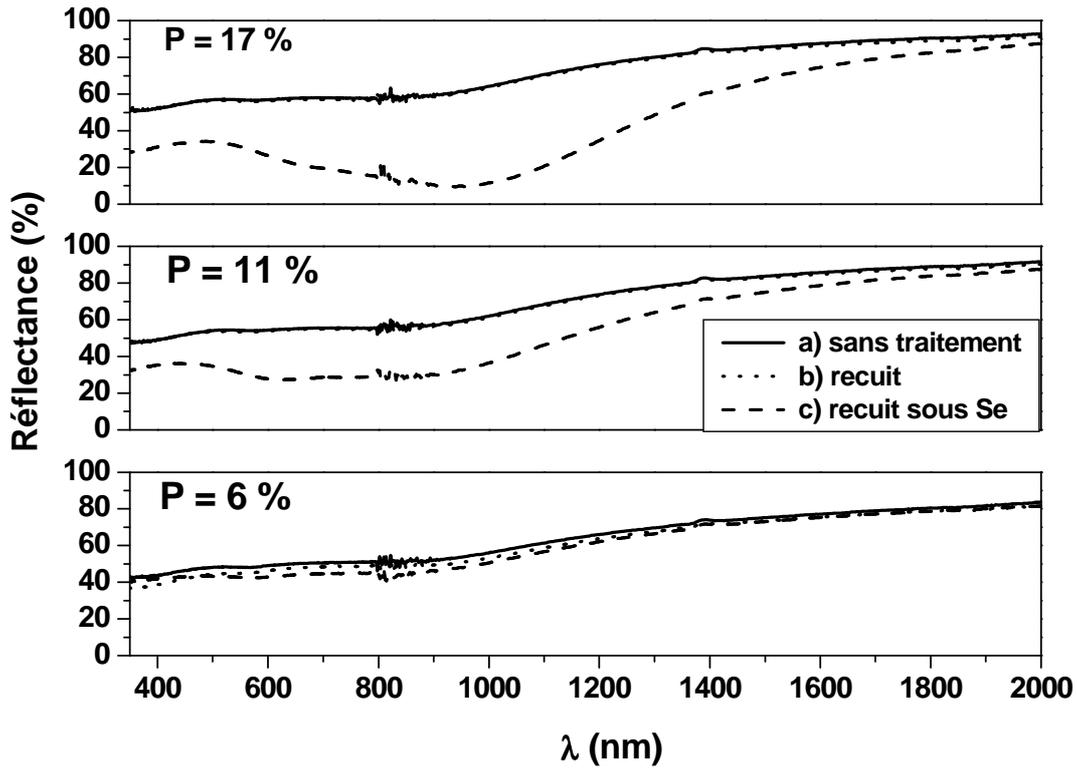
L'ensemble de ces couches de Mo a été analysé par DRX. Par les diagrammes DRX présentés ci-dessous (Fig.63) normalisés sur le pic (110) du Mo, nous pouvons noter que l'orientation préférentielle est indépendante de la porosité du Mo pour la gamme étudiée. Les analyses MEB effectuées des couches de Mo dont la porosité respective est de 5 % et 17 %, indiquent que la structure des grains n'apparaît pas macroscopiquement affectée par la porosité du Mo. Ainsi, cette observation permet de mettre en évidence que des teneurs élevées en Na et en O agissent principalement sur les propriétés des joints de grains.



**Figure 63** : Diagrammes DRX de couches minces de Mo dont la porosité varie entre 5 et 17 %.

Des mesures de réflectivité optique ont été effectuées sur des couches de Mo déposées sur verre (a) ainsi que sur des couches de Mo ayant été chauffées pendant 30 min au sein d'une enceinte de dépôt sous vide (b) et sous flux de sélénium (c). D'après la Figure ci-dessous (Fig.64), seule la réflectivité des couches de Mo recuites sous flux de sélénium est affectée et est dépendante de la porosité du Mo. Ainsi, une porosité importante entraîne une diminution de la réflectivité entre 600 nm et 1200 nm. Une telle diminution peut être associée à la formation d'une couche de MoSe<sub>2</sub> à la surface du Mo, conséquence de la présence plus importante de sodium.

Le rôle du MoSe<sub>2</sub> a été discuté au sein de la communauté du CIGSe. Les premiers résultats de Matson *et al.* et Russell *et al.* [138,139] ont suggéré que le Mo formait une barrière électrique de type Schottky avec le CuInSe<sub>2</sub> tandis que Shafarman *et al.* [140] ont montré que la jonction entre le Mo et le CuInSe<sub>2</sub> était de type ohmique due à la formation de cette couche de MoSe<sub>2</sub>. Désormais, il est avéré que le MoSe<sub>2</sub> est essentiel afin de faciliter la formation d'un contact électrique quasi-ohmique à l'interface entre le CIGSe et le Mo. Par l'utilisation d'un procédé de sélénisation (cf.II.2.1.), la formation de cette couche peut créer des problèmes vis-à-vis de l'adhésion de la couche de CIGSe cependant pour les procédés de dépôt utilisant la co-évaporation, ceci n'a pas été référencé.

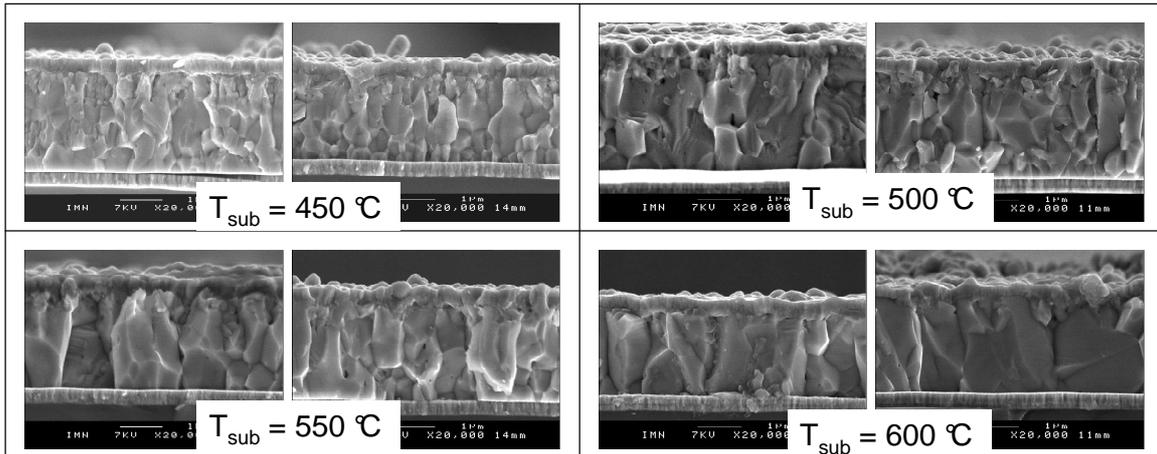


**Figure 64** : Réflectivité de couches de Mo de porosité respective : 6, 11 et 17 % ayant subi divers traitements.

Cette pré-étude sur le comportement du molybdène en fonction de la porosité a permis de mettre en évidence que la porosité a une influence directe sur la teneur en Na et sur la teneur en O. Une porosité élevée ainsi qu'une densité réduite entraînent une teneur en Na plus importante. Comme indiqué en introduction, le rôle électronique joué par le Na au sein du dispositif photovoltaïque est important. Afin d'étudier l'influence du sodium sur des couches minces de CIGSe déposées à différentes températures de substrat, les différentes couches minces de Mo précédemment étudiées ont été utilisées.

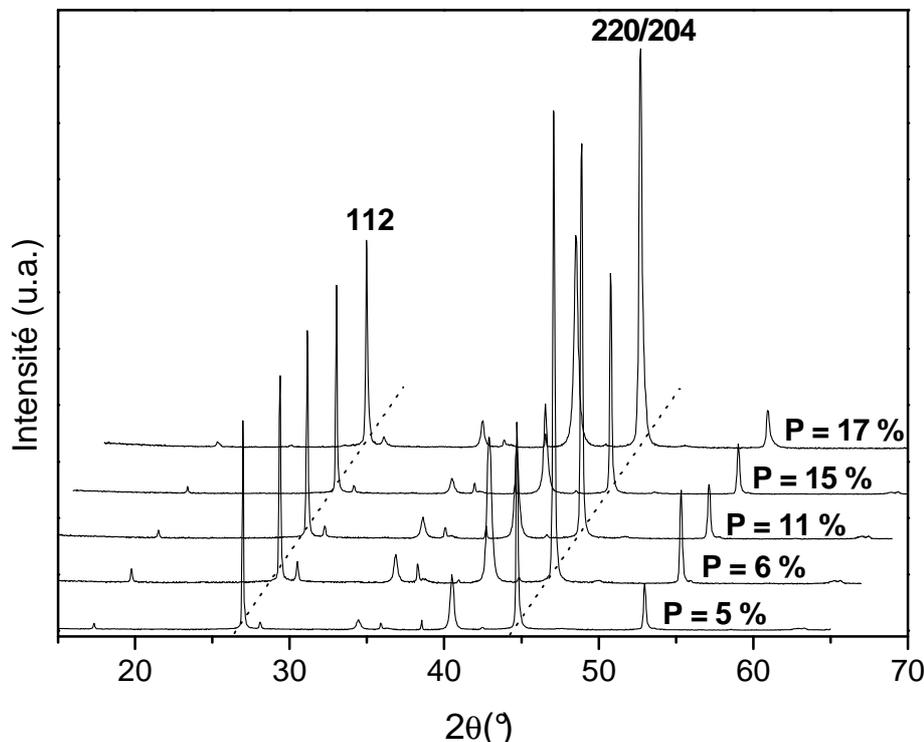
#### **IV.2.2. Influence de la porosité sur la croissance des couches minces de CIGSe**

Les couches minces de CIGSe ont été déposées pour des températures de substrat de 450, 500, 550 et 600 °C sur des couches de Mo dont la porosité évolue de 5 % à 17 %. Premièrement, les couches minces de CIGSe ont été analysées par MEB (Fig.65). Celles-ci présentent une morphologie différente en fonction de la température du substrat utilisée comme déjà remarqué (cf.III.2.1.). De plus, les couches de CIGSe déposées à  $T_{\text{sub}} = 450$  °C ont une structure composée de grains relativement larges par rapport au dépôt déjà effectué à  $T_{\text{sub}} = 400$  °C (cf.III.2.1.). Cependant, les couches de CIGSe ne sont pas ou peu influencées par la porosité du Mo pour une température de substrat donnée. Cette étude est représentative de la gamme de porosité étudiée (5 % à 17 %).



**Figure 65** : Images MEB de cellules solaires à base de CIGSe déposé à des températures de substrat de 450 °C, 500 °C, 550 °C et 600 °C sur des couches de molybdène dont la porosité est de 6 % (à gauche) et 15 % (à droite).

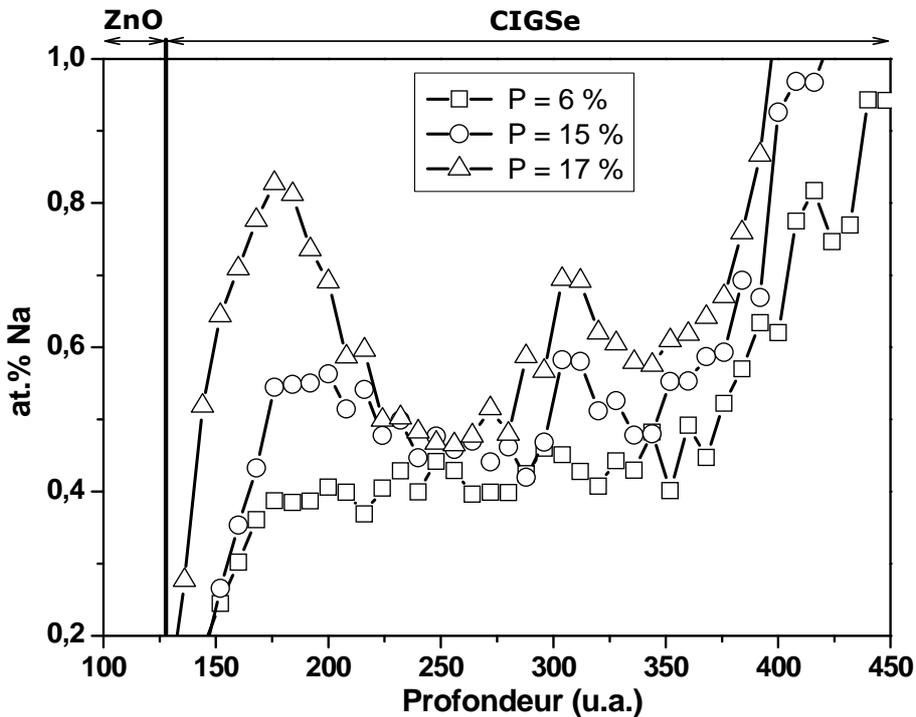
L'ensemble des couches minces de CIGSe a également été analysé par DRX. Ci-dessous sont présentés les diagrammes DRX (Fig.66) normalisés sur le pic 112 pour les couches minces de CIGSe déposées à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$ . Dans le cadre de cette étude, il semble qu'il n'existe pas de corrélation directe entre l'orientation cristalline du CIGSe et la porosité du molybdène. Cette étude a également été réalisée sur les différentes couches minces déposées aux différentes températures de substrat énoncées précédemment. Elle met en évidence que l'orientation cristalline pour une température de substrat donnée n'est pas strictement dépendante de la porosité du molybdène.



**Figure 66** : Diagrammes DRX normalisés sur le pic 112 de cellules solaires à base de CIGSe déposé à  $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$  sur des couches minces de Mo dont la porosité varie entre 5 et 17 %.

Ainsi, les propriétés morphologiques et structurales du CIGSe ne sont pas affectées par la porosité du molybdène lorsque celle-ci est comprise entre 5 % et 17 %. Ceci a également été observé dans le cadre du 3-stage process.

Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés à l'influence de la porosité du Mo sur la teneur en Na au sein du CIGSe. Afin d'évaluer celle-ci, des analyses SIMS ont été effectuées (Fig.67). A défaut d'avoir pu effectuer les analyses SIMS sur les couches de CIGSe déposées par le procédé CUPRO, nous présentons ci-dessous les profils de sodium en fonction de 3 porosités différentes : 6 %, 15 % et 17 % réalisés sur des couches de CIGSe déposées par un procédé 3-stage. Cette étude est extrapolable au cas du CUPRO.



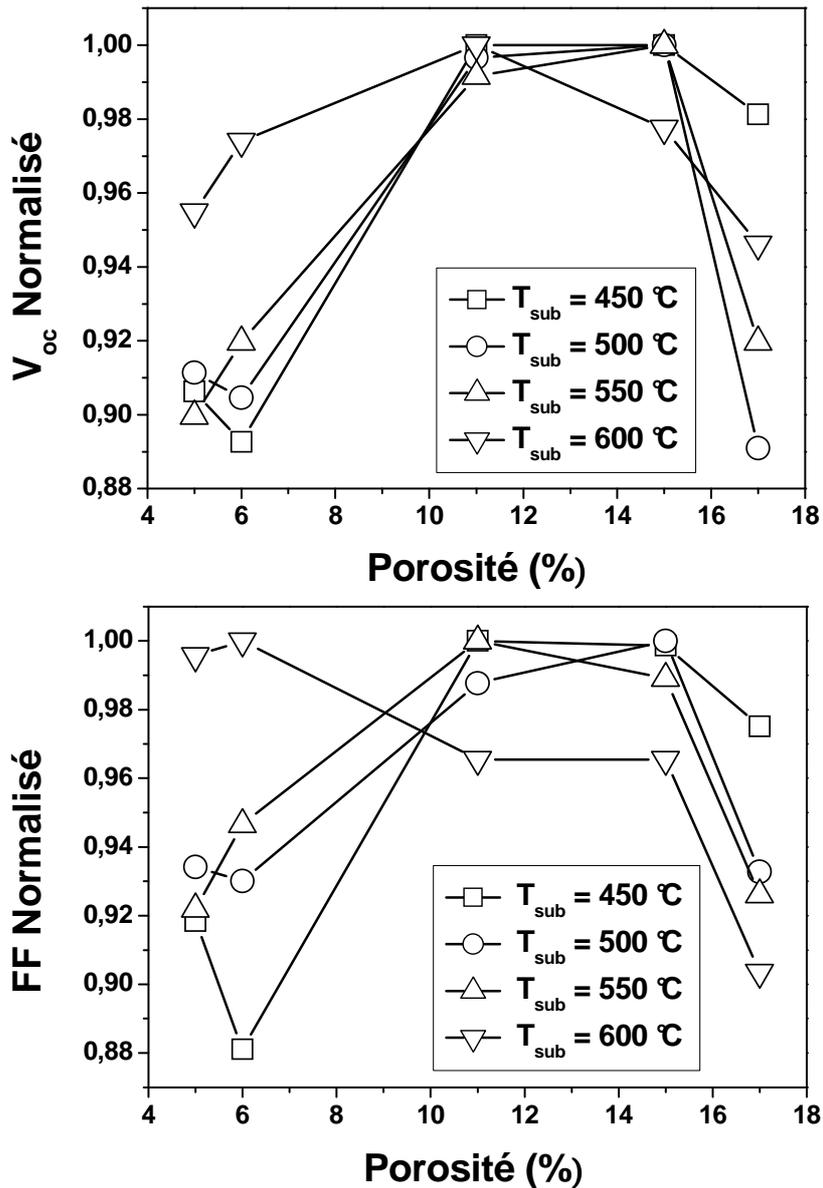
**Figure 67** : Profils de composition en sodium dans les couches de CIGSe dont les porosités respectives sont de 6, 15 et 17 %.

Cette étude montre que le pourcentage de Na augmente avec la porosité du Mo. Ceci est en accord avec les mesures de réflectivité puisque l'augmentation de la porosité favorise la diffusion du sodium à travers le Mo.

De plus, par des mesures SIMS effectuées sur des couches de Mo ayant été recuites à 440 °C et 550 °C, K.Granath *et al.* [141] ont noté que plus la température de substrat est importante et plus la teneur en sodium au sein du Mo est importante. La concentration en Na a, de plus, été estimée pour être de 0,06 % atomique à  $T_{\text{sub}} = 440$  °C et de 0,14 % atomique à  $T_{\text{sub}} = 550$  °C. Ainsi, l'augmentation de la température du substrat favoriserait la diffusion du sodium dans le CIGSe.

**IV.2.3. Influence de la porosité sur les performances photovoltaïques des couches minces de CIGSe**

Après avoir évalué l'influence de la porosité du Mo sur les caractéristiques morphologiques ainsi que structurales du CIGSe pour différentes températures de substrat, des dispositifs photovoltaïques ont été réalisés et analysés. Ci-dessous (Fig.68) sont présentées les différentes caractéristiques ( $V_{oc}$ , FF) photovoltaïques normalisées en fonction de la porosité du Mo.



**Figure 68** : Evolution du  $V_{oc}$  et du FF en fonction de la porosité du Mo et de la température de substrat ( $T_{sub}$ ).

Les  $V_{oc}$  pour chaque température de substrat sont les plus élevés pour une porosité comprise entre 11 et 15 %. De plus, le  $V_{oc}$  est plus largement affecté lorsque la température du substrat diminue. Au même titre que le  $V_{oc}$ , les FF sont les plus élevés pour une porosité

comprise entre 11 et 15 % pour des températures de substrat comprises entre 450 °C et 550 °C alors que pour  $T_{\text{sub}} = 600$  °C, l'optimum se situe pour une porosité de 6 %.

Lorsque la température du substrat est basse ( $T_{\text{sub}} = 450$  °C), une couche de Mo avec une porosité élevée ( $P = 17$  %) permet d'atteindre des  $V_{\text{oc}}$  et des FF importants. Tandis que lorsque la température du substrat est élevée ( $T_{\text{sub}} = 600$  °C), une couche de Mo avec une faible porosité ( $P = 6$  %) permet d'atteindre des  $V_{\text{oc}}$  et des FF importants. Il existe donc un pourcentage optimal de sodium pour une température de dépôt donnée. Cependant, les pertes observées lorsque la température du substrat varie peuvent être soit d'origine cristalline ou/et électronique.

**1- Origine cristalline:** Pour une couche polycristalline de CIGSe constituée de gros grains à une température supérieure à  $T_{\text{sub}} = 500$  °C, l'apport de sodium qui ségrège au sein des défauts et aux joints de grains [142] doit être moins important car le matériau contient moins de défauts cristallins. Tandis que pour une couche polycristalline constituée de petits grains à une température inférieure à  $T_{\text{sub}} = 475\text{-}500$  °C, l'apport de sodium doit être plus important afin de combler la densité plus importante de défauts cristallins.

De plus, lorsque le Na est en excès au sein du matériau pour des températures de substrat élevées ( $T_{\text{sub}} = 600$  °C), il ségrègerait aux joints de grains. Cette présence de Na aux joints de grains contribuerait à diminuer la résistance parallèle comme suit :

Porosité (%)	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
5	2515
6	2200
11	2283
15	1195
17	180

**Tableau 11:** Evolution de la résistance parallèle en fonction de la porosité pour  $T_{\text{sub}} = 600$  °C.

D'après les observations reportées dans le cadre du procédé 3-stage, la diminution de la résistance parallèle affecterait essentiellement le facteur de forme.

**2- Origine électronique :** D'un point de vue électronique, la diminution de la tension de circuit-ouvert peut-être reliée à la diminution de la concentration en accepteurs  $N_A$  par la relation suivante [21]:

$$\Delta V_{oc} = \frac{2kT}{q} \ln \sqrt{\frac{N_A}{N_{A0}}}$$

Afin de définir les variations de tension de circuit-ouvert, il est important de prendre en compte les 3 observations suivantes :

## Chapitre IV : Synthèse rapide et à basse température d'absorbeurs CIGSe

1- La teneur en sodium au sein du CIGSe est fonction de la porosité du Mo.

2- D'après des mesures de capacitance, K.Granath *et al.* [141] ont montré que la concentration en accepteurs est augmentée par la présence de sodium et accroît donc la conductivité de type p du CIGSe. Ces états accepteurs seraient sous la forme de défauts intrinsèques tels que le  $\text{Na}_{\text{In}}$  ou le  $\text{Na}_{\text{Ga}}$  [143]. L'origine de cette augmentation de la concentration pourrait être également due à l'élimination de défauts anti-site donneurs tels que le  $\text{In}_{\text{Cu}}$  [19] ou à la neutralisation des lacunes de sélénium ( $\text{V}_{\text{Se}}$ ) [58].

3- L'augmentation de la température du substrat permet d'augmenter la diffusion du sodium.

Ainsi, la teneur en Na est directement corrélée à la température du substrat ainsi qu'à la porosité du molybdène. Les valeurs de  $V_{\text{oc}}$  révèlent que pour une porosité et une température de substrat élevées où la diffusion du sodium est très favorisée, la tension de circuit-ouvert chute. Al-Thani *et al.* [144] ont associé ces résultats à un excès de sodium au sein du CIGSe qui induirait des états profonds recombinants tandis que Wei *et al.* [58] ont attribué cette chute de  $V_{\text{oc}}$  à l'élimination de lacunes de cuivre ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) de type accepteur qui réduiraient la densité de trous.

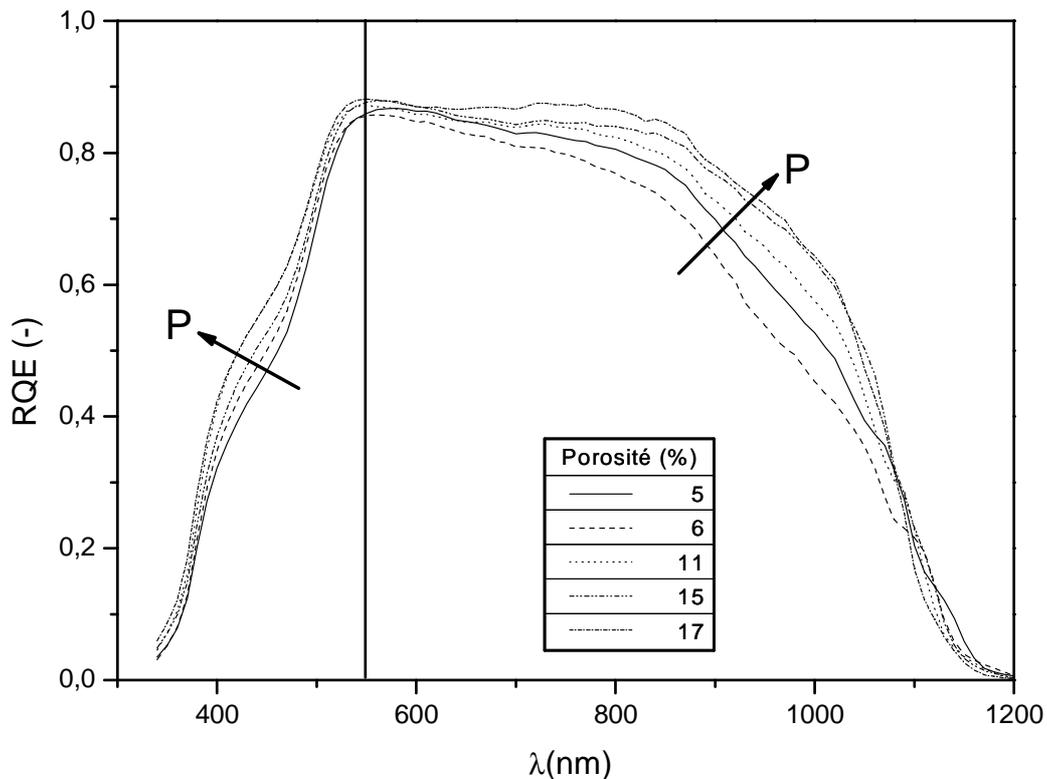
Le tableau 12 présenté ci-dessous énumère les paramètres photovoltaïques des meilleurs dispositifs photovoltaïques pour différentes températures de substrat. Ces résultats révèlent que, dans le cas du procédé CUPRO, les meilleurs rendements sont obtenus pour de basses températures ( $T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Le procédé CUPRO est sensible à la porosité du Mo et ainsi à la teneur en sodium au sein du CIGSe. Ainsi, un apport de sodium conséquent via l'utilisation de couches de molybdènes de porosités comprises entre 11 et 15 % permet d'obtenir des dispositifs supérieurs à 14 % à basse température.

$T_{\text{sub}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	450	500	550	600
$\eta \text{ (}\%)$	13,4	14,5	14,4	12,7
$V_{\text{oc}} \text{ (mV)}$	588	598	598	578
$J_{\text{sc}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	31,3	33,3	33,0	32,2
$\text{FF (}\%)$	73,2	72,9	73,0	68,1
<b>Mo Porosité (%)</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>11</b>	<b>11</b>

**Tableau 12** : Récapitulatif des meilleurs rendements obtenus en fonction de la température du substrat ( $T_{\text{sub}}$ ) et de la porosité du Mo.

D'après ce précédent tableau, nous remarquons que les densités de courant obtenues par mesures de rendement quantique varient entre 31,3 mA/cm<sup>2</sup> et 33,3 mA/cm<sup>2</sup>. La perte de

courant est plus importante à basse température ( $T_{\text{sub}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ci-dessous sont présentées les différentes mesures de rendement quantique (Fig.69) effectuées à  $T_{\text{sub}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différentes porosités.



**Figure 69** : Rendements Quantiques Externes de cellules solaires pour des absorbeurs de CIGSe déposés à  $T_{\text{sub}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des couches de Mo dont la porosité varie entre 5 et 17 %.

Pour une température de substrat de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , les résultats montrent que la collecte des porteurs photogénérés est dépendante de la porosité. Ainsi, une porosité importante entraîne une augmentation de la collecte aux courtes ( $\lambda < 550 \text{ nm}$ ) et aux grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 550 \text{ nm}$ ).

Aux courtes longueurs d'onde, la croissance du CdS semble différente. En effet, plus la porosité du Mo est importante (i.e. teneur en sodium importante), plus la couche de CdS serait fine. Ainsi, la présence importante de sodium aurait pour conséquence de minimiser les sites de nucléation du CdS ce qui entraînerait la formation de couches tampons de CdS d'épaisseur différente.

Aux grandes longueurs d'onde, la diminution de la collecte peut être attribuée à la présence d'une teneur trop importante de sodium qui réduirait la densité d'accepteurs. De plus, une réduction de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires peut être également à l'origine de cette diminution de courant par une présence plus importante de joints de grains et donc de défauts recombinants malgré une morphologie apparente similaire.

### Conclusion générale

La teneur en Na joue donc un rôle primordial sur les performances dispositifs photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> déposé par le procédé en 3 étapes CUPRO.

Le sodium diffuse au sein du CIGSe à travers le contact arrière. De plus, la caractérisation des couches de Mo a mis en évidence que la présence de sodium au sein du Mo à température ambiante est fonction de la porosité.

Pour une température de substrat donnée, une couche de Mo avec une porosité différente est nécessaire. Pour des couches minces de CIGSe déposées à basse température ( $450 \leq T_{\text{sub}}(^{\circ}\text{C}) \leq 500$ ), une couche de Mo avec une porosité de 15 % est requise alors qu'à haute température ( $500 < T_{\text{sub}}(^{\circ}\text{C}) \leq 600$ ), une couche de Mo avec une porosité de 11 % est souhaitable.

La teneur en sodium influe particulièrement sur la tension de circuit-ouvert ainsi que sur le facteur de forme. L'origine des différentes performances photovoltaïques peuvent être d'origine cristalline et/ou d'origine électronique.

En effet, une couche mince de CIGSe déposé à basse température est composée d'une densité de défauts plus importante qu'à haute température. Afin de "guérir" le matériau, une présence de sodium plus importante serait requise à basse température qu'à haute température.

En outre, une diminution de la densité de défauts donneurs due à la présence de Na, permettrait d'augmenter la tension de circuit-ouvert. Cependant, une teneur trop importante de sodium aurait pour conséquence de diminuer la tension de circuit-ouvert ainsi que le facteur de forme.



## CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de recherche avaient pour objectif d'obtenir des dispositifs photovoltaïques à haut rendement par la synthèse rapide d'absorbteurs de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  et à basse température. Afin d'atteindre ces 2 objectifs, il était nécessaire de mieux comprendre les mécanismes régissant la croissance des couches minces de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  lorsque celles-ci sont co-évaporées par un procédé en 3 étapes. Ce procédé de croissance implique 2 transitions de composition:

- 1- Composition sous-stœchiométrique en cuivre ( $0 < y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) < 1$ ) vers une composition sur-stœchiométrique en cuivre ( $y > 1$ ).
- 2- Composition sur-stœchiométrique en cuivre ( $y > 1$ ) vers une composition sous-stœchiométrique en cuivre ( $y < 1$ ).

L'état de l'art sur les procédés de croissance a révélé que jusqu'à présent, la recristallisation permettant l'obtention de larges grains à partir de petits grains était basée sur le transport amélioré des éléments du groupe III (In et Ga) à travers la phase liquide secondaire  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  qui ségrège quand le film est excédentaire en cuivre.

Cependant, nous avons défendu au sein de ce manuscrit que la transition 1 qui permet d'obtenir la synthèse de larges grains, i.e. diminution du volume occupée par les joints de grains, se réalise grâce à une migration des joints de grains. Ce modèle met en avant que la recristallisation nécessite d'atteindre la stœchiométrie (i.e.  $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ ) afin que les joints de grains migrent d'une position hautement énergétique défavorable avant recristallisation vers une position énergétique favorable après recristallisation.

Pour parvenir à cette conclusion, une étude détaillée du mécanisme de recristallisation a été réalisée. En effet, l'étude de la croissance a permis de mettre en évidence que:

- a. la recristallisation se situait proche de la stœchiométrie ( $y \approx 1$ ) pour  $0 < x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) < 0,3$ .
- b. la recristallisation était abrupte et indépendante de la composition initiale  $y_i$ .
- c. la recristallisation était thermiquement activée ( $T_{\text{sub}}(\text{CISe}) \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et ( $T_{\text{sub}}(\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2) \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Au cours de cette thèse, la réalisation de cellules solaires à base de CIGSe déposé à  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  a permis d'atteindre des rendements de 16 % avec des facteurs de forme de 76 %. Pour confirmer le point b, i.e. l'idée selon laquelle ce qui se déroule avant la recristallisation n'a pas d'influence sur l'absorbteur final, une approche séquentielle sur la réduction du temps de dépôt a été suivie. Elle a permis de mettre en évidence qu'une augmentation des flux d'évaporation par un facteur 10 durant la 1<sup>ère</sup> étape de croissance n'affecte pas les caractéristiques morphologiques, structurales et photovoltaïques. En effet, cette réduction de la 1<sup>ère</sup> étape a permis de diminuer de 9 min le temps de dépôt standard d'une couche mince. De plus, la diminution de la 2<sup>ème</sup> étape (étape de la recristallisation) de 6 min à 1 min a permis de confirmer le caractère abrupt de la recristallisation.

Seule la 3<sup>ème</sup> étape semble restrictive au niveau de la diminution du temps de dépôt. En effet, la diffusion préférentielle de l'In par rapport au Ga pour des flux importants ne permettrait pas d'aboutir à un composé homogène. La synthèse rapide d'absorbeurs a tout de même abouti à des rendements de 14 % pour des temps de dépôt de 6 min. Ainsi, par l'étude préliminaire des mécanismes de croissance de la couche absorbante, la synthèse rapide d'absorbeurs CIGSe a pu être effectuée.

Le point c révèle que la recristallisation nécessite une activation thermique de l'ordre de 400 °C pour les absorbeurs à base de CIGSe. De plus, l'ensemble des expériences menées dans le cadre de l'étude de l'influence de la température sur la recristallisation du CIGSe a montré que les caractéristiques photovoltaïques diminuent fortement lorsque la température de substrat diminue. Afin de palier à cette baisse des performances photovoltaïques à basse température, une étude portée sur l'influence de la porosité du contact arrière de molybdène a été menée. Celle-ci a permis de mettre en évidence que la porosité du molybdène a une influence directe sur la diffusion du Na au sein de la couche de CIGSe. La quantité de sodium présente au sein du CIGSe affecte plus particulièrement la tension de circuit-ouvert ainsi que le facteur de forme.

Ainsi, des rendements de l'ordre de 14 % ont pu être atteints pour des basses températures de substrat de 450 °C et 500 °C. Les rendements à basse température sont tout de même inférieurs de 2 % par rapport aux meilleurs rendements à haute température ( $T_{\text{sub}} = 600 \text{ °C}$ ).

Une étude plus importante des différentes propriétés du molybdène (influence de l'épaisseur, interface Mo/CIGSe) subséquentes aux conditions de dépôt du molybdène (puissance de pulvérisation de la cible, nombre de passages du substrat sous la cible) pourra permettre d'atteindre des performances à basse température équivalentes à celles obtenues à haute température.

Le succès de la filière CIGSe dépend directement de sa capacité à produire des modules CIGSe à haut rendement et à bas coût. Par le biais des travaux effectués durant cette thèse, nous avons démontré la possibilité de réaliser des couches de CIGSe rapidement et à basse température par une technique de dépôt sous vide (la co-évaporation) utilisée industriellement. Ainsi, la transposition à l'échelle industrielle des différents résultats de cette thèse pourrait permettre à la filière CIGSe de réduire les coûts de fabrication liés à la production d'absorbeurs CIGSe et donc de rendre l'industrie du CIGSe encore plus compétitive vis-à-vis des autres filières photovoltaïques.

## Références bibliographiques

- [1] TheCopenaghendidiagnosis2009.  
[http://www.ccrcc.unsw.edu.au/Copenhagen/Copenhagen\\_Diagnosis\\_HIGH.pdf](http://www.ccrcc.unsw.edu.au/Copenhagen/Copenhagen_Diagnosis_HIGH.pdf)
- [2] **GIEC**, *Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*, (2008), [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
- [3] S.poignant " Rapport d'information sur l'énergie photovoltaïque", 16 juillet 2009.  
[http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/0907\\_Rapport\\_Poignant\\_PV.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/0907_Rapport_Poignant_PV.pdf)
- [4] Christian Ngô "Panorama Energétique " Ecole Energie et Recherche, Frejus (2008).
- [5] A.Feltrin, A.Freundlich, "*Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*" *Ren. Energy* **33** (2008) 180.
- [6] PV Status Report 2009, <http://re.jrc.ec.europa.eu/refsys/pdf/PV-Report2009.pdf>
- [7] <http://www.electroiq.com/index/display/semiconductors-articledisplay/2739788581/articles/Photovoltaics-World>.
- [8] **EPIA**, *Global market outlook for photovoltaics until 2014*, (2010), [www.epia.org](http://www.epia.org)
- [9] <http://2009.thinfilconference.org/presentations.html>, Back End, Thin Film module technology
- [10] [http://www.zsw-bw.de/fileadmin/ZSW\\_files/Infoportal/Presseinformationen/docs/pi11-2010-ZSW-Weltrekord2-DS-CIGS.pdf](http://www.zsw-bw.de/fileadmin/ZSW_files/Infoportal/Presseinformationen/docs/pi11-2010-ZSW-Weltrekord2-DS-CIGS.pdf).
- [11] M. A. Green *et al.*, *Solar cell efficiency tables (Version 36)*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (juin 2010).
- [12] Photon International Magazine "*The next frontier in CIGS thin films*" Juillet 2010.
- [13] L.Stolt "*Global Survey on CIGS Solar Module Production*", 24<sup>th</sup> EPVSEC, (2009) Hambourg.
- [14] S.Hegedus "*Thin film solar modules: the low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers*" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **14** (2006) 393.
- [15] H.Mathieu, "*Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*" 5<sup>ème</sup> Ed.: Paris Dunod, 2004.
- [16] D.Abou-Ras, Helmholtz Center Berlin for Materials and Energy, Allemagne.
- [17] U.Rau, M.Schmitt, F.Engelhardt, O.Seifert, J.Parisi, W.Riedl, J.Rimmasch and F.Karg "*Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*" *Sol. State Comm.* 107 (1998) 59.

- [18] L.Kronik, D.Cahen, and H.W.Schock, "Effect of Na on CuInSe<sub>2</sub> and its solar cell performance" Adv. Mater. **10** (1998) 31.
- [19] S.H.Weï, S.B.Zhang, and A.Zunger, "Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe<sub>2</sub> thin films" J. Appl. Phys. **85** (1999) 7214.
- [20] M.Bodegård, L.Stolt, and J.Hedström, *The influence of Na on the grain structure of CIS films for photovoltaic applications*, Proc. 12<sup>th</sup> EUPVSEC, Amsterdam (1994) 1743.
- [21] M.Ruckh, D.Schmid, M.Kaiser, R.Schäffler, T.Walter, and H.W.Schock "Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films" Sol.Energy Mat. Sol.Cells **41** (1996) 335.
- [22] V.Lyahovitskaya, Y.Feldman, K.Gartsman, H.Cohen, C.Cytermann, and D.Cahen, "Na effects on CuInSe<sub>2</sub>: distinguishing bulk from surface phenomena" J. Appl. Phys. **91** (2002) 4205.
- [23] D.Rudmann, G.Bilger, M.Kaslin, F. J.Haug, and H.Zogg, "Effects of NaF coevaporation on structural properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films" Thin Solid Films **431** (2003) 37.
- [24] J.H.Scofield, A.Duda, D.Albin, B.L.Ballard, and P.Predecki, "Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells" Thin Solid Films **260** (1995) 26.
- [25] M.Nishiwaki, N.Kohara, T.Negami, and T.Wada, "MoSe<sub>2</sub> layer formation at Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo Interfaces in High Efficiency Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Solar Cells" Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L71.
- [26] L.Assmann, J.C.Bernede, A. Drici, C. Amory, E. Halgand and M. Morsli, "Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties" Appl. Surface Science 246 (2005) 159.
- [27] J.Kessler, K.-O.Velthaus, M.Ruckh, R.Laichinger, H.-W.Schock, D.Lincot, R.Ortega, J.Vedel "Chemical bath deposition of CdS on CuInSe<sub>2</sub>, etching effects and growth kinetics", 6<sup>th</sup> IPSEC, 1005 (1992) New Delhi, India.
- [28] S.Spiering, D.Hariskos, M.Powalla, N.Naghavi, and D.Lincot, "Cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar modules with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layer by ALCVD" Thin Solid Films **431-432** (2003) 359.
- [29] C.Platzer-Björkman, J.Kessler, and L.Stolt, "Atomic layer deposition of Zn(O,S) buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells", 3<sup>rd</sup> WCPEC (2003), Osaka.
- [30] J.Kessler, J.Norling, O.Lundberg, J.Wennerberg, and L.Stolt, "Optimization of RF-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based devices", 16<sup>th</sup> EPVSEC (2000), Glasgow.
- [31] B.J.Stanbery, "Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices," Crit.Rev. Solid State, **27** (2002) 73.
- [32] R. Herberholz, H. W. Schock, U. Rau, J. H. Werner, T. Haalboom, T.Godecke, F. Ernst et C. Beilharz, K. W. Benz and D. Cahen, "New aspects of phase segregation and junction formation in CuInSe<sub>2</sub>", 26<sup>th</sup> IEEE PVSC, (1997) Anaheim.
- [33] A.Luque and S.Hegedus "Handbook of photovoltaic science and engineering" Chichester: Wiley, 2003.

- [34] W.Paszkwicz, R.Lewandowska, R.Bacewicz, J. Alloy Compd. 362 (2004) 241–247.
- [35] Thèse de Marc Souilah "*Etude cristallographique de semi-conducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces*" (2006-2009).
- [36] J.C.W.Folmer, J.A.Turner, R.Noufi, and D.Cahen, "*Structural and solar conversion characteristics of the  $(\text{Cu}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  system*" J. Electrochem. Soc., **132**, (1985)1319.
- [37] A.Rockett, "Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Crystal Growth, Structure and Properties" séminaire IMN.
- [38] T.Wada, N.Kohara, T.Negami, and M.Nishitani, "*Growth of CuInSe<sub>2</sub> crystals in Cu-rich Cu-In-Se thin films*" J. Mater. Res., **12** (1997) 1456.
- [39] M.R.Balboul, H.W.Schock, S.A.Fayak, A.Abdel El-Aal, J.H.Werner and A.A.Ramadan, "*Correlation of structure parameters of absorber layers with efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cel*", Appl. Phys. A **92** (2008) 557.
- [40] M.I.Alonso, M.Garroga, C.A.Durante Rincon, E.Hernandez and M.Leon, "*Opticals fucntions of chalcopyrite  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  alloys*", Appl. Phys. A **74** (2002) 659
- [41] I.Repins, M.Contreras, Y.Romero, Y.Yan , W.Metzger, J.Li, S.Johnston, B.Egaas , C.DeHart, J.Scharf , BE McCandless and R.Noufi "*Characterization of 19,9 % - efficienct CIGS Absorbers*" Prog. Photovolt: Res. Appl. **14** (2006) 393.
- [42] J.J.Loferski, "*Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion*", J. Appl. Phys. **27** (1956) 777.
- [43] S.B.Zhang, S.H.Weil and A.Zunger, "*Defect physics of the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor*" Phys. Rev. B **57** (1998) 9642.
- [44] A.Rockett, R.W.Birkmire (1991) "*CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications*" J. Appl. Phys. **70**, (1991) R 81.
- [45] R.Noufi, R.Axton, C.Herrington and S.K.Deb "*Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe<sub>2</sub>*" Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 668.
- [46] B.Tell, J.L.Shay and H.M.Kasper, "*Room-Temperature Electrical Properties of Ten I-III-VI<sub>2</sub> Semiconductors*" J. Appl. Phys. **43** (1975) 2469.
- [47] R. Noufi, Y. Yan, J.AbuShama, K.Jones, and M.Al-Jassim, "*Investigation of the microstructure of CIGS thin films used in high-efficiency devices*" 29<sup>th</sup> IEEE (2002), New Orleans.
- [48] J.S.Park, Z.Dong, S.Kim, and J.H.Perepezko, "*CuInSe<sub>2</sub> phase formation during Cu<sub>2</sub>Se/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> interdiffusion reaction*" J. Appl. Phys., **87** (2000) 3683.

- [49] D.Rudmann, F.-J.Haug, M.Kaelin, H.Zogg, A.N.Tiwari, and G.Bilger, "Low Temperature Growth of CIGS Thin Films for Flexible Solar Cells" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 668 (2001) H3.8.1.
- [50] S.H.Weï and A.Zunger, "Band offsets at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction", Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2549.
- [51] A.J.Nelson, D.W.Niles, D.Rioux, R.Patel and H.Hochst, "Soft x-ray photoemission investigation on the effect of In doping in CdS/CuInSe<sub>2</sub> heterojunction formation", J. Appl. Phys. **72** (1992) 5888.
- [52] T.Minemoto, T.Matsui, H.Takakura, Y.Hamakawa, T.Negami, Y.Hashimoto, T.Uenoyama and M.Kitagawa, "Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation", Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67** (2001) 83.
- [53] R.Klenk, "Characterization and modeling of chalcopyrite solar cells", Thin Solid Films **387** (2001) 135.
- [54] S.B.Zhang and S.H.Weï, "Reconstruction and energetics of the polar (112) and (-1-1-2) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe<sub>2</sub>", Phys. Rev. B **65** (2002) 081402.
- [55] D.Schmid, M.Ruckh, F.Grunwald and H.W.Schock, "Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>", J. Appl. Phys. **73** (1993) 2902.
- [56] M.Morkel, L.Weinhardt, B.Lohmüller, C.Heske, E.Umbach, W.Riedl, S.Zweigart and F.Karg, "Flat conduction-band alignment at the CdS-CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar cell heterojunction", Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 4482.
- [57] M.A.Contreras, H.Wiesner, D.Niles, K.Ramanathan, R.Matson, J.Tuttle, J.Keane and R.Noufi, "Defect chalcopyrite Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> materials and high-Ga content Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells", 25<sup>th</sup> IEEE PVSEC (1996) Washington.
- [58] D.Cahen and R.Noufi, "Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe<sub>2</sub> solar cell performance", Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 558
- [59] R.Herberholz, U.Rau, H.W.Schock, T.Haalboom, T.Gödecke, F.Ernst, C.Beilharz, K.W.Benz and D.Cahen, "Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>", Eur. Phys. J. Appl. Phys. **6** (1999) 131.
- [60] J.Kessler, C.Chityuttakan, J.Lu, JSchöldström and L.Stolt, "Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown with a Cu-Poor/Rich/Poor sequence: Growth model and structural consideration", Prog. Photovolt: Res. Appl. **11** (2003) 319.
- [61] J.Kessler, D.Schmid, S.Zweigart, H.Dittrich and H.W.Schock, "CuInSe<sub>2</sub> film formation from sequential depositions of In(Se):Cu:Se", Proc. 12th EUPVSEC, Amsterdam (1994) 648.

- [62] R.A.Mickelsen and W.S.Chen, "*High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe<sub>2</sub> solar cell*", Appl. Phys. Lett., **36** (1980) 371.
- [63] R.A.Mickelsen and W.S.Chen, "*Development of a 9,4 % efficient thin-film CuInSe<sub>2</sub>/CdS solar cell*", Proc. 15<sup>th</sup> IEEE PVSC, Kissimmee (1981) 800.
- [64] J.Kessler, J.Schöldström and L.Stolt, "*Rapid Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth using "End Point Detection"*", Proc. 28th IEEE PVSC, Anchorage (2000) 509.
- [65] M.Bodegård, J.Kessler, O.Lundberg, J.Schöldström and L.Stolt, "*Growth of Co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> – The Influence of Rate Profiles on Film Morphology*" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **668** (2001) H2.2.1.
- [66] W.N.Shafarman and J. Zhu "*Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films and devices*" Thin Solid Films **361**(2000) 473.
- [67] R. Gay *et al.*, Proc. 12th Euro. Conf. Photovoltaic Solar Energy Conversion, 935–938 (1994).
- [68] D.Lincot, JF.Guillemoles, S.Taunier, D.Guimard, J.Sicx-Kurdi, A.Chaumont, O.Roussel, O.Ramdani, C.Hubert, J.P.Fauvarque, N.Bodereau, L.Parissi, P.Panheleux, P.Fanouillere, N.Naghavi, P.P.Grand, M.Benfarah, P.Mogensen and O.Kerrec "*Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition*" Sol. Energy **77** (2004) 737.
- [69] V.K.Kapur, A.Bansal, P.Le and O.I.Asensio "*Non-vacuum processing of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks*", Thin Solid Films **431** (2003) 53.
- [70] J.Van Duren, D.Jackrel, F.Jacob, C.Leidholm, A.Pudov, M.Robinson and Y.Roussillon "*The next generation in thin film photovoltaic process technology*" 17<sup>th</sup> IPSEC 2007; Fukuoka, Japan.
- [71] DB.Mitzi, M. Yuan, W.Liu, A.Kellock, SJ.Chey, V.Deline and AG. Schrott "*A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device*" Adv Mat. **20** (2008) 3657.
- [72] Y.Tanaka, N.Akema, T.Morishita, D.Okumura and K.Kushiya "*Improvement of Voc upward of 600mV/cell with CIGS-based absorber prepared by selenization/sulfurization*" 17<sup>th</sup> EPVSEC, (2001) Munich.
- [73] Bernhard Dimmler and Rolf Wächter "*Manufacturing and application of CIS solar modules*" Thin Solid Films **515** (2007) 5973.
- [74] J.Kessler, H.Dittrich, F.Grunwald, H.Schock "*Low pressure vapor phase selenization of Cu-In films without H<sub>2</sub>Se*" 10<sup>th</sup> EPVSEC (1991) Lisbonne.
- [75] Karg *et al.*, "*Novel Rapid-Thermal-Processing for CIS Thin-Film Solar Cells*" 23<sup>rd</sup> IEEE PVSC (1993) Louisville.

- [76] D.Tarrant et K.Erner "*I-III-VI multinary solar cells based on CuInSe<sub>2</sub>*" 23<sup>rd</sup> IEEE PVSC (1993) Louisville.
- [77] J.M.Stewart, W.S.Chen, W.E.Devaney, and R.A.Mickelsen, "*Thin film polycrystalline CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells*" 7th ICTMC (1987), Pittsburgh.
- [78] A.M.Gabor, J.Tuttle, D.S.Albin, R.Matson, A.Franz, D.Niles, M.A.Contreras, A.M.Hermann, and R. Noufi, "*A microstructural comparison of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown from Cu<sub>x</sub>Se and (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursors*" *MRS Spring Meeting (1994)* 143.
- [79] R.Klenk, T.Walter, H.W.Schock, and D.Cahen, "*A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe<sub>2</sub> by Multisource Physical Vacuum Evaporation*" *Adv. Mater.*, **5** (1993) 114.
- [80] J.R.Tuttle, M.A.Contreras, A.Tennant, D.Albin, and R.Noufi, "*High efficiency thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based photovoltaic devices: Progress towards a universal approach to absorber formation,*" 23<sup>th</sup> IEEE PVSC **5**(1993) Louisville.
- [81] M.Marudachalam, R.W.Birkmire, H.Hichri, J.M.Schultz, A.B.Swartzlander and M.Al-Jassim "*Phases, morphology, and diffusion in CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin films*" *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 2896.
- [82] D.J.Shroeder, G.D.Berry, and A.A.Rockett, "*Gallium diffusion and diffusivity in CuInSe<sub>2</sub> epitaxial layers*" *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 4068.
- [83] C.Lei, A.Rockett, I.M.Robertson, W. N. Shafarman and M. Beck "*Void formation and surface energies in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*" *J. Appl Phys.* **100** (2006) 073518.
- [84] K.Garstman, L.Cherniak, V. Lyahovitskaya, D.Cahen, V.Didik, V.Kozlovsky, R.Malkovic, E.Skoryatina and V. Usacheva "*Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe<sub>2</sub>*" *J.Appl. Phys.* **82** (1997) 4282.
- [85] M.Marudachalam, I.Hichri, R.Birkmire, J.M. Schultz, A.B. Swartzlander and M.Al-Jassim, 25<sup>th</sup> IEEE, Washington DC, 1996, pp. 805-7.
- [86] O.Lundberg, J.Lu, A.Rockett, M.Edoff, and L.Stolt, "*Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cells*" *J.Phys. Chem. Solids* **64** (2003) 1499.
- [87] J.Kessler, J.Schöldström, and L.Stolt, "*Analysis of CIGS films and devices resulting from different Cu-rich to Cu-poor transitions*", 17<sup>th</sup> EPVSEC **2** (2001)1019.
- [88] A.Gabor, J.Tuttle, D.Albin, A.Tennant, M.A.Contreras, R.Noufi, and A. M. Hermann, "*High efficiency polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells*" 12<sup>th</sup> AIP-Conference-Proceedings **303** (1994) 59.

- [89] S.Zweigart, T.Walter, C.Koble, S.M.Sun, U.Ruhle, and H.W.Schock, "*Sequential deposition of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>*" 1<sup>st</sup> WCPEC, **1**(1994) 60.
- [90] S.Nishiwaki, T.Satoh, S.Hayashi, Y.Hashimoto, S.Shimakawa, T.Negami, and T.Wada, "*Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films from Cu-Se/In-Ga-Se precursors for high-efficiency solar cells*" Sol. Energy Mater. Sol. Cells **67** (2001) 217.
- [91] A.M.Gabor, J.R.Tuttle, D.S.Albin, M.A.Contreras, R.Noufi, and A.M.Hermann, "*High-Efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> Solar-Cells Made from (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Precursor Films*" Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 198.
- [92] R.Scheer, A.Neisser, K.Sakurai, P.Fons, and S.Niki, "*Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> growth studies by in situ spectroscopic light scattering*" Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 2091.
- [93] S.Nishiwaki, T.Satoh, S.Hayashi, Y.Hashimoto, T.Negami, and T.Wada, "*Preparation of CIGS thin films from In-Ga-Se precursors for high-efficiency solar cells,*" J. Mater. Res., **14** (1999) 4514.
- [94] A.Gabor, J.Tuttle, M.H.Bode, A.Franz, A.Tennant, M.A.Contreras, R.Noufi, D. G. Jensen, and A. M. Hermann, "*Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films grown from (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursors*" Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **41** (1996) 247.
- [95] M.A.Contreras, J.Tuttle, A.Gabor, A.Tennant, K.Ramanathan, S.Asher, A.Franz, J.Keane, L.Wang and R.Noufi "*High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells*" Sol.Energy Mater. Sol. Cells **41** (1996) 231.
- [96] M.Nishitani, T.Negami and T.Wada, "*Composition monitoring method in CuInSe<sub>2</sub> thin film preparation*",Thin solid films **258** (1995) 313.
- [97] R.Hunger, K.Sakurai, A.Yamada, P.Fons, K.Iwata, K.Matsubara and S.Niki "*In situ deposition rate monitoring during the three-stage-growth process of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber films*" Thin Solid Films **431** (2003) 165.
- [98] T.Negami, M.Nishitani, N.Kohara, Y.Hashimoto and T.Wada. "*Real Time Composition Monitoring Methods in Physical Vapor Deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films*" Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **486** (1996) 267.
- [99] R.Scheer, A.Neisser, K.Sakurai, P.Fons and S.Niki "*CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> growth studies by in situ spectroscopic light scattering*" Appl. Phys. Lett. **82** (1996).
- [100] C. A.Kaufmann, A.Neisser, R.Klenk and R.Scheer, "*Transfer of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control*, Thin Solid Films **480** (2005) 515.

- [101] N.Kohara, T.Negami, M.Nishitani and T.Wada, "*Preparation of device-quality Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited by co-evaporation with composition monitor*", Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 1141.
- [102] J.Scholdstrom, U.Zimmerman and M.Edoff "*Dynamic radiative properties of the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layer during the co-evaporation process*" Prog. Photovolt: Res. Appl. **18** (2010) 321.
- [103] J.Abushama, R.Noufi, S.Johnston, S.Ward and X.Wu "*Improved performance in CuInSe<sub>2</sub> and surface modified CuGaSe<sub>2</sub> solar cells*" 31<sup>st</sup> IEEE PVSC (2005) Lake Buena Vista.
- [104] L.Stolt, J.Hedström, J.Kessler, M.Ruckh, K-O Velthaus, and H-Werner Schock "*ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance*" Appl.Phys.Lett. **62** (1993) 597.
- [105] E.P.Zaretskaya, V.F.Gremenyuk, V.B.Zaleskii, V.A.Ivanov, I.V.Viktorov, V.I.Kovalevskii, O. V. Ermakov, and T. P.Leonova, "*The properties of CuInSe<sub>2</sub> films obtained by selenation of Cu-In layers*" technical physics **45** (2000)1371.
- [106] Thèse de John R. Tuttle "*An optical and microstructural characterization study and microstructural model of co-evaporated polycrystalline thin film CuInSe<sub>2</sub> for photovoltaic applications*" 1990.
- [107] W.Witte, R.Kniese and M.Powalla, "*Raman investigations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films with various copper contents*" Thin Solid Films **517** (2008) 867
- [108] S.Niki, P.J.Fons, A.Yamada, Y.Lacroix, H.Shibata, M.Nishitani, T.Negami, T.Wada and H.Oyanagi "*Effects of the surface Cu<sub>2-x</sub>Se phase on the growth and properties of CuInSe<sub>2</sub> films*" Appl Phys Lett., **74** (1999) 1630.
- [109] J.F.Guillemolles "*Stability of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells : a thermodynamic approach*" Thin films solid **361** (2000) 338.
- [110] S.Jianyun, W.K. Kim, S. Shunli, C.Maoyou, C.Song, and T.J.Anderson, "*Thermodynamic description of the ternary compounds in the Cu-In-Se system*" Rare Metals **25** (2006) 481.
- [111] C.-M.Xu, X.-L.Xu, J.Xu, X-J.Yang, J.Zuo, N.Kong, W.-H.Huang and H.-T.Liu "*Composition dependence of the Raman A<sub>1</sub> mode and additional mode in tetragonal Cu-In-Se thin films*" Semicond. Science and Techn. **19** (2004) 1201.
- [112] H.Tanino, T.Maeda, H.Fujikake, H.Nakanishi, S.Endo and T.Irie, "*Raman spectra of CuInSe<sub>2</sub>*" Physic Review B **45** (1992) 323.
- [113] G.Hanna, T.Glatzel, S.Sadewasser, N.Ott, H.P. Strunk, U. Rau and J.H. Werner "*Texture and electronic activity of grain boundaries in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films*" Appl. Phys.A **82** (2006) 1.
- [114] T.Schlenker, V.Laptev, H.W. Schock and J.H. Werner, "*Substrate influence on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film texture*" Thin Solid Films **480** (2005) 29.
- [115] J. R.Tuttle, D. S. Albin and R. Noufi, "*Thoughts on the microstructure of polycrystalline thin film CuInSe<sub>2</sub> and its impact on material and device performance*", Solar Cells **30** (1991) 21.
- [116] R.Klenk, T.Walter, D.Schmid and H.W.Schock "*Growth Mechanisms and diffusion in multinary and multilayer chalcopyrite thin films*" Jpn.j.Appl.Phys. **32** (1993) 57.

- [117] A.Chirila, D.Bremaud, D.Guettler, S.Buecheler, R.Verma,S.Seyrling, S. Nishiwaki, C.Hibberd, G.Bilger and A.N.Tiwari "*CIGS solar cells grown by a three-stage process with different evaporations rates*" MRS 2009 San Francisco.
- [118] J.Kessler, C.Chityuttakan, J.Lu, J.Schöldström and L.Stolt, "*Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films using a Cu-Poor/Rich/Poor sequence: substrate temperature effects*", Thin Solid Films **431-432** (2003) 1.
- [119] L.Zhang, Q.He, W-L. Jiang, F-F Liu, C-J.Li and Yun Sun "*Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>*" Sol.Energ.Mater & Sol.Cells **93** (2009) 114.
- [120] M.A. Contreras, A. Romero, D.Young "*Optimization of CuGaSe<sub>2</sub> for wide-bandgap solar cells*", 3r WCPEC (2003) Osaka.
- [121] Ryne P. Raffaele, Science and Technology Perspectives on R&D Partnerships, National Center for Photovoltaics, NREL, *the 22<sup>nd</sup> NREL industry growth forum*, NREL/PR-520-47126, (2009).
- [122] U.Zimmermann, M.Ruth, M.Edoff "*Cadmium-Free CIGS mini-modules with ALD- grown Zn(O,S)- based buffer layers*" 21<sup>st</sup> EPVSEC Dresden, 2006
- [123] R. D. Doherty, D. A. Hugues, F. J. Humphreys, J. J. Jonas, D. J. Jensen, M. E.Kassner, W. E. King, T. R. McNelley, H.J. McQueen and A. D.Rollett "*Current issues in recrystallization: a review*" Materials Science and Engineering **A238** (1997) 219.
- [124] O.Dimitrov "*Migration des joints de grains: La Migration des Joints Intergranulaires*" Journal Physique Colloques **36** (1975) C4-319-C4-332.
- [125] J.W.Martin, R.D.Doherty and B.Cantor, "*Book on Stability of microstructure in metallic systems: The general problem of the stability of microstructure*" 2<sup>nd</sup> Edition (1997) 1.
- [126] D.Schmid, M.Ruckh, F.Grunwald and H.W.Schock, "*Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe<sub>2</sub>*", J. Appl. Phys. **73** (1993) 2902.
- [127] N.Barreau, J.Lähnemann, F.Couzinié-Devy, L.Assmann, P.Bertoncini and J.Kessler, "*Impact of Cu-rich growth on the CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> surface morphology and related solar cells behaviour*", Sol. Energ. Mat. & Sol. Cells **93** (2009) 2013.
- [128] Thèse d'Andrew M. Gabor "*The conversion of (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films to Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for application to photovoltaic solar cells*" 1995.
- [129] O.Lundberg, M.Bodegard and L.Stolt "*Rapid growth of thin Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers for solar cells*" Thin Solid Films **431** (2003) 26.
- [130] J.Kessler, S.Wiedeman, L.Russel, J.Fogleboch, S.Skibo, R.Arya and D.Carlson "*Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> submodule process robustness*" 25<sup>th</sup> IEEE PVSC (1996) Washington.
- [131] W.N.Shafarman, R.W.Birkmire, S.Marsillac, M.Marudachalam, N. Orbey and TWF Rusell "*Effect of reduced deposition temperature, time, and thickness on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films an devices*" 26<sup>th</sup> IEEE PVSC (1997) Anaheim.

- [132] M.Bodegard, O.Lunberg, J.Lu and L.Stolt "Re-crystallisation and interdiffusion in CGS/CIS bilayers" *Thin Solid Films* **431** (2003) 46.
- [133] G.Brown, V.Faifer, A.Pudov, S.Anikeev, E. Bykov, M.Contreras and J.Wu "*Determination of the minority carrier diffusion in compositionally graded Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells using electron beam induced current*" *Appl. Phys. Let.* **96** (2010) 02214.
- [134] L. Obadia, F. Triaud, C. Dupas, P. Pilet, B. Lamy, J.M. Bouler, G. Grimandi "*Étude comparative des caractéristiques physicochimiques de substitués osseux phosphocalciques*" *ITM-RBM* **26** (2005) 312.
- [135] B.A.Movchan and A.V.Demchishin, "*The structure and mechanical properties of thin layers of dispersion-strengthened condensed nickel-zirconium dioxide material*" *Physics of Metals and Metallography* **28** (1969) 93.
- [136] J.A.Thornton "*High Rate Thick Film Growth*" *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7** (1977) 239.
- [137] M.Bodegard, J.Hedstrom, K.Granath, A.Rockett and D.Schroeder "*Na precursors for coevaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaics films*" 13<sup>th</sup> EPVSEC (1997) Barcelone.
- [138] R.J.Matson, O.Jamjoum, A.D.Buonaquist, P.E.Russell, L.L. Kazmerski, P.Sheldon, R.K. Ahrenkiel "*Metals Contact in CuInSe<sub>2</sub>*" *Sol. Cells* **11** (1984) 301.
- [139] P.E.Russell, O.Jamjoum, R.K.Ahrenkiel, L.L.Kazmerski, R.A.Mickelsen, W.S.Chen "*Properties of the Mo-CuInSe<sub>2</sub> interface*", *Appl. Phys. Let.* **40** (1982) 995.
- [140] W.N. Shafarman, J.E. Philips "*Direct Current-Voltage Measurements of the Mo/CuInSe<sub>2</sub> Contact on Operating Solar Cells*" 25<sup>th</sup> IEEE PVSC (1996) Washington.
- [141] Thèse de Karin Granath "*The influence of Na on the growth Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers for thin film solar cells*" 1999.
- [142] E.Cadel, N.Barreau, J.Kessler and P.Pareige, "*Atom probe study of sodium distribution in polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film*" *Acta Materialia*, **58** (2010) 2634.
- [143] D.W.Niles, K.Ramanathan, F.Hasoon, R.Noufi, B.J.Tielsch, J.E.Fulghum "*Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS films: investigations with X-ray photoelectron spectroscopy*" *J.Vac.Sci.Technol. A* **15** (1997) 3044.
- [144] H.A.Al-Thani, D.L.Williamson, F.S.Hasoon, M.Young, S.Asher, J.L.Alleman and M.M. Al-Jassim "*The effect of Mo back contact on Na out-diffusion and device performance of Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO solar cells*" 29<sup>th</sup> IEEE PVSC (2002) New Orleans.

## Annexes

### Annexe 1 : Bâti de co-évaporation

Cette annexe est issue de la thèse du Dr Hakim Marko. Ses travaux sur la conception du bâti de co-évaporation m'ont permis d'effectuer les différentes expériences exposées dans cette thèse. La co-évaporation requiert un contrôle fin des flux d'atomes les uns par rapport aux autres en fonction du temps et dans l'espace. La condensation sur le substrat, ainsi que la mobilité des atomes condensés va dépendre notamment de la température du substrat. Cette dernière doit être contrôlée de manière précise et dynamique. Sur la Figure 1-1 est schématisée l'enceinte de dépôt. Les photographies associées y sont également représentées. A titre indicatif, les dimensions de la chambre de dépôt sont d'environ 55 x 70 x 60 cm<sup>3</sup>.

#### Sources d'évaporation

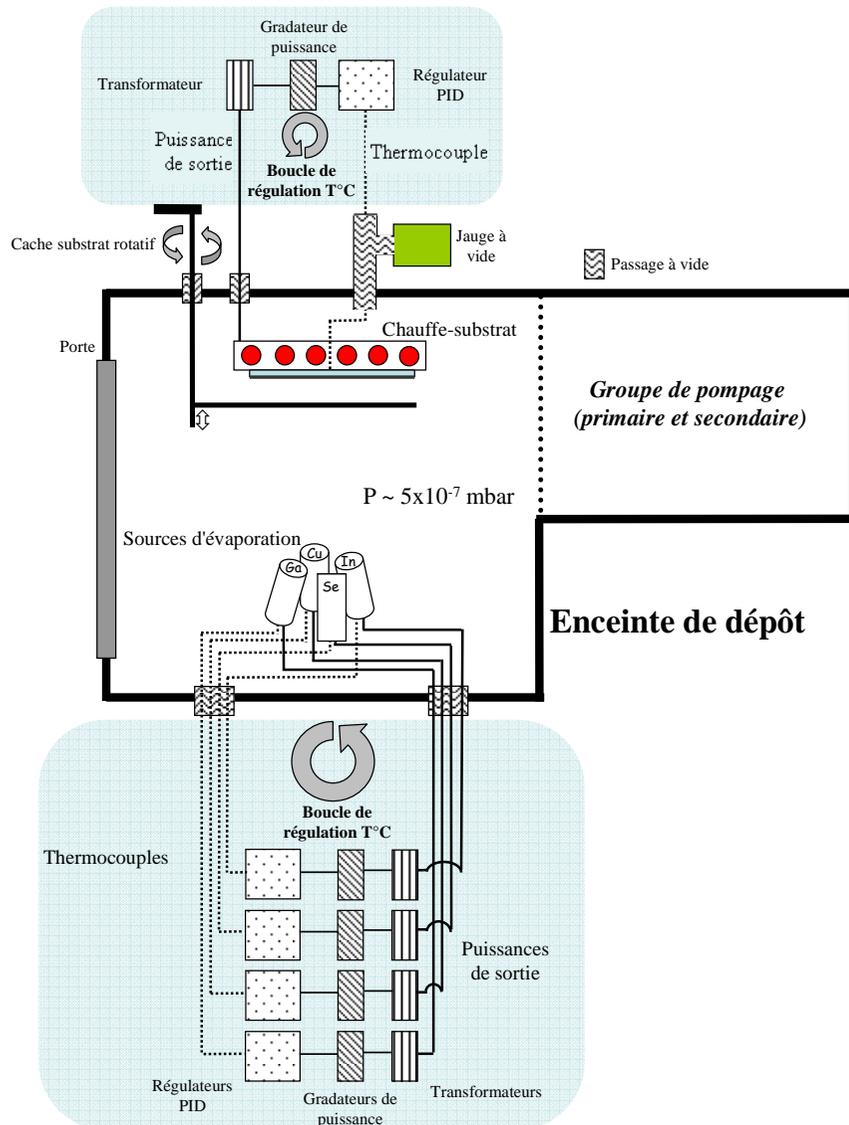
Afin d'évaporer les métaux (cuivre, indium et gallium) à haute température, les fours de marque Luxel, modèle Radak II, ont été utilisés. Leurs principaux avantages sont les faibles intensités (moins de 10 A) nécessaires à l'obtention d'une température de chauffe relativement élevée (environ 1450 °C dans le cas du cuivre), ainsi qu'une très bonne stabilité du flux d'évaporation durant le dépôt. En raison de son excellente stabilité thermomécanique et chimique, les "liners" contenant les métaux sont en nitrure de bore pyrolytique (PBN). Le sélénium est, quant à lui, évaporé au moyen d'un four plus simple muni d'un filament chauffant enroulé directement autour d'un creuset en pyrex. Les deux types de four sont détaillés sur la Figure 1-2. La vitesse d'évaporation  $R$  dépend de la température de surface  $T_s$  selon la formule suivante:

$$\ln(R) \approx A \cdot \frac{1}{T_s} + B$$

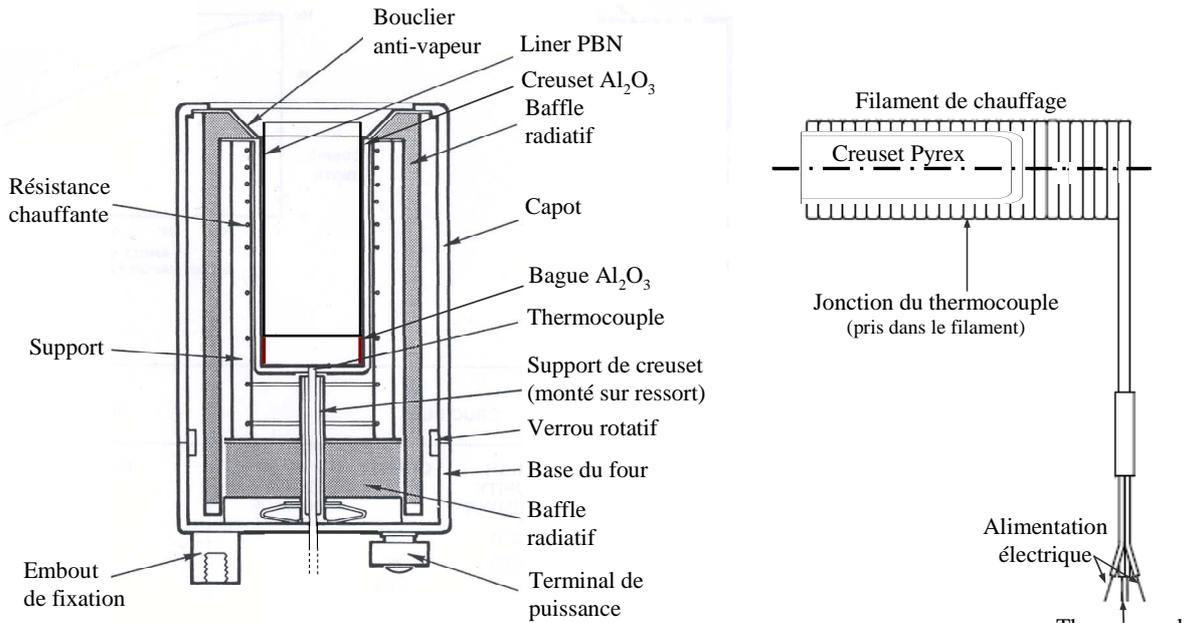
Avec  $A$  et  $B$  : Constantes dépendant du matériau.

La régulation de la température de chauffe du creuset est donc un élément crucial vis-à-vis du contrôle et de la reproductibilité de la vitesse d'évaporation des éléments. La boucle de régulation de la température utilisée dans notre cas comprend un régulateur de type PID (Proportionnel Intégral Dérivé), un gradateur de puissance et un transformateur électrique, voir en Figure 1-1. L'écart entre la température de consigne et la température réelle (mesurée par le thermocouple) est lu par le régulateur puis traduit en signal électrique en prenant en compte dans certaines mesures l'inertie thermique de l'élément à chauffer. Le gradateur de puissance permet la traduction du signal électrique en puissance électrique nécessaire à la convergence de la température réelle à celle de consigne.

Enfin, le transformateur électrique va adapter les tensions de sortie du gradateur de puissance à celles d'entrée de la source d'évaporation.

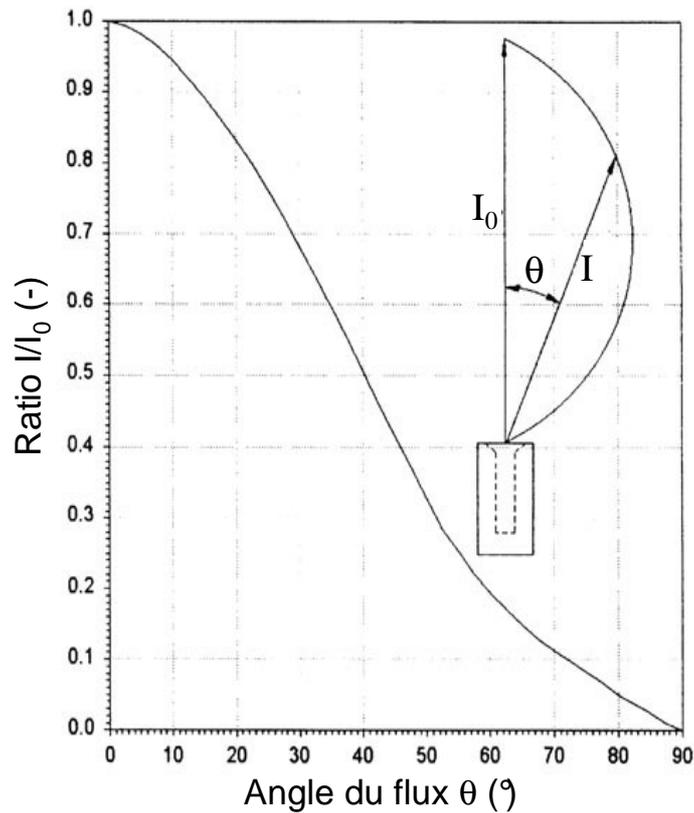


**Figure 1-1:** Schéma de l'enceinte de dépôt comprenant les boucles de régulation de température (à gauche) et les photographies associées (à droite).



**Figure 1-2** : Vues en coupe des fours d'évaporation haute température (à gauche) et à sélénium (à droite).

Le cône d'évaporation dépend principalement de la géométrie de la source, et plus particulièrement du ratio diamètre sur longueur des parois du liner. La Figure 1-3 donne une idée de la forme du cône d'évaporation dans le cas du cuivre, de l'indium et du gallium. Le sélénium étant évaporé largement en excès, on considère que l'enceinte de dépôt se trouve sous une atmosphère de sélénium et qu'il est déposé de manière relativement homogène sur le substrat. Etant donnée l'existence de ces cônes d'évaporation et la distance entre les sources et le porte-substrat, il est intéressant de noter la présence de gradients de composition sur les substrats. Dans un contexte de recherche, ces gradients sont exploitables dans la mesure où pour un dépôt donné, on a accès à l'influence de la composition, dans une certaine gamme, sur les propriétés de la couche.



**Figure 1-3** : Evolution du ratio du flux incident (I) sur le flux à  $0^\circ$  ( $I_0$ ) en fonction de l'angle du flux ( $\theta$ ). Données constructeur Luxel.

### Chauffe-substrat

Le suivi précis des changements d'émissivité de la couche de CIGSe durant sa croissance donne une information très importante quant à l'évolution de sa composition en cuivre. Ainsi, la puissance de chauffe fournie au substrat et permettant de maintenir sa température constante est un élément qui est suivi durant le dépôt. Pour cette raison, le substrat est régulé en température au moyen de lampes infrarouges. Cette méthode de chauffage est homogène et présente une faible inertie thermique, entraînant ainsi une réactivité accrue aux changements d'émissivité de la couche.

## Annexe 2 : Caractéristique J(V)

Le paramètre le plus important au sein d'une cellule solaire est son rendement ( $\eta$ ). Il est mesuré comme le rapport de la puissance délivrée par la cellule photovoltaïque sur la

puissance lumineuse incidente:  $\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{ill}}} = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{P_{\text{ill}}} \quad (1)$

De plus, les caractéristiques quotidiennement utilisées afin de décrire les performances des cellules solaires dans les conditions standards ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{ill}}=1000\text{W/m}^2$  et AM1,5G) que sont la tension de circuit-ouvert ( $V_{\text{oc}}$ ), la densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{sc}}$ ) ainsi que le facteur de forme (FF) peuvent être déduits via l'équation du modèle à une diode:

$$J(V) = J_{\text{obs}} - J_{\text{ill}} = J_0 \cdot \left( e^{\frac{q(V-R_s J(V))}{AkT}} - 1 \right) + \frac{V - R_s \cdot J(V)}{R_{\text{sh}}} - J_{\text{ill}} \quad (2)$$

avec:

$J_0$  : Densité de courant de saturation de la diode ( $\text{mA/cm}^2$ )

A : Facteur d'idéalité de la diode

q: Charge élémentaire (C)

$R_s$  : Résistance série de la diode ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

V : Tension appliquée à la diode (V)

k : Constante de Boltzmann (J/K)

T : Température (K)

$R_{\text{sh}}$  : Résistance parallèle de la diode ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

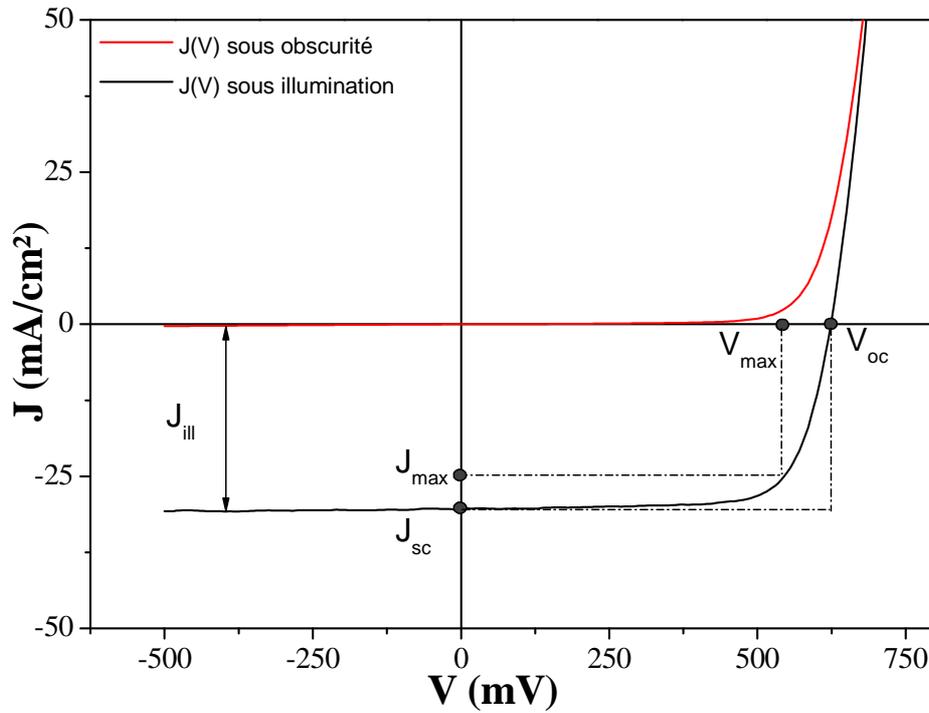
$J_L$  : Densité de courant sous illumination ( $\text{mA/cm}^2$ )

En l'absence de résistances série ( $R_s = 0$ ) et de résistances parallèle ( $R_p = \infty$ ), l'équation du modèle à une diode se simplifie de la manière suivante:

$$J(V) = J_0 \cdot \left( e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) - J_{\text{ill}} \quad (3)$$

Ainsi nous pouvons en déduire la densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{sc}} (V = 0)$ ) ainsi que la tension de circuit-ouvert ( $V_{\text{oc}} (J = 0)$ ):

$$V_{\text{oc}} = \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{J_{\text{ill}}}{J_0} + 1 \right) \quad (4) \quad \text{et} \quad J_{\text{sc}} = -J_{\text{ill}} \quad (5)$$



**Figure 2-1:** Caractéristique  $J(V)$  sous illumination et sous obscurité.

A l'aide de la Figure 2-1, où nous pouvons retrouver les caractéristiques décrites précédemment, nous pouvons également donner des indications sur la qualité de la diode via un facteur géométrique qui rend compte de la forme rectangulaire de la diode appelée facteur de forme (FF). Il correspond au rapport d'aire entre le rectangle décrit d'une part par  $V_{\max}$  et  $J_{\max}$  et d'autre part par le rectangle décrit par  $J_{sc}$  et  $V_{oc}$ . Ainsi, le facteur de forme peut s'écrire de la manière suivante:

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (6)$$

En outre, en combinant les équations (1) et (6), nous pouvons également décrire le rendement de la manière suivante:

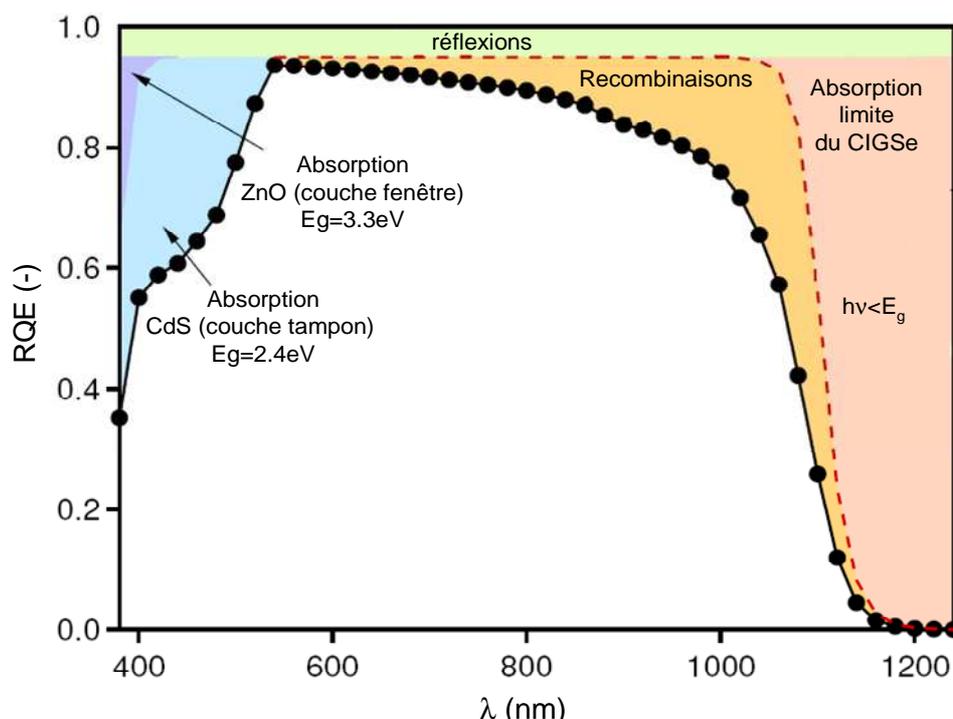
$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{ill}} \quad (7)$$

### Annexe 3 : Rendement quantique Externe

Le rendement quantique est un paramètre adimensionnel caractérisant le courant de collecte au sein des cellules solaires. Il est défini comme le rapport entre la quantité d'électrons collectés et la quantité de photons incidents à chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ):

$$\text{RQE}(\lambda) = \frac{\text{Quantité de paires électrons - trous collectés}}{\text{Quantité de photons incidents}} = \frac{I(\lambda)/q}{\Phi_p(\lambda)}$$

Ou  $\Phi_p$  représente le flux de photons incidents à chaque  $\lambda$ ,  $I(\lambda)$  le photocourant (A) et  $q$  la charge élémentaire (C). Ainsi, ce paramètre opto-électronique nous permet de connaître la capacité de la cellule solaire à convertir la lumière en électricité et ainsi de nous rendre compte des différentes pertes qui peuvent être présentes au sein du dispositif. Ces différentes pertes sont représentées sur le schéma 3-1 ci-dessous.



**Figure 3-1** : Rendement Quantique Externe d'une cellule solaire à base de  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$

Ces pertes peuvent être d'origine optique:

1-Les pertes par réflexion sont dues principalement aux différentes interfaces qui existent au sein de la cellule solaire ( $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}/\text{Verre}$ ). Cependant ces pertes peuvent être optimisées par l'application d'une couche anti-reflet tel que le  $\text{MgF}_2$ . D'autres pertes dues à la présence de contacts ( $\text{Ni}/\text{Al}$ ) non- transparents peuvent altérer la collecte. Dans notre cas, la taille du spot lumineux est petite et ne couvre pas les grilles métalliques.

ou d'origine **électronique**:

2-L'absorption due à la couche d'oxyde transparent (ZnO) est estimée entre 1 et 3 %.

3-L'absorption due à la couche tampon (CdS) est proportionnelle à l'épaisseur de celle-ci. Ainsi plus la couche tampon sera épaisse, plus les paires électrons-trous générés au sein de celle-ci ne seront pas collectées. La réduction de l'épaisseur de la couche tampon ainsi que l'utilisation de couches tampons alternatives avec des largeurs de bandes interdites plus importantes peuvent être des solutions afin de minimiser l'absorption due au CdS.

4-Les recombinaisons aux grandes longueurs d'onde s'expliquent par le fait que plus la longueur d'onde est grande, plus elle pénètre dans le matériau et ainsi, les porteurs de charge créés ont une probabilité plus grande de se recombiner via des défauts au lieu de diffuser vers la zone de charge espace. Elles peuvent être d'origine interfaciale via les discontinuités de bandes positives ou négatives au niveau de la bande de conduction qui peuvent exister entre la couche tampon et l'absorbeur.

5-Finalement, les pertes générées pour des longueurs d'onde supérieures à la large de bande interdite sont inhérentes à chaque semi-conducteur étant donné que les photons avec une énergie inférieure au gap ( $h\nu < E_g$ ) ne sont absorbés.



## Mécanismes de croissance des couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> co-évaporées : vers des synthèses rapides et à basse température

Une cellule solaire à base de Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> a la structure suivante Verre/Mo/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>/CdS/i-ZnO/ZnO:Al. La synthèse rapide et à basse température des couches minces de CIGSe co-évaporées à haut rendement constituent des enjeux importants pour la filière industrielle CIGSe. Afin de parvenir à ces 2 objectifs, une étude des mécanismes de croissance de l'absorbeur CIGSe a été réalisée via l'utilisation d'un procédé en 3 étapes. Il a été mis en évidence qu'un phénomène de recristallisation opère pour des couches minces de CIGSe ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) lors de la 2<sup>ème</sup> étape lorsque la teneur en cuivre est proche de la stoechiométrie, i.e.  $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \approx 1$ . Cette recristallisation est thermiquement activée et consiste en une augmentation de la taille des grains qui se traduit par une diminution de la densité de joints de grains. L'interprétation de cette croissance repose sur un modèle basé sur la migration des joints de grains. La compréhension du mécanisme de croissance nous a permis de diminuer le temps de dépôt de la couche mince de 23min ( $\eta=16\%$ ,  $\text{FF}=76\%$ ) à 6min ( $\eta=14\%$ ,  $\text{FF}=74\%$ ) à  $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$ . Au sein du procédé à 3 étapes, la 3<sup>ème</sup> étape semble limitée cinétiquement. Afin de minimiser la température du substrat, l'impact du contact arrière de Mo au sein du dispositif photovoltaïque a été étudié. La diffusion du sodium du substrat vers le CIGSe à travers le Mo joue un rôle électronique et est influencée par la porosité du molybdène et par  $T_{\text{sub}}$ . Ainsi, pour une couche mince de CIGSe déposée sur un substrat à  $450^\circ\text{C}$ , une porosité comprise entre 11 et 15% permet d'atteindre des rendements de 13,5% pour des facteurs de forme de 73%.

Mots-clés: cellules solaires, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, couche mince, recristallisation, synthèse rapide, basse température, joint de grain.

### Growth mechanisms of co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films : towards rapid growth and low temperature

Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells are based on the Mo/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>/CdS/i-ZnO/ZnO:Al structure. The rapid growth of co-evaporated CIGSe thin films at low temperature is an important issue for the industrial development of CIGSe modules. In order to achieve these 2 targets, CIGSe growth mechanisms during the 3-step process have been investigated. In the present work, a recrystallization phenomenon has been underlined when the copper content within the CIGSe ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) reaches the stoichiometry, i.e.  $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \approx 1$ . Such a phenomenon is thermally activated and results in the reduction of both the grain boundaries (GB) density and intra-granular defects density. From these observations, a new model based on the grain boundary migration theory is proposed in order to establish a causality relationship between such a composition threshold and the grain boundary motion yielding large grains formation. The understanding of this mechanism allowed the decrease of the deposition time of co-evaporated layers from 23 min ( $\eta=16\%$ ,  $\text{FF}=76\%$ ) to 6 min ( $\eta=14\%$ ,  $\text{FF}=74\%$ ) at  $T_{\text{sub}}= 600^\circ\text{C}$ . Within the 3-step process, the homogenous composition of the absorber seems restricted by the high speed deposition during the 3<sup>rd</sup> step. Finally, in order to decrease the substrate temperature, the impact of Mo back contact has been investigated. The sodium diffusion from the glass substrate into CIGSe across the Mo plays an electrical role and is influenced by the molybdenum porosity and  $T_{\text{sub}}$ . The experimental optimization of the Mo back contact has allowed the achievement of 13.5% efficiency with CIGSe absorber synthesized at  $T_{\text{sub}} = 450^\circ\text{C}$ .

Keywords: solar cells, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, thin film, rapid growth, recrystallization, rapid growth, low temperature, grain boundaries.